



Thèse de Doctorat en Matériaux

Option :

Sciences des Matériaux

Présentée par :

BOUHAFS Choayb

Intitulée :

**Optimisation des Paramètres du Mécano Synthèse et
Etude des Propriétés Thermoélectriques de
 $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ Avec
 $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$**

Soutenue devant le jury composé de :

Hellal Fatah	Professeur à l'ENP	Président
Chitroub Mohamed	Professeur à l'ENP	Rapporteur
Kasser Abdelmadjid	Maitre de Conférences à l'ENP	Examineur
Oldache Mustapha	Maitre de Conférences à l'ENS Kouba	Examineur
Djamel Ouadjaout	Directeur de Recherche au CRTSE	Examineur



Thèse de Doctorat en Matériaux

Option :

Sciences des Matériaux

Présentée par :

BOUHAFS Choayb

Intitulée :

**Optimisation des Paramètres du Mécano Synthèse et
Etude des Propriétés Thermoélectriques de
 $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ Avec
 $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$**

Soutenue devant le jury composé de :

Hellal Fatah	Professeur à l'ENP	Président
Chitroub Mohamed	Professeur à l'ENP	Rapporteur
Kasser Abdelmadjid	Maitre de Conférences à l'ENP	Examineur
Oldache Mustapha	Maitre de Conférences à l'ENS Kouba	Examineur
Djamel Ouadjaout	Directeur de Recherche au CRTSE	Examineur

AVANT-PROPOS

L'ensemble des travaux expérimentaux présentés dans cette thèse ont été effectués au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux (LSGM) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, au laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy dans l'équipe de la thermoélectricité sous la responsabilité de Monsieur le Professeur Emérite **Hubert Scherrer** que je tiens à le remercier vivement pour son aide précieuse, notamment en ce qui concerne les mesures de caractérisation thermoélectrique en fonction de la température.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **Mohamed Chitroub**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant de diriger ce travail. Son disponibilité et ses encouragements durant m'ont été d'un grand apport pour l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Fatah Hellal**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Que Monsieur **Kasser Abdelmajid**, Maître de Conférences A à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner.

Que Monsieur **Mustapha Oldache**, Maître de Conférences A à l'Ecole Nationale Supérieure de Kouba, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner.

Que Monsieur **Djamel Ouadjaout**, Directeur de Recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je souhaite aussi remercier tous les enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, et en particulier, mes professeurs de métallurgie qui m'ont encadré auparavant et tous mes enseignants pour les connaissances qu'ils m'ont transmises, leur disponibilité et leurs efforts.

Que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Que tous mes amis et collègues trouvent ici le témoignage de mon amitié et de ma reconnaissance.

Enfin, je ne pourrais terminer cet avant-propos sans remercier toute ma famille pour son soutien pendant toutes mes études et particulièrement ma mère.

ملخص

في السنوات الأخيرة ، ركزت الكثير من الأبحاث على مصادر الطاقة المتجددة. من بين مجموعة متنوعة من مصادر الطاقة المتجددة ، والطاقة الكهروحرارية ، والتي يتم إنشاؤها بواسطة المواد الكهروحرارية. الطاقة الكهروحرارية هي واحدة من أكثر المصادر الواعدة للطاقة المتجددة. والتي تعتمد على تحويل الطاقة الضائعة إلى طاقة مفيدة. الهدف من هذا العمل هو تحسين الخصائص الكهروحرارية للثنائي Skutterudite CoSb_3 . أولاً ، لقد حددنا المعلمات الآلية المثلى للثنائي Skutterudite CoSb_3 ، تم قمنا ب التوصيف المجهرى لعيناتنا عن طريق المجهر الإلكتروني و الأشعة السينية، وتم إجراء التوصيف الكهربى والحرارى من خلال قياسات التوصيل الحرارى و الكهربائى و معامل Seebeck S.

وقد تم الحصول على الحد الأقصى لقيمة معامل الجدارة ZT 1.096 للمركب $\text{Co}_{3.5}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_{0.5}\text{Se}_{0.2}$ عند درجة حرارة 873 K.

الكلمات المفتاحية : المواد الكهروحرارية، Skutterudite، CoSb_3 ، أنصاف النواقل.

Abstract

In recent years, much research has focused on renewable energy sources. Among the variety of renewable energy sources, thermoelectric energy, which is generated by thermoelectric materials. Thermoelectric is one of the most promising sources of renewable energy. It is based on the conversion of fossil energy into a useful energy. The objective of this work is to improve the thermoelectric properties of the CoSb_3 binary skutterudite. First, we determined the optimal mechanical alloying parameters of the CoSb_3 binary skutterudite, then we added Pd and Se in small fractions to the CoSb_3 binary skutterudite. The microstructural characterization of our samples was performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Thermoelectric characterization as a function of temperature was done through measurements of electrical and thermal conductivity and Seebeck coefficient. The maximum value of the dimensionless merit factor ZT is obtained for the skutterudite $\text{Co}_{3.5}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_{0.5}\text{Se}_{0.2}$ at the measurement temperature equal to 873 K and is about of 1.096.

Keywords: thermoelectric materials, skutterudite, CoSb_3 , semiconductor

Résumé

Au cours des dernières années, de nombreuses recherches se sont axées sur les sources d'énergie renouvelables. Parmi la variété des sources d'énergie renouvelable, il existe l'énergie thermoélectrique, qui est générée par des matériaux thermoélectriques. La thermoélectricité est l'une des sources d'énergie renouvelable les plus prometteuses. Elle est basée sur la conversion de l'énergie fossile en une énergie utile. L'objectif de ce travail est d'améliorer les propriétés thermoélectriques de la skutterudite binaire CoSb_3 . Tout d'abord, nous avons déterminé les paramètres optimaux du mécano synthèse de la skutterudite binaire CoSb_3 , puis nous avons ajouté de Pd et de Se en petites fractions à la skutterudite binaire CoSb_3 . La caractérisation microstructurale de nos échantillons a été réalisée par la microscopie électronique à balayage et par diffraction aux rayons X, tandis que la caractérisation thermoélectrique en fonction de la température a été faite par l'intermédiaire des mesures de conductivité électrique σ et thermique λ et du coefficient de Seebeck S. La valeur maximale du facteur de mérite adimensionnel ZT a été obtenue pour la skutterudite $\text{Co}_{3.5}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_{0.5}\text{Se}_{0.2}$ à la température de mesure de 873 K et elle est de l'ordre de 1,096.

