



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Doctorale EMMA Energie, Mécanique, Matériaux - ED 409

Institut Jean Lamour - UMR 7198

École Nationale Supérieure des Mines de Nancy

THÈSE

présentée par

Caroline CHUBILLEAU

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

**Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés
thermoélectriques de matériaux skutterudites**

Soutenue le 4 novembre 2010

Membres du Jury :

Mr :	D. BOURGAULT	Président
Mr :	C. GODART	Rapporteur
Mr :	E. GUILMEAU	Rapporteur
Mr :	E. ALLENO	Examineur
Mme :	A. DAUSCHER	Examineur
Mr :	B. LENOIR	Examineur
Mme :	N. CAILLAULT	Invitée

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a débuté en 2007 au sein du groupe « Matériaux à propriétés thermoélectriques » du Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy (ENSMN), devenu désormais l'équipe 204 (Département de Chimie est Physique des Surfaces et des Solides - CP2S) de l'Institut Jean Lamour (UMR 7198). Je remercie vivement M. Michel Vergnat, ancien directeur du LPM pour m'avoir accueillie au sein du LPM.

Je remercie également le réseau d'excellence Complex Metallic Alloys (CMA), dirigé par M. Jean-Marie Dubois, qui a financé nombre de mes déplacements à travers l'Europe lors de mes deux premières années de thèse contribuant ainsi à mener à bien ce projet.

C'est un grand plaisir que me fait M. Daniel Bourgault, directeur de recherche à l'Institut Néel de Grenoble, en acceptant de présider mon jury de thèse. J'ai pu apprécier sa gentillesse aux cours de nos rencontres et nos discussions m'ont confortée dans l'idée que la vie est faite de hasards intrigants, ayant tous deux habités en Normandie à quelques rues seulement, pour finalement travailler bien des années plus tard à Grenoble dans deux laboratoires voisins.

C'est avec émotion que j'exprime ma plus sincère gratitude à M. Emmanuel Guilmeau, chargé de recherche au laboratoire CRISMAT de Caen, pour avoir rapporté sur mon manuscrit. En acceptant d'être mon encadrant de remplacement lors de mon stage de Master 1, j'ai pu découvrir la thermoélectricité, cette thématique passionnante qui m'a par la suite ouvert les portes de Nancy. Merci Manu, pour toute l'aide que tu m'as apportée et pour les mesures du PTE haute température. Tu as ta part de responsabilité dans mon parcours et si le cœur t'en dit de visiter les caves de la Drôme-Ardèche n'hésite pas, tu seras toujours le bienvenu.

Je remercie aussi M. Claude Godart, Directeur de recherche à l'ICMPE-CMTR de Thiais, pour avoir également accepté de rapporter sur mon travail et pour le temps précieux qu'il m'a accordé lors de ma formation au frittage flash (SPS), période durant laquelle tous les composites décrits dans ce travail ont été densifiés.

Je remercie Mme Nathalie Caillault de Schneider Electric, M. Frédéric Streiff de l'ADEME et M. Eric Alleno de l'ICMPE-CMTR de Thiais pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Bien évidemment, cette étude n'aurait pu aboutir sans le concours des nombreuses personnes qui m'ont entourée au cours de ces trois années. En premier lieu, un grand merci à mes directeurs de thèse, Bertrand Lenoir et Anne Dauscher, qui ont bien voulu accorder leur confiance à une jeune normande tout droit sortie de la sphère des oxydes. Finalement la cohabitation n'a pas été si explosive !

Merci Anne pour m'avoir accompagnée dans mes premiers pas sur un laser et sur un MEB, pour nos discussions extra-labo et pour m'avoir fait découvrir ton beau chalet des Vosges. Je garde un excellent souvenir de notre soirée de préparation du repas de Noël de l'équipe et notamment de la confection des choux.

Bertrand, je ne sais comment exprimer toute l'estime que j'ai pour toi et pour ton incroyable ténacité de Vosgien face à l'ampleur du travail quotidien qui repose sur tes épaules. Merci de m'avoir soutenue dans les hauts et les bas qui ont jalonné ces trois années. J'ai beaucoup appris à tes côtés, aux niveaux des mesures physiques bien sûr, mais avant tout de ta force de caractère face à l'adversité. Je te remercie de la confiance que tu m'as accordée en me laissant gérer seule les différents équipements et en me laissant les clés de notre cher PPMS pour le week-end. Finalement, les vosgiens et les normandes s'entendent dans bien des domaines, non ? Je ne regrette qu'une chose, ne pas avoir goûté l'une de tes brioches ou un morceau de fois gras maison... pour cela j'aurais peut-être dû partager ton bureau !

Un grand merci également à tous ceux qui ont contribué à la bonne ambiance de l'équipe. Véronique qui m'a passé le flambeau et qui m'a confiée ses plantes vertes pour égayer mon bureau et Christophe qui m'a formée au travail en boîte à gants et pour nos nombreuses batailles. D'ailleurs, pour mémoire, je comptabilise toujours le plus de victoires Cricri et même si je t'en ai concédé une sur un long Island bien corsé à Freiburg, il me semble que la plus mémorable de tes défaites restera celle dans la neige de Ventron ... à charge de revanche !

Philippe, merci pour les synthèses que tu as réalisées pour moi et pour m'avoir accompagnée à Thiais où l'on a partagé une pizza raclette.

Malika, je te remercie pour ton aide lors de ces dernières semaines et pour les merveilleux gâteaux que tu as préparés, à toi maintenant de tenir les rennes (sans stresser).

J'ai une pensée toute particulière pour mon amie Tong, désormais en Allemagne, que j'ai rencontrée la première fois à Caen, elle était ma partenaire d'un jour pour un tournoi de pétanque, puis elle a rejoint notre laboratoire à Nancy. Merci beaucoup pour ton dynamisme devenu légendaire ici et pour toutes nos discussions in english sur la vie loin de notre moitié qui m'ont fait le plus grand bien, pour le partage de nos expériences ferroviaires et de notre goût commun du Pommeau et du moelleux au chocolat.

Je remercie aussi Janusz Tobola pour les super parties de Volley à l'école d'été de Bordeaux, Juliusz Leszczynski pour ses qualités hors pair de Macgyver et sa grande générosité, Sylvie Migot pour les nombreuses heures passées aux MET à discuter cuisine et science, Marie-Cécile de Weerd pour sa disponibilité et son savoir faire, Olivier Boffoué pour sa gentillesse lors de ses trop rares visites.

Je n'oublie pas mes stagiaires, Marie qui m'a permis de faire mes armes dans l'encadrement mais aussi Jun, qui au cours des 7 mois passé en France m'a permis de me confronter à la barrière de la langue, aux différences de culture et surtout de me rendre compte que la bière ne fait pas bon ménage avec le métabolisme japonais.

Enfin je tiens à remercier tout particulièrement ma famille. Mes parents et ma sœur Isabelle tout d'abord, qui m'ont approuvée dans mes choix, pour leur écoute et pour le soutien qu'ils m'ont apporté au quotidien (les chaudoudoux sont indispensables). Grâce à eux, j'ai pu tirer le meilleur de mes expériences et me construire.

Ces trois dernières années passées à Nancy ont été riches humainement et émotionnellement, belles mais très dures aussi parfois, très constructives en tout cas et je souhaite dédier ce manuscrit à celui qui a partagé toutes mes soirées Skype, l'homme de ma vie, Laurent. Je ne peux en quelques lignes décrire tout le bonheur que tu m'apportes au quotidien. Maintenant, à nous les dimanches soirs...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : Introduction à la thermoélectricité : aspects historiques, principes fondamentaux et état de l'art

INTRODUCTION.....	7
I) Historique	7
II) Principes fondamentaux.....	8
II-1) Eléments de thermodynamique des processus irréversibles (TPI)	8
II-2) Equations fondamentales.....	9
II-3) Le facteur de mérite adimensionnel	11
II-4) Critères d'optimisation des propriétés thermoélectriques	15
III) Etat de l'art.....	18
III-1) Matériaux thermoélectriques conventionnels.....	19
III-2) Approches non conventionnelles	21
III-3) Matériaux nanostructurés : Concept et propriétés de transport	26
III-4) Etat de l'art des matériaux nanostructurés	32
CONCLUSION.....	36
BIBLIOGRAPHIE.....	39

CHAPITRE II : Les skutterudites : Cristallographie et propriétés de transport

INTRODUCTION.....	47
I) Structure cristalline et liaisons.....	48
I-1) Les skutterudites binaires	48
I-2) Les skutterudites remplies ou partiellement remplies	52
II) Structure électronique et dynamique de réseau des skutterudites.....	56
II-1) Structure électronique	56
II-2) Dynamique de réseau	58
III) Propriétés de transport.....	60
III-1) Les skutterudites binaires.....	60
III-2) Les skutterudites remplies et partiellement remplies	63
III-3) Les skutterudites nanostructurées	66

CONCLUSION.....	68
BIBLIOGRAPHIE.....	71

CHAPITRE III : Elaboration des composites à matrice skutterudite - Caractérisations physico-chimiques et structurales

INTRODUCTION.....	79
I) Techniques de caractérisation.....	80
I-1) La diffraction des rayons X.....	80
I-2) La microsonde de Castaing.....	81
I-3) La microscopie électronique à balayage (MEB).....	82
I-4) La microscopie électronique en transmission (MET).....	83
II) ELABORATION DES COMPOSITES.....	83
II-1) Choix des nanoinclusions et des matrices.....	83
II-2) Préparation des poudres micrométriques.....	84
1) Les matrices CoSb_3 et $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	85
2) Le PbTe.....	88
II-3) Synthèse des nanopoudres de PbTe par fragmentation laser en milieu liquide.....	90
1) Dispositif expérimental.....	92
2) Mise au point des paramètres de synthèse.....	94
3) Production des nanopoudres.....	101
II-4) Le ZnO nanométrique.....	103
II-5) Fabrication des matériaux massifs nanostructurés.....	103
1) Préparation des mélanges de poudres nano / micro.....	103
2) Densification par frittage flash (SPS).....	105
a) Principe.....	105
b) Fabrication des composites massifs.....	105
III) CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX.....	110
III-1) Analyse de la structure par diffraction des rayons X.....	110
III-2) Microstructures MEB.....	112
1) PbTe/ CoSb_3 et PbTe/ $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	112
2) ZnO/ CoSb_3 et ZnO/ $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	117
III-3) Compléments d'analyse par cartographie X et par microsonde de Castaing.....	119
CONCLUSION.....	121
BIBLIOGRAPHIE.....	123

CHAPITRE IV : Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques et galvanomagnétiques

INTRODUCTION	131
I) Mesures thermoélectriques basses températures.....	132
I-1) Principe de mesure	132
1) La résistivité électrique	132
2) La conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique.....	133
I-2) Dispositif et protocole expérimental.....	134
II) Mesures galvanomagnétiques à basse température	138
II-1) Principe de l'effet Hall	138
II-2) Protocole expérimental	138
III) Mesures thermoélectriques à hautes températures	140
III-1) La conductivité thermique par la technique de Laser Flash.....	140
1) Principe de mesure	140
2) Protocole expérimental.....	142
III-2) Le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique	146
IV) Etalonnage des mesures – Raccord à 300K.....	147
BIBLIOGRAPHIE	149

CHAPITRE V : Propriétés de transport des nanocomposites à base de CoSb_3 et $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

INTRODUCTION	153
I) Propriétés de transport des composites I/CoSb_3 ($\text{I} = \text{PbTe}$ ou ZnO)	153
I-1) Propriétés électriques à basse température	153
1) $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$	153
2) ZnO/CoSb_3	164
I-2) Mesures thermiques à basse température de $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ et ZnO/CoSb_3	170
I-3) Mesures électriques, thermiques à haute température et ZT	179
1) $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$	179
2) ZnO/CoSb_3	182
II) Propriétés de transport des composites $\text{I}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{I} = \text{PbTe}$ ou ZnO)	184
II-1) Pouvoir thermoélectrique et données galvanomagnétiques.....	184
II-2) Résistivité électrique	189
II-3) Conductivité thermique	190
II-4) Facteur de mérite adimensionnel ZT	194

CONCLUSION	195
BIBLIOGRAPHIE	197
CONCLUSION GENERALE	203
ANNEXE I : La conductivité thermique et les phonons	i
ANNEXE II : Etude des paramètres expérimentaux pour la fracturation laser du ZnO.....	vii

INTRODUCTION GENERALE

Croissance démographique, urbanisation, essor de la classe moyenne, pays en cours d'industrialisation, nul ne peut ignorer ces tendances. Ajoutées aux changements climatiques ainsi qu'à l'épuisement des ressources fossiles, elles ouvrent de nombreux débats et entraînent des remises en question importantes. D'ici à 2030, on estime en effet à 50 % l'augmentation de la demande énergétique mondiale, la production d'énergie étant, à elle seule, responsable de 2/3 des émissions totales de gaz à effet de serre (GES). Associée à une production d'énergie basée à 80 % sur les ressources fossiles, cela engendrerait des rejets de CO₂ de 50 % plus élevés et un réchauffement climatique maximal de 6°C ce qui n'est pas viable dans le contexte actuel, même à court terme. La réduction de la consommation d'énergie fossile devient donc la première préoccupation de la politique énergétique. Des mesures internationales ont été prises pour tendre vers des consommations plus sobres. Le protocole de Kyoto oblige par exemple les pays signataires à réduire en moyenne leurs émissions de gaz à effet de serre de 5 % par rapport à 1990 sur la période 2008-2012. Pourtant, pour limiter l'augmentation de la température de la planète à seulement 2°C, les scientifiques estiment qu'il serait nécessaire de stopper totalement toute augmentation d'émission de GES d'ici 2015 puis de les diviser par deux par rapport à 1990 à l'horizon 2050. Pourtant notre société consomme et devient chaque jour plus gourmande de technologies et de services. A titre d'exemple, cette année, le « jour du dépassement » était le 20 août 2010, date théorique où les ressources renouvelables produites en une année auraient été consommées c'est-à-dire que depuis nous puisons de façon irréversible dans les réserves. En conséquence, modifier nos comportements s'impose, de même que mettre en place des solutions alternatives à la combustion des énergies fossiles en utilisant des énergies renouvelables. Le développement des bioénergies, du photovoltaïque ou encore de l'éolien participe à ces nouvelles stratégies environnementales et, dans un avenir proche, la thermoélectricité pourrait également devenir une piste complémentaire.

En effet, la thermoélectricité permet de convertir l'énergie électrique en énergie thermique mais aussi, inversement, de transformer de la chaleur en électricité. Les générateurs thermoélectriques constituent ainsi un outil de choix pour répondre aux enjeux écologiques mondiaux en valorisant les innombrables sources de perte thermique (industrie, automobile, chaleur du corps humain...). Les dispositifs thermoélectriques présentent en outre de nombreux avantages tels que la fiabilité, l'absence de pièces mobiles ou de fluides, pas

d'émissions de GES.... Néanmoins, leurs performances modestes et leur coût élevé les cantonnent pour l'instant à des applications de niche où seuls leurs avantages priment. Citons par exemple la réfrigération de petits volumes comme des glaciers, le refroidissement de composants électroniques ou encore l'alimentation électrique de sondes spatiales pour des missions de longue durée. Cependant, depuis le début des années 1990, suite à l'énoncé de nouvelles théories, la thermoélectricité s'est vue porter un intérêt croissant par la communauté scientifique, ce qui a débouché sur la découverte de nouveaux matériaux plus performants que les matériaux conventionnels. Des résultats spectaculaires ont récemment été obtenus avec des systèmes de basse dimension dans lesquels le rôle clé de la nanostructuration pour diminuer efficacement la conductivité thermique de réseau a été démontré. Malgré les résultats significatifs obtenus pour les systèmes à deux dimensions tels que les super-réseaux, ce type de structure reste néanmoins inadapté à une commercialisation à grande échelle en raison du coût prohibitif de leur fabrication. Les travaux se sont donc orientés tout naturellement vers l'étude de matériaux massifs nanostructurés dans l'espoir de conjuguer les avancées académiques et technologiques réalisées à la fois avec les matériaux massifs conventionnels ou nouveaux et les systèmes de basse dimension. Avec l'introduction de nombreuses interfaces, on peut espérer diminuer le transport thermique tout en maintenant les propriétés électriques désirables pour conduire à un matériau thermoélectrique avancé. L'analyse détaillée des phénomènes physiques mis en jeu reste cependant délicate, vu la complexité des microstructures et des mécanismes d'interaction apparaissant à différentes échelles. Avec les résultats prometteurs obtenus depuis moins d'une dizaine d'années, la nanostructuration des composés thermoélectriques se positionne aujourd'hui comme l'une des voies de recherche les plus actives.

Mon travail de thèse s'inscrit dans cette thématique et se focalise plus particulièrement sur l'intérêt de nanostructurer des skutterudites à base de $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, en introduisant des inclusions. Il constitue une suite aux études précédentes réalisées au laboratoire et se situe au croisement des recherches menées sur les skutterudites massives CoSb_3 et $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ et celles concernant la synthèse de nanopoudres par fragmentation laser. Les skutterudites sont des matériaux thermoélectriques à fort potentiel, leur structure cristalline singulière (présence de cages pouvant être partiellement ou totalement remplies) et les nombreuses possibilités de substitution atomique leur conférant des propriétés très intéressantes. La fragmentation laser en milieu liquide s'est révélée être une méthode particulièrement efficace pour la production de nanoparticules de Bi_2Te_3 . Nous avons donc allié nos compétences dans ces deux domaines pour synthétiser des composites à matrice skutterudite contenant des particules de PbTe ou de

ZnO et ainsi pouvoir étudier l'impact de la nature de la matrice, des inclusions et de leur taux sur les performances des composés mais aussi pour analyser les phénomènes physiques mis en jeu et tenter de mieux comprendre l'effet de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques.

Ce travail de thèse comporte cinq chapitres.

La première partie de ce manuscrit sera consacrée à quelques rappels théoriques permettant de mieux appréhender les exigences imposées par les matériaux thermoélectriques et notamment par le facteur de mérite adimensionnel ZT , paramètre essentiel qu'il convient d'optimiser pour obtenir des performances de conversion élevées. Nous décrivons les nombreux critères qui ont été établis enfin d'orienter les chercheurs dans leur sélection des matériaux et qui ont conduit à la découverte de familles de composé à fort potentiel dont nous ferons une brève revue.

Le second chapitre sera dédié à la description des matériaux skutterudites proprement dits. Dans un premier temps, nous détaillerons leur maille cristalline complexe, atout incontestable de ces composés, puis leur structure de bande et la dynamique de réseau qui en découle. Nous discuterons ensuite des résultats de la littérature les plus représentatifs obtenus aussi bien pour les matériaux binaires que pour les skutterudites remplies ou partiellement remplies ou encore pour les solides nanostructurés.

La description détaillée des diverses étapes de synthèse suivies pour élaborer nos composites et des techniques d'analyse utilisées feront l'objet du troisième chapitre. La réalisation des échantillons nécessaires à cette étude peut être divisée en trois étapes : la préparation des matériaux matrices, la synthèse des nanoparticules à disperser et la fabrication des matériaux massifs. Ces trois parties seront décrites individuellement. La première bénéficie de l'expérience acquise au cours des études précédentes et met en œuvre des techniques de métallurgie des poudres bien maîtrisées par notre équipe. La seconde, plus expérimentale, s'inspire d'une méthode de synthèse utilisée dans les travaux sur les nanopoudres de Bi_2Te_3 , la fragmentation laser en milieu liquide. Ce procédé innovant permet d'élaborer des nanoparticules de très faible diamètre. Réadapté pour satisfaire à nos besoins, à savoir la préparation de nanopoudres de PbTe et ZnO dont nous justifierons le choix, nous apporterons un soin particulier à sa description. La section expérimentale se terminera par la fabrication et la densification des matériaux massifs. Ce troisième chapitre fera également le point sur les analyses chimiques, structurales et microstructurales des composites. Les

observations microscopiques nous révélerons d'ailleurs de quelle manière sont dispersées les inclusions, élément crucial pour l'analyse des propriétés de transport.

Dans le quatrième chapitre sont rassemblées les différentes techniques de mesure employées pour caractériser les échantillons. Les principes de mesure des propriétés thermoélectriques à basse températures (2-300 K) et à haute température (300-800 K) ainsi que des mesures des propriétés galvanomagnétiques sont présentés. Les protocoles de préparation et de montage des échantillons, garants de la reproductibilité et de la qualité des mesures, seront également détaillés.

Le cinquième et dernier chapitre se rapporte à la présentation des résultats expérimentaux et à leur analyse. Nous verrons dans quelle mesure les propriétés de transport électrique et thermique du composé binaire CoSb_3 ou du composé partiellement rempli $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ sont impactées par l'introduction de divers taux d'inclusions de PbTe ou de ZnO . La comparaison des différentes séries nous permettra de mettre en évidence l'influence de la nature de la matrice, de la nature et du taux de particules et des microstructures. Nous verrons notamment que le transport électrique peut être gouverné par des mécanismes relativement peu conventionnels. Enfin, ce chapitre nous permettra de statuer sur l'efficacité de ce type de nanostructuration quant à l'amélioration des performances des skutterudites.

Chapitre I

Introduction à la thermoélectricité : aspects historiques, principes fondamentaux et état de l’art

INTRODUCTION.....	7
I) Historique	7
II) Principes fondamentaux.....	8
II-1) Eléments de thermodynamique des processus irréversibles (TPI)	8
II-2) Equations fondamentales.....	9
II-3) Le facteur de mérite adimensionnel	11
II-4) Critères d’optimisation des propriétés thermoélectriques	15
III) Etat de l’art.....	18
III-1) Matériaux thermoélectriques conventionnels.....	19
III-2) Approches non conventionnelles	21
III-3) Matériaux nanostructurés : Concept et propriétés de transport	26
III-4) Etat de l’art des matériaux nanostructurés	32
CONCLUSION.....	36
BIBLIOGRAPHIE.....	39

INTRODUCTION

Ce chapitre introductif est destiné à poser les bases de la thermoélectricité, thème central de cette thèse. Découverte au cours du XIX^{ème} siècle, cette thématique mêlant flux de chaleur et courant électrique est aujourd’hui un domaine en plein développement aussi bien d’un point de vue recherche fondamentale que technologique, avec l’exploitation des effets thermoélectriques pour la conversion d’énergie ou plus communément pour la conception des thermocouples et des thermopiles.

Après un rappel historique, nous présenterons les équations fondamentales qui gouvernent les phénomènes thermoélectriques à partir de la thermodynamique des processus irréversibles. Puis, l’accent sera porté sur la description des deux configurations de travail d’un dispositif thermoélectrique, le mode « générateur thermoélectrique » qui permet de convertir la chaleur en électricité et l’inverse, le mode réfrigérateur thermoélectrique qui génère du froid lorsqu’il est alimenté par un courant. Nous verrons à travers les expressions des performances de ces systèmes que la conversion d’énergie est d’autant plus importante que le facteur de mérite sans dimension (noté ZT) des matériaux employés est élevé. Ce facteur dépend de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique du matériau, des propriétés qu’il convient d’optimiser. Nous le verrons, cela passe en premier lieu par un choix judicieux du matériau basé sur plusieurs critères de sélection. Enfin, ce chapitre se terminera par une revue sur les matériaux thermoélectriques incluant les composés dits conventionnels et les nouveaux matériaux, en insistant plus particulièrement sur les matériaux nanostructurés massifs, objet de cette thèse.

I) HISTORIQUE

Le premier effet thermoélectrique a été découvert par Thomas Johann Seebeck en 1821.¹ Il remarqua qu’une aiguille métallique peut être déviée si elle est placée entre deux matériaux conducteurs de nature distincte, soudés par leurs extrémités et dont les jonctions sont portées à des températures différentes. A l’époque, il conclut à un phénomène d’origine magnétique pour interpréter le changement d’orientation de son aiguille et crut ainsi fournir une explication au magnétisme terrestre en s’appuyant sur la différence de température régnant entre les pôles et l’équateur.

Quelques années plus tard (1834), le physicien français Jean-Charles Peltier mit en évidence un dégagement ou une absorption de chaleur aux jonctions de deux matériaux de nature différente parcourus par un courant électrique.² Il faudra cependant attendre

l’expérience de Lens en 1838 pour que ce second effet thermoélectrique, fondement des applications en réfrigération, soit correctement compris. Lens démontra que l’absorption ou le dégagement de chaleur est directement lié au sens du courant électrique. En inversant le sens de circulation du courant dans un couple bismuth-antimoine, il parvint à modifier l’état de l’eau baignant la jonction, celle-ci passant alternativement de la glace au liquide.

La thermoélectricité résida dans ces faits expérimentaux antagonistes et sans lien apparent jusqu’en 1851, lorsque William Thomson (qui deviendra Lord Kelvin en 1892) établit une première relation thermodynamique entre les coefficients de Seebeck et de Peltier. Il prédit alors l’existence d’un troisième effet, connu aujourd’hui comme l’effet Thomson, en démontrant, toujours sur la base d’arguments empruntés à la thermodynamique des processus réversibles qu’un matériau échange de la chaleur avec le milieu extérieur lorsqu’il est soumis à un gradient de température et parcouru par un courant électrique.^{3,4} Bien que l’approche soit contestable, il s’est avéré bien des années plus tard, avec le développement de la thermodynamique des processus irréversibles, que les relations de Kelvin étaient correctes. Dans la partie suivante, nous ne développerons évidemment pas cette théorie qui permet de décrire rigoureusement les effets thermoélectriques mais nous introduirons les quantités utiles permettant d’aboutir aux relations fondamentales. Le lecteur souhaitant approfondir ces connaissances peut se référer aux nombreux ouvrages complets sur le sujet.⁵⁻⁸

II) PRINCIPES FONDAMENTAUX

II-1) Eléments de thermodynamique des processus irréversibles (TPI)

La TPI est une théorie macroscopique. Elle constitue un moyen d’analyser le comportement d’un système qui s’écarte de l’équilibre à travers ses causes microscopiques, en alliant un grand nombre de phénomènes mesurables. Ainsi, la variation d’énergie ou de matière liée aux processus de transport dans les milieux continus ou aux phénomènes de relaxation à l’approche de l’équilibre, peut être identifiée systématiquement comme une production d’entropie, somme de différents termes définis par le produit des flux irréversibles \vec{J}_i par les forces thermodynamiques \vec{X}_i correspondantes. Physiquement, lorsqu’un système s’éloigne de l’état d’équilibre, cela se manifeste à l’échelle macroscopique par des variations des grandeurs intensives telles que la température, le potentiel électrique, etc. De ces fluctuations naissent des gradients auxquels sont associées les forces généralisées \vec{X}_i . Il en

résulte des flux \vec{J}_i (de chaleur, de particules chargées ou non,...) représentatifs de la réponse du système face à ces modifications.

A l’équilibre, $\vec{X}_i = \vec{0}$ d’où $\vec{J}_i = \vec{0}$. Il paraît donc naturel de supposer une loi linéaire (ou relation phénoménologique) entre les flux et les forces si l’écart à l’équilibre reste petit :

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

où L_{ij} sont les coefficient propres à un processus irréversible. Ils peuvent de ce fait être évalués expérimentalement. L_{ij} et L_{ji} sont les coefficients mutuels (ou effets croisés) résultant du couplage entre phénomènes alors que L_{ii} et L_{jj} couplent force et flux de même nature (effets directs). Mesurer chacun de ces coefficients est extrêmement fastidieux mais la résolution du système peut être grandement simplifiée grâce au principe d’Onsager.^{9,10} En effet, dans sa relation de réciprocité, il a démontré que le flux lié au processus i est influencé par la force du processus j et inversement par l’intermédiaire du même coefficient L_{ij} . La matrice des L_{ij} est donc, en toute généralité, symétrique, soit $L_{ij} = L_{ji}$.

II-2) Equations fondamentales

Revenons maintenant à la thermoélectricité et à ses équations fondamentales. Celles-ci peuvent être établies en considérant un solide conducteur électrique, homogène et isotrope, soumis simultanément à un gradient de température $\vec{\nabla}T$ et à un gradient de potentiel $\vec{\nabla}V$, ce dernier induisant un champ électrique $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$. Ces gradients engendrent des flux, ici définis par le flux de charge ou la densité de courant \vec{j} et le flux de chaleur \vec{q} . On peut montrer que les relations (I-1) entre forces et flux s’écrivent ici :¹¹

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

où \vec{E}^* est le champ électrique effectif. Celui-ci se réduit au champ électrique \vec{E} en l’absence de gradient de température. Dans le système d’équation (I-2), les coefficients L_{11} , L_{22} et $L_{12} = L_{21}$ sont liés aux propriétés de transport du matériau et peuvent être déduits des mesures expérimentales.

Supposons que le matériau conducteur soit tout d’abord placé dans des conditions isothermes ($\vec{\nabla}T = \vec{0}$) et soit parcouru par un courant ($\vec{j} \neq \vec{0}$). Alors le système (I-2) se simplifie de la façon suivante :

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

La première équation du système (I-3) traduit la loi d’Ohm sous sa forme locale où σ est la conductivité électrique de l’échantillon, aussi égale à l’inverse de la résistivité électrique ρ . La seconde rend compte de l’effet Peltier et met clairement en évidence que la circulation du courant électrique s’accompagne d’un flux de chaleur, alors même qu’aucun gradient thermique n’est appliqué. Le facteur de proportionnalité π est appelé coefficient Peltier.

Inversement, appliquons un gradient de température ($\vec{\nabla}T \neq \vec{0}$) au matériau placé en circuit ouvert ($\vec{j} = \vec{0}$). Dans ces conditions, le système d’équation (I-2) s’écrit alors :

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

La première équation de ce système décrit la loi de Fourier où κ est la conductivité thermique du solide, tandis que la deuxième décrit l’effet Seebeck. Cette deuxième équation montre qu’un gradient thermique génère un flux de charges électriques sans qu’aucun courant électrique n’ait été imposé. Elle suggère également que le coefficient Seebeck S (ou pouvoir thermoélectrique) pourrait être mesuré à partir de la différence de potentiel prise aux bornes de l’échantillon. Or, dans la pratique, la tâche ne se révèle pas aussi simple. Une explication plus détaillée de la méthode de mesure du coefficient S sera développée dans le chapitre IV, partie dédiée aux diverses techniques expérimentales employées.

Ajoutons qu’en combinant la relation de réciprocity d’Onsager ($L_{12} = L_{21}$) ainsi que les définitions des coefficients Seebeck S et Peltier π , la seconde relation de Kelvin peut être obtenue :

$$\pi = ST \quad (\text{I-5})$$

Finalement, en tenant compte des coefficients de transport π , κ , ρ et S déterminés dans les différentes conditions (I-3 et I-4), le système d’équations (I-2) peut s’écrire sous la forme :

$$\begin{cases} \vec{q} = \pi \vec{j} - \kappa \vec{\nabla} T \\ \vec{E}^* = \rho \vec{j} + S \vec{\nabla} T \end{cases} \quad (\text{I-6})$$

Ces deux relations constituent les équations fondamentales de la thermoélectricité. Elles regroupent les effets directs (lois d’Ohm et de Fourier) et les effets croisés thermoélectriques (effets Seebeck et Peltier).

A partir de la production d’entropie, il est possible de dégager l’équation qui décrit l’effet Thomson. Sous sa forme locale, cette équation s’écrit :

$$dQ_v = -\tau \vec{\nabla} T \cdot \vec{j} \quad (\text{I-7})$$

où dQ_v représente la quantité de chaleur émise ou absorbée par unité de volume ($W.m^3$) et τ le coefficient Thomson ($V.K^{-1}$). Par ailleurs, S est lié au coefficient Thomson à travers la première relation de Kelvin :

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (\text{I-8})$$

II-3) Le facteur de mérite adimensionnel

En exploitant les effets Peltier et Seebeck, il est possible de construire des réfrigérateurs ou des générateurs d’électricité. L’architecture la plus simple et la plus utilisée de ces deux systèmes est représentée à la figure 1. Elle est basée sur l’association de branches semi-conductrices de type p et de type n ¹² reliées entre elles par une connexion métallique. Nous reviendrons sur le choix de cette catégorie de matériaux dans la suite de ce chapitre.

Dans le premier cas de figure, la réfrigération, un courant électrique imposé par une source extérieure entraîne le déplacement des porteurs de charges (électrons et trous). Un dégagement ou une absorption de chaleur prend naissance aux interfaces métal/semi-conducteur. La face qui se refroidit peut être mise en contact avec un système pour abaisser sa température. Les parties qui s’échauffent sont accolées à un radiateur pour évacuer les calories et maintenir une température proche de la température ambiante. Dans le mode génération d’électricité, le couple n et p est connecté à une charge extérieure et leurs extrémités sont mises en contact avec une source chaude et une source froide (figure 1).

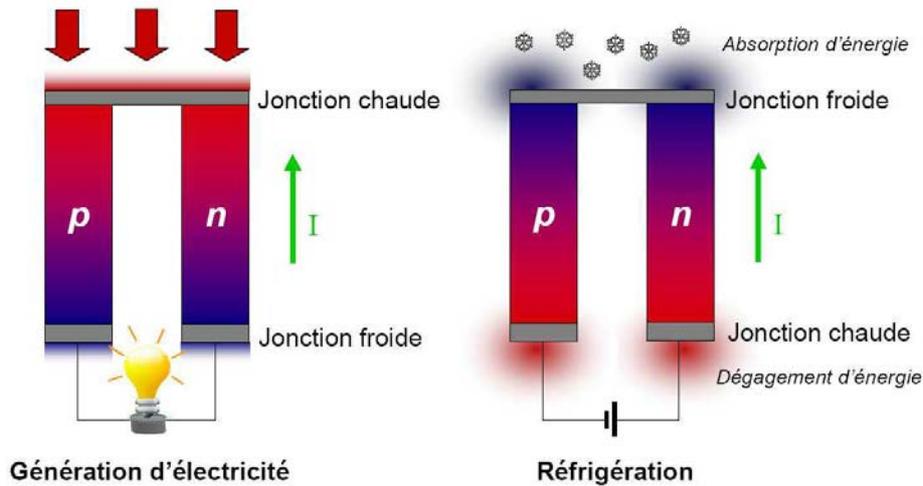


Figure 1 : Schéma d'un thermocouple unitaire configuré pour la génération d'électricité (effet Seebeck) et la réfrigération (effet Peltier). Le thermocouple est composé de deux branches semi-conductrices n et p . Un module thermoélectrique regroupe plusieurs thermocouples connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement. En mode réfrigération, lorsqu'un courant électrique traverse le module, de la chaleur est absorbée du côté froid et émise du côté chaud. Inversement, en mode génération, lorsqu'une différence de température est appliquée aux bornes du module, un courant électrique est généré et peut alimenter une charge extérieure

La différence de température aux bornes des branches n et p provoque le déplacement des porteurs de charges et produit un courant électrique dans le circuit. Une puissance électrique est ainsi dissipée dans la résistance de charge : de la chaleur a été convertie en électricité ! Les modules thermoélectriques commerciaux utilisés pour produire du froid ou de l'électricité sont constitués d'une succession de thermocouples élémentaires connectés en parallèle thermiquement et en série du point de vue électrique.

Les systèmes thermoélectriques sont assimilables à des machines dithermes et ne peuvent donc pas déroger aux lois de la thermodynamique c'est-à-dire que leur performance restera toujours inférieure à celle obtenue avec une machine idéale de Carnot. Un thermocouple configuré pour la réfrigération est caractérisé par son coefficient de performance ($C.O.P.$) qui est défini comme le rapport de la quantité de chaleur absorbée du côté froid Q_f sur la quantité de travail fournie par la source de courant qui l'alimente. Quant au générateur, il est caractérisé par son rendement $\eta (< 1)$, défini comme le quotient entre la puissance électrique générée et la puissance thermique utile apportée par la source chaude. Les expressions du $C.O.P.$ et du rendement maximum sont telles que : ^{13,14}

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

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

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 $T_m = (T_f + T_c)/2$. On peut noter que coefficients $C.O.P._{\max}$ et η_{\max} dépendent uniquement des matériaux n et p à travers le facteur de mérite du couple Z_{np} (en K^{-1}). Ce facteur n’est fonction que des propriétés de transport des matériaux composant les branches n et p du thermocouple et s’exprime par la relation :

$$Z_{np} = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left[(\rho_n \kappa_n)^{1/2} + (\rho_p \kappa_p)^{1/2} \right]^2} \quad (\text{I-11})$$

L’impact du facteur $Z_{np} T_m$ sur le C.O.P. et le rendement est illustré par les figures 2 a et b où l’évolution des ces deux quantités est tracée en fonction du rapport T_f/T_c . Il transparaît, à travers les expressions I-9, I-10 et ces graphiques, l’importance qui doit être accordée à la valeur de $Z_{np} T_m$.

En effet, on peut constater que pour obtenir une différence de température importante avec un C.O.P. élevé, il est indispensable d’associer des matériaux possédant un fort $Z_{np} T_m$. A titre de comparaison, un réfrigérateur domestique à compression, dont le C.O.P. s’élève à 1,2 -1,4 pour un rapport $T_f/T_c \approx 0,85$ (en considérant $T_c \sim 300 K$ et $T_f \sim 260K$), jouirait d’un $Z_{np} T_m$ équivalent de l’ordre de 2 - 3. Il en est de même avec un générateur thermoélectrique pour lequel obtenir un rendement élevé requiert un écart de température important entre le côté chaud et le côté froid ainsi qu’un fort facteur $Z_{np} T_m$. Les mêmes considérations peuvent être faites dans le cas d’un dispositif fonctionnant à des températures T_f et T_c fixes. Il devient alors primordial de maximiser $Z_{np} T_m$. En conclusion, quelle que soit l’application recherchée, la clé est l’optimisation du facteur de mérite adimensionnel $Z_{np} T_m$.

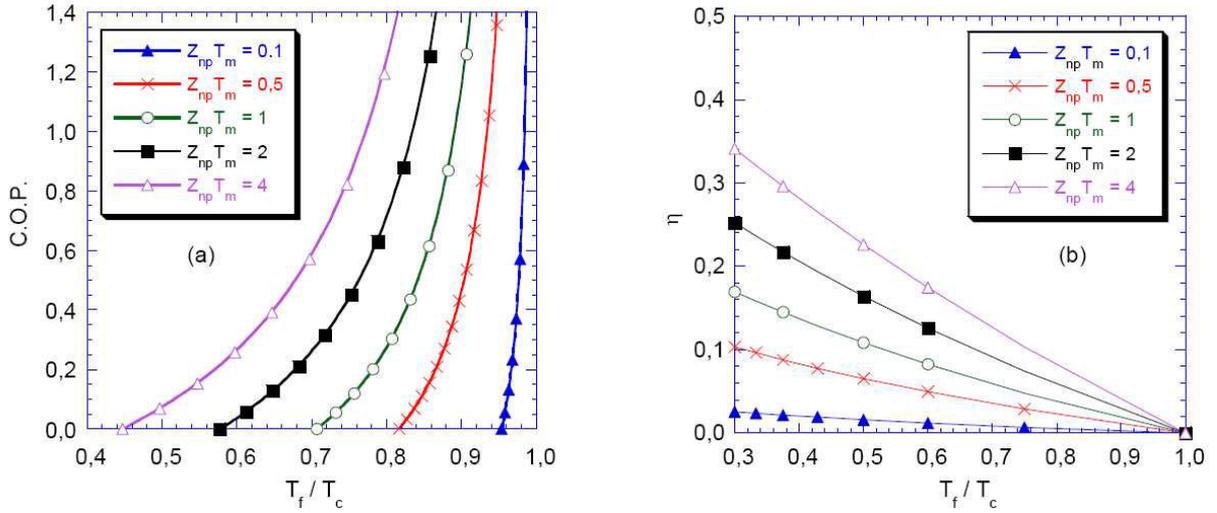


Figure 2 : Evolutions (a) du coefficient de performance d'un réfrigérateur thermoélectrique et (b) du rendement d'un générateur thermoélectrique en fonction de T_f/T_c pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$

Dans la pratique, lorsque l'on est amené à travailler sur une seule branche, on cherche à optimiser le facteur de mérite adimensionnel ZT , défini par analogie à la relation I.11 par :

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

où $P = S^2/\rho$ est appelé facteur de puissance. Notons que si les deux composés n et p possèdent des facteurs de mérite similaires ainsi que des coefficients Seebeck de signe opposés mais avoisinant la même valeur absolue, alors le $Z_{np}T$ résultant du couple est approximativement égal à la moyenne des deux facteurs de mérite. Par contre, si les deux branches sont telles que $Z_n \gg Z_p$ (ou l'inverse), il peut être démontré que $Z_{np} < Z_n$ ou ($Z_{np} < Z_p$).

En définitive, l'expression (I-11) que nous venons de voir nous dit que, nécessairement, la sélection des meilleurs matériaux thermoélectriques passe par la recherche de matériaux ayant un ZT élevé et ce, dans une gamme de température la plus large possible pour augmenter son domaine d'opérabilité. Ainsi, il est fortement souhaitable d'avoir un matériau qui possède un pouvoir thermoélectrique élevé mais aussi de faibles résistivités électriques et conductivités thermiques. Ajoutons qu'une bonne tenue mécanique et une bonne stabilité thermique sont aussi requises pour qu'aucune dégradation ne s'opère en service. Pour le couple, il est aussi recommandé d'associer des branches n et p possédant des propriétés de transport analogues pour que la géométrie des pièces soit voisine et ainsi limiter les problèmes de contrainte thermique.

II-4) Critères d'optimisation des propriétés thermoélectriques

Nous venons de voir qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un fort coefficient Seebeck, une faible résistivité électrique (pour minimiser les pertes par effet Joule) et une faible conductivité thermique (pour garantir une différence de température importante le long des branches). Ces trois propriétés de transport varient sur plusieurs ordres de grandeur ce qui laisserait croire qu'il est facile d'identifier un matériau avec un $ZT \gg 1$. Malheureusement, il n'en est rien car les trois propriétés de transport ne sont pas indépendantes les unes des autres. En effet, elles sont liées par l'intermédiaire de la concentration des porteurs de charges. Notons que la conductivité thermique d'un matériau non magnétique s'exprime comme la somme de ces deux contributions :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \quad (\text{I-13})$$

où κ_e et κ_r sont, respectivement, la conductivité thermique électronique et la conductivité thermique de réseau. C'est la partie électronique qui est la plus sensible à la concentration de porteurs à travers la résistivité électrique comme le souligne la loi de Wiedemann Franz :

$$\kappa_e = LT\sigma \quad (\text{I-14})$$

où L est le facteur de Lorentz et T la température.

La figure 3 résume les dépendances schématisées à 300 K des différents coefficients de transport, S , κ , ρ et ZT en fonction de la concentration de porteurs n . On note que le facteur ZT le plus intéressant à 300 K est atteint pour des concentrations de porteurs comprises entre 10^{18} et 10^{19} porteurs/cm³ soit pour des semi-conducteurs fortement dopés¹⁵ ce qui justifie l'intérêt de ces matériaux pour les applications thermoélectriques.

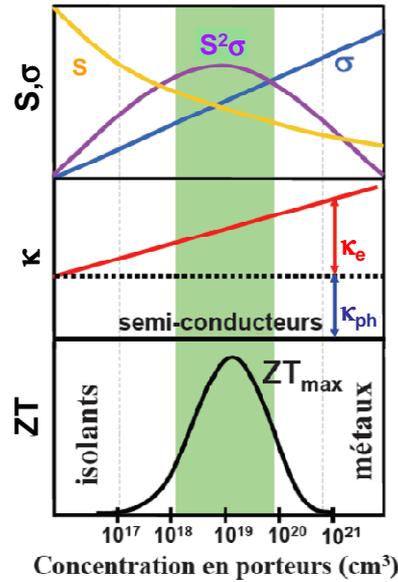


Figure 3 : Variations à 300 K du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique totale κ , de ses composantes réseau κ_r et électronique κ_e et du facteur de mérite ZT en fonction de la concentration de porteurs n

Une analyse théorique complète de la variation du facteur ZT avec la température et la concentration de porteurs est particulièrement complexe car elle nécessite de connaître parfaitement les spectres d’énergie des phonons et des porteurs de charges mais aussi leurs mécanismes de diffusion. En 1957, Ioffe a montré que des informations qualitatives peuvent être tirées de la résolution de l’équation de transport de Boltzmann en supposant un modèle à une bande parabolique et en prenant en compte l’approximation du temps de relaxation.¹⁵ Les calculs suggèrent que les propriétés les plus intéressantes sont obtenues pour des semi-conducteurs ayant leur niveau de Fermi, E_F , situé à quelques $k_B T$ d’un bord de bande (conduction ou valence). Ils suggèrent également que la valeur du ZT peut être optimisée à travers un paramètre β défini par :

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

où m^* est la masse effective réduite des électrons ou des trous, m_0 la masse de l’électron dans le vide et μ la mobilité intrinsèque des porteurs de charges. Cette relation indique qu’un coefficient β élevé peut potentiellement conduire à des facteurs de mérite importants. De ce fait, des semi-conducteurs présentant de grandes masses effectives, de fortes mobilités et de faibles conductivités thermiques constituent de bons candidats. Bien que ces propriétés tendent à être mutuellement incompatibles (de manière générale, une forte mobilité est

associée à une faible masse effective), des critères empiriques ont été définis par plusieurs auteurs à partir de la fin des années 1950 pour guider la sélection des matériaux (Ioffe ¹⁵, Goodman ¹⁶, Goldsmid et Douglas ¹⁷, Slack ¹⁸, Mahan ¹⁹).

Les critères majeurs de sélection des matériaux sont rappelés ici :

1 - *Avoir une largeur de bande interdite E_g comprise entre 5 et 10 $k_B T$ où T est la température de travail.*

Des largeurs de bande interdite faibles conduisent en général à une plus grande mobilité des porteurs de charges. Toutefois, si le gap est trop étroit, les porteurs minoritaires pourront être thermiquement excités. Il en découlera une diminution significative du facteur ZT de part la diminution du pouvoir thermoélectrique (les contributions des électrons et des trous aux coefficients Seebeck et Peltier sont de signe opposé) et l’augmentation de la conductivité thermique électronique (contribution ambipolaire due à la formation de paire électron-trou).

2 - *Avoir des composés à structure de bandes multi-vallées.*

En effet, il est possible de montrer que le facteur $(m^*/m_0)^{3/2} \mu$ est plus important lorsque la structure de bandes possède plusieurs vallées. Cette condition peut être plus facilement rencontrée dans des matériaux ayant une structure cristalline de haute symétrie telles que les structures cubiques par exemple.

3 - *Avoir une faible différence d’électronégativité entre atomes.*

En effet, une différence d’électronégativité réduite favorise l’obtention de mobilités élevées. Des différences d’électronégativité importantes impliqueraient un caractère ionique marqué des liaisons entre atomes conduisant à une diffusion massive des porteurs par les phonons optiques.

4 - *Avoir un gradient de densité d’état élevé au niveau de Fermi.*

Ce critère, qui favorise l’obtention de forts pouvoirs thermoélectriques, peut se comprendre si l’on se réfère par exemple à la formule de Mott, qui décrit le pouvoir thermoélectrique diffusif des métaux.

5 - *Avoir des matériaux ayant une structure cristalline complexe et de masse atomique moyenne élevée*

En effet, de faibles conductivités thermiques de réseau sont présentes dans des composés multi-éléments de masse atomique élevée et à grande maille cristalline. D’autre part, le désordre chimique contribue aussi à l’obtention de faibles κ .

6 - *Travailler avec des solutions solides.*

Le rapport μ/κ peut être optimisé grâce à la formation de solutions solides. En effet, les substitutions atomiques qui s’opèrent lors de la mise en solution engendrent des fluctuations de masse au sein du réseau qui affecteront davantage les phonons que les électrons qui possèdent de plus grandes longueurs d’onde.

La description de ces critères fait appel à différentes notions dont nombre d’entre elles sont liés à la conductivité thermique telles que la vitesse du son, la température de Debye ou encore les phonons. Celles-ci méritent d’être précisées pour une meilleure compréhension. Le lecteur souhaitant approfondir ses connaissances sur le transport thermique peut se référer aux ouvrages traitant du sujet de manière plus développée.^{20,21}

Les bases théoriques que nous venons d’énoncer permettent maintenant une meilleure appréhension de cette thématique. Souvent dissimulée derrière les termes simples d’optimisation du ZT , toute la complexité de la tâche impartie aux thermoélectriciens réside dans l’interdépendance des trois coefficients qui définissent le facteur de mérite adimensionnel : une concentration de porteurs élevée permettra d’obtenir une résistivité électrique faible mais aura tendance à diminuer le pouvoir thermoélectrique et augmenter la conductivité thermique électronique et, par conséquent, la conductivité thermique totale. Durant les dernières décennies, la communauté des chercheurs s’est investie de manière remarquable pour trouver le meilleur compromis entre ces paramètres et, nous allons le voir, cela a permis d’aboutir à la découverte de nouvelles familles de matériaux attractives.

III) ETAT DE L’ART

Depuis les années 1950, la thermoélectricité a connu des périodes fastes où des avancées majeures en terme de ZT ont été réalisées et des périodes de stagnation où les augmentations n’ont été que ponctuelles. Ainsi, nombreux sont les matériaux thermoélectriques massifs découverts entre les années 1950 et 1975 qui ont pu atteindre un développement industriel. Certains sont, par ailleurs, encore aujourd’hui, implémentés dans les modules commerciaux. Cependant, les performances limitées de la plupart de ces composés « dits conventionnels » ont rapidement freiné la croissance du secteur, peu d’entre eux atteignant un ZT supérieur à l’unité. L’engouement reprendra à partir des années 1990, avec l’introduction de nouveaux concepts et la découverte de nouvelles familles de matériaux mais aussi grâce aux progrès

technologiques élargissant le domaine d’investigation aux structures de basses dimensions (plots quantiques, nanofils, couches minces...). Des avancées notables en terme de ZT ont été observées dans ces systèmes et dans des matériaux à structure cristalline complexe grâce à l’obtention de faibles conductivités thermiques. Plus récemment, une activité intense autour des matériaux massifs nanostructurés et nanocomposites a vu le jour.

Ce paragraphe synthétise les résultats les plus marquants pour les différentes catégories de matériaux. Si les alliages conventionnels et les nouveaux matériaux y sont développés brièvement, un intérêt plus particulier est porté à la description des composés massifs nanostructurés et nanocomposites et à leurs propriétés de transport.

III-1) Matériaux thermoélectriques conventionnels

Les matériaux dits conventionnels regroupent principalement les matériaux précurseurs de la thermoélectricité à savoir les alliages bismuth-antimoine, les composés dérivés du tellure de bismuth et de plomb ainsi que les alliages à base de silicium-germanium. La plupart de ces matériaux furent développés bien avant les années 1990. Même si leur facteur ZT maximal ne culmine qu’à des valeurs proches de l’unité, ils constituent pourtant le cœur des dispositifs de conversion actuels.

La figure 4 présente l’évolution en température du facteur ZT des matériaux conventionnels de type n et p les plus performants.

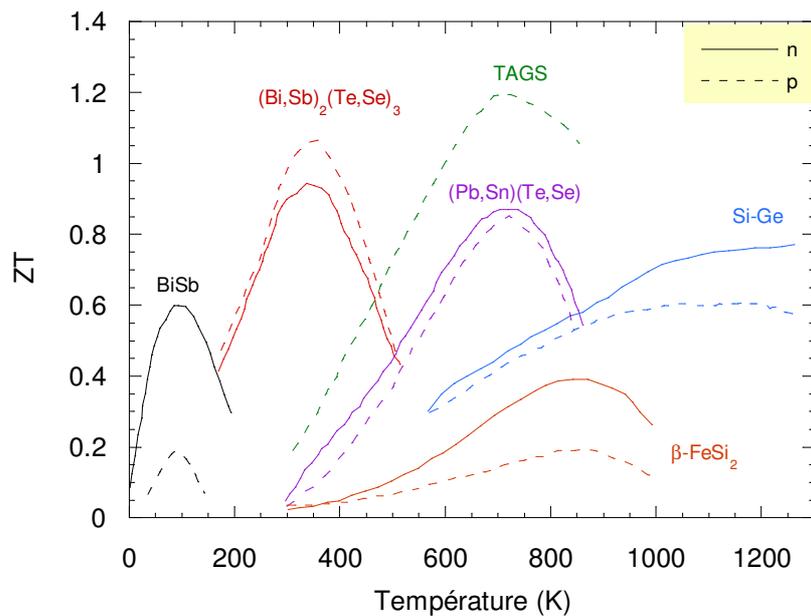


Figure 4 : Dépendance en température du facteur ZT des matériaux conventionnels de type n et p

Tous ces matériaux sont des semi-conducteurs possédant un faible gap ($0 < E_g < 1eV$). Ils répondent, pour une grande majorité d’entre eux, aux critères énoncés dans les paragraphes précédents. Plusieurs gammes de température se distinguent sur la figure 4. Ainsi, au voisinage de la température de l’azote liquide, les solutions solides Bi-Sb de type n possèdent les propriétés adéquates pour une implantation dans un module. Cependant, jusqu’à ce jour, le meilleur composé de type p opérant dans cette même gamme thermique n’atteint qu’un ZT de 0,2 ce qui, malheureusement, rend inenvisageable toute application cryogénique.²²

Pour des applications autour de la température ambiante, les matériaux les plus adaptés sont les alliages de tellure et de bismuth (Bi_2Te_3) et leurs isomorphes à base de sélénium et d’antimoine (Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3). S’ils font partie des premiers matériaux à avoir été découverts, leur fort potentiel les positionnent encore aujourd’hui comme incontournables dans la fabrication de dispositifs pour la réfrigération et la génération d’électricité.

Au delà de 450 K, le problème de la stabilité chimique des composés à base de Bi_2Te_3 se pose et impose de se tourner vers les composés à base de PbTe, une famille intéressante dans la gamme 450 – 800 K. De plus, le fait que les deux types de conduction n et p soient disponibles et présentent des performances comparables, a conduit à utiliser ces matériaux dans des applications pour le domaine spatial.²³ En effet, entre 1962 et 1975, les composés à base de PbTe sont entrés dans la fabrication des RTGs (Radioisotope Thermoelectric Generators) développés aux Etats-Unis ou en ex-URSS. Dans la même gamme de température que PbTe, on trouve les composés TAGS (acronyme de Tellurium Antimony Germanium Silver,). Ces matériaux de type p ont été développés pour pallier aux problèmes de stabilité chimique et de brasage révélés dans les matériaux PbTe de type p . Les propriétés les plus intéressantes sont obtenues pour des compositions $(AgSbTe)_{1-x}(GeTe)_x$ où $x = 0,8$ et $0,85$. Cependant, leur stabilité reste insatisfaisante. Très récemment, le PbTe de type p est revenu sur le devant de la scène en affichant un ZT de 1,5 à 750 K²⁴. Ce résultat, bien que spectaculaire, n’augure probablement d’aucune possibilité d’intégration au sein d’un dispositif puisque l’amélioration des propriétés thermoélectrique est attribuée à des impuretés de thallium extrêmement toxiques.

Toujours dans la même gamme de température que PbTe, on trouve la phase β du disiliciure de fer (β -FeSi₂). Bien que ses propriétés thermoélectriques demeurent modestes au regard de ses concurrents, ce matériau offre l’avantage d’être inerte face à l’oxydation, stable thermiquement et peu coûteux.

A plus hautes températures, les matériaux les plus performants sont les alliages Si-Ge. Dopés au bore (type p) ou au phosphore (type n), ils peuvent fonctionner jusqu’à 1300 K sans dégradation notable. Depuis 1976, ils ont donc naturellement remplacé les composés à base de PbTe employés par la NASA.

Finalement, nous pouvons remarquer que sur une gamme de température étendue sur 1000 K , le ZT moyen de tous les matériaux conventionnels est inférieur à l’unité. Si ce résultat est acceptable pour certaines applications de niche, il demeure néanmoins trop faible pour concurrencer les systèmes traditionnels de refroidissement ou de génération d’électricité. Cette situation devrait évoluer dans un futur proche. En effet, le domaine de la thermoélectricité connaît depuis peu des progrès remarquables quant à l’amélioration des propriétés thermoélectriques obtenues dans de nouvelles familles de matériaux présentant une structure cristalline complexe^{23,25} ou dans des matériaux nanostructurés.²⁶⁻³¹

III-2) Approches non conventionnelles

1) Les structures de basse dimension

L’idée d’exploiter les effets thermoélectriques à l’échelle nanométrique a été introduite en 1993 par Hicks et Dresselhaus.^{32,33} Ces auteurs ont montré de manière théorique qu’en utilisant des matériaux thermoélectriques conventionnels préparés sous forme 2D (puits quantiques), 1D (fils quantiques) voire même 0D (plots quantiques), il était possible d’obtenir des valeurs du facteur ZT nettement supérieures à celles des massifs 3D. La dimensionnalité joue donc un rôle important dans l’amélioration des propriétés thermoélectriques. La réduction des dimensions géométriques du matériau conduit à un confinement des porteurs de charges de plus en plus prononcé et simultanément provoque une modification de la densité d’états avec une dépendance en fonction de l’énergie de plus en plus « piquée » comme le montre la figure 5. On peut alors exploiter ces discontinuités pour augmenter le pouvoir thermoélectrique sans détériorer la conductivité électrique en utilisant un dopage optimal.

Ces prédictions théoriques ont été vérifiées par la suite dans de nombreuses structures artificielles où des résultats sans précédent ont été trouvés. Parmi les résultats les plus marquants, on peut citer par exemple les travaux du groupe de Harman sur des super-réseaux de plots quantiques de type n et p à base de PbSeTe/PbTe.^{34,35} Pour le type n , il a été obtenu un ZT extrêmement élevé entre 300 et 570 K (évolution allant de 1,5 à 3). Outre l’impact bénéfique du confinement quantique, ce type de structure peut aussi mener à une diminution

significative de la conductivité thermique de réseau grâce à une diffusion accrue des phonons aux interfaces.

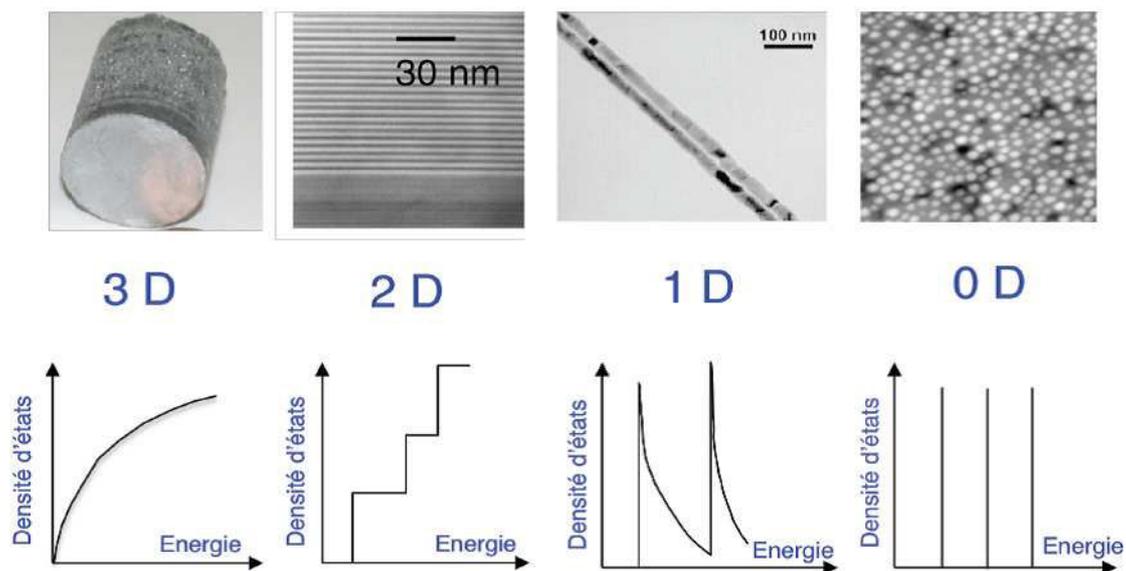


Figure 5 : Evolution de la densité d'états en fonction de la dimension du système (système 3D : matériau massif, système 2D : super-réseau à puits quantiques, système 1D : fil quantique, système 0D : plots quantiques)

Cette réduction a été confirmée dans une étude réalisée par Vankatasubramanian *et al.*³⁶ sur des super-réseaux de $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ où une valeur de ZT égale à 2,4 à l’ambiante a été rapportée pour le type p . Une baisse marquée de la conductivité thermique a également été observée dans deux études récentes sur des nanofils de silicium.^{50,51} Le silicium massif n’est pas considéré comme un matériau thermoélectrique prometteur en raison d’une trop grande conductivité thermique ($\kappa = 150 \text{ W/m.K}$ à 300 K). Par contre, préparé sous forme de fils, Hochbaum *et al.*³⁷ et Boukai *et al.*³⁸ ont montré qu’il est possible de réduire sa conductivité thermique par un facteur 100 lorsque le diamètre est de quelques dizaines de nanomètres. Il en résulte une amélioration spectaculaire du facteur ZT qui avoisine l’unité à 200 K ³⁸ et 0,6 à 300 K .³⁷

L’ensemble de ces travaux a permis de mettre en évidence le rôle positif de la nanostructuration pour diminuer efficacement la conductivité thermique de réseau grâce à la diffusion des phonons aux nombreuses interfaces. Ces structures pourtant très prometteuses se heurtent néanmoins à plusieurs obstacles de taille pour un développement industriel. Le premier d’entre eux est le coût de fabrication élevé. En effet, les techniques mises en œuvre dans les laboratoires pour la synthèse de super-réseaux sont complexes (dépôts par MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapour Deposition ou par épitaxie par jet moléculaire) et les

vitesse de croissance sont lentes. Par ailleurs, les problèmes d’intégration dans des dispositifs miniaturisés sont loin d’être résolus car à ces petites échelles les résistances de contact électrique jouent un rôle clé et doivent être maîtrisées. Pour autant, de nombreux efforts de recherche sont réalisés pour tenter de surmonter toutes ces difficultés. Plusieurs secteurs sont fortement intéressés par ces travaux comme le secteur de la microélectronique ou de l’électro-optique. La technologie thermoélectrique pourrait en effet contribuer au refroidissement localisé de composants électroniques ou électro-optiques ou être une alternative aux batteries dans de nombreuses applications nomades (téléphonie).

2) Les nouveaux matériaux

En parallèle des travaux orientés vers les structures de basse dimensionnalité, un second axe de recherche a émergé, impliquant de nouveaux composés massifs. De nombreux travaux ont porté sur des matériaux à structure cristalline ouverte et/ou complexe. Une vue d’ensemble des matériaux *n* et *p* les plus prometteurs identifiés depuis 1990 est donnée dans la figure 6.

La plupart des études sur les nouveaux matériaux ont été motivées par le concept PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) énoncé par Slack en 1995.¹⁸ L’idée consiste à fabriquer un solide dans lequel seraient favorisées simultanément la diffusion des phonons pour avoir une faible conductivité thermique de réseau et la mobilité des porteurs de charges pour avoir une faible résistivité électrique. En d’autres termes, il s’agit de combiner les propriétés thermiques d’un verre et les propriétés électriques d’un métal.

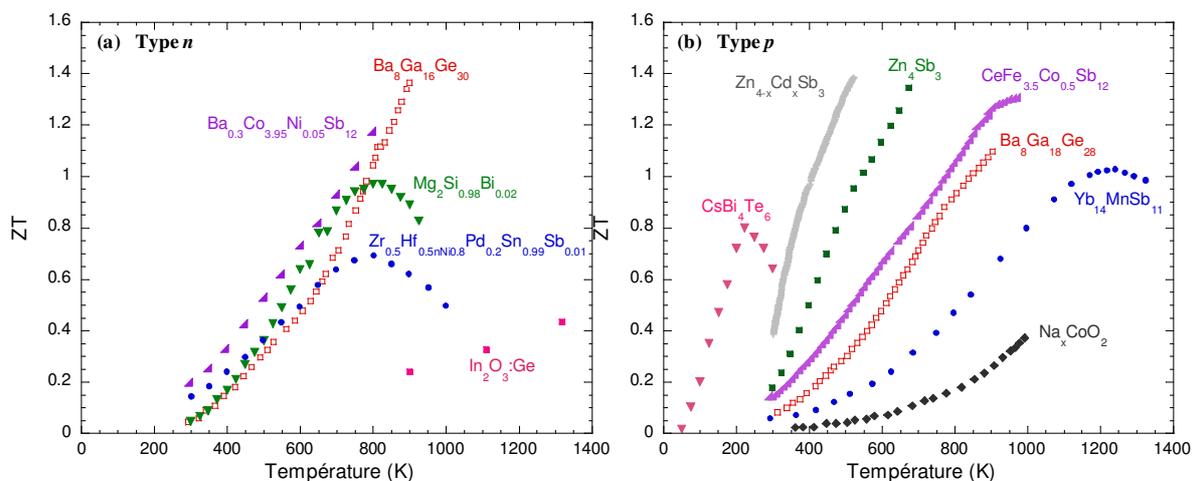


Figure 6 : Evolution du facteur ZT en fonction de la température des nouveaux matériaux émergents : (a) de type *n* et (b) de type *p*

Parmi les matériaux pressentis pour répondre au principe PGEC, les matériaux à structure cristalline ouverte ont reçu une attention particulière. Ces matériaux ont la particularité de posséder une structure cristallographique contenant des polyèdres complexes (aussi appelés « cages ») susceptibles d’accueillir des atomes hôtes ou contenant déjà des atomes hôtes. La taille de ces polyèdres est telle que les atomes hébergés sont faiblement liés à leurs proches voisins. La faiblesse des liaisons atomiques conduit à un mouvement incohérent des atomes hôtes (que l’on peut considérer comme des oscillateurs d’Einstein) par rapport aux mouvements cohérents des atomes du reste du réseau. Les phonons sont ainsi fortement diffusés par les atomes localisés ce qui contribue à diminuer significativement la conductivité thermique de réseau. Les « cages » confèrent également à ces familles de matériaux une chimie extrêmement riche puisque leurs structures ont la capacité d’accueillir une grande variété d’atomes. Ainsi, il est possible de moduler les propriétés électriques et thermiques en jouant sur la nature des éléments remplisseurs ou les substitutions. Dans ce contexte, les clathrates de type I à base de $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ³⁹⁻⁴² et les skutterudites dérivées de $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ont été particulièrement étudiés. Ces matériaux présentent des performances thermoélectriques intéressantes au voisinage de 800 K comme le montre la figure 6 et les deux types de conduction (*n* et *p*) sont possibles. Nous développerons plus en détail les propriétés physiques des skutterudites, objet de cette thèse, dans le chapitre suivant.

Dans la même gamme de température que les clathrates et les skutterudites, se trouvent les alliages semi-Heusler de type *n* à base de MNiSn (où $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ou Ti). Dérivant des phases de Heusler aux propriétés électroniques typiques des métaux, la formulation chimique de ces solides a été modifiée pour obtenir des semi-conducteurs. Ils possèdent un facteur de puissance élevé grâce à l’association d’une résistivité électrique relativement faible et d’un pouvoir thermoélectrique élevé ($S \approx -200 \mu\text{V}/\text{K}$ et $\rho \approx 1,8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ à 300 K pour ZrNiSn ⁴³) mais ils ont, par contre, une forte conductivité thermique ($6 < \kappa < 15 \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ⁴⁴). De nombreuses études se sont attachées à augmenter le désordre dans ces structures à partir de substitutions atomiques pour essayer de diminuer κ . Ainsi un *ZT* de 0,7 à 800 K a pu être obtenu dans un alliage $\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$.⁴⁵ Ajoutons le résultat spectaculaire de 1,5 à 700 K énoncé par Shutoh et Sakurada⁴⁶ en 2005 pour le composé $\text{Ti}_{0,5}(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})_{0,5}\text{NiSn}_{0,998}\text{Sb}_{0,002}$ mais dont la crédibilité reste encore à démontrer car il n’a pas été reproduit par d’autres équipes.

D’excellentes performances thermoélectriques ont aussi été observées pour la phase β de l’antimoniure de zinc, Zn_4Sb_3 . Ce composé de type *p* est un bon exemple de matériau PGEC,

avec une conductivité thermique extrêmement faible ($0,65 \text{ W/m.K}$ à 300 K), résultat d'un désordre chimique très prononcé, et de bonnes propriétés électriques. Stable de 263 à 765 K , ses propriétés sont optimales vers 675 K avec un $ZT \approx 1,3$.⁴⁷

Pour des applications à plus hautes températures, les phases de Zintl à base de $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ se positionnent parmi les meilleurs candidats opérant au dessus de 1000 K .⁴⁸⁻⁵² Ces polycristaux ternaires sont de type p et possèdent une structure cristalline complexe qui, comme les clathrates, leur confèrent une conductivité thermique basse et une souplesse de composition chimique. Le potentiel de ces matériaux a été montré à plusieurs reprises avec des ZT surpassant l'unité ($ZT = 1,3$ à 1223 K ⁴⁹) ce qui les place fort probablement comme les futurs remplaçants des composés SiGe de type p au sein des RTGs.

Pour des températures supérieures à 1000 K , les oxydes métalliques constituent également une part importante des recherches en thermoélectricité. Ils possèdent une grande stabilité chimique à haute température et offrent l'indiscutable avantage d'être composés d'éléments abondants ce qui rend leur fabrication peu coûteuse. L'intérêt de la communauté pour ces composés s'est accentué depuis les années 1990 avec la découverte des propriétés des conducteurs transparents et reste alimenté au fil des années par le fait incontestable qu'ils seraient économiquement rentables sur le marché de la génération d'électricité s'ils atteignaient des performances élevées. Cependant, ils sont souvent fortement résistifs, conséquence du caractère ionique prononcé de leurs liaisons qui localisent les porteurs de charges et engendre de faibles mobilités (de l'ordre de $0,1$ à $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$). Un tournant a toutefois marqué leur histoire en 1997, avec la découverte des cobaltites métalliques du type Na_xCoO_2 .⁵³ Ces matériaux de type p sont fortement anisotropes (surtout la résistivité électrique). Ils présentent un pouvoir thermoélectrique élevé ainsi qu'une faible résistivité électrique ($S = 200 \mu\text{V/K}$ et $\rho = 2 \mu\Omega.m$ à 300 K) et leur structure en couches désaccordées⁵⁴ dites « misfit » leur confère une faible conductivité thermique ($\kappa = 2 \text{ W/m.K}$ à 300 K). Cette découverte a généré un engouement important pour l'étude des cobaltites et des résultats prometteurs ont été rapportés dans des monocristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ⁵⁵ et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ avec des $ZT \sim 1$ à 1000 K .^{53,56} Ces résultats, au demeurant très prometteurs, doivent être cependant nuancés car ils ont été obtenus sur des cristaux de petite taille en forme d'aiguilles (wiskers), ce qui limite leur développement dans des applications industrielles. Pour contourner cet obstacle, des études se sont orientées vers l'élaboration de matériaux polycristallins denses et parfaitement texturés. Malgré des efforts importants, les performances thermoélectriques actuelles sont moindres par rapport à celles des monocristaux avec un maximum de $\sim 0,8$

pour NaCo_2O_4 ⁵⁷ et 0,3 pour $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.⁵⁸ De nombreux efforts ont également été fournis pour développer des matériaux de type *n* aux performances équivalentes. Les conducteurs transparents à base de ZnO et In_2O_3 se sont révélés comme les meilleurs oxydes de ce type avec $ZT \sim 0,3$ à 1273 K pour ZnO dopé avec Al⁵⁹, $ZT \sim 0,65$ à 1247 K pour un système $(\text{Zn},\text{Al},\text{Ga})\text{O}$ ⁶⁰ ou encore $ZT \sim 0,45$ à 1273 K pour $\text{In}_{1,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_3$.⁶¹

Enfin, dans le domaine des basses températures, des performances exceptionnelles ($ZT = 0,8$ à 225 K^{62,63}) surpassant les valeurs des types *p* connus ont été obtenues sur des cristaux de CsBi_4Te_6 et méritent également d’être cités. Ces chalcogènes complexes tiennent leurs propriétés d’une conductivité thermique extrêmement faible, fruit de leur structure cristalline complexe composée d’éléments lourds.

III-3) Matériaux nanostructurés : Concept et propriétés de transport

Récemment, une nouvelle orientation a débuté en thermoélectricité sur les matériaux massifs nanostructurés. L’idée est de bénéficier des effets de la nanostructuration comme ceux qui avaient été observés dans les matériaux 2D ou 1D mais, contrairement à ces derniers, d’exploiter des procédés d’élaboration compatibles avec une production de masse pour les systèmes 3D (beaucoup moins onéreux et plus faciles à mettre en œuvre). Les progrès dans cette nouvelle direction de recherche se sont accélérés ces dernières années et plusieurs matériaux massifs conventionnels ont vu leurs propriétés thermoélectriques augmentées de façon significative par nanostructuration comme en témoigne la figure 7.

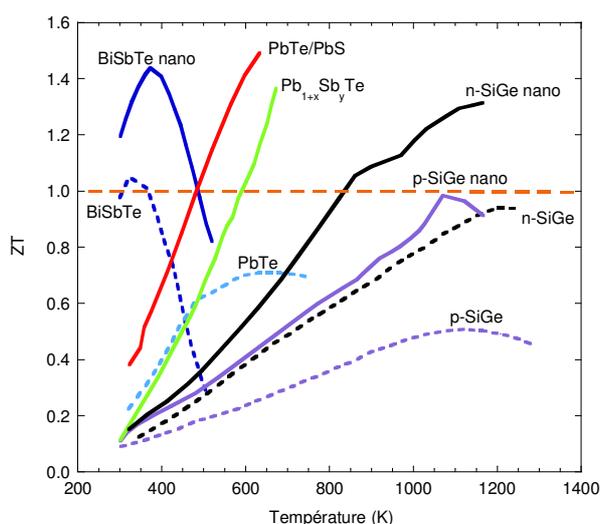


Figure 7 : Dépendance en température du facteur ZT de matériaux TE massifs conventionnels (courbes pointillées). Les courbes continues permettent de juger de l'impact de la nanostructuration sur les performances thermoélectrique [BiSbTe⁶⁴; PbTe/PbS⁶⁵; $\text{Pb}_{1+x}\text{Sb}_y\text{Te}$ ⁶⁶; n-SiGe⁶⁷; p-SiGe⁶⁸]

Avant de passer en revue les résultats les plus probants, nous définirons tout d’abord le vocable « matériaux massifs nanostructurés » et les stratégies mises en œuvre pour les synthétiser, puis nous dirons quelques mots sur le rôle que jouent les interfaces sur les propriétés de transport électrique et thermique.

1) Concepts et synthèse

Un matériau massif nanostructuré est un matériau qui possède une structuration à l’échelle nanométrique. Cette nanostructuration peut se présenter sous des formes diverses que l’on peut classifier en quatre catégories (figure 8) pour les matériaux thermoélectriques développés jusqu’à présent.

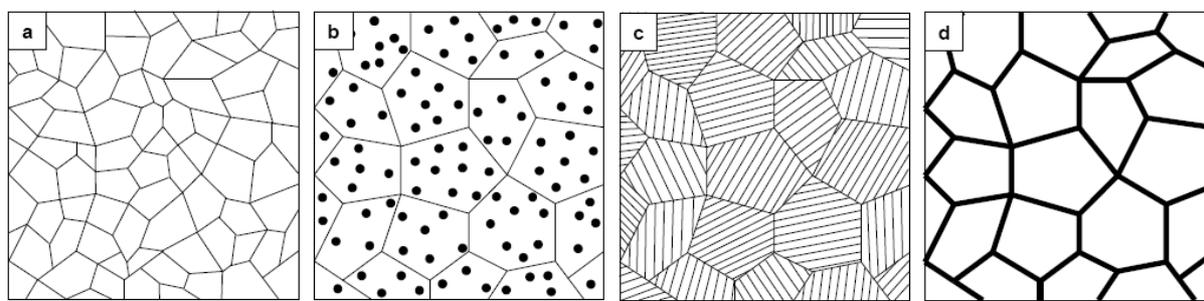


Figure 8 : Les matériaux thermoélectriques nanostructurés polycristallins actuels peuvent se décliner selon quatre types : (a) type I - matériaux constitués de grains de taille nanométrique, (b) type II - matériaux contenant des précipités (phase A ou B) nanométriques répartis dans les grains (phase A), (c) type III - matériaux dont les grains sont constitués de multicouches A/B dont les épaisseurs caractéristiques sont de l’ordre du nanomètre et (d) type IV - matériaux dont les grains (phase A) sont enrobés d’une couche (phase B) d’épaisseur de quelques nanomètres

La première forme et la plus explorée concerne les matériaux polycristallins monophasés qui possèdent des grains de taille nanométrique (figure 8a – type I). Cette microstructure particulière est le plus souvent obtenue à partir de la densification de poudres nanométriques en un temps court pour éviter la croissance des grains. La technique par frittage flash ou SPS pour Spark Plasma Sintering^{69,70} est particulièrement bien adaptée mais le pressage à chaud uniaxial est aussi utilisé (figure 9a). Le frittage micro-onde⁷¹ semble également intéressant mais son statut est encore expérimental. Plusieurs voies sont possibles pour préparer les nanopoudres initiales. Les plus répandues et à fort rendement sont le broyage mécanique et la synthèse par voie hydrothermale ou solvothermale. D’autres techniques telles que la synthèse

par plasma à arc ⁷² ou la fragmentation laser en milieu liquide sont envisageables mais avec des rendements bien moindres.

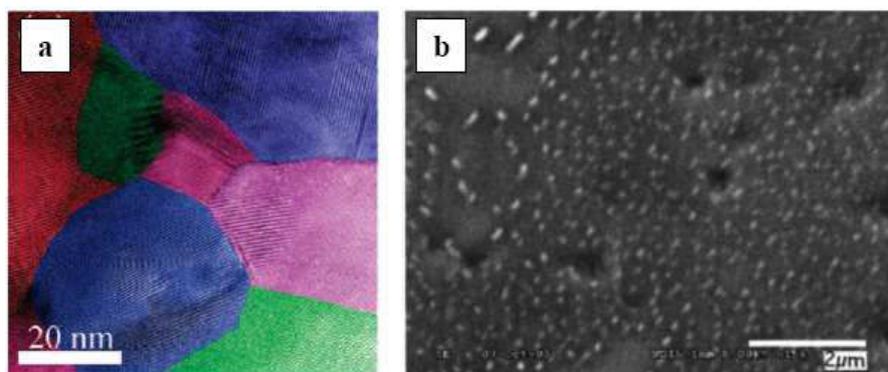


Figure 9 : (a) Microstructure d’un composite de type I à base de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ préparé par broyage mécanique et pressage à chaud ⁷³. (b) Microstructure d’un nanocomposite de type II. Les précipités de Pb ont été élaborés *in situ* dans une matrice de PbTe ⁷⁴ selon une méthode inspirée des techniques de précipitation utilisées pour la métallurgie du cuivre ⁷⁵

Les matériaux nanostructurés ne se limitent pas aux matériaux monophasés. En effet, il existe des matériaux nanostructurés qui combinent plusieurs phases (en général deux que l’on notera A et B) dont une présente des dimensions nanométriques. L’appellation pour ces matériaux est alors nanocomposite. Trois formes de nanocomposites ont été étudiées en thermoélectricité : les nanocomposites dont la microstructure est constituée d’une matrice A et contenant en son sein des précipités B de taille nanométrique (figure 8b – type II), les nanocomposites dont les grains sont constitués d’empilements lamellaires ou multicouches A/B (figure 8c – type III) et les nanocomposites dont les grains A sont enrobés par une couche nanométrique de la phase B (figure 8d – type IV). Remarquons que pour ces derniers, les développements restent faibles par rapport aux trois autres types.

Les nanocomposites de type II peuvent être fabriqués de plusieurs manières. On peut par exemple, à partir de traitements thermiques et pour des composés appropriés, arriver à une solution solide métastable A+B qui, par décomposition spinodale, conduira au nanocomposite. La décomposition spinodale est une technique qui offre une bonne maîtrise de la structure à l’échelle nanométrique. Ce mécanisme de séparation de phase mène à des modulations de structure caractéristiques dont la formation est étroitement liée à la vitesse de refroidissement de l’alliage.⁶⁵ Une autre technique utilise le fait que certains couples de matériaux (A et B) sont solubles en toute proportion dans l’état liquide et peu ou pas dans l’état solide. Si, en outre, le matériau A (majoritaire) possède une température de fusion plus élevée que B, la

phase B précipitera la première lors du refroidissement. En contrôlant soigneusement la vitesse de refroidissement et en ajustant la proportion B/A, on peut contrôler la densité et la taille des précipités et former un nanocomposite (figure 9b). Il y a aussi des classes de matériaux particulières (par exemple, les matériaux dits LAST et leurs dérivés, que nous verrons dans la seconde partie) qui génèrent de manière spontanée des inhomogénéités nanométriques lors de leur synthèse. Il existe alors ponctuellement des fluctuations de composition visibles sous la forme de nanophases ou de nanoinclusions et dont les interfaces sont cohérentes (le paramètre de maille varie de manière continue au passage de l’interface matrice-nanophase) ou semicohérentes avec la matrice. La dernière approche, largement utilisée en thermoélectricité, consiste à disperser des inclusions (isolantes ou conductrices) de taille nanométrique dans une matrice thermoélectrique. A la différence des nanoprecipités cités précédemment, ces inclusions sont préparées séparément et ne présentent en général aucune relation de structure avec la matrice (interface incohérente) sauf si la phase des inclusions est de même nature que celle de la matrice. Pour mélanger les deux types de poudres de granulométrie différente, nanométrique pour la phase secondaire et micrométrique pour la matrice, la technique la plus courante est le mélange mécanique ou, plus rarement, la dispersion en milieu liquide. Comme nous le verrons dans la deuxième partie, le challenge pour cette approche réside dans la dispersion des inclusions dans le matériau. En effet, très souvent les inclusions sont localisées préférentiellement aux joints de grains et peu dans les grains.

Deux voies ont été explorées pour obtenir les nanocomposites de type III, où les grains présentent une morphologie lamellaire ou stratifiée copiant en quelque sorte la structure des super-réseaux à haute performance thermoélectrique. La première approche repose sur la consolidation de poudres A et B anisotropes. Cette technique a été appliquée avec succès sur des poudres de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 préparées par voie hydrothermale puis densifiées à chaud.^{76,77} La structure du matériau obtenue est illustrée à la figure 10a. La deuxième technique pour créer *in situ* cette nanostructuration met à profit à nouveau les transformations de phase se produisant pendant la solidification ou le recuit ou encore les différences de solubilité en fonction de la température. Ces techniques ont été appliquées au système $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$.^{78,79} Elles conduisent à diverses microstructures lamellaires suivant les conditions opératoires comme par exemple des figures de Widmanstätten⁸⁰ hautement orientées (figure 10b).

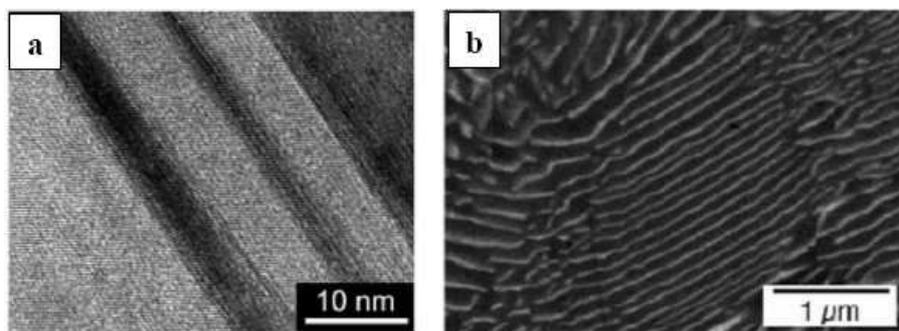


Figure 10 : Microstructure de nanocomposites de type III. (a) Alternance de lamelles de Bi_2Te_3 et de Sb_2Te_3 dont l’épaisseur varie entre 5 et 50 nm ⁷⁶. (b) Figures de Widmanstätten obtenues après décomposition du $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ métastable en PbTe et Sb_2Te_3 ⁸⁰

Enfin, pour synthétiser les nanocomposites de type IV, deux méthodes ont été mises en œuvre pour contrôler au mieux la composition des interfaces. La première technique, appliquée au système $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ dopé au lanthane, consiste à exploiter la réaction péritectique du diagramme de phase ⁸¹ pour faire croître une couche de phase secondaire de quelques centaines de nanomètre aux joints de grains (figure 11a). La voie hydrothermale est le second procédé qui a été utilisé pour Bi_2Te_3 (figure 11b). A la différence du cas précédent, chaque fragment de poudre a ici été enrobé d’une fine couche de sels de métaux alcalins avant l’étape de densification. ⁸²

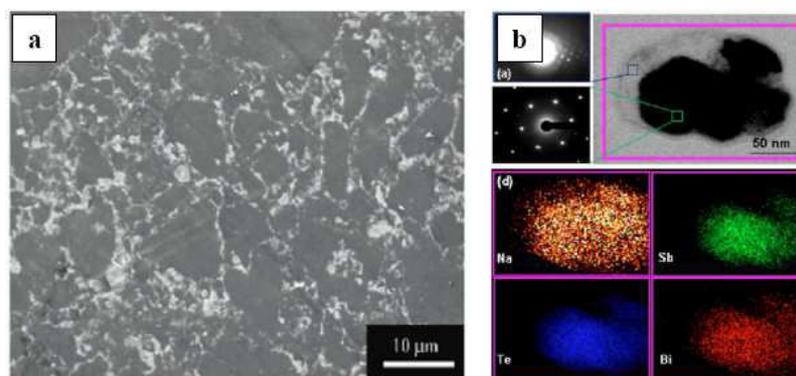


Figure 11 : (a) Microstructure d’un nanocomposite de type IV obtenue dans un système $\text{Mg}_{2-x}\text{La}_x(\text{Si},\text{Sn})$ par réaction péritectique. ⁸¹ Les grains riches en $\text{Mg}_{2-x}\text{La}_x\text{Si}$ sont entourés d’une couche (zones blanches) riche en $\text{Mg}_{2-x}\text{La}_x\text{Sn}$. (b) Grain de $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ entouré par une couche d’alcalin à base de Na ⁸²

Pour l’ensemble des nanomatériaux que nous venons de décrire, les conditions de synthèse jouent un rôle majeur sur les propriétés thermoélectriques et elles doivent être ajustées au mieux pour favoriser l’obtention de forts ZT . Il est cependant important de préciser que cette optimisation est une tâche difficile. En effet, à ce jour, les liens entre la

nanostructure et les propriétés de transport ne sont pas encore clairement établis et aucune règle ne semble pouvoir s’appliquer. En effet, pour un même type de nanostructuration et d’un composé à l’autre, les propriétés de transport ne sont pas toujours affectées de façon identique.

Pour les matériaux massifs nanostructurés à fort potentiel thermoélectrique, il est important de s’assurer de la stabilité en température de leur structure, le matériau devant impérativement garder ses caractéristiques nanométriques s’il est intégré dans un dispositif thermoélectrique. Si la nanostructure est détruite lors de sa mise en service, alors les performances thermoélectriques reviendront à celle du massif « classique » supprimant ainsi tout le bénéfice apporté initialement. Créer un matériau nanostructuré stable thermodynamiquement est donc un véritable challenge car la forme nanostructurée n’est pas, en général, un état d’équilibre stable du matériau. La diffusion et les énergies associées aux interfaces agissent souvent dans un sens qui tend à supprimer les structures nanométriques ou les variations en composition. Tous ces aspects sont encore loin d’être maîtrisés et ils devront faire l’objet des études à venir.

2) Influence de la nanostructure sur les propriétés de transport

La majorité des avancées qui ont été observées dans les matériaux nanostructurés résulte de l’effet bénéfique des interfaces. Les travaux expérimentaux ont montré que les interfaces réduisent significativement la conductivité thermique de réseau. A plusieurs reprises même, les valeurs obtenues ont été plus faibles que celles de l’alliage qui constituent la limite pour un solide cristallin. Les interfaces peuvent aussi, dans certaines conditions, augmenter le pouvoir thermoélectrique. Le pouvoir thermoélectrique dépend des mécanismes de diffusion des porteurs de charges, à travers le temps de relaxation, et de la variation de la densité d’état par rapport à l’énergie au niveau de Fermi. Les interfaces peuvent modifier positivement le premier paramètre par filtrage d’énergie des porteurs de charges^{74,83,84} et le second par effet de taille quantique.³² En général, les interfaces dégradent la mobilité des porteurs de charge et donc augmentent la résistivité électrique. Ainsi, des améliorations en terme de ZT ne sont possibles dans des matériaux nanostructurés qu’à la condition que la diffusion des phonons aux interfaces soit plus importante que celle des électrons. La nature de l’interface (cohérente ou incohérente), sa composition et sa morphologie jouent un rôle sur la diffusion des phonons et des électrons mais le détail des mécanismes d’interaction n’est encore compris que de manière qualitative. Par exemple, l’image physique qui est invoquée pour expliquer les faibles

valeurs de conductivité thermique de réseau (inférieure à celle de l’alliage) est l’influence favorable de la nanostructuration pour diffuser les phonons de moyenne et de grande longueur d’onde qui contribuent au transport thermique dans l’alliage. L’approche fondée sur l’utilisation de l’équation de Boltzmann pour analyser ou prédire les résultats n’est plus suffisante et des outils plus sophistiqués doivent être mis en place pour prendre en compte le caractère ondulatoire des électrons ou des phonons. En effet, de nombreuses longueurs physiques caractéristiques des nanomatériaux massifs sont plus petites que la longueur d’onde de Broglie par exemple.

III-4) Etat de l’art des matériaux nanostructurés

Cette partie propose une revue des résultats de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques de matériaux massifs conventionnels et avancés. Compte-tenu du nombre important de publications dans ce domaine, nous tenterons de résumer pour chaque famille de matériaux l’état de l’art actuel en privilégiant les résultats les plus marquants.

1) Matériaux conventionnels

Historiquement, le lien entre l’obtention de faibles conductivités thermiques de réseau et la présence de motifs nanométriques a été révélé dans des super-réseaux à base de PbTe et de Bi₂Te₃ comme nous l’avons vu dans le paragraphe III-2.1. Stimulés par ces découvertes, des efforts importants ont été déployés par la suite dans ces deux systèmes conventionnels pour développer des matériaux massifs nanostructurés performants.

L’impact positif de la nanostructuration a été souligné à plusieurs reprises dans les alliages à base de tellure de bismuth. Des résultats prometteurs ont été obtenus dans des nanocomposites (type II) de Bi₂Te₃ de type *n* contenant 15 % en masse de nanotubes de Bi₂Te₃ dont le diamètre initial varie entre 30 et 100 nm.⁸⁵ La présence de ces nanotubes a résulté en une chute prononcée de la conductivité thermique de réseau sans dégradation notable des propriétés électriques, conduisant à un *ZT* supérieur à celui du matériau de référence sans nanotubes. D’autre part, la température à laquelle culmine le facteur de mérite adimensionnel s’est déplacée de 320 à 450 K. La valeur atteinte à cette température est égale à l’unité, ce qui constitue, par rapport à l’état de l’art, la meilleure performance pour les types *n*. Des résultats intéressants ont aussi été obtenus avec des nanocomposites (type IV) où des grains de Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_{0,5} ont été enrobés par une fine couche d’alcalin (Na, Rb, K).⁸² Il a été observé, avec le Rb, un gain en *ZT* de 38 % par rapport au massif de référence de type *p*. En

2008, la valeur $ZT \sim 1$, qui est actuellement la limite pour les matériaux massifs utilisés dans les modules commerciaux, est franchie à deux reprises.

La première étude porte sur des nanostructures stratifiées (nanocomposite de type III) de type p où alternent des couches de Bi_2Te_3 et de Sb_2Te_3 .⁷⁶ Une augmentation du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité électrique est notée ainsi qu’une réduction de la conductivité thermique par rapport au matériau référence élaboré de manière conventionnelle conduisant à un facteur de mérite ZT proche de 1,5 à 440 K. Tout aussi spectaculaire sont les résultats rapportés par Poudel *et al.*⁶⁴ sur des nanocomposites de type I obtenus par broyage mécanique et consolidation de poudres de $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$. En effet, ces auteurs ont mesuré des valeurs de ZT similaires ($ZT \sim 1,4$ à 380 K) sur leurs matériaux nanostructurés de type p (figure 7). L’origine de ces bons résultats serait due à l’effet combiné de différents types de structuration. En effet, aux grains nanométriques s’ajoutent des phases plus riches en antimoine et des précipités de Te. Très récemment, grâce à une réduction très prononcée de la conductivité thermique de réseau (figure 12), le seuil $ZT = 1$ a été de nouveau franchi ($ZT = 1,56$ à 300 K) avec la solution solide polycristalline de type p $\text{Bi}_{0,52}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_3$ à grains nanométriques.⁸⁶ Ce résultat, identique à celui rapporté dans les super-réseaux $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, confirme le résultat de Poudel *et al.* (2008) même si la méthode de synthèse est différente puisqu’elle s’appuie sur la densification par SPS de rubans obtenus par trempe sur roue (melt spinning).

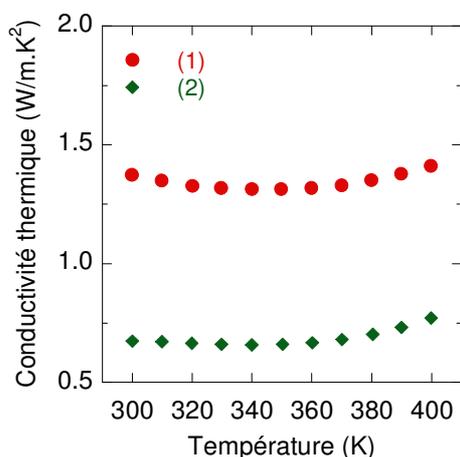


Figure 12 : Dépendance en température de la conductivité thermique de $\text{Bi}_{0,52}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_3$ d’après Xie *et al.*⁸⁶
 (1) matériau commercial préparé par fusion de zone, (2) rubans réalisés par trempe sur roue à partir du matériau commercial puis densifiés par SPS

L’optimisation des propriétés thermoélectriques par la création de motifs de taille nanométrique dans les composés à base de PbTe est également une voie prometteuse.

Plusieurs travaux ont souligné l'impact bénéfique d'inclusions nanométriques (nanocomposites de type II) pour diminuer la conductivité thermique de réseau^{66,74,83,87,88} et dans certains cas pour augmenter le pouvoir thermoélectrique par filtrage des porteurs.^{74,88} Le cas du système PbTe (type *n*) contenant des inclusions de Sb et Pb obtenues par précipitation s'est avéré être particulièrement intéressant (figure 7) puisqu'il a conduit à un facteur $ZT = 1,4$ à 673 K.⁶⁶ La formation de précipités par décomposition spinodale dans les systèmes PbTe-PbS de type *n*⁶⁵ et $(\text{GeTe})_x(\text{PbTe})_{1-x}\text{-SnTe}$ de type *p* a également conduit à une amélioration des propriétés thermoélectriques avec, pour l'un, un facteur $ZT = 1,5$ à 642 K et pour l'autre, $ZT = 1,2$ à 723 K. Ce dernier résultat est remarquable puisque le ZT du PbTe conventionnel n'excède pas 0,7.

De nombreux travaux ont également été réalisés avec la phase $\beta\text{-FeSi}_2$. L'impact d'inclusions d'oxydes tels que ZrO_2 , TiO , SiO_2 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 a été investigué dans le détail.⁸⁹⁻⁹² L'ajout de ces nanoparticules a abouti dans chaque cas à une réduction de la conductivité thermique mais, le plus souvent, elle s'est accompagnée d'une augmentation de la résistivité électrique. Par conséquent, le facteur ZT du composé FeSi_2 n'a pas subi d'amélioration significative. Les conclusions préliminaires obtenues pour les siliciures de manganèse (HMS : Higher Manganese Silicide) sont identiques.⁹³

Enfin, les alliages Si-Ge qui ont été intégrés à la plupart des générateurs thermoélectriques envoyés dans l'espace ont fait aussi, bien évidemment, l'objet de travaux importants. L'influence de la structuration sur les propriétés thermoélectriques du Si-Ge a été initiée en 1991 par Vining *et al.*⁹⁴ avec l'étude d'une matrice $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ présentant une taille de grains réduite ($\sim 1\text{-}100 \mu\text{m}$) puis s'est poursuivie par l'investigation des effets engendrés par des inclusions de SiGe, BN et B_4C ⁹⁵ ou par l'addition de fullerites (C_{60} et C_{70}).⁹⁶ Cependant, malgré une diminution marquée de la conductivité thermique de 20 à 50 %, aucune amélioration notable des propriétés thermoélectriques n'a pu être obtenue, principalement à cause d'une dégradation trop prononcée des propriétés électriques. Ce n'est que très récemment que des progrès significatifs, illustrés par la figure 7, ont été réalisés dans des alliages $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ de type *n* et *p* nanostructurés de type I présentant une taille de grains de 10-50 nm.^{67,68} Dans les deux cas, l'amélioration des propriétés thermoélectriques est attribuée principalement à la réduction de la conductivité thermique de réseau (divisée par un facteur 2 !) sous l'effet du nombre accru d'interfaces composées par les joints de grains. Il est important de noter que des tests en température ont été réalisés sur ces nanomatériaux pour

vérifier leur stabilité. Les résultats préliminaires montrent qu'au bout de sept jours à plus de 1273 K aucune dégradation des propriétés thermoélectriques n'a été détectée.²⁹

2) Nouveaux matériaux thermoélectriques

Parmi les nouvelles classes de matériaux récemment découvertes, les composés dits LAST (acronyme pour Lead, Antimony Silver et Tellurium) ont fait l'objet de travaux intenses.²⁸ Ces matériaux ont pour formulation chimique $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ou $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$ avec $x = 1/(1+m)$ et sont de type n . Le premier matériau massif nanostructuré ayant des performances thermoélectriques remarquables (figure 13) a été découvert dans cette famille, avec le composé $m = 18$, par le groupe de Kanatzidis aux Etats-Unis.⁹⁷ Ce matériau présente une valeur maximale du facteur de mérite ($ZT = 2,2$ à 800 K) surpassant toutes les valeurs connues et possède une très faible conductivité thermique. L'examen haute résolution de la microstructure de ce composé a montré l'existence de phases nanométriques riches en AgSb et semi-cohérentes avec la matrice.^{98,99} L'origine des propriétés thermoélectriques élevées a été attribuée à cette microstructure particulière. En fait, les nano-domaines se forment naturellement au cours de la synthèse (par refroidissement de la phase liquide) et sont donc intrinsèques à ces matériaux. Il en est de même des composés dérivés de type p où Ag est remplacé par Na (matériaux dits SALT- m) ou K (matériaux dits PLAT- m) ou encore de type n lorsque le Pb est substitué par du Sn (matériaux dits LASTT). De nombreux travaux²⁸ ont suivi cette découverte étonnante mais des facteurs ZT supérieurs à 2 n'ont pu être reproduits. Néanmoins, des résultats notables ont été rapportés dans les composés SALT-20 ($ZT = 1,7$ à 650 K)¹⁰⁰, LASTT ($\text{AgPb}_{12}\text{Sn}_4\text{Sb}_{0,4}\text{Te}_{20}$ $ZT = 1,45$ à 620 K)¹⁰¹, PLAT-20 ($ZT = 1,6$ à 750 K)¹⁰² comme l'illustre la figure 13. Des avancées importantes ont aussi été rapportées dans les matériaux de structure skutterudite. Nous reviendrons plus en détail sur ces composés dans le chapitre suivant.

Depuis 2008, des travaux sur des composés nanostructurés à base de Mg_2X ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) sont en cours. L'étude des propriétés thermoélectriques de ces matériaux, initiée dès les années 1960 à l'Institut Ioffe, est revenue d'actualité avec la découverte en 2006 d'un facteur $ZT = 1,1$ ($T \sim 760$ K) dans les solutions solides $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$.¹⁰³ Des travaux théoriques récents suggèrent que l'introduction de nanoparticules de Mg_2Si ou Mg_2Ge dans le système $\text{Mg}_2\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-x-y}$ pourrait doubler leur propriétés thermoélectriques¹⁰⁴ mais, à ce jour, il n'existe encore aucune étude expérimentale sur ce sujet.

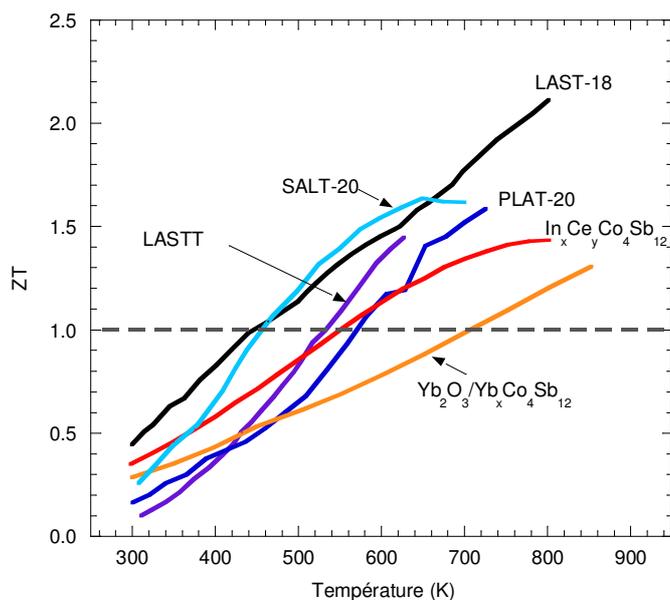


Figure 13 : Dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel de nouveaux matériaux nanostructurés. [LAST-18^{97,102}, SALT-20¹⁰⁰, LASTT¹⁰¹, PLAT-20¹⁰², Yb₂O₃/Yb_xCo₄Sb₁₂¹⁰⁵, Ce_yIn_xCo₄Sb₁₂¹⁰⁶]

Par contre, pour des nanocomposites de type III, un ZT de 0,81 à 810 K a été mesuré dans un composé $Mg_{2-x}La_x(Si,Sn)$ où $x=0,005$.⁸¹ Pour élaborer ce composé, la réaction péritectique et les différences de miscibilité entre $Mg_{2-x}Si$ et Mg_2Sn ont été mises à profit pour couvrir les grains du massif d’une fine couche riche en Mg_2Sn dopée au La. L’effet de la nanostructure dans ce matériau reste néanmoins difficilement indentifiable puisque l’impact majeur sur les propriétés provient du dopage au La.

CONCLUSION

Dans ce chapitre introductif, nous avons posé les bases théoriques indispensables à la compréhension de la thermoélectricité, thématique centrale de ce travail de thèse. Optimiser le facteur de mérite ZT pourrait résumer simplement l’enjeu des recherches menées dans ce domaine mais, nous l’avons vu, ce serait minimiser sévèrement l’ampleur des efforts à fournir pour améliorer les performances des matériaux thermoélectriques. En effet, toute la difficulté réside dans l’interdépendance des trois coefficients qui définissent ce paramètre : une concentration de porteurs élevée permettra d’obtenir une faible résistivité électrique mais aura tendance à diminuer le pouvoir thermoélectrique et à augmenter la conductivité thermique électronique et donc la conductivité thermique totale. Ces dernières décennies, beaucoup

d’efforts ont été fournis aussi bien du point de vue théorique qu’expérimental, pour répondre à cette problématique et aujourd’hui de nombreuses familles de matériaux composent les rangs des thermoélectriques. Parmi-elles, nous avons traité des composés les plus intéressants dans un bref état de l’art. Si les matériaux « dit conventionnels » n’atteignent que très rarement un ZT supérieur à l’unité, des résultats spectaculaires ont été obtenus dans les nouveaux matériaux découverts et leur potentiel demande encore à être exploité. Ces avancées remarquables sont dues entre autre à un apport théorique important et à la mise en place de nouvelles stratégies telles que l’élaboration de structures de basse dimensionnalité ou plus récemment la nanostructuration des massifs. De nombreuses questions restent encore en suspens quant à la compréhension des mécanismes physiques qui sont à l’origine de ces améliorations. Beaucoup d’espoirs sont fondés sur ces matériaux à haute performance pour les intégrer dans des dispositifs thermoélectriques. Cette étape, que l’on espère proche, nécessitera au préalable de contrôler la stabilité thermique de la structure nanométrique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Seebeck, T. J. *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* (1821), 265, 1822.
- [2] Peltier, J. C. *Annales de chimie* (1834), 56, 371.
- [3] Thomson, W. *Mathematical and Physical Papers* (1851), 1, 175.
- [4] Thomson, W. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* (1851), 91.
- [5] De Groot, S. R.; Mazur, P. *Non-equilibrium thermodynamics*; North Holland: Amsterdam, (1962).
- [6] Haase, R. *Thermodynamics of irreversible processes*; Addison-Wesley, (1968).
- [7] Prigogine, I. *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*; Dunod: Paris, (1968).
- [8] Zhara, A.-M.; Matthieu, J.-C. *Techniques de l'ingénieur* (1989), A 228, 25.
- [9] Onsager, L. *Physical Review* (1931), 37, 405.
- [10] Onsager, L. *Physical Review* (1931), 38, 2265.
- [11] Ure, R. W.; Heikes, R. R. *Thermoelectricity : Science and Engineering*; Interscience Publisher, (1961).
- [12] Rowe, D. M. In *CRC Handbook of thermoelectrics*; Rowe, D. M., Ed.; CRC Press, (1995).
- [13] Altenkirch, E. *Physikalische Zeitschrift* (1909), 10, 560.
- [14] Altenkirch, E. *Physikalische Zeitschrift* (1911), 12, 920.
- [15] Ioffe, A. *Semiconductors, Thermoelements and thermoelectric Cooling*; Infosearch: London, (1957).
- [16] Goodman, C. H. L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1958), 6, 305.
- [17] Goldsmid, H. J.; Douglas, R. W. *British Journal of Applied Physics* (1954), 5, 386.
- [18] Slack, G. A. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling. In *CRC Handbook on Thermoelectrics*; Rowe, D. M., Ed.; CRC Press: New York, (1995); pp 407.
- [19] Sofo, J. O.; Mahan, G. D. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1998), 58, 15620.
- [20] Tritt, T. *Thermal conductivity, theory, properties and applications*.

- [21] Goldsmid, H. J. *Introduction to thermoelectricity*, Springer Series in Material Science, Hull, R., Osgood, R. M., Parisi, J. J., Warlimont, H.; Springer, (2009); Vol. 121.
- [22] Lenoir, B.; Scherrer, H.; Caillat, T. An overview of recent developments for BiSb alloys. In *Recent Trends in Thermoelectric Materials*; Tritt, T., Ed.; Academic Press: San Diego, (2001); Vol, 69; pp 101.
- [23] Dauscher, A.; Lenoir, B.; Caillat, T.; Scherrer, H. Thermoelectric materials. In *Recent Research Developments in Materials Science*; Pandalai, S. G., Ed.; Research Signpost, (2002); Vol, 3; pp 181.
- [24] Heremans, J. P.; Jovovic, V.; Toberer, E. S.; Saramat, A.; Kurosaki, K.; Charoenphakdee, A.; Yamanaka, S.; Snyder, G. J. *Science* (2008), 321, 554.
- [25] Snyder, G. J.; Toberer, E. S. *Nature Materials* (2008), 7, 105.
- [26] Minnich, A. J.; Dresselhaus, M. S.; Ren, Z. F.; Chen, G. *Energy and Environmental Science* (2009), 2, 466.
- [27] Medlin, D. L.; Snyder, G. J. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* (2009), 14, 226.
- [28] Kanatzidis, M. G. *Chemistry of Materials* (2010), 22, 648.
- [29] Dresselhaus, M. S. *MRS proceeding* (2009), 1166-N02-01, 1.
- [30] Pichanusakorn, P.; Bandaru, P. *Materials Science and Engineering: R: Reports* (2010), 67, 19.
- [31] Lan, Y.; Minnich, A. J.; Chen, G.; Ren, Z. *Advanced Functional Materials* (2010), 20, 357.
- [32] Hicks, L. D.; Dresselhaus, M. S. *Physical Review B* (1993), 47, 12727.
- [33] Hicks, L. D.; Dresselhaus, M. S. *Physical Review B* (1993), 47, 16631.
- [34] Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Spears, D. L.; Walsh, M. P. *Journal of Electronic Materials* (2000), 29, L1.
- [35] Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; LaForge, B. E. *Science* (2002), 297, 2229.
- [36] Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O'Quinn, B. *NATURE* (2001), 413, 597.
- [37] Hochbaum, A. I.; Chen, R.; Delgado, R. D.; Liang, W.; Garnett, E. C.; Najarian, M.; Majumdar, A.; Yang, P. *Nature* (2008), 451, 163.

- [38] Boukai, A. I.; Bunimovich, Y.; Tahir-Kheli, J.; Yu, J. K.; Goddard Iii, W. A.; Heath, J. R. *Nature* (2008), *451*, 168.
- [39] Christensen, M.; Johnsen, S.; Iversen, B. B. *Dalton Transactions* (2010), *39*, 978.
- [40] Saramat, A.; Svensson, G.; Palmqvist, A. E. C.; Stiewe, C.; Müller, E.; Platzek, D.; Williams, S. G. K.; Rowe, D. M.; Bryan, J. D.; Stucky, G. D. *Journal of Applied Physics* (2006), *99*, 023708.
- [41] Kleinke, H. *Chemistry of Materials* (2010), *22*, 604.
- [42] Nolas, G. S.; Cohn, J. L.; Slack, G. A.; Schujman, S. B. *Applied Physics Letters* (1998), *73*, 178.
- [43] Hohl, H.; Ramirez, A. P.; Goldmann, C.; Ernst, G.; Wölfing, B.; Bucher, E. *Journal of Physics Condensed Matter* (1999), *11*, 1697.
- [44] Uher, C.; Yang, J.; Hu, S.; Morelli, D. T.; Meisner, G. P. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1999), *59*, 8615.
- [45] Shen, Q.; Chen, L.; Goto, T.; Hirai, T.; Yang, J.; Meisner, G. P.; Uher, C. *Applied Physics Letters* (2001), *79*, 4165.
- [46] Shutoh, N.; Sakurada, S. *Journal of Alloys and Compounds* (2005), *389*, 204.
- [47] Caillat, T.; Fleurial, J. P.; Borshchevsky, A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1997), *58*, 1119.
- [48] Toberer, E. S.; May, A. F.; Snyder, G. J. *Chemistry of Materials* (2010), *22*, 624.
- [49] Toberer, E. S.; Cox, C. A.; Brown, S. R.; Ikeda, T.; May, A. F.; Kauzlarich, S. M.; Jeffrey Snyder, G. *Advanced Functional Materials* (2008), *18*, 2795.
- [50] Kauzlarich, S. M.; Brown, S. R.; Jeffrey Snyder, G. *Dalton Transactions* (2007), 2099.
- [51] Brown, S. R.; Kauzlarich, S. M.; Gascoin, F.; Jeffrey Snyder, G. *Chemistry of Materials* (2006), *18*, 1873.
- [52] Cox, C. A.; Toberer, E. S.; Levchenko, A. A.; Brown, S. R.; Snyder, G. J.; Navrotsky, A.; Kauzlarich, S. M. *Chemistry of Materials* (2009), *21*, 1354.
- [53] Terasaki, I.; Sasago, Y.; Uchinokura, K. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1997), *56*, R12685.
- [54] Masset, A. C.; Michel, C.; Maignan, A.; Hervieu, M.; Toulemonde, O.; Studer, F.; Raveau, B.; Hejtmanek, J. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (2000), *62*, 166.
- [55] Funahashi, R.; Matsubara, I.; Sodeoka, S. *Applied Physics Letters* (2000), *76*, 2385.

- [56] Li, S.; Funahashi, R.; Matsubara, I.; Ueno, K.; Yamada, H. *Journal of Materials Chemistry* (1999), 9, 1659.
- [57] Ohtaki, M.; Maeda, E. *Funtai Oyobi Fumatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* (2000), 47, 1159.
- [58] Wang, D.; Chen, L.; Yao, Q.; Li, J. *Solid State Communications* (2004), 129, 615.
- [59] Ohtaki, M.; Tsubota, T.; Eguchi, K.; Arai, H. *Journal of Applied Physics* (1996), 79, 1816.
- [60] Ohtaki, M.; Araki, K.; Yamamoto, K. *Journal of Electronic Materials* (2009), 38, 1234.
- [61] Bérardan, D.; Guilmeau, E.; Maignan, A.; Raveau, B. *Solid State Communications* (2008), 146, 97.
- [62] Chung, D. Y.; Hogan, T.; Brazis, P.; Rocci-Lane, M.; Kannewurf, C.; Bastea, M.; Uher, C.; Kanatzidis, M. G. *Science* (2000), 287, 1024.
- [63] Chung, D. Y.; Hogan, T. P.; Rocci-Lane, M.; Brazis, P.; Ireland, J. R.; Kannewurf, C. R.; Bastea, M.; Uher, C.; Kanatzidis, M. G. *Journal of the American Chemical Society* (2004), 126, 6414.
- [64] 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* (2008), 320, 634.
- [65] Androulakis, J.; Lin, C. H.; Kong, H. J.; Uher, C.; Wu, C. I.; Hogan, T.; Cook, B. A.; Caillat, T.; Paraskevopoulos, K. M.; Kanatzidis, M. G. *Journal of the American Chemical Society* (2007), 129, 9780.
- [66] Sootsman, J. R.; Kong, H.; Uher, C.; D'Angelo, J. J.; Wu, C. I.; Hogan, T. P.; Caillat, T.; Kanatzidis, M. G. *Angewandte Chemie - International Edition* (2008), 47, 8618.
- [67] Wang, X. W.; Lee, H.; Lan, Y. C.; Zhu, G. H.; Joshi, G.; Wang, D. Z.; Yang, J.; Muto, A. J.; Tang, M. Y.; Klatsky, J.; Song, S.; Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Ren, Z. F. *Applied Physics Letters* (2008), 93, 193121.
- [68] Joshi, G.; Lee, H.; Lan, Y.; Wang, X.; Zhu, G.; Wang, D.; Gould, R. W.; Cuff, D. C.; Tang, M. Y.; Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Ren, Z. *Nano Letters* (2008), 8, 4670.
- [69] Munir, Z.; Anselmi-Tamburini, U.; Ohyanagi, M. *Journal of Materials Science* (2006), 41, 763.
- [70] Omori, M. *Materials Science and Engineering A* (2000), 287, 183.
- [71] Guilmeau, E. Dopage et Propriétés thermoélectriques de l'Oxyde d'Indium $\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$, 2009.

- [72] Brochin, F.; Lenoir, B.; Devaux, X.; Martin-Lopez, R.; Scherrer, H. *Journal of Applied Physics* (2000), 88, 3269.
- [73] Lan, Y.; Poudel, B.; Ma, Y.; Wang, D.; Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Ren, Z. *Nano Letters* (2009), 9, 1419.
- [74] Heremans, J. P.; Thrush, C. M.; Morelli, D. T. *Journal of Applied Physics* (2005), 98, 063703.
- [75] Guinier, A. *Nature* (1938), 142, 569.
- [76] Cao, Y. Q.; Zhao, X. B.; Zhu, T. J.; Zhang, X. B.; Tu, J. P. *Applied Physics Letters* (2008), 92, 143106.
- [77] Zhao, X. B.; Ji, X. H.; Zhang, Y. H.; Cao, G. S.; Tu, J. P. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2005), 80, 1567.
- [78] Ikeda, T.; Collins, L. A.; Ravi, V. A.; Gascoin, F. S.; Haile, S. M.; Snyder, G. J. *Chem. Mater.* (2007), 19, 763.
- [79] Ikeda, T.; Toberer, E. S.; Ravi, V. A.; Haile, S. M.; Jeffrey Snyder, G. “Lattice thermal conductivity of self-assembled PbTe-Sb₂Te₃ composites with nanometer lamellae”; Proceedings ICT'07 - 26th International Conference on Thermoelectrics, (2007),1
- [80] Ikeda, T.; Ravi, V. A.; Snyder, G. J. *Acta Materialia* (2009), 57, 666.
- [81] Zhang, Q.; He, J.; Zhao, X. B.; Zhang, S. N.; Zhu, T. J.; Yin, H.; Tritt, T. M. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2008), 41, 185103.
- [82] Ji, X.; He, J.; Su, Z.; Gothard, N.; Tritt, T. M. *Journal of Applied Physics* (2008), 104, 034907.
- [83] Heremans, J. P.; Thrush, C. M.; Morelli, D. T. *Physical Review B* (2004), 70, 115334.
- [84] Faleev, S. V.; Leonard, F. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* (2008), 77, 214304.
- [85] Zhao, X. B.; Ji, X. H.; Zhang, Y. H.; Zhu, T. J.; Tu, J. P.; Zhang, X. B. *Applied Physics Letters* (2005), 86, 062111.
- [86] Xie, W.; Tang, X.; Yan, Y.; Zhang, Q.; Tritt, T. M. *Applied Physics Letters* (2009), 94, 102111.
- [87] Martin, J.; Nolas, G. S.; Zhang, W.; Chen, L. *Applied Physics Letters* (2007), 90, 222112.
- [88] Martin, J.; Wang, L.; Chen, L.; Nolas, G. S. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (2009), 79, 115311.

- [89] Ito, M.; Tada, T.; Hara, S. *Journal of Alloys and Compounds* (2006), 408-412, 363.
- [90] Gelbstein, Y.; Dado, B.; Ben-Yehuda, O.; Sadia, Y.; Dashevsky, Z.; Dariel, M. P. *Chemistry of Materials* (2010), 22, 1054.
- [91] Ito, M.; Tada, T.; Katsuyama, S. *Journal of Alloys and Compounds* (2003), 350, 296.
- [92] Ito, M.; Tanaka, T.; Hara, S. *Journal of Applied Physics* (2004), 95, 6209.
- [93] Zhou, A.; Zhao, X.; Zhu, T.; Cao, Y.; Stiewe, C.; Hassdorf, R.; Mueller, E. *Journal of Electronic Materials* (2009), 38, 1072.
- [94] Vining, C. B.; Laskow, W.; Hanson, J. O.; Van der Beck, R. R.; Gorsuch, P. D. *Journal of Applied Physics* (1991), 69, 4333.
- [95] Scoville, N.; Bajgar, C.; Rolfe, J.; Fleurial, J. P.; Vandersande, J. *Nanostructured Materials* (1995), 5, 207.
- [96] Cook, B. A.; Haringa, J. L.; Loughin, S. *Materials Science and Engineering B* (1996), 41, 280.
- [97] Hsu, K. F.; Loo, S.; Guo, F.; Chen, W.; Dyck, J. S.; Uher, C.; Hogan, T.; Polychroniadis, E. K.; Kanatzidis, M. G. *Science* (2004), 303, 818.
- [98] Quarez, E.; Hsu, K. F.; Pcionek, R.; Frangis, N.; Polychroniadis, E. K.; Kanatzidis, M. G. *Journal of the American Chemical Society* (2005), 127, 9177.
- [99] Wang, H.; Li, J. F.; Nan, C. W.; Zhou, M.; Liu, W.; Zhang, B. P.; Kita, T. *Applied Physics Letters* (2006), 88, 092104.
- [100] Poudeu, P. F. P.; D'Angelo, J.; Downey, A. D.; Short, J. L.; Hogan, T. P.; Kanatzidis, M. G. *Angewandte Chemie - International Edition* (2006), 45, 3835.
- [101] Androulakis, J.; Hsu, K. F.; Pcionek, R.; Kong, H.; Uher, C.; D'Angelo, J. J.; Downey, A.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G. *Advanced Materials* (2006), 18, 1170.
- [102] Poudeu, P. F. P.; Guéguen, A. I.; Wu, C.-I.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G. *Chemistry of Materials* (2010), 22, 1046.
- [103] Zaitsev, V. K.; Fedorov, M. I.; Gurieva, E. A.; Eremin, I. S.; Konstantinov, P. P.; Samunin, A. Y.; Vedernikov, M. V. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* (2006), 74, 045207.
- [104] Wang, S.; Mingo, N. *Applied Physics Letters* (2009), 94, 203109.
- [105] Zhao, X. Y.; Shi, X.; Chen, L. D.; Zhang, W. Q.; Bai, S. Q.; Pei, Y. Z.; Li, X. Y.; Goto, T. *Applied Physics Letters* (2006), 89, 092121.
- [106] Li, H.; Tang, X.; Zhang, Q.; Uher, C. *Applied Physics Letters* (2009), 94, 102114.

Chapitre II

Les skutterudites :

Cristallographie et propriétés de transport

INTRODUCTION.....	47
I) Structure cristalline et liaisons.....	48
I-1) Les skutterudites binaires	48
I-2) Les skutterudites remplies ou partiellement remplies	52
II) Structure électronique et dynamique de réseau des skutterudites.....	56
II-1) Structure électronique	56
II-2) Dynamique de réseau	58
III) Propriétés de transport.....	60
III-1) Les skutterudites binaires.....	60
III-2) Les skutterudites remplies et partiellement remplies	63
III-3) Les skutterudites nanostructurées	66
CONCLUSION.....	68
BIBLIOGRAPHIE.....	71

INTRODUCTION

Les recherches intensives menées de part le monde au cours de ces dernières décennies ont abouti à de fructueuses découvertes aussi bien du point de vue des matériaux que de leurs propriétés et ont contribué massivement au nouvel essor que connaît la thermoélectricité à l'heure actuelle. Parmi les composés les plus prometteurs, les skutterudites occupent une place de choix. En effet, constituée de neuf composés binaires, cette famille offre de multiples possibilités d'optimisation des performances par le biais de solutions solides mais c'est avant tout leur qualité de structure ouverte qui leur confère le principal avantage puisque de nombreuses substitutions et insertions d'éléments sont réalisables¹⁻³. De ce fait, les propriétés électriques peuvent être ajustées en contrôlant judicieusement le niveau de dopage et le transport thermique peut être contrarié par l'effet de « rattling » engendré par l'atome remplisseur.⁴

Dans ce chapitre, nous développerons dans un premier temps l'aspect cristallographique de ces systèmes avec la description de la maille cristalline et des types de liaison qui la compose. La formation de ces liaisons résulte de l'interaction entre les atomes ou plus précisément de l'hybridation des différentes orbitales atomiques. Le continuum d'énergie formé par ces états hybridés se traduit par une succession de bandes. Les courbes de dispersion des électrons sont caractéristiques des propriétés électroniques d'un solide et donnent des informations précieuses quant aux stratégies à suivre pour les améliorer. Nous nous attacherons donc à décrire la structure de bandes des skutterudites en nous focalisant sur les composés binaires et les composés partiellement remplis de type n . Nous aborderons également dans ce paragraphe la dynamique de réseau des skutterudites en soulignant les aspects principaux. La troisième partie de ce chapitre traitera des résultats des propriétés de transport les plus probants obtenus dans les diverses catégories de skutterudites à savoir les composés binaires, remplis et partiellement remplis ainsi que les composés nanostructurés. Le lecteur souhaitant avoir des compléments d'information sur les matériaux skutterudites pourra se référer par exemple aux excellentes revues de Uher^{3,5}, Nolas *et al.*⁶ ainsi qu'à l'ouvrage de Sales.⁷

I) STRUCTURE CRISTALLINE ET LIAISONS

I-1) Les skutterudites binaires

Les skutterudites tiennent leur nom du village minier de Skutterud (Norvège) où elles furent découvertes en 1845 sous la forme du triarséniure de cobalt CoAs_3 . Leur structure cubique centrée fut identifiée bien plus tard par Oftedal ⁸ (1928). Les composés binaires skutterudites sont au nombre de neuf. Leur formule chimique est souvent notée MX_3 où M est un métal de transition (Co, Rh ou Ir) et X est un pnictogène (P, As ou Sb). Ils cristallisent dans le groupe d'espace $\bar{I}m\bar{3}$ (n° 204). La maille élémentaire comporte 32 atomes (8 atomes M en position c et 24 atomes X en position g). Elle se divise en huit sous-réseaux cubiques simples de côté $a/2$ (a étant le paramètre de maille) constitués par les atomes M où, dans six d'entre eux, viennent s'insérer les atomes X sous forme de complexes plans X_4 pratiquement carrés comme le montre la figure 1a. Deux des huit petits cubes restent donc vides donnant lieu à deux cavités ou cages (dont le centre est à la position cristallographique 2a) par maille élémentaire. Notons que la structure skutterudite est à rapprocher de la structure pérovskite cubique ReO_3 , (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$), dans laquelle les complexes O_4 forment un plan carré.

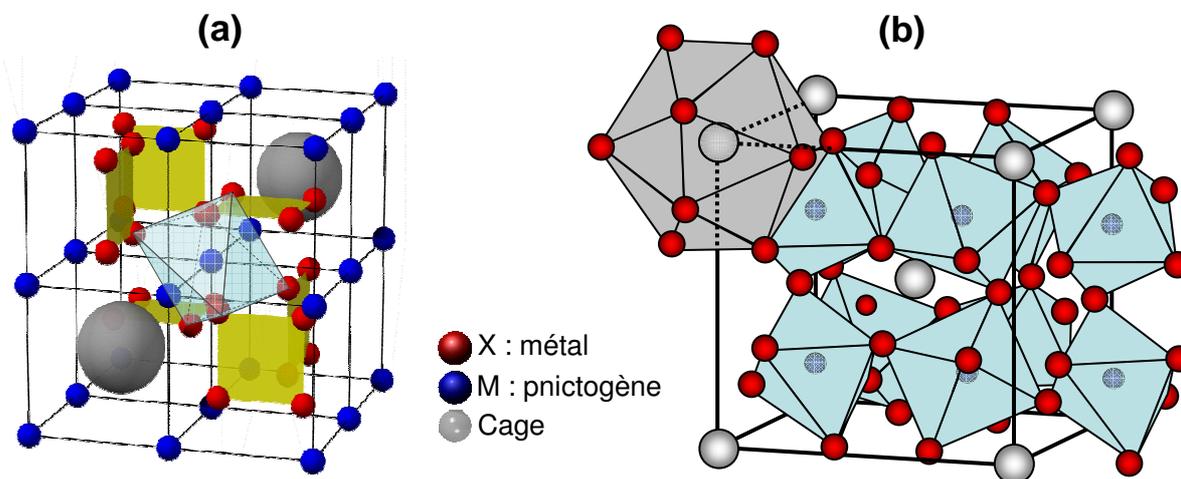


Figure 1 : Structure cristalline d'une skutterudite. (a) Les atomes M forment huit sous réseaux cubiques simples (site 8c) dans lesquels, pour six d'entre eux, viennent s'insérer les atomes X arrangés en plans rectangulaires (site 24g). Les deux cubes restant sont vides et peuvent accueillir des atomes. Les atomes M sont en coordination octaédrique. (b) La maille élémentaire est ici centrée sur une position 2a. Elle met en évidence les polyèdres de coordination ainsi que les sites possibles d'insertion atomique. Les atomes X forment des octaèdres tiltés, liés entre eux par leurs sommets. Les cages sont formées par des icosaèdres

Si l'on considère maintenant l'environnement atomique immédiat des atomes métalliques M , une autre manière de décrire la structure se dessine. En effet, leurs plus proches voisins sont 6 atomes pnictogènes X composant un octaèdre irrégulier. D'un point de vue global, la structure peut donc être visualisée comme un arrangement infini dans les trois directions de l'espace d'octaèdres MX_6 tiltés liés par leurs sommets (Figure 1b). Cette seconde manière de décrire la structure skutterudite permet aussi de mieux discerner les cages icosaédriques constituées par les pnictogènes X . Nous verrons plus tard qu'elles peuvent accueillir des atomes hôtes en leur centre. Ces particularités structurales sont caractéristiques des skutterudites. La maille élémentaire est donc naturellement identifiée par la formule $\square_2 M_8 X_{24}$ ou $2(\square M_4(X_4)_3)$ où \square représente les cavités. Dans la pratique, ce composé est plus communément désigné par une demi-maille élémentaire soit $\square M_4 X_{12}$.

La structure des composés binaires MX_3 peut être construite grâce aux données cristallographiques, soit, lorsque l'origine du réseau direct est centrée sur la position 2a, à partir du paramètre de maille, a , et des paramètres de position réduits y, z qui précisent l'emplacement des sites 24g des atomes X (Figure 2).

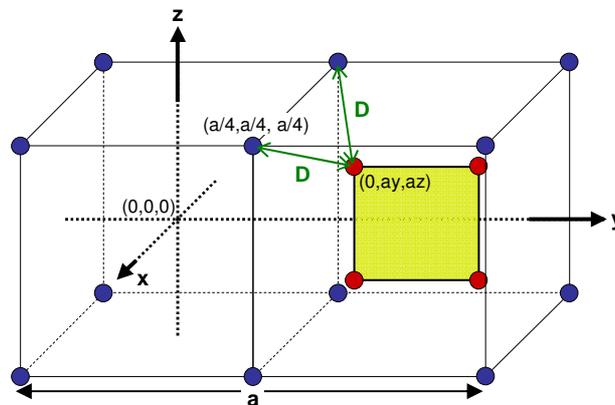


Figure 2 : Schéma précisant les coordonnées atomiques et les distances entre atomes $D_{(M-X)}$, $d_{1(X-X)}$, $d_{2(X-X)}$.

Les atomes métalliques M sont représentés en bleu et les pnictogènes X sont en rouge. Les distances interatomiques $M-X$ et $X-X$ sont courtes et ont un caractère fortement covalent du fait de la différence d'électronégativité réduite entre les atomes. La distance $M-M$ est suffisamment grande pour que le degré de liaison soit faible

Les paramètres de position ainsi que les trois distances interatomiques minimales $D_{(M-X)}$, $d_{1(X-X)}$ et $d_{2(X-X)}$ sont indiqués sur la figure 2. Ces dernières sont définies par : ⁸

$$\begin{aligned}
 D_{(M-X)} &= a \left[\left(\frac{1}{4} \right)^2 + (y - \frac{1}{4})^2 + (z - \frac{1}{4})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
 d_{1(X-X)} &= 2az \\
 d_{2(X-X)} &= a(1 - 2y) \\
 \text{où } & \frac{1}{4} \leq y \leq \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad 0 \leq z \leq \frac{1}{4}
 \end{aligned}
 \tag{II-1}$$

Le tableau 1 rassemble les données cristallographiques ainsi que la densité relative du composé CoSb_3 à température ambiante.

Groupe d'espace	$\bar{Im}\bar{3}$	
Densité	7,64	
Paramètre de maille a (Å)	9,036 d'après Puyet ⁹	
$D_{(M-X)}$ (Å)	2,520	
$d_{1(X-X)}$ (Å)	2,891	
$d_{2(X-X)}$ (Å)	2,982	
Rayon des cages (Å)	1,892	
Atome / Site cristallographique	Position	Coordination
Co : 8 c	$\frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4}$	6 octaédrique
Sb : 24 g (0, y, z)	0 0,335 0,160	4 tétraédrique

Tableau 1 : Caractéristiques cristallographiques du composé binaire CoSb_3

Lorsqu'il identifia la structure skutterudite, Oftedal prédit une configuration en plan carré des atomes pnictogènes X (égalité des distances d_1 et d_2) conduisant à la relation dite d'Oftedal : ⁸

$$2(y + z) = 1 \tag{II-2}$$

En supposant une coordination octaédrique régulière des atomes métalliques M , les paramètres de position y et z doivent en outre vérifier :

$$y(2z - 1) = z - \frac{3}{8} \tag{II-3}$$

La résolution des deux équations précédentes conduit à $y = z = \frac{1}{4}$, condition qui signifierait que la structure bascule de la structure skutterudite à la structure pérovskite ReO_3 de plus haute symétrie décrite plus haut. Or, dans la nature, ce passage n'est jamais observé et pour cause, cette transformation serait bien trop coûteuse en énergie. Rundqvist et Ersson ¹⁰ ont apporté quelques éclaircissements sur ces points. En effet, s'éloigner de la relation d'Oftedal

est défavorable à la formation des liaisons $X-X$ et une distorsion des octaèdres parfaits MX_6 serait clairement néfaste aux liaisons $M-X$. Par contre, y satisfaire strictement imposerait une taille si grande aux plans carrés que les liaisons entre pnictogènes ne seraient possibles que si la distance $M-X$ devenait extrêmement grande elle aussi. Par conséquent, plutôt que de violer une seule des ces deux relations, il est préférable énergétiquement de ne satisfaire à aucune d'entre elles. Le compromis réside alors en une légère distorsion des octaèdres. Les atomes X ainsi déplacés forment alors des plans rectangulaires plutôt que carrés. La figure 3 permet d'apprécier les écarts à la relation d'Oftedal et à la symétrie parfaitement octaédrique pour les composés binaires.

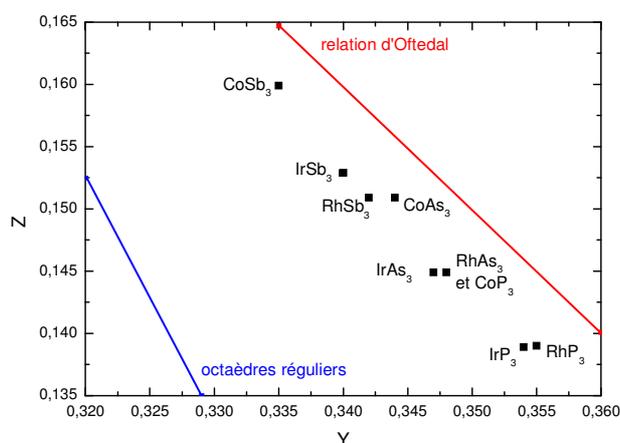


Figure 3 : Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Oftedal (équation II-2) et à la symétrie octaédrique (équation II-3) d'après Uher⁵

De cette structure et du schéma de liaisons établi par Dudkin¹¹ s'expliquent également quelques unes des propriétés physiques des skutterudites. L'anneau de pnictogènes X est considéré se tenir grâce aux liaisons σ formées entre chaque atome pentavalent ($ns^2 np^3$). Deux de ses électrons de valence contribuent à la liaison avec les plus proches voisins pnictogènes ($X-X$) et les 3 autres se lient aux atomes métalliques les plus proches ($M-X$). Nous l'avons vu précédemment, chaque atome M est octacoordiné avec les atomes pnictogènes. Ces derniers participent donc pour $3 \times 1/2 \times 6 = 9$ électrons au complexe octaédrique MX_6 (chaque atome X participe à deux octaèdres d'où le facteur $1/2$). Cela correspond précisément au nombre d'électrons de valence engagé par l'atome métallique M ($3d^7 4s^2$) pour aboutir à la configuration électronique du gaz rare à 18 électrons, laquelle est à l'origine des comportements diamagnétiques (absence de spins non appariés) et semi-conducteurs de ces composés binaires. Du point de vue du métal M , celui-ci contribue pour $1/2 \times 6 = 3$ électrons pour former les liaisons avec les six voisins pnictogènes. Il en résulte une hybridation

orbitale octaédrique d^2sp^3 caractéristique des liaisons $M-X$. L'appariement des six électrons non liés de l'atome M s'opère pour adopter la configuration bas spin d^6 et lui confère un état d'oxydation +3. De ce fait, le complexe $\square M_4X_{12}$ compte au total 72 électrons de valence.

Pour compléter les explications et notamment démontrer les raisons du diamagnétisme, il aurait été intéressant de pouvoir étudier les composés des familles $Fe(Ru,Os)P(As,Sb)_3$ ou $Ni(Pd,Pt)P(As,Sb)_3$ qui possèdent, respectivement, un électron en moins et un électron supplémentaire. Cependant, tous sont métastables et n'ont jamais pu être synthétisés. Néanmoins, il est possible de remplacer de manière partielle des atomes de la colonne du cobalt par des atomes de la colonne du fer ou du nickel. La structure skutterudite autorise ce type de substitution partielle sous condition que l'élément rapporté soit capable de former des liaisons identiques à celles de l'atome remplacé et que son rayon covalent soit peu différent.

I-2) Les skutterudites remplies ou partiellement remplies

Dans la partie précédente, les propriétés cristallographiques des skutterudites binaires ont été présentées et il est bien évident qu'avec leur structure ouverte, ces matériaux invitent à remplir leurs cages d'éléments de différentes natures et à en prospector les effets.

La synthèse de la première skutterudite remplie, $LaFe_4P_{12}$, réalisée en 1977 par Jeitschko et Brown¹² et a été suivie par l'élaboration d'un très grand nombre de composés appartenant aux familles des arséniures et des antimoniures. Les skutterudites remplies ont pour formule générale $R^{4+}[T_4X_{12}]^{4-}$ où R est un ion remplisseur électropositif. Il est important de différencier le complexe neutre M_4X_{12} introduit plus tôt de $[T_4X_{12}]^{4-}$ qui, lui, est chargé et constitue la base des skutterudites remplies. Les métaux M de la colonne IX sont remplacés par ceux du groupe VIII tels que $T = Fe, Ru$ et Os . Alors qu'aucune skutterudite binaire ne se forme avec ces métaux du fait d'un déséquilibre de charge évident, l'ion remplisseur R joue le rôle de balance électronique et neutralise la structure en fournissant les électrons manquants. Le nombre total de 72 électrons de valence (VEC pour Valence Electron Count) est donc conservé, de même que les propriétés semi-conductrices et diamagnétiques. En réalité, seul un petit nombre d'éléments remplisseurs sont tétravalents. On peut citer l'uranium et le thorium dans la famille des actinides et le cérium dans les composés ternaires $CeFe_4P_{12}$ et $CeFe_4As_{12}$. Le Ce est par contre trivalent dans $CeFe_4Sb_{12}$, ce qui lui confère un caractère métallique et non plus semi-conducteur comme c'était le cas pour les composés précédents. La plupart des terres rares sont trivalentes, mais certaines, comme l'ytterbium^{13,14}, ont une valence intermédiaire.

Quant à l'euporium, il est généralement divalent ¹⁵ pareillement aux alcalino-terreux qui constituent d'autres atomes « hôtes ». Selon la nature de l'ion remplisseur (terre rare ou alcalino-terreux), la maille subit des variations de taille. La figure 4 illustre cet effet pour les skutterudites de type RFe_4Sb_{12} . Il semblerait que le paramètre de maille soit plus grand pour les atomes remplisseurs à caractère divalent (alcalino-terreux, Yb et Eu).

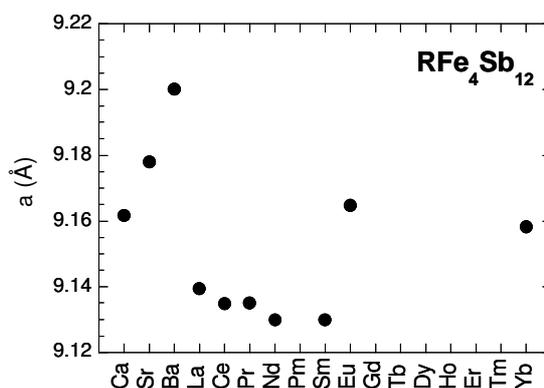


Figure 4 : Evolution du paramètre de maille de la skutterudite RFe_4Sb_{12} en fonction de la nature de l'élément remplisseur d'après Dilley *et al.* ¹⁴

Le VEC pour les skutterudites complètement remplies avec des ions de valence inférieure à 4+ sera plus petit que 72. De telles skutterudites se comporteront alors comme des métaux paramagnétiques. Il est clair que du point de vue de la conversion d'énergie, cette situation n'est pas souhaitable car les métaux possèdent un faible pouvoir thermoélectrique. Pour forcer le composé à rester dans une configuration semi-conductrice (VEC = 72), les ions remplisseurs de valence inférieure à 4 doivent être compensés électriquement par un apport de charges. Cette compensation de charge peut être opérée soit sur les sites du pnictogène (par substitution avec des éléments du groupe IV tels que Ge ou Sn) soit sur le site du métal T . Ces deux approches ont été très largement exploitées et ont conduit non seulement à étendre la gamme des composés skutterudites remplis, mais ont aussi résulté en une profusion de propriétés physiques fascinantes à basse température.^{9,16} Bien qu'une substitution sur le site du pnictogène conduise à une réduction spectaculaire de la conductivité thermique de réseau, elle a aussi un effet néfaste sur la mobilité des porteurs.¹⁷ Par conséquent, il est plus probable d'obtenir un bon matériau thermoélectrique si la compensation de charge est faite sur le site du métal T . L'axe qui a été de loin le plus exploré est la substitution du fer par le cobalt dans les composés tels que $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ ¹⁸, $La_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ ² et $Yb_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ ¹⁶, systèmes ayant conduit à des composés de type p présentant des facteurs ZT parmi les plus élevés pour

$T \approx 800 - 900 \text{ K}$ ($ZT \sim 1$). Une substitution progressive des atomes de fer par du cobalt devrait faire évoluer le caractère du matériau initialement métallique vers celui d'un semi-conducteur. Des arguments simples suggèrent que cette transition devrait apparaître pour $x = 1$, c'est-à-dire quand le cobalt occupe $\frac{1}{4}$ des sites du fer, et lorsque toutes les cages sont remplies avec des ions trivalents. Malheureusement, cette approche simple ne concorde pas avec la réalité. En effet, alors que le remplissage complet ($y = 1$) est possible quand $x = 0$, celui-ci diminue quand la quantité de cobalt augmente c'est-à-dire que le matériau n'admet plus qu'un remplissage partiel. Pour $x = 4$ (soit $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ pur), le taux de cérium n'excède pas 10% comme le montre la figure 5. Dans le cas du lanthane, cette limite de remplissage est de 23%. Des contraintes similaires sur les taux de remplissage s'appliquent également aux skutterudites à base d'arsenic et de phosphore. Les solides ainsi formés sont nommés « skutterudites partiellement remplies ». Le tableau 2 rassemble les taux de remplissage maximum obtenus dans des composés partiellement remplis de type $\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ constituant de loin les matériaux skutterudites de type n les plus intéressants pour des applications thermoélectriques comme nous le verrons dans la partie suivante.

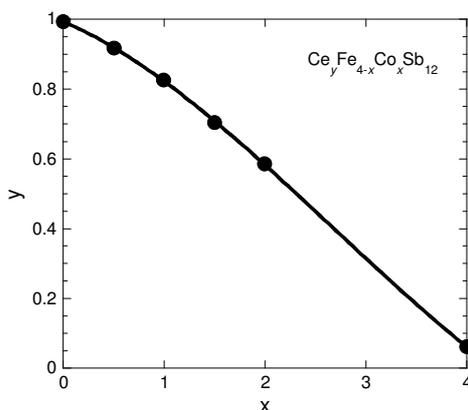


Figure 5 : Dépendance du taux de remplissage y de Ce en fonction de la teneur x en Co dans le composé $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$. On note que la quantité de cérium pouvant être introduite dans la structure est une fonction décroissante de la quantité de cobalt, d'après réf ¹⁹

Elément remplisseur R	Ce ²⁰	Nd	Ca ⁹	In ²¹ Tl ²²	La ²³	Yb	Sr ²⁴ Sn ²⁵	Eu ¹⁵ Ba ²⁶	K ²⁷
Taux de remplissage maximal	0,10	0,13 ²⁸ 0,06 ²⁹	0,20	0,22	0,23	0,44 ³⁰ 0,25 ³¹	0,40	0,44	0,45

Tableau 2 : Eléments et leur taux de remplissage maximal dans les skutterudites $\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

La question de la limite de solubilité dans les composés $R_xCo_4Sb_{12}$ a fait l'objet de nombreuses études. En 2002, Chen a tenté de corréliser cette limite au rayon ionique de l'atome remplisseur, à son degré d'oxydation et au rayon de la cage.³² Plus récemment, Shi *et al.* ont proposé une approche théorique basée sur la minimisation de l'énergie de formation de la skutterudite partiellement remplie d'une part, et des phases secondaires potentielles d'autre part pour prédire le taux maximal de remplissage, x_{max} .³³ Cette approche a depuis été appliquée à de nombreux éléments incluant les terres rares^{33,34}, les alcalino-terreux³³ ou les métaux alcalins^{35,36}. La figure 6 dresse un bilan des taux maximum de remplissage prédits en fonction de leurs rayons ioniques et de leurs degrés d'oxydation pour une skutterudite de type $R_xCo_4Sb_{12}$. L'estimation de x_{max} par calculs ab-initio se révèle être en bon accord avec l'expérience si l'on compare les résultats de la figure 6 aux données du tableau 2.