Mots-clés: matériaux thermoélectriques, skutterudite, CoSb_3 , semiconducteur

Avant-propos

Résumé

Table des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale	12
1 Généralités et état de l'art de la thermoélectricité	14
1.1 Introduction	15
1.2 Les phénomènes thermoélectriques	15
1.2.1 Effet Seebeck	15
1.2.2 Effet Peltier	16
1.2.3 Effet Thomson	17
1.2.4 Effet Joule	17
1.2.5 Générateur thermoélectrique	17
1.2.6 Optimisation des matériaux thermoélectriques	19
1.2.7 propriété caractéristique d'un bon matériau thermoélectrique	22
1.3 Matériaux thermoélectriques actuels	22
1.3.1 Clathrates	23
1.3.2 La phase Zintl $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	24
1.3.3 Half-Heusler	26
1.4 Skutterudites	27
1.4.1 Les skutterudites binaires MX_3	27
1.4.1.1 Propriétés magnétiques des skutterudites binaires	31
1.4.1.2 Propriétés électriques des skutterudites binaires	33

1.4.1.3	Propriétés thermiques des skutterudites binaires	34
1.4.1.4	Voies possibles de diminution de la conductivité thermique . . .	35
1.4.1.5	Réduction de la taille des grains	35
1.4.1.6	Formation des solutions solides	36
1.4.1.7	Composés à valence mixte	36
1.4.2	Les skutterudites remplies RyM_4X_{12} ($y \sim 1$)	36
1.4.3	Structure cristallographique et symétrie ponctuelle du site 2a	37
1.4.4	Propriétés magnétiques des skutterudites binaires	40
1.4.5	Propriétés de transport dans les skutterudites remplies	41
1.4.6	Les skutterudites partiellement remplies $R_y(MM')_4X_{12}$ ($y < 1$)	42
1.5	Conclusion	44
2	Techniques expérimentales	45
2.1	Introduction	46
2.2	Synthèse, mise en forme et frittage de la skutterudite $Co_{4-x}Sb_{11.8}Pd_xSe_{0.2}$	46
2.3	Caractérisation thermoélectrique de la skutterudite $Co_{4-x}Sb_{11.8}Pd_xSe_{0.2}$	48
2.4	Mesure du coefficient de Seebeck et de la résistivité électrique	49
2.4.1	Principe de mesure de la résistivité électrique	49
2.4.2	Principe de la mesure du coefficient de Seebeck	50
2.4.3	Mesure de la résistivité électrique et du coefficient de Seebeck avec le système ZEM-3	51
2.5	Mesure de l'effet Hall	54
2.6	Mesure de la conductivité thermique	56
2.7	Mesure de la diffusivité thermique	56
2.8	Mesure de la capacité calorifique	59
2.9	Conclusion	62
3	Etude structurale, microstructurale et propriétés thermoélectriques	63
3.1	Introduction	64
3.2	Optimisation des paramètres de synthèse de la skutterudite binaire $CoSb_3$	64
3.3	Temps de broyage	64
3.3.1	Effet du temps de broyage sur la valeur de la résistivité électrique	65
3.3.2	Effet du temps de broyage sur la valeur du coefficient de Seebeck	66
3.3.3	Effet du temps de broyage sur la valeur de la conductivité thermique	68
3.3.4	Effet du temps de broyage sur la valeur du facteur de puissance	69
3.3.5	Effet du temps de broyage sur la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT	70

3.4	Température de pressage à chaud	70
3.4.1	Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur de la résistivité électrique	73
3.4.2	Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur du coefficient de Seebeck	75
3.4.3	Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur de la conductivité thermique totale	76
3.4.4	Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur du facteur de puissance	78
3.4.5	Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT	79
3.5	Etude des skutterudites remplies $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$	79
3.5.1	Caractérisation chimique et structurale $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$	80
3.5.2	Caractérisation thermoélectrique de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$	81
3.5.3	Evolution de la résistivité électrique de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température	81
3.5.4	Mesure du taux de porteurs des échantillons par effet Hall	82
3.5.5	Evolution du coefficient de Seebeck de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température	82
3.5.6	Evolution du facteur de puissance de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température	83
3.5.7	Evolution de la conductivité thermique totale de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température	84
3.5.8	Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température	85
3.6	Conclusion	86
	Conclusion générale	88
	Bibliographie	90

TABLE DES FIGURES

1.1	Représentation schématique de l'effet Seebeck par un thermocouple placé dans un gradient de température générant une différence de potentiel.	16
1.2	Représentation schématique de l'effet Peltier par un thermocouple traversé par un courant I absorbant et rejetant un flux de chaleur q	16
1.3	Schéma d'un module thermoélectrique	18
1.4	Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante.	19
1.5	Structure de clathrates de type I (a) et II (b) mettant en valeurs les deux sites possibles des atomes "invités". Les atomes du réseau sont représentés en bleu. Les cages de la structure sont occupées par des atomes rouges centrés tétrakai-decaédres soit par des atomes violets au sein de dodécaédres [36].	24
1.6	Structure cristalline d' $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Les sphères rouge, bleue et verte représentent respectivement l'Yb, Sb et Mn.	25
1.7	Structure cristalline Half-Heusler (HH).	26
1.8	Structure cristalline du composé TiNiSn [31, 31]. Les vides sont représentés en jaune, le Ni en bleu, le Sn en vert et le Ti en violet.	27
1.9	Maille cubique centrée de la structure skutterudite. Le métal de transition est représenté en gris sombre et le pnictogène en gris clair.	28
1.10	Maille de la structure skutterudite. a) l'origine est prise en plaçant un atome M (site 8c) à l'origine de la maille. Les anneaux rectangulaires de pnictogènes apparaissent en gris. b) l'origine est prise en position 2a de la structure cristallographique. Les octaèdres de coordination du métal de transition sont représentés en gris sombre, et les atomes de pnictogène en gris clair	29
1.11	Structure perovskite (la maille élémentaire ne contient qu'un seul octaèdre ReO_6)	30

1.12	Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Ofstedal et à la symétrie octaédrique. Les paramètres structuraux sont tirés de [28] pour MSb_3 et MAs_3 et de [30] pour MP_3	30
1.13	Coordination des atomes de types M (noir, gauche) et X (gris clair, droite).	32
1.14	: Eclatement des niveaux d du métal de transition dans le champ octaédrique des ligands pnictogènes	33
1.15	Maille de la structure skutterudite remplie. La terre-rare est représentée en noir, le métal de transition en gris foncé et le pnictogène en gris clair.	37
1.16	Premières couches de coordination de l'atome de terre-rare en site 2a. a) icosaèdre de pnictogènes. b) cube de métaux de transition. c) cube de terres-rares.	38
1.17	Evolution des volumes de maille élémentaire avec la nature de l'atome dans le site 2a dans les skutterudites remplies [80]. Les points en triangles correspondent aux échantillons synthétisés sous haute pression.	40
2.1	Diagramme de phase du binaire Co-Sb.	46
2.2	Configuration schématique de mesure de la résistivité électrique.	49
2.3	Configuration schématique du principe de mesure du coefficient de Seebeck.	50
2.4	Résistivité électrique et système de mesure Seebeck (ZEM-3).	51
2.5	Exemples de montage de pièces dans le système ZEM-3.	52
2.6	Schéma représentatif pour la mesure de l'effet Seebeck.	52
2.7	Calcul du coefficient de Seebeck.	54
2.8	Représentation schématique de la mesure de l'effet Hall.	55
2.9	Schéma de principe d'un dispositif de mesure de diffusivité thermique par la méthode "laser flash".	57
2.10	Appareil à flash laser LFA 1000.	57
2.11	Montée en température en fonction de temps.	59
2.12	Courbe expérimentale du signal IR par rapport au temps pour chaque tir laser.	60
2.13	Équipement DSC 200 F3 de NETZSCH.	61
2.14	Schéma de principe de la mesure de chaleur spécifique par DSC.	62
3.1	Microstructures de échantillons de $CoSb_3$ pressés à chaud ($T = 600\text{ °C}$ et $P = 80\text{ MPa}$), le temps de broyage du mélange stœchiométrique de Co et Sb égal à : (a) 5 heures, (b) 10 heures, (c) 15 heures et (d) 20 heures.	65
3.2	Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de mesure et du temps de broyage de skutterudite binaire $CoSb_3$ pressé à chaud.	66
3.3	Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température et du temps de broyage de skutterudite binaire $CoSb_3$ pressé à chaud.	67
3.4	Variation de la conductivité thermique totale λ en fonction de la température et du temps de broyage de notre skutterudite binaire $CoSb_3$ pressé à chaud.	68