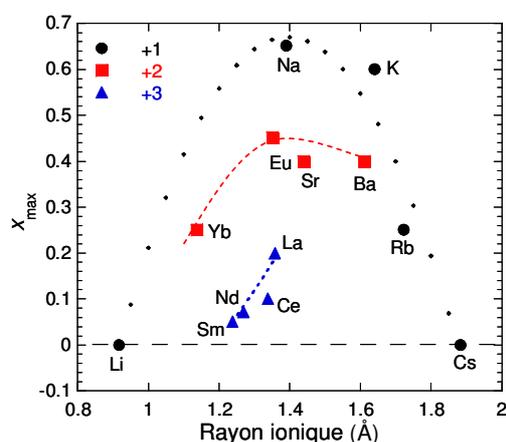


Figure 6 : Relation entre le rayon ionique et l'état de charge de différents atomes remplisseurs et le taux de remplissage maximal (x_{max}) pour $R_xCo_4Sb_{12}$, d'après réf³⁷. Les courbes en pointillées servent de guide pour les yeux

Depuis quelques années, de nombreux travaux s'orientent vers des remplissages doubles voire triples pour tenter de diminuer davantage la conductivité thermique de réseau. Remplir partiellement les cages par des atomes de différentes natures et donc de fréquence propre différente est en effet une piste intéressante car elle permet de diffuser davantage les phonons. De plus, les propriétés électriques peuvent être aussi optimisées du fait d'un contrôle plus fin de la densité de porteurs de charge. Plusieurs résultats relatifs aux composés $A_xB_yCo_4Sb_{12}$ de type n confirment que le double remplissage est une méthode efficace pour améliorer les propriétés thermoélectriques comme nous le verrons dans la partie suivante. Pour orienter le choix des couples (A, B) vers les combinaisons les plus judicieuses et corréliser les fractions x et y dans les skutterudites $A_xB_yCo_4Sb_{12}$, des calculs ab initio ont été réalisés sur plus de vingt

couples à partir des éléments TR = (La, Ce, Eu), AT = (Ba, Sr) et A = (Na, K).³⁷⁻³⁹ Ces calculs suggèrent que pour les combinaisons (AT, AT), (A, A) et (AT, A), la teneur x de l'atome A diminue linéairement lorsque la teneur y de l'élément B augmente. De plus, la teneur totale ($x + y$) se situe entre les deux limites de solubilité (x_{\max} et y_{\max}) des éléments A et B. Les auteurs notent cependant que certains couples dont (Na, Eu) peuvent violer cette dernière règle en ayant une teneur totale excédant celles de Na et Eu. Toujours selon ces calculs, les combinaisons (TR, TR) et (TR, AT) seraient moins intéressantes.

II) STRUCTURE ELECTRONIQUE ET DYNAMIQUE DE RESEAU DES SKUTTERUDITES

II-1) Structure électronique

La structure de bande des skutterudites binaires est complexe du fait que 32 atomes composent sa maille élémentaire. Néanmoins, des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité permettent de calculer les structures électroniques et de révéler des informations intéressantes pour le transport électrique.⁴⁰⁻⁴² Les premiers calculs ab-initio réalisés sur les composés skutterudites binaires ont été conduits par Singh et Pickett⁴⁰ avec une méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave). Ils ont montré que les composés IrSb₃, CoSb₃ et CoAs₃ présentent un pseudo-gap bien défini dans les courbes de densité d'états totale de l'ordre de 0,5 - 1 eV. Ce pseudo-gap serait dû essentiellement à une forte hybridation entre les états d du cobalt et les états p de l'antimoine. Les courbes de dispersion du CoSb₃ présentées sur la figure 7, permettent de visualiser la présence de plusieurs pseudo-gaps indirects et d'un gap direct au centre de la zone de Brillouin (Γ). Un résultat important de ces calculs est la présence d'une bande unique qui traverse le gap et vient toucher (ou presque dans le cas de CoSb₃) le bas de la bande de conduction. Puisque cette bande est seule, la contribution à la densité d'états totale est négligeable et il est ainsi difficile de la détecter via des mesures optiques. Ainsi, ces calculs suggèrent que les composés binaires sont des semi-conducteurs à très faible gap (50 meV pour CoSb₃) ou à gap nul (pour IrSb₃ et CoAs₃). Si cette bande de valence unique possède une relation de dispersion parabolique dans le composé à base d'arsenic, elle présente une dispersion quasi-linéaire dans les composés à base d'antimoine. Par contre, les mesures des propriétés de transport semblent être très sensibles à sa présence, et particulièrement dans le cas des échantillons dopés p . La nature non-

parabolique de cette bande donne ainsi lieu à une dépendance inhabituelle du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique en fonction de la concentration de porteurs ⁴³, rendant le facteur de puissance moins dépendant du dopage par rapport aux semi-conducteurs à dispersion parabolique comme l'ont montré Uher *et al.* ³ dans le CoSb_3 .

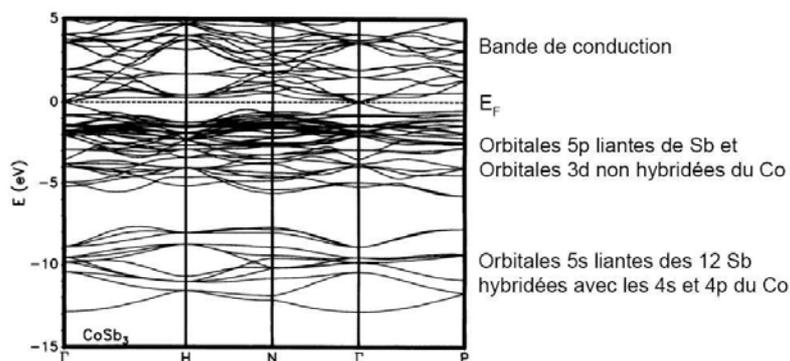


Figure 7 : Courbes de dispersion du composé CoSb_3 (d'après Singh et Pickett ⁴⁰). Les sommets des bandes de conduction et de valence se situent au point Γ de la zone de Brillouin. Ces états proviennent principalement de l'hybridation des états p de l'antimoine et des états d du cobalt

Plutôt que de considérer la structure de bande des composés skutterudites comme inhabituelle, Sofo et Mahan ⁴⁴ ont montré, à partir de calculs de type FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) que le composé CoSb_3 est en fait un semi-conducteur à faible gap direct et que les bandes voisines du niveau de Fermi pouvaient être parfaitement décrites par le modèle de Kane. D'autre part, la valeur du gap en elle-même dépend fortement du choix des paramètres structuraux, notamment des paramètres de position (y et z) de l'antimoine. Par exemple, le gap vaut 0,22 eV lorsque l'on prend en compte les paramètres qui minimisent l'énergie totale. Par contre, lorsque l'on considère les paramètres expérimentaux (qui diffèrent seulement de 1% des précédents), on obtient 50 meV, c'est-à-dire la même valeur que Singh et Pickett. A partir du modèle de Kane, Sofo et Mahan ont estimé que la masse effective des trous dans le haut de la bande de valence est de l'ordre de 0,07 m_0 (m_0 est la masse de l'électron libre). Pour la bande de conduction, la masse effective est plus élevée en raison de la présence d'électrons lourds dont la masse effective est estimée à 0,35 m_0 . Cette différence de masse effective entre les trous et les électrons du composé CoSb_3 a également été soulignée par Wojciechowski *et al.* ⁴⁵

Des études de structure électronique ont également été réalisées sur des skutterudites remplies et partiellement remplies. ^{30,46-50} Les calculs ab initio montrent que l'insertion

d'atomes ne modifie pas la nature semi-conductrice du composé. Par contre, puisque les niveaux atomiques de l'élément introduit interviennent dans l'hybridation des états de valence ou de conduction, ceux-ci perturbent le schéma de bandes des composés binaires en modifiant sensiblement les courbures des bandes au niveau de Fermi (et ainsi les masses effectives) et les densités d'états. Par ailleurs, alors que les extrema des bandes de conduction et de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ) dans CoSb_3 , la présence d'éléments hôtes a tendance à les déplacer du point Γ conférant ainsi aux skutterudites remplies la possibilité d'être des semi-conducteurs multi-vallées. Il s'est avéré que la présence d'états 4f des terres rares influence fortement le transport des porteurs de charge à cause d'une augmentation de la masse effective qui tend à réduire la mobilité des porteurs de charge.⁵ La diminution de la mobilité est aussi observée pour d'autres éléments hôtes (Ba, Sr, Ca, Nd, In,...), ce qui a pour conséquence de dégrader les propriétés électriques.^{49,51,52} Ces observations suggèrent que les skutterudites ne peuvent pas être rigoureusement catégorisées comme matériaux PGEC puisque les propriétés électroniques ne reflètent pas un milieu cristallin presque parfait insensible à la présence des atomes hôtes.

II-2) Dynamique de réseau

La conductivité thermique est également un paramètre clé pour juger du potentiel thermoélectrique d'un matériau. Il est donc primordial de bien comprendre les propriétés vibrationnelles des skutterudites. Même si le CoSb_3 possède une maille complexe laissant augurer d'une faible conductivité thermique, ses liaisons fortement covalentes conduisent malheureusement à une valeur de κ plutôt élevée ($\kappa \approx 10 \text{ W/m.K}$ à 300 K). Singh *et al.*⁵³ ont calculé la densité d'états des phonons du binaire CoSb_3 (figure 8). Elle est constituée par les modes acoustiques des atomes d'antimoine ($< 50 \text{ cm}^{-1}$), par une prédominance des modes optiques et acoustiques de Sb entre 50 et 175 cm^{-1} puis, au dessus du gap, en majorité par les modes de vibration du cobalt. D'un point de vue du transport thermique, c'est la densité d'états pondérée par la vitesse de propagation des ondes et le temps de relaxation qui joue un rôle (*cf.* Chapitre V). Dans ce contexte, la contribution dominante à la conductivité thermique provient principalement des vibrations des atomes d'antimoine de caractère acoustique avec une petite participation des modes optiques.⁵³

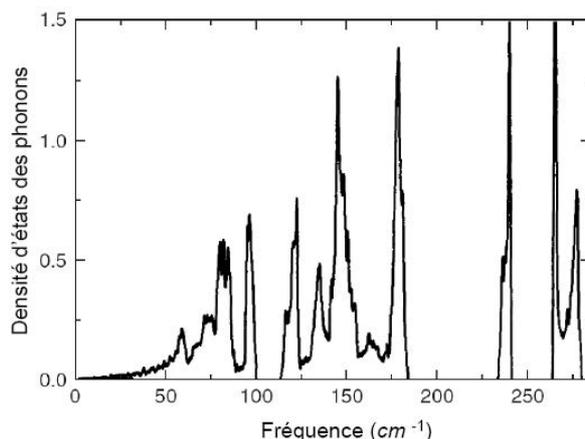


Figure 8 : Densité d'états des phonons d'après Singh *et al.* ⁵³

Intéressons nous à présent à l'influence des ions remplisseurs sur le spectre de vibration des skutterudites. Il est important de répéter que c'est l'effet majeur et que c'est pour cette raison que les skutterudites sont si intéressantes pour la thermoélectricité. La réduction de la conductivité thermique lors du remplissage des cages est si forte qu'elle contrebalance la dégradation des propriétés électriques. Ainsi, le facteur ZT est très largement augmenté. L'image physique essentielle qui a été proposée pour l'atome hôte est celle d'un atome faiblement lié à ses proches voisins et ayant une grande amplitude de vibration (« rattling »). Il se comporterait ainsi comme un oscillateur indépendant et incohérent (oscillateur d'Einstein ayant un mode localisé). Alors que ce mode de vibration localisé ne transporte pas de chaleur, il interagirait fortement avec les phonons du réseau transportant l'énergie et c'est cette interaction qui serait responsable de la diminution de la conductivité thermique de réseau. Plusieurs évidences expérimentales plaident en faveur de ce scénario incluant des mesures de spectres de réflectance ⁵⁴ ou de diffraction de neutrons ^{55,56} qui suggèrent un faible couplage des atomes hôtes avec les atomes proches voisins. Singh *et al.* ⁵³ ont calculé théoriquement le spectre des phonons de composés remplis $(\text{Ce,La})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ et ont obtenu des fréquences d'Einstein de 69 cm^{-1} et 74 cm^{-1} pour Ce et La, respectivement. Ces fréquences tombent dans la gamme de vibration des atomes d'antimoine qui participent majoritairement au transport de la chaleur. Bien qu'il soit difficile de détecter les fréquences caractéristiques des atomes hôtes par des moyens optiques, des évidences directes de leur existence ont été rapportées à partir de mesures de diffusion de neutrons inélastiques ⁵⁷ et de mesures de chaleur spécifique à basses températures. ⁵⁸ Si l'interaction résonnante des modes normaux avec le mode localisé des atomes hôtes semblait être une hypothèse raisonnable et bien vérifiée par l'expérience jusque là, de récentes études fines de spectroscopie de neutrons inélastiques couplées à des

calculs *ab initio* sur des composés $(\text{Ce, La})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ⁵⁹ et $\text{MFe}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba, Yb}$)⁶⁰ la remettent en cause. Ces études rejettent le concept de « rattling » et donc l'interaction résonnante et considère que les atomes hôtes sont couplés aux atomes environnants de manière harmonique et vibrent de façon cohérente. Ainsi, plutôt que de considérer le matériau comme un verre de phonons, le matériau serait considéré ici comme un cristal de phonons sans phénomènes dissipatifs. Le débat n'est certainement pas clos et d'autres études devraient venir alimenter la discussion. En particulier, il serait intéressant d'étudier la dynamique de réseau des skutterudites partiellement remplies.

III) PROPRIETES DE TRANSPORT

III-1) Les skutterudites binaires

Les propriétés de transport électroniques des skutterudites binaires ont été étudiées initialement par Dudkin et Abrikosov en Union Soviétique en 1956.⁶¹ Ces études étaient centrées sur les propriétés électriques du CoSb_3 polycristallin. Une énergie de gap de 0,5 eV a été déduite de la dépendance exponentielle de la résistivité électrique avec la température. Cette valeur se révélera par ailleurs être assez proche du pseudo-gap indirect estimé quarante années plus tard par les calculs de structure de bande décrits plus haut. Les travaux sur le binaire CoSb_3 ont été ensuite étendus à l'étude de substitutions sur les sites du cobalt (par des atomes de Cu, Zr, Al, Ti, Fe et Ni) et de l'antimoine (par des atomes de Si, Ge, Sn, Pb, Bi, Se, Te) par les mêmes auteurs.¹¹ De ces études, des informations intéressantes ont pu être déduites sur les possibilités ou non de substitution, sur les limites de solubilité et sur les propriétés électriques. D'autres travaux sur les composés binaires ont été décrits par la suite dans la littérature : citons par exemple les travaux de Pleass et Heyding⁶² sur les arséniures, ceux de Kliche et Bauhofer⁶³ sur des antimoniures de rhodium ou ceux de Ackermann et Wold⁶⁴ sur des monocristaux de phosphures, d'arséniures et d'antimoniures de cobalt.

Du point de vue de la thermoélectricité, les skutterudites binaires ont commencé à prendre de l'intérêt au début des années 1990 quand il a été démontré qu'elles pouvaient présenter un facteur de puissance élevé à 300 K (de l'ordre de $30 \mu\text{W} / \text{cm.K}^2$) à la fois pour les types *n* et *p*.⁴³ Deux raisons physiques contribuent à ces fortes valeurs. Premièrement, les mobilités des porteurs de charge dans les skutterudites binaires sont élevées que ce soit dans

les échantillons polycristallins ($> 500 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 300 K) mais surtout dans les monocristaux ($> 1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 300 K). Certaines de ces valeurs excèdent de près de deux ordres de grandeur la mobilité du semi-conducteur GaAs pour des densités de porteurs comparables comme cela est illustré à la figure 9. En général, pour une densité de porteurs donnée, la mobilité des trous est d'un ordre de grandeur supérieure à celle des électrons, conséquence de la différence de masse effective. La pureté de l'échantillon et la taille des grains sont aussi à prendre en compte puisque la mobilité des porteurs peut être limitée soit par la diffusion des phonons acoustiques soit par des impuretés. De nombreux modèles relatifs au transport des porteurs ont été mentionnés dans la littérature.^{43,65-68}

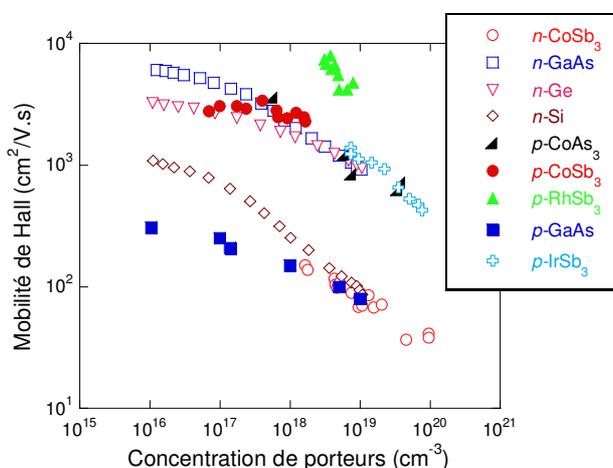


Figure 9 : Mobilité des électrons et des trous en fonction de la concentration des porteurs de charge à température ambiante dans les skutterudites binaires et les semi-conducteurs conventionnels, d'après Fleurial *et al.*¹⁸

La seconde raison qui contribue au facteur de puissance élevé des skutterudites binaires est la présence de pouvoirs thermoélectriques importants autant pour le type n que pour le type p . Des valeurs de l'ordre 300 à $500 \mu\text{V}/\text{K}$ en valeur absolue sont atteintes à 300 K pour des échantillons purs et, même pour des densités de porteurs de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} , le coefficient Seebeck est supérieur en valeur absolue à $100 \mu\text{V}/\text{K}$ comme l'illustre la figure 10 dans le cas du CoSb_3 .

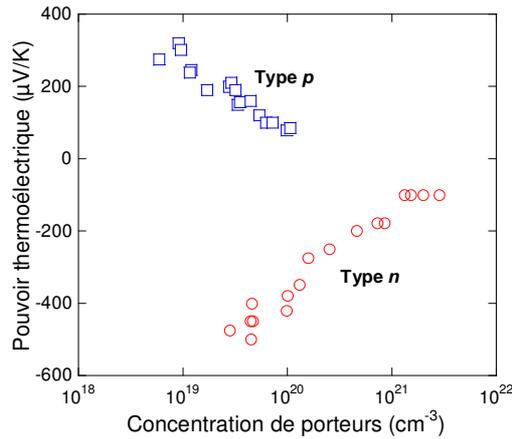


Figure 10 : Variation du pouvoir thermoélectrique à 300 K en fonction de la concentration de porteurs pour des composés CoSb_3 de type n et p , d'après Caillat *et al.* ⁴³

Malheureusement, un facteur de puissance élevé ne suffit pas pour que le matériau soit intéressant du point de vue thermoélectrique, sa conductivité thermique doit aussi être faible. Bien que la structure cristalline soit complexe, la conductivité thermique à température ambiante, essentiellement de réseau, reste élevée dans les skutterudites binaires (pour le CoSb_3 , $\kappa \approx 10 \text{ W/m.K}$ à 300 K) en raison du fort caractère covalent des liaisons atomiques si bien que le facteur ZT n'avoisine que 0,08 à 570 K (Figure 11). Excepté peut-être pour les matériaux de type n fortement dopés ¹⁸, les composés skutterudites binaires sont peu performants. De nombreux efforts ont alors été déployés pour réduire la conductivité thermique, notamment en tirant parti de la structure cristalline ouverte.

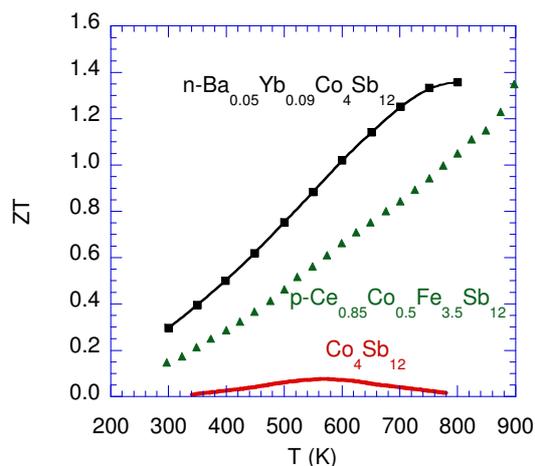


Figure 11 : Evolution en température du facteur de mérite du composé binaire CoSb_3 et des matériaux partiellement remplis de type n et p . On peut noter l'influence positive du remplissage partiel sur le facteur ZT

III-2) Les skutterudites remplies et partiellement remplies

L'insertion d'ions dans les cages de la structure cristalline des skutterudites binaires a un effet drastique sur les propriétés de transport de celles-ci. C'est grâce à l'impact bénéfique de l'insertion que les skutterudites ont généré autant d'enthousiasme dans la communauté thermoélectrique et que cette classe de matériaux a émergé comme étant l'une des plus prometteuses pour la conversion d'énergie à température modérée.

La première étude mettant en évidence une forte diminution de la conductivité thermique de réseau est à mettre à l'actif de Morelli *et al.* sur la skutterudite remplie $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ ($\kappa \sim 1,5 \text{ W/m.K}$ à 300 K).²⁰ La forte baisse de la composante de réseau a été expliquée par une interférence forte des phonons avec les modes de vibration localisés des atomes remplisseurs qui peuvent être considérés comme des oscillateurs d'Einstein ayant une amplitude de vibration, ou des facteurs d'agitation thermique (ADP), élevée. Suivant ce raisonnement, plus l'amplitude de vibration est élevée, plus on s'attend à ce que la conductivité thermique de réseau soit atténuée. C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement, comme le montre la figure 12. Des valeurs aussi faibles que $1,5 \text{ W/m.K}$ ont été obtenues dans plusieurs composés à base d'antimoine à 300 K mais elles demeurent toutefois plus élevées que le minimum théorique de $0,4 \text{ W/m.K}$ prévu par Slack.⁶⁹

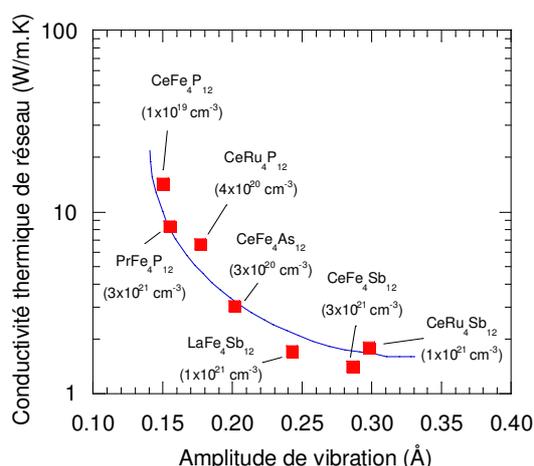


Figure 12 : Conductivité thermique de réseau à 300 K en fonction de l'amplitude de vibration pour différentes skutterudites remplies, d'après Uher³. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations de porteurs

Comme nous l'avons souligné auparavant, les skutterudites remplies ne sont pas intéressantes d'un point de vue thermoélectrique puisqu'elles présentent en général un

caractère métallique. Ce problème peut être contourné grâce à la compensation de charge qui permet de transiter vers l'état semi-conducteur tout en conservant les bénéfices de l'insertion. Les composés les plus étudiés dans cette optique ont été $\text{Ce}_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$ ⁷⁰, $\text{La}_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$ ² et $(\text{Yb,Ce})_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$.¹⁶ Dans ces trois systèmes, la conductivité thermique est fortement réduite même pour de faibles valeurs de x . La présence du fer est, elle aussi, favorable à la diminution de la conductivité thermique de réseau. En effet, il n'occupe les sites que de façon incomplète et, de cette manière, il introduit du désordre supplémentaire propice à une diffusion accrue des phonons. D'autre part, ces matériaux présentent un caractère n ou p selon le taux de cobalt y qui fixe le taux d'atome remplisseur x comme cela est illustré en figure 13 dans le cas de $\text{Ce}_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$.¹⁹ Il existe donc une interdépendance complexe entre le taux de remplissage et la compensation de charge qui gouverne les propriétés de transport des skutterudites $\text{R}_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$. Même si la mobilité des trous se trouve dégradée dans ces matériaux, l'impact bénéfique du remplissage résulte en des ZT supérieurs à ceux des composés binaires. Au voisinage de $y \approx 1$, c'est-à-dire dans le régime de conduction de type p , ces composés possèdent des valeurs de ZT supérieures à l'unité pour $T > 800 \text{ K}$ (Figure 11).⁴¹

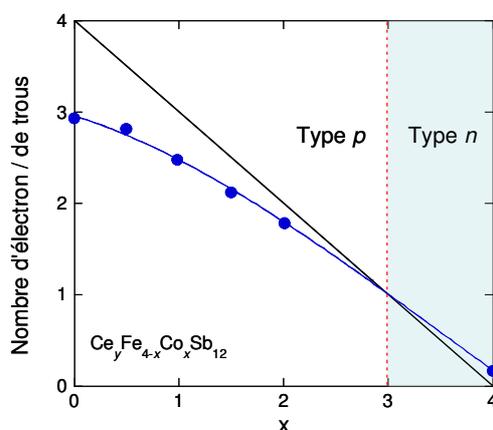


Figure 13 : Représentation du nombre de trous (trait plein noir) disponibles par unité de formule $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ et du nombre d'électrons disponibles pouvant remplir ces trous (points bleus) en fonction de x . Les courbes se croisent pour $x \sim 3$, limite au-delà de laquelle les solides deviennent de type n d'après Chen *et al.*¹⁹

En ce qui concerne les skutterudites de type n , il est plus intéressant de partir du composé CoSb_3 pur et de remplir (mais remplissage partiel uniquement) les cavités de la structure pour former des matériaux de type $\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ plutôt que de s'intéresser au domaine n des composés contenant du fer. En effet, les ions remplisseurs donnent leur électron à la structure ce qui conduit simultanément à l'obtention de semi-conducteurs de type n et à de faibles

conductivités thermiques. Ces idées ont tout d'abord été appliquées aux composés $Ce_xCo_4Sb_{12}$ ²⁰, mais en raison d'une faible limite de solubilité ($x \sim 0,1$), il n'a pas été possible d'excéder des $ZT > 0,6$. Des recherches intensives ont ensuite été engagées pour identifier de nouveaux éléments « hôtes » et de nombreux remplissages ont été testés que ce soit avec les terres rares (La, Ce, Nd, Eu, Yb)^{2,19,20,23,71-75}, les alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba)^{24,26,76,77} ou d'autres atomes (Y, Sn, Tl, Ge, In et K)^{21,22,27,35,72,78}. Parmi les éléments les plus intéressants, on peut citer le baryum⁷⁶, l'ytterbium⁷², l'indium²¹ et l'euprium⁷³ pour lesquels $ZT \approx 1$ à 800 K.

Il est possible de moduler davantage les propriétés de transport des composés de type n $R_xCo_4Sb_{12}$ en jouant sur des substitutions soit sur le site du cobalt, soit sur le site de l'antimoine. Ces substitutions peuvent engendrer des améliorations spectaculaires comme dans le cas des composés $Ca_xCo_4Sb_{12}$ substitués au nickel. Pour ces solides, il a été montré que l'addition d'une quantité minime de nickel augmente de plus de 100 % le facteur de puissance grâce à une augmentation de la mobilité des porteurs de charge.⁴⁹ Comme la conductivité thermique reste pratiquement inchangée en présence de Ni, le facteur ZT est augmenté et atteint l'unité pour $T = 800$ K. L'addition de nickel s'est montrée également bénéfique dans les composés $Ba_xCo_4Sb_{12}$.⁷⁹

Outre les substitutions, le double remplissage est également une voie prometteuse pour diminuer la conductivité thermique et augmenter le facteur ZT . Si l'on accepte le concept de « rattling », chaque atome hôte aura sa propre fréquence d'Einstein reflétant sa masse, sa taille et l'intensité du couplage avec les atomes formant la cage. Si les atomes insérés ont des fréquences caractéristiques bien différenciées, ils pourront alors diffuser une plus grande gamme du large spectre des phonons qui conduisent la chaleur. C'est l'essence même de l'approche du remplissage multiple. Plusieurs études ont montré que le double remplissage était effectivement une voie prometteuse pour augmenter le facteur ZT des composés, à la fois pour le type p et le type n , en révélant des valeurs du facteur de mérite supérieures à celles de leurs homologues simplement remplis. Parmi les résultats les plus marquants, on peut citer les travaux de Rogl *et al.*⁸⁰ sur un système $Ca_yBa_zCo_xNi_{1-x}Sb_{12}$ pour lequel $ZT \sim 1,2$ à 775 K a été obtenu. Des ZT proches de 1,3 à 850 K ont aussi été mesurés pour des skutterudites $Sr_xYb_yCo_4Sb_{12}$ ⁸¹ et $Ba_{0,14}In_{0,23}Co_4Sb_{11,84}$ ⁸² et même $ZT = 1,36$ à 800 K avec un composé de $Ba_xYb_yCo_4Sb_{12}$ ⁸³ (cf. Figure 11). Les mêmes auteurs ont également tenté, non plus un double, mais un triple remplissage, ($Ba_xYb_yEu_zCo_4Sb_{12}$) qui a montré des performances similaires (ZT de 1,34 à 800 K).⁸⁴ Plus élevé encore, $ZT = 1,43$ a été relevé pour un composé $In_xCe_yCo_4Sb_{12}$

contenant des nanophases de InSb.⁸⁵ Concernant les types *p*, il est également à noter le résultat obtenu très récemment par Tang *et al.*⁸⁶ sur une skutterudite doublement remplie au calcium et au cérium ($\text{Ca}_{0,18}\text{Ce}_{0,12}\text{Fe}_{1,45}\text{Co}_{2,55}\text{Sb}_{12}$), $ZT = 1,2$ à 750 K .

L'augmentation incessante du facteur de mérite souligne l'effort porté par la communauté pour comprendre les mécanismes de transport et optimiser en conséquence les procédés expérimentaux. Depuis peu, de nouvelles techniques d'élaboration ont vu le jour, offrant encore davantage de liberté au niveau de la synthèse des solides et par conséquent élargissant la palette d'affinement des propriétés. Par exemple, il est désormais possible de contrôler la taille de grains à une échelle nanométrique et d'impacter directement la conductivité thermique de réseau. Cette méthode fait partie d'une nouvelle approche développée depuis quelques années : la nanostructuration des matériaux.

III-3) Les skutterudites nanostructurées

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la nanostructuration s'applique déjà à de nombreuses catégories de matériaux, conventionnels ou non. Les skutterudites n'ont pas échappé à la règle puisque plusieurs travaux ont porté sur des composés partiellement remplis mais aussi sur le binaire CoSb_3 . Bien qu'il ne soit pas optimisé, le CoSb_3 constitue en effet un matériau modèle pour tester les effets de la nanostructuration notamment sur le transport de la chaleur (Figure 14).

La réduction de la conductivité thermique a été soulignée à plusieurs reprises pour des matériaux à matrice de CoSb_3 contenant des inclusions de différentes natures (suivant la nomenclature du chapitre précédent, il s'agit de nanocomposites de type II) : FeSi_2 ⁸⁷, C_{60} ⁸⁸, CoSb_3 ^{89,90} ou ZrO_2 ⁹¹, conduisant à une amélioration des propriétés thermoélectriques. Une réduction systématique de la conductivité thermique de réseau a été aussi observée dans CoSb_3 préparé selon le type I lorsque la taille de grains passe de 1900 à 140 nm .⁹² A 300 K , la valeur s'élève à $1,5\text{ W/m.K}$ pour le matériau possédant les grains les plus petits alors qu'elle est d'un ordre de grandeur plus élevée dans le monocristal. Une valeur similaire de la conductivité thermique a également été mise en évidence dans une matrice de CoSb_3 composée de grains de taille variant entre $150\text{-}250\text{ nm}$ résultant en un $ZT \sim 0,5\text{-}0,6$ à $T \sim 600\text{-}725\text{ K}$.⁹⁰ Pour apprécier ces résultats, il est important de rappeler que le matériau non structuré préparé de façon conventionnelle présente un $ZT < 0,1$ (*cf.* Figure 11) dans cette gamme de température. L'effet des grains nanométriques sur la conductivité thermique est donc

indéniable. Cependant, la question de la stabilité de cette structure à haute température se pose. En 2007, Ji *et al.* ont apporté des éléments de réponse en montrant qu'après un recuit de plusieurs heures à 850 K la conductivité thermique du composite CoSb₃(nano)/CoSb₃(micro) présentait une valeur comparable à celle du massif de référence.⁹³

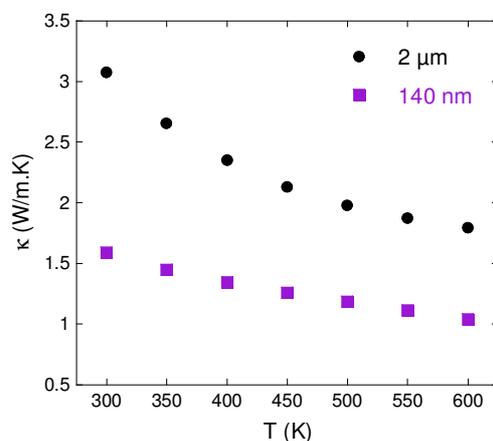


Figure 14 : Dépendance en température de la conductivité thermique du CoSb₃ en fonction de la taille des grains de la matrice. Une nette diminution de κ_l est obtenue lorsque les grains sont nanométriques, d'après Toprak *et al.*⁹²

Des progrès ont aussi été enregistrés dans les skutterudites partiellement remplies de type *p* et *n* dont les propriétés thermoélectriques excèdent très largement celles du CoSb₃. Des précipités de Fe_{0,34}Co_{0,66}Sb_{1,99} ont, par exemple, été synthétisés *in situ* dans une matrice Ce_{0,29}Fe_{1,40}Co_{2,60}Sb_{11,24} par compression uniaxiale.⁷⁵ D'une taille de 5 à 20 nm, ces nanophases ont conduit non seulement à une réduction de la conductivité thermique mais aussi à un gain de 51 % du facteur de puissance à 300 K pour cette skutterudite de type *p*. L'effet favorable de la nanostructuration a également été mis en évidence sur des nanocomposites de type IV où la surface des grains de La_{0,9}CoFe₃Sb₁₂ (type *p*) a été recouverte d'une couche de CoSb₃.⁹⁴

Des améliorations ont aussi été observées dans des nanocomposites (type II) de type *n* Yb₂O₃/Yb_xCo₄Sb₁₂⁹⁵ et InSb/Ce_yIn_xCo₄Sb₁₂⁸⁵ dont les nanoprecipités ont été formés *in situ*. Dans les deux cas, la combinaison des atomes hôtes (Yb pour l'un et (In, Ce) pour l'autre) et des inclusions (Yb₂O₃ et InSb) situées principalement aux joints de grains réduisent de façon remarquable la conductivité thermique et améliorent les performances thermoélectriques ($ZT = 1,3$ à 850 K pour Yb₂O₃/Yb_xCo₄Sb₁₂ et $ZT = 1,43$ à 800 K pour Ce_yIn_xCo₄Sb₁₂). Des résultats intéressants ont aussi été obtenus dans des composés Yb_{0,2}Co₄Sb_{12,3} préparés à partir d'une nouvelle technique combinant la synthèse de rubans obtenus par trempe sur roue, suivi

d'un compactage par frittage flash (SPS en anglais pour acronyme de Spark Plasma Sintering). Le facteur ZT de ces matériaux de type n s'élève à 1,3 à 800 K grâce à l'obtention de très faibles conductivités thermiques.⁹⁶ La réduction est de 45 % à 300 K et 25 % à 800 K par rapport au composé référence aux grains micrométriques. L'antimoine présent en léger excès permet en parallèle d'améliorer les propriétés électriques avec un gain de 20 % du facteur de puissance à 775 K.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons tenté de présenter les notions de base sur les propriétés structurales, électroniques et de transport des skutterudites, essentielles à la compréhension de ce travail de thèse. Pour résumer, ces matériaux à cage possèdent une chimie extrêmement riche rendant multiples les possibilités de moduler le transport électrique et thermique (insertion d'atomes, substitution, solutions solides...). Une telle diversité de composition a permis, d'une part, d'obtenir des composés de type n et p présentant des performances thermoélectriques très intéressantes pour des applications en génération d'électricité, surpassant celles des alliages conventionnels à base de SiGe. D'autre part, cela a permis d'entretenir l'engouement de la communauté thermoélectrique pour ces matériaux en réaffirmant sans cesse leur potentiel à travers des performances toujours plus élevées. De nombreux efforts ont été portés aussi bien au niveau théorique qu'expérimental pour développer des modèles permettant de comprendre les mécanismes qui gouvernent les propriétés électriques et thermiques. De nouvelles voies de synthèse commencent également à être explorées pour fabriquer de nouvelles microstructures (grains nanométriques, nanophases...) favorables à l'obtention de matériaux plus performants. Les bons résultats obtenus dans cette voie présagent de l'avenir prometteur de la nanostructuration. Bien évidemment, avant que ces matériaux ne soient qualifiés pour des applications terrestres ou spatiales, il faudra s'assurer de leur stabilité physico-chimique en température et, pour certains, quelques études abondent déjà dans ce sens.

L'étude des effets de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques constituera le point central de ce travail de thèse et nous axerons plus particulièrement nos recherches sur les composites de type II à savoir une matrice skutterudite contenant des nanoparticules de différentes natures. Bien évidemment, si le but premier vise l'optimisation des performances de ces matériaux, nous souhaitons aussi contribuer à améliorer la compréhension des divers

mécanismes responsables des propriétés. Aussi, avons nous choisi de réaliser deux types de composites, l'un à base de CoSb_3 pour constituer les points de référence de notre analyse et l'autre à base de $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, une matrice aux propriétés davantage optimisées par le remplissage partiel à l'indium, candidat prometteur comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Sales, B. C.; Mandrus, D.; Chakoumakos, B. C.; Keppens, V.; Thompson, J. R. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1997), 56, 15081.
- [2] Sales, B. C.; Mandrus, D.; Williams, R. K. *Science* (1996), 272, 1325.
- [3] Uher, C. Chap Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics. In *Semiconductors and Semimetals : Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*; Tritt, T., Ed.; Academic Press: New York, (2001); Vol, 69; pp 139.
- [4] Slack, G. A.; Tsoukala, V. G. *Journal of Applied Physics* (1994), 76, 1665.
- [5] Uher, C. Chap Skutterudite-Based Thermoelectrics. In *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano*; CRC Taylor & Francis ed.; Ed: Rowe, D. M.: New York, (2005); pp 34.
- [6] Nolas, G. S.; Morelli, D. T.; Tritt, T. M. *Skutterudites: a phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications*, (1999); Vol. 29.
- [7] Sales, B. C. Chap 211: Filled Skutterudites. In *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*; Gschneidner, K. A. J., Bünzli, J.-C. C., Pecharsky, V., Eds.; North Holland: New York, (2003); Vol, 33; pp 1.
- [8] Oftedal, I. *Zeitschrift für Kristallographie* (1928), A66.
- [9] Puyet, M.; Lenoir, B.; Dauscher, A.; Weisbecker, P.; Clarke, S. J. *Journal of Solid State Chemistry* (2004), 177, 2138.
- [10] Rundqvist, S.; Ersson, N. O. *Ark. Kemi* (1968), 30, 103.
- [11] Dudkin, L. D.; Abrikosov, N. K. *Sov. Phys. Solid State* (1959), 1, 126.
- [12] Jeitschko, W.; Braun, D. *Acta Crystallographica Section B* (1977), 33, 3401.
- [13] Anno, H. Proceedings of the 20th International Conference on Thermoelectrics, (2001),61
- [14] Dilley, N. R.; Freeman, E. J.; Bauer, E. D.; Maple, M. B. *Physical Review B* (1998), 58, 6287.
- [15] Berger, S. Proceedings of the 20th International Conference on Thermoelectrics, (2001),77
- [16] Bérardan, D. Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM_4Sb_{12} : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité., Thèse de l'Université de Paris XII Val de Marne, (2004).

- [17] Dilley, N. R.; Bauer, E. D.; Maple, M. B.; Sales, B. C. *Journal of Applied Physics* (2000), 88, 1948.
- [18] Fleurial, J.; Caillat, T.; Borshevsky, A. “Skutterudites: an update”; Proceedings of the 16th International Conference on Thermoelectrics, (1997),1
- [19] Chen, B.; Xu, J. H.; Uher, C.; Morelli, D. T.; Meisner, G. P.; Fleurial, J. P.; Caillat, T.; Borshevsky, A. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1997), 55, 1476.
- [20] Morelli, D. T.; Meisner, G. P.; Chen, B.; Hu, S.; Uher, C. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1997), 56, 7376.
- [21] He, T.; Chen, J.; Rosenfeld, H. D.; Subramanian, M. A. *Chemistry of Materials* (2006), 18, 759.
- [22] Sales, B. C.; Chakoumakos, B. C.; Mandrus, D. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (2000), 61, 2475.
- [23] Nolas, G. S.; Cohn, J. L.; Slack, G. A. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1998), 58, 164.
- [24] Zhao, X. Y.; Shi, X.; Chen, L. D.; Zhang, W. Q.; Zhang, W. B.; Pei, Y. Z. *Journal of Applied Physics* (2006), 99, 3711.
- [25] Takizawa, H.; Miura, K.; Ito, M.; Suzuki, T.; Endo, T. *Journal of Alloys and Compounds* (1999), 282, 79.
- [26] Chen, L. D.; Kawahara, T.; Tang, X. F.; Goto, T.; Hirai, T.; Dyck, J. S.; Chen, W.; Uher, C. *Journal of Applied Physics* (2001), 90, 1864.
- [27] Pei, Y. Z.; Chen, L. D.; Zhang, W.; Shi, X.; Bai, S. Q.; Zhao, X. Y.; Mei, Z. G.; Li, X. Y. *Applied Physics Letters* (2006), 89, 11071.
- [28] Kuznetsov, V. L.; Kuznetsova, L. A.; Rowe, D. M. *Journal of Physics Condensed Matter* (2003), 15, 5035.
- [29] Da Ros, V. Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type $R_xCo_{4-x}Ni_ySb_{12}$ (R=Nd,Yb et In), Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).
- [30] Anno, H.; Ashida, K.; Matsubara, K.; Nolas, G. S.; Akai, K.; Matsuura, M.; Nagao, J. “Electronic structure and thermoelectric properties of Ytterbium-filled skutterudites”; Material Research Society - Conference Proceedings, (2002),691,49
- [31] 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. *Physical Review B* (2000), 61, 4608.

- [32] Chen, L. “Recent advances in filled skutterudite systems”; Proceedings ICT'02. 21th International Conference on Thermoelectrics, (2002),42
- [33] Shi, X.; Zhang, W.; Chen, L. D.; Yang, J. *Physical Review Letters* (2005), 95, 185503.
- [34] Mei, Z. G.; Zhang, W.; Chen, L. D.; Yang, J. *Physical Review B* (2006), 74, 153202.
- [35] Zhang, W.; Shi, X.; Mei, Z. G.; Xu, Y.; Chen, L. D.; Yang, J.; Meisner, G. P. *Applied Physics Letters* (2006), 89, 112105.
- [36] Mei, Z. G.; Yang, J.; Pei, Y. Z.; Zhang, W.; Chen, L. D.; Yang, J. *Physical Review B* (2008), 77, 045202.
- [37] Xi, L.; Yang, J.; Lu, C.; Mei, Z.; Zhang, W.; Chen, L. *Chemistry of Materials* (2010), 22, 2384.
- [38] Yang, J.; Zhang, W.; Bai, S. Q.; Mei, Z.; Chen, L. D. *Applied Physics Letters* (2007), 90, 192111.
- [39] Xi, L.; Yang, J.; Zhang, W.; Chen, L. *Journal of the American Chemical Society* (2009), 131, 5560.
- [40] Singh, D. J.; Pickett, W. E. *Physical Review B* (1994), 50, 11235.
- [41] Feldman, J. L.; Singh, D. J. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1996), 53, 6273.
- [42] Puyet, M.; Dauscher, A.; Lenoir, B.; Bellouard, C.; Stiewe, C.; Müller, E.; Hejtmanek, J.; Tobola, J. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (2007), 75, 245110.
- [43] Caillat, T.; Borshchevsky, A.; Fleurial, J. P. *Journal of Applied Physics* (1996), 80, 4442.
- [44] Sofo, J. O.; Mahan, G. D. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1998), 58, 15620.
- [45] Wojciechowski, K. T.; Toboła, J.; Leszczyński, J. *Journal of Alloys and Compounds* (2003), 361, 19.
- [46] Nordström, L.; Singh, D. J. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1996), 53, 1103.
- [47] Singh, D. J.; Mazin, I. I. *Physical Review B* (1997), 56, R1650.
- [48] Lu, P.-X.; Shen, Z.-G.; Hu, X. *Physica B: Condensed Matter* (2010), 405, 1740.
- [49] Puyet, M.; Lenoir, B.; Dauscher, A.; Pécheur, P.; Bellouard, C.; Tobola, J.; Hejtmanek, J. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (2006), 73, 035126.

- [50] Chaput, L. Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2006).
- [51] Puyet, M. Développement de nouveaux matériaux thermoélectriques avancés de structure skutterudite, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2004).
- [52] Puyet, M.; Candolfi, C.; Chaput, L.; Da Ros, V.; Dauscher, A.; Lenoir, B.; Hejtmanek, J. *Journal of Physics Condensed Matter* (2006), *18*, 11301.
- [53] Singh, D. J.; Mazin, I. I.; Feldman, J. L.; Fornari, M. *Materials Research Society Symposium - Proceedings* (1999), *545*, 3.
- [54] Dordevic, S. V.; Dilley, N. R.; Bauer, E. D.; Basov, D. N.; Maple, M. B.; Degiorgi, L. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1999), *60*, 11321.
- [55] Sales, B. C.; Chakoumakos, B. C.; Mandrus, D.; Sharp, J. W. *Journal of Solid State Chemistry* (1999), *146*, 528.
- [56] Wang, Y.; Xu, X.; Yang, J. *Physical Review Letters* (2009), *102*, 175508.
- [57] Mandrus, D.; Sales, B. C.; Keppens, V.; Chakoumakos, B. C.; Dai, P.; Boatner, L. A.; Williams, R. K.; Thompson, J. R.; Darling, T. W.; Migliori, A.; Maple, M. B.; Gajewski, D. A.; Freeman, E. J. "Filled skutterudites antimonides: Validation of the ECPG approach to new thermoelectric materials"; Materials Research Society Symposium Proceedings, (1997), 970302
- [58] Keppens, V.; Mandrus, D.; Sales, B. C.; Chakoumakos, B. C.; Dai, P.; Coldea, R.; Maple, M. B.; Gajewski, D. A.; Freeman, E. J.; Bennington, S. *NATURE* (1998), *395*, 876.
- [59] Koza, M. M.; Johnson, M. R.; Viennois, R.; Mutka, H.; Girard, L.; Ravot, D. *Nat Mater* (2008), *7*, 805.
- [60] Koza, M. M.; Capogna, L.; Leithe-Jasper, A.; Rosner, H.; Schnelle, W.; Mutka, H.; Johnson, M. R.; Ritter, C.; Grin, Y. *Physical Review B* (2010), *81*, 174302.
- [61] Dudkin, L. D.; Abrikosov, N. K. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii (Journal of Inorganic Chemistry, URSS)* (1956), *1*, 169.
- [62] Pleass, C. M.; Heyding, R. D. *Canadian Journal of Chemistry* (1962), *40*, 590.
- [63] Kliche, G.; Bauhofer, W. *Materials Research Bulletin* (1987), *22*, 551.
- [64] Ackermann, J.; Wold, A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1977), *38*, 1013.
- [65] Mandrus, D.; Migliori, A.; Darling, T. W.; Hundley, M. F.; Peterson, E. J.; Thompson, J. D. *Physical Review B* (1995), *52*, 4926.
- [66] Arushanov, E.; Fess, K.; Kaefer, W.; Kloc, C.; Bucher, E. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1997), *56*, 1911.

- [67] Anno, H.; Hatada, K.; Shimizu, H.; Matsubara, K.; Notohara, Y.; Sakakibara, T.; Tashiro, H.; Motoya, K. *Journal of Applied Physics* (1998), 83, 5270.
- [68] Dyck, J. S.; Chen, W.; Yang, J.; Meisner, G. P.; Uher, C. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (2002), 65, 1152041.
- [69] Slack, G. A. Chap The thermal conductivity of non metallic crystals. In *Solid State Physics*; Seitz, F., Turnbull, D., Ehrenreich, H., Eds.; Academic Press: New York, (1979); Vol, 34; pp 1.
- [70] Fleurial, J. P.; Borshevsky, A.; Caillat, T.; Morelli, D. T.; Meisner, G. P. “High figure of merit in Ce-filled skutterudites”; Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics, (1996),91
- [71] Meisner, G. P.; Morelli, D. T.; Hu, S.; Yang, J.; Uher, C. *Physical Review Letters* (1998), 80, 3551.
- [72] Nolas, G. S.; Kaeser, M.; Littleton Iv, R. T.; Tritt, T. M. *Applied Physics Letters* (2000), 77, 1855.
- [73] Lambertson Jr, G. A.; Bhattacharya, S.; Littleton Iv, R. T.; Kaeser, M. A.; Tedstrom, R. H.; Tritt, T. M.; Yang, J.; Nolas, G. S. *Applied Physics Letters* (2002), 80, 598.
- [74] Yang, J.; Morelli, D. T.; Meisner, G. P.; Chen, W.; Dyck, J. S.; Uher, C. *Physical Review B* (2003), 67, 165207.
- [75] Zhai, P. C.; Zhao, W. Y.; Li, Y.; Liu, L. S.; Tang, X. F.; Zhang, Q. J.; Niino, M. *Applied Physics Letters* (2006), 89, 052111.
- [76] Dyck, J. S.; Chen, W.; Uher, C.; Chen, L.; Tang, X.; Hirai, T. *Journal of Applied Physics* (2002), 91, 3698.
- [77] Puyet, M.; Dauscher, A.; Lenoir, B.; Dehmas, M.; Stiewe, C.; Müller, E.; Hejtmanek, J. *Journal of Applied Physics* (2005), 97, 083712.
- [78] Tang, X.; Zhang, Q.; Chen, L.; Goto, T.; Hirai, T. *Journal of Applied Physics* (2005), 97, 093712.
- [79] Tang, X. F.; Chen, L. D.; Wang, J.; Zhang, Q. J.; Goto, T.; Hirai, T. *Journal of Alloys and Compounds* (2005), 394, 259.
- [80] Rogl, G.; Grytsiv, A.; Bauer, E.; Rogl, P.; Zehetbauer, M. *Intermetallics* (2010), 18, 394.
- [81] Bai, S. Q.; Huang, X. Y.; Chen, L. D.; Zhang, W.; Zhao, X. Y.; Zhou, Y. F. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* (2010), 100, 1109.
- [82] Zhao, W.; Wei, P.; Zhang, Q.; Dong, C.; Liu, L.; Tang, X. *Journal of the American Chemical Society* (2009), 131, 3713.

- [83] Shi, X.; Kong, H.; Li, C. P.; Uher, C.; Yang, J.; Salvador, J. R.; Wang, H.; Chen, L.; Zhang, W. *Applied Physics Letters* (2008), *92*, 182101.
- [84] Shi, X.; Salvador, J. R.; Yang, J.; Wang, H. *Journal of Electronic Materials* (2009), *38*, 930.
- [85] Li, H.; Tang, X.; Zhang, Q.; Uher, C. *Applied Physics Letters* (2009), *94*, 102114.
- [86] Tang, X.; Li, H.; Zhang, Q.; Niino, M.; Goto, T. *Journal of Applied Physics* (2006), *100*, 123702.
- [87] Katsuyama, S.; Kanayama, Y.; Ito, M.; Majima, K.; Nagai, H. *Journal of Applied Physics* (2000), *88*, 3484.
- [88] Shi, X.; Chen, L.; Yang, J.; Meisner, G. P. *Applied Physics Letters* (2004), *84*, 2301.
- [89] Mi, J. L.; Zhao, X. B.; Zhu, T. J.; Tu, J. P. *Applied Physics Letters* (2008), *92*, 029905.
- [90] Mi, J. L.; Zhu, T. J.; Zhao, X. B.; Ma, J. *Journal of Applied Physics* (2007), *101*, 054314.
- [91] He, Z.; Stiewe, C.; Platzek, D.; Karpinski, G.; Müller, E.; Li, S.; Toprak, M.; Muhammed, M. *Nanotechnology* (2007), *18*, 1.
- [92] Toprak, M. S.; Stiewe, C.; Platzek, D.; Williams, S.; Bertini, L.; Müller, E.; Gatti, C.; Zhang, Y.; Rowe, M.; Muhammed, M. *Advanced Functional Materials* (2004), *14*, 1189.
- [93] Ji, X.; He, J.; Alboni, P. N.; Su, Z.; Gothard, N.; Zhang, B.; Tritt, T.; Kolis, J. W. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* (2007), *1*, 229.
- [94] Alboni, P. N.; Ji, X.; He, J.; Gothard, N.; Tritt, T. M. *Journal of Applied Physics* (2008), *103*, 113707.
- [95] Zhao, X. Y.; Shi, X.; Chen, L. D.; Zhang, W. Q.; Bai, S. Q.; Pei, Y. Z.; Li, X. Y.; Goto, T. *Applied Physics Letters* (2006), *89*, 092121.
- [96] Li, H.; Tang, X.; Su, X.; Zhang, Q. *Applied Physics Letters* (2008), *92*, 202114.

Chapitre III

Elaboration des composites à matrice skutterudite - Caractérisations physico-chimiques et structurales

INTRODUCTION	79
I) Techniques de caractérisation	80
I-1) La diffraction des rayons X	80
I-2) La microsonde de Castaing	81
I-3) La microscopie électronique à balayage (MEB)	82
I-4) La microscopie électronique en transmission (MET)	83
II) ELABORATION DES COMPOSITES	83
II-1) Choix des nanoinclusions et des matrices	83
II-2) Préparation des poudres micrométriques	84
1) Les matrices CoSb_3 et $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	85
2) Le PbTe	88
II-3) Synthèse des nanopoudres de PbTe par fragmentation laser en milieu liquide	90
1) Dispositif expérimental	92
2) Mise au point des paramètres de synthèse.....	94
3) Production des nanopoudres.....	101
II-4) Le ZnO nanométrique	103
II-5) Fabrication des matériaux massifs nanostructurés	103
1) Préparation des mélanges de poudres nano / micro.....	103
2) Densification par frittage flash (SPS).....	105
a) Principe	105
b) Fabrication des composites massifs	105
III) CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX	110
III-1) Analyse de la structure par diffraction des rayons X	110
III-2) Microstructures MEB	112
1) $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ et $\text{PbTe}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	112
2) ZnO/CoSb_3 et $\text{ZnO}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	117
III-3) Compléments d'analyse par cartographie X et par microsonde de Castaing	119
CONCLUSION	121
BIBLIOGRAPHIE	123

INTRODUCTION

Le bref état de l'art dressé dans les chapitres précédents a permis de mettre en évidence les matériaux à plus fort potentiel thermoélectrique. Parmi eux, les skutterudites occupent une place de choix grâce notamment à leur structure remarquable qui leur confère une grande flexibilité dans l'ajustement des propriétés électriques et thermiques (remplissage simple ou multiple, partiel ou complet, substitutions). Ainsi, un grand nombre de composés a déjà été synthétisé et quantités de combinaisons élémentaires ont été testées. Jusqu'à récemment, ces matériaux étaient élaborés d'une manière « classique ». Grâce aux excellents résultats expérimentaux obtenus en lien avec la nanostructuration, celle-ci s'impose désormais comme l'une des nouvelles voies d'élaboration pour atteindre des performances thermoélectriques plus élevées. Aussi, nous sommes nous naturellement orientés vers cette thématique.

Ce travail de thèse s'intéresse plus particulièrement aux nanocomposites à base de skutterudites. Nous avons choisi d'axer notre étude sur les propriétés de matrices de CoSb_3 et $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ dans lesquelles sont dispersées des nanoparticules. Si notre laboratoire bénéficie d'une dizaine d'année d'expérience dans l'élaboration et l'analyse des propriétés de ces matériaux massifs ^{1,2}, la nanostructuration en est encore à ses balbutiements. De ce fait, une année entière a été consacrée à la mise au point du protocole expérimental de préparation des nanocomposites, objet de ce chapitre. Pour le définir, nous nous sommes appuyés sur divers moyens de caractérisation tels que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission. Avant d'entrer dans la partie synthèse proprement dite, nous commencerons donc ce chapitre par une brève description de ces méthodes d'analyse. Nous y aborderons également les techniques utilisées pour déterminer la composition chimique et observer la microstructure des composés massifs, qui sont, respectivement, la microsonde de Castaing et la microscopie à balayage. Dans une seconde partie, nous nous attacherons plus particulièrement à décrire le procédé d'élaboration (apparenté à la métallurgie des poudres) mis en œuvre pour fabriquer les différentes poudres, celles utilisées pour les matrices et celles servant de précurseurs aux nanopoudres. Pour synthétiser les nanoparticules, nous avons opté pour une technique originale, la fragmentation laser en milieu liquide. Les divers aspects relatifs à cette méthode pour le moins inhabituelle seront donc développés et nous insisterons en particulier sur l'étude réalisée pour ajuster les paramètres expérimentaux, ceux-ci étant spécifiques à la nature des nanoparticules désirées. Cette partie expérimentale s'achèvera sur la fabrication des composites avec d'une part une étape de mélangeage des poudres nano et micrométriques et d'autre part la densification des composés. Bien évidemment, les structures

cristallographiques ainsi que les compositions de nos échantillons massifs ont été analysées. Ces résultats seront décrits dans la troisième partie de ce chapitre.

I) TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I-1) La diffraction des rayons X

Les propriétés structurales (structure cristallographique et paramètre de maille) de tous les composés synthétisés ont été déterminées par diffraction des rayons X. Cette technique permet aussi de détecter (dans la limite de détection) la présence d'éventuelles phases secondaires et de contrôler leur évolution durant les différentes phases de préparation. Les analyses ont été menées sur des diffractomètres différents en raison du renouvellement du parc d'appareils du service commun d'analyse X de l'institut en 2010. Une partie des analyses a été réalisée sur un diffractomètre Siemens D500 utilisant 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 équipé d'un monochromateur courbe ainsi que d'un détecteur linéaire. Toutes les acquisitions ont été effectuées à température ambiante pendant 1 h en mode 2θ . Le domaine angulaire d'exploitation a été ajusté de 20° à 120° avec un pas de comptage de $0,032^\circ$. La poudre à analyser est dispersée sur un adhésif double-face ne présentant aucun pic de diffraction dans le domaine angulaire considéré, collé sur une plaquette de verre. Dans le cas de poudres en solution, quelques gouttes de suspension colloïdale sont déposées à même la plaquette de verre puis séchées sur une plaque chauffante à $\sim 60^\circ\text{C}$.

Le second diffractomètre est un D8 Advance de Philips de géométrie Bragg-Brentano et de configuration $\theta/2\theta$. L'anode est ici une céramique de cuivre pour générer une longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,540560 \text{ \AA}$. Le monochromateur primaire (Vario 1) est un cristal de germanium orienté (111) permettant de discriminer la raie $K_{\alpha 1}$ de la raie $K_{\alpha 2}$. Deux détecteurs sont disponibles :

- un détecteur LynxEye à localisation linéaire, équipé de fentes de Soller ($2,5$ et $1,5^\circ$) et de blocs de fentes anti-diffusion. Ce détecteur permet de travailler en mode 1D pour des mesures $\theta/2\theta$ ultra rapides, et en mode 0D pour l'alignement en faisceau direct
- un détecteur SolX, SiLi à résolution en énergie, équipé de blocs pour fentes anti-diffusion variables motorisées et pilotées par ordinateur.

Pour l'analyse, l'échantillon peut être préparé de deux manières : soit en fixant le solide plan et poli sur le support échantillon avec une pâte adhésive soit à partir de poudre broyée finement et dispersée de façon uniforme sur le support avec quelques gouttes de cyclohexane. L'échantillon plan est installé dans un magasin (15 positions) puis placé automatiquement par un passeur d'échantillon au centre du cercle goniométrique, de façon univoque. Il peut être animé d'un mouvement de rotation perpendiculaire au plan de diffusion. La source est fixe, l'échantillon est animé d'une rotation θ , tandis que le détecteur est animé d'une rotation de 2θ .

Les diagrammes de diffraction ont été analysés par une méthode de "profile matching" à l'aide du logiciel FULLPROF³. Les tailles des cristallites nanométriques ont été estimées à partir de la formule de Scherrer $\beta = \frac{0.9\lambda}{D \cos \theta}$ ⁴, où β est la largeur moyenne à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X, D est la taille apparente des cristallites et θ l'angle de Bragg.

I-2) La microsonde de Castaing

La composition chimique des échantillons massifs a été déterminée par microsonde de Castaing. Ces analyses ont été réalisées avec une machine CAMECA SX-100 au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré. Cette technique a pour principal avantage d'être non destructive. Elle consiste à bombarder l'échantillon à analyser 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 du composé 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 analysés à l'aide de différents spectromètres en mode de dispersion de longueur d'onde qui utilisent des cristaux amplificateurs (TAP : thallium acid phthalate - $C_8H_5O_4Tl$, PET pentoérythritol - $C_5H_{12}O_4$ et 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 disques 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 μm . La microsonde de Castaing 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. Pour nos composés, la somme des concentrations massiques de chaque élément est toujours comprise entre 99 et 101 %. Par conséquent, la statistique a été réalisée sur la totalité des points d'analyse.

I-3) La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage est basé sur les interactions électrons-matière. Un canon à électrons bombarde le matériau à observer et l'échantillon va ainsi émettre plusieurs types de rayonnement. Citons parmi les plus couramment exploités : les rayons X pour l'analyse, les électrons rétrodiffusés (entre 1 et 200 *nm* de profondeur) pour le contraste chimique et les électrons secondaires (entre 1 et 10 *nm* de profondeur) pour la topographie de surface.

Les électrons secondaires (SE) sont émis des atomes situés à la surface supérieure de l'échantillon et reproduisent une image aisément interprétable de la surface. Le contraste dans l'image résulte d'une modification de la luminosité du tube cathodique en fonction de l'angle d'incidence des électrons, conduisant à l'obtention d'une image topographique de la surface. Une forte résolution de l'image peut être obtenue en raison du petit diamètre du faisceau d'électrons primaires.

Les électrons rétrodiffusés (BSE pour Back-Scattered Electrons) sont des électrons du faisceau primaire qui sont «réfléchis» par les atomes dans le solide. Le contraste dans l'image produite est déterminé par le numéro atomique *Z* des éléments dans l'échantillon. L'image montrera donc la distribution des différentes phases chimiques présentes dans l'échantillon. Puisque ces électrons sont émis d'une certaine profondeur dans l'échantillon, la résolution de l'image n'est pas aussi bonne que pour les électrons secondaires.

L'interaction du faisceau primaire avec des atomes de l'échantillon cause aussi des transitions dans les couches atomiques (K, L, M) et entraîne l'émission de rayons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément parent. La détection et la mesure de l'énergie permettent une analyse élémentaire des éléments en présence (EDS : spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie). L'EDS peut fournir une analyse qualitative rapide, ou en

employant des échantillons standards de référence, une analyse quantitative de la composition élémentaire sur une profondeur de l'ordre de 1-2 microns.

Toutes nos analyses ont été réalisées avec sur un MEB avec un canon à émission de champ de marque Philips (MEB-FEG XL30), équipé d'un système EDS, installé à l'école des Mines. L'observation des matériaux massifs a été réalisée soit sur un petit morceau fracturé du lingot, soit sur une pièce polie miroir comme décrit dans le paragraphe précédent avec, généralement, des tensions de 5 keV en SE, 20 keV en BSE et une distance de travail comprise entre 5 et 3 mm.

I-4) La microscopie électronique en transmission (MET)

Les tailles moyennes des nanoparticules synthétisées ont été déterminées à partir d'observations MET réalisées sur un microscope Philips CM-200 opérant à 200 keV. Une goutte des solutions préparées par fragmentation laser est déposée à l'aide d'un tube capillaire sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe puis séchée à température ambiante. Les distributions en taille des particules de PbTe ont été évaluées à partir de la mesure du diamètre de plus de 500 cristallites. La cristallinité a été vérifiée par diffraction électronique (Selected Area Electron Diffraction : SAED).

II) ELABORATION DES COMPOSITES

II-1) Choix des nanoinclusions et des matrices

Concernant le choix de la matrice, nous nous sommes naturellement orientés vers les skutterudites à base de $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, présentent un fort potentiel thermoélectrique et pour lesquels notre équipe a déjà acquis une certaine expérience. Pour matériau référence, nous avons choisi le composé binaire CoSb_3 qui possède de bonnes propriétés électriques, mais une conductivité thermique relativement élevée (10 W/m.K à l'ambiante) composée majoritairement par le réseau. On peut donc raisonnablement supposer que l'effet escompté d'une réduction de la conductivité thermique avec l'introduction de nanoinclusions sera nettement visible. Une deuxième matrice skutterudite, $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ partiellement remplie à l'indium, dont les performances prometteuses ont aussi été démontrées^{2,5-7}, a également été sélectionnée pour notre étude en vue d'améliorer davantage ses propriétés.

Nous avons choisi d'investiguer l'effet de deux types d'inclusion de nature électrique différente sur les propriétés thermoélectriques : inclusions isolantes avec ZnO et conductrices avec PbTe, puisqu'au-delà de la diffusion des phonons, il nous semblait également intéressant d'étudier quel serait l'impact de cette nature sur les propriétés électriques de nos matériaux. En effet, plusieurs idées se confrontent à ce sujet. Certaines assurent que pour obtenir une réduction optimale de la conductivité thermique sans détériorer fortement la conductivité électrique, il est plus judicieux d'utiliser des particules isolantes.⁸ Il a été montré expérimentalement que la conductivité thermique de réseau des composés à base de CoSb₃ diminue, consécutivement à l'introduction de larges défauts de C₆₀.^{9,10} Il en est de même avec ZrO₂ inclus en faible quantité dans une matrice ZrNiSn.¹¹ Ces défauts supplémentaires, estimés inertes face au transport électrique, n'auraient, en conséquence, qu'un effet infime sur les propriétés électriques de la matrice.^{9,11} Il a été mis en évidence dans les composites Yb₂O₃/Yb_yCo₄Sb₁₂ que la diffusion accrue des phonons pouvait être attribuée non seulement aux défauts des oxydes Yb₂O₃ situés aux joints de grains mais aussi à la présence de nano-inclusions dans les grains eux-mêmes.¹² L'effet réel de la nature conductrice ou non des inclusions sur les propriétés électriques reste cependant peu clair. Pour notre étude, nous avons sélectionné le PbTe comme premier type d'inclusion, étant lui-même un bon matériau thermoélectrique mais aussi parce qu'il possède des propriétés de confinement quantique à basse dimension pouvant être bénéfiques au facteur de puissance.^{13,14} Le ZnO a été choisi comme deuxième type d'inclusion pour son caractère isolant et sa bonne stabilité à haute température.

II-2) Préparation des poudres micrométriques

La préparation des matériaux nanocomposites nécessite la fabrication des poudres micrométriques des matériaux matrices skutterudites et la synthèse des nanopoudres d'inclusion. Le procédé employé pour l'élaboration des nanopoudres de PbTe requiert lui aussi le passage par une synthèse initiale de poudres micrométriques. Dans ce paragraphe, nous décrirons donc les méthodes employées pour ces deux types de poudre.

Les composés de structure skutterudite sont généralement constitués de plusieurs éléments de nature différente dont les points de fusion et les pressions de vapeur saturante sont souvent très distincts. Les matrices dont nous souhaitons étudier les propriétés sont constituées de Co, Sb, In. Nous nous servons également des données du Pb et du Te. Le tableau 1 mentionne les valeurs des différents paramètres pour les éléments cités.

Elément	Co	Sb	In	Pb	Te
Pression de vapeur saturante à 600 °C (atm)	$<10^{-14}$	$<10^{-4}$	$<10^{-17}$	$<10^{-6}$	10^{-2}
Point de fusion (°C)	1495	631	157	328	450

Tableau 1 : Valeurs des pressions de vapeur saturante (d’après Honig¹⁵) et des points de fusion pour les éléments Co, Sb, In, Pb et Te

1) Les matrices CoSb_3 et $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

La synthèse de skutterudites à base de cobalt nécessite une bonne connaissance du diagramme de phase binaire Co-Sb (Figure 1).^{16,17} Celui-ci révèle l’existence de trois phases stables : le composé à fusion congruente CoSb (phase γ) et ceux formés via une réaction péritectique à partir du mélange « γ + liquide » ou « δ + liquide », respectivement CoSb_2 (phase δ) et CoSb_3 (phase ϵ).