3.5	Variation de la conductivité thermique de réseau λ_L en fonction de la température et du temps de broyage de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud.	69
3.6	Variation du facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction de la température et du temps de broyage de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud.	69
3.7	Variation du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la température et du temps de broyage de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud. . .	70
3.8	Diffractogrammes aux Rayons X de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud (P = 80 MPa, temps de broyage du mélange stœchiométrique de Co et Sb est égale à 20 heures), la température de pressage est égale à : (a) -400°C , (b) -450°C , (c) -500°C et (d) -550°C	71
3.9	Microstructure d'échantillons massif de CoSb_3 broyée pendant 20 heures, pressés à chaud à la pression de 80 MPa et la température de pressage à chaud égale à (a) - 400°C , (b) - 450°C , (c) - 500°C et (d) - 550°C	73
3.10	Microanalyse EDS sur la microstructure de l'échantillon massif de CoSb_3 broyée pendant 20 heures, pressés à chaud à la pression de 80 MPa et la température de pressage à chaud égale à 450°C	74
3.11	Variation de la résistivité électrique ρ en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.	75
3.12	Variation du coefficient de Seebeck S en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.	76
3.13	Variation de la conductivité thermique totale λ en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.	77
3.14	Variation de la conductivité thermique du réseau λ_L en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.	78
3.15	Variation du facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.	78

3.16	Variation du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.	79
3.17	Microstructures de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) -0,2, (b) -0,3, (c) -0,4 et (d) -0,5.	80
3.18	Diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons X (DRX) de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) -0,2, (b) -0,3, (c) -0,4 et (d) -0,5.	81
3.19	Variation de la résistivité électrique ρ en fonction de la température de mesure de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) -0,2, (b) -0,3, (c) -0,4 et (d) -0,5.	82
3.20	Variation du coefficient de Seebeck Se en fonction de la température de mesure de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) -0,2, (b) -0,3, (c) -0,4 et (d) -0,5.	83
3.21	Variation du facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction de la température de mesure de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) -0,2, (b) -0,3, (c) -0,4 et (d) -0,5.	84
3.22	Variation de la conductivité thermique totale λ en fonction de la température de mesure de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) -0,2, (b) -0,3, (c) -0,4 et (d) -0,5.	85
3.23	Variation du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la température de mesure de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) -0,2, (b) -0,3, (c) -0,4 et (d) -0,5.	86

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Propriétés cristallographiques de CoSb_3 .	31
1.2	Paramètres de maille et principales distances interatomiques pour les skutterudites binaires MX_3 [28, 30, 31].	31
1.3	Mobilité électronique μ , concentration de porteurs n , résistivité électrique ρ et pouvoir thermoélectrique S des skutterudites binaires CoSb_3 [39,44], RhSb_3 [40, 45-47], IrSb_3 [47,50], CoAs_3 [51, 52], RhAs_3 [47, 51, 53], CoP_3 [42, 54, 55] et RhP_3 [42] à 300K	33
1.4	Conductivité thermique ($\text{mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à température ambiante de quelques skutterudites binaires MX_3 .	34
1.5	Taille de la cage en position cristallographique 2a dans les skutterudites binaires [31].	38
1.6	Distance entre le cérium dans le site 2a et ses plus proches voisins dans $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$.	38
1.7	Taux d'occupation du site 2a pour les différentes atomes terres-rares dans un environnement " $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ " [74-79].	39
1.8	Propriétés de transport à température ambiante et ZT maximal pour CoSb_3 [39-44] et pour quelques skutterudites remplies $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$ avec $\text{R} = \text{Ce}$ [42, 73, 85], Eu [88, 89] et Yb [88, 90].	42
1.9	Propriétés de transports de quelques skutterudites partiellement remplies à la température correspondant au maximum de ZT.	43
3.1	évolution en fonction du taux de dopage de la concentration (n) et de la mobilité de Hall (μ) des porteurs de charge à température ambiante.	82

Depuis 1990, le besoin énergétique augmente de façon spectaculaire à mesure que les réserves de combustibles fossiles diminuent et qu'une série des problèmes environnementaux tels que l'appauvrissement de la couche d'ozone, les émissions de gaz à effet de serre ont suscité de vastes préoccupations sociétales. Ceux-ci ont conduit à un regain d'intérêt pour la science et la technologie afin de fournir un approvisionnement durable en énergie propre. Les phénomènes thermoélectriques, qui impliquent la conversion entre l'énergie thermique et électrique, sont considérés comme ayant le potentiel pour relever le futur défi énergétique. Les dispositifs thermoélectriques sont extrêmement simples, ne comportent aucune pièce mobile et n'utilisent aucun gaz à effet de serre. Le problème majeur avec les appareils thermoélectriques est leur fiabilité et leur rendement. Le rendement des dispositifs thermoélectriques est fondamentalement limité par les propriétés électriques et thermiques du matériau. Ce rendement est caractérisé par le produit du facteur de mérite Z avec la température d'utilisation T . Jusqu'à présent, les meilleurs matériaux thermoélectriques disponibles dans le marché ont un ZT autour de 1. Ceci est acceptable dans certaines applications, mais pour être économiquement performant avec le réfrigérateur de cuisine, ils doivent avoir un $ZT \approx 3$ à la température ambiante [1]. Les phénomènes thermoélectriques ont été observés pour la première fois par Thomas Seebeck en 1821 [2]. Au cours des trois décennies suivantes, de 1821 à 1851, la thermoélectricité a été étudiée macroscopiquement et ses applications à la production d'énergie ont permis de connaître le phénomène de réfrigération. Au cours des 80 années suivantes, la contribution du rendement des matériaux thermoélectrique a été prouvée par Altenkirch en 1911, A partir de l'année 1930, le domaine de la thermoélectronique a progressé rapidement, ce qui a conduit à la compréhension microscopique et au développement de la thermoélectricité [3]. Pendant les années 1960 à 1990, la thermoélectricité s'est développée lentement et a reçu peu d'attention à travers le monde. Au début des années 1990, des opportunités de recherche ont fait progresser les rendements des matériaux thermoélectriques au point qu'ils pourraient être plus compétitifs dans les applications de production d'électricité et de réfrigération [4]. Actuellement, deux approches de recherche sont utilisées pour développer la prochaine gé-

nération de matériaux thermoélectriques. La première consiste à développer des matériaux thermoélectriques massifs. Par contre, la seconde consiste à assembler des matériaux thermoélectriques de faible dimension. Les nouveaux matériaux massifs développés récemment sont basés sur le principe PGEC "Phonon-Glass Electron-Crystal", introduit pour la première fois par Slack [5]. Les matériaux PGEC doivent avoir en même temps les propriétés électroniques des semi-conducteurs monocristallins et les propriétés thermiques des matériaux amorphes. La tâche clé de l'approche PGEC est de générer des solides à très faible conductivité thermique [3]. Parmi eux, on trouve les Skutterudites, les Clathrindicates β -Zn₄Sb₃, les composés intermétalliques demi-Heusler et les Chalcogénures complexes.