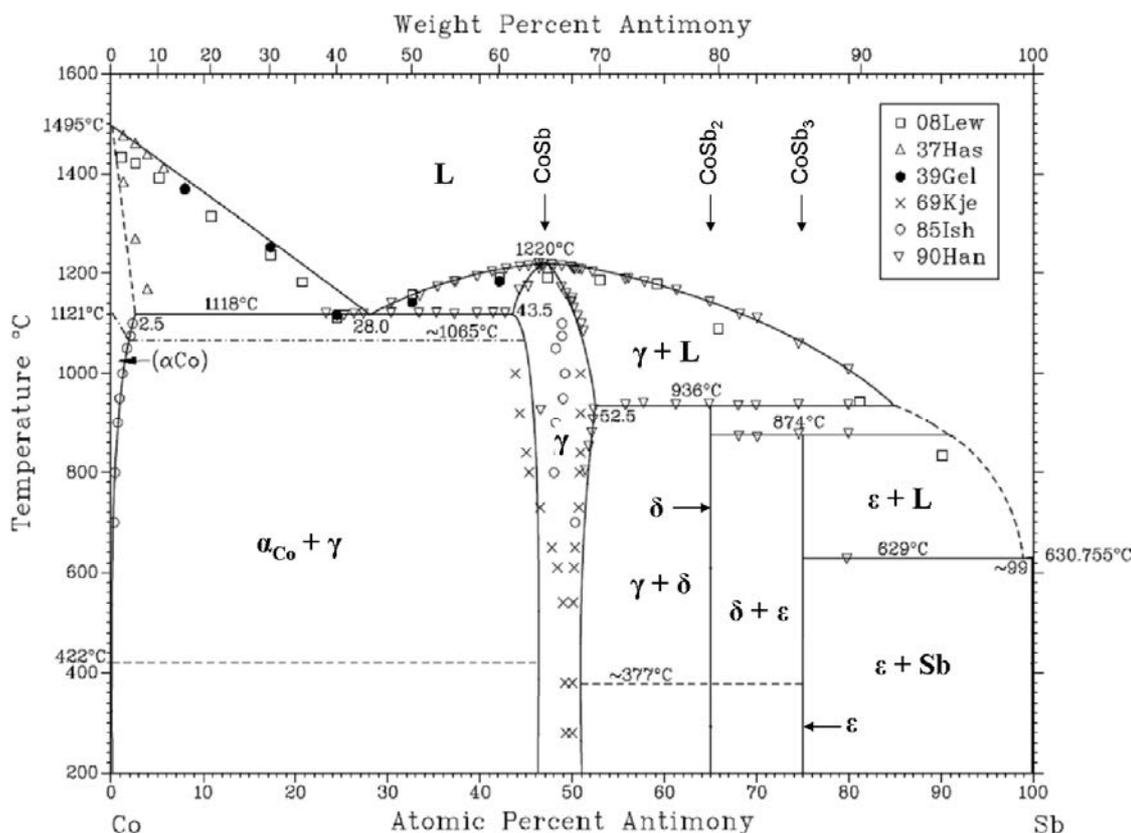


Figure 1 : Diagramme de phase du CoSb_3 d’après Okamoto¹⁷

De nombreuses voies ont été envisagées pour la synthèse des skutterudites, qu’elles soient remplies ou non ou substituées. Du fait de la symétrie cubique des skutterudites, leurs

propriétés physiques sont isotropes. La préparation des matériaux sous forme polycristalline, plutôt que monocristalline, est donc suffisante pour étudier la plupart de leurs propriétés physiques. Cela est d'autant plus intéressant que les techniques d'obtention de polycristaux sont en principe plus aisées à mettre en œuvre, paramètre dont il faut tenir compte dans une optique de production à plus grande échelle. A noter tout de même, si cela se révélait nécessaire, qu'il existe diverses techniques permettant de faire croître des monocristaux de CoSb_3 de grande taille (de l'ordre du cm^3).¹⁸⁻²⁰

Concernant les composés polycristallins de formulation $\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, diverses méthodes ont été développées depuis les années 1960. Toutes suivent plus ou moins le même protocole expérimental : réaction des espèces élémentaires initiales à haute température suivie de broyages/recuits d'homogénéisation et enfin consolidation de la poudre obtenue en vue d'obtenir un composé dense. La première étape peut être conduite aussi bien par une technique par voie liquide²¹ en utilisant un four à induction ou à arc, que par un procédé liquide/solide.²²⁻²⁴ Dans cette dernière, les températures employées ($> 650^\circ\text{C}$) visent à dissoudre le cobalt et les autres éléments dans le bain d'antimoine fondu. La technique de mécanosynthèse peut elle aussi être utilisée pour fabriquer ces matériaux, l'approche étant cependant différente dans ce cas puisque les composés restent sous forme solide. Le ou les recuits imposés à la seconde étape sont quant à eux effectués à une température voisine de celle du palier de décomposition du CoSb_3 en $\text{CoSb}_2 + \text{Sb}$, à savoir $629^\circ\text{C} \pm 2^\circ$. Enfin, la densification peut être réalisée soit par pressage uniaxial ou isostatique (HIP) à chaud, soit par frittage flash (SPS). Nous reviendrons d'ailleurs plus en détail sur cette dernière technique dans la suite de ce chapitre puisque c'est celle que nous avons employée. Remarquons également que les voies directes énoncées plus haut ne permettent pas l'élaboration de tous les types de skutterudite. Pour exemple, les composés à base de baryum $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ nécessitent la formation préalable du composé intermédiaire BaSb_3 .²⁵

Pour nos composés CoSb_3 et $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, nous avons suivi le processus d'élaboration établi dans notre équipe lors de précédentes études sur les skutterudites.^{1,2,26} Les paragraphes suivants en détaillent les étapes pour la production d'un lingot d'une masse totale de 15 g environ. Les éléments de base employés pour la synthèse sont de haute pureté et se présentent sous différentes formes : en poudre pour le cobalt (99,998 %) et en granulés pour l'antimoine (99,999 %) et l'indium (99,9995 %). Compte-tenu de leur sensibilité à l'oxydation mais aussi pour des raisons de santé, la pesée des éléments en quantité stoechiométrique s'effectue en boîte à gants sous balayage d'argon. Les éléments sont ensuite introduits dans un tube de

quartz (*longueur* ≈ 15 cm, $\varnothing_{\text{int}} \approx 1,5$ cm). Notons que les ampoules utilisées sont systématiquement traitées chimiquement après leur fabrication dans des bains successifs d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique puis rincées à l'eau. Elles sont alors stockées dans de l'éthanol et subissent un dégazage de 12 heures à 900°C avant leur utilisation.

Une fois l'ampoule chargée, un petit tube de quartz est introduit à l'extrémité. Il fera office de bouchon lors du scellage. L'ensemble est ensuite sorti de la boîte à gants et rapidement installé sur un dispositif de pompage équipé d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion d'huile (vide secondaire à 10^{-6} mbar). Un dégazage de dix minutes sous vide primaire est alors imposé puis le tube est maintenu sous vide secondaire pendant deux heures. Un mélange réducteur de He/H₂ (90 % / 10 %) est ensuite introduit en légère dépression (600 mbar) et le tube est scellé au chalumeau au niveau du bouchon.

L'ampoule ainsi préparée est alors placée dans un four vertical oscillant afin de réaliser la première étape de synthèse. Une montée en température lente ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) est programmée pour atteindre 750°C (650°C pour In_{0,4}Co₄Sb₁₂), valeur ensuite maintenue pendant 3 jours. Ce palier est suivi d'une trempe dans un bain d'eau à température ambiante. Contrairement à un refroidissement lent, cela permet d'obtenir un lingot moins compact. Celui-ci est en effet broyé ensuite manuellement en boîte à gants dans un mortier en agate. La totalité de la poudre est tamisée à $100\ \mu\text{m}$ puis compactée à froid dans une matrice en acier inoxydable ($\varnothing = 12,5$ mm, $e \approx 5$ mm) à l'aide d'une presse hydraulique manuelle (JAESCO-EZ, $P=480$ MPa). Les pastilles sont à nouveau introduites dans une ampoule et la procédure de scellage est répétée en vue d'un recuit d'homogénéisation dans un four horizontal à 620°C pendant 84 h (650°C pendant 5 jours pour In_{0,4}Co₄Sb₁₂). Une trempe dans un bain d'eau à température ambiante termine la synthèse. Les pastilles sont conservées sous argon et broyées à $50\ \mu\text{m}$ pour obtenir la quantité adéquate de poudre nécessaire à la préparation des composites.

Afin de vérifier la structure cristalline et la pureté du composé référence CoSb₃ et du composé dopé à l'indium, une petite quantité de poudre a été analysée par diffraction des rayons X. La figure 2 montre l'affinement réalisé sur le diagramme X du CoSb₃ et l'analyse de celui de In_{0,4}Co₄Sb₁₂. Les pics de diffraction du binaire et de la skutterudite partiellement remplie à l'indium sont fins et bien définis, signe que les composés polycristallins sont bien cristallisés. Leur position angulaire concorde également parfaitement avec les positions de Bragg caractéristiques de la phase binaire CoSb₃ (JCPDS : 04-003-2101) et In_{0,2}Co₄Sb₁₂ (JCPDS 01-075-3883), figures 2a et 2b, respectivement. Sur la figure 2a, on aperçoit néanmoins un pic d'antimoine résiduel ($\sim 32^{\circ}$), phase dont il est généralement difficile de se

soustraire dans ce composé malgré les recuits d'homogénéisation.^{1,2} L'intensité de ce pic reste cependant très faible comparativement à ceux du CoSb_3 . La proportion volumique de Sb évaluée par pattern matching est inférieure à 3 %. L'antimoine n'est donc présent qu'à l'état de traces et peut être considéré comme négligeable. Concernant la figure 2b, la présence de phases secondaires est détectée : InSb (~ 2 vol%) et CoSb_2 (~ 2,5 vol%) comme l'avaient aussi observé d'autres auteurs^{5,7,27}, mais également un ensemble de pics situés autour de 29° dont la nature n'a pas pu être déterminée à partir de notre base de données.

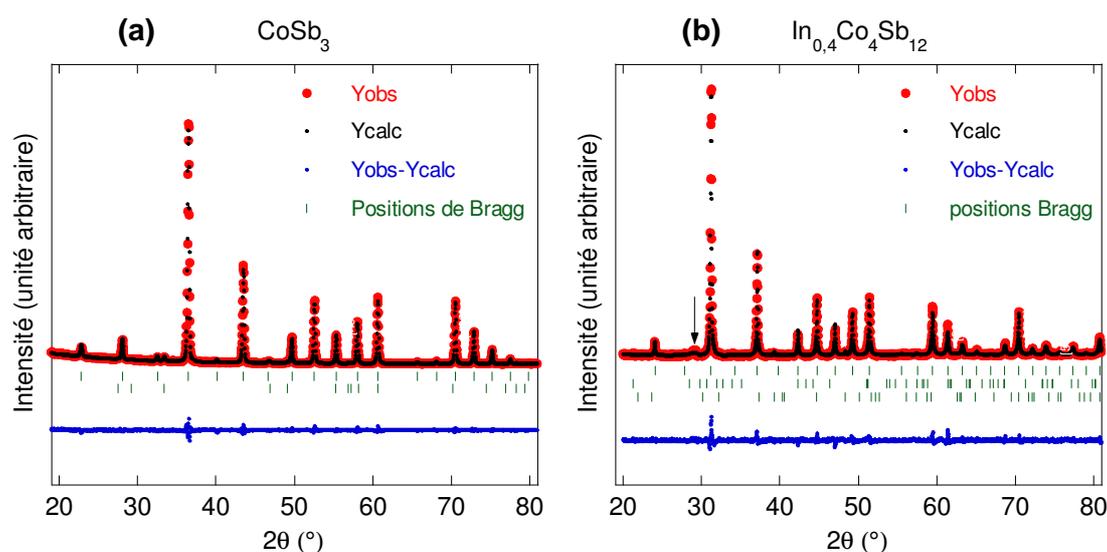


Figure 2 : Affinements en mode pattern matching des diagrammes de diffraction X de (a) CoSb_3 (diffractomètre D500 $\lambda_{\text{K}\alpha(\text{Co})}$), les pics de Bragg de la skutterudite sont tous bien indexés (1^{ère} ligne de positions) mais un pic de la phase secondaire Sb , visible à $\sim 32^\circ$ (2^{ème} ligne de positions), indique qu'il subsiste de l'antimoine résiduel et (b) de $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (diffractomètre D8 $\lambda_{\text{K}\alpha(\text{Cu})}$), des pics de CoSb_2 (2^{ème} ligne de positions) ainsi que de InSb (3^{ème} ligne de positions) sont présents. La flèche indique la présence de pics d'une phase indéterminée

2) Le PbTe

L'élaboration du PbTe est quant à elle bien plus aisée à réaliser. Comme le montre le diagramme de phase (Figure 3), un procédé conventionnel de fusion-solidification suffit pour élaborer le lingot. De manière identique à CoSb_3 , les éléments de haute pureté de Pb (99,999%) et Te (99,999%) ont été introduits en quantité stoechiométrique dans une ampoule de quartz. Le tube a ensuite été scellé sous He/H_2 , chauffé jusqu'à 1000°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) pour obtenir un bain fondu, maintenu à cette température pendant 3 heures puis refroidi lentement ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 900°C . Le four a ensuite été coupé pour laisser l'ensemble revenir à température ambiante et former le composé massif. Des trous peuvent être occasionnés dans

le lingot à cause de phénomène de retassure (creux qui se forment dans une pièce métallique lorsque le métal coulé se contracte en se solidifiant). Cela n'est absolument pas critique pour la suite de notre étude puisque que le solide sera broyé pour les besoins du processus laser. La figure 4 présente l'affinement du diagramme de diffraction X du PbTe. Comme précédemment, le matériau est parfaitement cristallisé. Aucun pic de phase secondaire n'est ici détecté, la totalité des éléments ayant réagi pour former un solide monophasé de PbTe.

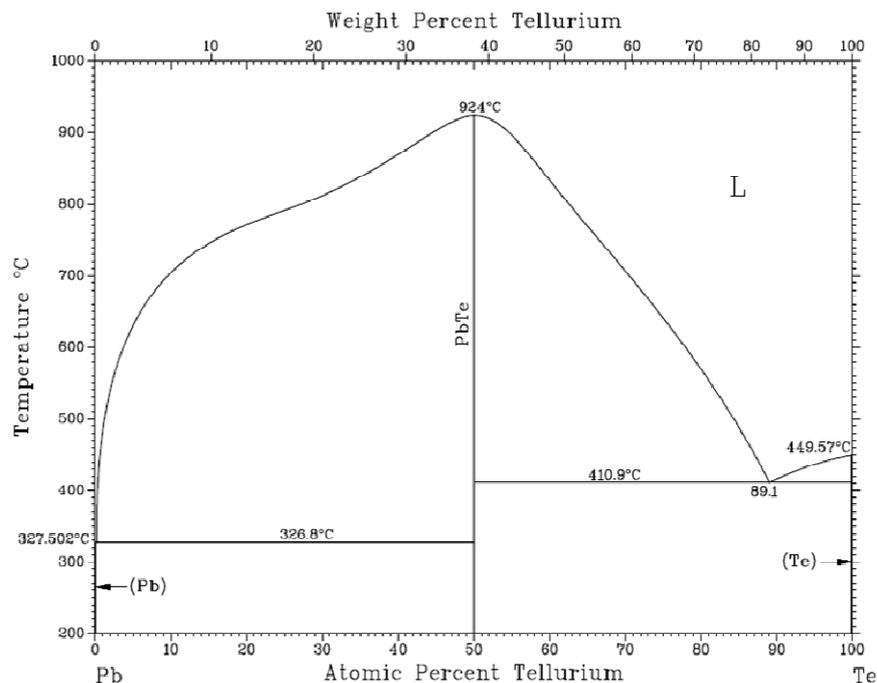


Figure 3 : Diagramme de phase du PbTe d'après Lin ²⁸

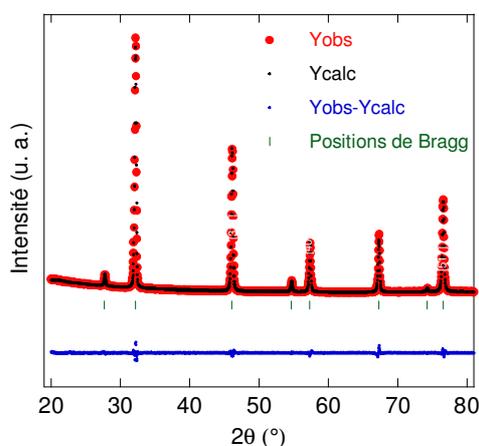


Figure 4 : Affinement du diagramme de diffraction X du PbTe. Tous les pics de Bragg sont indexés et aucun pic de phase secondaire n'est détecté

II-3) Synthèse des nanopoudres de PbTe par fragmentation laser en milieu liquide

La synthèse de nanoparticules de PbTe est une activité de recherche développée depuis plusieurs années visant essentiellement les domaines d'application se rapportant au solaire²⁹⁻³¹ ou aux télécommunications³². Ses propriétés électriques et optiques uniques (gap de 0,34 eV, rayon de Bohr de 46 nm) en font en effet un composé particulièrement attractif pour ces secteurs d'activités. Plusieurs méthodes ont déjà été mises au point pour préparer du PbTe sous forme nanométrique. Citons par exemple les techniques hydrothermales, solvothermales, les voies par chimie douce³³⁻³⁸ ou encore la mécanosynthèse³⁹. Dans notre cas, nous avons opté pour une technique originale développée depuis peu au laboratoire, la fragmentation laser en milieu liquide. Malgré les quelques études déjà menées dans notre équipe^{40,41}, notre expérience dans ce domaine est encore relativement restreinte notamment en ce qui concerne le protocole de synthèse à suivre ou même le dispositif expérimental à utiliser.

Ce procédé est une variante de l'ablation laser pulsée d'une cible plongée dans un liquide (PLAL pour Pulsed Laser Ablation in Liquid). L'ablation laser est une technique bien établie, utilisée dans des domaines très variés tels que la chirurgie pour l'ablation de tissus, la spectrométrie de masse MALDI (matrix-assisted laser desorption-ionization) ou encore le dépôt de couches minces par dépôt laser pulsé de cibles sous ultra-vide. L'application de l'ablation laser en milieu liquide à la synthèse de nanomatériaux est relativement récente, suite aux publications initiales de Henglein, Cotton et leurs collaborateurs^{42,43} parues en 1993. Cette technique est extrêmement puissante pour élaborer des suspensions colloïdales et se positionne comme une alternative intéressante aux voies chimiques classiques. Ses principaux avantages sont : simplicité de mise en œuvre puisqu'elle n'oblige pas à travailler dans des conditions de température ou de pressions élevées (peu d'appareillages, excepté le laser), utilisation de matériaux a priori moins onéreux par rapport à des sels ou autres produits chimiques, écologique avec peu de production de sous-produits (le solvant peut être de l'eau). Elle permet en outre de conserver la structure et la composition chimique du matériau dans la mesure où les conditions de synthèse sont maîtrisées. En contrepartie, ses limitations sont : difficulté de maîtriser le contrôle de la taille moyenne et de la distribution en taille des nanoparticules, faibles rendements de production des particules (de l'ordre de 1-5 mg/h avec un laser nanoseconde à fréquence de 10 Hz) si l'on envisage un développement de masse. La complexité des phénomènes physiques mis en jeu font que la compréhension des mécanismes d'ablation est encore sujette à discussion et à controverse. La durée des pulses laser (nano, pico ou femto seconde) est l'un des paramètres les plus importants à prendre en compte. Un

des mécanismes qui tend à émerger est de considérer que l'ablation de la cible commence par l'absorption des photons incidents provoquant le chauffage et la photo-ionisation de la zone irradiée par le laser, suivie de l'expulsion de matière sous forme de vapeur, de gouttelettes liquides, de fragments solides ou encore sous forme d'un panache de plasma. C'est sous cette dernière forme que le processus est le plus efficace. La formation de plasma est observée par la présence d'émission de lumière colorée, souvent accompagnée d'une onde sonore. Ce plasma haute température et forte pression, en présence de liquide, est confiné à la surface de la cible. A l'aide d'un shadowgraph (méthode optique qui consiste à exposer sous une lumière des volumes transparents tel que des gaz, du liquide ou un verre afin de récupérer l'ombre des diffractions et de les dessiner), l'évolution temporelle de certains phénomènes a été visualisée⁴⁴⁻⁴⁷ montrant d'abord (au bout d'environ 1 μs) la propagation d'une onde de choc à la vitesse du son, puis la formation d'une bulle de cavitation qui serait due à l'expansion des matériaux émis et à l'échauffement local du solvant au voisinage du point d'ablation. Cette bulle grossit au cours du temps jusqu'à atteindre un diamètre de l'ordre de 2 mm, bien plus large que la taille de l'impact, puis se rétrécit progressivement. Sa disparition est suivie d'une seconde onde de choc ce qui signifierait qu'une augmentation de pression spontanée a lieu. Une seconde bulle de cavitation, plus petite que la première, se développe ensuite. L'ensemble de ces phénomènes est observé sur une durée de 300 μs pour l'ablation d'une cible d'argent dans de l'eau⁴⁴ et de 2,4 ms pour une cible Ti dans de l'eau⁴⁷. Durant le processus, un jet de petites bulles est issu de la bulle de cavitation dans la trajectoire du faisceau laser, attribué dans un premier temps par Tsuji *et al.*⁴⁵ à l'émission de clusters ou de gouttelettes puis plus tard au chauffage photothermique du solvant, ce phénomène existant dès le temps zéro. Par contre, pour Sasaki et Takada⁴⁷, les bulles contiendraient des nanoparticules, observées par diffusion de la lumière. Cette éjection de nanoparticules a lieu à des temps bien précis, dépendant de la densité d'énergie du laser. Selon tous les auteurs, la croissance des nanoparticules aurait lieu dans la bulle de cavitation.

Cette technique PLAL a été employée pour la synthèse de différents types de nanoparticules, mais a quand même été dédiée essentiellement aux métaux nobles (Au, Ag)⁴⁸⁻⁵³ pour leur résonance des plasmons particulièrement élevée, leur fonctionnalisation de surface relativement aisée, leur bonne stabilité chimique et physique, leur biocompatibilité et leurs propriétés catalytiques. De plus en plus, d'autres nanoparticules sont élaborées par cette méthode. On peut citer par exemple TiO₂⁵⁴, ZnSe⁵⁵, CoO⁵⁶, CaWO₄⁵⁷ et BaMoO₄⁵⁸. Par contre, très peu de travaux font référence à des matériaux semi-conducteurs.

Si l'ablation par laser pulsé à partir d'une cible plongée dans un milieu liquide commence à être largement employée, la fragmentation en milieu liquide de poudres micrométriques n'a été que peu étudiée (HfS_3 ⁵⁹, Ag_2Se ⁶⁰, FeO ⁶¹, Bi_2Te_3 ⁶², Si ^{63,64}, Ag ⁶⁵⁻⁶⁸, Ag_2O ⁶⁹, Au ^{65,67,68,70}). Nous avons montré^{40,41}, ainsi que Kawasaki et Nishimura^{68,69} que le rendement de production des nanoparticules par cette méthode est nettement plus important que par PLAL, et c'est ce que nous recherchons pour la production de nos nanoparticules, quelques grammes étant nécessaires. Ces derniers auteurs ont aussi montré que cette technique était plutôt un mécanisme 'top-down' de fragmentation explosive (explosion de Coulomb) en deux étapes avec une formation de particules de taille sub-micrométrique précédant la formation des nanoparticules, en opposition avec le mécanisme 'bottom-up' traditionnel de nucléation suivi de croissance. Ils sont néanmoins partis de plaquettes métalliques de géométrie bien particulière ($2 \times 10 \mu\text{m}$) avec des absorptions du faisceau laser longitudinale et latérale différentes. Werner *et al.*^{66,67} ont tenté d'affiner les mécanismes mis en jeu en jouant sur la nature du solvant et la longueur d'onde du faisceau laser.

De plus amples renseignements sur cette technique, ainsi que sur l'influence de divers paramètres expérimentaux peuvent être trouvés dans les revues de Yang⁷¹ et Amendola et Meneghetti⁷².

1) Dispositif expérimental

Lors de l'étude précédente menée au laboratoire sur le composé Bi_2Te_3 ⁷³, une cellule en plexiglas avait été mise au point pour la production de nanoparticules par fragmentation laser à partir de poudres de taille micrométrique dans de l'eau. La méthode était la suivante : un certain volume d'eau dans lequel étaient ajoutés quelques grammes de poudre était mis en circulation dans la cellule par un système de pompage continu pendant un temps t (Figure 5a). Le laser était focalisé au niveau du jet, généré à l'une des extrémités de la cellule à l'aide d'une canule biseautée. Cependant, la modification de cette cellule (pompage péristaltique, révision du design) que nous avons envisagée et testée en vue d'améliorer ses performances s'est révélée non concluante et inadaptée au PbTe. Le principe a donc été totalement revu pour s'ajuster à nos besoins et également pour permettre un meilleur contrôle des conditions expérimentales et assurer une bonne reproductibilité. Le dispositif est schématisé sur la figure 5b.

Quelques milligrammes de PbTe (~50 mg) broyé grossièrement sont introduits dans un tube à essais ($\varnothing = 16 \text{ mm}$ et $h = 160 \text{ mm}$) puis recouvert de liquide et agité au moyen d'un

barreau magnétique. Le faisceau du laser pulsé (Nd:YAG Powerlite Precision 8000 de Continuum, $\lambda = 1064 \text{ nm}$, 7 ns , 10 Hz) est guidé vers le tube par un jeu de miroirs puis focalisé par une lentille convergente de 400 mm de focale. Le choix d'une telle focale se justifie par le fait que de fines gouttelettes sont projetées hors du tube lors de l'impact laser à la surface du liquide. Elles viendraient alors recouvrir la lentille si la distance optique-tube était trop faible, entraînant une dérive au niveau des conditions expérimentales puisqu'une partie du faisceau serait absorbée par le dépôt. De plus, la solution condensée sur l'optique pourrait conduire à son endommagement (apparition de fissures) du fait de l'échauffement local induit.

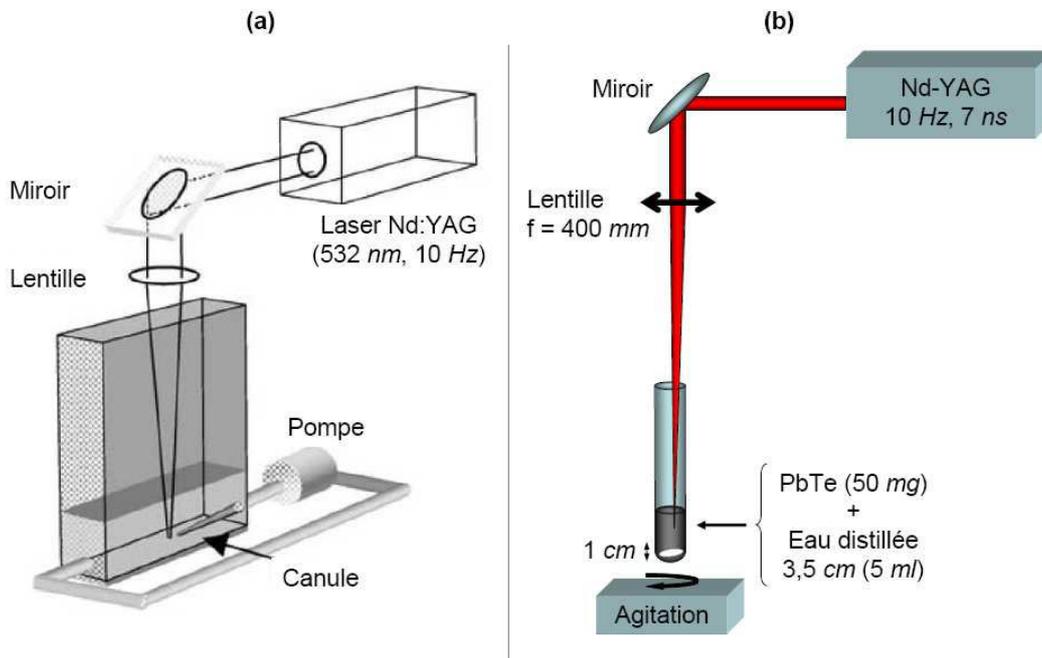


Figure 5 : Dispositifs expérimentaux de fragmentation laser en milieu liquide réalisés pour élaborer des nanopoudres de (a) Bi_2Te_3 d'après Kosalathip *et al.*⁴¹ et (b) de PbTe

Si dans son principe la technique est simple, elle oblige au préalable à définir précisément les paramètres expérimentaux. En effet, ceux-ci sont nombreux (nature du milieu liquide, longueur d'onde et énergie du faisceau laser, etc.) et leurs combinaisons peuvent influencer la taille, la morphologie ou encore la composition des nanoparticules résultantes. Dans un premier temps, nous avons donc recherché les meilleures conditions de synthèse. Parmi les divers paramètres à envisager, nous avons choisi d'en fixer certains pour simplifier la procédure. L'eau distillée a été sélectionnée comme milieu liquide pour sa non-toxicité, son faible coût et parce qu'elle ne présente aucun risque de s'enflammer sous l'impact du faisceau. Le niveau du liquide est limité à une hauteur de $3,5 \text{ cm}$ (soit 5 ml). Le point de focalisation du faisceau est réglé à 1 cm du fond du tube pour assurer un cône d'interaction laser-matière

suffisamment grand. La vitesse de rotation du barreau aimanté est ajustée pour qu'un vortex peu profond ($\sim 5 \text{ mm}$) soit formé. Cette agitation permet de maximiser l'interaction laser-PbTe en entretenant un mouvement continu de la poudre du fond du tube vers la surface. En effet, comme nous le verrons par la suite, la solution devient quasi-instantanément noire sous l'impact du laser (< 5 tirs), et celui-ci est donc fortement absorbé. Ce phénomène d'absorption intense se manifeste également par une atténuation extrêmement rapide du bruit sec émis lors du choc laser à la surface de l'eau. A ce niveau de la description des conditions expérimentales, il est important de rappeler que cette technique d'élaboration impose de respecter quelques précautions de base telles que :

- porter des lunettes filtrantes,
- éviter tout contact direct avec le faisceau,
- masquer toute surface réfléchissante ou pouvant dévier la trajectoire du laser,
- porter des protections auditives.

2) Mise au point des paramètres de synthèse

Le laser dont nous disposons permet de travailler avec diverses longueurs d'onde situées dans les domaines de l'infrarouge (1064 nm), du visible ($532 \text{ nm} = \text{vert}$) ou encore de l'UV (266 nm) avec, respectivement, un maximum d'énergie en sortie de 1100 , 530 et 120 mJ/pulse . Afin d'étudier l'influence des conditions expérimentales sur la taille des particules, leur morphologie et le rendement de production, nous avons fait varier les paramètres suivants : l'énergie en sortie du laser, la longueur d'onde et la durée d'irradiation. La palette des combinaisons possibles étant immense, nous avons limité notre étude aux plages en énergie de 120 à 400 mJ/pulse (soit à des fluences d'environ $15\text{-}60 \text{ J.cm}^{-2}$ au point focal) et en temps de 1 à 5 min pour les trois longueurs d'onde possibles. Notons d'ailleurs que l'utilisation d'une énergie trop élevée conduit à une perte de matière importante par éclaboussures à cause de l'interaction très forte entre le laser et la solution.

Les premiers tests ont été dédiés à la sélection de la longueur d'onde la plus appropriée à la fragmentation du PbTe micrométrique. Pour juger de l'influence de ce paramètre, l'énergie en sortie du laser a été fixée à 120 mJ/pulse , soit le maximum pour l'UV. Sur les quatre solutions préparées comme décrit dans le paragraphe précédent, trois ont été traitées par laser pendant 5 min aux longueurs d'onde de 266 , 532 et 1064 nm . La figure 6 rassemble les photographies prises immédiatement après les diverses fragmentations. Le quatrième tube sert de témoin.

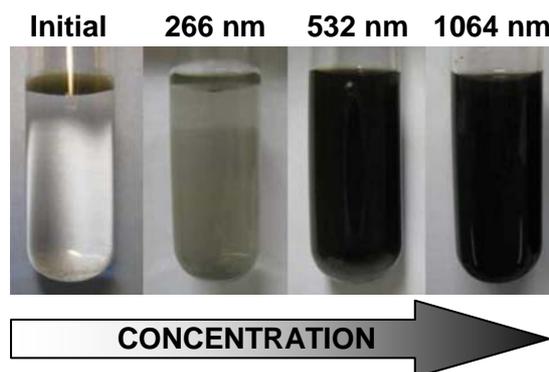


Figure 6 : Influence de la longueur d'onde sur la fragmentation après 5 min de traitement à 120 mJ/pulse dans l'UV (266 nm), le visible (532 nm) et l'IR (1064 nm)

L'influence de la longueur d'onde est clairement mise en évidence par ces tests simples. En comparaison au tube témoin, les solutions traitées au laser deviennent de plus en plus sombres lorsque la longueur d'onde augmente. Il semble évident d'en conclure que la concentration en particules fragmentées est plus élevée lorsque le liquide est noir, soit pour 532 et 1064 nm.

La durée du traitement ainsi que l'énergie du laser ont ensuite été modifiées pour ces deux longueurs d'onde. Nous avons choisi de sélectionner deux énergies différentes pour nos tests, 200 et 400 mJ, ainsi que deux durées, 1 et 5 min. Pour mieux juger de l'impact de ces paramètres, dans chaque cas, les dispersions en taille des particules obtenues ont été déterminées par microscopie électronique en transmission. Les histogrammes résultants sont regroupés dans les figure 7 (pour 532 nm) et figure 8 (pour 1064 nm) avec leurs images MET respectives.

Les images de la figure 7 prouvent que 532 nm est une longueur d'onde efficace pour fragmenter les poudres micrométriques initiales en nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre et ce, quelle que soit l'énergie. Ces résultats mettent en lumière la puissance de cette technique puisque seulement quelques minutes sont nécessaires pour atteindre de telles tailles. Pour 200 mJ, la grande majorité des particules est comprise entre 3-6 nm (figure 7a et b). Après 1 min de traitement, environ 67 % des particules présentent une taille située entre 3 et 7 nm. Néanmoins, la gamme 7-30 nm comprend tout de même 30 % des cristallites avec au moins 1 à 2 % représentatif de chaque diamètre. Après 5 min, la distribution devient par contre plus étroite. Les tailles sont alors comprises entre 4 et 6 nm (80 %) et le nombre de particules dont le diamètre est supérieur à 7 nm tend à être minimisé. Pour preuve, les particules > 20 nm sont quasi-inexistantes.

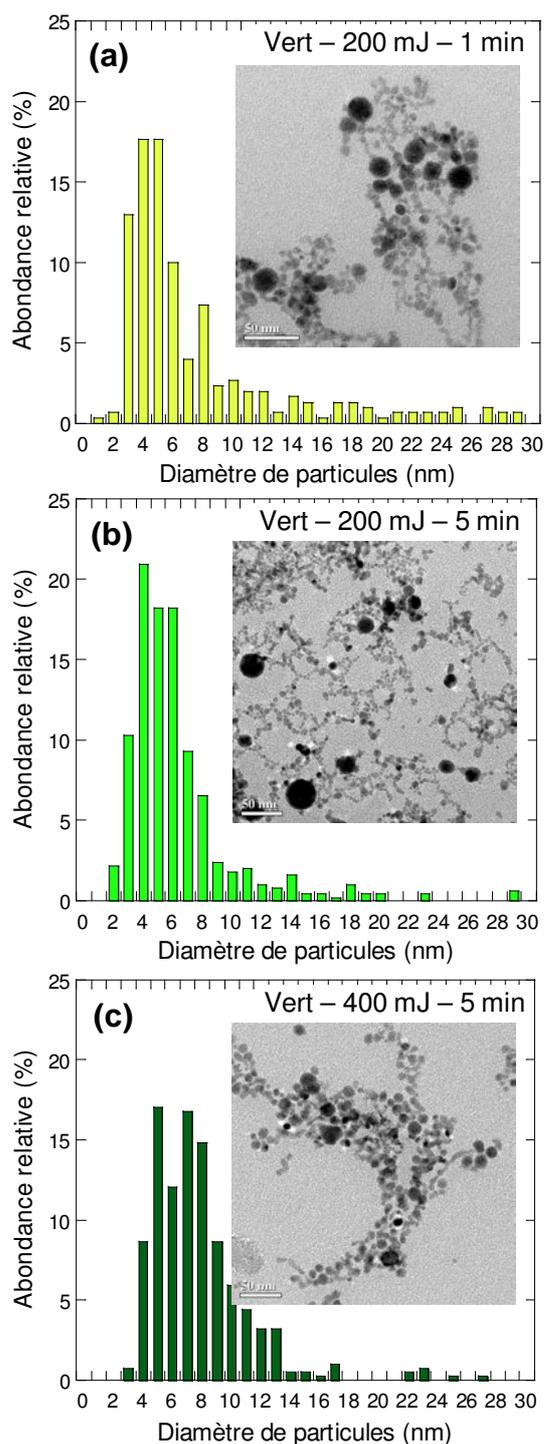


Figure 7 : Distribution en taille des particules obtenues pour des traitements à 532 nm après : a) 1 min à 200 mJ, b) 5 min à 200 mJ et c) 5 min à 400 mJ. Les images MET correspondantes sont en insert (échelle 50 nm)

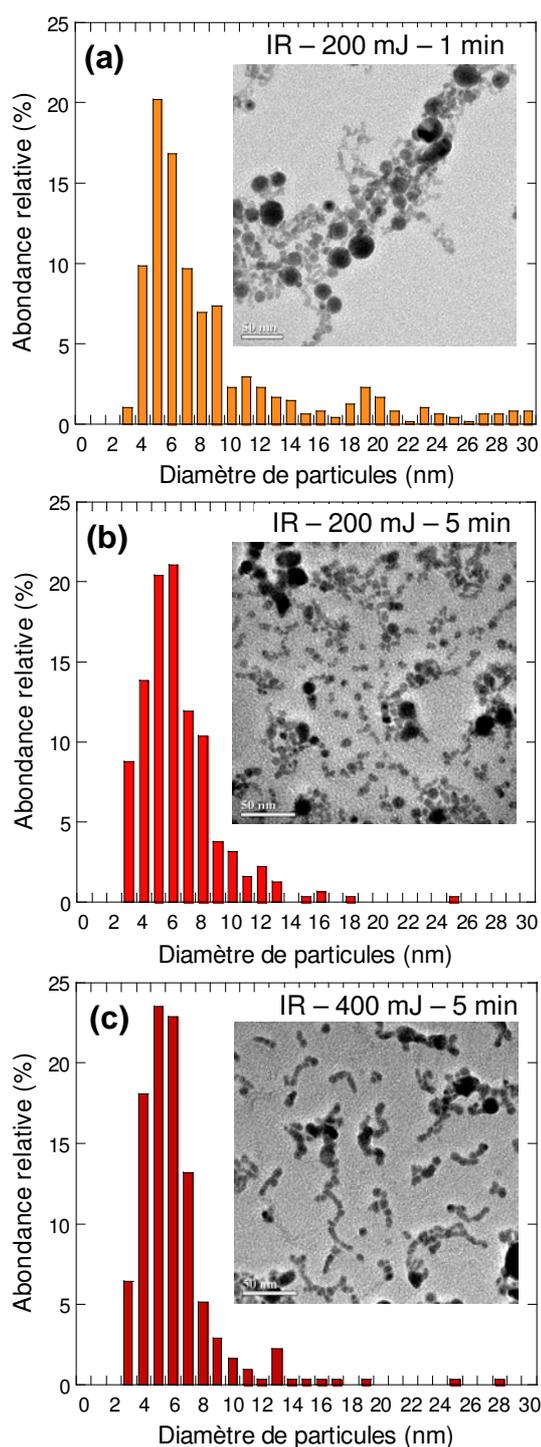


Figure 8 : Distribution en taille des particules obtenues pour des traitements à 1064 nm après : a) 1 min à 200 mJ, b) 5 min à 200 mJ et c) 5 min à 400 mJ. Les images MET correspondantes sont en insert (échelle 50 nm)

Ceci est aussi observé après 5 *min* d'irradiation à 400 *mJ/pulse* (Figure 7c). Cette tendance à synthétiser de plus en plus de particules de faible diamètre lorsque la durée d'irradiation (ou le nombre d'impacts) augmente semble désigner celle-ci comme le facteur prépondérant de la fragmentation. Dans cette logique, cela nous pousserait donc à allonger les temps de traitement pour atteindre une distribution en taille encore plus étroite, centrée sur les petites particules. Mais la réalité n'est pas aussi simple et, comme nous le verrons par la suite, il existe une durée limite à ne pas franchir.

L'énergie est un paramètre tout aussi important puisqu'il confine de manière significative l'étalement de la distribution. Comme le montre la figure 7c, 84 % des particules ont un diamètre compris entre 4 et 10 *nm*. Contrairement à ce que l'on aurait pu penser, utiliser une énergie plus élevée de 400 *mJ/pulse* ne permet pas de fragmenter davantage la poudre, les tailles des cristallites restent du même ordre de grandeur que ceux synthétisés à 200 *mJ/pulse*. Fujiwara *et al.*⁷⁴ ont aussi observé ce phénomène sur des nanoparticules d'or fonctionnalisées élaborées à 532 *nm* (laser Q-switched Nd:YAG, 18 *ps*). Ils ont supposé que le gain d'énergie apporté lors de l'absorption des photons est vu par le système comme un excès de chaleur. Il se propage alors aux particules environnantes, provoquant la fusion des agrégats et donc la production de particules plus grosses. Ce phénomène pourrait expliquer nos observations.

En ce qui concerne les tests réalisés avec une longueur d'onde de 1064 *nm*, on peut voir d'après les images de la figure 8 que la longueur d'onde située dans l'infrarouge est également efficace pour fragmenter la poudre en nanoparticules de 3 à 10 *nm*. Ces dernières sont de plus parfaitement cristallisées comme le montre le cliché de diffraction électronique de la figure 9, les anneaux pouvant en outre être indexés à partir de la structure cfc du PbTe (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$).

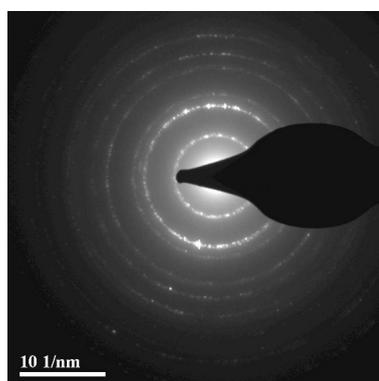


Figure 9 : Cliché de diffraction électronique (SAED) des nanoparticules de PbTe obtenues après 5 *min* de traitement dans l'IR à 400 *mJ*. Les anneaux sont caractéristiques de polycristaux très bien cristallisés

Comparativement aux résultats obtenus à 532 nm, des conclusions similaires quant à la durée de traitement peuvent être tirées des distributions en taille. Un temps de traitement laser plus long, en l'occurrence 5 min ici, tend à homogénéiser le diamètre des particules vers les valeurs les plus faibles avec la réduction du nombre de particules supérieures à 13 nm (Figures 8b et c). Cependant, comme nous l'avancions précédemment, augmenter fortement la durée d'irradiation n'est pas la garantie d'une distribution plus étroite. En effet, quelques essais ont été effectués avec des durées d'irradiation plus longues afin de voir si la distribution en serait améliorée. Si la fragmentation semble rester un phénomène actif, le problème vient de la composition des particules comme en témoigne le diagramme de diffraction X de la figure 10 (en vert). Après 45 min de traitement à 400 mJ/pulse, celui-ci est complètement différent de celui des poudres de départ (en noir). Même si la phase obtenue est bien cristallisée, les pics de diffraction observés ne peuvent, à notre connaissance, être attribués à aucune phase référencée dans nos bases (Pb, Te, Si ou oxydes). En outre, l'utilisation d'une longue durée de traitement serait contre-productive, notre but étant de préparer de grandes quantités de nanopoudres dans un délai raisonnable.

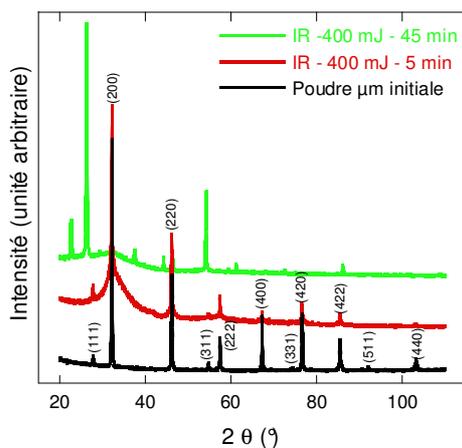


Figure 10 : Comparaison des diagrammes de diffraction X de la poudre de PbTe (en noir), des particules en solution synthétisées dans l'IR après 5 min à 400 mJ/pulse (en rouge) et des particules obtenues dans l'IR à 400 mJ/pulse mais pour 45 min de traitement (D500 $\lambda_{\text{K}\alpha 1}(\text{Co})$)

Des distributions étroites en taille de particules (75 % des particules produites sont de l'ordre de 3-7 nm) sont atteintes quelle que soit l'énergie de sortie (figures 8b et c). Néanmoins, les tailles de cristallites les plus fines sont obtenues pour 400 mJ/pulse (84 % des particules sont plus petites que 8 nm et 65 % ont un diamètre de l'ordre de 4-6 nm), ce qui est différent de ce que nous avons observée à 532 nm. Le phénomène de fusion-agglomération induisant

de plus grands diamètres lors de l'utilisation de hautes énergies, ne semble pas s'appliquer ici. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ce phénomène. La première serait que les particules synthétisées soient suffisamment éloignées les unes des autres pour que la coalescence suite à la fusion ne se produise pas. Cependant, nous avons observé des agrégats de particules similaires à ceux formés à 532 nm. Nous penchons davantage vers la seconde explication selon laquelle il faudrait considérer les paramètres expérimentaux « énergie et longueur d'onde » non pas de façon unitaire mais comme un couple à optimiser. En effet, la distribution en taille résultant de 5 min de traitement laser dans l'IR à 400 mJ/pulse est tout à fait comparable au produit obtenu dans le visible à 200 mJ/pulse.

Cela suggère de plus qu'un mécanisme particulier est responsable du processus de fragmentation et que le rôle de la longueur d'onde n'est peut-être pas prépondérant, la solution devenant également noire et absorbante très rapidement. Un grand nombre d'études a déjà été réalisée dans le domaine de l'ablation laser en milieu liquide, mais les mécanismes responsables de la formation des nanoparticules à partir de poudres restent encore obscurs. Un parallèle peut néanmoins être fait avec l'ablation pulsée d'une cible immergée dans un liquide pour apporter quelques informations sur leur formation.⁷¹ Bien sûr, cette explication ne peut pas être véritablement identifiée à notre cas, puisque chaque fragment de poudre pourrait être assimilé à une petite cible en mouvement. Pour résumer, un panache de plasma (ou plasma induit par laser) résultant de l'interaction entre la cible et le laser est généré, mais son expansion est limitée par le milieu liquide. En raison de ce confinement, une onde de choc est créée et conduit à une augmentation de la pression et de la température à l'intérieur du plasma induit par laser créant la bulle de cavitation. Ensuite, les réactions chimiques ont lieu dans la bulle, dans le plasma et aussi à l'interface des deux. Par rapport à une seule cible, l'augmentation du nombre de centres de formation de ces mécanismes avec les particules micrométriques justifie l'augmentation de rendement.

Afin de vérifier la structure cristalline des particules en suspension obtenue après un traitement de 5 min à 400 mJ à 1064 nm, celles-ci ont été analysées par diffraction X. Le diagramme est représenté en rouge sur la figure 10. Tous les pics de diffraction correspondent à ceux de la poudre micrométrique initiale de PbTe (en noir). La structure est donc bien conservée. De plus, l'élargissement des pics est caractéristique de la taille nanométrique des cristallites.

Finalement, puisqu'il est plus commode pour nous de travailler dans l'IR, longueur d'onde fondamentale du laser, les conditions expérimentales retenues pour la production de

nanopoudres de PbTe sont les suivantes: 5 min d'irradiation à 1064 nm et une énergie de 400 mJ/pulse en sortie du faisceau laser. Il est intéressant de noter que, dans ces conditions, les nanoparticules ont tendance à être organisés sous forme de chaînes (Figure 8c). Ce phénomène a déjà été observé notamment avec des nanoparticules d'or issues de l'irradiation d'une cible métallique au moyen d'un laser à vapeur de Cu⁵¹ mais aucune explication n'a été avancée.

Remarquons enfin que l'irradiation du PbTe en milieu aqueux conduit à la formation d'un surnageant en quantité tout à fait étonnante et présentant une texture particulière. Celui-ci apparaît à la surface du liquide après quelques minutes de repos. Une fois collecté et lavé, on le trouve sous la forme d'un « tissu » extrêmement fin de couleur blanche comme l'illustre la figure 11a. L'observation MEB est surprenante (Figure 11b). Elle révèle un enchevêtrement de rubans de largeur nanométrique variable et pouvant atteindre plusieurs centaines de microns de long. Nous avons tenté de comprendre par quel moyen ces fils pouvaient être formés mais, pour l'instant, le mécanisme nous échappe. Aucun fait semblable n'a d'ailleurs été rapporté dans la littérature à notre connaissance. Ces fils ne sont, en outre, non pas constitués de PbTe mais d'une forme oxydée du plomb, PbO. Si du plomb a pu ainsi réagir pour former ces fils, cela supposerait donc qu'une partie du PbTe s'est dissociée lors de l'irradiation. Par conséquent, il resterait à la fois du plomb et du tellure en solution et à fortiori dans les poudres. Si tel est le cas, ceux-ci seraient alors susceptibles de réagir avec le CoSb₃ et In_{0,4}Co₄Sb₁₂ lors de la synthèse des composés et pourraient influencer les mesures électriques.

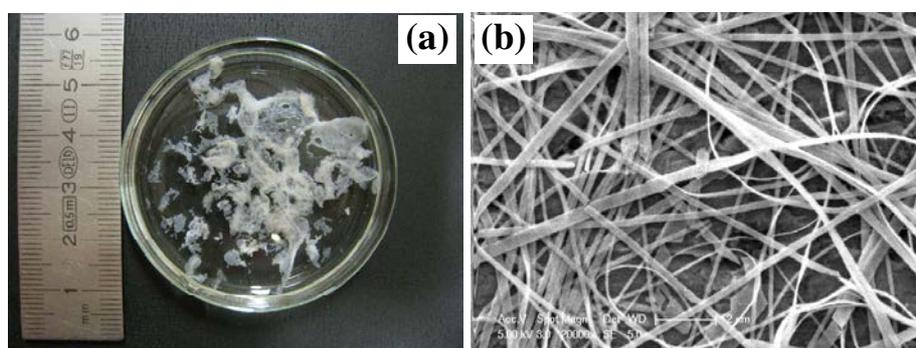


Figure 11 : (a) Photographie des rubans prélevés à la surface du liquide de plusieurs tubes puis lavés à l'eau distillée et (b) micrographie MEB montrant un enchevêtrement de nanorubans

3) Production des nanopoudres

Le challenge était ensuite de produire suffisamment de poudre pour élaborer les composites. Or, du fait du dispositif expérimental, la fragmentation laser est plutôt une technique à faible rendement. Un système de carrousel automatisé (Millénium3 Crouzet + adaptateur 220V/24V) a donc été mis au point pour augmenter la production (Figure 12a). Le principe est le suivant : un plateau chargé de 10 tubes à essai préparés au préalable et contenant un barreau aimanté est mis en rotation (moteur 24 V) pour aligner une éprouvette sous le faisceau laser. L'alignement est assuré par le biais d'un micro-switch qui stoppe la rotation du plateau lorsqu'il entre en contact avec un ergot (Figure 12b). Un shutter externe commandant la coupure du faisceau IR s'ouvre pendant un temps t , dans notre cas pour 5 *min* de fragmentation, puis se referme jusqu'à ce que le tube suivant soit en position. L'agitateur magnétique fonctionne en continu sous le système. De ce fait, le diamètre du plateau a été spécialement étudié pour que seul le barreau du tube irradié soit sous l'influence de l'aimant.

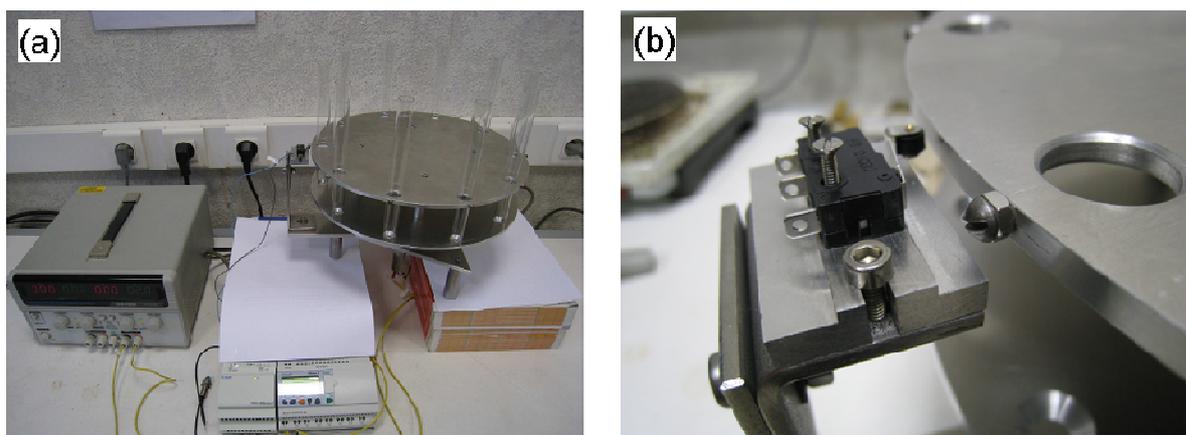


Figure 12 : (a) Carrousel de tubes à essai automatisé pour la production des nanopoudres et (b) système d'arrêt du plateau par coupure du courant alimentant le moteur grâce à un micro-switch

Avec ce système, dix suspensions de PbTe nanométriques sont donc élaborées successivement en l'espace d'une heure. Chaque tube subit une étape de décantation de 20 *min* pour dissocier les fragments les plus gros des nanoparticules puis 1 cm^3 de solution est prélevé. Le tube est alors complété à l'eau distillée puis remis sur le système pour un nouveau cycle. Pour donner un ordre d'idée, obtenir ~1 g de nanopoudres nécessite de travailler avec une vingtaine de tubes, chacun pouvant être recyclé 4 à 5 fois. Composée majoritairement d'eau, ces solutions doivent ensuite être séchées afin de récupérer les nanopoudres synthétisées. Pour éviter toute croissance des cristallites sous l'influence du chauffage, nous avons utilisé une technique de sublimation à froid, la lyophilisation (Lyophilisateur FTS-

EZ585, 17 *mTorr*, - 80°C) (Figure 13). Le principe est simple : la solution est versée dans plusieurs flasques cryogéniques ($V_{\text{liquide}} < V_{\text{flasque}}/2$) puis celles-ci sont plongées quelques minutes dans l'azote liquide pour solidifier l'eau (tout choc est à proscrire pour ne pas fendre le verre). Les fioles sont ensuite installées sur le bras du lyophilisateur et le vide y est fait (~17 *mTorr*). La température ambiante réchauffe alors doucement la glace contenue dans les flasques entraînant la sublimation de l'eau du fait de la faible pression instaurée. Le séchage complet est obtenu au bout de 72 heures environ. Les poudres sont alors récupérées puis conservées en boîte à gants.



Figure 13 : Lyophilisateur utilisé pour sécher les poudres. Les flasques cryogéniques ont été plongées dans l'azote liquide pour solidifier le contenu avant d'être installée sur le système

La figure 14 présente l'affinement du diagramme de diffraction X (λ_{Cu}) réalisé sur ces poudres nanométriques. Comme lors de l'analyse de la solution (Figure 10), les pics sont bien indexés avec la structure *cfc* du PbTe. La taille des cristallites évaluée à partir de la largeur moyenne à mi-hauteur (FWHM) est de 4 *nm* ce qui est en très bon accord avec les dimensions mesurées lors des observations MET.

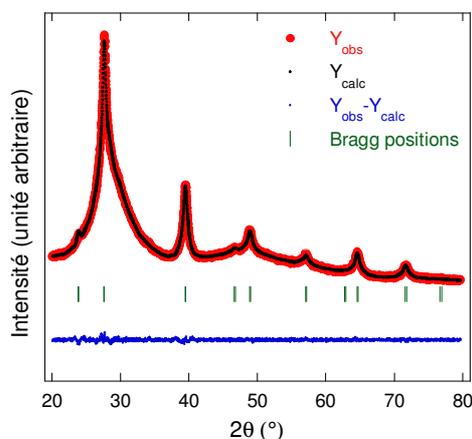


Figure 14 : Affinement du diagramme de diffraction X ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}(\text{Cu})$) réalisé sur la poudre nanométrique de PbTe après lyophilisation. Les pics de diffraction correspondent à la structure *cfc* du PbTe.

L'élargissement est caractéristique de la taille nanométrique des cristallites (~ 4 *nm*)

II-4) Le ZnO nanométrique

Dans un premier temps, la méthode de fragmentation laser de poudres micrométriques en milieu liquide a été appliquée pour la synthèse des nanoparticules de ZnO. La définition des paramètres expérimentaux a été menée et des particules de 3 à 5 nm de diamètre ont pu être préparées (*cf.* ANNEXE II). La mise au point d'un protocole expérimental conduisant à des résultats reproductibles pour une production dans le système à carrousel étant cependant relativement longue et l'objectif de la thèse étant non pas l'étude de la synthèse des nanopoudres mais celle des propriétés physiques des nanocomposites, nous avons opté pour l'achat de poudres nanométriques commerciales (Alfa Aesar, 0,008-0,01 micron APS powder 99+%). Ce seront finalement ces poudres qui seront utilisées pour la fabrication des nanocomposites.

La qualité du produit a été vérifiée au préalable par diffraction des rayons X et la taille des cristallites examinée au MET, figures 15a et b, respectivement. Aucun pic d'impureté n'est détecté. La poudre se présente sous la forme d'un mélange de bâtonnets et de particules plus rondes qui atteignent ~100 nm, une taille bien supérieure à celle annoncée par le commerçant.

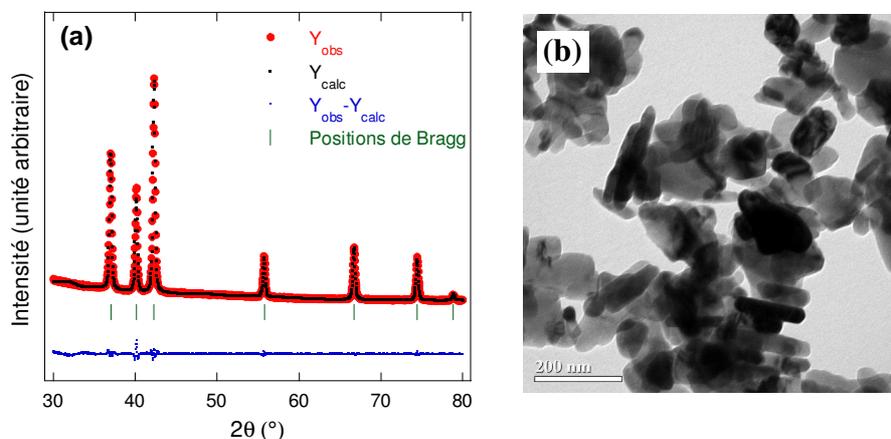


Figure 15 : (a) Affinement du diagramme de diffraction X des nanopoudres de ZnO commerciales et (b) micrographie MET des nanoparticules

II-5) Fabrication des matériaux massifs nanostructurés

1) Préparation des mélanges de poudres nano / micro

La première étape consiste à mélanger de manière homogène les poudres micrométriques de la matrice (CoSb_3 et $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) et les poudres nanométriques des inclusions (PbTe et

ZnO). Nous avons opté pour une technique de mélangeage en milieu liquide, i.e. la méthode de lyophilisation déjà employée pour sécher et récupérer les poudres nanométriques de PbTe. Les poudres micrométriques et nanométriques ont d’abord été pesées en boîte à gants pour satisfaire aux rapports massiques suivant : 2, 4, 8 et 12 % de nanopoudres. Elles ont ensuite été dispersées dans un solvant durant 20 *min* dans un bain à ultrasons. L’éthanol a été employé pour les inclusions de PbTe alors qu’une solution de méthanol/hexane (3:1) a été utilisée pour les inclusions de ZnO⁷⁵. En effet, contrairement au PbTe, la dispersion de l’oxyde de zinc n’est pas favorisée dans l’éthanol.

D’autre part, d’après les tests réalisés, l’oxyde de zinc est plus efficacement dispersé lorsqu’il n’est présent en solution qu’à de faibles concentrations (Figure 16). Les volumes de solution ont donc été ajustés en fonction de la masse de ZnO de chaque composition pour atteindre des concentrations voisines de 0,025 *mol/l*. Cette concentration intermédiaire entre 0,01 *M* et 0,05 *M* a été choisie pour limiter les volumes de solvant. En effet, travailler à une concentration de 0,01 *M*, bien que plus efficace pour assurer une bonne dispersion, requiert des volumes de liquide trop importants (Tableau 2) par rapport au volume des flasques utilisées pour la lyophilisation.

Les poudres ont finalement été récupérées après que les divers mélanges en solution aient été séchés par lyophilisation pendant 12 *h*.

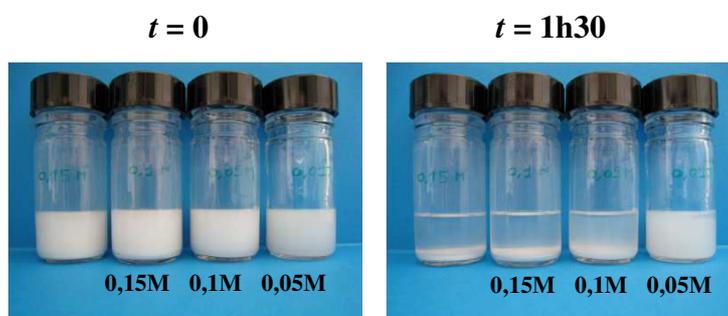


Figure 16 : Tests de dispersion dans une solution de méthanol/hexane (3:1) pour différentes concentrations de ZnO

Fraction massique (%)	m_{ZnO} (g)	Concentration (mol/l)			Volume (ml)
		0,05	0,025	0,01	
8	0,264	64,9	129,8	324,4	
12	0,396	97,3	194,6	486,6	

Tableau 2 : Evaluation des volumes de méthanol/hexane nécessaires en fonction des concentrations de travail et des masses de ZnO

2) Densification par frittage flash (SPS)

a) Principe

A la différence du pressage à chaud où l'énergie nécessaire à la densification est apportée thermiquement par chauffage d'une matrice (convection puis rayonnement), le procédé SPS (spark plasma sintering) permet de chauffer directement la poudre par effet Joule pour obtenir un matériau dense. Le frittage de poudre au moyen d'un courant électrique n'est pas une technique récente puisque les premières études sur le sujet datent des années 1930 (concept initié par Taylor⁷⁶). En revanche, le procédé SPS n'a réellement été développé qu'à partir de 1960 par le groupe de Inoue.⁷⁷ L'intérêt majeur de cette technique est son extrême rapidité. En effet, grâce à l'action conjointe d'une pression uniaxiale et d'un courant électrique pulsé, le processus se déroule en quelques minutes alors que plusieurs heures sont nécessaires avec un pressage à chaud, pour obtenir un matériau de même densité. Ces temps très courts permettent de conserver des microstructures très fines, ce qui rend cette technique incontournable pour la réalisation de composés nanostructurés.⁷⁸⁻⁸³

Le procédé de frittage SPS est basé sur l'ensemble des phénomènes inhérents à l'utilisation de décharges électriques, c'est-à-dire la création de plasmas autour des particules (Figure 17).⁸⁴ Selon cette théorie, le plasma créé au niveau du contact de deux particules conduirait à la formation de ponts améliorant ainsi les phénomènes de diffusion. En effet, ces plasmas contribueraient à porter localement à hautes températures les zones où ils se situent provoquant la vaporisation et la fusion de la surface des grains d'où la formation des jonctions intergranulaires nécessaires au frittage. D'autres auteurs supposent également que ces plasmas élimineraient les impuretés de surface ce qui favoriserait la densification.^{85,86} La formation des microplasmas n'a cependant toujours pas été clairement démontrée et fait encore actuellement l'objet de nombreux débats.

b) Fabrication des composites massifs

Les premières densifications par SPS ont été réalisées à Thiais, en collaboration avec le Dr C. Godart de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, puis, à partir de 2010, au sein de notre laboratoire. Les deux machines utilisées sont des modèles Dr Sinter 515S commercialisée par la société SPS Syntex Inc. (Figure 18). Elles délivrent un courant maximum de 1500 A et une force de 50 kN. Les expériences peuvent être conduites sous vide primaire, secondaire ou sous atmosphère d'argon.

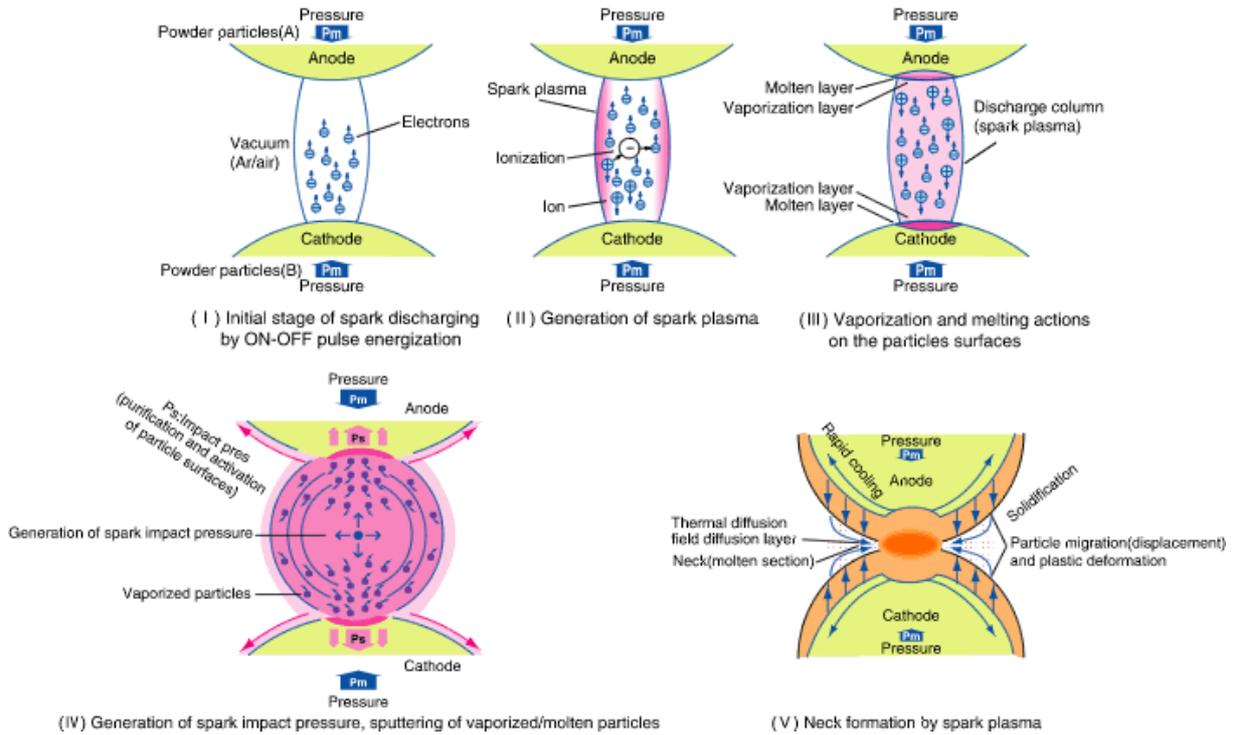


Figure 17 : Création d'un plasma au niveau du contact entre deux particules d'après Tokita ⁸⁷



Figure 18 : SPS Dr Sinter 515S de SPS Syntex Inc. installé à l'IJL

La densification de nos matériaux s'opère dans des matrices en graphite (Figure 19a) selon un protocole expérimental bien établi. Le trou de la matrice ($\varnothing = 10,4 \text{ mm}$ pour donner des lingots frittés de 10 mm de \varnothing) est chemisé d'un papier de graphite découpé aux dimensions exactes pour couvrir l'intérieur, le but étant de faciliter le démoulage. Le piston inférieur, deux rondelles de graphite, le mélange des poudres micrométriques et nanométriques, deux rondelles de graphite et le piston supérieur y sont ensuite successivement

introduits. L'ensemble est placé dans la chambre du SPS comme indiqué sur la figure 19b et le thermocouple servant à la régulation de la température est positionné dans le trou latéral percé dans la matrice. Le vide est ensuite fait dans l'enceinte, suivi du processus de densification.

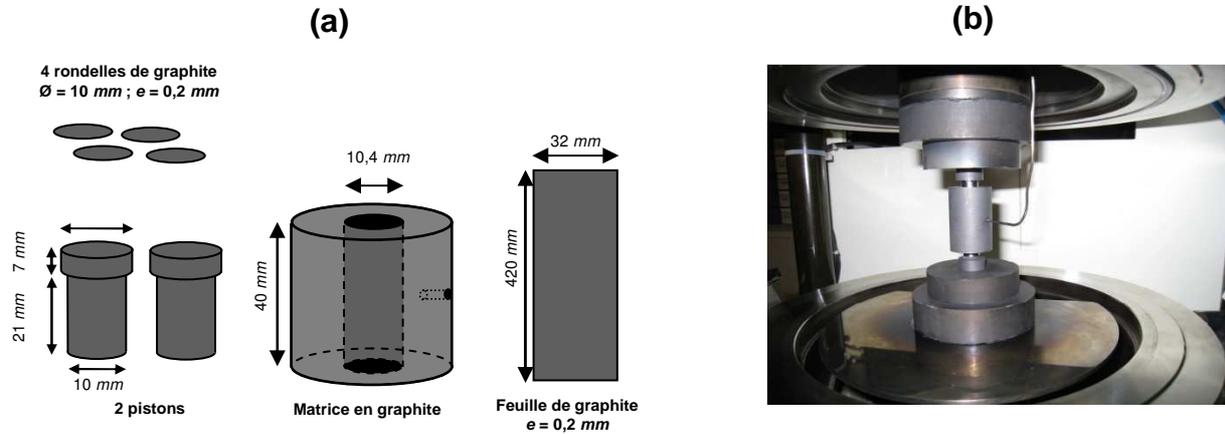


Figure 19 : (a) Schéma des matrices, des pistons et des feuilles de graphite utilisés ainsi que leurs cotes (b) photographie de la matrice installée dans la chambre de frittage. Le thermocouple est inséré dans le trou latéral pour contrôler la température au plus près de la poudre

Tous nos composés ont été densifiés selon les profils de température et de pression de la figure 20. Ils ont été établis à partir de programmes testés à l'ICMPE-CMTR de Thiais pour densifier du CoSb_3 . Notons que les conditions de pression sont calculées en fonction des dimensions et des caractéristiques mécaniques des matrices. En cours d'expérience, il est possible de suivre l'évolution de densification par le biais des courbes de retrait dz/dt . Dans notre cas, ce facteur ne subissant plus aucune variation lorsque la température de 600°C était atteinte, nous avons décidé de stopper la procédure à la fin de la rampe en température sans poursuivre avec un pallier.

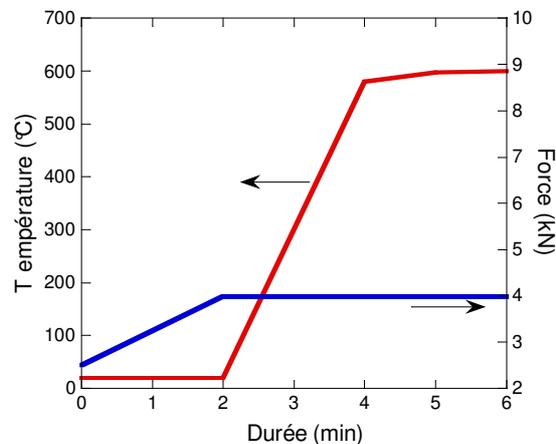


Figure 20 : Profils de température et de force utilisés pour densifier les composites

Les échantillons étant constitués de deux matériaux en proportions variables, leurs densités théoriques ont été recalculées en tenant compte des fractions massiques s et des densités théoriques d de chaque espèce ($d_{\text{CoSb}_3} = 7,64$; $d_{\text{PbTe}} = 8,27$; $d_{\text{ZnO}} = 5,67$). Elles sont consignées dans le tableau 3.⁸⁸

$$d_{\text{composite}} = \frac{1}{s/d_{\text{inclusion}} + (1-s)/d_{\text{matrice}}} \quad (\text{III-1})$$

Fraction massique s (%)	$d_{\text{th PbTe/CoSb}_3}$	$d_{\text{th ZnO/CoSb}_3}$
0	7,64	7,64
2	7,65	7,59
4	7,66	7,54
8	7,69	7,43
12	7,71	7,33

Tableau 3 : Densités théoriques des composites calculées à partir de l'expression (III-1)

Les densités relatives, d_r , des composés obtenus ont été évaluées à partir de leur masse sèche et de leurs dimensions géométriques puis rapportées aux densités théoriques du tableau 3. Le tableau 4 regroupe les résultats et permet de mettre clairement en évidence l'effet des ajouts de nanoparticules sur la densification. Les composés des séries à inclusions de PbTe ont des densités sensiblement identiques de 96 et 98 %, excepté $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}+12\%$ PbTe pour lequel $d_r \sim 90\%$. Pour les deux familles contenant du ZnO, on observe un retard de densification d'autant plus marqué que le taux d'inclusions est élevé. Remarquons néanmoins que la présence d'indium semble, dans une certaine mesure, limiter ce phénomène, les densités des échantillons $\text{ZnO}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ étant comparativement plus élevées que celles des échantillons ZnO/CoSb_3 . A première vue, cela laisserait penser que la nature de l'inclusion aurait une action différente sur la porosité des matériaux, fait auparavant relevé par Kimura et Yamaguchi dans une matrice de ZnO.⁸⁹ Seulement, il ne faut pas oublier que le PbTe et le ZnO ont des densités très éloignées, de 8,27 et 5,67, respectivement. Ce qui veut dire qu'à masse équivalente, le volume occupé par l'oxyde sera plus important que celui du PbTe. Pour que l'analyse soit plus pertinente, il est de ce fait nécessaire de considérer ces résultats en fonction des fractions volumiques et non massiques. Les correspondances entre ces deux paramètres sont listées dans le tableau 5 et ont été calculées à partir de l'équation suivante :

$$f = \frac{s/d_{\text{inclusion}}}{s/d_{\text{inclusion}} + (1-s)/d_{\text{matrice}}} \quad (\text{III-2})$$

Finalement, la comparaison entre les deux types de particules nous amène à positionner les échantillons au ZnO à l'intermédiaire de leurs homologues au tellure, soit par exemple le 2 % d'oxyde entre le 2 % et le 4 % de PbTe. Le ZnO influence effectivement le processus de densification du CoSb₃ de manière défavorable alors que la présence de l'indium semble contrecarrer cet effet puisque les composites de ces deux séries ont des densités comparables à fraction volumique équivalente ($d_r = 89\%$ pour 8% de ZnO et $d_r = 90\%$ pour le 12 % de PbTe).