Le concept thermoélectrique utilisé pour développer les rendements des systèmes assemblés à partir des matériaux thermoélectriques à faible dimension est basé sur l'utilisation de l'effet de taille pour augmenter le coefficient de Seebeck S [6, 7] et l'exploitation de la présence de nombreuses interfaces pour faire diffuser et disperser préférentiellement les phonons qui contribuent fortement à la conductivité thermique [8] super réseaux Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃ (SL) et PbTe / PbSeTe Superlattices à points quantiques (QDSL) ont été rapportés d'avoir une augmentation considérable de ZT [9, 10]. les travaux effectués dans cette thèse est divisé en deux parties. La première partie consiste à déterminer les paramètres optimaux de la mécano-synthèse de la skutterudite binaire CoSb₃. La deuxième partie est consacrée à l'amélioration des propriétés thermoélectriques de la skutterudite binaire élaborée par la mécano synthèse, en ajoutant du Paladium et du sélénium en petites fractions à la skutterudite binaire CoSb₃. cette thèse, contient après une introduction trois chapitres et une conclusion générale. Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art de la thermoélectricité. Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit la procédure expérimentale utilisée pour l'élaboration de nos échantillons et les dispositifs de mesure utilisés pour la caractérisation physique et thermoélectrique de nos échantillons à la température ambiante et en fonction de la température. Enfin, les résultats expérimentaux obtenus et notre discussion sont rassemblés dans le troisième chapitre.

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS ET ÉTAT DE L'ART DE LA THERMOÉLECTRICITÉ

« Le savant n'étudie pas la nature parce qu'elle est utile, il l'étudie parce qu'il y prend plaisir et il y prend plaisir parce qu'elle est belle. Si la nature n'était pas belle, elle ne vaudrait pas la peine d'être connue, la vie ne vaudrait pas la peine d'être vécue. »

Henri Poincaré, Science et méthode

Sommaire

1.1	Introduction	15
1.2	Les phénomènes thermoélectriques	15
1.2.1	Effet Seebeck	15
1.2.2	Effet Peltier	16
1.2.3	Effet Thomson	17
1.2.4	Effet Joule	17
1.2.5	Générateur thermoélectrique	17
1.2.6	Optimisation des matériaux thermoélectriques	19
1.2.7	propriété caractéristique d'un bon matériau thermoélectrique	22
1.3	Matériaux thermoélectriques actuels	22
1.3.1	Clathrates	23
1.3.2	La phase Zintl $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	24
1.3.3	Half-Heusler	26
1.4	Skutterudites	27
1.4.1	Les skutterudites binaires MX_3	27
1.4.2	Les skutterudites remplies $\text{R}_y\text{M}_4\text{X}_{12}$ ($y \sim 1$)	36
1.4.3	Structure cristallographique et symétrie ponctuelle du site 2a	37
1.4.4	Propriétés magnétiques des skutterudites binaires	40
1.4.5	Propriétés de transport dans les skutterudites remplies	41
1.4.6	Les skutterudites partiellement remplies $\text{R}_y(\text{MM}')_4\text{X}_{12}$ ($y < 1$)	42
1.5	Conclusion	44

1.1 Introduction

Les matériaux thermoélectriques permettent la conversion directe de la chaleur en électricité ou l'inverse. Les différentes manifestations de l'effet thermoélectrique, telles que l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, ont été découvertes au XIXe siècle. Ce chapitre donnera d'abord une introduction sur la thermoélectricité en termes d'effets thermoélectriques, le rendement de conversion d'énergie par l'effet thermoélectrique et le facteur de mérite qui permet d'estimer les performances des matériaux thermoélectriques. La deuxième section présentera l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Ensuite, la section suivante introduira les matériaux conventionnels et les nouvelles stratégies qui ont été abordées récemment. Enfin, les propriétés physicochimiques, thermoélectriques et les méthodes de synthèse des matériaux à base de Skutterudites seront revues.

1.2 Les phénomènes thermoélectriques

1.2.1 Effet Seebeck

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de nature différente et soumis à un gradient de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [11]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure 1.1). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité. L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple. C'est cet effet qui est à la base de la génération de puissance. Le coefficient Seebeck S ($\mu\text{V.K}^{-1}$) du couple AB est alors défini comme suit :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

où :

- ΔV est la différence de potentiel entre les deux métaux
- ΔT est la différence température de entre les deux jonctions.

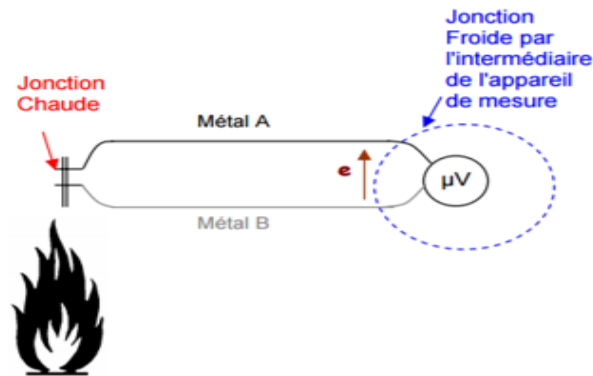


Figure 1.1: Représentation schématique de l'effet Seebeck par un thermocouple placé dans un gradient de température générant une différence de potentiel.

1.2.2 Effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique [12]. Une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique (figure 1.2). Il en résulte l'absorption de la chaleur à l'une des jonctions du thermocouple qui passe ensuite au travers du matériau A pour être finalement éjectée à l'autre jonction. Le coefficient Peltier du couple AB est défini comme :

$$\pi_{AB} = \frac{q}{I} \quad (1.2)$$

où :

- q est le flux de chaleur rejeté
- I est l'intensité de courant

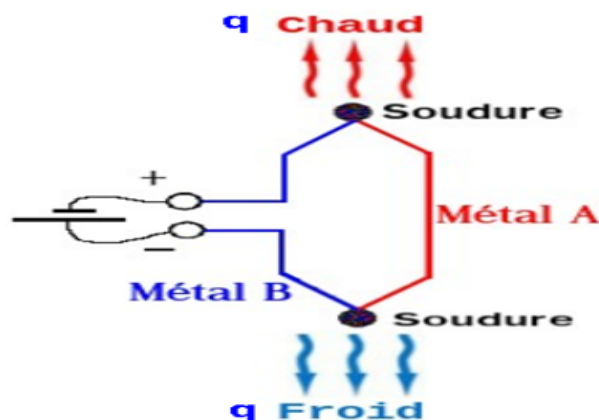


Figure 1.2: Représentation schématique de l'effet Peltier par un thermocouple traversé par un courant I absorbant et rejetant un flux de chaleur q

1.2.3 Effet Thomson

En 1851, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique, la génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets et ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction. Le phénomène de Thomson se produit en présence d'un courant électrique circulant non pas à travers une jonction de deux matériaux comme dans l'effet Peltier mais dans un conducteur électrique homogène placé entre des objets à deux températures différentes. Selon la direction du courant, une chaleur est absorbée ou dissipée par le volume du conducteur. Par exemple, si les électrons sont les porteurs de courant et se déplacent vers des températures plus élevées, afin de maintenir l'équilibre thermique, ils doivent prendre une énergie comme chaleur de l'extérieur. La situation inverse se produit dans la direction opposée du flux de courant. Le modèle quantitatif de cet effet est décrit par [13] :

$$Q_t = -\mu_t \cdot I \cdot \frac{dt}{dx} \quad (1.3)$$

où μ_t est le coefficient de Thomson.

L'influence de l'effet Thomson sur les performances des dispositifs thermoélectriques est très faible, mais elle existe et ne peut pas être négligée pour les gradients de température très élevés.