Séries PbTe			Séries ZnO		
Echantillon	Densité relative (%)	a (nm)	Echantillon	Densité relative (%)	a (nm)
CoSb ₃	98	9.0350	CoSb ₃ - 2% ZnO	91	9.0353
CoSb ₃ - 2% PbTe	98	9.0350	CoSb ₃ - 4% ZnO	91	9.0342
CoSb ₃ - 4% PbTe	98	9.0352	CoSb ₃ - 8% ZnO	89	9.0341
CoSb ₃ - 8% PbTe	97	9.0355	CoSb ₃ - 12% ZnO	83	9.0357
In _{0,4} Co ₄ Sb ₁₂	98	9.0565	In _{0,4} Co ₄ Sb ₁₂ - 2% ZnO	98	9.0567
In _{0,4} Co ₄ Sb ₁₂ - 2% PbTe	96	9.0563	In _{0,4} Co ₄ Sb ₁₂ - 4% ZnO	94	9.0562
In _{0,4} Co ₄ Sb ₁₂ - 8% PbTe	96	9.0559	In _{0,4} Co ₄ Sb ₁₂ - 8% ZnO	89	9.0565
In _{0,4} Co ₄ Sb ₁₂ - 12% PbTe	90	9.0565	In _{0,4} Co ₄ Sb ₁₂ - 12% ZnO	89	9.0564

Tableau 4 : Densités relatives des composites estimées à partir de leur masse et de leur géométrie et paramètre de maille a évalué par affinement des diagrammes de diffraction X

Fraction massique s (%)	Fraction volumique f (%) PbTe/CoSb ₃	Fraction volumique f (%) ZnO/CoSb ₃
0	0	0
2	1,9	2,7
4	3,7	5,3
8	7,4	10,5
12	11,2	15,5

Tableau 5 : Correspondances entre les fractions massiques et volumiques des composites à base de PbTe et de ZnO calculées à partir de l'équation (III-2)

L'augmentation de la porosité par une dispersion de nanoparticules est un effet qui a déjà été observé auparavant dans des composites thermoélectriques ZrO₂/CoSb₃⁹⁰ ou SiC/Bi₂Te₃⁹¹ mais aussi dans des céramiques⁹². Dans ces études, les contraintes mécaniques induites par les inclusions rigides sont considérées comme responsables de la porosité. Ajoutées aux contraintes permettant le frittage, celles-ci nuiraient à la densification. Cette explication n'est cependant pas la seule. Ces phénomènes ont été particulièrement étudiés dans les composites céramiques et de nombreux modèles ont été mis au point et confrontés aux résultats expérimentaux. Les mécanismes proposés ont été résumés par Fan et Rahaman⁹³: (i) la

production de grandes contraintes viscoélastiques résiduelles dans la matrice, (ii) la formation de réseaux contigus d'inclusions rigides; (iii) la formation de craquelures dans la matrice, (iv) l'existence d'un différentiel de frittage causé par la dispersion non uniforme des particules dans la matrice; (v) le développement d'un état de contraintes anisotropes, et (vi) le grossissement des particules de la matrice. Dans notre cas, plusieurs de ces raisons peuvent être à l'origine des variations de densité, aussi bien les différences entre les propriétés mécaniques des particules et des skutterudites (Tableau 6) qu'une mauvaise répartition des inclusions. L'observation des microstructures des matériaux frittés devraient donc nous permettre d'affiner les hypothèses. Etant donné les faibles densités de certains composés ($d_r \sim 83 \%$), il est d'ores et déjà évident que les propriétés thermoélectriques de nos composites seront directement touchées par les effets de porosité, et il sera nécessaire d'en tenir compte dans notre analyse. Notons que l'échantillon $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12} - 4\% \text{PbTe}$ n'est pas mentionné dans le tableau. En effet, un problème survenu lors de l'étape SPS (éjection du thermocouple contrôlant la température) nous a contraint à écarter le spécimen.

	Module d'Young (GPa)	T_{frittage}	Expansion thermique ($\cdot 10^{-6} K^{-1}$)
CoSb ₃	148 d'après ⁸²	823 K	6,36 de 300 à 930 d'après ⁹⁴
PbTe	67 d'après ⁹⁵	673 K	27 d'après ⁹⁶
ZnO	111 d'après ⁹⁷	>1200 K	4,75 d'après ⁹⁸

Tableau 6 : Module d'Young, température de frittage et coefficient d'expansion thermique de CoSb₃, ZnO et PbTe

III) CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX

III-1) Analyse de la structure par diffraction des rayons X

L'ensemble des échantillons densifiés a été analysé par diffraction des rayons X afin de vérifier la structure des composés après l'étape de frittage. La figure 21 présente les diagrammes enregistrés pour les matériaux des diverses séries élaborées, soit, (a) PbTe/CoSb₃, (b) PbTe/In_{0,4}Co₄Sb₁₂, (c) ZnO/CoSb₃ et (d) ZnO/ In_{0,4}Co₄Sb₁₂. Quel que soit le composite, les pics de diffraction sont fins et bien définis ce qui prouve que les matériaux sont bien cristallisés. Ils sont de plus parfaitement indexés sur ceux de leur matrice respective, CoSb₃ pour les figures 21a et c ou In_{0,4}Co₄Sb₁₂ pour les figures 21b et d. Pour les échantillons à inclusions de PbTe, des pics supplémentaires dont l'intensité augmente avec la quantité de tellure de plomb introduite apparaissent dans le domaine angulaire scruté (*cf* insert figure 21c). Leurs positions sont signalées par un carré bleu et elles correspondent aux pics de Bragg

de la phase PbTe. La même remarque peut être faite avec les composés contenant du ZnO, les pics d'oxyde de zinc étant notifiés par un carré vert. Que ces pics soient détectés lors de l'analyse offre d'ores et déjà un indice quant à la qualité de la dispersion de nos nanoparticules. Dans notre approche, nous supposons une répartition homogène des centres diffuseurs de quelques nanomètres en taille. Or l'intensité et la faible largeur de leurs pics de diffraction sembleraient indiquer l'existence de domaines de PbTe et de ZnO aux dimensions supérieures à celles espérées et suggèreraient plutôt une dispersion sous forme d'amas de grandes tailles pouvant peut être atteindre plusieurs centaines de nanomètre.

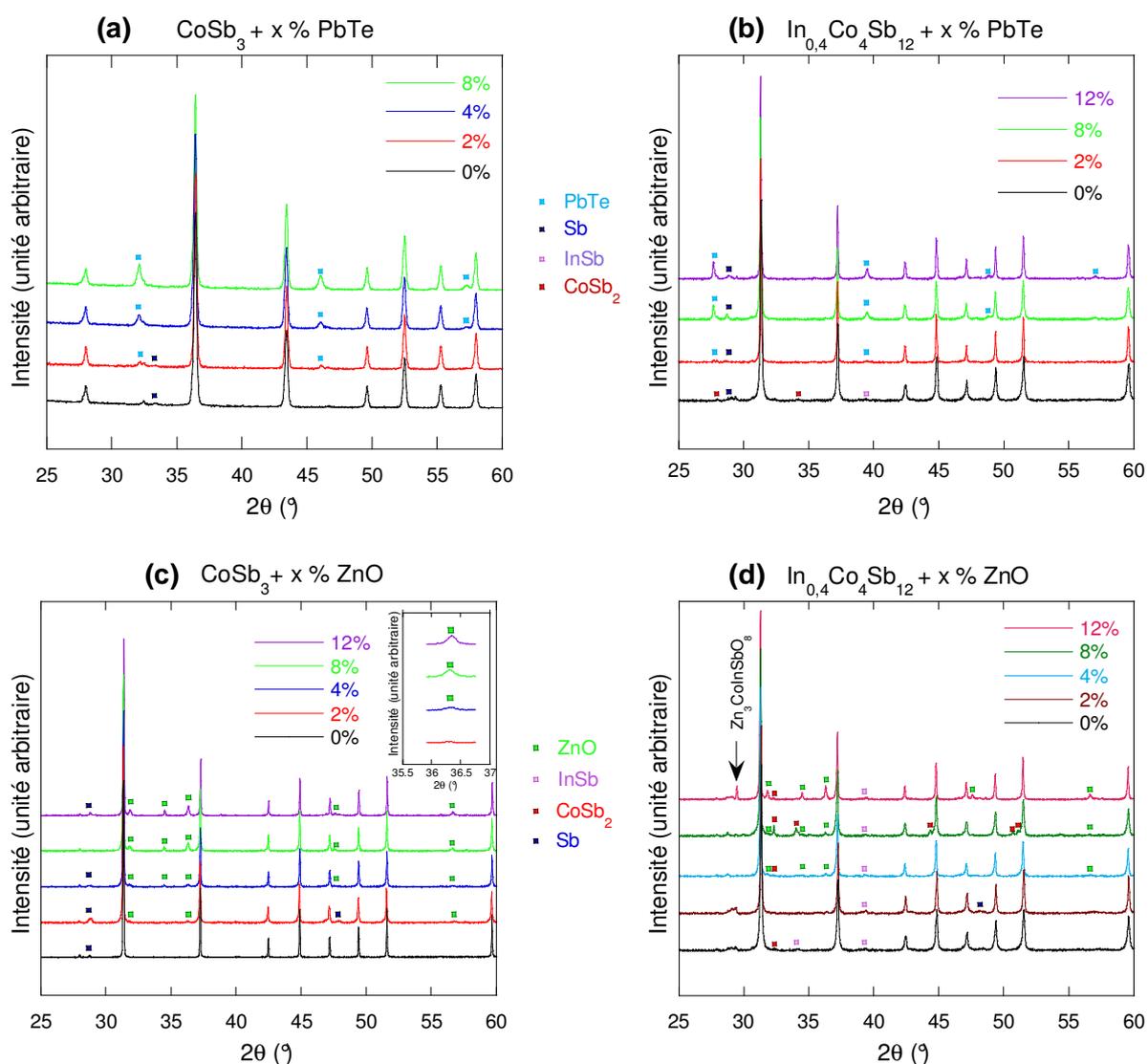


Figure 21 : Diagrammes de diffraction X des composites des séries (a) PbTe/ CoSb_3 analysés sur le D500 (λ_{Co}), (b) PbTe/ $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, (c) ZnO/ CoSb_3 et (d) ZnO/ $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ analysé sur le D8 (λ_{Cu}). Les pics de diffraction des composites sont bien indexés sur ceux de leur matrice respective. Des pics supplémentaires correspondant soit au PbTe soit au ZnO apparaissent dans le domaine angulaire étudié et leurs intensités sont fonction de la quantité d'inclusions.

Les pics de phases secondaires observés lors de l'analyse des poudres initiales sont toujours présents. Sur la figure 21d, on visualise également un pic autour de 29° relativement intense pour le composé contenant 12% de ZnO. Il semblerait qu'il soit caractéristique de la phase $Zn_3CoInSbO_8$ (JCPDS : 04-008-3988) ce qui signifierait qu'une réaction s'est produite lors de l'étape de frittage entre les inclusions et la matrice. Nous n'avons pas confirmé ce résultat par d'autres synthèses et analyses. A ce stade, il est donc difficile d'affirmer si cette réaction reste marginale ou non.

Notons enfin qu'aucun décalage angulaire des pics de diffractions n'a été détecté. L'influence des particules sur le paramètre de maille apparaît négligeable. Pour nous en convaincre, nous avons affiné chacun des diagrammes présentés à la figure 21 pour en extraire le paramètre de maille et nous n'avons pas constaté de variations notables (cf. Tableau 4). Par conséquent, les compositions des massifs ne semblent pas avoir subi de modifications. Que les inclusions réagissent avec le matériau matrice est un phénomène qu'il ne faut pourtant pas occulter. Dans des composites $C_{60}/Ba_{0,44}Co_4Sb_{12}$, par exemple, la formation de Ba_6C_{60} provenant de la réaction entre les fullerènes et l'atome remplisseur conduit à d'importants changements dans la composition chimique de la matrice skutterudite.¹⁰ Ces analyses X ne nous permettent pas ici de certifier qu'aucune réaction entre la matrice et les inclusions ne s'est produite. Il est possible qu'une infime quantité de matière ait modifié la chimie des skutterudites mais elle reste ici sous la limite de détection. Si tel est le cas, les mesures des propriétés de transport y seront de toute façon plus sensibles.

III-2) Microstructures MEB

1) PbTe/CoSb₃ et PbTe/In_{0,4}Co₄Sb₁₂

Pour vérifier nos suppositions sur la dispersion des inclusions, un fragment de chacun des échantillons synthétisés a été observé par microscopie à balayage. Les images de la figure 22 ont été réalisées à partir de fractures et permettent de mieux apprécier la taille de grains de la référence CoSb₃ (Figure 22a) et des composés de la série PbTe/CoSb₃ (Figures 22b à d). Que ce soit la matrice référence CoSb₃ ou les composites, la taille moyenne des grains est de l'ordre de 2 à 5 μm . S'il y a eu croissance des grains de la matrice durant le processus de frittage, nous pouvons dire que les inclusions de PbTe ne permettent pas de limiter cette croissance, contrairement aux inclusions de CeO₂⁹⁹ et SiC⁸⁰, les grains de la matrice dans ces cas étant cependant de taille nanométrique.

CoSb₃ + x % PbTe

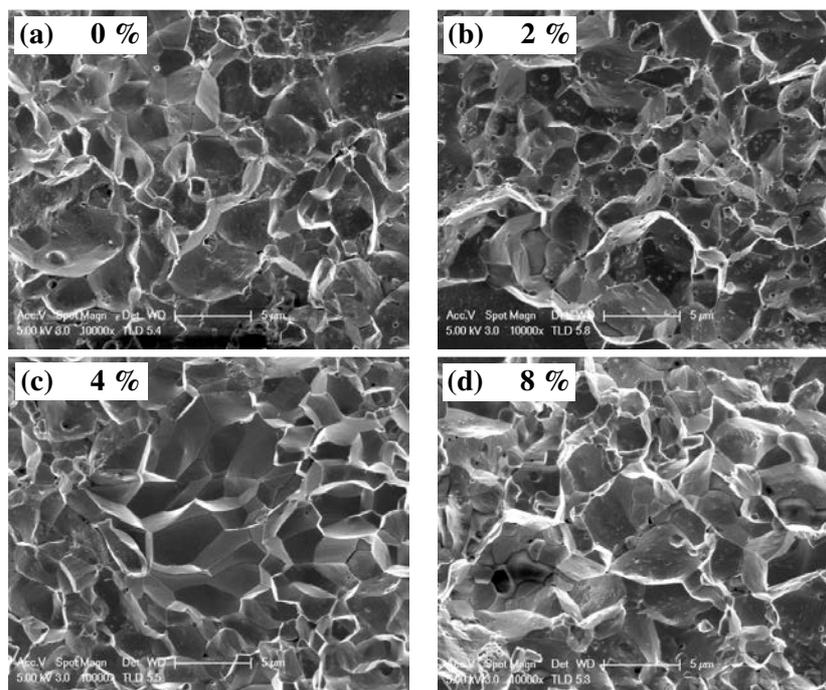


Figure 22 : Micrographies MEB réalisées sur des fractures (a) de CoSb₃ et des échantillons de la série PbTe/CoSb₃ (b) 2%, (c) 4% et (d) 8%. La taille de grains se situe autour de 2-5 µm pour tous les composés

En regardant les cristallites plus en détail, nous pouvons remarquer que quelques uns ont une morphologie atypique, avec la présence de porosités et de petites protubérances (Figure 23). Ces caractéristiques, qui à première vue pourraient être la signature des inclusions, seraient en fait dues à la mise en forme puisqu’elles sont également visibles dans la matrice référence. La technique SPS favoriserait ce type de germination intra-granulaire. L’observation de ces fractures n’apporte cependant aucune information sur la dispersion du tellure de plomb.

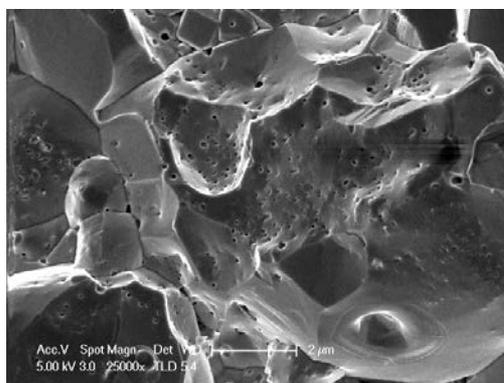


Figure 23 : Micrographie MEB (SE) de l’échantillon CoSb₃ réalisée sur une fracture. Le frittage SPS engendre une germination des grains visible par de petites protubérances de surface et une légère porosité intra-granulaire

La surface des composés « polie miroir » a donc été observée par BSE (Back Scattered Electrons) pour faire apparaître le contraste de phase et révéler la position des nanoparticules. Le numéro atomique moyen de la phase PbTe étant plus élevé que celui de la phase CoSb₃, le PbTe émettra plus d'électrons rétrodiffusés et il apparaîtra donc plus clair à l'image. Le tableau 7 présente les images des différents composites, rangés selon leur taux d'inclusions (lignes) et le grossissement utilisé (colonnes).

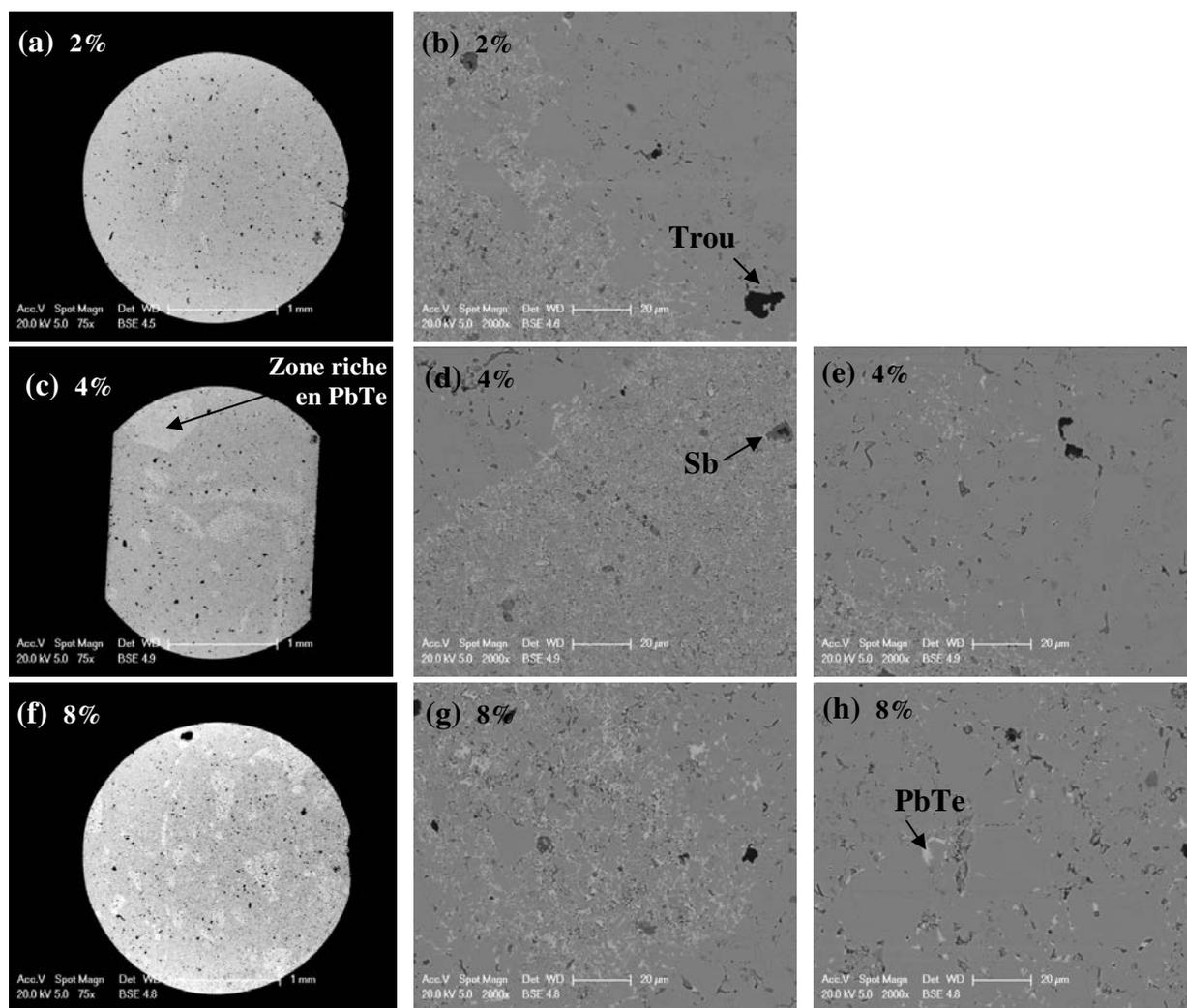


Tableau 7 : Micrographies MEB-BSE des composites PbTe/CoSb₃. (a, c et f) sont des vues générales des matériaux à 2, 4 et 8% de PbTe. Les images (b), (d et e) et (f et g) ont été prises à plus fort grossissement pour ces mêmes taux. Le PbTe est situé aux joints des grains de CoSb₃ dans certaines zones riches en inclusions. Il est également visible aux joints de groupes de grains dans les zones dites pauvres.

Les vues générales (a, c et f), placées dans la première colonne, révèlent la présence de zones nettement plus claires. Le nombre de zones augmente d'ailleurs avec la quantité d'inclusions. Il apparaît dès lors évident que ces zones contiennent du PbTe aggloméré, fait

certifié par les analyses WDS comme nous le verrons plus loin. Malheureusement, cela confirme aussi ce que nous soupçonnions avec les diagrammes de diffraction X. Malgré nos efforts pour disperser les nanoparticules parmi les poudres micrométriques, celles-ci sont finalement regroupées dans certaines zones plus riches en PbTe. Pour un même taux d'inclusions, les microstructures ne seront donc pas directement comparables d'un échantillon à l'autre, la distribution des zones riches en inclusions n'étant jamais similaire. Il est probable en outre que les propriétés physiques des matériaux en seront affectées.

Les observations menées à plus petite échelle permettent de se rendre compte que ces zones sont formées de grains de CoSb_3 d'une taille d'environ 2-5 μm (taille des cristallites observée sur les fractures des matériaux) entourés d'inclusions de PbTe agglomérées dont la taille est de l'ordre du micron pour former des composites de type IV (2^{ème} et 3^{ème} colonnes). D'une manière générale on peut donc considérer que les composites sont constitués d'amas de grande et de petite taille. Ce type de microstructure a aussi été relevé par Zhou *et al.*¹⁰⁰ sur des composés PbTe/HMS (HMS pour Higher Manganese Silicide) ou des composites à dispersion de fullerènes. Les grains de CoSb_3 des zones plus pauvres en inclusions sont quant à eux bien moins différenciables (aucune attaque chimique n'ayant été utilisée pour faire apparaître les joints de grains), ce qui pourrait laisser croire que leur taille n'est plus de 5 μm mais de 25 μm . On s'attendait également à ce que l'augmentation du taux de PbTe soit perceptible au niveau des zones pauvres par un remplissage plus marqué des joints de grains. Cependant, à la vue des micrographies e et h, cela n'apparaît pas évident. Nous pensons pourtant qu'un nombre plus important de grains était initialement entouré de PbTe comme le suggèrent les porosités apparentes autour des grains de l'image h, résultat vraisemblablement dû à un phénomène d'arrachement provoqué par le polissage.

Des conclusions similaires peuvent être tirées des micrographies réalisées sur les matériaux de la série $\text{PbTe}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Celles-ci sont classées dans le tableau 8 de la même manière que précédemment. La taille des grains de la matrice référence $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ a été mesurée à ~ 5 μm à partir des fractures. Elles ne sont pas montrées ici mais sont similaires à celles de la série CoSb_3 . Pour les composés à inclusions de PbTe, quelques zones plus riches en PbTe sont toujours présentes (image e). La répartition du PbTe aux joints d'un ensemble de grains semble plus exacerbée que pour les composés sans indium (image f), peut-être due à leur taille plus importante, des précipités d'indium occupant eux aussi l'espace intergranulaire.

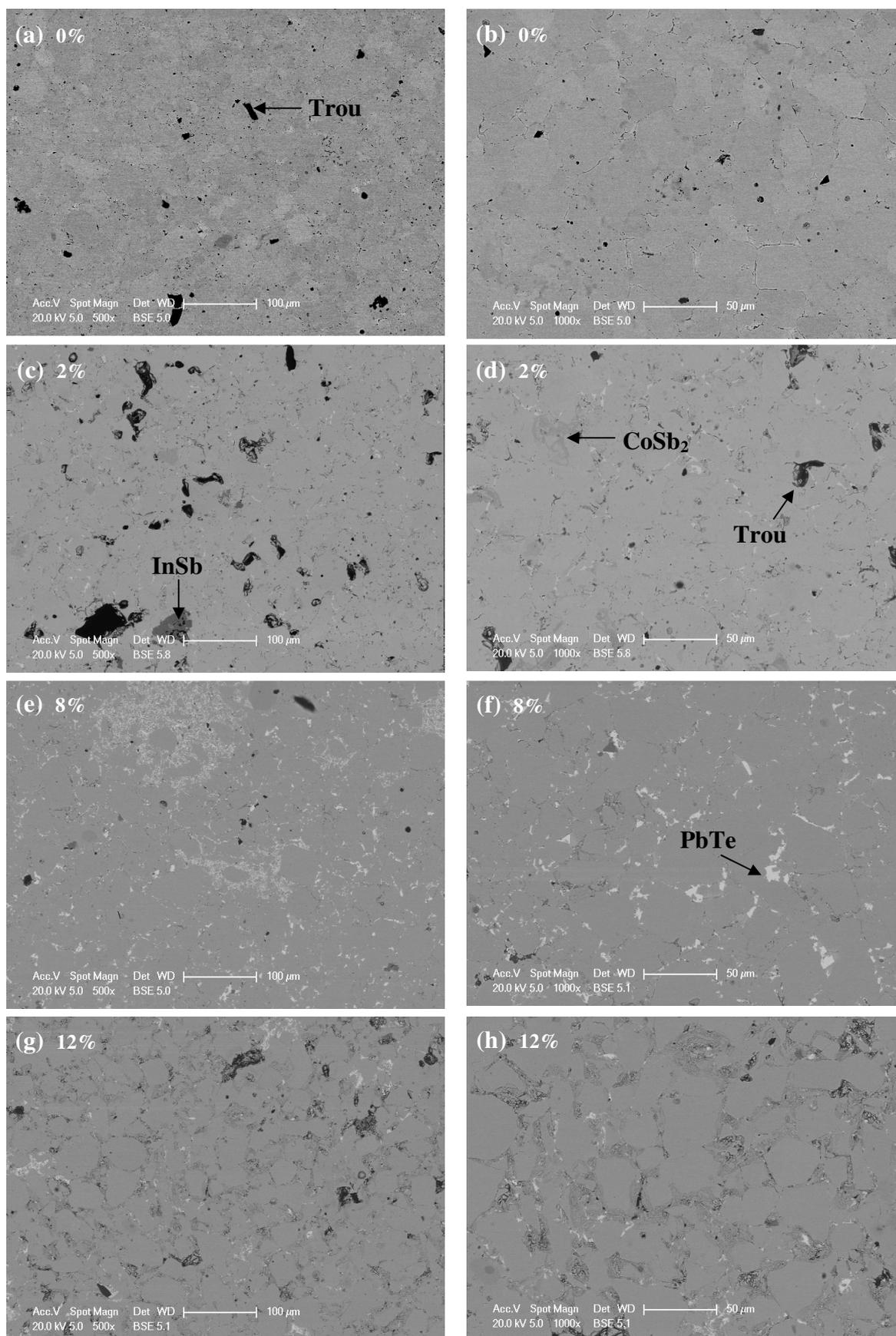


Tableau 8 : Micrographies MEB BSE des composites PbTe/In_{0,4}Co₄Sb₁₂, (a et b) 0%, (c et d) 2%, (e et f) 8% et (g et h) 12%

D'autre part, le phénomène d'arrachement par polissage signalé dans le paragraphe précédent se vérifie parfaitement sur les micrographies g et h du composite à 12% puisque les inclusions initialement accumulées aux joints de grains ont laissé la place à une porosité peu profonde. Ceci est aussi lié à la plus faible densité du matériau. On remarque également la présence de quelques phases secondaires détectées lors de l'analyse de diffraction X telles que CoSb_2 ou InSb . Elles sont signalées sur les micrographies par des flèches.

2) ZnO/CoSb_3 et $\text{ZnO}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

Les micrographies BSE des échantillons des deux séries à inclusions de ZnO sont présentées dans le tableau 6. La première remarque qui peut être faite concerne la porosité. Comme nous l'avons vu dans le tableau 2, disperser de l'oxyde de zinc dans la matrice skutterudite provoque une perte de densité importante mise en évidence sur les micrographies par la présence de très nombreux pores visibles autour des grains. Comme dans le cas du PbTe , les particules de ZnO sont agglomérées aux joints des grains de matrice de la taille observée sur les fractures pour former par endroit des zones particulièrement riches dont la taille peut excéder $50 \mu\text{m}$ (zones mouchetées de noir et blanc) (image b). De petits amas de ZnO entourent aussi des ensembles de grains de matrice. D'autre part, de larges amas, uniquement constitués de ZnO pur (en noir) sont aussi visibles. Plus la quantité de particules d'oxyde intégrée augmente, plus l'enrobage des grains est important. Cela est d'autant plus flagrant pour les échantillons à 12 % (images c et c'). Quel que soit le taux d'inclusions, il semblerait que la taille des ensembles de grains de matrice entourés de ZnO soit plus faible pour la matrice sans indium. Les précipités d'indium limiteraient donc la répartition de ZnO aux joints de grains. Ce type de microstructures où des clusters de forme irrégulière et de l'ordre de quelques microns en taille composés de particules nanométriques agglomérées entourant les grains de matrice a déjà été observée dans les composites $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Yb}_{0,25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ¹², SiC/CoSb_3 ⁹ ou encore $\text{ZrO}_2/\text{ZrNiSn}$ ¹⁰¹, $\text{C}_{60}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ¹⁰² et $\text{C}_{60}/\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ^{9,10}, bien que les méthodes de préparation aient été différentes. Il semblerait donc que la dispersion des nanoparticules dans la matrice soit le point le plus délicat à réaliser dans la synthèse des nanocomposites. Dans notre cas, il est possible que les agglomérats contenus dans la poudre initiale de ZnO n'aient pas été suffisamment « cassés » par les ultrasons, entraînant par conséquent la présence d'amas de ZnO de taille relativement élevée, défavorables à la densification.

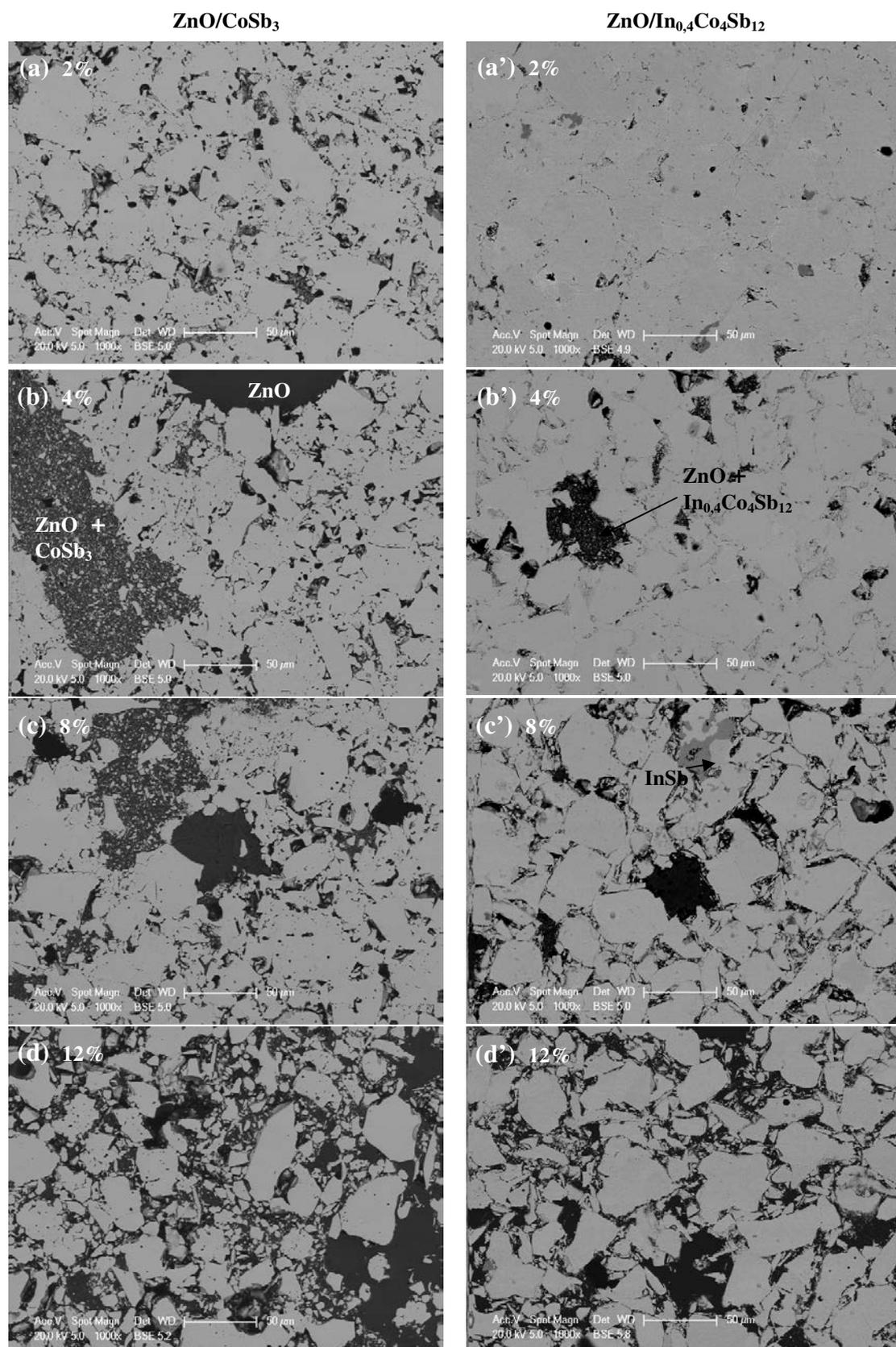


Tableau 6 : Micrographies MEB BSE des composites ZnO/CoSb₃ et ZnO/In_{0.4}Co₄Sb₁₂ pour (a et a') 0%, (b et b') 2%, (c et c') 4% et (d et d') 12% d'inclusions

En effet, comme le prouve la figure 24, le ZnO situé aux joints de grains est resté à l'état pulvérulent du fait de la différence entre la température de frittage des skutterudites et celle de l'oxyde (~1300°C), fait également mis en évidence avec ZrO₂.¹¹ La présence de ces amas peu denses expliquerait les faibles densités mesurées. Il serait intéressant d'étudier à l'avenir les conséquences qu'aurait le moyen de mélange employé sur la microstructure des composites, par exemple en les élaborant par mélange mécanique, ce qui favoriserait la désagglomération et la dispersion. Compte tenu des microstructures obtenues et des porosités importantes, il est indéniable que les propriétés physiques en seront affectées, comme nous le verrons dans le chapitre V.

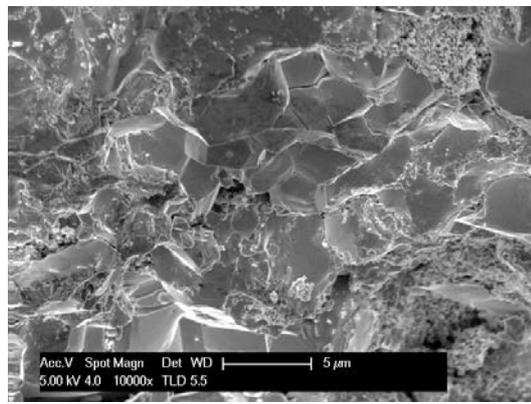


Figure 24 : Micrographie SE du ZnO/CoSb₃ à 4%. Le ZnO aggloméré aux joints de grains est encore à l'état pulvérulent ce qui explique certainement les faibles densités mesurées

III-3) Compléments d'analyse par cartographie X et par microsonde de Castaing

Des cartographies X ont été réalisées pour juger de l'homogénéité de la répartition des éléments dans les nanocomposites. Les résultats présentés sur les figures 25 et 26 concernent les composites à 8% de PbTe et de ZnO. Comme nous venons de le voir, les deux types d'inclusions se positionnent aux joints de grains et les taches brillantes enregistrées sur les images BSE correspondent effectivement au tellure et au plomb (Figure 25) et les zones noires à l'oxyde de zinc (Figure 26). Le cobalt et l'antimoine sont bien distribués dans les grains. Par contre, bien que l'indium soit réparti à l'intérieur des grains, il se trouve aussi sous forme de précipités aux joints de grains, mais a priori à des endroits différents que les inclusions introduites volontairement. L'analyse microsonde de la matrice nous donne comme compositions réelles In_{0,20}Co₄Sb_{11,86} et In_{0,20}Co₄Sb_{11,79} pour les composés avec inclusions de PbTe et de ZnO, respectivement, soit une déficience en In par rapport au 0,4 attendu, justifiant ainsi la présence des précipités.

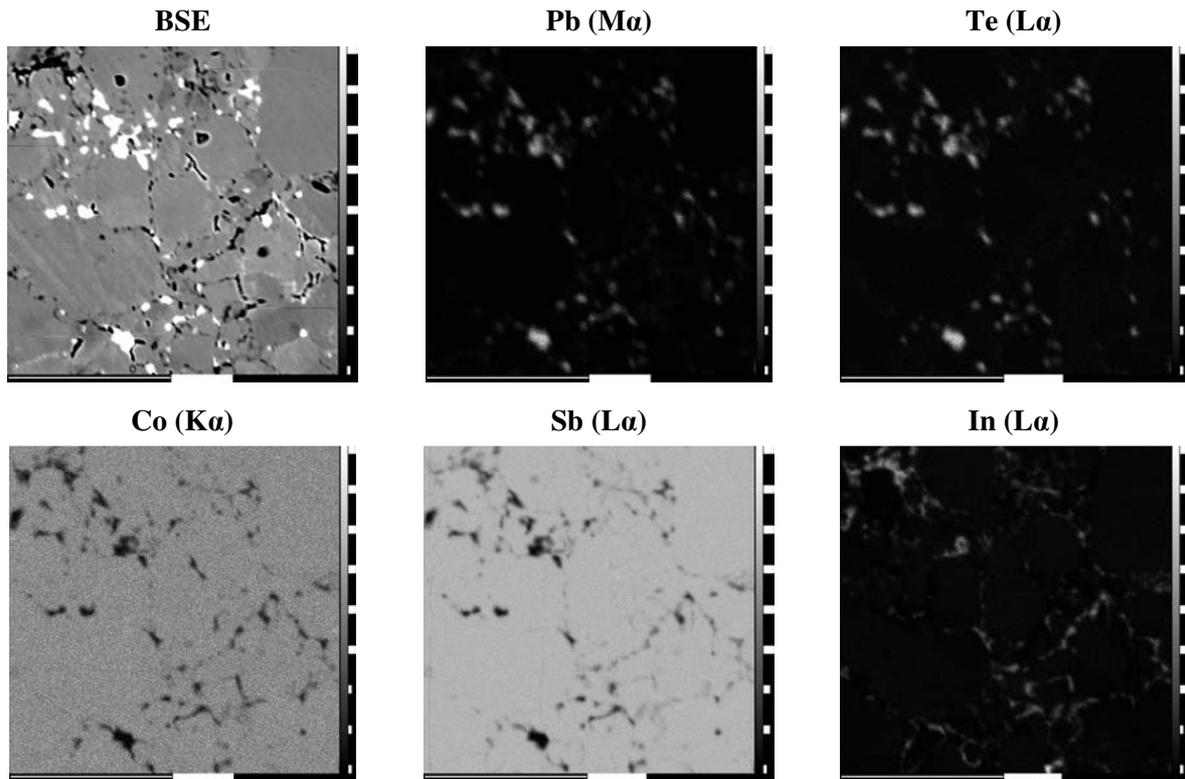


Figure 25 : Micrographie BSE et cartographies X du composé $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12} + 8\%$ de PbTe

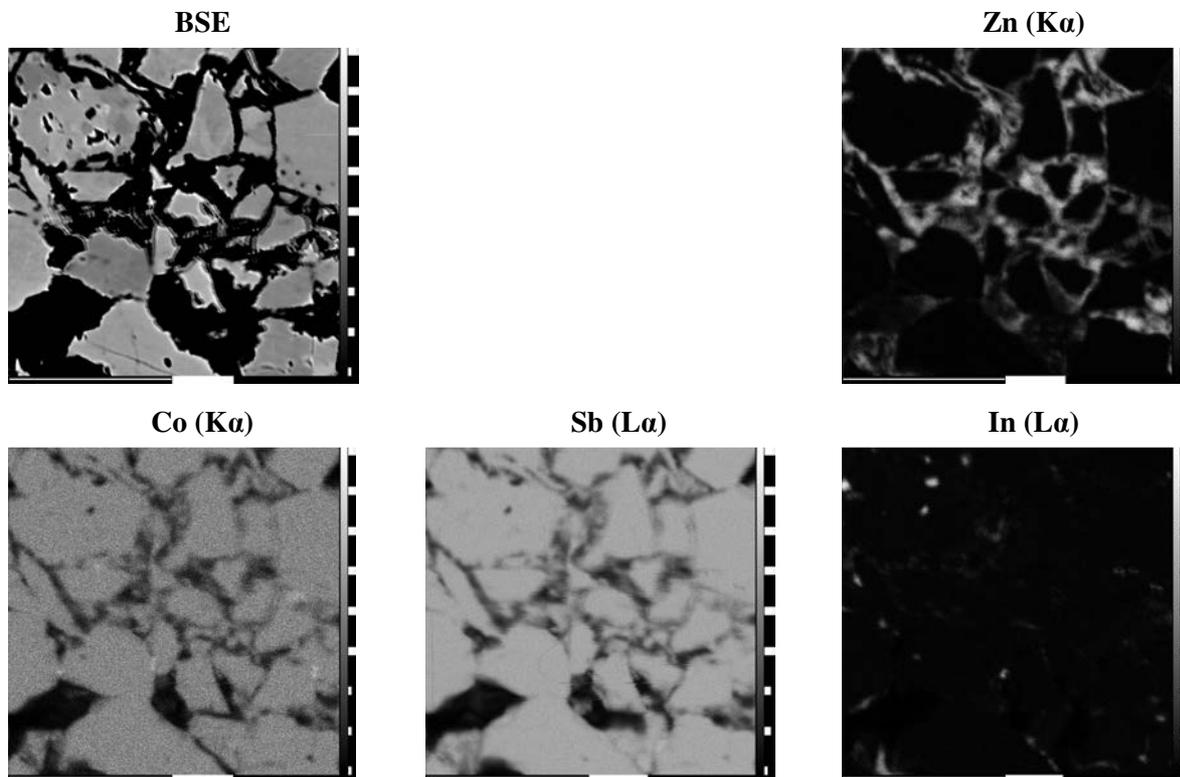


Figure 26 : Micrographie BSE et cartographies X du composé $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12} + 8\%$ de ZnO

En 2008, Li *et al.* ont remarqué que des nanophases de InSb se forment préférentiellement aux joints de grains dans le composé $\text{In}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.¹⁰³ De même, Mallik *et al.* ont observé que les grains du composé $\text{In}_2\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ sont complètement enveloppés d'une fine couche de InSb.²⁷ Ne pouvant faire d'analyse quantitative sur des domaines aussi petits, nous ne pouvons affirmer que nous formons InSb aux joints de grains. Par contre, il est bien présent en tant que phase secondaire comme nous l'avons observé sur les images BSE. Par diffraction des rayons X, nous avons observé également la présence d'une phase $\text{Zn}_3\text{CoInSbO}_8$, difficile à mettre en évidence sur les cartographies X et les images BSE.

CONCLUSION

Grâce à des techniques de métallurgie des poudres, nous avons été en mesure de préparer les matériaux de taille micrométrique de base qui ont servi à l'élaboration ultérieure des matériaux nanocomposites à savoir le PbTe pour la fragmentation en poudres nanométriques mais aussi le CoSb_3 et l' $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ pour les matrices. Les analyses de diffraction X ont montré que ceux-ci sont principalement monophasés avec toutefois quelques traces d'antimoine détectées dans le binaire et de InSb et CoSb_2 dans la skutterudite dopée à l'indium.

La technique innovante de fragmentation laser en milieu liquide ainsi que le protocole expérimental que nous avons mis au point nous ont permis, non seulement d'élaborer des nanoparticules de PbTe cristallisées d'une taille moyenne de 6 nm mais aussi de produire des nanopoudres en quantité suffisante pour fabriquer les composites. Dans notre étude approfondie concernant cette nouvelle voie de synthèse, l'influence de différents paramètres expérimentaux (longueur d'onde, durée du traitement et énergie en sortie du laser) sur la taille et le rendement en particules produites a été investiguée. Nous avons souligné les difficultés à trouver un protocole général à appliquer pour produire des nanoparticules. Il semblerait en effet qu'il faille optimiser les paramètres en fonction du couple « longueur d'onde-énergie ».

Quatre séries de matériaux du type nanopoudre/matrice ont été préparées en milieu liquide, séchés par lyophilisation et ensuite densifiées par SPS : $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$, ZnO/CoSb_3 , $\text{PbTe}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{ZnO}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ dans le but d'étudier l'impact de différents taux d'inclusions de deux natures électriques (semiconductrice et isolante) sur les propriétés thermoélectriques de skutterudites binaires et partiellement remplies. Nous avons remarqué que l'introduction des inclusions conduit à une perte de densité pouvant atteindre près de 20 % selon le type de particules. L'observation des microstructures a révélé l'agglomération des

particules aux joints de grains des matrices et la présence de zones plus ou moins riches. Dans le cas des composés contenant du ZnO, pour lesquels les densités les plus faibles ont été relevées, la répartition particulière des inclusions mais aussi le fait que ces dernières soient restées à l'état pulvérulent ont été mis en cause pour expliquer ces porosités anormalement élevées. Les microstructures obtenues sont de plus relativement variables d'une composition à l'autre de part la répartition et la taille des agglomérats. En conséquence, nous nous attendons à ce que les propriétés physiques de nos solides soient tributaires de ces différents facteurs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Puyet, M. Développement de nouveaux matériaux thermoélectriques avancés de structure skutterudite, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2004).
- [2] Da Ros, V. Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type $R_xCo_{4-x}Ni_ySb_{12}$ (R=Nd,Yb et In), Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).
- [3] Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B: Condensed Matter* (1993), 192, 55.
- [4] Scherrer, P. Zsigmondy's Kolloid chemie. In *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, (1918); Vol, 98; pp 394.
- [5] He, T.; Chen, J.; Rosenfeld, H. D.; Subramanian, M. A. *Chemistry of Materials* (2006), 18, 759.
- [6] Leszczynski, J.; Da Ros, V.; Lenoir, B.; Dauscher, A.; Candolfi, C.; Masschelein, P.; Bellouard, C.; Stiewe, C.; Muller, E.; Hejtmanek, J. "Studies of indium influence on transport properties of partially filled $In_xCo_4Sb_{12}$ "; Proceedings of the 6th European Conference on Thermoelectrics, (2008), Paris,O20
- [7] Mallik, R. C.; Jung, J. Y.; Ur, S. C.; Kim, I. H. *Metals and Materials International* (2008), 14, 223.
- [8] He, Z.; Stiewe, C.; Platzek, D.; Karpinski, G.; Müller, E.; Li, S.; Toprak, M.; Muhammed, M. *Nanotechnology* (2007), 18, 1.
- [9] Shi, X.; Chen, L.; Yang, J.; Meisner, G. P. *Applied Physics Letters* (2004), 84, 2301.
- [10] Shi, X.; Chen, L. D.; Bai, S. Q.; Huang, X. Y.; Zhao, X. Y.; Yao, Q.; Uher, C. *Journal of Applied Physics* (2007), 102, 103709.
- [11] Chen, L. D.; Huang, X. Y.; Zhou, M.; Shi, X.; Zhang, W. B. *Journal of Applied Physics* (2006), 99, 064305.
- [12] Zhao, X. Y.; Shi, X.; Chen, L. D.; Zhang, W. Q.; Bai, S. Q.; Pei, Y. Z.; Li, X. Y.; Goto, T. *Applied Physics Letters* (2006), 89, 092121.
- [13] Heremans, J. P.; Thrush, C. M.; Morelli, D. T. *Journal of Applied Physics* (2005), 98, 063703.
- [14] Heremans, J. P.; Thrush, C. M.; Morelli, D. T. *Physical Review B* (2004), 70, 115334.
- [15] Honig, R. E. *Vapor pressure data for the solid and liquid elements*, RCA Review ed.; DAVID Sarnoff Research Center: Princeton, (1962); Vol. XXIII.
- [16] Feschotte, P.; Lorin, D. *Journal of the Less Common Metals* (1989), 155, 255.

- [17] Okamoto, H. *Journal of Phase Equilibria* (1991), 12, 244.
- [18] Ackermann, J.; Wold, A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1977), 38, 1013.
- [19] Mandrus, D.; Migliori, A.; Darling, T. W.; Hundley, M. F.; Peterson, E. J.; Thompson, J. D. *Physical Review B* (1995), 52, 4926.
- [20] Caillat, T.; Fleurial, J. P.; Borshchevsky, A. *Journal of Crystal Growth* (1996), 166, 722.
- [21] Zobrina, B. N.; Dudkin, L. D. *Sov. Phys. Sol. Stat* (1960), 1, 1668.
- [22] Sharp, J. W.; Jones, E. C.; Williams, R. K.; Martin, P. M.; Sales, B. C. *Journal of Applied Physics* (1995), 78, 1013.
- [23] Katsuyama, S.; Shichijo, Y.; Ito, M.; Majima, K.; Nagai, H. *Journal of Applied Physics* (1998), 84, 6708.
- [24] Nagamoto, Y.; Tanaka, K.; Koyanagi, T. “Transport properties of heavily doped n-type CoSb₃”; Proceedings ICT 98. XVII International Conference on Thermoelectrics, (1998), Nagoya, 302
- [25] Chen, L. D.; Kawahara, T.; Tang, X. F.; Goto, T.; Hirai, T.; Dyck, J. S.; Chen, W.; Uher, C. *Journal of Applied Physics* (2001), 90, 1864.
- [26] Leszczynski, J.; Dauscher, A.; Masschelein, P.; Lenoir, B. *Journal of Electronic Materials* (2010), 39, 1764.
- [27] Mallik, R. C.; Stiewe, C.; Karpinski, G.; Hassdorf, R.; Müller, E. *Journal of Electronic Materials* (2009), 38, 1337.
- [28] Lin, J.; Hsleh, K.; Sharma, R.; Chang, Y. *Journal of Phase Equilibria* (1989), 10, 340.
- [29] Schaller, R. D.; Klimov, V. I. *Physical Review Letters* (2004), 92, 186601.
- [30] Ellingson, R. J.; Beard, M. C.; Johnson, J. C.; Yu, P.; Micic, O. I.; Nozik, A. J.; Shabaev, A.; Efros, A. L. *Nano Letters* (2005), 5, 865.
- [31] McDonald, S. A.; Konstantatos, G.; Zhang, S.; Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nature Materials* (2005), 4, 138.
- [32] Harrison, M. T.; Kershaw, S. V.; Burt, M. G.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Pure and Applied Chemistry* (2000), 72, 295.
- [33] Murphy, J. E.; Beard, M. C.; Norman, A. G.; Ahrenkiel, S. P.; Johnson, J. C.; Yu, P.; Micic, O. I.; Ellingson, R. J.; Nozik, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128, 3241.
- [34] Lu, W.; Fang, J.; Stokes, K. L.; Lin, J. *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 11798.

- [35] Yu, S. H.; Yang, J.; Wu, Y. S.; Han, Z. H.; Lu, J.; Xie, Y.; Qian, Y. T. *Journal of Materials Chemistry* (1998), 8, 1949.
- [36] Wang, C.; Zhang, G.; Fan, S.; Li, Y. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2001), 62, 1957.
- [37] Zhu, T. J.; Liu, Y. Q.; Zhao, X. B. *Materials Research Bulletin* (2008), 43, 2850.
- [38] Mokari, T.; Zhang, M.; Yang, P. *Journal of the American Chemical Society* (2007), 129, 9864.
- [39] Lee, H. W.; Lee, D. Y.; Kim, I. J.; Woo, B. C. *Proceedings ICT '02. Twenty-First International Conference on Thermoelectrics*. (2002), 17.
- [40] Candolfi, C.; Thiam, A.; Lenoir, B.; Dauscher, A. *Proceedings 2nd European Conference on Thermoelectricity (Cracovie)* (2004).
- [41] Kosalathip, V.; Dauscher, A.; Lenoir, B.; Migot, S.; Kumpeerapun, T. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2008), 93, 235.
- [42] Fojtik, A.; Henglein, A. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* (1993), 97, 252.
- [43] Nedderson, J.; Chumanov, G.; Cotton, T. M. *Appl. Spectrosc.* (1993), 47, 1959.
- [44] Tsuji, T.; Okazaki, Y.; Tsuboi, Y.; Tsuji, M. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* (2007), 46, 1533.
- [45] Tsuji, T.; Tsuboi, Y.; Kitamura, N.; Tsuji, M. *Applied Surface Science* (2004), 229, 365.
- [46] Sasaki, K.; Nakano, T.; Soliman, W.; Takada, N. *Applied Physics Express* (2009), 2, 0465011.
- [47] Sasaki, K.; Takada, N. *Pure and Applied Chemistry* (2010), 82, 1317.
- [48] Prochazka, M.; Mojzes, P.; Stepanek, J.; Vlkova, B.; Turpin, P. Y. *Analytical Chemistry* (1997), 69, 5103.
- [49] Simakin, A. V.; Voronov, V. V.; Shafeev, G. A.; Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F. *Chemical Physics Letters* (2001), 348, 182.
- [50] Ganeev, R. A.; Baba, M.; Ryasnyansky, A. I.; Suzuki, M.; Kuroda, H. *Optics Communications* (2004), 240, 437.
- [51] Simakin, A. V.; Voronov, V. V.; Kirichenko, N. A.; Shafeev, G. A. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2004), 79, 1127.
- [52] Kabashin, A. V.; Meunier, M. *Journal of Applied Physics* (2003), 94, 7941.

- [53] Mafune, F.; Kohno, J. Y.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. *Journal of Physical Chemistry B* (2001), *105*, 5114.
- [54] Iwabuchi, A.; Choo, C. K.; Tanaka, K. *Journal of Physical Chemistry B* (2004), *108*, 10863.
- [55] Anikin, K. V.; Melnik, N. N.; Simakin, A. V.; Shafeev, G. A.; Voronov, V. V.; Vitukhnovsky, A. G. *Chemical Physics Letters* (2002), *366*, 357.
- [56] Tsuji, T.; Hamagami, T.; Kawamura, T.; Yamaki, J.; Tsuji, M. *Applied Surface Science* (2005), *243*, 214.
- [57] Ryu, J. H.; Park, G. S.; Kim, K. M.; Lim, C. S.; Yoon, J.-W.; Shim, K. B. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2007), *88*, 731.
- [58] Ryu, J. H.; Kim, K. M.; Mhin, S. W.; Park, G. S.; Eun, J. W.; Shim, K. B.; Lim, C. S. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2008), *92*, 407.
- [59] Nath, M.; Rao, C. N. R.; Popovitz-Biro, R.; Albu-Yaron, A.; Tenne, R. *Chemistry of Materials* (2004), *16*, 2238.
- [60] Jiang, Z. Y.; Huang, R. B.; Xie, S. Y.; Xie, Z. X.; Zheng, L. S. *Journal of Solid State Chemistry* (2001), *160*, 430.
- [61] Henley, S. J.; Mollah, S.; Giusca, C. E.; Silva, S. R. P. *Journal of Applied Physics* (2009), *106*, 064309.
- [62] Kosalathip, V.; Kumpeerapun, T.; Migot, S.; Lenoir, B.; Dauscher, A. *Advanced Materials Research* (2008), *55-57*, 809.
- [63] Švrček, V. *Pure and Applied Chemistry* (2008), *80*, 2513.
- [64] Švrček, V.; Kondo, M.; Kalia, K.; Mariotti, D. *Chemical Physics Letters* (2009), *478*, 224.
- [65] Zhang, J.; Worley, J.; Dénomée, S.; Kingston, C.; Jakubek, Z. J.; Deslandes, Y.; Post, M.; Simard, B.; Braidy, N.; Botton, G. A. *Journal of Physical Chemistry B* (2003), *107*, 6920.
- [66] Werner, D.; Hashimoto, S.; Tomita, T.; Matsuo, S.; Makita, Y. *Journal of Physical Chemistry C* (2008), *112*, 1321.
- [67] Werner, D.; Hashimoto, S.; Tomita, T.; Matsuo, S.; Makita, Y. *The Journal of Physical Chemistry C* (2008), *112*, 16801.
- [68] Kawasaki, M.; Nishimura, N. *Applied Surface Science* (2006), *253*, 2208.
- [69] Kawasaki, M.; Nishimura, N. *Journal of Physical Chemistry C* (2008), *112*, 15647.
- [70] Kawasaki, M.; Masuda, K. *Journal of Physical Chemistry B* (2005), *109*, 9379.

- [71] Yang, G. W. *Progress in Materials Science* (2007), 52, 648.
- [72] Amendola, V.; Meneghetti, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2009), 11, 3805.
- [73] Kosalathip, V. Synthèse et caractérisation microstructurale de poudres nanométriques à base de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 : contribution à l'état de l'art des nanocomposites thermoélectriques, Thèse de l'institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).
- [74] Fujiwara, H.; Yanagida, S.; Kamat, P. V. *Journal of Physical Chemistry B* (1999), 103, 2589.
- [75] Sun, D.; Wong, M.; Sun, L.; Li, Y.; Miyatake, N.; Sue, H.-J. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2007), 43, 237.
- [76] Taylor, G. F. US Patent N° 1 896 854, 1933.
- [77] Honda, H.; Sanada, Y.; Inoue, K. *Carbon* (1964), 1, 127.
- [78] Katsuyama, S.; Okada, H. *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* (2007), 54, 375.
- [79] Kuo, C. H.; Jeng, M. S.; Ku, J. R.; Wu, S. K.; Chou, Y. W.; Hwang, C. S. *Journal of Electronic Materials* (2009), 38, 1956.
- [80] Li, J. F.; Liu, J. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials* (2006), 203, 3768.
- [81] Liu, W.-S.; Zhang, B.-P.; Li, J.-F.; Zhao, L.-D. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2007), 40, 566.
- [82] Recknagel, C.; Reinfried, N.; P, H.; Schnelle, W.; Rosner, H.; Yu, G.; Leithe-Jasper, A. *Science and Technology of Advanced Materials* (2007), 8, 357.
- [83] Zhang, J. X.; Lu, Q. M.; Liu, K. G.; Zhang, L.; Zhou, M. L. *Materials Letters* (2004), 58, 1981.
- [84] Tokita, M. *Materials Science Forum* (1999), 308-311, 83.
- [85] Chen, W.; Anselmi-Tamburini, U.; Garay, J. E.; Groza, J. R.; Munir, Z. A. *Materials Science and Engineering A* (2005), 394, 132.
- [86] Groza, J. R.; Zavaliangos, A. *Reviews on Advanced Materials Science* (2003), 5, 24.
- [87] Tokita, M. *J. Japan Soc. Powder & Powder Metal.* (1993), 30, 790.
- [88] Wang, Q. Z.; Cui, C. X.; Lu, D. M.; Bu, S. J. *Journal of Materials Processing Technology* (2010), 210, 497.

- [89] Kimura, T.; Kajiyama, H.; Yazaki, R.; Yamaguchi, T. *Journal of Materials Science* (1996), *31*, 4149.
- [90] He, Z.; Stiewe, C.; Platzek, D.; Karpinski, G.; Müller, E.; Li, S.; Toprak, M.; Muhammed, M. *Journal of Applied Physics* (2007), *101*, 043707.
- [91] Zhao, L.-D.; Zhang, B.-P.; Li, J.-F.; Zhou, M.; Liu, W.-S.; Liu, J. *Journal of Alloys and Compounds* (2008), *455*, 259.
- [92] Nakada, Y.; Kimura, T. *Journal of the American Ceramic Society* (1997), *80*, 401.
- [93] Fan, C. L.; Rahaman, M. N. *Journal of the American Ceramic Society* (1992), *75*, 2056.
- [94] Caillat, T.; Borshchevsky, A.; Fleurial, J. P. *Journal of Applied Physics* (1996), *80*, 4442.
- [95] Schwarzl, T.; Kaufmann, E.; Springholz, G.; Koike, K.; Hotei, T.; Yano, M.; Heiss, W. *Physical Review B* (2008), *78*, 165320.
- [96] Koike, K.; Honden, T.; Makabe, I.; Yan, F. P.; Yano, M. *Journal of Crystal Growth* (2003), *257*, 212.
- [97] Kucheyev, S. O.; Bradby, J. E.; Williams, J. S.; Jagadish, C.; Swain, M. V. *Applied Physics Letters* (2002), *80*, 956.
- [98] Lee, H. W.; Lau, S. P.; Wang, Y. G.; Tay, B. K.; Hng, H. H. *Thin Solid Films* (2004), *458*, 15.
- [99] Alleno, E.; Chen, L.; Chubilleau, C.; Lenoir, B.; Rouleau, O.; Trichet, M. F.; Villeroy, B. *Journal of Electronic Materials* (2009), *1*.
- [100] Zhou, A.; Zhao, X.; Zhu, T.; Cao, Y.; Stiewe, C.; Hassdorf, R.; Mueller, E. *Journal of Electronic Materials* (2009), *38*, 1072.
- [101] Huang, X. Y.; Xu, Z.; Chen, L. D. *Solid State Communications* (2004), *130*, 181.
- [102] Gothard, N.; Spowart, J. E.; Tritt, T. M. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials* (2010), *207*, 157.
- [103] Li, H.; Tang, X.; Zhang, Q.; Uher, C. *Applied Physics Letters* (2009), *94*, 102114.

Chapitre IV

Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques et galvanomagnétiques

INTRODUCTION.....	131
I) Mesures thermoélectriques basses températures	132
I-1) Principe de mesure	132
1) La résistivité électrique	132
2) La conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique	133
I-2) Dispositif et protocole expérimental.....	134
II) Mesures galvanomagnétiques à basse température.....	138
II-1) Principe de l'effet Hall	138
II-2) Protocole expérimental	138
III) Mesures thermoélectriques à hautes températures.....	140
III-1) La conductivité thermique par la technique de Laser Flash.....	140
1) Principe de mesure	140
2) Protocole expérimental	142
III-2) Le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique.....	146
IV) Etalonnage des mesures – Raccord à 300K	147
BIBLIOGRAPHIE.....	149

INTRODUCTION

Les performances d'un matériau thermoélectrique sont évaluées à partir du facteur de mérite adimensionnel ZT qui, comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre, est fonction des propriétés de transport du matériau, i. e. son pouvoir thermoélectrique, sa résistivité électrique et sa conductivité thermique. L'estimation de ce facteur passe donc naturellement par la mesure de ces trois grandeurs physiques*. Dans la pratique, il est déjà bien établi que les performances thermoélectriques les plus intéressantes des skutterudites se situent entre 500 et 800 K (*cf.* chapitres I et II). Cependant, pour que cette étude soit plus complète et nous apporte des éléments de compréhension sur les phénomènes physiques gouvernant le transport électrique et thermique dans les nanocomposites skutterudites massifs, il est indispensable de scruter les propriétés de transport dans une gamme de température plus large allant de 2 à 800 K.

Etablir une mesure unique, qu'elle soit électrique ou thermique, sur une telle gamme de température pose cependant des problèmes technologiques insolubles (choix et tenue des matériaux et des capteurs, compatibilité cryostat-four...) et nécessite l'utilisation de techniques et d'outils adaptés à chacun des deux domaines thermiques à balayer à savoir les basses températures (2 à 300 K) et les hautes températures (300 à 800 K). Ce travail a été rendu possible grâce à l'acquisition au cours de ces trois années de thèse de nombreux appareillages de premier plan mais aussi grâce à des collaborations, en particulier, celle entreprise avec le Dr E. Guilmeau du laboratoire CRISMAT de Caen pour les mesures électriques à haute température.

Outre les mesures thermoélectriques, nous avons aussi réalisé des mesures galvanomagnétiques dans la gamme 5-300 K. Ces mesures nous ont permis d'avoir des informations précieuses sur le nombre de porteurs de charge mais aussi sur leur mobilité.

Chacune des techniques expérimentales employées est décrite en détail dans ce chapitre. Une attention particulière est également portée sur la préparation des échantillons qui, pour obtenir une mesure de qualité, doit être menée avec une extrême minutie. Il est important de signaler que pour chacune des compositions étudiées, le même barreau a été utilisé lors des différentes mesures basses températures.

* Il est possible de déterminer directement le facteur ZT par la méthode de Harman mais celle-ci reste difficile à mettre en œuvre en raison des hypothèses drastiques sur lesquelles elle repose (adiabaticisme notamment).

I) MESURES THERMOELECTRIQUES BASSES TEMPERATURES

I-1) Principe de mesure

1) La résistivité électrique

Une configuration de mesure standard à 4 contacts est parfaitement adaptée à nos échantillons étant donnée leur faible résistance électrique ($< 0,1 \Omega$ entre 2 et 300 K pour la majorité d'entre eux). Celle-ci permet de s'affranchir de toute résistance parasite occasionnée par les contacts des fils de mesure.

Dans ce montage, le passage d'un courant électrique d'intensité I est assuré par deux contacts métalliques connectés aux extrémités d'un échantillon de forme allongée (barreau parallélépipédique), la tension résultante ΔV est mesurée aux bornes de deux autres contacts métalliques distants de l comme l'illustre la figure 1.

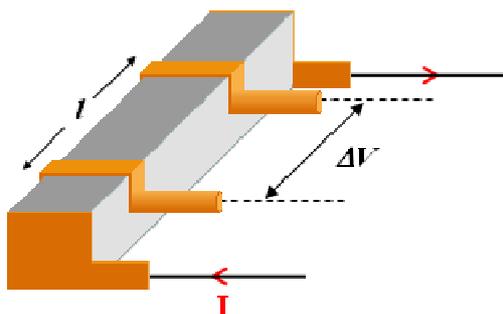


Figure 1 : Représentation schématique du principe de mesure de la résistivité électrique à 4 contacts sur un échantillon parallélépipédique. Le courant I circule entre les contacts externes alors que les contacts internes servent à la mesure de la tension ΔV

La résistivité électrique, ρ , est définie à partir de la loi d'Ohm par :

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

où s est la section droite de l'échantillon.

Il est important de rappeler que concomitamment au passage d'un courant continu, un gradient de température s'établit le long du barreau (manifestation de l'effet Peltier) et, de ce fait, une tension additionnelle à la tension ohmique est engendrée par effet Seebeck. Pour s'affranchir de ce problème, les mesures doivent être réalisées à l'aide d'un courant de faible

intensité et de faible durée. Une autre manière de contourner ce problème est de travailler avec un courant alternatif.

2) La conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique

La méthode stationnaire est la méthode qui est la plus souvent mise en œuvre pour déterminer la conductivité thermique de matériaux solides à basse température. Le schéma de principe la décrivant peut également s'appliquer à la mesure du pouvoir thermoélectrique (Figure 2). Pour effectuer ces deux types de mesure, une extrémité de l'échantillon, qui se présente toujours sous la forme d'un barreau, doit être maintenue à température constante au moyen d'un puits thermique. A l'autre extrémité de l'échantillon, un bon contact thermique doit être assuré avec un petit four résistif (en général). La circulation d'un courant électrique dans ce dernier génère une puissance électrique P par effet Joule. Il en résulte un flux de chaleur unidirectionnel qui s'écoule du four vers le puits thermique.

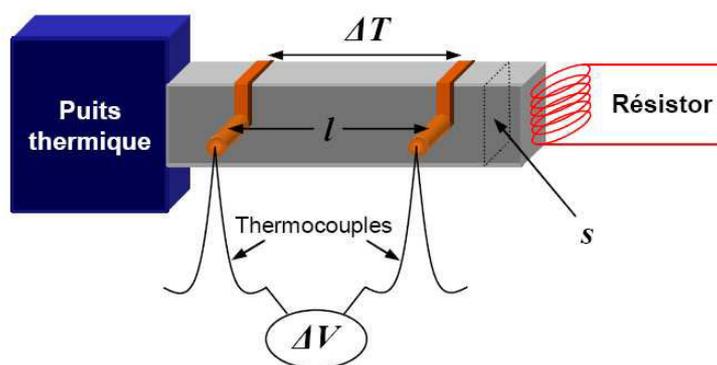


Figure 2 : Représentation schématique du principe de mesure de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique. Connaissant les différences de température ΔT et de tension ΔV ainsi que le pouvoir thermoélectrique des fils de mesure de la tension, le PTE du barreau est déduit à partir de l'équation I-3

En régime stationnaire, la conductivité thermique du matériau κ , est calculée directement à partir de la puissance électrique P appliquée, de la différence de température résultante ΔT (relevée par exemple à l'aide de thermocouples) entre deux points de l'échantillon distant de l par l'équation suivante où C est la conductance thermique :

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

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

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

où S_{fils} représente le pouvoir thermoélectrique des fils servant à la mesure de la tension. Ces fils n'étant pas isothermes, leur contribution doit nécessairement être prise en compte.

Il faut rappeler que la mesure de la conductivité thermique est une tâche délicate, et obtenir un résultat fiable requiert de prendre de nombreuses précautions expérimentales, notamment pour que l'intégralité de la puissance thermique P soit transférée du four au puits thermique. Toute perte thermique notable doit donc être proscrite comme par exemple :

- les pertes par conduction et convection gazeuse,
- les pertes par conduction dans les fils d'alimentation du four et les fils connectés à l'échantillon pour la mesure de température ou de potentiel,
- les pertes par rayonnement du four et de l'échantillon vers les parties 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 par les fils de mesure peuvent être minimisées par l'utilisation d'alliages métalliques (chromel ou manganin par exemple) plutôt que des métaux purs. De même, des fils de faible diamètre et de grande longueur doivent être préférés pour rendre leur conductance négligeable devant celle du matériau étudié (à ce titre la géométrie de l'échantillon doit être optimisée). Enfin, pour réduire les pertes par radiation se manifestant essentiellement au dessus de 150 K, la cellule de mesure doit être protégée par un écran thermique.

I-2) Dispositif et protocole expérimental

Nos échantillons ont été mesurés sur un cryostat PPMS (Physical Property Measurement System), équipement commercial de chez Quantum Design doté de l'option TTO (Thermal Transport Option) et de l'option High Vac (vide secondaire) conférant l'environnement idéal pour le transport thermique basse température. Ce dispositif permet d'évaluer simultanément la conductivité thermique, le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique de 1,9 à

400 K . Le porte-échantillon TTO (Figure 3a) est bien adapté à la mesure de massifs présentant des caractéristiques mécaniques suffisantes. En effet, toutes les connexions entre le barreau et les éléments (puits thermique, four, capteur de température et de tension) du porte échantillon se font par le biais de vis (Figure 3b).