1.2.4 Effet Joule

La génération de chaleur par effet Joule est le phénomène le plus communément associé à un courant circulant dans les circuits électriques. Contrairement aux phénomènes précédemment décrits, l'effet Joule n'est pas réversible et se manifeste par une chaleur dissipée par un matériau de résistance non nulle en présence de courant électrique (4).

$$Q_j = I^2 \cdot R \quad (1.4)$$

1.2.5 Générateur thermoélectrique

Le générateur thermoélectrique TEG est un dispositif à l'état solide basé sur un module Peltier, capable de convertir la chaleur en énergie électrique. Dans le mode opposé de travail lorsqu'il est alimenté en courant continu, il est capable de pomper de la chaleur, ce qui en conséquence conduit à refroidir l'un de ses côtés et l'échauffement de l'autre, Le module Peltier se compose de N paires de thermocouples connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Ils sont pris en sandwich entre deux plaques de céramique qui conduit très bien la chaleur, mais d'autre part représentant une résistance électrique élevée (figure 1.3).

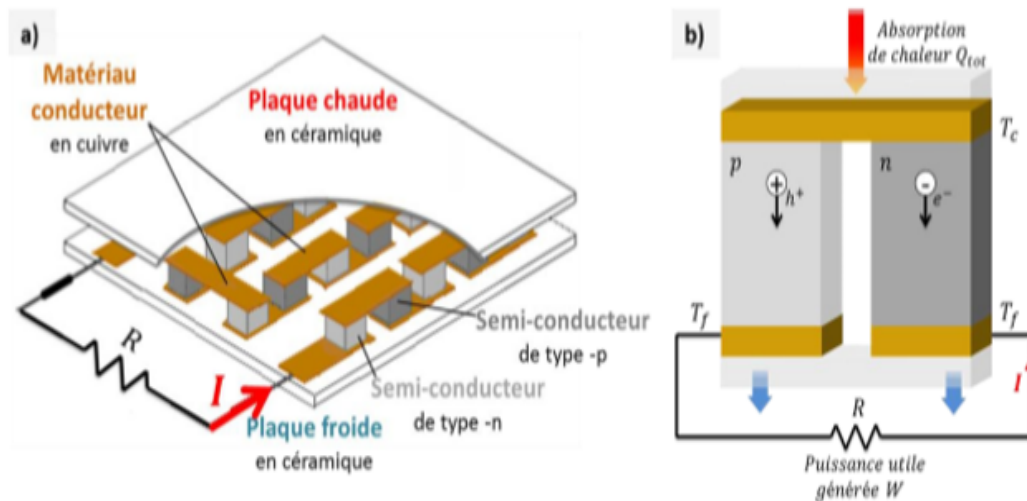


Figure 1.3: Schéma d'un module thermoélectrique

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT qui représente la mesure de son aptitude aux applications thermoélectriques. La relation qui relie ce facteur aux propriétés thermoélectriques du matériau est la suivante :

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\lambda}T \quad (1.5)$$

Les bons matériaux thermoélectriques doivent avoir un coefficient de Seebeck élevé S , une bonne conductivité électrique σ , et une faible conductivité thermique λ

Les thermoélectriques matérielles les plus couramment utilisés dans les modules sont en tellure de bismuth fortement dopé Bi_2Te_3 . Ils sont reliés par de fines bandes de cuivre en forme de méandre et recouvertes par deux plaques d'alumine Al_2O_3 .

Le fonctionnement global d'un TEG est régi par cinq phénomènes, telle que : Seebeck, Peltier, Thomson, Joule et la conduction thermique dans les matériaux. Certains d'entre eux favorisent la conversion thermoélectrique mais quelques-uns limitent les performances du TEG.

Les modules thermoélectriques présentent certains avantages en comparaison avec les autres méthodes de conversion d'énergie renouvelable. Les générateurs thermoélectriques sont des convertisseurs d'énergie immobiles. Par conséquent, ces dispositifs ne peuvent pas être modélisés par des modèles Peltier. De plus, ils sont fiables, silencieux et se caractérisent par un très longue durée de fonctionnement. De plus, ils ne sont pas chimiquement dangereux. Ils peuvent fonctionner dans des conditions de faible luminosité . Enfin, les gradients de température ont tendance à changer plus lentement que les amplitudes de vibrations atomiques qui se produisent sous forme d'impulsions . Ainsi, Les générateurs thermoélectriques peuvent fournir de l'énergie de façon continue.

1.2.6 Optimisation des matériaux thermoélectriques

Les paramètres macroscopiques à optimiser en vue d'obtenir un bon matériau thermoélectrique sont les coefficients de transport électrique et thermique du matériau. Ces paramètres sont intimement liés aux détails de la structure électronique et du spectre de phonons du matériau ainsi qu'aux interactions des porteurs de charge et des phonons.

Les trois coefficients S , $S^2\sigma$ et σ qui interviennent dans la définition du facteur de mérite adimensionnel ZT ne sont pas indépendants les uns des autres. En effet, tous dépendent de la concentration de porteurs de charge n . La figure 1.4 représente l'évolution du pouvoir thermoélectrique S , de la conductivité électrique σ et du facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction du logarithme de la concentration de porteurs de charge du système. Les meilleures valeurs du facteur de puissance sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges 10^{18} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} .

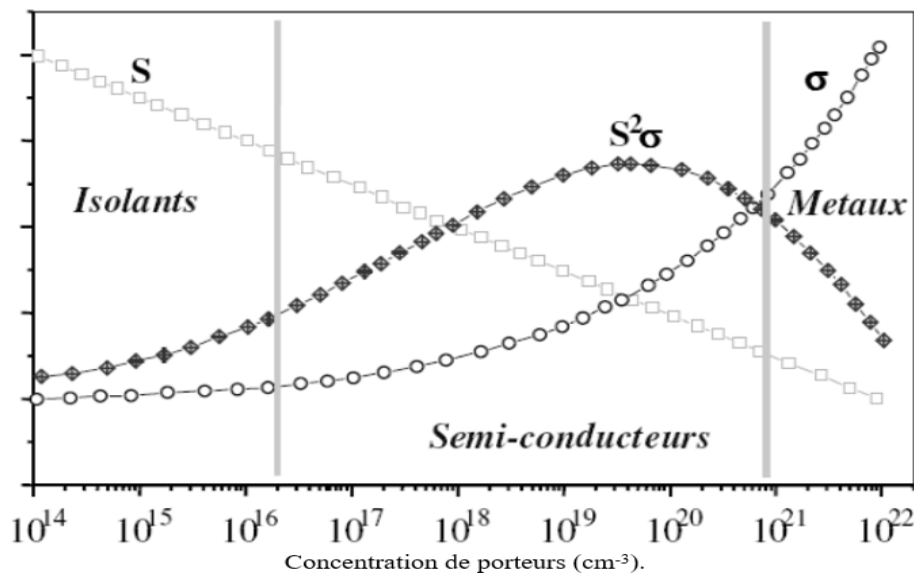


Figure 1.4: Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante.

La conductivité électrique est reliée à la concentration des porteurs de charge par la relation suivante :

$$\sigma = ne\mu \quad (1.6)$$

- e est la charge élémentaire égale à $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- μ est la mobilité des porteurs de charge.
- n est le nombre de porteurs

Dans le cas des métaux, les électrons occupent partiellement la bande de conduction et une augmentation de la température va provoquer une diminution de la conductivité électrique car les vibrations du réseau cristallin (phonons) vont s'accroître et entraîner une baisse de

la mobilité électronique. Concernant les semi-conducteurs, les électrons (semi-conducteurs type n) ou trous (semi-conducteurs type p) vont se situer respectivement près de la bande de conduction ou près de la bande de valence. Une élévation de la température va conduire à une augmentation du nombre de porteurs de charge mobiles et donc à une augmentation de la conductivité.