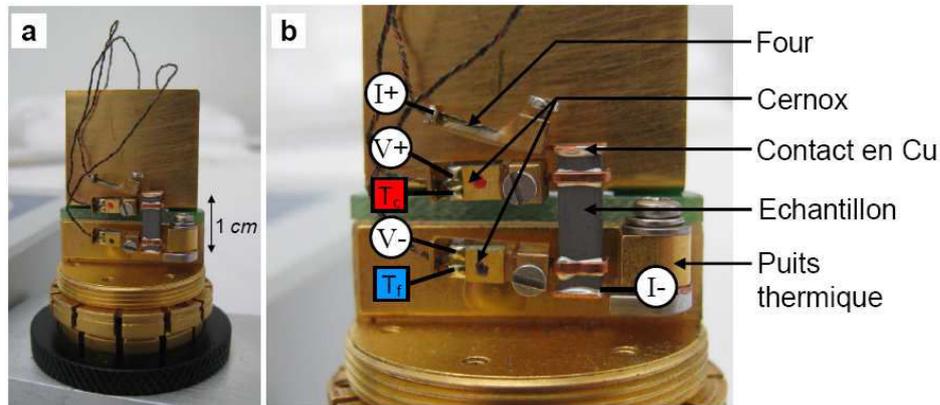


Figure 3 : a) Photos de la cellule TTO et b) zoom sur le montage. La barrette inférieure en cuivre est enserrée dans l'étai du puits thermique pour fixer le barreau au porte-échantillon. Les divers éléments (four et thermomètres) sont vissés aux contacts en cuivre. Le pulse de chaleur est délivré par un petit four résistif. Le courant d'intensité I traverse l'échantillon depuis le contact lié au four ($I+$) jusqu'à celui du puits ($I-$). La tension résultante ($V+$, $V-$) ainsi que la différence de température (T_c , T_f) sont prises au niveau des deux petites pièces en cuivre

Des barreaux (de longueur $L \sim 10 \text{ mm}$ et de section $s \sim 2 \times 1,5 \text{ mm}^2$) ont été découpés dans les lingots cylindriques obtenus après densification SPS 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 pour obtenir des faces parfaitement parallèles. Comme nous l'avons souligné dans les paragraphes précédents, quatre contacts sur l'échantillon (deux à ses extrémités et deux sur sa partie allongée) sont nécessaires pour les mesures électriques et thermiques. Pour permettre une bonne compatibilité avec les connexions par vissage qu'offre le porte-échantillon TTO, nous avons utilisé des contacts en cuivre. Ces éléments, qui se présentent initialement sous la forme de fil ($\varnothing 0,4 \text{ mm}$) ou de plaque (d'épaisseur $0,4 \text{ mm}$), ont été façonnés (étapes de laminage, flexion et découpe) sur mesure pour chaque échantillon de manière à garantir des conditions idéales de mesure. Afin d'assurer un bon contact électrique et thermique entre l'échantillon et les éléments en cuivre, nous avons utilisé une brasure (BiSn) à bas point de fusion (139°C). Pour les composites à

fort taux de ZnO, il s'est avéré que ce type de liaison était insuffisant (collage plutôt que brasage). Nous avons alors opté pour une résine époxy chargée en argent (Epo-TeK H20E/10Z) avec une durée de séchage de 15 *min* à 120°C.

Le montage de l'échantillon sur la plateforme TTO consiste à connecter tout d'abord l'échantillon au puits thermique (Figure 3b). Cette opération est réalisée en plaçant la languette de cuivre de l'extrémité de l'échantillon dans un petit étau dont le serrage se fait à l'aide d'une petite vis. Ensuite, on connecte successivement le four et les deux capteurs de température. Ces trois éléments sont collés sur une petite pièce en cuivre doré qui présente à son extrémité une cavité (diamètre $\sim 1\text{ mm}$) où viendra se loger le fil de cuivre préparé par nos soins. Le contact est assuré à l'aide d'une petite vis qui vient bloquer le fil. Cette tâche doit être effectuée avec délicatesse mais il faut veiller à ce que le serrage soit suffisant. Pour un opérateur expérimenté, 20 à 30 minutes sont nécessaires pour installer l'échantillon. Ce temps peut augmenter exponentiellement si l'échantillon est fragile.

Les thermomètres, extrêmement sensibles, sont des Cernox (Cernox 1050) qui ont été préalablement calibrés. Le four, de nature résistive ($\sim 2\text{ K}\Omega$ à l'ambiante) doit être également calibré. Outre les fils qui assurent le contrôle du four et des thermomètres, des fils supplémentaires pour les amenées de courants et les prises de potentiel sont inclus. Pour limiter les pertes par conduction thermique le long de ces fils, ceux-ci sont de faibles diamètres ($\sim 0,08\text{ mm}$) et composés d'alliages (manganin ou alliage de cuivre pour l'amenée de courant). Deux écrans de radiation (en cuivre doré) sont présents. Un premier écran, sous forme de plaque, pour protéger l'échantillon de l'influence des connecteurs électriques et un second, sous forme cylindrique, qui vient se visser sur le porte échantillon et le protéger de l'environnement extérieur.

Deux modes, stationnaire ou continu, sont à la disposition de l'expérimentateur pour extraire la conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique sous vide secondaire ($<10^{-5}\text{ mbar}$). Dans le premier mode, on travaille à une température de mesure constante et on attend que les conditions stationnaires soient atteintes, une fois le four alimenté électriquement, pour extraire ΔT et ΔV et en déduire κ et S à partir des équations (IV-2) et (IV-3). Le mode continu est beaucoup plus subtil puisque que dans ce cas le four délivre une puissance électrique pendant une courte durée seulement (le courant se présente sous la forme d'un signal carré, comme le montre la figure 4, de période s'étalant de 30 à 3000 s) et la température de mesure n'est pas constante mais suit une rampe fixée par l'expérimentateur. Le régime stationnaire n'est donc jamais atteint mais sera simulé à partir de l'évolution sur

une période (la période inclut la phase de chauffage et la phase de refroidissement) de la différence de température $\Delta T(t)$ et de la tension aux bornes $\Delta V(t)$ des contacts internes sur l'échantillon comme le montre la figure 4. Le modèle thermique utilisé pour décrire les transferts de chaleur fait apparaître deux constantes de temps (modèle dit des « 2τ »). Il s'inspire du modèle initialement développé par Maldonado ¹ pour mesurer la conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique à partir d'un signal électrique « porte » et de l'expérience acquise par Quantum Design pour extraire la chaleur spécifique (méthode de relaxation).

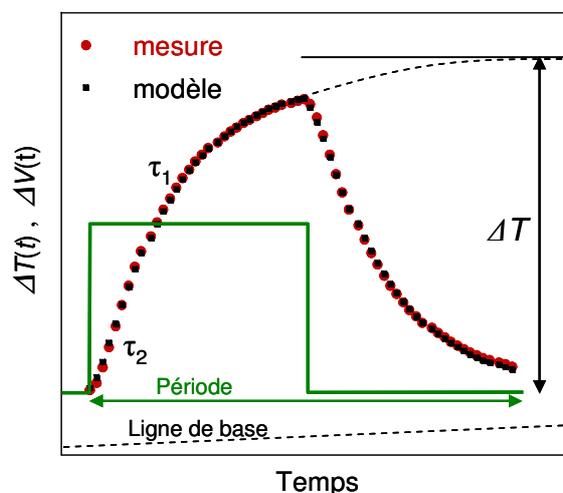


Figure 4 : Exemple d'une extrapolation de ΔT pour modéliser l'état stationnaire. Le profil du courant servant au chauffage est représenté en vert. La réponse en température de l'échantillon sous l'effet du pulse de chaleur est représentée en rouge et laisse apparaître deux constantes de temps (τ_1 et τ_2 correspondant, respectivement, au temps mis par la chaleur pour diffuser dans l'échantillon et dans les pièces de cuivre). Ces valeurs ainsi que la courbe sont ajustées pour coller au modèle et déterminer la valeur ΔT supposée si le four restait en chauffe indéfiniment. A noter que, dans notre cas, la ligne de base en température est légèrement ascendante

Toutes nos mesures ont été réalisées en mode continu. Ce mode permet d'acquérir les données plus rapidement que le mode stationnaire. Il est fortement conseillé par les développeurs du module TTO. En outre, un algorithme sophistiqué permet de contrôler les différents paramètres de la mesure et ajuste au mieux la période et la puissance du four ce qui n'est pas possible avec le mode stationnaire. Les pertes par radiation (visibles pour $T > 250\text{ K}$) sont aussi estimées mais il s'avère, si l'on se réfère aux données haute température, qu'elles sont toujours sous-évaluées même si la conductance thermique de l'échantillon à 300 K se situe dans la gamme recommandée par Quantum Design ($1 - 10\text{ mW/K}$).

II) MESURES GALVANOMAGNETIQUES A BASSE TEMPERATURE

II-1) Principe de l'effet Hall

Lorsqu'un matériau est soumis à un courant électrique et à un champ magnétique B qui lui est perpendiculaire, la trajectoire des porteurs de charge est déviée vers les faces latérales du barreau sous l'effet de la force de Lorentz. Il apparaît alors un champ électrique transverse tendant à compenser cette force. Ainsi, en régime stationnaire, il s'établit une tension transverse V_H . Ce phénomène, plus connu sous le nom d'effet Hall, permet de déterminer la concentration de porteurs de charge dans un métal ou un semi-conducteur extrinsèque à partir de la constante de Hall, R_H , définie par :

$$R_H = \frac{V_H s}{I d B} = \frac{\rho_H}{B} \quad (\text{IV-4})$$

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

II-2) Protocole expérimental

Les mesures de résistivité Hall ont été réalisées sur le cryostat PPMS cité précédemment en utilisant l'option ACT. Le cryostat est équipé d'une bobine supraconductrice permettant de produire un champ magnétique allant de -7 à 7 Tesla. Un courant alternatif (103 Hz) a été appliqué pour caractériser les échantillons. La détermination de la tension de Hall n'est pas toujours aisée. En principe, un montage à 4 contacts suffit si les deux contacts 3 et 4 qui permettent d'accéder à V_H dessinent une droite parfaitement perpendiculaire aux lignes de champ électrique (Figure 5a). Or d'un point de vue expérimental cette condition peut ne pas être remplie rigoureusement. Si tel est le cas, la tension mesurée, V_{mes} , est alors la somme de la tension de Hall, V_H , et d'une tension longitudinale, V_{res} , due à la résistance de l'échantillon (Figure 5a). Cette composante résistive peut être plus élevée que la tension de Hall V_H , en particulier si la concentration et la mobilité des porteurs de charge sont élevées. Pour s'affranchir de cette composante, une configuration à 5 contacts ou potentiométrique est donc généralement préférée et permet de mesurer précisément la tension de Hall (Figure b). Sous champ nul, un potentiomètre (ayant une résistance interne de 100Ω), situé entre les fils 3 et 4, est ajusté pour annuler la tension longitudinale parasite. Grâce à cette étape, la chute de potentiel mesurée entre les fils 5 et 6 sous champ magnétique résulte alors uniquement de la

tension de Hall. Le coefficient de Hall R_H est déduit à partir de la pente de la résistivité de Hall tracée en fonction du champ magnétique.

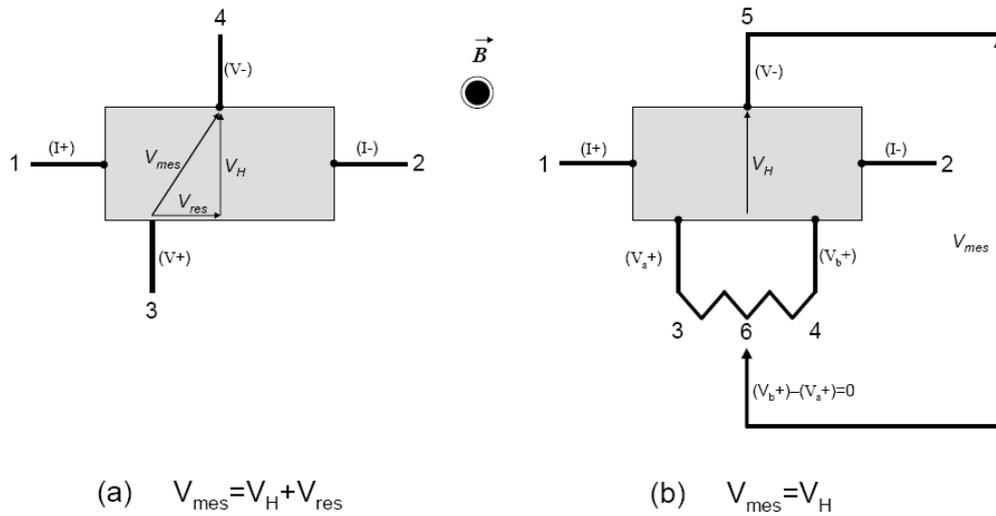


Figure 5 : Mesure d'effet Hall à (a) 4 contacts et (b) 5 contacts

Deux voies par porte-échantillon sont disponibles pour réaliser les mesures d'effet Hall (Figure 6). Les connexions sont réalisées par des fils de cuivre étamés de faible diamètre, soudés ponctuellement au barreau à l'aide d'une brasure (BiSn). Une mince couche de vernis (GE 7031) sert à ancrer thermiquement l'échantillon au support, lequel a été au préalable isolé électriquement par un film de Kapton®.

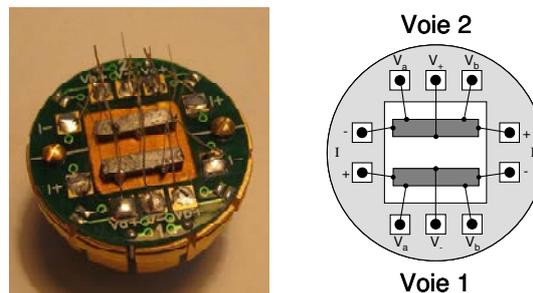


Figure 6 : Porte échantillon utilisé pour les mesures galvanomagnétiques

III) MESURES THERMOELECTRIQUES A HAUTES TEMPERATURES

III-1) La conductivité thermique par la technique de Laser Flash

1) Principe de mesure

Pour des températures supérieures à la température ambiante, les pertes thermiques par radiation (variant en T^3) sont importantes et limitent sérieusement l'emploi de la méthode stationnaire pour déterminer la conductivité thermique. Parmi les méthodes alternatives, la méthode flash, initialement développée par Parker ², constitue la méthode indirecte de mesure la plus utilisée. C'est une méthode dynamique qui permet de déterminer la diffusivité thermique, $a(T)$, d'échantillons solides, pulvérulents ou liquides. La conductivité thermique du matériau est alors déterminée via la relation :

$$\kappa(T) = a(T)\rho_v(T)C_p(T) \quad (\text{IV-5})$$

où $C_p(T)$ est la chaleur spécifique massique à pression constante et $\rho_v(T)$ la masse volumique. Cette dernière est calculée suivant la relation bien connue :

$$\rho_v(T) = \frac{m}{V(T)} \quad (\text{IV-6})$$

où m est la masse sèche du solide et $V(T)$ le volume.

Le principe de la méthode flash consiste à exciter thermiquement, à l'aide d'un laser, la face avant d'un échantillon solide cylindrique (en général) d'épaisseur e et de rayon r_e . Celui-ci doit être opaque à la longueur d'onde du laser, homogène, isotrope et de propriétés thermophysiques constantes. Placé initialement en conditions isothermes, l'excitation se fait au moyen d'une impulsion de chaleur de densité d'énergie uniforme. La partie irradiée forme un disque de rayon $r < r_e$. Suite à son échauffement, l'échantillon est soumis à des pertes thermiques sur ses trois faces. Ces dernières sont caractérisées par trois coefficients d'échange (h_1 sur la face avant, h_2 sur la face arrière et h_3 sur la face latérale), chacun étant supposé constant dans le temps et uniforme sur la face où il s'applique.

La détermination de la diffusivité est faite à partir de l'évolution temporelle de la température de la face arrière du matériau, appelé thermogramme (Figure 7). Plusieurs modèles thermiques ont été proposés pour décrire le thermogramme issu d'une expérience flash.

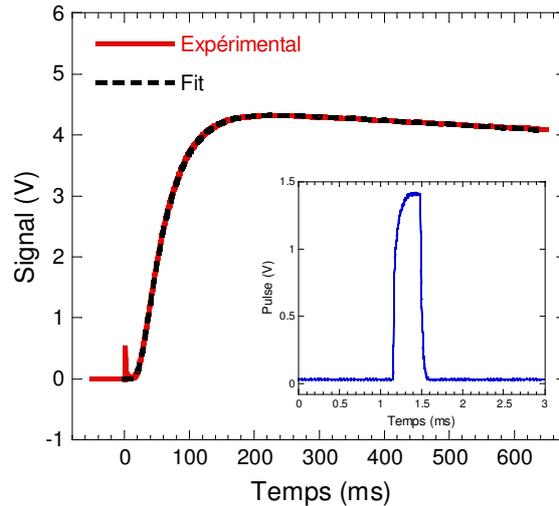


Figure 7 : Thermogramme type obtenu lors d'une mesure de diffusivité thermique. Le signal est proportionnel à la température de la face arrière. Le pic qui apparaît à $t=0$ est un artefact électronique dû à l'impact laser sur l'échantillon. Le signal généré par le pulse laser est présenté en insert

Dans le cas idéal où il n'y a aucune perte thermique (cas adiabatique) et où l'impulsion laser est instantanée (distribution temporelle de Dirac), Parker ² a montré que la diffusivité thermique s'exprime par :

$$a \approx 0,139 \cdot \frac{L^2}{t_{0,5}} \quad (\text{IV-7})$$

où $t_{0,5}$ représente le temps de demi-montée en température du thermogramme (temps nécessaire pour atteindre la moitié de la température maximale) et L l'épaisseur de l'échantillon.

L'influence des pertes radiatives ou convectives et de la largeur de l'impulsion d'énergie sur la détermination de la diffusivité a été étudiée par plusieurs auteurs (Cowan ^{3,4}, Cape et Lehman ⁵, Josell *et al.* ⁶, Faure ⁷, Jamet *et al.* ⁸, Clark et Taylor ⁹, Blumm et Opfermann ¹⁰). Des méthodes d'identification plus élaborées, utilisant exclusivement la partie ascendante du thermogramme, ont été développées par Degiovanni ¹¹ (méthode des temps partiels), Maillet *et al.* ¹², Balageas ¹³ ou encore Degiovanni et Laurent ¹⁴ (méthode des moments temporels partiels). Dans la liste des modèles implémentés sur le dispositif utilisé, nous avons retenus principalement deux modèles : le modèle de Cowan ^{3,4} et le modèle de Cape-Lehman révisé ¹⁰. Le premier considère un transfert thermique unidirectionnel et prend en compte les pertes radiatives sur les faces avant et arrière ($h_1 = h_2$ et $h_3 = 0$). Le second considère un écoulement bidimensionnel et des pertes radiatives sur les trois faces ($h_1 = h_2 = h_3$). Ces deux modèles intègrent aussi des corrections à la largeur finie de l'impulsion laser. Le modèle de Cowan a été utilisé dans la majorité des cas, nos échantillons ayant en général des épaisseurs

inférieures à 2 mm (les pertes de chaleur au niveau de la tranche restent alors négligeables). Pour des échantillons plus épais, le modèle de Cape-Lehmann est plus approprié. Nous n'avons pas souhaité détailler ici ces modèles mais le lecteur désirant avoir une vision plus complète peut se référer aux articles cités.

2) Protocole expérimental

Les mesures présentées dans le chapitre V ont été réalisées sur un laser flash LFA 427 commercialisé par Netzsch et acquis par le laboratoire en 2009 (Figure 8). Le schéma du dispositif de mesure est reproduit sur la figure 9. Le pulse thermique est délivré par un laser Nd:GGG (néodyme : gallium-gadolinium-garnet) de longueur d'onde $\lambda = 1064 \text{ nm}$ et de puissance maximale 20 J/impulsion connecté au système par une fibre optique. L'élévation de la température de la face arrière du composé est relevée par un détecteur infrarouge (InSb à filtre en Ge) refroidi à l'azote liquide. Le porte-échantillon en alumine soutenant le matériau par trois ergots est introduit dans un support tubulaire également en alumine qui, une fois la chambre fermée, est centré dans le four. L'ensemble est conçu pour minimiser le contact porte-échantillon/matière et ainsi réduire les pertes thermiques par conduction mais aussi pour assurer une irradiation laser uniforme et totale de la face avant de l'échantillon. Le diamètre du faisceau laser utilisé est, en effet, supérieur au diamètre interne du porte-échantillon. Pour ne pas endommager le détecteur ou perturber le signal, la partie du faisceau laser non absorbée par le composé et non masquée par le porte-échantillon est bloquée par un capot en SiC recouvrant l'assemblage en alumine (Figure 9). Un premier thermocouple, placé au niveau des éléments chauffants, permet de réguler la température du four. Un second, fixé au plus proche de l'échantillon, assure une mesure précise de la température du matériau. Une circulation d'eau (1 L/min) tempérée imposée à la base du four permet de prévenir tout risque de surchauffe. Une interface de contrôle dans laquelle sont entrés les paramètres laser et échantillon, permet de gérer la mesure selon deux modes : manuel ou automatique. Nous avons généralement travaillé en mode automatique en renseignant les conditions dans un programme (dimensions - pas de température 25°C - rampe de chauffe 5 K/min - largeur de pulse 0,3 ms - durée entre chaque pulse 1 min - tension du laser 410 V). Le logiciel gère automatiquement les différents paramètres relatifs à la qualité des enregistrements (gain, diaphragme, durée d'acquisition) et assure une bonne reproductibilité des mesures en répondant à de nombreux critères ($T < 1,0 \text{ K}$ - stabilité en $T < 0,3 \text{ K}/30\text{s}$ - stabilité de la ligne de base $< 1 \text{ V}/10\text{s}$). Les mesures ont été conduites sous une atmosphère protectrice d'argon

(flux 75 ml/min) après trois cycles de pompage-remplissage successifs limitant la teneur en oxygène.



Figure 8 : Photographie du dispositif de mesure de la diffusivité thermique (LFA 427 Netzsch)

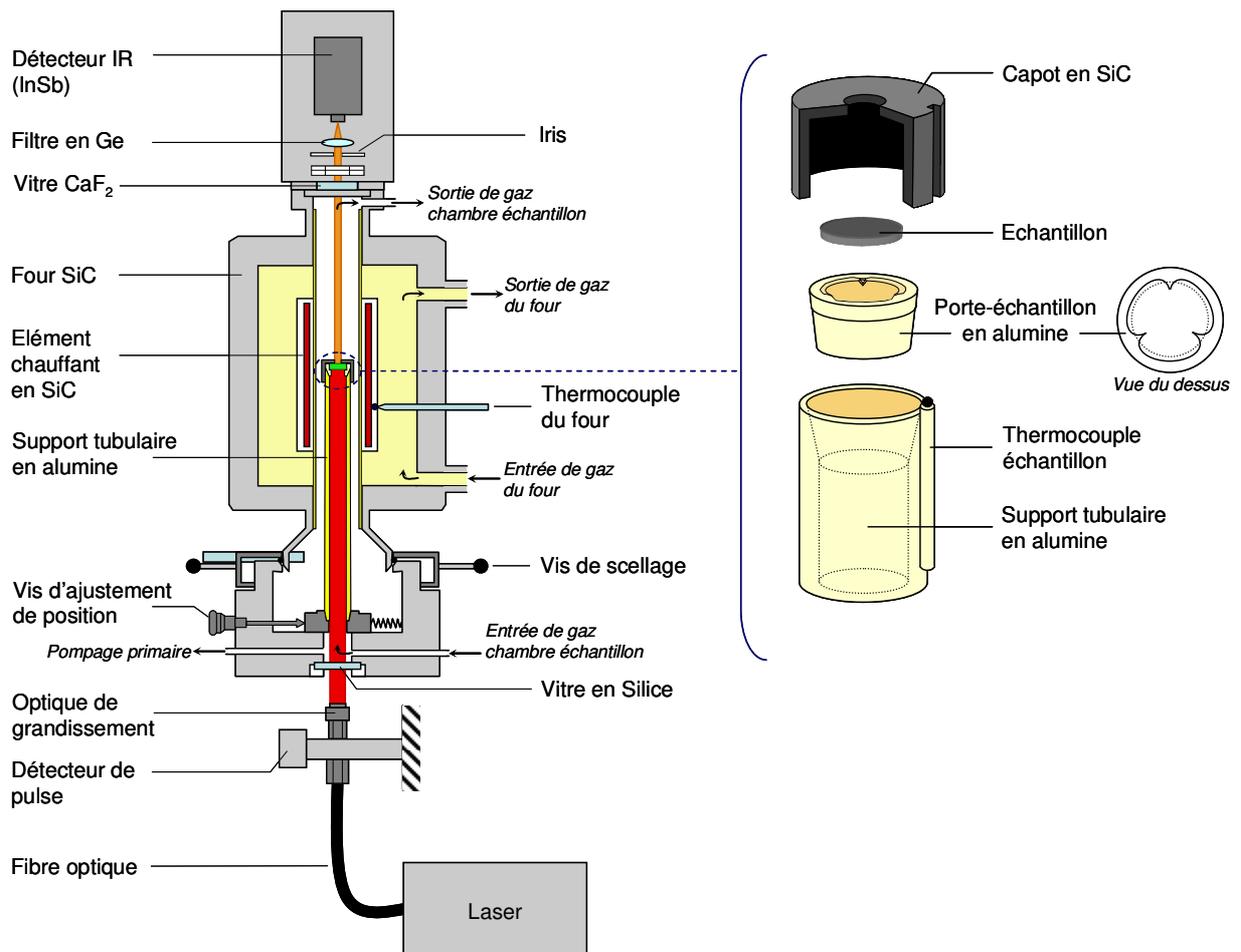


Figure 9 : Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique (LFA 427 Netzsch)

Compte tenu de la précision apportée par cet appareillage, la préparation des échantillons doit évidemment être menée de manière rigoureuse afin de minimiser les incertitudes de mesure dues à l'opérateur. Les pastilles, d'épaisseur e , ont été découpées avec une scie à fil diamanté dans le lingot cylindrique issu du frittage ($0,6 < e < 0,8 \text{ mm}$ et $\varnothing \sim 10 \text{ mm}$). Parmi les différents porte-échantillons dont nous disposons, nous avons opté pour celui de $\varnothing=10 \text{ mm}$ afin d'éviter des étapes supplémentaires d'usinage des pièces. Les surfaces ont été polies avec une grande précision ($\Delta e \leq 0,02 \text{ mm}$) et les dimensions ont été vérifiées au pied à coulisse en 3 points minimum. Pour limiter les effets de réflexion dus à l'éclat métallique de nos composés, les deux faces ont été recouvertes d'une couche de graphite fine et homogène (épaisseur idéale : $5\text{-}10 \mu\text{m}$) à l'aide d'un spray. La technique du sablage peut aussi être utilisée si le matériau est opaque et non fragile. Dans le cas où il serait transparent à la longueur d'onde du laser, divers types de revêtement constituent une alternative au spray graphite (or, platine...) mais il est impératif que la couche déposée adhère parfaitement au substrat et tienne en température. Lors de la mise sous atmosphère protectrice, il est primordial d'insérer doucement le gaz dans la chambre échantillon pour ne pas déloger la pastille de son emplacement. Il existe néanmoins un risque imprévisible qu'une légère surpression contenue dans les tuyaux déplace l'échantillon voire même le fasse tomber du porte-échantillon. Ce phénomène peut être détecté par l'opérateur expérimenté par un très léger cliquetis dans la chambre ou lors des tests pré-mesures. En outre, une vérification de l'alignement du faisceau laser mais surtout un nettoyage régulier des vitres de protection (CaF_2 et silice) doivent être assurés.

L'estimation de la conductivité thermique nécessite, en outre, la connaissance de l'évolution en température de la chaleur spécifique et de la masse volumique. Cette dernière a été déterminée suivant l'équation IV-6. Le volume a été estimé à partir des dimensions géométriques de la pièce densifiée à température ambiante. Nous avons négligé toute dépendance en température ($V = \text{constante}$).

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur un système commercial de chez Netzsch (DSC 404 F3 *Pegasus*). Une analyse requiert un minimum de trois expériences toutes réalisées dans les mêmes conditions (même programme de température, même débit de gaz, mêmes creusets). On procède tout d'abord à l'enregistrement du blanc (creusets vides) pour corriger la ligne de base des signaux DSC suivants. Un standard puis l'échantillon sont ensuite mesurés en respectant un produit mC_p le plus proche possible entre les deux analyses et ainsi obtenir des signaux DSC en $\mu\text{V/g}$ similaires. Nous avons utilisé des creusets en platine

contenant un liner en alumine et un débit d'argon de 70 ml/min . La méthode ASTM E 1269 a été retenue pour extraire les valeurs de C_p . Elle nécessite la présence d'une isotherme en début et en fin de mesure et assure une meilleure précision grâce à un terme de correction de dérive de la ligne de base. Cette dérive peut en effet intervenir dès lors que le système de mesure devient asymétrique (mesure en fin de journée, position du creuset).

Des mesures ont été effectuées entre $300 - 800 \text{ K}$ sur le composé binaire CoSb_3 et sur une skutterudite $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ de composition voisine à celles synthétisées pour ce travail de thèse. Des résultats similaires ont été obtenus pour ces deux échantillons. La figure 10 présente le résultat dans le cas du composé partiellement rempli à l'indium.

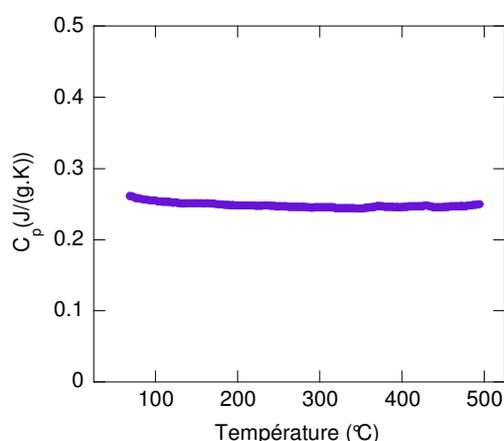


Figure 10 : Evolution en température de la chaleur spécifique massique du composé $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

La chaleur spécifique massique est constante dans la gamme de température étudiée avec une valeur de l'ordre de $0,25 \text{ J/g.K}$. Cette valeur est en accord avec celle calculée par la loi de Dulong-Petit selon laquelle, pour des températures supérieures à la température de Debye, la capacité thermique massique tend vers une valeur constante indépendante de la nature des atomes telle que :

$$C_p (J / g \cdot K) \approx \frac{3n N_A k_B}{M} \quad (\text{IV-8})$$

où n est le nombre d'atome par maille, N_A le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), k_B la constante de Boltzmann (J/K) et M la masse molaire (g/mol). En considérant la formule $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, on a alors $x=0,4$, $n=16,4$ atomes et $M=1742,7 \text{ g/mol}$ soit $C_p = 0,23 \text{ J/g.K}$ d'après (IV-8). Le bon accord avec la loi de Dulong-Petit suggère que l'anharmonicité est faible dans les skutterudites.

III-2) Le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique

Les principes de mesure du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique à haute température sont similaires à ceux décrits précédemment pour les basses températures. Ils ne seront donc pas détaillés à nouveau dans ce paragraphe (*cf* §I-1).

Le pouvoir thermoélectrique ainsi que la résistivité électrique à haute température des composites ont été caractérisés sur le dispositif ZEM-3 (Figure 11) à Caen au laboratoire CRISMAT.



Figure 11 : Photographie du dispositif de mesure ZEM-3 (Laboratoire CRISMAT de Caen)

Cet équipement, développé par ULVAC-RIKO, permet de mesurer simultanément ces deux propriétés sous atmosphère contrôlée, de la température ambiante à 1100 K. Le dispositif est configuré pour accueillir deux géométries d'échantillon différentes, soit parallélépipédique (4 à 16 mm² de section), soit cylindrique (2 < Ø < 4 mm). Leur longueur peut également varier de 5 à 22 mm. Dans la pratique, le matériau à caractériser est enserré par un système d'étau composé, à chaque extrémité, d'un bloc d'alumine et d'une électrode en nickel (Figure 12). Les deux sections de l'échantillon doivent donc être planes et polies pour assurer un bon contact thermique. Le dispositif contient un four halogène dont la température est régulée par des contrôleurs (Yamatake SDC30). Ces derniers servent également à la mesure du ΔT .

Une pression réduite d'hélium a été appliquée pour favoriser les échanges thermiques. Les mesures sont gérées par un programme informatique dans lequel sont définis les paliers de température (pas de 25 ou 50 K) ainsi que le nombre de gradients appliqués. Typiquement, trois gradients de température sont imposés entre les électrodes de nickel (20, 30 et 40 K). Ceux-ci sont générés de la façon suivante : le bloc d'alumine inférieur est chauffé par un ensemble de fils de Pt/Rh contenus en son centre et leur température est contrôlée par un

thermocouple situé au cœur même des fils. Le bloc supérieur joue le rôle de puits thermique. Les différences de température relevées les thermocouples sont de 6-12 K pour nos échantillons (ces valeurs dépendent de la nature des contacts échantillon-électrodes). Le coefficient Seebeck est évalué en régime stationnaire à partir du ΔT et ΔV relevé par les thermocouples en contact avec le barreau et une méthode à 4 contacts est utilisée pour déterminer la résistivité électrique.

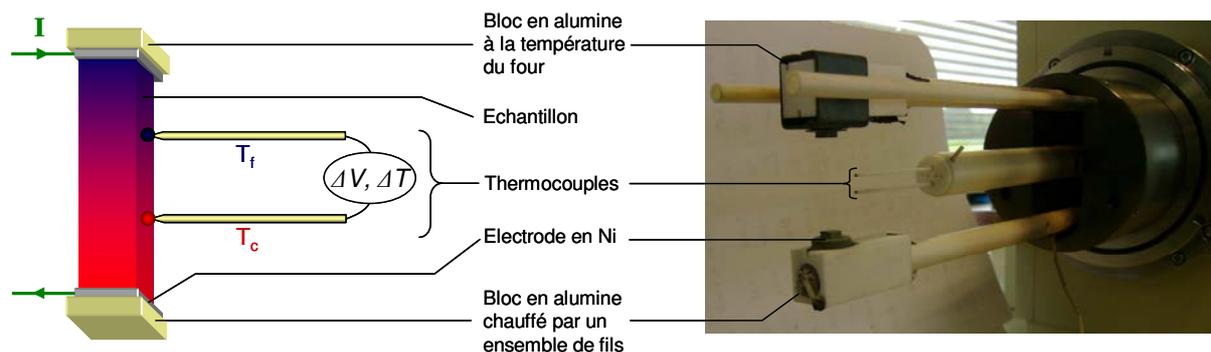


Figure 12 : (a) Schéma d'un échantillon enserré dans l'étai en alumine du ZEM 3. Les thermocouples sont en contact avec l'une des faces du barreau par simple pression, (b) photographie de la chambre de mesure

Outre la rapidité d'acquisition et la facilité de mise en œuvre, il existe cependant quelques limites et des difficultés peuvent être rencontrées avec un échantillon possédant une résistivité supérieure $0,01 \Omega.m$ ou un pouvoir thermoélectrique inférieur à $\pm 20 \mu V/K$.

IV) ETALONNAGE DES MESURES – RACCORD A 300K

Nous avons pris soin d'étalonner nos mesures de façon régulière. A basse température l'étalonnage a été réalisé avec un standard de nickel. Pour les mesures thermiques, nous avons calibré nos expériences avec de l'inconel pour la diffusivité et du saphir pour la chaleur spécifique.

D'une manière générale, nous avons constaté que le raccord à température ambiante entre les mesures à basses et hautes températures était satisfaisant voir très satisfaisant. Ainsi l'écart est inférieur à 5 % pour la résistivité électrique et le PTE et de l'ordre de 10 % pour la conductivité thermique. Cet écart peut paraître important. Il résulte en fait des phénomènes de radiation qui apparaissent au delà de 250 K et qui ne sont pas suffisamment corrigés par le modèle développé par Quantum Design. Si on lisse les courbes à partir de 250 K, les valeurs coïncident à quelques pourcents près.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Maldonado, O. *Cryogenics* (1992), 32, 908.
- [2] Parker, W. J.; Jenkins, R. J.; Butler, C. P.; Abbott, G. L. *Journal of Applied Physics* (1961), 32, 1679.
- [3] Cowan, R. D. *Journal of Applied Physics* (1961), 32, 1363.
- [4] Cowan, R. D. *Journal of Applied Physics* (1963), 34, 926.
- [5] Cape, J. A.; Lehman, G. W. *Journal of Applied Physics* (1963), 34, 1909.
- [6] Josell, D.; Warren, J.; Cezairliyan, A. *Journal of Applied Physics* (1995), 78, 6867.
- [7] Faure, J. “Détermination de la diffusivité thermique des isolants par la méthode du signal très bref”, Rapport Ispra (1964) EUR - 1822-FR.
- [8] Jamet, J.; Jalin, R.; Letourneur, C. *Recherche aérospatiale* (1974), 4, 233.
- [9] Clark III, L. M.; Taylor, R. E. *Journal of Applied Physics* (1975), 46, 714.
- [10] Blumm, J.; Opfermann, J. *High Temperatures - High Pressures* (2002), 34, 515.
- [11] Degiovanni, A. *High Temp., High Pressure* (1985), 17, 683.
- [12] Maillet, D.; André, S.; Degiovanni, A. *Journal de physique III* (1993), 883.
- [13] Balageas, D. L. *Revue Phys. Appl.* (1982), 17, 227.
- [14] Degiovanni, A.; Laurent, M. *Rev. Phys. Appl.* (1986), 21, 229.

Chapitre V

Propriétés de transport des nanocomposites à base de CoSb_3 et $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

INTRODUCTION.....	153
I) Propriétés de transport des composites I/CoSb₃ (I = PbTe ou ZnO)	153
I-1) Propriétés électriques à basse température.....	153
1) PbTe/CoSb ₃	153
2) ZnO/CoSb ₃	164
I-2) Mesures thermiques à basse température de PbTe/CoSb₃ et ZnO/CoSb₃ 170	
I-3) Mesures électriques, thermiques à haute température et ZT	179
1) PbTe/CoSb ₃	179
2) ZnO/CoSb ₃	182
II) Propriétés de transport des composites I/In_{0,4}Co₄Sb₁₂ (I = PbTe ou ZnO)	184
II-1) Pouvoir thermoélectrique et données galvanomagnétiques	184
II-2) Résistivité électrique	189
II-3) Conductivité thermique	190
II-4) Facteur de mérite adimensionnel ZT.....	194
CONCLUSION	195
BIBLIOGRAPHIE.....	197

INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés de transport des quatre séries de composites élaborées I/CoSb_3 et $\text{I/In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (avec $\text{I} = \text{PbTe}$ ou ZnO). Pour sonder l'influence de la dispersion du PbTe et du ZnO sur les propriétés thermoélectriques des skutterudites, les échantillons densifiés par SPS ont été mesurés dans la gamme 2-800 K . Nous traiterons dans un premier temps des résultats obtenus pour les échantillons à matrice CoSb_3 . En effet, le binaire fait office de matrice « témoin » et l'examen de ses propriétés permettra de poser les bases de notre analyse et d'identifier les points de comparaison utiles aux séries $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Nous considérerons tout d'abord le transport électrique à basse température (2-300 K) avec les mesures de résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique et nous nous appuierons ensuite sur les données galvanomagnétiques. L'importance de la microstructure sur ces propriétés sera naturellement discutée. Nous verrons ensuite comment les particules dispersées impactent la conductivité thermique selon leur nature, leur taux, leur dimension mais aussi en fonction de la manière dont elles sont distribuées dans la matrice, en mettant en parallèle nos résultats expérimentaux à ceux d'un modèle théorique. Nous poursuivrons avec les mesures haute température (300-800 K), gamme thermique dans laquelle les skutterudites peuvent être exploitées, et nous verrons dans quelle mesure la dispersion de particules influence favorablement les performances des composés à travers l'analyse des coefficients S , ρ et κ et la description du facteur de mérite adimensionnel ZT .

Dans une seconde partie, nous présenterons et discuterons des propriétés des échantillons à matrice $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ mesurées entre 2 - 800 K en corrélant nos résultats à ceux obtenus sur CoSb_3 et aux observations des microstructures.

I) PROPRIETES DE TRANSPORT DES COMPOSITES I/CoSb_3 ($\text{I} = \text{PbTe}$ ou ZnO)

I-1) Propriétés électriques à basse température

1) PbTe/CoSb_3

Les densités relatives des composites de la série PbTe/CoSb_3 ont été présentées dans le chapitre III et il est important de rappeler que tous les échantillons possèdent des valeurs proches de 98 %. Si la présence des inclusions de tellure de plomb semble sans conséquence sur le processus de densification, ce n'est pas le cas des propriétés thermoélectriques et notamment du pouvoir thermoélectrique. La figure 1 montre la

dépendance en température du pouvoir thermoélectrique des échantillons contenant 0, 2, 4 et 8 % en masse de PbTe sur la gamme 2-300 K.

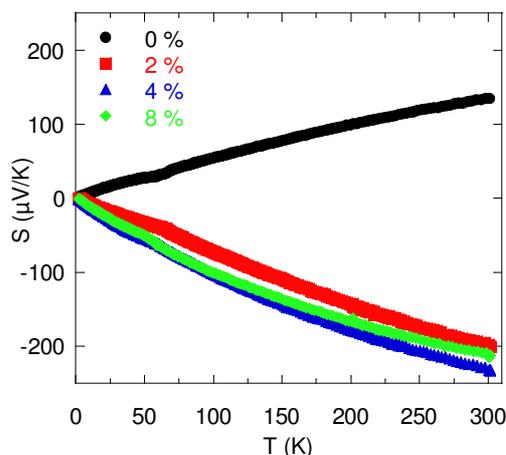


Figure 1 : Dépendance en température du PTE de la série PbTe/CoSb₃

Le pouvoir thermoélectrique du matériau de référence, le binaire CoSb_3 pur, est positif dans tout le domaine de température étudié suggérant que le matériau est de type p . Il augmente avec la température quasi-linéairement pour atteindre une valeur de $134 \mu\text{V/K}$ à 300 K, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par notre groupe depuis plusieurs années^{1,2} mais aussi avec ceux rapportés par Sharp *et al.*³, Nolas *et al.*⁴ sur des matériaux polycristallins de CoSb_3 . Ces observations sont, par contre, en contradiction avec les travaux de Morelli *et al.*⁵, Kuznetsov *et al.*⁶ dans lesquels des valeurs négatives ont été mesurées en dessous de la température ambiante. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ces comportements. D'après Morelli *et al.*⁵, cette différence de conduction serait due à la présence de lacunes, positionnées soit sur les sites du cobalt pour le type p , soit sur les sites de l'antimoine pour le type n . Ces suppositions sont, par ailleurs, en partie soutenues par des calculs de structure électronique.⁷ Une autre interprétation met en cause la pureté des précurseurs employés. Plusieurs études ont corroboré ce second point de vue en apportant des preuves expérimentales que les impuretés résiduelles contenues dans le cobalt engendrent une modification drastique du mode de conduction.^{1,8,9} La présence de nickel (un électron de plus que le cobalt), notamment, conduit à un pouvoir thermoélectrique négatif alors même qu'il n'est présent qu'en infime quantité. Seules quelques centaines de *ppm* de Ni suffisent pour modifier profondément les propriétés électriques du CoSb_3 et provoquer le changement de type de p à n .¹ Notre travail, basé sur l'emploi de cobalt exempt de nickel, semble conforter ce second point de vue.

Le cas des composites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ est assez surprenant puisqu'ils montrent des valeurs du pouvoir thermoélectrique négatives quelle que soit la teneur en PbTe . Sous l'effet des inclusions, les matériaux semblent donc avoir changé de mode de conduction pour passer du type p au type n . De plus, l'évolution en température indique que nous avons affaire à des semi-conducteurs fortement dopés. En valeur absolue, le pouvoir thermoélectrique des composites est systématiquement plus élevé que celui de la référence, ce qui, d'après la théorie classique des semi-conducteurs suggère une diminution de la densité de porteurs de charge et/ou une augmentation de la masse effective. Une modification des mécanismes de diffusion pourrait également jouer un rôle. Par contre, il est important de noter qu'aucune tendance ne semble se dégager avec l'augmentation de la fraction massique de PbTe . Les valeurs du pouvoir thermoélectrique des nanocomposites se situent entre -200 et $-230 \mu\text{V}/\text{K}$ à 300 K .

Des mesures en température du coefficient de Hall, R_H , ont été réalisées pour confirmer les informations précédentes quant au mode de conduction électrique des différents composites. Les dépendances en température de R_H sont tracées sur la figure 2.

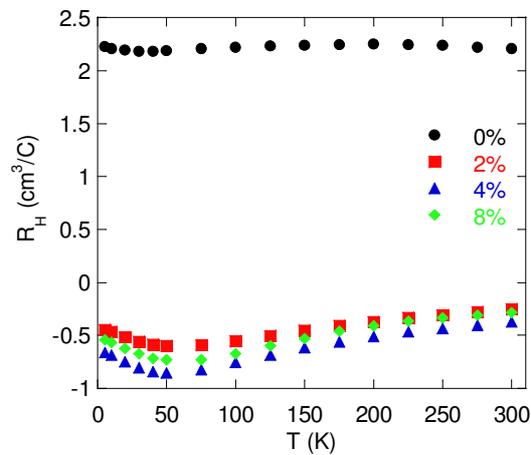


Figure 2 : Dépendance en température du coefficient de Hall, R_H , pour les composés des séries $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$

Les coefficients de Hall des échantillons contenant du PbTe sont effectivement négatifs ce qui confirme que le transport électrique est dominé par les électrons alors que des valeurs positives ont été enregistrées pour CoSb_3 , signe d'une conduction due aux trous (Figure 2). Ainsi, tout mécanisme de conduction faisant intervenir simultanément les trous et les électrons et conduisant à des signes opposés pour S et R_H peut être exclu pour expliquer le changement de type. Pour rendre compte de nos résultats, nous devons donc admettre que

l'ajout de nanopoudres de PbTe au CoSb₃ résulte en l'addition d'électrons à la structure. Ceci peut se faire soit par insertion d'atome dans les cages soit par substitution sur les sites du cobalt ou de l'antimoine. Puisque le PbTe ne satisfait pas ces conditions, la seule possibilité serait alors de reconnaître que des atomes de Pb ou de Te existent dans la poudre initiale nanométrique et/ou se forment lors du procédé de densification. La première hypothèse semble raisonnable au regard de nos observations expérimentales (*cf.* chapitre III sur la synthèse et caractérisation) mais nous ne pouvons pas non plus occulter la seconde. En effet, plusieurs études ont montré que lors du processus de densification par SPS ou pressage uniaxial à chaud, les nanoparticules réagissaient avec la matrice. On peut citer par exemple le cas des matériaux ZrO₂/Fe_{0,98}Co_{0,02}Si₂¹⁰ mais aussi des composites à matrices skutterudites comme FeSb₂/CoSb₃¹¹, NiSb/CoSb₃¹², CeO₂/CoSb₃¹³, ou C₆₀/Ba_yCo₄Sb₁₂¹⁴. Selon les résultats de la littérature, le changement de type que nous avons mis en évidence ne peut être imputé au plomb puisqu'il ne s'insère pas plus dans les cages qu'il ne se substitue. Par contre, l'inclination du tellure à remplacer l'antimoine est bien connue.^{3,7,15-18} Situé à droite de Sb dans la classification périodique, c'est un dopant qui apporte des électrons à la structure lorsqu'il se substitue et, de ce fait, il nous apparaît comme responsable du passage *p* à *n*. Nous verrons par la suite que cette hypothèse est corroborée par d'autres résultats expérimentaux.

On peut noter que la dépendance en température de R_H est peu marquée que ce soit pour les nanocomposites ou pour la référence. Toutefois, les coefficients de Hall en valeur absolue sont plus faibles pour les solides PbTe/CoSb₃, ce qui suggère une densité de porteurs plus importante.

La concentration d'électrons n (ou de trous p) peut être estimée si l'on admet qu'un seul type de porteur domine le transport dans ces matériaux, ce qui semble être le cas compte tenu de la discussion précédente. De ce fait, et en supposant une relation de dispersion parabolique, on peut écrire :¹⁹

$$n(p) = -(+) \frac{f}{R_H e} \quad (\text{V-1})$$

où e est la charge élémentaire et f le facteur de Hall.

En principe, le facteur de Hall dépend de la température, des mécanismes de diffusion des porteurs de charge et du niveau de Fermi.²⁰ Pour des systèmes dégénérés, f ne dévie pas de l'unité de plus de 10 %, et, comme beaucoup d'auteurs l'ont fait dans les matériaux skutterudites, nous avons considéré que $f = 1$.^{6,21,22} Le tableau 1 liste les densités de porteurs

à 300 K calculées à partir de l'équation (V-1) et leurs dépendances en température sont représentées à la figure 3. On note, d'après cette figure, que la concentration de trous p est pratiquement indépendante de la température. Pour les composites, les variations en température sont toutes similaires et restent peu marquées. De plus, les valeurs ne diffèrent pas beaucoup d'un échantillon à l'autre. D'après Gothard *et al.*²¹, les densités de porteurs seraient un facteur indicatif de l'homogénéité de la répartition des inclusions. Dans leur étude, ils ont tenté de corrélérer les concentrations de porteurs aux microstructures de matériaux $\text{C}_{60}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ préparés soit par mélange manuel soit par mélange mécanique. Dans le second cas où les fullerènes sont dispersés de manière plus homogène, la plus grande surface de contact inclusions/matrice favoriserait le transfert de charges du C_{60} vers le Bi_2Te_3 ce qui a pour effet de modifier la concentration de porteurs. Appliqué à nos composites, cette analyse indiquerait que le PbTe est réparti de façon quasi-identique dans CoSb_3 quel que soit le taux, ce qui semble en bon accord avec l'observation des microstructures.

CoSb ₃ + x % PbTe	Densité de porteurs (/cm ³)	Mobilité de Hall (cm ² /V.s)	Masse effective m*/m ₀
0	$p = 2,8.10^{18}$	459	0,11
2	$n = 2,4.10^{19}$	41	1,1
4	$n = 1,6.10^{19}$	51	1,1
8	$n = 2,2.10^{19}$	44	1,1

Tableau 1 : Concentration de porteurs de charge, mobilité de Hall et masse effective réduite (m^*/m_0 où m_0 est la masse de l'électron libre) pour les composites PbTe/CoSb₃ à 300 K

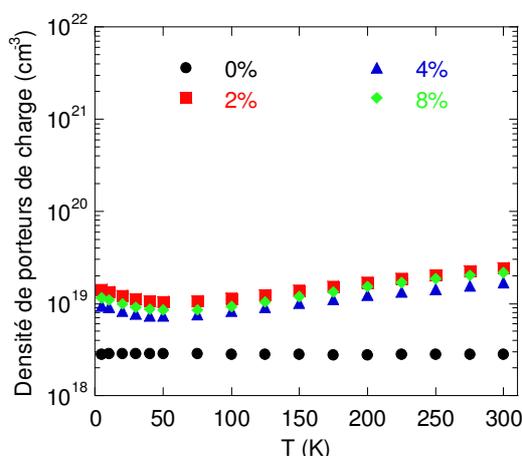


Figure 3 : Evolution de la concentration de porteurs en fonction de la température et du taux d'inclusions

A partir des ces données, nous pouvons estimer le nombre d'atomes de tellure qui s'est substitué à l'antimoine. Les résultats de la littérature indiquent qu'un atome de Te donne 0,3-0,4 électrons à la structure lorsqu'il se substitue à l'antimoine.^{7,16,17} Dans ces conditions et pour des densités d'électrons de l'ordre de $2 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ à 300 K cela correspondrait à des quantités de tellure de l'ordre de 1800 ppm soit $x = 0,0054$ si l'on adopte la formule $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$. Généralement, on observe une augmentation du paramètre de maille avec la teneur x en Te^{7,17} mais avec les valeurs estimées ici, celle-ci reste négligeable ce qui est en bon accord avec nos résultats de diffraction des rayons X. Par contre, il est à première vue surprenant que la concentration de porteurs des nanocomposites n'augmente pas avec la quantité de PbTe. En effet, plus la fraction est importante et plus on devrait favoriser la présence de Te dans la structure. Deux raisons pourraient être avancées pour expliquer nos résultats. La première tient compte des microstructures observées précédemment et de la limite de solubilité du tellure dans CoSb_3 . Nous avons vu que les particules de PbTe s'agglomèrent sous forme de clusters aux joints de grains sans modifier la taille moyenne des grains qui est de l'ordre de 2 à 5 μm . En faisant l'hypothèse d'un coefficient de diffusion du Te dans CoSb_3 de l'ordre de 10^{-13} - $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 600°C (température de frittage SPS) la distance parcourue durant le temps de frittage (nous avons évalué ce temps à 600 s ce qui représente le temps du cycle de densification complet) serait de l'ordre de 2-230 nm ce qui reste faible au regard de la taille de grains. Ainsi, le tellure pourrait diffuser dans les grains sur ces courtes distances et se substituer à l'antimoine jusqu'à atteindre la limite de solubilité qui est proche de $x = 0,14 - 0,17$.^{7,16-18} Avec ces hypothèses et en supposant le grain de matrice sphérique, le nombre d'atomes de tellure consommé s'élèverait à $0,3 - 40 \times 10^8$ ce qui est proche du nombre estimé à partir des mesures de Hall ($0,1 - 12 \times 10^8$). La seconde hypothèse tient également compte des microstructures. Nous avons vu dans le chapitre III que plus la fraction massique de PbTe est importante et plus le PbTe a tendance à s'agglomérer ce qui ne contribue pas à augmenter les surfaces de contact $\text{CoSb}_3/\text{PbTe}$. Ainsi, la teneur en tellure susceptible de diffuser n'est pas proportionnelle à la fraction introduite. Par ailleurs, il est fort probable qu'une grande partie du tellure non substitué à l'antimoine se soit volatilisé lors du frittage en raison de sa pression de vapeur saturante élevée à 600°C ($\sim 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ à 600°C²²).

Les valeurs du pouvoir thermoélectrique des composites à 300 K en fonction de la concentration de porteurs sont représentées à la figure 4. Nous avons aussi mentionné sur ce graphique, les valeurs issues de la littérature sur les composés $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$.¹⁵⁻¹⁷ Nous pouvons constater que nos résultats sont en bon accord avec les autres travaux même si cette courbe

suggère des valeurs absolues du pouvoir thermoélectrique plus importantes pour les densités de porteurs mesurées.

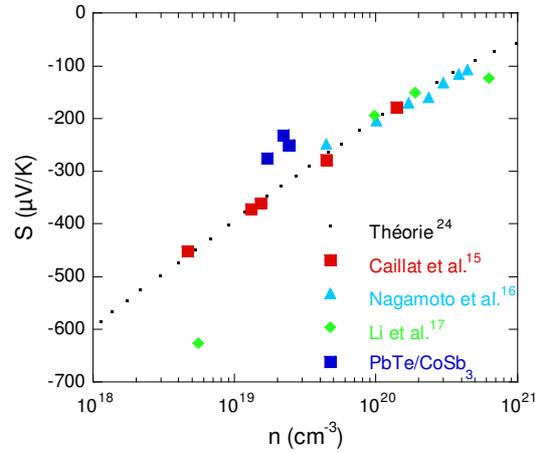


Figure 4 : Valeurs du coefficient Seebeck à 300 K de composés CoSb_3 de type n en fonction de la concentration de porteurs

A partir des valeurs de S et n à l'ambiante, nous avons évalué numériquement la masse effective, m^* , des porteurs de charge. Le modèle utilisé suppose que la bande de conduction est parabolique et que le mécanisme de diffusion des porteurs de charge prépondérant se fait par les phonons acoustiques (cette hypothèse sera vérifiée plus loin). Dans ces conditions, le pouvoir thermoélectrique et la concentration de porteurs s'expriment par :^{23,24}

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

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

où k_B est la constante de Boltzmann, e la charge électrique élémentaire, η le niveau de Fermi réduit ($\eta = E_F/k_B T$), h la constante de Planck et F_i l'intégrale de Fermi d'ordre i :

$$F_i = \int_0^{\infty} \frac{x^i}{e^{(x-\eta)} + 1} dx \quad (\text{V-4})$$

Le niveau de Fermi réduit η est tout d'abord déduit de l'équation (V-2) à partir de la valeur de S expérimentale puis injecté dans l'équation (V-3) pour calculer la masse effective m^* connaissant n . Les valeurs de m^* (cf. tableau 1) calculées pour les composites sont toutes égales à $1,1 m_0$ (où m_0 est la masse de l'électron libre). En analysant la dépendance en température de la mobilité du CoSb_3 (cf. paragraphes suivants), nous avons noté que le

mécanisme de diffusion est plutôt mixte au voisinage de la température ambiante avec une contribution par les phonons acoustiques, ce qui conduit à une masse effective de $0,1 m_0$, estimée par excès, si l'on considère ce dernier prédominant. La différence de masse effective entre les électrons et les trous qui résulte de cette analyse semble en bon accord avec les calculs ab initio de structure électronique qui prédisent une courbure plus prononcée de la bande de conduction par rapport à la bande de valence.²⁵

Les résistivités électriques mesurées entre 2 et 300 K sont tracées à la figure 5. La résistivité du CoSb_3 pur diminue lorsque la température augmente suggérant un comportement semi-conducteur. Ce résultat concorde avec ceux de la littérature obtenus pour du CoSb_3 polycristallin ayant des concentrations de porteurs voisines.^{3,4,26,27} La résistivité des composites présente, quant à elle, un comportement plus complexe. Elle décroît tout d'abord lorsque $T > 10$ K, passe par un minimum vers $T_{min} \sim 75$ K puis augmente avec la température. Pour les échantillons contenant 2 et 4 % en masse de PbTe, on remarque que la résistivité chute pour des températures voisines de 7 K. A 300 K, les échantillons PbTe/ CoSb_3 sont un peu plus résistifs que la référence, caractère qui, par ailleurs, n'est pas croissant avec l'augmentation du taux de PbTe. Par contre, l'évolution est cohérente avec les mesures du pouvoir thermoélectrique attestant d'un déplacement du niveau de Fermi consécutif au dopage.

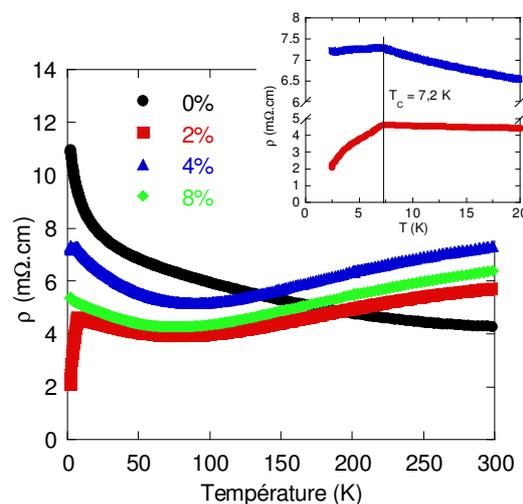


Figure 5 : Evolution de la résistivité électrique des composites PbTe/ CoSb_3 , insert : zoom entre 0 et 20 K sur la résistivité des composites à 2% et 4% de PbTe montrant la chute de la résistivité électrique à 7,2 K.

Cette température correspond à la température de transition supraconductrice du Pb

Nous avons souligné qu'à très basse température la résistivité chute pour les échantillons ayant 2 et 4 % d'inclusions. Le zoom réalisé entre 0 et 15 K (cf. insert Figure 5) met en évidence un changement de pente brutal au voisinage de 7,2 K, valeur correspondant à la

température de transition supraconductrice, T_C , du plomb. Cette observation vient conforter notre hypothèse sur la présence de traces de plomb dans les échantillons ce qui, par la même occasion, renforce l'idée que du tellure seul est contenu dans les poudres de PbTe . Il doit être noté que le PbTe riche en Pb est aussi connu pour être supraconducteur mais avec une T_C autour de $5,2 - 5,4 \text{ K}$ ²⁸, bien plus faible que celle observée ici. Dans nos échantillons, le plomb, localisé aux joints de grains, peut former un chemin de conduction électrique si le seuil de percolation est atteint. Ce seuil dépend de la concentration mais aussi de la dispersion des particules conductrices aux joints de grains.²⁹ Il est clairement dépassé pour 2 % de PbTe puisque la résistivité diminue nettement, semble atteint pour 4 % mais ne l'est pas pour l'échantillon à 8 %. La mesure de résistivité électrique apparaît ici comme une sonde très sensible pour détecter la présence de faibles quantités de plomb.

En dessous de T_{min} ($\sim 75 \text{ K}$), température à laquelle apparaît le minimum de résistivité électrique dans les composites, ρ peut-être ajustée par une loi de Mott (cf. Figure 6) du type :

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\left(T_0/T\right)^{1/4}\right] \quad (\text{V-5})$$

où ρ_0 et T_0 sont deux constantes. Notons que cette loi décrit également le comportement de la résistivité électrique du CoSb_3 en dessous de 100 K . L'équation (V-5) suggère que les porteurs de charge sont localisés à basse température. L'origine de cette localisation pourrait provenir de la présence d'une bande d'impuretés comme cela a déjà été mentionné dans $\text{Tl}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ³⁰ et dans les composés $\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Nd}, \text{Yb}$).^{2,27}

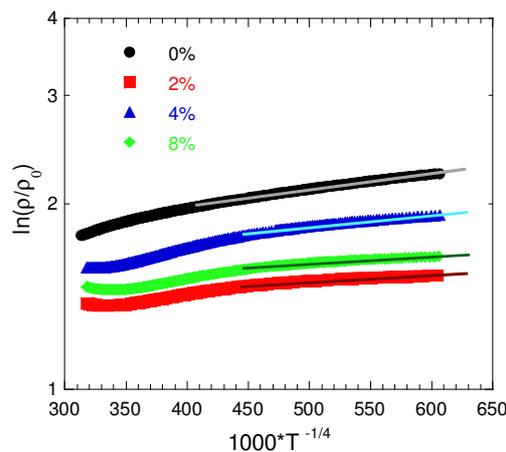


Figure 6 : Résistivité électrique en fonction de $T^{-1/4}$ pour la série des composés $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$

Pour $T > T_{min}$, la résistivité des composites augmente avec la température. Puisque la concentration de porteurs varie peu au dessus de 75 K, l'augmentation de résistivité électrique refléterait simplement la diminution de la mobilité μ des porteurs de charge si l'on se réfère à la relation simple :

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad (\text{V-6})$$

De plus, malgré une densité de porteurs près d'un ordre de grandeur plus élevée par rapport à celle de l'échantillon référence, les valeurs de résistivité à 300 K des composites sont proches ($5,7 < \rho < 7,3 \text{ m}\Omega.\text{cm}$) de celles du CoSb_3 ($4,2 \text{ m}\Omega.\text{cm}$). L'explication repose principalement sur la différence de mobilité existant entre les trous et les électrons liée à leur différence de masse effective m^* ($\mu = e\tau/m^*$ où τ est le temps de relaxation) comme nous l'avons vu précédemment. Pour appuyer cette analyse, les mobilités de Hall des échantillons, μ_H , ont été calculées à partir de :

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (\text{V-7})$$

Les résultats sont présentés en fonction de la température à la figure 7 et les valeurs à 300 K sont rassemblées dans le tableau 1. A température ambiante, le CoSb_3 de type p possède, comme nous le pressentions, une mobilité élevée ($\sim 460 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) par rapport aux composés $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ de type n pour lesquels la mobilité est de l'ordre de 40 à 50 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Elle est en bon accord avec les résultats obtenus dans le groupe sur des échantillons polycristallins^{2,26,27} mais reste néanmoins faible si on la compare aux résultats obtenus sur des monocristaux (*cf.* Figure 9 chapitre II).

De précieuses informations sur les mécanismes de diffusion des porteurs de charge peuvent être extraites à partir de la dépendance en température de la mobilité de Hall. Concernant le binaire CoSb_3 , la mobilité augmente avec la température entre 4 et 350 K. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Anno *et al.*²⁶, Shi *et al.*³¹, Puyet *et al.*²⁷ et Da Ros² obtenus pour des échantillons polycristallins de type p présentant une microstructure et des concentrations de porteurs similaires. Pour autant, nos valeurs à basses températures sont plus élevées que celles des références précédentes. Entre 5 et 100 K, la mobilité est pratiquement constante suggérant que les trous sont diffusés par les impuretés neutres. Au delà de 100 K, la dépendance en température de la mobilité est un peu plus marquée suggérant la présence d'un mécanisme de diffusion additionnel qui pourrait être attribué à la diffusion des trous par les

joints de grains. Ce mécanisme a été proposé pour la première fois par Seto³² pour rendre compte des résultats observés dans le silicium. Selon cet auteur, la mobilité de Hall qui décrit l'interaction porteurs-joints de grains dépend de la température suivant la loi :³²

$$\mu_H = \frac{eL}{\sqrt{2k_B T \pi m^*}} \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (\text{V-8})$$

où L est la taille moyenne des grains, e la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, m^* la masse effective et E_B l'énergie d'activation caractérisant la hauteur de barrière dans la zone de déplétion. Ainsi, cette équation postule une relation linéaire entre $\ln(\mu_H T^{1/2})$ et $(1/k_B T)$. C'est effectivement ce que nous observons comme l'illustre l'insert de la figure 7 laissant insinuer que les trous sont diffusés par les joints de grains entre 150 et 280 K. Si l'on considère pour les trous une masse effective $m^* = 0,07 m_0$ ^{15,26,34}, l'ajustement de nos résultats expérimentaux à l'équation (V-8) conduit à $E_B = 14 \text{ meV}$ et à $L = 2 \mu\text{m}$. Cette dernière valeur semble cohérente avec les tailles de grains relevées sur les profils de fracture (*cf.* Chapitre III).

L'origine des barrières de potentiel aux joints de grains peut être multiple. Les joints de grains ont une structure très complexe où beaucoup de défauts sont concentrés. Ces défauts peuvent être aussi bien intrinsèques (liaisons pendantes, lacunes, dislocations) qu'extrinsèques (ségrégation, amas d'impuretés chimiques). La présence de ces défauts peut entraîner la formation de pièges susceptibles de capter et immobiliser les porteurs. Les pièges initialement neutres se chargent électriquement en captant (ou piégeant) les porteurs. Ces charges présentes aux interfaces modifient les courbures de bande au voisinage des joints de grains et sont donc à l'origine des barrières d'énergie potentielle. Des barrières de potentiel peuvent aussi se former naturellement au sein du matériau si les grains possèdent une hétérogénéité de concentrations de porteurs. Il en résulte des niveaux de Fermi différents qui génèrent des barrières de potentiel lorsque les porteurs passent d'un cristallite à l'autre. Ainsi, les barrières de potentiel peuvent influencer drastiquement les propriétés de transport de matériaux polycristallins³³ et plus particulièrement de matériaux possédant de faible taille de grains favorisant alors de fortes densités d'interfaces³³⁻³⁵ (matériaux massifs nanostructurés, couches minces). Nous reviendrons sur ces aspects dans le paragraphe suivant concernant les composites ZnO/CoSb₃.

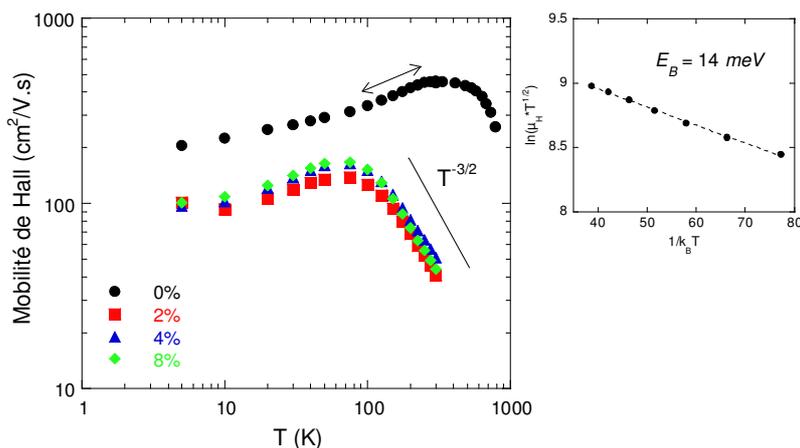


Figure 7 : Dépendance en température de la mobilité de Hall des composites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$. L'insert représente l'ajustement de la courbe du CoSb_3 selon l'équation de Seto (V-8) entre 100 et 250 K

Lorsque la température approche de l'ambiante, la mobilité de Hall du CoSb_3 tend à diminuer suggérant la présence d'un nouveau mécanisme de diffusion. En poursuivant les mesures au delà de 300 K (*cf.* Figure 7), la mobilité suit une loi en $T^{-3/2}$ suggérant une interaction trous-phonons acoustiques.

Nous avons déjà souligné que les composites présentent une mobilité de Hall inférieure à celle du CoSb_3 . En outre, la dépendance en température présente également quelques différences. Entre 5 et 10 K, la mobilité est quasi constante. Au delà de 10 K, elle augmente de manière monotone jusqu'à 80 K. Au delà de cette température, μ_H chute brutalement en suivant une loi en $T^{-3/2}$ typique d'une diffusion par les phonons acoustiques. Cette dépendance est en bon accord avec les résultats relevés dans la littérature pour du CoSb_3 de type n .⁷

2) ZnO/CoSb_3

Intéressons nous maintenant aux propriétés de transport basse température des composés de la série ZnO/CoSb_3 . Avant toute chose, il est important de refaire un point sur les densités relatives de ces matériaux. En effet, contrairement aux solides $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ pour lesquels les densités étaient comparables (de l'ordre de 98 %), les composites à inclusions de ZnO présentent des valeurs différentes s'échelonnant de 91 % à 83 % (*cf.* chapitre. III) pour le taux le plus élevé (12 % en masse). Il est clair que le retard à la densification occasionné par la présence de ZnO va compliquer sévèrement l'analyse des résultats puisque la porosité modifie drastiquement les propriétés électriques et thermiques.³⁶⁻³⁸

La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique pour la série de matériaux ZnO/CoSb_3 est représentée à la figure 8a. Contrairement aux composites à base de PbTe , le pouvoir thermoélectrique reste positif en présence d'oxyde de zinc suggérant que les trous restent les porteurs majoritaires comme dans CoSb_3 . Cette hypothèse est confirmée par le signe positif de R_H (Figure 8b). L'évolution en température de S est globalement similaire à celle du binaire mais les valeurs sont supérieures quelle que soit la teneur en ZnO . A température ambiante, on atteint environ 190-200 $\mu\text{V}/\text{K}$ pour des taux massiques d'inclusions d'oxyde de 2, 4 et 8 % alors que pour 12 % le pouvoir thermoélectrique s'élève à 165 $\mu\text{V}/\text{K}$. On note, comme dans le cas des composites à base de PbTe , l'absence de corrélation entre les valeurs de S et la concentration en ZnO .

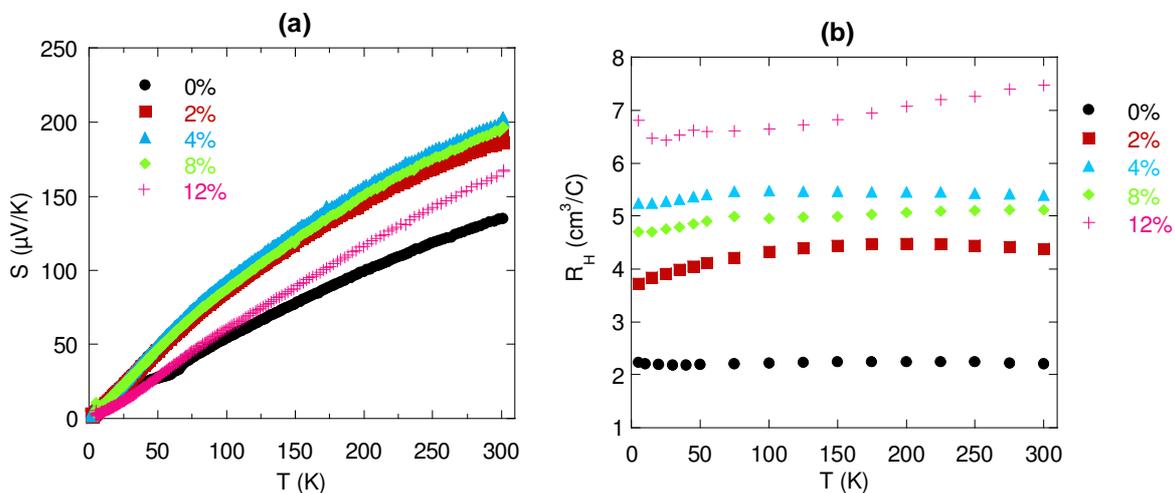


Figure 8 : Dépendance en température (a) du PTE et (b) du coefficient de Hall des composés de la série ZnO/CoSb_3

L'augmentation du pouvoir thermoélectrique peut avoir plusieurs origines physiques selon les théories classiques dont une modification du nombre de porteurs de charge ou des mécanismes de diffusion. La présence de pores ou de joints de grains peut aussi contribuer favorablement à l'augmentation du pouvoir thermoélectrique par filtrage des porteurs de charge.^{39,40} De quoi s'agit-il qualitativement ? En présence de pores ou de joints de grains, les porteurs de charge seront diffusés lorsqu'ils passeront à leur voisinage. La diffusion est liée au fait que l'énergie potentielle varie brusquement au passage de ces défauts. On peut schématiser le potentiel par une barrière de hauteur E_B . Cette barrière va jouer le rôle de filtre en laissant passer les porteurs ayant une énergie supérieure à E_B et en stoppant ceux dont

l'énergie est inférieure. Comme le pouvoir thermoélectrique représente l'énergie moyenne par rapport au niveau de Fermi, la présence de barrières de potentiel a pour effet d'augmenter S .

Pour aller plus loin dans l'analyse de ces résultats, il est intéressant de voir si la concentration de porteurs de charge est altérée lors de l'ajout de ZnO. En reprenant la démarche suivie pour les composites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$, nous avons estimé la concentration de porteurs à partir des mesures de R_H (cf. Figure 8b). Les valeurs à 300 K sont consignées dans le tableau 2 et les dépendances en température sont tracées sur la figure 9.

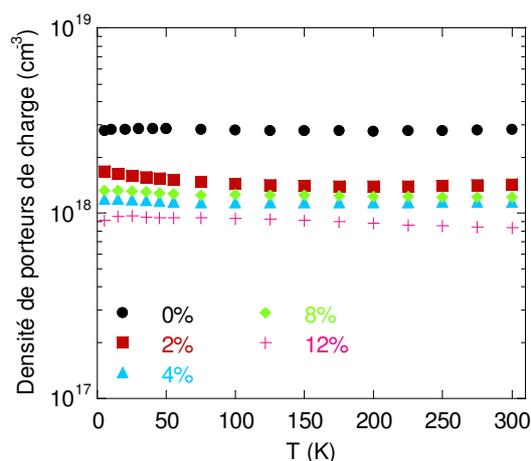


Figure 9 : Dépendance en température de la concentration en trous pour les composés ZnO/CoSb_3

On constate que la concentration en trous est, en première approximation, constante sur la gamme de température étudiée. On peut aussi noter qu'elle est systématiquement plus faible dans les composites que dans CoSb_3 , et que le nombre de trous semble diminuer plus les fractions en ZnO deviennent élevées. Cette constatation pourrait rendre compte de l'augmentation du pouvoir thermoélectrique observée, en supposant que les mécanismes de diffusion restent identiques, si l'on fait abstraction du composé à 12 % où la concentration en trous, la plus faible de la série, aurait dû conduire au plus fort pouvoir thermoélectrique. Pour aller un peu plus loin, nous avons essayé de quantifier ces résultats en considérant que la structure de bande du CoSb_3 ainsi que les mécanismes de diffusion restent inchangés en présence de ZnO. Dans ces conditions, nous pouvons prédire les valeurs du pouvoir thermoélectrique à 300 K à partir de la concentration de porteurs et du jeu d'équations (V.2-4). Les calculs, réalisés pour des fractions de 2 à 8 % de ZnO, montrent bien une augmentation de S consécutive à la diminution de p mais les valeurs trouvées restent trop faibles ($\sim 140 \mu\text{V}/\text{K}$) pour expliquer nos résultats.

Nous avons vu que l'addition de ZnO au CoSb_3 modifie drastiquement la microstructure initiale du binaire en changeant la nature des interfaces intergranulaires et en introduisant des pores dont la quantité augmente avec la teneur en oxyde. Toutes ces interfaces sont le siège de liaisons non satisfaites donnant lieu à des états de surface qui peuvent capter et immobiliser les porteurs de charge des grains de CoSb_3 . Nous pensons que c'est ce mécanisme qui est responsable de la diminution du nombre de porteurs de charge dans nos composites. Les charges présentes aux interfaces, nous l'avons déjà dit, vont générer des barrières de potentiel qui vont perturber le transport et donc la mobilité des porteurs. Nous pouvons apprécier l'impact du ZnO sur les mesures galvanomagnétiques à la figure 10a où sont représentées les variations en température de μ_H . Les valeurs de la mobilité des composites à 300 K sont listées dans le tableau 2.

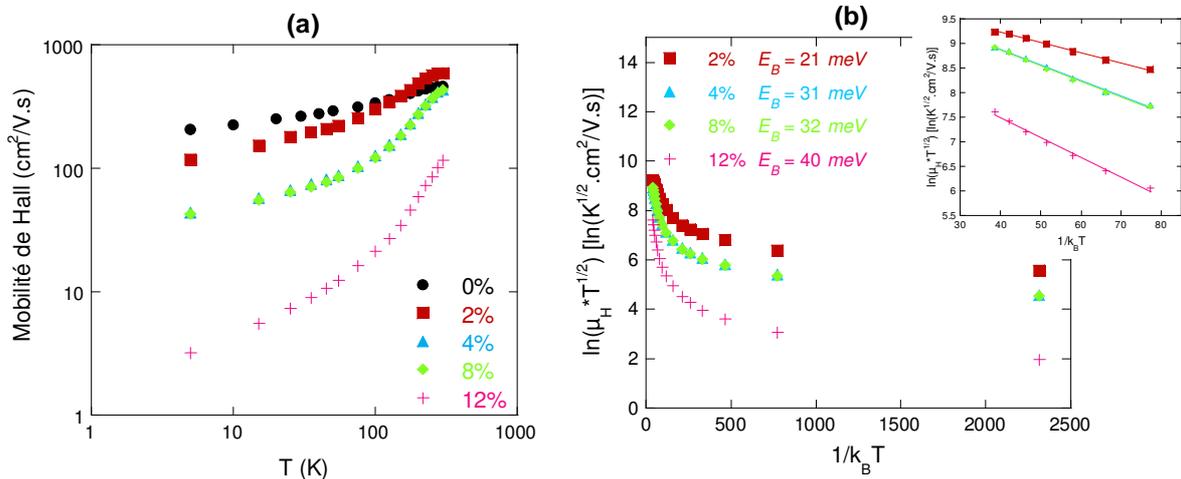


Figure 10 : (a) Dépendance en température de la mobilité de Hall, μ_H , (note : les valeurs des échantillons à 4 et 8 % sont superposés) et (b) comportement de $\ln(\mu_H T^{1/2})$ vs $1/k_B T$ pour les échantillons ZnO/CoSb_3 .

L'insert présente l'ajustement par l'équation (V-8) permettant d'estimer la hauteur de barrière E_B

On peut constater, d'après la figure 10a, que la mobilité se dégrade de manière quasi continue avec l'augmentation du taux de ZnO . Ce phénomène est d'autant plus marqué que la température est basse. Ainsi, entre le composé référence et le composé à 12 %, la mobilité chute de près de deux ordres de grandeur à 5 K. Concernant les évolutions en température, on peut remarquer que les variations sont plus prononcées à basse température (5 – 70 K) dans les composites par rapport à la référence. La mobilité peut être décrite par une loi puissance dont l'exposant augmente avec l'ajout d'oxyde. Entre 150 et 300 K, on note que μ_H peut toujours être décrite par la loi (V-8) comme le montre la figure 10b suggérant que la diffusion des trous aux interfaces domine toujours le transport. Les valeurs de E_B déduites de

l'ajustement (cf. tableau 2) varient entre 21 meV et 40 meV. Elles sont bien dans la gamme (0 – 200 meV) des matériaux déjà inspectés.³³ Ainsi, lorsque l'énergie moyenne des porteurs de charge est suffisante pour vaincre la barrière d'énergie la conduction s'effectue par émission thermoionique (transport balistique) suivant une loi $T^{-1/2}\exp(-E_B/k_B T)$ et/ou par effet tunnel. Ce dernier mécanisme est souvent négligé sauf aux très basses températures. A l'équilibre thermodynamique, il est possible de relier l'énergie potentielle de la barrière E_B ainsi que sa largeur b à la densité de pièges par unité de surface N_p et à la concentration de porteurs p selon :⁴¹

$$E_B = \frac{e^2 N_p^2}{8\epsilon\epsilon_0 p} \quad (\text{V-9})$$

$$b = \frac{1}{2} \frac{N_p}{p}$$

où e est la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide et $\epsilon = 42,4$ dans CoSb₃⁴². A partir des équations (V-9) nous avons calculé N_p et b (cf. tableau 2). La densité de pièges, comprise entre 2.10^{12} et $3.10^{12} \text{ cm}^{-2}$, semble indépendante de la teneur en ZnO alors que la largeur de la barrière augmente compte tenu de la diminution du nombre de porteurs dans les composites. L'augmentation de E_B et b suggère que la conduction par effet tunnel à basse température diminue lorsque la fraction volumique de ZnO augmente. Avant de clôturer cette partie, nous avons aussi estimé la taille moyenne des grains de la matrice CoSb₃ à partir de l'équation (V-8). Les valeurs obtenues (cf. tableau 2) sont de l'ordre de 3 – 4 μm . Elles sont en très bon accord avec les observations MEB.

CoSb ₃ + x % ZnO	Densité de porteurs (cm^{-3})	Mobilité de Hall ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	E_B (meV)	N_p (10^{12} cm^{-2})	b (nm)	L (μm)
0	$p = 2,48.10^{18}$	459	15	2,7	5,4	2,2
2	$p = 1,43.10^{18}$	592	21	2,4	8,4	3,1
4	$p = 1,16.10^{18}$	433	31	2,6	11	3,7
8	$p = 1,22.10^{18}$	433	32	2,7	11	3,9
12	$p = 8,35.10^{17}$	117	40	2,5	15	1,3

Tableau 2 : Concentration de porteurs de charge, mobilité de Hall, masse effective réduite (m^*/m_0 où m_0 est la masse de l'électron libre) pour les composites ZnO/CoSb₃ à 300 K et valeurs estimées de la hauteur de barrière E_B et de sa largeur b , de la densité surfacique de pièges N_p et de la taille de grain L

Ainsi, la présence de barrières de potentiel dans ces matériaux granulaires pourrait expliquer les résultats galvanomagnétiques mais aussi l'augmentation du pouvoir thermoélectrique par filtrage des porteurs de charge.

Compte tenu de la diminution du nombre de trous et de leur mobilité avec la dispersion de ZnO on peut s'attendre à ce que la résistivité électrique soit fortement impactée. La figure 11a présente l'évolution en température de ρ en fonction de la quantité d'oxyde introduite. Quel que soit l'échantillon, la résistivité présente un coefficient $d\rho/dT$ négatif sur toute la gamme de température. De plus, il apparaît clairement que plus le taux de ZnO augmente et plus les composites deviennent résistifs et ce, d'autant plus que la température est basse. Par exemple, à 2 K, les valeurs sont proches de $140 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ pour 4 et 8 % de ZnO alors qu'une résistivité de plus de $3 \text{ }\Omega.\text{cm}$ est atteinte pour le solide à 12 % d'inclusions consécutives à la faible mobilité des trous. L'augmentation de résistivité électrique à basse température peut de nouveau être décrite à partir de l'équation (V-5) caractéristique d'un phénomène de localisation des porteurs de charge. A température ambiante, les résistivités des composites se situent entre $8 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ (2 % massique ZnO) et $60 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ (12 % massique ZnO).

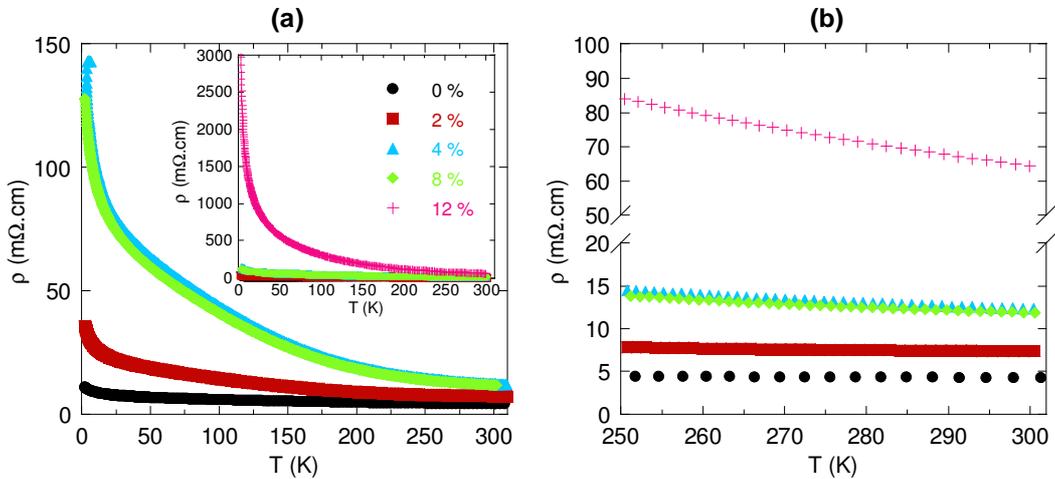


Figure 11 : Dépendance en température de la résistivité électrique pour les composés ZnO/CoSb₃, (a) de 2 à 8 % d'inclusions avec en insert l'évolution du 12 % et (b) zoom pour T proche de 300 K

La porosité, Φ , contribue bien entendu à l'augmentation de ρ . En utilisant la théorie du milieu effectif selon laquelle :³⁸⁻⁴⁰

$$\rho_{\text{eff}} = \rho_{\text{matrice}} \frac{2}{2 - 3\Phi} \quad (\text{V-10})$$

la contribution de la porosité à température ambiante s'élèverait de 14 % à 34 % pour les échantillons à 2 et 12 % en masse de ZnO. Cependant, ce modèle ne reflète pas exactement nos valeurs expérimentales puisque, par exemple, il ne prend pas en compte les modifications de densité de porteurs.

I-2) Mesures thermiques à basse température de $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ et ZnO/CoSb_3

Avant d'entamer la discussion concernant les mesures thermiques, il est bon de rappeler quelques notions sur le transport de la chaleur (pour une explication plus détaillée se référer à l'ANNEXE I). La conductivité thermique, κ , comme nous l'avons brièvement abordé dans le chapitre I, exprime la capacité d'un matériau à transmettre l'énergie thermique. Elle est liée à la nature même du solide (que l'on supposera non magnétique), à savoir ses atomes qui oscillent autour de leur position d'équilibre et ses porteurs libres (électrons ou trous). La conductivité thermique totale s'exprime comme la somme de ces deux contributions :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \quad (\text{V-11})$$

où κ_r et κ_e sont, respectivement, la conductivité thermique de réseau et la conductivité thermique électronique.

En présence d'un seul type de porteurs de charge, la composante électronique est proportionnelle à l'inverse de la résistivité électrique par le biais de la loi de Wiedemann-Franz :

$$\kappa_e = \frac{LT}{\rho} \quad (\text{V-12})$$

où L est le nombre de Lorentz et T la température absolue. Le facteur L dépend des processus de diffusion des porteurs de charge ainsi que du niveau de Fermi. Pour un métal ou un semi-conducteur dégénéré, L tend vers la valeur d'un gaz d'électrons libres $L_0 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$.

La conductivité thermique de réseau peut se décrire simplement à partir de la théorie cinétique des gaz qui montre que :⁴³

$$\kappa_r = \frac{1}{3} C_V v l \quad (\text{V-13})$$

où C_V est la chaleur spécifique à volume constant, v la vitesse du son et l le libre parcours moyen des phonons. Dans un cristal diélectrique parfait, ($\kappa = \kappa_r$), la conductivité thermique est fonction de l'évolution des paramètres C_V et l en fonction de la température (en première

approximation, on peut considérer que ν est indépendant de la température). Lorsque $T < 0,1 \theta_D$, où θ_D est la température de Debye, le libre parcours moyen des phonons est limité aux dimensions géométriques de l'échantillon alors que $C_V \propto T^3$. Lorsque $T > \theta_D$, les collisions phonons-phonons (processus Umklapp) sont prépondérantes et la probabilité de telles interactions est proportionnelle au nombre de phonons. Puisque ce nombre évolue linéairement avec la température, le libre parcours moyen variera comme l'inverse de la température. Ainsi, pour $T < 0,1 \theta_D$, on doit s'attendre à ce que la conductivité thermique évolue comme la chaleur spécifique, c'est à dire en T^3 et en T^{-1} pour $T \gg \theta_D$. Entre ces deux régimes, apparaît un maximum dit « maximum diélectrique ». En fait, la perfection cristalline n'existe pas et il faut aussi tenir compte des interactions phonons-défauts ponctuels et phonons-impuretés dont l'effet principal est de diminuer le maximum diélectrique.

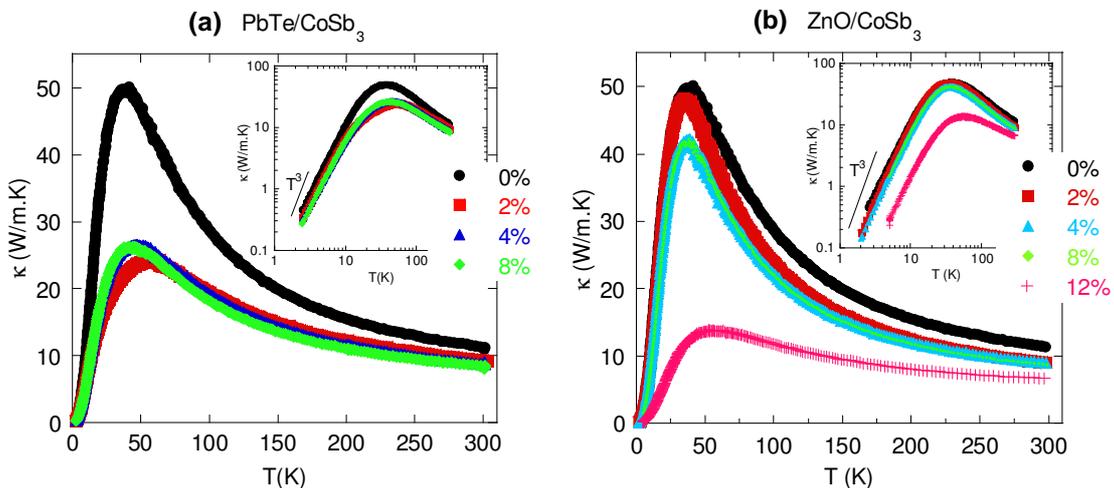


Figure 11 : Dépendance en température de la conductivité thermique totale 2-300 K des échantillons des séries (a) $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ et (b) ZnO/CoSb_3

La dépendance en température de la conductivité thermique totale des composites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ et ZnO/CoSb_3 est représentée à la figure 11. Nous avons vu dans les parties précédentes que ces matériaux possèdent des résistivités électriques relativement élevées ($\rho > 40 \mu\Omega.m$) entre 2 et 300 K. Ainsi, la conductivité thermique électronique, κ_e , estimée à partir de l'équation (V-10) en considérant $L = L_0$, ne représente jamais plus de 2 % de la conductivité thermique totale, κ . Par conséquent, les conductivités thermiques mesurées s'identifient à la composante de réseau.

Les variations en température observées pour la référence, CoSb_3 pur, sont tout à fait comparables à celles d'un cristal diélectrique décrit dans le paragraphe précédent avec une

dépendance proche de T^3 pour $T < 0,1 \theta_D$ ($\theta_D = 287 \text{ K}$ dans CoSb₃ d'après Morelli *et al.*⁴⁴) comme l'illustre l'insert de la figure 11a. Ce comportement global est en bon accord avec celui de la littérature⁴⁵⁻⁴⁷ et celui obtenu dans notre groupe.^{1,2} Cependant, la valeur du maximum diélectrique ($\sim 50 \text{ W/m.K}$ à 35 K) est plus faible que celle que peut atteindre un échantillon monocristallin ($> 1000 \text{ W/m.K}$ d'après Morelli *et al.*⁴⁴) à cause de la diffusion des phonons aux joints de grains. Il est possible d'estimer théoriquement la valeur de la conductivité thermique de réseau à $T = \theta_D$ dans le cas d'un mécanisme de diffusion phonon-phonon en utilisant la relation établie par Slack :⁴⁸

$$\kappa_r(T = \theta_D) = 3,04 \cdot 10^6 \frac{M \delta \theta_D^2}{\gamma^2 n^{2/3}} \quad (\text{V-14})$$

où n est le nombre d'atomes par maille primitive, γ est la constante de Grüneisen, M la masse molaire moyenne d'un atome de cristal et δ^3 le volume moyen occupé par un atome. En utilisant $n = 32$, $\gamma = 0,95$ (d'après Caillat *et al.*¹⁵), $M = 106 \text{ g/mol}$ et $\delta^3 = 23,1 \text{ \AA}^3$ et $\theta_D = 287 \text{ K}$ (d'après Morelli *et al.*⁴⁴), on obtient $\kappa_r = 8,4 \text{ W/m.K}$, ce qui est proche de notre valeur expérimentale de $\sim 10 \text{ W/m.K}$.

L'ajout de PbTe et de ZnO au CoSb₃ ne modifie pas la dépendance en température qui reste typique d'un cristal diélectrique. On retrouve à basse température une dépendance en T^3 (*cf.* inserts figures 11a et b) typique d'une diffusion phonons-joints de grains. Par ailleurs, on peut remarquer que le maximum diélectrique est réduit très fortement (50 % de réduction) pour les échantillons à base de PbTe alors que la réduction est beaucoup plus modérée pour les échantillons à base de ZnO excepté pour l'échantillon à 12 % où la réduction est aussi spectaculaire. Ce constat est assez troublant puisque les fractions volumiques en ZnO sont supérieures à celles de PbTe et que les échantillons sont moins denses. A température ambiante, la conductivité thermique des composites est aussi plus faible que celle du binaire et la réduction semble augmenter avec l'augmentation de la fraction volumique.

Pour tenter d'aller plus loin dans la compréhension de ces résultats expérimentaux quelques peu déroutants, nous avons réalisé une modélisation de la conductivité thermique de réseau des composites PbTe/CoSb₃ et ZnO/CoSb₃ dans lesquels les particules unitaires seraient dispersées de manière homogène dans la matrice skutterudite. Nous espérons en déduire des éléments de réponse. Pour ce faire nous avons établi notre modèle sur celui de Debye en négligeant les processus normaux. Cette approche, qui a déjà été très largement

utilisée dans la littérature pour interpréter les propriétés thermiques, conduit à l'expression suivante de la conductivité thermique de réseau : ⁴⁹⁻⁵³

$$\kappa_r = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau(x,T) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{V-15})$$

où \hbar est la constante de Planck réduite, k_B la constante de Boltzmann, $\tau(x,T)$ le temps de relaxation total des phonons et $x = \hbar\omega/k_B T$ un paramètre sans dimension avec ω la pulsation des phonons.

Lorsque plusieurs mécanismes de diffusion sont présents, la fréquence de diffusion totale (τ^{-1}) peut s'écrire comme la somme des fréquences de diffusion de chaque mécanisme pour peu que ces derniers soient considérés comme indépendants (règle de Matthiessen). En acceptant cette hypothèse, on a :

$$\tau^{-1}(x,T) = \sum_i \tau_i^{-1}(x,T) \quad (\text{V-16})$$

où $\tau_i(x,T)$ correspond au $i^{\text{ème}}$ mécanisme de diffusion. Nous l'avons vu précédemment, la dépendance en température du composé CoSb₃ peut être modélisée en prenant en compte trois mécanismes. Ceux-ci sont transcrits par les termes de l'expression de τ^{-1} tels que :

$$\tau^{-1} = \frac{\nu}{L} + A\omega^4 + B\omega^2 T e^{-\theta_D/3T} \quad (\text{V-17})$$

où L représente la taille moyenne des grains du matériau, A et B sont des coefficients ajustables. Le premier terme de l'équation (V-17) se rapporte à la diffusion des phonons par les joints de grains, le second à la diffusion par les défauts ponctuels (diffusion Rayleigh), le troisième à la diffusion phonon-phonon par processus Umklapp. Ce dernier terme a été utilisé avec succès dans le passé pour modéliser la conductivité thermique de nombreux semi-conducteurs.⁵¹

L'ajustement des paramètres L , A et B a été réalisé à partir d'un code développé sous Matlab en considérant $\nu = 2967 \text{ m/s}$ (d'après Caillat *et al.*¹⁵). La courbe obtenue (*cf.* Figure 12) avec le jeu de paramètres optimisés ($L = 4,4 \mu\text{m}$; $A = 0,34 \cdot 10^{-42} \text{ s}^3$ et $B = 3,3 \cdot 10^{-18} \text{ s} \cdot \text{K}^{-1}$) est en excellent accord avec nos résultats expérimentaux sauf au voisinage de la température ambiante où l'écart est imputable aux radiations thermiques. Notons que la taille de grains déduite de l'ajustement est en très bon accord avec nos observations au microscope.

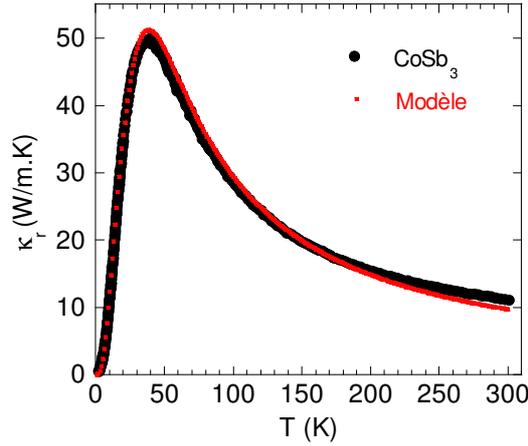


Figure 12 : Ajustement de la conductivité thermique du CoSb_3 avec le modèle (V-15)

Pour modéliser le comportement thermique du CoSb_3 contenant une dispersion de nanoparticules sphériques, nous nous sommes inspirés des travaux de Mingo *et al.*⁵⁴ pour ajouter un terme de diffusion supplémentaire à l'expression (V-7). Cette contribution qui prend en compte l'interaction des phonons avec les nanoparticules, est décrite en utilisant une interpolation de type Matthiessen entre les régimes de diffusion de longues et courtes longueurs d'onde.^{55,56}

$$\tau_{np}^{-1} = v(\sigma_s^{-1} + \sigma_l^{-1})^{-1} \rho \quad (\text{V-18})$$

où ρ est le nombre de nanoparticules par m^3 , σ_s et σ_l sont les sections efficaces de diffusion limites aux courtes (s pour « short ») et longues (l pour « long ») longueurs d'onde. Il est établi que σ_s est le double de la section géométrique d'une sphère de rayon R soit :

$$\sigma_s = 2\pi R^2 \quad (\text{V-19})$$

et σ_l est définie comme un multiple de 3 de l'expression de Rayleigh :⁵⁷

$$\sigma_l = \pi R^2 \frac{4}{9} \left(\frac{\Delta D}{D} \right)^2 \left(\frac{\omega R}{v} \right)^4 \quad (\text{V-20})$$

où ΔD est la différence de densité entre la matrice et les nano-inclusions et D est la densité de la matrice. L'expression (V-10) s'affranchit des différences de constante élastique entre la matrice et les nanoparticules et ne prend en compte que les différences de masse. Notons que la concentration de nanoparticules ρ est dépendante de la fraction volumique f et du rayon des inclusions selon la relation :⁵⁸

$$\rho = \frac{f}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (\text{V-21})$$

Les équations précédentes montrent que le temps de relaxation dû à la diffusion des phonons par les nanoparticules peut s'évaluer numériquement puisqu'il ne contient pas de paramètres ajustables. Ainsi, à partir de l'ajustement réalisé initialement sur CoSb_3 nous sommes en mesure de prédire les propriétés thermiques phononiques des nanocomposites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ et ZnO/CoSb_3 contenant une dispersion homogène de nanoparticules. Les résultats sont présentés à la figure 13 pour différentes valeurs du diamètre \varnothing et pour une fraction volumique fixée à 1,9 % (ce qui correspondrait à 2 % massique de PbTe). La présence de nanoparticules a un effet notable sur la conductivité thermique du CoSb_3 . En effet, on observe une réduction drastique du maximum diélectrique, de plus de 50 % dans la gamme de taille investiguée. Une tendance intéressante se dégage de la figure 13. En effet, on peut noter qu'il existe un diamètre optimal de particule qui minimise la conductivité thermique du CoSb_3 . Celui-ci se situe autour de 6-8 nm dans le cas du PbTe et autour de 2-4 nm pour ZnO , ces valeurs conduisant, respectivement, à une réduction de 66 % et 73 % du maximum diélectrique. Pour des diamètres égaux et inférieurs à 10 nm, la diffusion des phonons par les nanoparticules d'oxyde apparaît plus bénéfique en raison d'une différence de densité (ΔD) plus favorable.

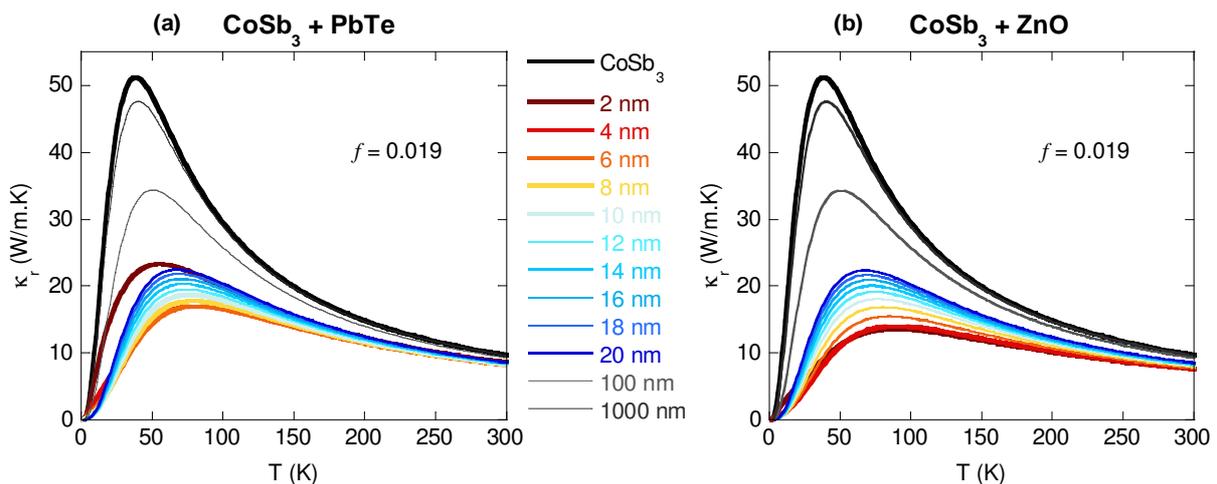


Figure 13 : Modélisation de la conductivité thermique de réseau en fonction du diamètre des inclusions pour des composites à dispersion homogène de (a) PbTe et (b) ZnO

Expérimentalement, nous sommes parvenus à élaborer des nanoparticules de PbTe de 6 nm ce qui correspond de manière fortuite à la taille théorique optimale. Pour le ZnO , nous

avons par contre utilisé des particules commerciales de 100 nm de diamètre ce qui est bien loin de la limite basse définie pour ce matériau. Pour autant, cela n'apparaît pas comme un frein à toute réduction du transport thermique comme l'illustre la figure 14 où nous avons tracé l'évolution de la conductivité thermique de réseau à 300 K en fonction du diamètre des particules sur une plage de 0,1 à 400 nm. Pour un diamètre de 100 nm, la diffusion demeure toujours active et la conductivité thermique de réseau reste inférieure à celle du massif de référence (ligne verte, Figure 14). Il est intéressant de voir également que l'effet dû au type d'inclusion et à leur diamètre s'estompe rapidement et résulte finalement à des valeurs identiques dès lors que les diamètres dépassent 10 nm. Des conclusions similaires ont été formulées par Mingo *et al.*⁵⁴ dans leur étude sur l'influence de nanoparticules de siliciure distribuées dans une matrice $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$.

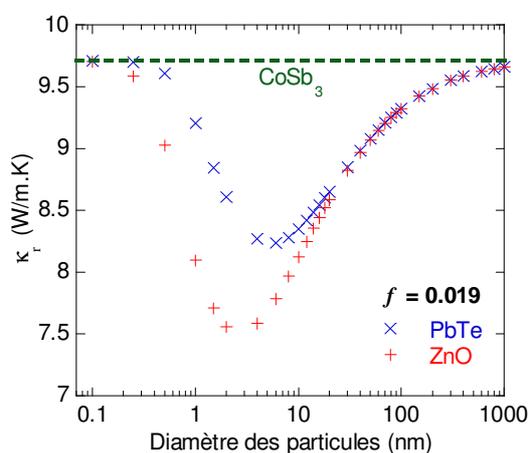


Figure 14 : Influence à 300 K du diamètre et du type d'inclusions sur la réduction de κ_r pour une fraction volumique constante

Finalement, nous avons ajusté les paramètres de ce modèle (fraction volumique et taille des cristallites avant dispersion) à ceux de nos composites pour prédire leur comportement thermique dans l'hypothèse d'une répartition homogène des inclusions. Les figures 15 a et b présentent les courbes modélisées pour $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ et ZnO/CoSb_3 . La théorie prévoit une diminution continue de la conductivité thermique avec l'augmentation de la fraction volumique (évidemment pour des fractions raisonnables) ainsi qu'un décalage du maximum diélectrique vers les hautes températures. Pour les composés contenant du PbTe, on obtient des valeurs de κ_r divisées par un facteur 3 à 5 par rapport au binaire pur en dessous de 100 K et par 1,2 et 1,6 à 300 K. Une réduction moindre mais néanmoins appréciable est aussi mise en évidence pour les matériaux contenant du ZnO.

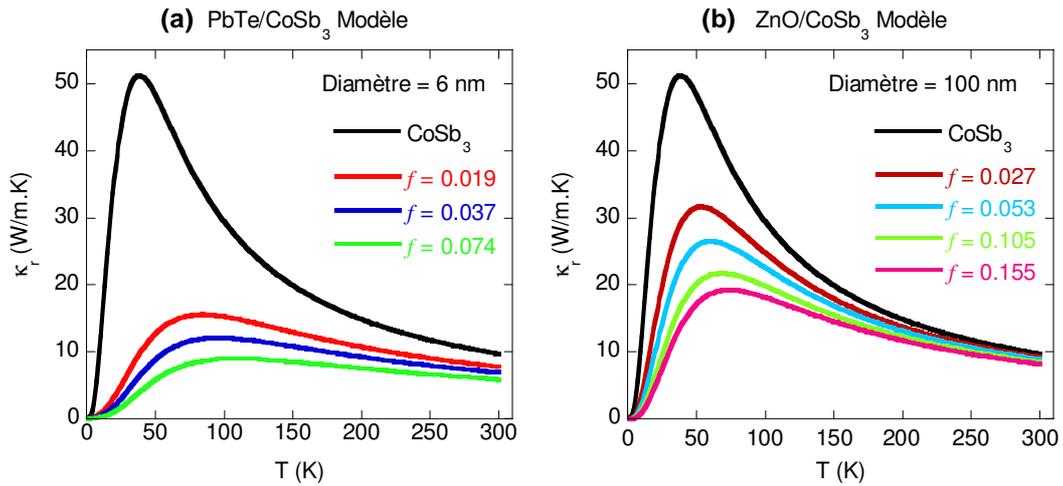


Figure 15 : Modélisation de la conductivité thermique de réseau en fonction des paramètres expérimentaux propres aux composites (a) $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ et (b) ZnO/CoSb_3 à savoir leur taille de cristallites et leurs fractions volumiques f

Le modèle que nous venons de présenter donne quelques enseignements qui peuvent servir de base pour expliquer nos résultats expérimentaux. Le premier enseignement concerne le diamètre des inclusions et leur impact sur la conductivité thermique. Une augmentation de \varnothing a pour effet de diminuer la fréquence de collisions des phonons sur les particules. Pour des diamètres supérieurs à 300 nm , elle devient insignifiante ce qui limite toute réduction notable de conductivité thermique. Si l'on se réfère à nos microstructures, le PbTe et le ZnO se présentent sous forme de clusters de grande taille pouvant atteindre plusieurs micromètres et localisés aux joints de grains. Pour de telles dimensions, le modèle conduirait à une très faible réduction de la conductivité thermique pour les fractions volumiques utilisées. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec le ZnO supportent assez bien cette conclusion si l'on écarte l'influence de la porosité. Pour s'en convaincre, nous avons corrigé nos valeurs en utilisant la théorie du milieu effectif qui relie la conductivité thermique d'un matériau poreux présentant une densité relative $d (< 1)$ à celle d'un matériau parfaitement densifié : ^{36,37}

$$\kappa_{100\%} = \frac{2\kappa}{3d - 1} \quad (\text{V-22})$$

La figure 16a permet de constater que les échantillons ayant des teneurs massiques allant jusqu'à 8 % présentent une conductivité thermique assez voisine du CoSb_3 . Par contre, pour l'échantillon à 12 % en masse de ZnO , force est de constater qu'il persiste une différence importante. Est-ce la manifestation d'agglomérats de petites tailles qui auraient échappé à nos analyses et qui seraient à l'origine de ce désaccord ? Cette éventualité ne peut pas être exclue et la question reste donc entièrement ouverte. Si l'on se penche à présent sur les composés à

base de PbTe (figure 16b), on pourrait penser que notre analyse s'effondre également puisqu'il existe aussi une différence appréciable entre les propriétés thermiques des composés avec et sans PbTe . Pour autant, nous pensons que l'écart n'est pas lié à la présence de nanoparticules de PbTe mais à la substitution des atomes d'antimoine par les atomes de tellure. Même si la teneur en Te et les fluctuations de masse sont faibles, elles peuvent rendre compte de nos résultats si l'on se réfère aux travaux de Puyet sur le composé CoSb_3 élaboré avec du cobalt contenant 400 *ppm* de Ni .¹ Le fait qu'il soit possible d'ajuster parfaitement nos résultats en prenant en compte uniquement les trois mécanismes de diffusion propres au CoSb_3 semble supporter notre analyse.

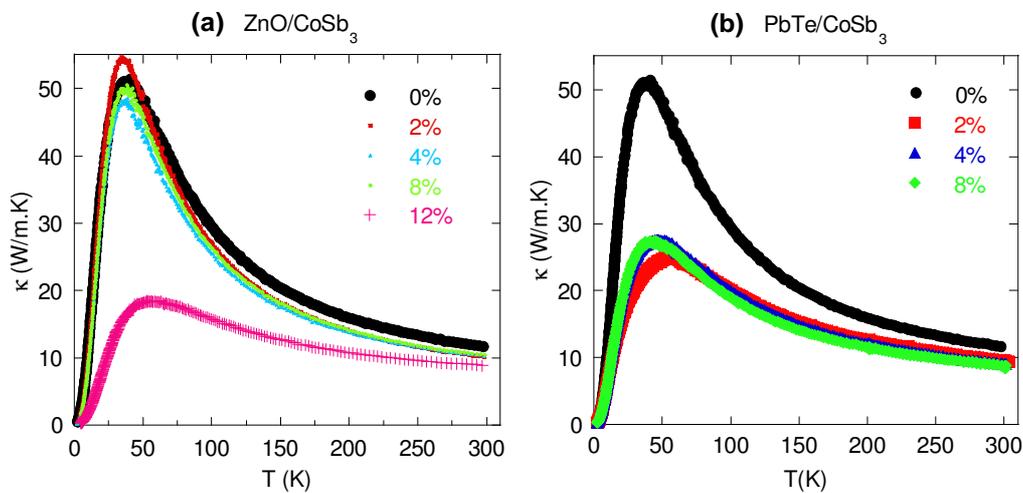


Figure 16 : Evolution en température de la conductivité thermique pour des composites denses à 100 % de (a) ZnO/CoSb_3 et (b) $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$. Les porosités ont été corrigées à l'aide de l'équation (V-22)

Le deuxième enseignement du modèle concerne la réduction de conductivité thermique que l'on peut espérer en dispersant des nanoparticules de PbTe ou ZnO dans le CoSb_3 . On aurait pu penser que le libre parcours moyen des phonons, qui est grand dans un corps pur, serait sévèrement affecté par la dispersion des nanoparticules. L'intuition nous pousserait à penser en effet qu'introduire des défauts dans un matériau qui n'en contient pas ou peu dégraderait ses propriétés. Or si l'on se réfère à la figure 14, il y a certes une réduction de la conductivité thermique à température ambiante mais elle n'est pas aussi spectaculaire, même pour les particules ayant le diamètre optimal, que celle que l'on observe en insérant des particules dans les cages de la structure.^{4,59} Par ailleurs, les valeurs seuils que nous avons mises en évidence pour une fraction $f = 0,019$ (8,2 *W/m.K* pour PbTe et 7,5 *W/m.K* pour ZnO) restent nettement supérieures au minimum théorique de la conductivité thermique du CoSb_3 (0,3 *W/m.K* d'après Slack⁴⁸). En fait, dans un corps pur, tous les phonons participent au

transport thermique. La présence de nanoparticules aura pour effet d'affecter essentiellement les phonons de grandes longueurs d'onde mais impactera peu les phonons les plus énergétiques. Ainsi, seule une petite fraction de phonons sera diffusée ce qui, *in fine*, réduira peu la conductivité thermique de réseau.

I-3) Mesures électriques, thermiques à haute température et ZT

1) $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$

La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique des composites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ est représentée à la figure 17a. Les trois composites présentent le même type de comportement avec des valeurs de S voisines comme à basse température. On peut aussi noter que quel que soit l'échantillon, la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique augmente, présente un maximum puis diminue lorsque la température augmente. La température à laquelle apparaît le maximum se situe vers 520 K pour le binaire CoSb_3 et vers 400 K pour tous les composites.

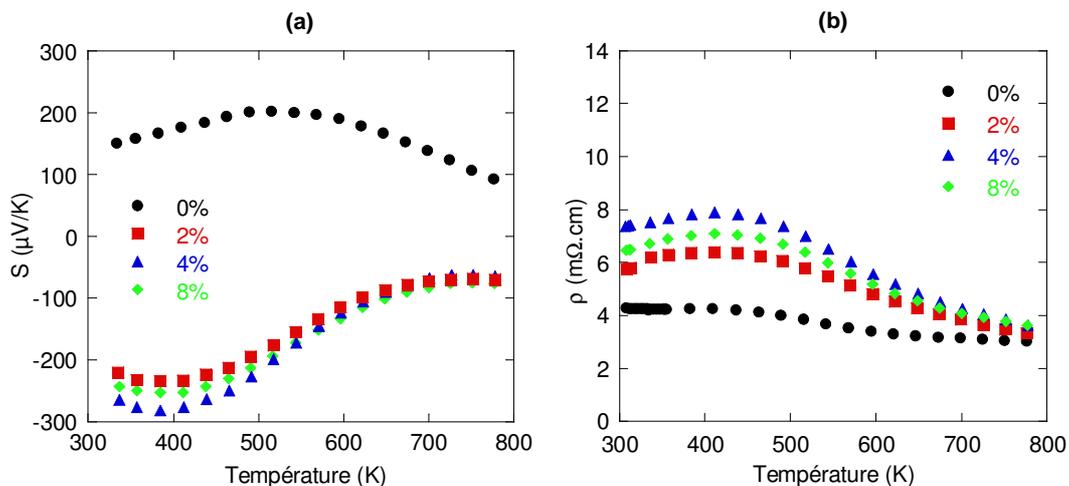


Figure 17 : Dépendance en température (a) du pouvoir thermoélectrique et (b) de la résistivité électrique haute température des matériaux de la série $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$

Il est fort probable que la décroissance observée soit due à l'influence des porteurs minoritaires. En effet, lorsque deux types de porteurs interviennent, le pouvoir thermoélectrique peut s'exprimer de la façon suivante :

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (\text{V-23})$$

où $S_{n,p}$ et $\sigma_{n,p}$ sont les pouvoirs thermoélectriques et les conductivités électriques partielles des porteurs de type n et p , respectivement. Comme les signes de S_n et S_p sont opposés, la présence de porteurs minoritaires, électrons dans le cas du CoSb_3 et trous dans le cas des PbTe/CoSb_3 , aura toujours pour effet de diminuer la valeur du pouvoir thermoélectrique.

L'influence des porteurs minoritaires se manifeste aussi sur les courbes de résistivité électrique (Figure 17b). En effet, la présence de plusieurs types de porteurs doit contribuer à diminuer la résistivité électrique. C'est effectivement ce que l'on observe pour les composites où la résistivité diminue à partir de 400 K et pour le CoSb_3 où la diminution s'accroît vers 500 K. A 780 K, les matériaux possèdent des résistivités électriques proches suggérant que le régime intrinsèque est atteint ou en passe de l'être.

Les propriétés thermiques à hautes températures des différents composés étudiés sont représentées à la figure 18. La conductivité thermique du CoSb_3 diminue avec l'augmentation de la température, présente un minimum vers 600 K et augmente légèrement au delà pour atteindre 5 W/m.K à 800 K. Ce comportement est en bon accord avec les résultats de la littérature.³ Nous attribuons l'augmentation de κ pour $T > 600$ K à la contribution des porteurs minoritaires (contribution ambipolaire). En présence d'électrons et de trous la conductivité thermique électronique s'écrit :

$$\kappa_e = \kappa_{el} + \kappa_t + \kappa_{el-t} \quad (\text{V-24})$$

où κ_{el} et κ_t sont les contributions dues aux électrons et aux trous et κ_{el-t} est la composante due aux paires électrons-trous (ambipolaire). La loi de Wiedemann Franz s'applique pour κ_{el} et κ_t en considérant les conductivités électriques partielles. La composante ambipolaire, elle, dépend des conductivités électriques partielles des électrons et des trous ainsi que des pouvoirs thermoélectriques partiels.

Si l'on suppose que le mécanisme Umklapp est le mécanisme de diffusion prépondérant des phonons dans cette gamme de température, la conductivité thermique de réseau devrait varier en $1/T$. L'insert de la figure 18 montre que cette composante domine le transport thermique entre 300 et 600 K puis, au-delà, une contribution supplémentaire intervient. Outre la contribution électronique due aux porteurs de charge incluant les porteurs majoritaires et minoritaires, la présence des paires électron-trou (composante dite ambipolaire) contribue aussi au transport thermique. La séparation de la composante bipolaire et électronique n'est pas aisée car elle nécessite, comme nous l'avons précisé précédemment, une bonne

connaissance des conductivités électriques et des pouvoirs thermoélectriques partiels. Néanmoins, nous pouvons constater d'après l'insert que la partie phononique est toujours la composante principale à 800 K (Figure 18).

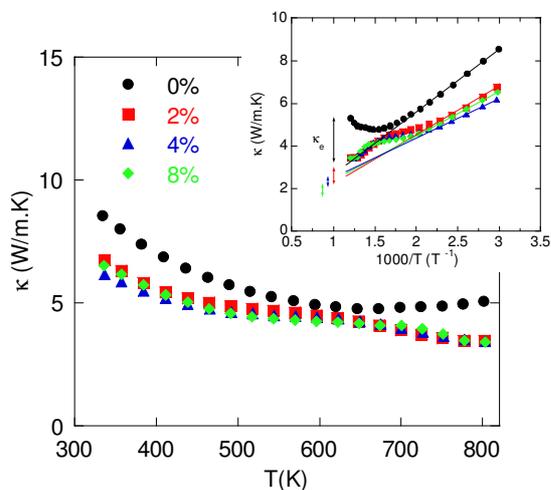


Figure 18 : Evolution de la conductivité thermique totale des composites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ en fonction de la température. L'insert met en évidence la prédominance des processus Umklapp entre 300 et 600 K par une dépendance de κ en $1/T$. Les lignes tracées servent de guides pour les yeux

La dispersion de PbTe dans le CoSb_3 a pour effet, comme nous l'avons déjà vu, de diminuer la conductivité thermique grâce à la substitution du Sb par le Te. Compte tenu de la microstructure déjà évoquée précédemment, les composites possèdent la même dépendance en température. La présence des porteurs minoritaires se manifeste aussi mais à plus basse température (*cf.* insert). Par contre, il est surprenant que la conductivité thermique chute au delà de 600 K. Nous n'avons pas vraiment d'explication mais compte tenu du fait que les composites contiennent du plomb et que la température de fusion de cet élément est de 600 K, nous pensons que la réduction observée pourrait être imputable au changement d'état du plomb. Pour quelles raisons cette modification n'influe pas sur les deux autres propriétés, nous n'avons pas d'explication.

A partir des résultats précédents, nous avons calculé le facteur de mérite adimensionnel ZT pour chaque composé dans l'intervalle de température 300 – 800 K (Figure 19). Le composé CoSb_3 présente un facteur ZT maximal voisin de 0,13 à 595 K qui est typique pour ce matériau compte tenu de sa concentration de porteurs de charge. Les composites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ de type n présentent une dépendance plus complexe avec un maximum se situant autour de 0,08 à 440 K. Cette valeur reste faible au regard de ce qu'il est possible d'atteindre dans les matériaux skutterudites partiellement remplis.

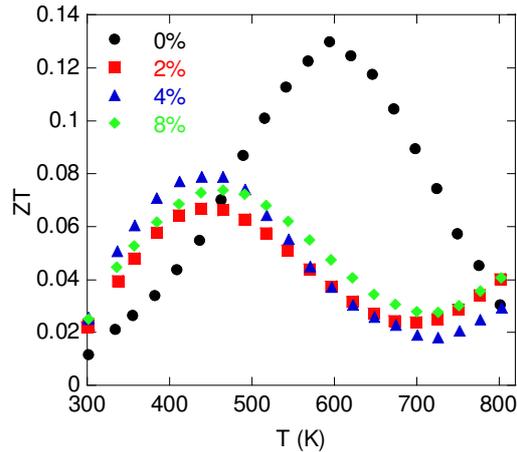


Figure 19 : Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT des composites à dispersion de PbTe de 300 à 800 K

2) ZnO/CoSb_3

Les propriétés de transport hautes températures des composites ZnO/CoSb_3 montrent de nombreuses similitudes avec les composites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$. L'influence des porteurs minoritaires est aussi présente comme on peut le voir sur la figure 20a où sont représentées les variations en température du pouvoir thermoélectrique. La diminution du nombre de porteurs consécutive à l'ajout de ZnO se traduit par un maximum du pouvoir thermoélectrique qui apparaît à une température inférieure à celle observée dans le binaire en raison de l'influence des électrons. A partir de 600 K, on note que l'ensemble des matériaux de cette série ont des coefficients Seebeck similaires.

La résistivité électrique des composites reste supérieure à celle du matériau pur dans toute la gamme de température sondée (Figure 20b). Par ailleurs, on observe que les composites ont des valeurs de ρ supérieures à celles du CoSb_3 comme montré à basse température. La résistivité des composites diminue quand la température augmente. La présence de porteurs minoritaires tend, à partir de 450 K, à réduire davantage la résistivité électrique. Au delà de 700 K, on remarque que les courbes ne convergent pas vers la même valeur contrairement à ce qui avait été observé pour les composites à base de PbTe . Pour autant, le régime intrinsèque est aussi présent pour ces matériaux mais en raison de densités différentes, notamment, les résistivités ne pourront converger vers la même valeur comme en témoigne la relation (V-22).

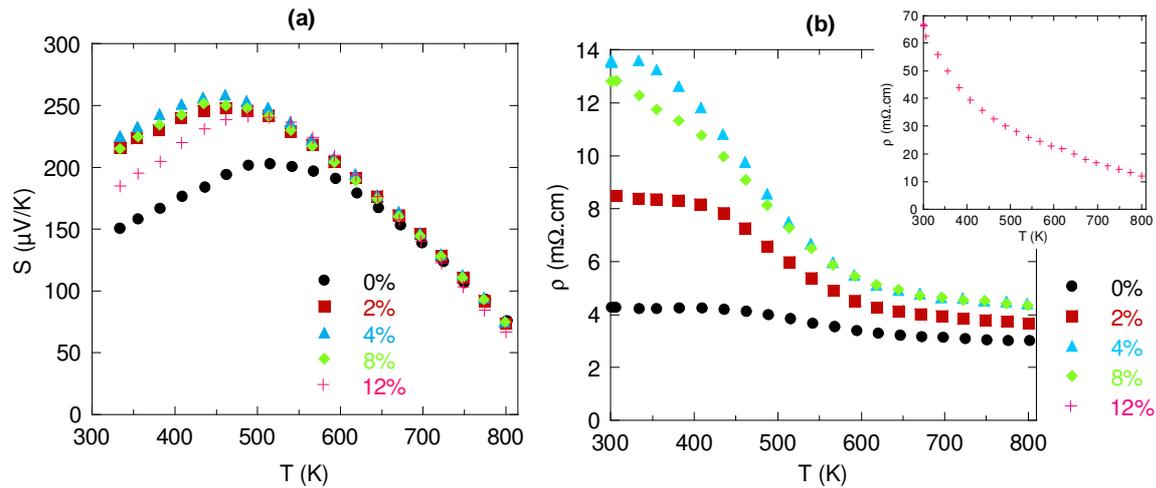


Figure 20 : Dépendance en température (a) du pouvoir thermoélectrique et (b) de la résistivité électrique haute température des matériaux de la série ZnO/CoSb_3

Les variations en température de la conductivité thermique des composites ZnO/CoSb_3 (Figure 21) sont semblables à celle de la skutterudite CoSb_3 . La présence conjointe d’interfaces, de défauts étendus et de porosité contribue à diminuer les valeurs de κ par rapport à la référence. A température ambiante, on observe une réduction voisine d’un facteur deux pour le composite à 12 % en masse de ZnO . Les composites possédant des résistivités électriques plus élevées, on peut s’attendre à ce que la contribution électronique totale soit plus faible. La figure 21, qui met en évidence les deux composantes (phononique et électronique), semble conforter cette hypothèse.

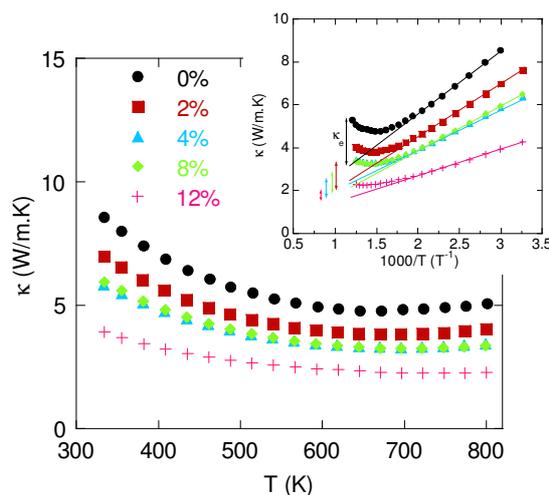


Figure 21 : Evolution de la conductivité thermique totale des composites ZnO/CoSb_3 en fonction de la température. L’insert met en évidence la prédominance des processus Umklapp entre 300 K et 600 K par une dépendance de κ en $1/T$, les lignes tracées servent de guides pour les yeux

Au final, le facteur de mérite sans dimension ZT des composites ZnO/CoSb_3 , calculé sur la base des mesures électriques et thermique, est illustré à la figure 22. Hormis pour le 12 % en masse, on peut remarquer que la présence de ZnO améliore légèrement les performances du CoSb_3 avec un maximum de 0,14 atteint à 595 K pour l'échantillon à 2 % massique. Ces améliorations résultent principalement de la réduction de la conductivité thermique.

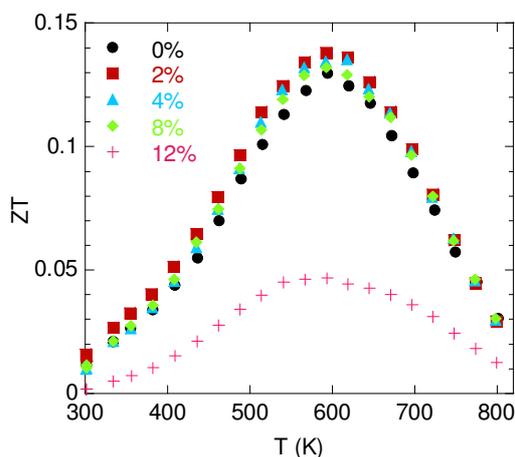


Figure 22 : Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT des composites à dispersion de ZnO de 300 à 800 K

II) PROPRIETES DE TRANSPORT DES COMPOSITES $\text{I}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (I = PbTe ou ZnO)

Dans cette partie, nous allons présenter et discuter les résultats des mesures électriques, galvanomagnétiques et thermiques obtenus sur les composites $\text{I}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (I = PbTe ou ZnO). Comme les résultats sur les deux séries présentent de grandes similitudes nous avons décidé de ne pas les scinder en deux parties pour alléger la présentation.

II-1) Pouvoir thermoélectrique et données galvanomagnétiques

L'évolution en température du pouvoir thermoélectrique des composites skutterudites partiellement remplis à l'indium contenant soit du PbTe soit du ZnO est présentée aux figures 23a et b entre 2 et 800 K. Le pouvoir thermoélectrique est négatif sur toute la gamme de température investiguée suggérant que tous les composés sont de type n . Les coefficients de Hall R_H , négatifs (*cf.* figures 24a et b), corroborent également le fait que la conduction est dominée par les électrons. L'insertion d'indium dans les « cages » de la structure $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ a

pour effet d'apporter des électrons à la structure et donc de faire transiter le matériau de p à n .^{2,60-63} Si nos résultats concernant $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ sont en bon accord avec ceux établis au laboratoire, il n'en va pas de même avec ceux de He *et al*⁶¹ et Mallik *et al*.^{60,63} D'après ces auteurs, le coefficient Seebeck se situerait autour de $-230 \mu\text{V/K}$ à 300 K pour $x_{\text{réel}} \sim 0,18$ alors que nous obtenons une valeur voisine de $-160 \mu\text{V/K}$.

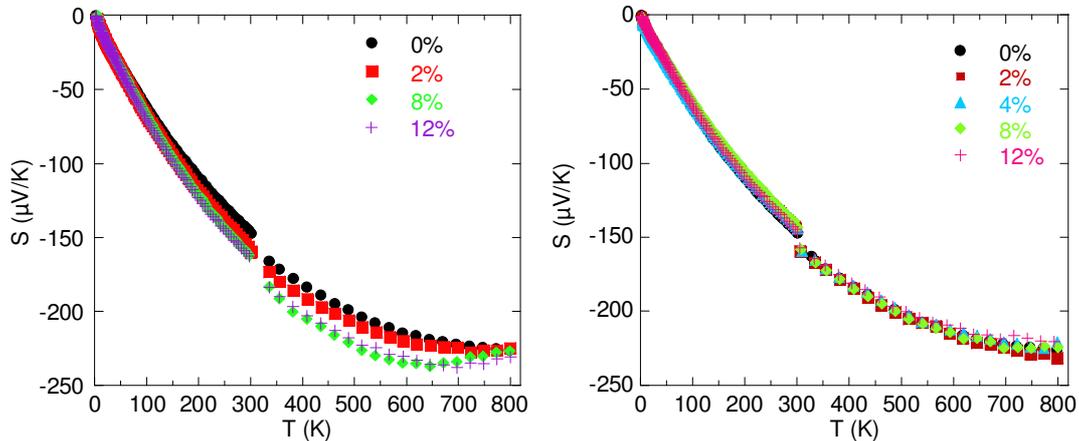


Figure 23 : Evolution du pouvoir thermoélectrique des composites $\text{I}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ contenant des particules de (a) $\text{I} = \text{PbTe}$ et (b) $\text{I} = \text{ZnO}$

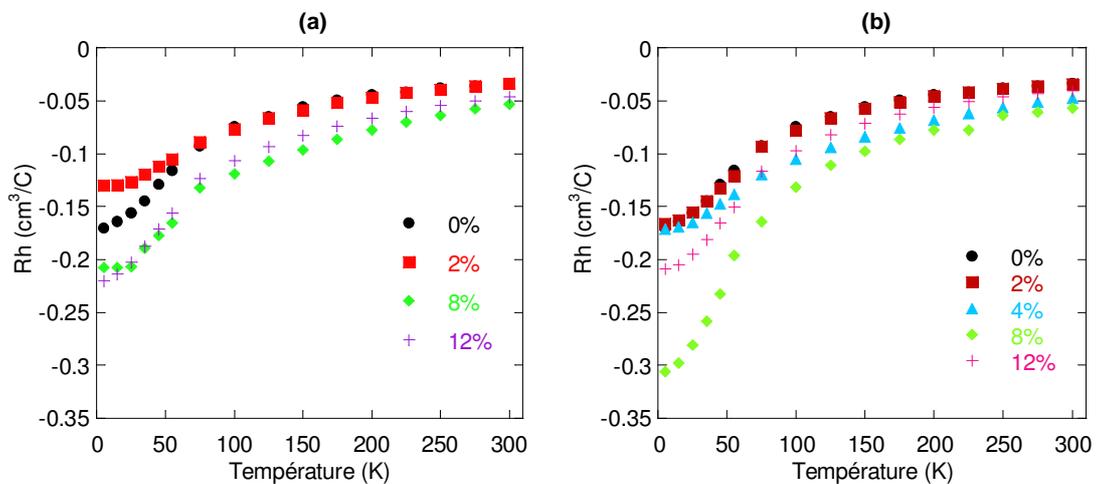


Figure 24 : Evolution du coefficient de Hall en fonction de la température des composites $\text{I}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ contenant des particules de (a) $\text{I} = \text{PbTe}$ et (b) $\text{I} = \text{ZnO}$

Entre 2 et 300 K , les deux séries d'échantillons contenant du PbTe et du ZnO présentent un comportement quasi-linéaire consistant avec celui d'un gaz d'électrons dégénérés. A plus haute température, les porteurs minoritaires se manifestent et contribuent à réduire le PTE en valeur absolue. Il est surprenant de constater que les pouvoirs thermoélectriques des solides contenant du ZnO se superposent sur toute la gamme scrutée alors que dans les composés ZnO/CoSb_3 on observait une augmentation de S avec le taux d'inclusions attribué à la

présence de barrières de potentiel. Ce résultat suppose que les barrières de potentiel ne jouent plus un rôle majeur dans la nouvelle matrice $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ et que les densités d'électrons et les mécanismes de diffusion dans les composites sont sensiblement identiques à ceux de la référence. A contrario, les matériaux de la série au PbTe montrent une légère sensibilité à la teneur en inclusion. Les valeurs du pouvoir thermoélectrique pour l'échantillon à 2 % en masse de PbTe est comparable à celui de son homologue à base de ZnO et pour les échantillons à 8 et 12 % en masse, les valeurs sont légèrement plus élevées.

Les densités d'électrons, n , des deux familles de composites ainsi que leurs mobilités, μ_H , déduites des relations (V-1) et (V-7) sont tracées en fonction de T (Figures 25 et 26). Les valeurs de n et μ_H à 300 K sont listées dans les tableaux 3 et 4. De manière générale, on observe des variations en température similaires entre les deux séries de composites et des concentrations de porteurs n comprises entre $1-2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K indicatives de semi-conducteurs dégénérés (cf. Tableaux 3 et 4). La concentration de porteurs augmente légèrement lorsque la température augmente suggérant que les électrons sont excités à partir d'états d'impuretés. Ce comportement est assez typique des matériaux skutterudites de type n partiellement remplis.^{2,27} Finalement, la présence de PbTe ou de ZnO ne semble pas perturber le nombre de porteurs de charge ce que laissaient déjà entrevoir les résultats du pouvoir thermoélectrique. Qu'en est-il à présent de la mobilité de Hall ? Les variations en température de cette grandeur sont montrées aux figures 26a et b et les valeurs à l'ambiante sont référencées dans les tableaux 3 et 4. Pour la matrice $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, μ_H est constante en dessous de 80 K suggérant une diffusion des porteurs de charges par les impuretés neutres, puis au-delà de cette température, la mobilité diminue pour suivre une loi proche de $T^{-3/2}$ caractéristique d'un mécanisme de diffusion dominé par les phonons acoustiques. Ces dépendances sont analogues à celles que nous avons vu pour les matériaux de type n PbTe/ CoSb_3 mais aussi en bonne conformité avec celles de la littérature.^{2,64} La présence de PbTe, de ZnO et des pores ne modifie pas les mécanismes de diffusion des porteurs mais dégrade la mobilité comme on peut le constater sur les figures 26a et b. Ainsi, entre la référence et pour une fraction volumique de ~11 % (soit 12 % massique pour PbTe et 8 % massique pour ZnO), les mobilités diffèrent d'un facteur 5 et d'un facteur 1,4 à 5 K pour les skutterudites à dispersion respective de PbTe et de ZnO et, à 300 K, elles sont divisées par 2 et par 1,2. Par contre, il est difficile de savoir quelle part de la dégradation est imputable aux pores et quelle part est imputable aux précipités (PbTe et ZnO).

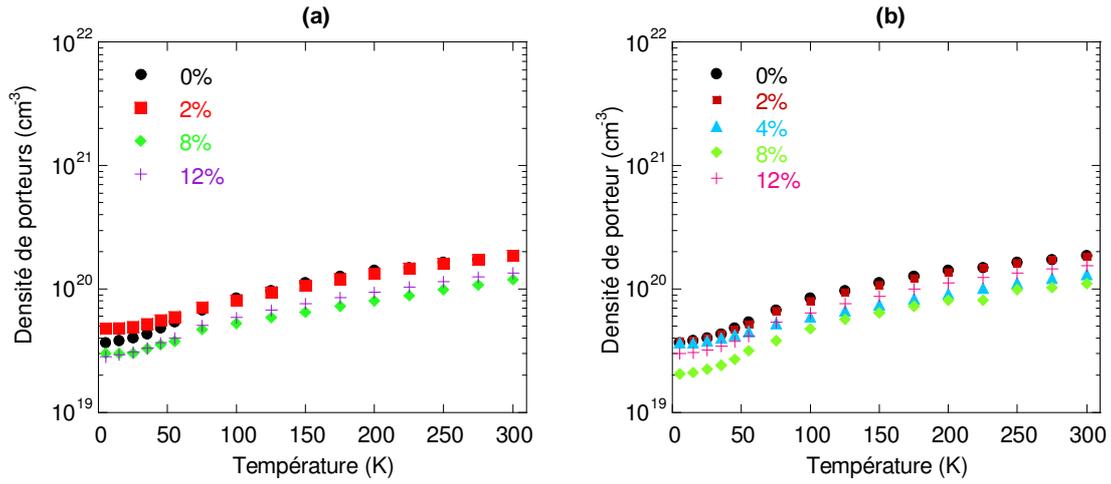


Figure 25 : Evolution en température des densités de porteurs des composites $\text{I}/\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{I} = \text{PbTe}$ (a) ou ZnO (b))

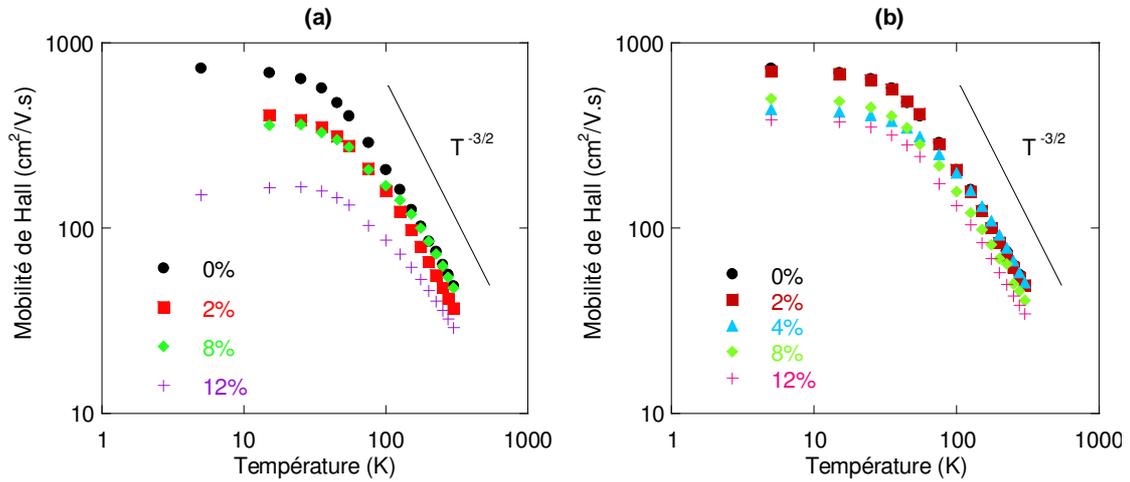


Figure 26 : Dépendance en température des mobilités de Hall des composites $\text{I}/\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{I} = \text{PbTe}$ (a) ou ZnO (b))

A partir des données précédentes, nous avons estimé les masses effectives réduites, m^*/m_0 , des électrons à 300 K en utilisant les équations (V-2) et (V-3). Les valeurs sont rassemblées dans les tableaux 4 et 5. On peut noter que les masses effectives des composites restent proches de celle de la référence insinuant qu'il n'y a pas de modification drastique de la structure de bande ce qui semble raisonnable. Sur la figure 27, nous avons représenté l'évolution de m^*/m_0 en fonction de la concentration n , pour nos matériaux et pour des skutterudites $\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ de type n ($\text{R} = \text{Ba}^{65,66} - \text{Tl}^{30} - \text{Nd}^6 - \text{Ce}^5 - \text{La}^4 - \text{Ca}^{1,27}$). Il est aisé de constater que la masse effective réduite de nos échantillons est en bon accord avec les

résultats de la littérature. L'augmentation de m^*/m_0 avec n pourrait-être attribuée à un certain degré de non-parabolicité de la bande de conduction.¹

$\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12} + x \% \text{PbTe}$	Densité relative (%)	Densité de porteurs (cm^{-3})	Mobilité de Hall ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	m^*/m_0
0	98	$n = 1,87.10^{20}$	49	-145	2,6
2	96	$n = 1,86.10^{20}$	37	-159	3,0
8	96	$n = 1,19.10^{20}$	48	-162	2,3
12	90	$n = 1,35.10^{20}$	29	-162	2,5

Tableau 3 : Bilan des densités d'électrons, des mobilités de Hall, du PTE et des masses effectives réduites évaluées à 300 K ainsi que les densités relatives des composites $\text{PbTe}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

$\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12} + x \% \text{ZnO}$	Densité relative (%)	Densité de porteurs (cm^{-3})	Mobilité de Hall ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	m^*/m_0
2	98	$n = 1,84.10^{20}$	49	-143	2,6
4	94	$n = 1,32.10^{20}$	51	-144	2,1
8	89	$n = 1,10.10^{20}$	41	-143	1,8
12	89	$n = 1,54.10^{20}$	34	-146	2,3

Tableau 4 : Bilan des densités d'électrons, des mobilités de Hall, du PTE et des masses effectives réduites évaluées à 300 K ainsi que les densités relatives des composites $\text{ZnO}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

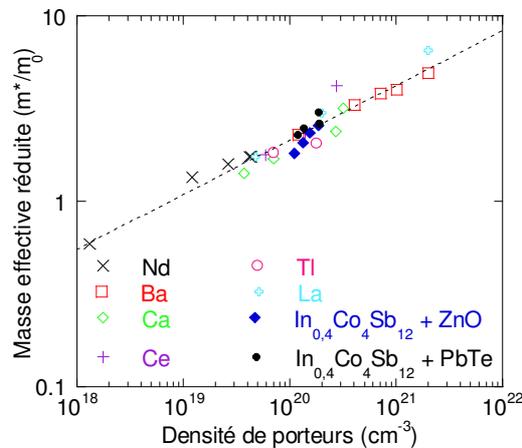


Figure 27 : Evolution de m^*/m_0 en fonction de la densité de porteurs de composés $\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ de type n et des composites à base d'indium contenant des inclusions de PbTe et ZnO

II-2) Résistivité électrique

Les figures 28a et b présentent les dépendances en température de 2 à 800 K de la résistivité électrique des composites skutterudites partiellement remplis à l'indium contenant soit du PbTe soit du ZnO. A la différence du binaire CoSb_3 dont l'évolution $\rho(T)$ est typique d'un semi-conducteur, l'insertion d'indium dans les cages de la structure modifie ce comportement et conduit à une réduction extrêmement forte de la résistivité. En effet, la référence $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ adopte plutôt un caractère semi-métallique avec une évolution quasi linéaire en température et présente des valeurs près de 50 fois inférieures à celles du CoSb_3 à basse température et près de 6 fois plus faible à 300 K ($\rho = 0,7 \text{ m}\Omega.\text{cm}$). Une telle diminution de la résistivité témoigne de l'influence bénéfique de l'indium sur les propriétés électriques du binaire. A compositions similaires (rappelons que la teneur réelle en indium du composé $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ est telle que $x = 0,2$), nos valeurs sont plus faibles que celles rapportées dans la littérature^{60,61} mais elles sont identiques aux résultats obtenus au laboratoire.^{2,62} En dessous de 50 K, la résistivité électrique des composites contenant du tellure de plomb augmente suggérant de nouveau un phénomène de localisation des porteurs.