La conductivité thermique λ d'un matériau est dépendante de deux contributions, la chaleur pouvant être transportée par les électrons, λ_e , et par les vibrations atomiques du réseau, λ_L , les phonons :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L \quad (1.7)$$

La conductivité thermique liée aux électrons est reliée à la conductivité électrique σ par la relation de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = L_0 \sigma T \quad (1.8)$$

L_0 : nombre de Lorentz

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} V^2.K^{-2} \quad (1.9)$$

k_B : constante de Boltzman

La conductivité thermique liée à la contribution des phonons est exprimée par la relation suivante :

$$\lambda_L = \frac{1}{3} v_s C L_{ph} \quad (1.10)$$

où :

- v_s vitesse du son.
- C chaleur spécifique du réseau.
- L_{ph} libre parcours moyen des phonons (quantum de vibration dans un solide cristallin).

Pour des températures supérieures à 300 K, dans la plupart des matériaux, les termes C et L_{ph} deviennent indépendants de la température et la conductivité thermique du réseau λ_L ne dépend plus que du libre parcours moyen des phonons.

A basse température, le libre parcours moyen des phonons dépend de la taille des grains et de la présence de défauts tandis qu'à haute température, les interactions phonons-phonons conduisent à la diminution du libre parcours moyen.

Selon l'expression du facteur de mérite adimensionnel ZT , l'optimisation des propriétés de transport d'un matériau est difficile. Pour un matériau donné, il est difficile de trouver simultanément une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique, caractéristique des isolants. Comme proposé par Slack [14], un bon matériau thermoélectrique aura un comportement de PGEC (Phonon Glass and Electron-Crystal), soit la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un bon conducteur. Dans le cas de la génération d'électricité par effet thermoélectrique, la puissance sera d'autant plus grande que le facteur de puissance $S^2 \sigma$ sera grand. Malheureusement, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de

charge. Les meilleurs pouvoirs thermoélectriques seront obtenus avec des matériaux à faible concentration en porteurs alors que les meilleures conductivités électriques le seront dans des matériaux de forte concentration de porteurs. On réalise que les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiendront donc à la classe des semi-conducteurs. La conductivité thermique est un facteur important qui contribue à l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Une bonne conductivité thermique tendrait à s'opposer à l'établissement d'un gradient thermique, la chaleur traverserait le matériau sans rencontrer de résistance. L'optimisation des matériaux nécessitera donc de chercher à diminuer la conductivité thermique, sans dégrader la conductivité électrique. La contribution de vibration du réseau doit être diminuée, et non la contribution due aux porteurs de charges (électrons et trous). Il est important de noter que les caractéristiques telles que le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique, dépendent de la mobilité des porteurs et sont influencée par les impuretés et les défauts. Une augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs peut être atteinte en augmentant le nombre de porteurs de charge libres par introduction d'agent dopant.

La plupart des semi-conducteurs implique plutôt des éléments de numéro atomique élevé. Pour un semi-conducteur, il est important de choisir un élément de numéro atomique supérieur et donc de masse atomique supérieure afin d'obtenir une conductivité thermique aussi faible que possible. Cela conduit sans doute à choisir un élément lourd critère de sélection, ce qui permettra d'optimiser le facteur de mérite thermoélectrique Z . Ce raisonnement a contribué fortement et fructueusement dans les années trente, quarante et cinquante à l'obtention du facteur de figure de mérite le plus élevé possible. Cette notion est de plus en plus perceptible à partir de la colonne VB et IVB et a aidé à recenser et à développer les deux des meilleurs matériaux Bi_2Te_3 et PbTe et a contribué à la découverte des cinq éléments lourds : Plomb, Bismuth, Antimoine, Tellure et Sélénium. Ces éléments, de faible conductivité thermique, ont contribué à la conception de matériaux thermoélectriques semi-conducteurs dans les années trente, quarante et cinquante, à savoir le refroidissement thermoélectrique et la production d'énergie thermoélectrique. De façon générale, les semi-conducteurs sont soit modérément ou fortement dopés. Il est nécessaire de mentionner que la bande d'énergie est le facteur le plus important dans la conception de nouveaux matériaux semi-conducteurs utilisés pour la conversion de l'énergie thermoélectrique. La largeur de la bande interdite d'énergie est cruciale pour les matériaux thermoélectriques. Un matériau avec une bande d'énergie étroite est indésirable, car ceci implique que le matériel deviendra dégénéré ou intrinsèque à une température relativement basse. Une large bande d'énergie aux environs de 0,6 eV est suffisante pour la conversion d'énergie thermoélectrique.

1.2.7 propriété caractéristique d'un bon matériau thermoélectrique

Lorsque l'on retranscrit l'expression du facteur de mérite adimensionnel ZT en tenant compte de la loi de Weidmann-Franz [15], on obtient :

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{L_0 T \sigma + \lambda_L} = \frac{S^2 \lambda_e}{L_0 \lambda_e + \lambda_L} = \frac{S^2}{L_0} \frac{1}{1 + \frac{\lambda_L}{\lambda_e}} \quad (1.11)$$

Il apparaît donc clairement que l'optimisation du coefficient passe par la diminution de la conductivité thermique du réseau λ_L tout en évitant de diminuer la conductivité électrique. En effet, ZT croît avec le facteur λ_e/λ_L donc avec le facteur σ/λ_L . Ceci nous indique donc que l'amélioration des propriétés thermoélectriques du matériau passe par la recherche de mécanismes permettant de diminuer la propagation des phonons (diffusion) sans affecter celle des porteurs de charge, c'est-à-dire obtenir un matériau qui aurait la conductivité électrique d'un cristal et la conductivité thermique d'un verre : c'est le concept Phonon Glass Electron Crystal (PGEC) proposé par G.A. Slack [16]

L'utilisation de la théorie de Boltzmann montre que les performances thermoélectriques les plus intéressantes sont obtenues pour des matériaux semi-conducteurs.

Dans ces matériaux, ZT dépend des paramètres E_g (le gap) et d'une constante β :

$$ZT = f\left(\frac{E_g}{kT}, \beta\right) \quad (1.12)$$

$$\beta \propto T^{\frac{5}{2}} (m^*)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu}{\lambda_L} \quad (1.13)$$

- m^* masse effective des électrons

En se basant sur l'expression de la constante β et le concept PGEC (diffusion des phonons), il devient possible d'établir des critères pour le choix et l'optimisation de matériaux à fort pouvoir thermoélectrique.

1.3 Matériaux thermoélectriques actuels

Pour les basses températures, le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 qui cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $R\bar{3}m$. De meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est combiné à Sb_2Te_3 qui possède la même structure cristalline [17]. Des faibles variations de composition permettent l'obtention de matériau de type p et de type n avec des valeurs de facteurs de mérite adimensionnel ZT proches de 1 au voisinage de la température ambiante [18], la conductivité thermique λ est alors proche de $1\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Un autre matériau thermoélectrique formé sur la base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ présente des propriétés thermoélectriques relativement moyennes ($ZT = 0,6$), de type n dans le domaine de températures 150-200 K. De manière

intéressante, le facteur de mérite adimensionnel est doublé par application d'un champ magnétique [19]. Pour les températures intermédiaires (550-750 K), le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb et ses dérivés (Pb, Sn) Te. Les matériaux PbTe et SnTe forment une solution solide ce qui permet d'optimiser le gap semi-conducteur vers la valeur désirée. Les meilleurs matériaux obtenus ont des valeurs du facteur de mérite adimensionnel proches de l'unité autour de 700 K [20]. Cependant, ces valeurs sont obtenues uniquement dans les matériaux de type n. Le PbTe ne peut donc, à l'heure actuelle, constituer à lui seul les deux branches d'un thermo-élément. Alors, la branche p est donc généralement constituée d'un matériaux de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), qui lui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700 K uniquement en type p [21]. Il apparaît donc crucial de développer un nouveau matériau qui puisse être utilisé à la fois de type p et de type n dans cette gamme de température ce qui permettrait aussi d'éliminer le tellure fortement toxique. Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et germanium [22,23] possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont conçus pour des applications de génération d'électricité dans le domaine spatial. Cependant ces matériaux coûtent très cher à cause du germanium.

1.3.1 Clathrates

Les Clathrates sont classés comme de nouveaux matériaux qui peuvent être considérés comme des solides périodiques au sein desquels les atomes ayant des liaisons tétraédriques (typiquement Ge, Si ou Sn) forment un réseau dans le quelle sont insérés des atomes métalliques relativement gros. Les Clathrates ont montré des propriétés intéressantes qui sont rares dans la physique de la matière condensée. Les clathrates dont la structure est de type I (Figure 1.5a) ressemblent aux verres et ont de bonnes propriétés thermoélectriques à cause de la faible valeur de la conductivité thermique [24]. La structure de type I peut être représenté par la formule générale $X_2Y_6E_{46}$, où X et Y sont des atomes étrangères encapsulés dans deux polyèdres différents, tandis que E représente les éléments Si, Ge ou Sn. Il y a eu peu de données sur le potentiel thermoélectrique à haute température de ces matériaux, et encore moins sur l'optimisation des propriétés thermoélectriques de ces matériaux pour les applications de conversion de puissance. L'étude théorique sur les propriétés de transport des clathrates de type I réalisée par Blake et al. [31], ont montré que la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT à la température ambiante peut aller jusqu'à 0,5 pour $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ et $Ba_8In_{16}Sn_{30}$ et ils ont prédit qu'à 800 K le facteur de mérite adimensionnel ZT est égal à 1,7 pour ces compositions. Kuznetsov et al. [32] étaient les premiers qui ont mesuré le coefficient de Seebeck et la résistivité électrique au-dessus de la température ambiante pour les Clathrates de type I. En estimant la conductivité thermique à haute température à partir des résultats publiés sur le transport thermique à basse température dans les Clathrates de type I, ils ont trouvé une valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT égale à 0,7 à 700 K pour $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ et égale à

0,87 à 870 K pour $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$. Une recherche a été initiée pour optimiser les propriétés thermoélectriques du Clathrates de Type I au-dessus de la température ambiante [27], le facteur de puissance approchant la valeur de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les clathrates de type I avec $\text{E} = \text{Ge}$ ont été obtenus à 650 K. Avec la faible conductivité thermique obtenue dans ces matériaux, ces données indiquent que ces matériaux présentent un potentiel thermoélectrique élevé à haute température. Ces résultats encourageants vont orienter les études futures vers les clathrates d'autres types de structures pour optimiser l'avantage des propriétés thermoélectriques. Dans les clathrates de structures de type I et de type II, l'optimisation a atteint une valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT égale à 0,4 à la température ambiante [18] avec des prédictions théoriques pour que les Clathrates de structures de type I de type p aient une du facteur de mérite adimensionnel ZT égale à 1,2 à 400 K [35].

La structure de Clathrate de type II (figure 1. 5b) est particulièrement intéressante, car elle permet un remplissage partiel des polyèdres contraster avec la structure de Type I totalement remplie. Ainsi, les propriétés thermoélectriques de Clathrates de type II peuvent être plus facilement adaptées par le biais d'un meilleur contrôle de leur niveau de dopage. Dans les clathrates de type II, les atomes interstitiels enserrés dans les polyèdres jouent simultanément le rôle de dopants et de centres de diffuseurs de phonons.

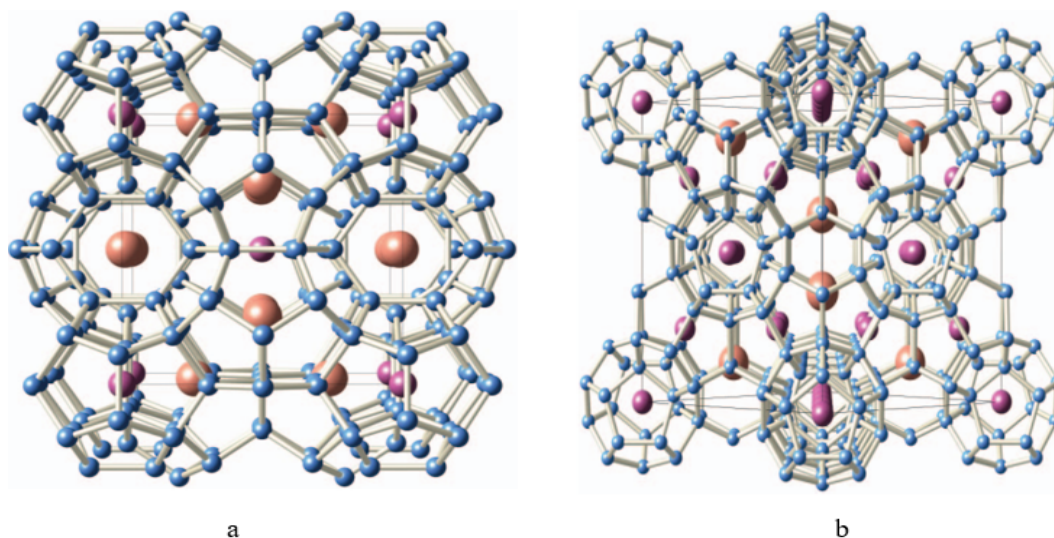


Figure 1.5: Structure de clathrates de type I (a) et II (b) mettant en valeurs les deux sites possibles des atomes "invités". Les atomes du réseau sont représentés en bleu. Les cages de la structure sont occupées par des atomes rouges centrés tétrakaïdecaédres soit par des atomes violets au sein de dodécaédres [36].

1.3.2 La phase Zintl $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

La phase de Zintl $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ cristallise dans le groupe d'espace tétragonal I 41 / a c d [37]. La grande cellule unitaire de paramètre égal à 6060 \AA se compose de 208 atomes, (voir Figure 1. 6). Ce matériau présente une faible conductivité thermique de $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre

300 et 1200 K, qui est dans la gamme du coefficient de transport thermique des verres [38]. Combiné avec les bonnes valeurs de ses propriétés électriques à des températures supérieures à 900 K une valeur du facteur de mérite additionnel ZT égale à 0,8 à 1000 K est obtenue pour ce matériau. De plus, le matériau reste solide jusqu'à 1300 K, ce qui fait de ce matériau un candidat prometteur pour les applications thermoélectriques dans la plage des hautes températures, par exemple les générateurs thermoélectriques basés sur le principe de radio-isotope utilisés dans les engins spatiaux. La raison de la faible valeur de la conductivité thermique de ce matériau est due au grand volume de la cellule unitaire [38]. En effet, la conductivité thermique λ est égale à :

$$\lambda = D C_p \rho \quad (1.14)$$

Où

D : La diffusivité thermique.