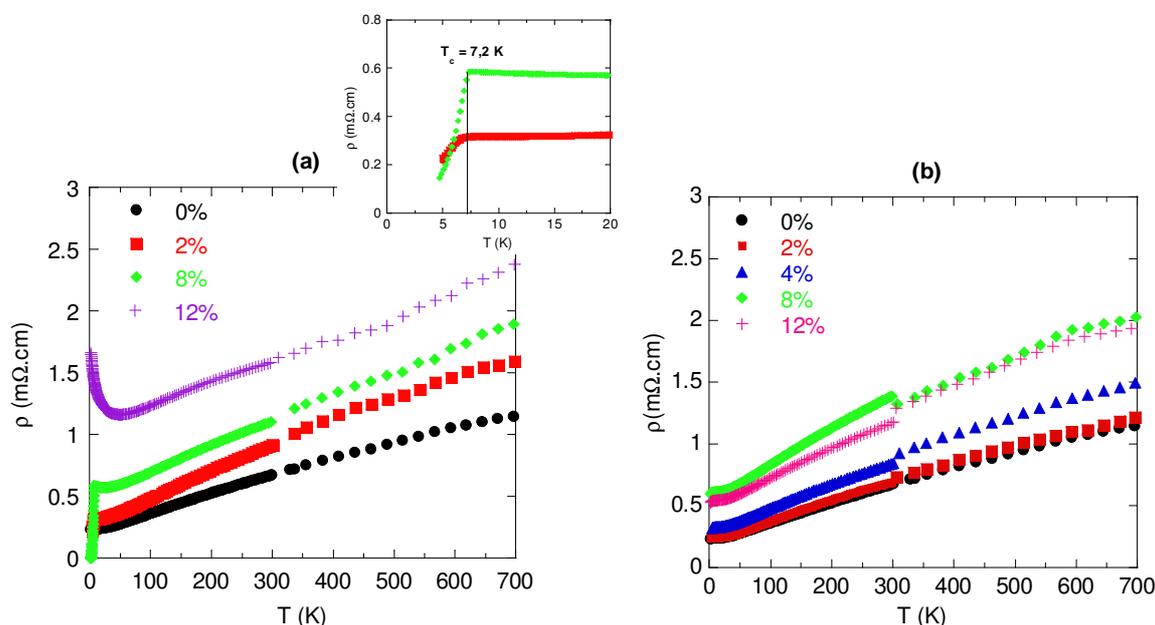


Figure 28 : Dépendance en température de la résistivité électrique des skutterudites dopées à l'indium contenant (a) du PbTe et (b) du ZnO sur la gamme 2-800 K

Notons également que de manière identique aux composites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$, la présence de plomb se manifeste par une chute brutale de la résistivité électrique en dessous 7,2 K (cf. insert figure 28a) signe que le seuil de percolation a été atteint (cas des échantillons à 2 et 8 %

en masse de PbTe). Pour les composites à base de ZnO , il ne semble pas y avoir de localisation des porteurs de charge. Au dessus de 50 K , les échantillons des deux séries ont un comportement analogue à la référence $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. La résistivité augmente de façon monotone avec la température signe que la mobilité des électrons est limitée par la diffusion électrons-phonons. On remarque également que les solides ont tendance à devenir plus résistifs lorsque le taux d'inclusions augmente et cela, aussi bien avec le tellure de plomb qu'avec l'oxyde de zinc. Cette tendance, que l'on retrouve dans de nombreuses références^{10,67-73}, est principalement corrélée, pour nos échantillons, à la dégradation de la mobilité des porteurs comme nous l'avons vu.

II-3) Conductivité thermique

La dépendance en température de la conductivité thermique totale des composites $\text{I}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{I} = \text{PbTe}$ ou ZnO) est illustrée à la figure 29. La conductivité thermique électronique, estimée à partir de la loi de Wiedemann-Franz (nous avons négligé toute contribution ambipolaire, ce qui nous semble raisonnable au vue des densités de porteurs présentes) n'est plus négligeable dans ces matériaux comme le montre la figure 30 où nous avons représenté κ_e et κ_r . Nous pouvons apprécier sur cette figure le rôle positif que joue l'insertion d'indium pour réduire la conductivité thermique de réseau du CoSb_3 (*cf.* insert figure 30a). Le maximum diélectrique est divisé par un facteur huit et, à température ambiante, la réduction est de l'ordre de 70 %. La présence d'atomes de In dans les cages de la structure cristalline a pour effet d'augmenter les mécanismes de diffusion grâce à une interaction phonons-atomes hôtes et à des fluctuations de masse importantes sur le site 2a (« cages » vides ou pleines). La dispersion de PbTe ou de ZnO dans la matrice skutterudite partiellement remplie à pour effet, d'une façon générale, de diminuer κ_r mais il est toujours aussi difficile, à ce stade, d'apprécier les raisons qui conduisent à cette réduction car, comme dans le cas des composites à base de CoSb_3 , plusieurs défauts (dont les pores, les agglomérats ou les phases secondaires) peuvent contribuer.

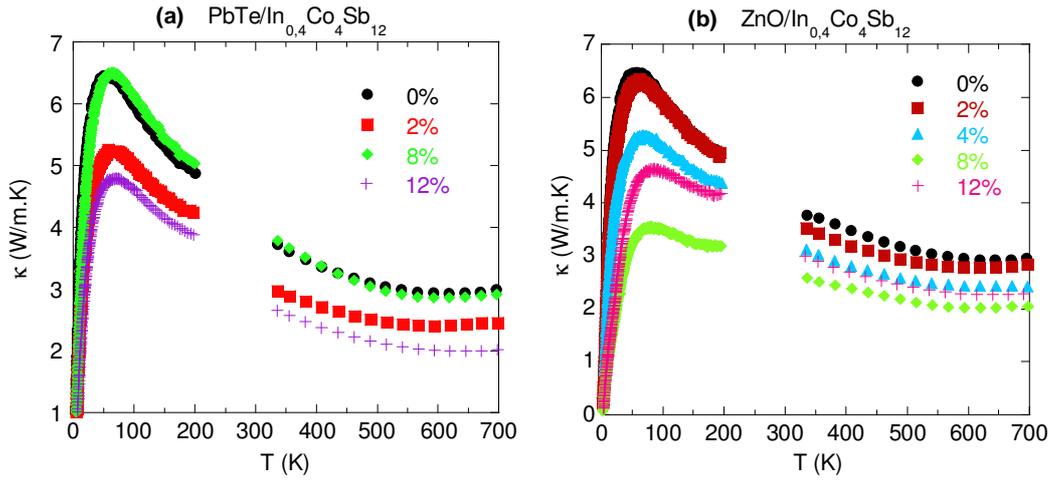


Figure 29 : Evolution de la conductivité thermique totale en fonction de la température pour les matériaux (a) $\text{PbTe}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ et (b) $\text{ZnO}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Pour une meilleure lisibilité, les valeurs de κ entre 200 et 300 K n'ont pas été représentées, celles-ci étant surestimées par les phénomènes de radiation

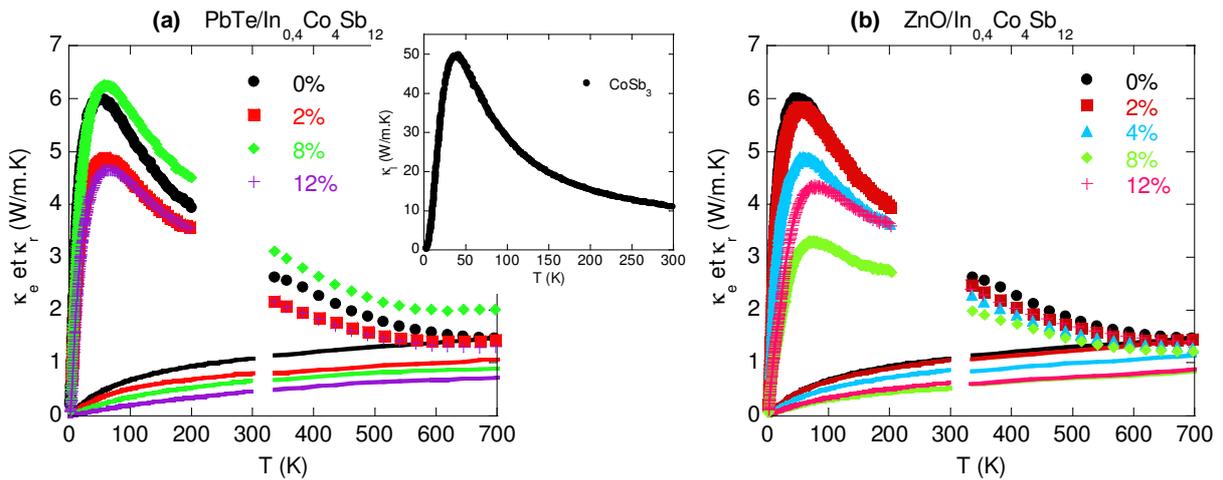


Figure 30 : Evolution en température de la conductivité thermique de réseau (symboles) et électronique (traits pleins) pour les composites (a) $\text{PbTe}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, l'insert représente la dépendance en température de κ_r pour CoSb_3 et (b) $\text{ZnO}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

Pour essayer de faire progresser notre compréhension, nous avons fait appel, une fois encore, au modèle qui décrit le transport dans les nanocomposites en suivant une démarche similaire à celle exposée dans le paragraphe I-2. Nous avons ajusté la conductivité thermique de réseau de la matrice $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ en rajoutant un terme supplémentaire au temps de relaxation décrit par l'expression (V-17). Ce terme, dont l'expression est :

$$\tau^{-1} = \frac{C\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \quad (\text{V-25})$$

Elle traduit l'interaction entre les modes normaux de vibration de la structure et les modes de vibration localisés des atomes hôtes qui peuvent être décrits comme des oscillateurs de type Einstein (cf. Chapitre II). L'équation (V-25) est dérivée d'un oscillateur mécanique simple. Elle a été utilisée dans le passé pour décrire les propriétés thermiques de cristaux de KCl contenant des impuretés de KNO_2 ⁷⁴ et plus récemment, des clathrates ⁷⁵ ou des skutterudites.⁷⁶ Le facteur C est supposé être proportionnel à la concentration des oscillateurs et ω_0 représente la pulsation à la résonance. En supposant que la température de Debye reste identique à celle du CoSb_3 , nous avons ajusté les paramètres L , A , B , C et ω_0 .

La figure 31 montre que cette approche permet de rendre parfaitement compte de nos résultats expérimentaux en prenant $L = 4,7 \mu\text{m}$, $A = 124,14 \cdot 10^{-43} \text{ s}^3$, $B = 2,65 \cdot 10^{-18} \text{ s} \cdot \text{K}^{-1}$, $C = 2,62 \cdot 10^{33} \text{ s}^{-3}$ et $\omega_0 = 6,24 \text{ THz}$ excepté au voisinage de l'ambiante où les radiations sont toujours présentes. La taille de grains concorde très bien avec celle que nous avons estimée à partir des analyses MEB. Par ailleurs, on note que le terme A est significativement plus élevé que dans le binaire. Cette augmentation est liée aux fortes fluctuations de masse sur le site 2a qui ont pris naissance en ajoutant de l'indium.

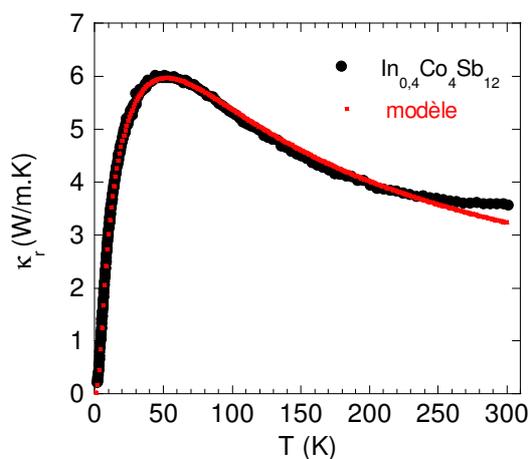


Figure 31 : Comparaison des courbes de conductivité thermique de réseau expérimentale et modélisée de la skutterudite partiellement remplie à l'indium

Sur cette base, nous avons ensuite calculé les propriétés thermiques des nanocomposites $\text{I}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{I} = \text{PbTe}$ ou ZnO) en incluant les termes (V-18). Les résultats, regroupés à la figure 32, permettent de juger de l'impact des nanoparticules en fonction de leur diamètre. De nouveau, on note la présence d'un diamètre optimal ($\varnothing = 14$ et 6 nm pour PbTe et ZnO). On peut aussi constater que pour des tailles micrométriques la réduction s'essouffle (figure 33a). Mais la caractéristique qui nous semble la plus essentielle par rapport aux nanocomposites

I/CoSb_3 est l'amplitude de la réduction de la conductivité thermique qui est nettement plus prononcée ici, comme l'atteste la figure 33b ainsi que l'insert, quel que soit le diamètre des particules. Il semble donc plus intéressant de disperser des particules dans la matrice partiellement remplie que dans le corps pur CoSb_3 .

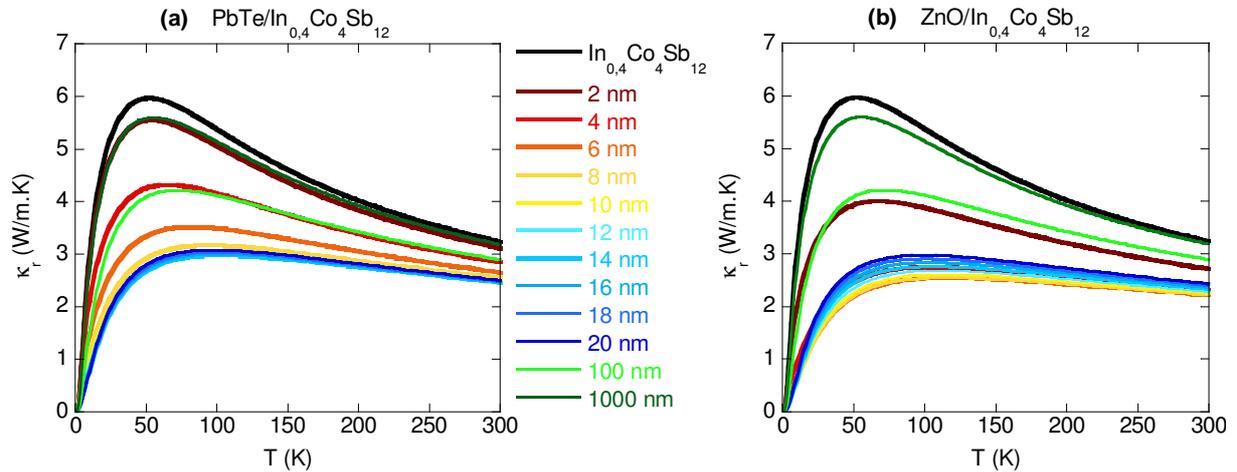


Figure 32 : Modélisation de la conductivité thermique de réseau en fonction du diamètre des inclusions pour des composites skutterudites partiellement remplis et à dispersion homogène de (a) PbTe et (b) ZnO

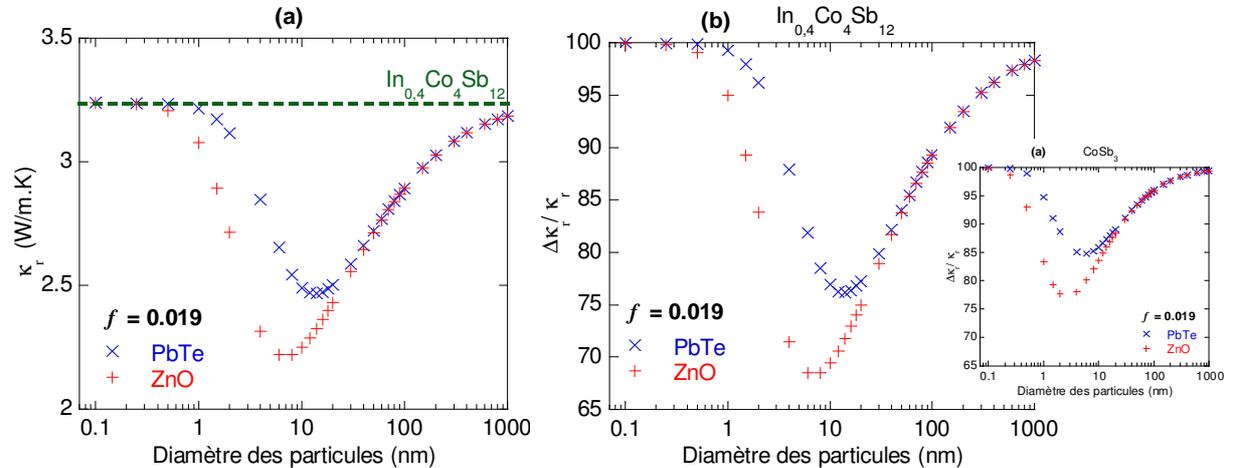


Figure 33 : Influence à 300 K du diamètre et du type d'inclusions sur la réduction de κ_r pour une fraction volumique constante (a) en valeurs réelles et (b) en valeurs relatives, l'insert met en évidence une réduction de plus faible amplitude dans CoSb_3

Quelle raison physique est responsable de cet écart ? La différence majeure entre le binaire et le composé à l'indium est la présence de fluctuations de masse. En fait, le composé partiellement rempli peut être assimilé à une solution solide.⁷⁷ Or, dans un alliage, les phonons qui conduisent la chaleur sont principalement les phonons de grandes longueurs

d'onde dont le libre parcours moyen varie comme λ^4 . Cette forte dépendance conduit à des libres parcours moyens qui excèdent la distance entre nanoparticules. Du coup ces phonons ont une forte probabilité d'être diffusés dans l'alliage. Ainsi la conductivité thermique sera plus affectée dans un alliage que dans un corps pur en présence de nanoparticules.

Si l'on revient à nos résultats expérimentaux, ce modèle nous suggère que les agglomérats de grande taille, majoritaires dans nos matériaux, favorisent davantage la diffusion des phonons. La figure 34, où nous avons corrigé l'impact de la porosité en utilisant la formule (V-22), semble conforter ce point de vue puisque des conductivités plus faibles sont toujours observées. Pour autant, nous sommes bien conscients qu'il est difficile de conclure définitivement.

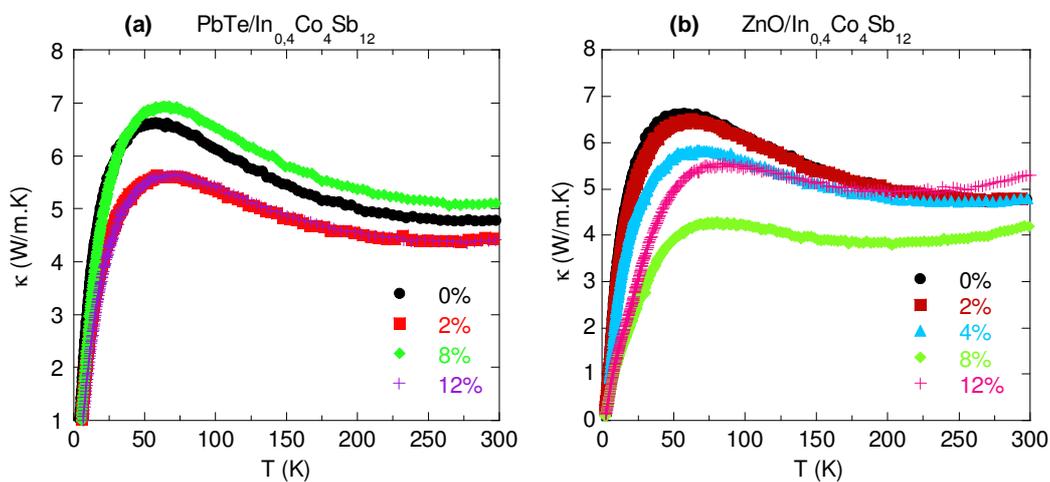


Figure 34 : Evolution en température de la conductivité thermique pour des composites $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ denses à 100 % contenant des dispersions (a) PbTe et (b) ZnO

II-4) Facteur de mérite adimensionnel ZT

Pour achever la discussion sur les propriétés des composites skutterudites partiellement remplis à l'indium, nous avons calculé le facteur de mérite adimensionnel ZT de chaque matériau dans l'intervalle de température 300–800 K (Figure 35). Nous l'avons vu au cours de ce chapitre, la présence de cet élément dans les cages de la structure conduit non seulement à des pouvoirs thermoélectriques élevés mais aussi à une très forte réduction de la conductivité thermique, ce qui, naturellement, se traduit par des performances nettement améliorées par rapport au CoSb_3 et à $ZT > 1$ au dessus de 700 K. Celles-ci sont, par contre, dégradées en présence d'inclusions de PbTe pour $T > 500$ K, conséquence de la détérioration des

résistivités électriques. Ces courbes voient également apparaître un maximum à des températures d'autant plus basses que l'efficacité des matériaux est amoindrie.

Les composites à inclusion de ZnO présentent une dépendance tout à fait similaire à la référence mais, contrairement aux échantillons ZnO/CoSb_3 , les valeurs sont systématiquement plus faibles quelle que soit la température, hormis pour le 2 % en masse qui, lui, est du même ordre. Le maximum n'est pas décalé comme dans le cas précédent et reste compris entre 0,8 et 1 à 800 K pour tous les composites de cette série.

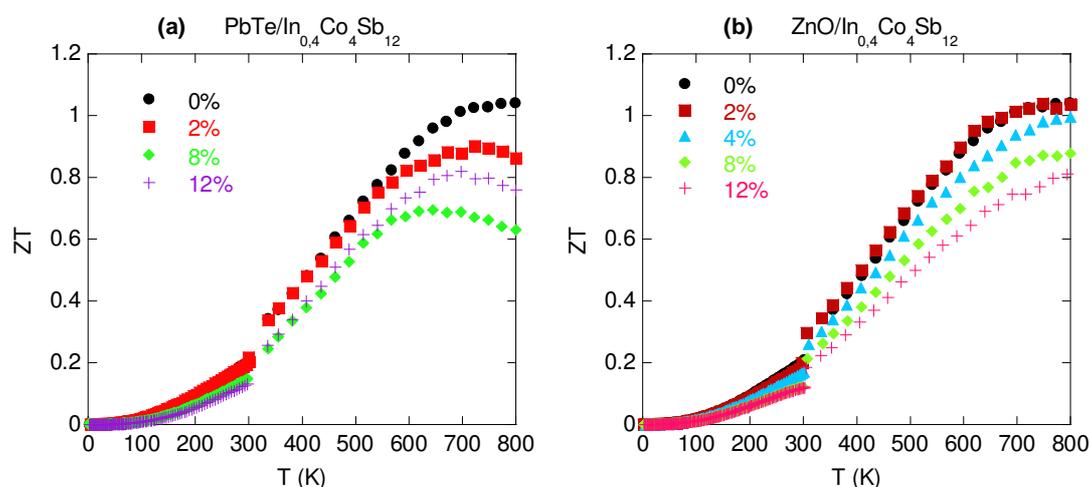


Figure 35 : Dépendance en température des facteurs de mérite adimensionnels ZT des composites des séries (a) $\text{PbTe}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ et (b) $\text{ZnO}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

CONCLUSION

L'influence de la dispersion des particules de PbTe et ZnO sur les propriétés électriques, thermiques et galvanomagnétiques des matériaux CoSb_3 et $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ a été présentée et discutée dans ce chapitre. L'analyse des résultats expérimentaux a été réalisée sur une grande gamme de température (2-800 K) ce qui a permis non seulement d'évaluer les performances thermoélectriques des composites skutterudites synthétisés mais aussi de sonder les mécanismes de diffusion des porteurs de charge et des phonons. La discussion est restée essentiellement qualitative compte tenu des microstructures complexes rencontrées où sont présents des défauts étendus sous forme d'agglomérats de PbTe et ZnO et des pores (*cf.* Chap.III). Néanmoins, nous avons essayé, chaque fois qu'il était possible, de confronter nos résultats à ceux de la littérature et aux modèles existants.

Concernant le binaire CoSb_3 , nous avons montré que le changement de type p à n qui s'opère en présence de PbTe est lié vraisemblablement à une substitution de l'antimoine par du tellure.

Même si la quantité d'atomes de Te substituée est très faible, l'impact sur les propriétés de transport a été souligné. L'ajout de ZnO au CoSb_3 a pour effet de dégrader la mobilité des trous mais ne perturbe pas les mécanismes de diffusion qui restent dominés par les barrières de potentiel aux interfaces entre 150 et 300 K . Ce mécanisme contribue à augmenter le pouvoir thermoélectrique dans les composites ZnO/CoSb_3 par un effet de filtrage d'énergie des porteurs. Au delà de 300 K , nous avons montré que l'influence des porteurs minoritaires se manifeste sur la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique à la fois dans les composites $\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ et ZnO/CoSb_3 .

Le transport électrique dans les matériaux $\text{I}/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ne semble pas dépendre de la nature conductrice ou isolante des particules ajoutées où une grande similitude des résultats expérimentaux a été observée. De nouveau, les mécanismes de diffusion des porteurs de charge, électrons dans ce cas, sont conservés et on note une dégradation de leur mobilité.

Pour tenter d'interpréter les propriétés thermiques de nos composites, dont le comportement est assez complexe, nous nous sommes appuyés sur un modèle théorique qui prédit le comportement thermique de nanocomposites. Ce modèle suggère qu'augmenter la taille des particules ne contribue pas à diminuer la conductivité thermique de la matrice et qu'il est plus intéressant d'insérer des particules dans un alliage que dans un corps pur. Nos résultats semblent globalement souscrire à ces conclusions même si des points d'interrogation subsistent encore.

Finalement, nous avons estimé les performances thermoélectriques des composites. Une amélioration de faible amplitude a été relevée dans les composites ZnO/CoSb_3 ayant des teneurs massiques inférieures ou égales à 8 % due à la diminution de la conductivité thermique. Le facteur ZT , élevé dans la matrice $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($ZT > 1$) est conservé en présence d'une teneur de 2 % en masse de ZnO puis se dégrade pour des teneurs plus élevées. Avec PbTe la dégradation semble systématique en raison d'une porosité trop importante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Puyet, M. Développement de nouveaux matériaux thermoélectriques avancés de structure skutterudite, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2004).
- [2] Da Ros, V. Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type $\text{R}_x\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_y\text{Sb}_{12}$ (R=Nd, Yb et In), Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).
- [3] Sharp, J. W.; Jones, E. C.; Williams, R. K.; Martin, P. M.; Sales, B. C. *Journal of Applied Physics* (1995), 78, 1013.
- [4] Nolas, G. S.; Cohn, J. L.; Slack, G. A. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1998), 58, 164.
- [5] Morelli, D. T.; Meisner, G. P.; Chen, B.; Hu, S.; Uher, C. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1997), 56, 7376.
- [6] Kuznetsov, V. L.; Kuznetsova, L. A.; Rowe, D. M. *Journal of Physics Condensed Matter* (2003), 15, 5035.
- [7] Wojciechowski, K. T.; Tobała, J.; Leszczyński, J. *Journal of Alloys and Compounds* (2003), 361, 19.
- [8] Matsubara, K.; Sakakibara, T.; Notohara, Y.; Anno, H.; Shimizu, H.; Koyanagi, T. “Electronic transport properties of the Skutterudite CoSb_3 and mixed alloys ”; Proceedings of the 15th International Conference on thermoelectrics, (1996),96
- [9] Chen, L.; Tang, X.; Goto, T.; Hirai, T. *Journal of Materials Research* (2000), 15, 2276.
- [10] Ito, M.; Tada, T.; Katsuyama, S. *Journal of Alloys and Compounds* (2003), 350, 296.
- [11] Katsuyama, S.; Kanayama, Y.; Ito, M.; Majima, K.; Nagai, H. *Journal of Applied Physics* (2000), 88, 3484.
- [12] Katsuyama, S.; Watanabe, M.; Kuroki, M.; Maehata, T.; Ito, M. *Journal of Applied Physics* (2003), 93, 2758.
- [13] Alleno, E.; Chen, L.; Chubilleau, C.; Lenoir, B.; Rouleau, O.; Trichet, M. F.; Villeroy, B. *Journal of Electronic Materials* (2009), 1.
- [14] Shi, X.; Chen, L. D.; Bai, S. Q.; Huang, X. Y.; Zhao, X. Y.; Yao, Q.; Uher, C. *Journal of Applied Physics* (2007), 102, 103709.
- [15] Caillat, T.; Borshchevsky, A.; Fleurial, J. P. *Journal of Applied Physics* (1996), 80, 4442.
- [16] Nagamoto, Y.; Tanaka, K.; Koyanagi, T. “Transport properties of heavily doped n-type CoSb_3 ”; Proceedings ICT 98. XVII International Conference on Thermoelectrics, (1998), Nagoya,302

- [17] Li, X. Y.; Chen, L. D.; Fan, J. F.; Zhang, W. B.; Kawahara, T.; Hirai, T. *Journal of Applied Physics* (2005), 98, 083702.
- [18] Liu, W.-S.; Zhang, B.-P.; Li, J.-F.; Zhang, H.-L.; Zhao, L.-D. *Journal of Applied Physics* (2007), 102, 103717.
- [19] Blakemore, J. S., *Solid State Physics* (second edition); Cambridge University Press: Cambridge, (1985).
- [20] Putley, E. H. *The Hall effect and related phenomena*, Semi-conductor monographs; Butterworths: London, (1960).
- [21] Gothard, N.; Spowart, J. E.; Tritt, T. M. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials* (2010), 207, 157.
- [22] Honig, R. E. *Vapor pressure data for the solid and liquid elements*, RCA Review ed.; DAVID Sarnoff Research Center: Princeton, (1962); Vol. XXIII.
- [23] Goldsmid, H. J. *Thermoelectric refrigeration*, The international cryogenics monograph series; Plenum Press: New York, (1964).
- [24] Fistul, V. I. *Heavily Doped Semiconductors*; Plenum Press: New York, (1969).
- [25] Sofo, J. O.; Mahan, G. D. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1998), 58, 15620.
- [26] Anno, H.; Hatada, K.; Shimizu, H.; Matsubara, K.; Notohara, Y.; Sakakibara, T.; Tashiro, H.; Motoya, K. *Journal of Applied Physics* (1998), 83, 5270.
- [27] Puyet, M.; Lenoir, B.; Dauscher, A.; Pécheur, P.; Bellouard, C.; Tobola, J.; Hejtmanek, J. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (2006), 73, 035126.
- [28] Lalevic, B. *Physics Letters* (1965), 16, 206.
- [29] Kirkpatrick, S. *Reviews of Modern Physics* (1973), 45, 574.
- [30] Sales, B. C.; Chakoumakos, B. C.; Mandrus, D. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (2000), 61, 2475.
- [31] Shi, X.; Chen, L.; Yang, J.; Meisner, G. P. *Applied Physics Letters* (2004), 84, 2301.
- [32] Seto, J. Y. W. *Journal of Applied Physics* (1975), 46, 5247.
- [33] Orton, J. W.; Powell, M. J. *Reports on Progress in Physics* (1980), 43, 1263.
- [34] Kiriakidis, G.; Suche, M.; Christoulakis, S.; Katsarakis, N. *Reviews on Advanced Materials Science* (2005), 10, 215.

- [35] Vigil-Galan, O.; Vaillant, L.; Mendoza-Perez, R.; Contreras-Puente, G.; Vidal-Larramendi, J.; Morales-Acevedo, A. *Journal of Applied Physics* (2001), *90*, 3427.
- [36] Bergman, D. J.; Levy, O. *Journal of Applied Physics* (1991), *70*, 6821.
- [37] Landauer, R. Electrical conductivity in inhomogeneous media. In *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*; Garland, J. C., Tanner, D. B., Eds.; American Institute of Physics: New York, (1978); pp 2.
- [38] Lee, H.; Vashaee, D.; Wang, D. Z.; Dresselhaus, M. S.; Ren, Z. F.; Chen, G. *Journal of Applied Physics* (2010), *107*, 094308.
- [39] Ravich, Y. I. Selective carrier scattering in thermoelectric materials. In *CRC Handbook of thermoelectrics*; Rowe, D. M., Ed.; CRC Press: New York, (1995); pp 67
- [40] Nishio, Y.; Hirano, T. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* (1997), *36*, 170.
- [41] Seager, C. H. *Journal of Applied Physics* (1981), *52*, 3960.
- [42] Ghosez, P.; Veithen, M. *Journal of Physics Condensed Matter* (2007), *19*, 096002.
- [43] Bruesch, P. Phenomena Related to Phonons. In *Phonons: Theory and Experiments III*; Springer-Verlag: Berlin, (1986); Vol, 66.
- [44] Morelli, D. T.; Caillat, T.; Fleurial, J. P.; Borshchevsky, A.; Vandersande, J.; Chen, B.; Uher, C. *Physical Review B* (1995), *51*, 9622.
- [45] Yang, J.; Morelli, D. T.; Meisner, G. P.; Chen, W.; Dyck, J. S.; Uher, C. *Physical Review B* (2002), *65*, 094115.
- [46] Ji, X.; He, J.; Alboni, P. N.; Su, Z.; Gothard, N.; Zhang, B.; Tritt, T.; Kolis, J. W. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* (2007), *1*, 229.
- [47] Alboni, P. N.; Ji, X.; He, J.; Gothard, N.; Hubbard, J.; Tritt, T. M. *Journal of Electronic Materials* (2007), *36*, 711.
- [48] Slack, G. A. The thermal conductivity of non metallic crystals. In *Solid State Physics*; Seitz, F., Turnbull, D., Ehrenreich, H., Eds.; Academic Press: New York, (1979); Vol, 34; pp 1.
- [49] Callaway, J. *Physical Review* (1959), *113*, 1046.
- [50] Callaway, J.; Von Baeyer, H. C. *Physical Review* (1960), *120*, 1149.
- [51] Glassbrenner, C. J.; Slack, G. A. *Physical Review* (1964), *134*, A1058.
- [52] Slack, G. A.; Galginaitis, S. *Physical Review* (1964), *133*, A253.

- [53] Puyet, M.; Candolfi, C.; Chaput, L.; Da Ros, V.; Dauscher, A.; Lenoir, B.; Hejtmanek, J. *Journal of Physics Condensed Matter* (2006), *18*, 11301.
- [54] Mingo, N.; Hauser, D.; Kobayashi, N. P.; Plissonnier, M.; Shakouri, A. *Nano Letters* (2009), *9*, 711.
- [55] Kim, W.; Majumdar, A. *Journal of Applied Physics* (2006), *99*, 084306.
- [56] Majumdar, A. *Journal of Heat Transfer* (1993), *115*, 7.
- [57] Ziman, J. M. *Electrons and phonons*; Oxford University Press: New York, (2001).
- [58] Faleev, S. V.; Leonard, F. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* (2008), *77*, 214304.
- [59] Sales, B. C. Filled Skutterudites. In *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*; Gschneidner, K. A. J., Bünzli, J.-C. C., Pecharsky, V., Eds.; North Holland: New York, (2003); Vol, 33; pp 1.
- [60] Mallik, R. C.; Jung, J. Y.; Ur, S. C.; Kim, I. H. *Metals and Materials International* (2008), *14*, 223.
- [61] He, T.; Chen, J.; Rosenfeld, H. D.; Subramanian, M. A. *Chemistry of Materials* (2006), *18*, 759.
- [62] Leszczynski, J.; Da Ros, V.; Lenoir, B.; Dauscher, A.; Candolfi, C.; Masschelein, P.; Bellouard, C.; Stiewe, C.; Muller, E.; Hejtmanek, J. “Studies of indium influence on transport properties of partially filled $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ”; Proceedings of the 6th European Conference on Thermoelectrics, (2008), Paris, O20
- [63] Mallik, R. C.; Stiewe, C.; Karpinski, G.; Hassdorf, R.; Müller, E. *Journal of Electronic Materials* (2009), *38*, 1337.
- [64] Leszczynski, J.; Dauscher, A.; Masschelein, P.; Lenoir, B. *Journal of Electronic Materials* (2010), *39*, 1764.
- [65] Chen, L. D.; Kawahara, T.; Tang, X. F.; Goto, T.; Hirai, T.; Dyck, J. S.; Chen, W.; Uher, C. *Journal of Applied Physics* (2001), *90*, 1864.
- [66] Dyck, J. S.; Chen, W.; Uher, C.; Chen, L.; Tang, X.; Hirai, T. *Journal of Applied Physics* (2002), *91*, 3698.
- [67] He, Z.; Stiewe, C.; Platzek, D.; Karpinski, G.; Müller, E.; Li, S.; Toprak, M.; Muhammed, M. *Nanotechnology* (2007), *18*, 1.
- [68] Xiong, Z.; Chen, X.; Zhao, X.; Bai, S.; Huang, X.; Chen, L. *Solid State Sciences* (2009), *11*, 1612.
- [69] Alboni, P. N.; Ji, X.; He, J.; Gothard, N.; Tritt, T. M. *Journal of Applied Physics* (2008), *103*, 113707.

- [70] Wang, Q. Z.; Cui, C. X.; Lu, D. M.; Bu, S. J. *Journal of Materials Processing Technology* (2010), 210, 497.
- [71] Ito, M.; Tanaka, T.; Hara, S. *Journal of Applied Physics* (2004), 95, 6209.
- [72] Chen, L. D.; Huang, X. Y.; Zhou, M.; Shi, X.; Zhang, W. B. *Journal of Applied Physics* (2006), 99, 064305.
- [73] Huang, X. Y.; Xu, Z.; Chen, L. D. *Solid State Communications* (2004), 130, 181.
- [74] Pohl, R. O. *Physical Review Letters* (1962), 8, 481.
- [75] Cohn, J. L.; Nolas, G. S.; Fessatidis, V.; Metcalf, T. H.; Slack, G. A. *Physical Review Letters* (1999), 82, 779.
- [76] Yang, J.; Morelli, D. T.; Meisner, G. P.; Chen, W.; Dyck, J. S.; Uher, C. *Physical Review B* (2003), 67, 165207.
- [77] Meisner, G. P.; Morelli, D. T.; Hu, S.; Yang, J.; Uher, C. *Physical Review Letters* (1998), 80, 3551.

CONCLUSION GENERALE

Ces vingt dernières années ont vu le visage de la thermoélectricité évoluer en s'enrichissant de nombreuses familles de matériaux aux propriétés prometteuses (clathrates, phases de Zintl, skutterudites, oxydes, matériaux de faible dimensionnalité, ...) et en améliorant la compréhension des phénomènes électriques et thermiques. Grâce au développement des moyens de caractérisation et des méthodes de synthèse, des composés possédant des propriétés thermoélectriques surpassant la limite $ZT = 1$ ont été découverts. Les solides massifs nanostructurés font partie de ces matériaux nouveaux à haut potentiel. La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans ce type de composés, où les interfaces jouent un rôle crucial, en est encore à ses balbutiements et nécessite de plus amples investigations afin d'avoir une vision plus globale de cette nouvelle thématique et de ce que l'on peut en attendre.

C'est dans ce contexte que se positionne mon travail de thèse dont le but était d'étudier l'influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matrices skutterudites CoSb_3 et $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Deux grandes parties constituent cette étude.

La première concerne l'élaboration des composites avec la mise en œuvre de plusieurs techniques de synthèse : une méthode de métallurgie des poudres permettant d'obtenir des skutterudites homogènes en composition et une voie plus exotique pour préparer les nanopoudres à disperser, à savoir la fragmentation laser en milieu liquide. Plus exotique dit également plus complexe. Nous l'avons vu, les paramètres expérimentaux (longueur d'onde, énergie et point d'impact du faisceau laser, durée d'irradiation...) demandent un contrôle rigoureux pour obtenir une distribution de nanoparticules homogène en taille et de structure cristalline analogue aux précurseurs micrométriques. Les nombreux essais, alliés aux analyses de diffraction X et aux observations par microscopie électronique en transmission, nous ont permis d'établir un protocole de synthèse pour préparer des suspensions de particules de PbTe de 6 nm de diamètre puis des nanopoudres, point de départ de l'élaboration des composites. Préparées en quantité, ces poudres de PbTe ainsi que celles de ZnO (poudre ayant un diamètre moyen de 100 nm et achetées dans le commerce), ont ensuite servi à fabriquer les différentes séries de composites I/CoSb_3 et $I/\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($I = \text{PbTe}, \text{ZnO}$) nécessaires à notre étude.

Conclusion générale

La caractérisation des microstructures (par RX, MEB, microsonde de Castaing) est une étape indispensable pour comprendre par la suite les variations des propriétés physiques en fonction de la température puisque celles-ci en sont fortement dépendantes. Les observations MEB ont ainsi permis de mettre en évidence comment les particules étaient réparties dans les matrices. Nous espérons, en utilisant une technique de mélangeage en milieu liquide, obtenir des inclusions dispersées de façon homogène dans les solides. Or, comme dans nombre des travaux publiés, elles se sont agglomérées aux joints de grains et forment, que ce soit avec PbTe ou ZnO, des amas de petites et de grandes tailles pouvant mesurer jusqu'à plusieurs microns.

Le premier constat concernant l'impact des inclusions se situe au niveau de la densité des échantillons. Le taux de particules, aussi bien pour PbTe que ZnO, s'est révélé être un facteur limitant le processus de densification surtout avec les composites contenant de l'oxyde de zinc, pour lesquels des porosités souvent supérieures à 10 % ont été atteintes. Celles-ci s'expliquent par la présence d'agglomérats de ZnO non frittés, les conditions de densification, utilisées lors du frittage flash (Spark Plasma Sintering) n'étant pas suffisamment appropriées.

Mesurer et analyser les évolutions en température des propriétés de nos séries de composites a constitué la deuxième grande étape de mon travail de thèse. Nous avons été à même d'investiguer les comportements électrique et thermique des solides sur une large gamme de température (2-800 K) et de compléter notre expertise par des mesures galvanomagnétiques. Les mesures basses températures (2 - 300 K) nous ont permis de mettre en évidence les mécanismes de diffusion qui régissent les propriétés de transport et les mesures hautes températures (300 - 800 K) ont mis en exergue l'influence des inclusions sur les performances thermoélectriques des skutterudites CoSb_3 et $\text{In}_{0,4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

En premier lieu, nous avons examiné l'effet des inclusions sur les propriétés des composites à matrice CoSb_3 . Dans le cas des solides au PbTe, nous avons remarqué que la dispersion de ces particules modifie le mode de conduction électrique du CoSb_3 , celui-ci n'étant alors plus gouverné par les trous mais par les électrons, suggérant de ce fait que les ajouts de nanopoudre apportent des électrons à la structure. Les analyses par diffraction X n'ayant pas montré la présence d'une quelconque phase secondaire susceptible de remplir ce rôle de donneur de charge, il nous a semblé le plus vraisemblable que du tellure en très faible quantité (quelques centaines de ppm) se soient substitués à l'antimoine au cours de la synthèse.

Conclusion générale

Cette hypothèse, supposant que soit du Te seul était présent dans les nanopoudres soit que le PbTe s'était dissocié durant le procédé de densification par SPS, est supportée à la fois par les mesures de résistivité électrique puisqu'une transition supraconductrice a été détectée à la température T_c du plomb et par les mesures galvanomagnétiques. Ces dernières ont montré que des densités de porteurs supérieures à celle du composé binaire de référence CoSb_3 étaient obtenues dans les composites de type n . De plus, les évolutions en température de la mobilité des porteurs de charge ont mis en évidence un changement des mécanismes de diffusion et une nette diminution de la mobilité des porteurs à 300 K. Pour le CoSb_3 de type p , la diffusion est gouvernée par les barrières de potentiel au voisinage de l'ambiante alors qu'elle est régie par les phonons acoustiques dans les composites de type n .

L'ensemble de ces analyses a aussi révélé l'importance des microstructures, l'évolution des propriétés physiques observées n'étant pas directement liée aux taux d'inclusions. En effet, la manière dont sont agglomérées les particules est un facteur de poids aux conséquences bien plus marquées que ce que nous aurions pu penser initialement signifiant que les analyses des interactions inclusions-matrice doivent être menées en considérant non pas la quantité d'inclusions mais plutôt leur surface de contact avec la skutterudite.

La nature de l'inclusion joue également un rôle primordial non pas finalement pour son caractère électrique comme nous l'avions envisagé au départ, mais surtout au niveau des modifications qu'elles vont provoquer sur les microstructures (pores, joints de grains, états pièges) et, a fortiori, sur les propriétés physiques. Les composites ZnO/CoSb_3 en sont un très bon exemple. Pour ces matériaux, le pouvoir thermoélectrique est resté positif avec les ajouts d'oxyde et tous possèdent des valeurs supérieures à celle de la référence CoSb_3 . Nous pensons que ce résultat est lié à la conjugaison de plusieurs facteurs. Pour cette série, le mode de diffusion des porteurs n'a pas été modifié et la présence de barrières de potentiel, dont l'origine a été discutée, a joué un rôle essentiel sur le transport électrique. Les barrières de potentiel ont contribué à augmenter le pouvoir thermoélectrique par un mécanisme de filtrage d'énergie des porteurs et à dégrader leur mobilité.

Nos résultats expérimentaux concernant la conductivité thermique des composites I/CoSb_3 ($I = \text{PbTe}$ ou ZnO), mis en parallèle à ceux d'un modèle théorique, ont démontré la limite offerte par l'introduction de particules dans une matrice sur la diffusion des phonons, principal vecteur de la chaleur dans les skutterudites. Dans l'idéal, c'est-à-dire pour une dispersion homogène de nanoparticules ayant le diamètre optimal, une très forte réduction du maximum diélectrique est obtenue. Par contre, à hautes températures, gamme thermique dans

Conclusion générale

laquelle les skutterudites sont les plus performantes, la réduction n'atteint pas plus de quelques pourcents, les nanoparticules n'affectant qu'une faible portion du spectre des phonons responsables du transport thermique à savoir les moins énergétiques. De ce fait, l'impact n'est que très faible sur la conductivité thermique. Expérimentalement, c'est également ce que l'on observe, après correction de la porosité, même si l'on se positionne relativement loin du modèle avec notre distribution de particules agglomérées aux joints de grains. Les composites au ZnO qui présentent une microstructure en amas de taille variable, possèdent effectivement une conductivité thermique proche de celle du CoSb₃ à basse température alors que la réduction du pic diélectrique observée pour les matériaux PbTe/CoSb₃ serait attribuée au tellure.

Les performances des composites PbTe/CoSb₃ pâtissent fortement de la dégradation des propriétés électriques alors qu'au contraire, ceux contenant du ZnO profitent de cette faible réduction de κ et voient leurs facteurs ZT légèrement améliorés grâce à l'impact bénéfique des ajouts et/ou de la porosité sur le transport électrique.

Nos conclusions sur l'influence des inclusions sur les propriétés du CoSb₃ s'appliquent également aux composites à base de In_{0,4}Co₄Sb₁₂. Ces matériaux, devenus type n par remplissage à l'indium, montrent des pouvoirs thermoélectriques négatifs dont les valeurs sont tout à fait identiques à la matrice référence pour les composites au ZnO et légèrement supérieures pour le PbTe. L'augmentation du PTE engendrée par les barrières de potentiel dans ZnO/CoSb₃ n'est plus visible pour ZnO/In_{0,4}Co₄Sb₁₂ et les dépendances en température de la mobilité de Hall soulignent que ce mécanisme n'est plus dominant. Les mécanismes de diffusion ne sont pas modifiés par la présence des inclusions alors que la mobilité l'est et ce d'autant plus que le taux d'inclusions est élevé.

Les mesures thermiques de nos échantillons corrélées à celles de notre modèle théorique ont permis de mettre en avant l'impact plus marqué des inclusions sur le transport thermique de l'alliage par rapport à celui du corps pur CoSb₃. Dans ce cas, la diffusion par les amas de grande taille est plus effective et de ce fait, la réduction de conductivité thermique est plus marquée.

Cependant, malgré une diminution de la conductivité thermique, les performances des composites de ces deux séries n'ont pas été améliorées. Si elles restent du même ordre que la référence pour les fractions massiques les plus faibles avec ZnO, pour des teneurs plus

Conclusion générale

élevées, elles sont systématiquement dégradées, conséquence d'une détérioration trop importante des propriétés électriques et d'une porosité mal maîtrisée.

D'une manière générale, les tendances qui semblent se dégager de l'ensemble de nos résultats et de ceux de la littérature quant à l'effet d'une dispersion d'inclusions aux joints de grains sur les performances d'une matrice thermoélectrique, vont plutôt dans le sens d'une dégradation plutôt que vers l'amélioration des propriétés lorsque la fraction volumique excède plusieurs pourcents. Par contre, pour des faibles fractions volumiques, nous pensons qu'il est possible d'augmenter les propriétés thermoélectriques si la porosité est maîtrisée. Le contrôle de la distribution nous semble le point d'orgue de ce type de nanostructuration et il serait intéressant d'orienter les recherches vers des alliages contenant des nanoprecipités élaborés *in situ* et en faible fraction volumique. L'idée serait de générer des centres de diffusion dont les interfaces sont cohérentes avec celle de la matrice pour limiter la dégradation de la mobilité des porteurs tout en favorisant la diffusion des phonons. Les matériaux LAST sont un très bon exemple de tels matériaux.

Conclusion générale

ANNEXE I : La conductivité thermique et les phonons

La conductivité thermique exprime la capacité d'un matériau à transmettre l'énergie thermique. Elle est donc logiquement liée à la nature même du solide à savoir ses atomes (ils oscillent autour de leur position d'équilibre) et sa structure électronique (mouvement des porteurs de charges). Elle s'exprime comme la somme de ces deux contributions :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \quad (\text{I-16})$$

où κ_e et κ_r sont, respectivement, la conductivité thermique électronique et la conductivité thermique de réseau. En effet, et nous l'avons introduit en décrivant les équations phénoménologiques au début du chapitre I, les courants électrique et thermique ne peuvent être dissociés. Cela transparait également à travers la loi de Wiedemann-Franz :

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

où L est le facteur de Lorentz, T la température et σ la conductivité électrique. Ce nombre L dépend des processus de diffusion des porteurs de charge ainsi que de la position du niveau de Fermi. Mais, pour un semi-conducteur, sa valeur est généralement ramenée au nombre de Lorentz L_0 défini pour un gaz d'électrons libres tel que :

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

k_B étant la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron.

Aux effets électroniques gouvernant en partie le transport thermique, s'ajoutent les vibrations du réseau cristallin. Ces dernières sont par ailleurs souvent le facteur dominant de la conductivité thermique pour beaucoup de semi-conducteurs ou de métaux. Dans un solide, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre et du fait du maillage qu'ils constituent, ces oscillations ne s'opèrent pas de manière aléatoire mais sont fortement dépendantes des éléments voisins. Le parallèle peut être fait avec une corde dont l'une des extrémités serait mise en mouvement, l'oscillation se propagerait alors le long de la corde par le biais d'ondes. Il en est de même dans un solide où les vibrations continues des atomes se propagent lorsque celui-ci est ordonné. Il est généralement considéré que l'énergie thermique se transmet par paquets d'ondes ¹ parmi lesquelles peuvent être différenciés divers modes de vibrations c'est-à-dire des types de phonons différents. Ainsi, tout comme l'on associe les photons à l'énergie lumineuse (ondes électromagnétique), les phonons sont les quasiparticules rendant compte de

la quantification de l'énergie du réseau. Ils sont caractérisés par un vecteur d'onde \vec{q} (ou une quantité de mouvement $\vec{p} = \hbar\vec{q}$) et une pulsation ω (ou une énergie $\varepsilon = \hbar\omega$) et c'est par cette fréquence qu'est définie la manière dont ils vont se disperser dans le composé. Dans un matériau polyatomique, la diffusion des phonons se distingue généralement par une branche acoustique et une branche optique. Comme leur nom l'indique, les phonons acoustiques sont activés par les ondes sonores. Ils sont de faible fréquence et correspondent aux atomes de la maille vibrant en phase. Les seconds, de hautes fréquences, sont excités par une onde lumineuse et représentent les atomes qui vibrent en opposition de phase. Précisons qu'un cristal de N atomes comporte au maximum $3N$ modes de vibration dont 3 sont relatifs aux phonons acoustiques, les $3N-3$ modes restants correspondent aux phonons optiques. Même s'ils sont plus nombreux, les phonons optiques sont faiblement énergétiques et contribuent peu au transport de la chaleur du fait de leurs faibles vitesses de groupe. Cependant, leur impact sur la conduction thermique n'est pas à négliger puisqu'ils peuvent interagir avec les phonons acoustiques, ces derniers constituant les caloporteurs principaux.

Dans un solide, l'ensemble des vibrations s'interprète comme un nuage de quasi-particules pouvant entrer en collision. Il existe de ce fait une durée τ séparant deux chocs successifs (ou temps de relaxation) définie telle que :

$$\tau = \frac{l}{v_m} \quad (\text{I-19})$$

où l est le libre parcours moyen et v_m la vitesse des phonons. En conséquence, en considérant un volume donné et en évaluant le flux de phonons mis en interaction sous l'effet d'un gradient de température, il est possible de calculer simplement la composante réseau ² :

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

C_v étant la chaleur spécifique à volume constant. Par approximation aux grandes longueurs d'onde, v_m et *a fortiori* τ deviennent indépendants de la pulsation de phonons ω , ramenant v_m à une valeur comparable à la vitesse du son mesurable grâce aux ondes acoustiques. Le libre parcours moyen reste quant à lui un paramètre difficile à déterminer pour un solide puisqu'il est intimement lié à la dynamique du réseau (potentiel interatomique, anharmonicité, défauts, longueurs d'onde et types de phonon). Il est généralement estimé de l'ordre d'une distance interatomique.

L'expression A.I-5 est une façon simple de décrire la conductivité thermique. Si elle permet de mettre en évidence les grandeurs principales permettant d'étudier ses variations, l'approximation de Debye est habituellement utilisée pour la modéliser³⁻⁷ :

$$\kappa_r = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{\tau^{-1} (e^x - 1)^2} dx \quad (\text{I-21})$$

où $x = \hbar\omega/k_B T$ est un paramètre sans dimension, \hbar est la constante de Planck réduite et θ_D la température de Debye. θ_D est aux phonons ce que représente le niveau de Fermi E_F pour les électrons.

Il est possible de décrire le temps de relaxation des phonons d'une façon plus complète afin de mettre en évidence les différents processus en jeu dans leur diffusion. Le libre parcours moyen des phonons est en effet limité par divers types d'interaction successifs transcrits par les termes de l'équation suivante :

$$\tau^{-1} = \frac{v}{L} + A\omega^4 + B\omega^2 T e^{-\theta_D/3T} + \frac{C\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \quad (\text{I-22})$$

où L représente la taille moyenne des grains du matériau, A , B et C sont des coefficients ajustables et ω_0 est la fréquence de résonance.

Le premier terme est relatif aux défauts planaires. Ces derniers se manifestent par des discontinuités de surface telles que les parois de dislocations, les joints de grains, les fractures ou encore les limites de l'échantillon. Les ondes y sont réfléchies ou réfractées du fait du changement d'impédance acoustique. Il a été démontré que seuls les modes acoustiques de grandes longueurs d'onde sont activés à très basse température ($T < 20K$), il n'y a donc pas d'interaction possible avec les défauts ponctuels dans cette gamme thermique. Pour $T < 50K$, la valeur de la taille de grains L est généralement utilisée pour définir le libre parcours moyen des phonons l . Le deuxième terme est en rapport direct avec les défauts ponctuels typiquement associés aux atomes substitués (défauts de charge électrique, contrastes de masse, différences de force interatomique). Les perturbations engendrées dans la propagation des phonons sont décrites par la théorie de Rayleigh où la dépendance du temps de relaxation est prédite en $1/\omega^4$. Ce sont ici les modes acoustiques de courtes longueurs d'onde qui interviennent ($T > 20K$). A l'échelle du matériau et à très basses températures, la diffusion des phonons par les deux types de défaut que nous venons de citer, est prépondérante. Cependant, étant tout deux activés dans la même gamme de température, ils entrent évidemment en compétition. Ce phénomène se discernera sous la forme d'un pic de

conductivité thermique due à l'influence majoritaire des défauts cristallins sur les défauts planaires. Avec l'augmentation de température, κ diminue ensuite fortement puisqu'un autre type d'interaction prend le relais et devient prédominant à partir de $50-70K$, ceux sont les interactions phonons-phonons (processus Umklapp et Normaux). Ces processus complexes (annihilations et créations de phonons) décrivent d'une manière statistique comment la propagation d'un mode (ω_1, \vec{q}_1) influence la propagation d'un second mode (ω_2, \vec{q}_2) par modification de sa fréquence. D'autre part, ils apportent une explication à de nombreux phénomènes physiques tels que l'expansion thermique ou encore le fait que la conductivité thermique ait une valeur finie. En effet, contrairement aux processus Normaux qui conservent la quantité de mouvement et redistribuent l'énergie aux différents modes de phonon, les processus Umklapp (de l'allemand : retournement) sont non-conservatifs (Figure 1) et s'opposent aux flux de phonons. Ils tendent à restaurer la distribution de l'équilibre thermique du système en engendrant une résistance au transfert de chaleur d'où une valeur finie de κ .

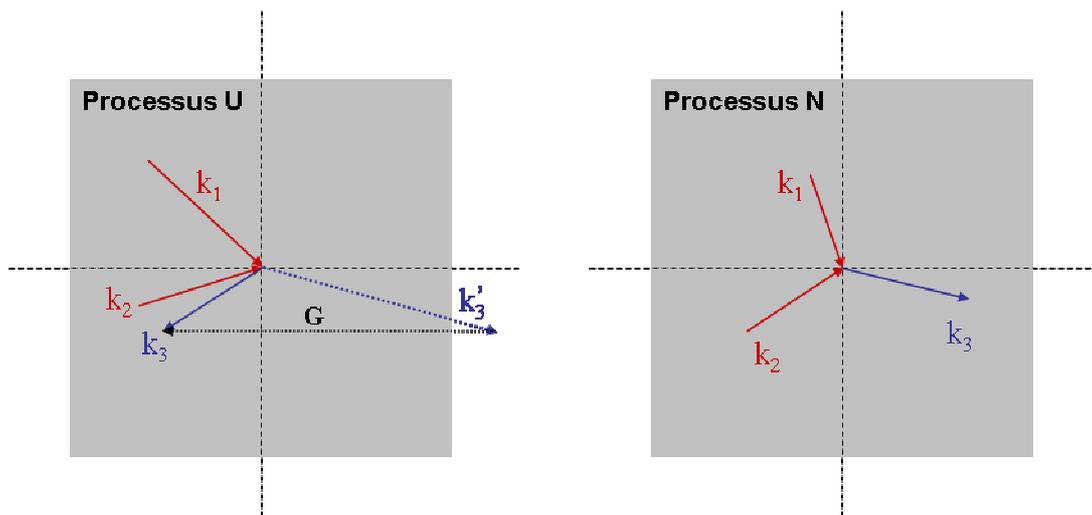


Figure 1. : Représentation à deux dimensions des processus Umklapp et Normaux. Les processus U s'opèrent à des températures suffisamment élevées pour qu'au moins un des modules k_1 ou k_2 soit suffisamment important devant celui du vecteur du réseau réciproque G . k_3' peut ainsi sortir de la 1^{ère} zone de Brillouin (gris). Par raison de symétrie, puisque k_3' appartient à la 1^{ère} zone de Brillouin, le vecteur G intervient pour le retourner et le faire correspondre à k_3 .

Ces phénomènes sont liés à l'anharmonicité des potentiels d'interaction entre les atomes c'est-à-dire aux caractères plus ou moins ioniques ou covalents des liaisons. Ainsi, le troisième terme de la formule A.I-7 représente les processus Umklapp dans les semi-conducteurs ⁵ dont la dépendance en température suit une loi en $e^{-\theta_D/3T}$.⁸ Enfin, le dernier

terme modélise la diffusion résonante résultant de l'interaction entre les modes Normaux et les modes localisés générés par les atomes remplissant les cages de la structure. Ces éléments vibrant sont assimilés à des oscillateurs de type Einstein. Le mécanisme les décrivant a été initialement introduit par Pohl ⁹ pour retracer les propriétés thermiques de cristaux de KCl contenant du KNO₂ en faibles concentrations, puis il fut intégré avec succès à la simulation du comportement thermique de clathrates ¹⁰ et de skutterudites. ¹¹

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Peierls, R. E. *Ann. Phys. (Leipzig)* (1929), 5, 1055.
- [2] Bruesch, P. Phenomena Related to Phonons. In *Phonons: Theory and Experiments III*; Springer-Verlag: Berlin, (1986); Vol, 66.
- [3] Callaway, J. *Physical Review* (1959), 113, 1046.
- [4] Callaway, J.; Von Baeyer, H. C. *Physical Review* (1960), 120, 1149.
- [5] Glassbrenner, C. J.; Slack, G. A. *Physical Review* (1964), 134, A1058.
- [6] Slack, G. A.; Galginaitis, S. *Physical Review* (1964), 133, A253.
- [7] Puyet, M.; Candolfi, C.; Chaput, L.; Da Ros, V.; Dauscher, A.; Lenoir, B.; Hejtmanek, J. *Journal of Physics Condensed Matter* (2006), 18, 11301.
- [8] Eucken, A. *Ann. Phys. (Leipzig)* (1911), 34, 185.
- [9] Pohl, R. O. *Physical Review Letters* (1962), 8, 481.
- [10] Cohn, J. L.; Nolas, G. S.; Fessatidis, V.; Metcalf, T. H.; Slack, G. A. *Physical Review Letters* (1999), 82, 779.
- [11] Yang, J.; Morelli, D. T.; Meisner, G. P.; Chen, W.; Dyck, J. S.; Uher, C. *Physical Review B* (2003), 67, 165207.

ANNEXE II : Etude des paramètres expérimentaux pour la fracturation laser du ZnO

Pour déterminer les nouvelles conditions de fracturation laser, nous avons procédé de la même manière que pour PbTe avec la réalisation d'une série de tests couplés aux analyses de diffraction X et aux observations MET.

Les expériences ont été menées dans des conditions identiques : ~ 10 mg de poudre micrométrique de ZnO commerciale (Alfa Aesar Puratronic 99,999 %) ont été placés dans un tube à essais et 6,2 mL d'eau distillée ont été ajoutés. Le faisceau laser a été focalisé à 1 cm du fond du tube.

Les paramètres expérimentaux suivants ont été étudiés :

- Energies (100, 200, 300, 400 mJ)
- Durées (1, 5, 10 min)
- Longueurs d'onde (1064, 266, 355, 532 nm)

Dans chaque cas la distribution en taille des particules a été estimée à partir du diamètre moyen de plus de 1000 particules. Les lames ont été préparées en déposant une goutte de solution préalablement décantée (20 min de repos).

Les résultats de dispersion présentés ci-après sont les plus probants parmi les diverses conditions expérimentales testées. Contrairement au PbTe où la longueur d'onde fondamentale (IR - 1064 nm) était appropriée, dans le cas de cet oxyde le troisième harmonique du laser Nd-YAG était le plus adapté (UV - 355 nm). L'utilisation de cette longueur d'onde impose un réglage bien plus contraignant en raison des fluctuations énergétiques engendrées par la température et l'orientation des cristaux servant à générer ce type d'UV. De ce fait, il est nécessaire de préchauffer les cristaux pendant au moins 30 min avant utilisation, de vérifier régulièrement les conditions au cours de la journée et d'effectuer un réglage journalier avant chaque synthèse.

Les distributions en taille présentées à la figure 1 concernent deux traitements à 200 mJ réalisés pour des durées de 10 min (A1) et 15 min (A2). Dans les deux cas la distribution est relativement étroite avec peu voire pas de particules de diamètre supérieur à 14 nm. Pour la solution A1, plus de 75 % des nanoparticules sont prises entre 2 et 5 nm de diamètre. Pour A2, la distribution est sensiblement plus étalée vers les plus gros diamètres, néanmoins, environ 60 % des particules synthétisées restent inférieures à 6 nm, ce qui est tout à fait raisonnable

compte tenu de ces tailles extrêmement faibles. Un traitement de 15 *min* semble donc favoriser la formation de particules de plus gros diamètre, probablement en raison de la dissipation de l'énergie dans le milieu qui, comme nous l'avons supposé pour PbTe, entraîne la fusion des particules agglomérées et augmente la taille des cristallites. Ces particules sont de plus très bien cristallisées comme le prouve la figure 2 où le cliché de diffraction électronique réalisée sur l'échantillon A1 montre des anneaux concentriques pouvant être indexés à partir de la structure hexagonale du ZnO (groupe d'espace $P6_3mc$).

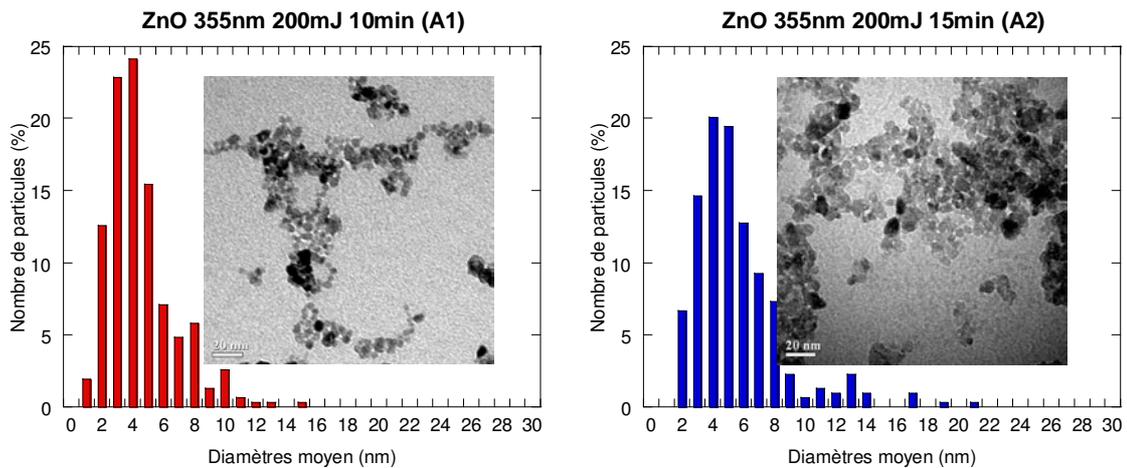


Figure 1 : Distributions en taille de particules obtenues pour des traitements à 355 nm après (a) 10 min à 200 mJ et (b) 15 min à 200 mJ

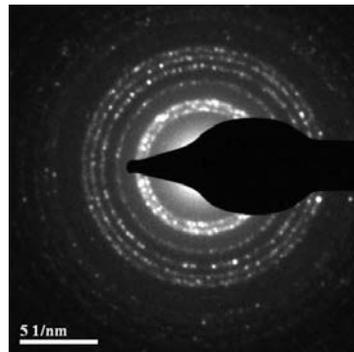


Figure 2 : Cliché de diffraction électronique (SEAD) des nanoparticules de ZnO obtenues après 15 min de traitement à 355 nm à 200 mJ. Les anneaux sont caractéristiques de polycristaux très bien cristallisés

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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Claude GODART, Directeur de Recherche, ICMPE, CNRS, Thiais

Monsieur Emmanuel GUILMEAU, Chargé de Recherche, CRISMAT, ENSICAEN, Caen

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

Madame Caroline CHUBILLEAU

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

"Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matériaux skutterudites"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

en **"Sciences des Matériaux "** Spécialité : **« Science et Ingénierie des Matériaux et
Métallurgie »**

Fait à Vandoeuvre, le 20 octobre 2010

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



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

Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matériaux skutterudites

Résumé

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une étude sur les matériaux massifs thermoélectriques nanostructurés, composés dont les propriétés peuvent potentiellement être améliorées grâce aux nombreuses interfaces. Il concerne la réalisation et la caractérisation de composites à matrices skutterudites (CoSb_3 ou $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) contenant différents taux d'inclusions nanométriques de PbTe ou de ZnO. Des techniques de métallurgie des poudres et de fracturation laser en milieu liquide ont été conjuguées à divers moyens de caractérisation (RX, MEB, MET) pour mettre au point le protocole d'élaboration des matériaux. L'observation des microstructures des composites a révélé que l'étape de dispersion des particules dans le matériau est la plus délicate de la préparation. Celles-ci forment des amas localisés aux joints de grains. La porosité est également relativement importante lorsque le taux d'inclusions est élevé en particulier avec ZnO. Les propriétés électriques (pouvoir thermoélectrique, résistivité électrique, effet Hall) et thermiques (conductivité thermique) ont été mesurées sur une large gamme de température (2-800 K) puis corrélées aux microstructures. L'analyse des résultats a permis de montrer que le PbTe tend à dégrader les propriétés électriques des deux matrices du fait notamment d'une réaction des nanoparticules avec les skutterudites. Par contre, l'ajout de ZnO semble plus prometteur même s'il est difficile de conclure définitivement quant à son rôle réel compte tenu de la complexité des microstructures (défauts, pores, joints de grains). Un modèle théorique développé afin de mieux comprendre l'impact des tailles de particules sur les propriétés thermiques a mis en évidence qu'il est plus intéressant de travailler avec des skutterudites partiellement remplies plutôt qu'avec CoSb_3 puisque les inclusions affectent majoritairement les phonons les moins énergétiques. Les tendances qui se dégagent de cette étude vont plutôt dans le sens d'une détérioration des propriétés avec ce type de nanostructuration lorsque les taux de nanoparticules excèdent quelques pourcents mais l'utilisation de quantités plus faibles et une porosité mieux maîtrisée pourrait avoir un effet positif.

Mots-clés : Thermoélectricité, skutterudites nanostructurées, nano-inclusions, propriétés de transport

Influence of PbTe or ZnO inclusions on the thermoelectric properties of skutterudites materials

Abstract

This work was carried out as part of a study on nanostructured bulk thermoelectric materials, compounds whose properties can potentially be improved with many interfaces. It is related to the synthesis and characterization of skutterudites (CoSb_3 or $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) containing nano-inclusions of PbTe or ZnO. Techniques of powder metallurgy and laser fragmentation in liquid medium were combined to X-rays diffraction analyses, SEM and TEM observations to develop the experimental procedure for the preparation of materials. The microstructures of the composites show that the dispersion step is the most difficult part of the preparation as it leads to agglomerates located at the grain boundaries. The porosity is also relatively large when the quantity of inclusions is high especially with ZnO. The electrical and thermal properties (thermoelectric power, electrical resistivity, Hall effect, thermal conductivity) have been measured over a wide temperature range (2-800 K) and correlated with the microstructures. The results analysis showed that PbTe tends to degrade the electrical properties of the two matrixes because of a reaction between the nanoparticles and the skutterudites. Contrarily, the addition of ZnO seems more promising although it is difficult to conclude definitively on its effectiveness given the complexity of the microstructures (defects, pores, grain boundaries). A theoretical model developed to better understand the impact of the particle sizes on the thermal properties showed that it is more interesting to work with partially filled skutterudites instead of pure CoSb_3 since the inclusions mostly affect the scattering of long wavelength phonons. The trends that emerge from this study are rather in the sense of a deterioration of the thermoelectric properties with this type of nanostructure when the quantities of nanoparticles exceed a few percentage. The use of smaller quantities and a better controlled porosity should be considered.

Keywords: Thermoelectricity, nanostructured skutterudites, nano-inclusions, transport properties

INSTITUT JEAN LAMOUR (UMR CNRS - NANCY UNIVERSITE - UPVM 7198)
Département de Chimie et Physique des Surfaces et des Solides
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy
Parc de Saurupt
54042 NANCY Cedex, France