C_p : La chaleur spécifique thermique ou la capacité calorifique.

ρ : est la densité volumique.

Dans ce matériau, le transport de chaleur est réalisé principalement par les phonons acoustiques car le transport de chaleur par les phonons optiques peut être négligé à cause de la grande différence de ses masses atomiques. En plus, la faible vitesse optique des phonons dans les grandes cellules unitaires diminue la valeur de la capacité calorifique par rapport à des cellules unitaires contenant un nombre limité d'atomes. [39 et 40].

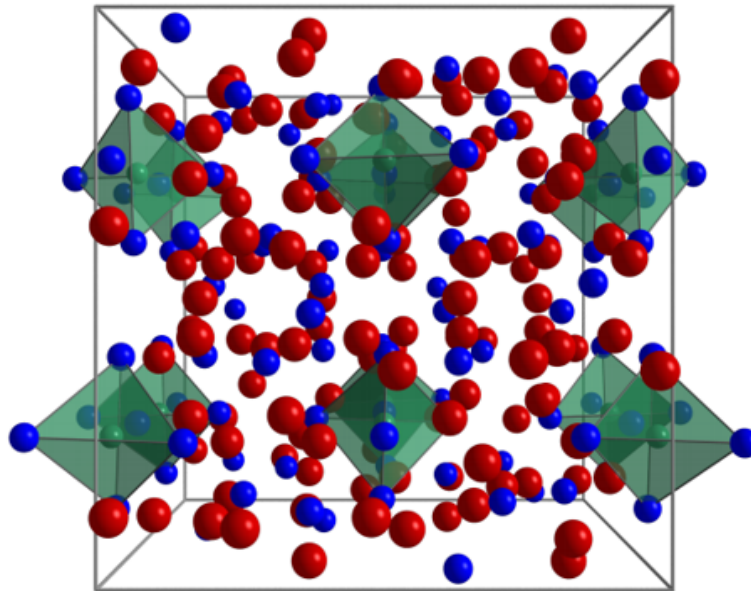


Figure 1.6: Structure cristalline d' $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Les sphères rouge, bleue et verte représentent respectivement l'Yb, Sb et Mn.

1.3.3 Half-Heusler

Les alliages intermétalliques connus sous le nom HH (Half-Heusler) ont récemment reçu une attention croissante en tant que matériaux thermoélectriques potentiels pour des applications à haute température. Les phases HH ont une structure cristalline similaire à la structure de MgAgAs (groupe spatial $F3m$) [41]. Cette structure est composée de trois cfc qui s'interfèrent formant des sous-réseaux (figure 1. 7). Leur formule chimique est XYZ, où X, Y et Z peuvent être sélectionnés à partir des métaux du tableau périodique de Mendeleïev.

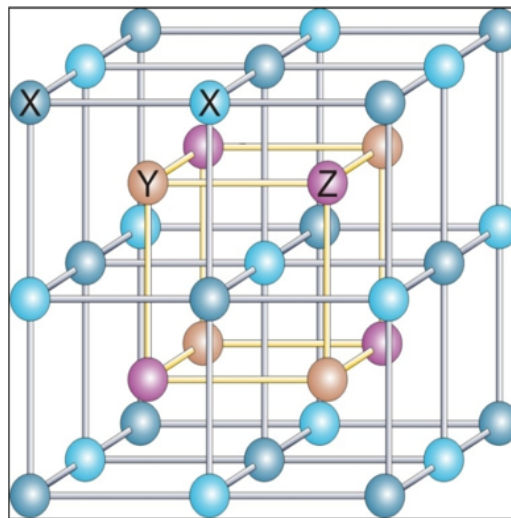


Figure 1.7: Structure cristalline Half-Heusler (HH).

La figure 1. 8 montre la cellule unitaire de TiNiSn. Ti et Sn occupent le réseau de type NaCl et Ni occupe un sous-réseau cfc. Les phases HH peuvent être des semi-conducteurs (LiMgP a une bande interdite égale à 2,4 eV avec un nombre d'électrons de valence égal à 8 et TiNiSn a une bande interdite égale à 0,3 eV avec un nombre d'électrons de valence égal à 18) [42-45]. Certains alliages HH sont des ferromagnétiques semi-métalliques et métaux lourds fermion [46, 47]. Les bandes interdites étroites donnent lieu à une masse efficace importante en raison de la grandeur de la structure de bande et de la polarisation des spins. Les alliages HH ont été étudiés en tant que matériaux thermoélectriques et spintroniques [47, 48 et 49]. La composition chimique des trois sous-réseaux peut être réglée indépendamment. Par exemple, dans TiNiSn, en dopant les sites de Sn ou de Ti ou bien de Ni par substitution ou par insertion, on provoque des distorsions dans les sous-réseaux qui peuvent conduire à la réduction de la conductivité thermique. Les alliages HH contenant des métaux réfractaires et des terres rares présentent des coefficients de Seebeck proches de $100 \mu\text{V.K}^{-1}$ et des résistivités électriques modérées de $1^{-10} \mu\Omega.\text{m}$ à la température ambiante [50, 51 et 53]. Ces alliages sont intéressants à des températures élevée en tant que matériaux thermoélectriques parce qu'ils sont relativement

faciles à synthétiser, présentent une densification de 100 %, des températures de fusion élevée de 1100 à 1300°C ; ainsi qu'une stabilité chimique et une sublimation nulle à des températures proches de 1000 °C.

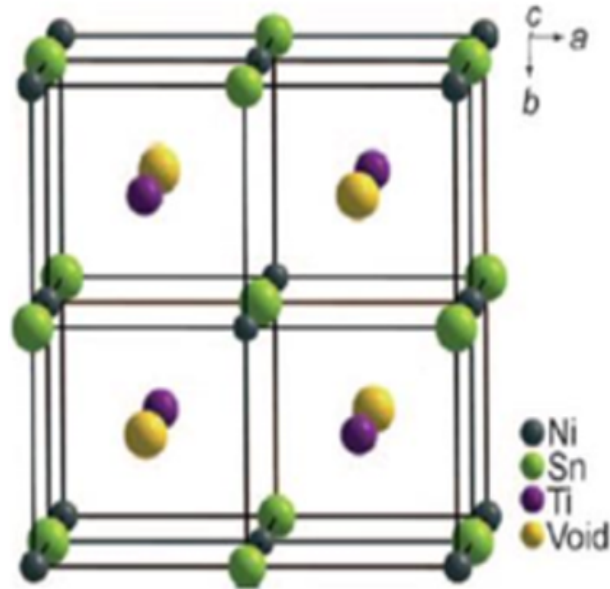


Figure 1.8: Structure cristalline du composé TiNiSn [31, 31]. Les vides sont représentés en jaune, le Ni en bleu, le Sn en vert et le Ti en violet.

1.4 Skutterudites

En partant du constat que les meilleures propriétés électroniques sont obtenues pour un matériau cristallin et que la conductivité thermique de réseau serait minimale si le matériau était totalement amorphe, Slack [54] a développé en 1979 le concept de PGEC "Phonon Glass, Electron Crystal". Ce concept sert encore aujourd'hui de guide et a donné naissance à la famille des skutterudites.

1.4.1 Les skutterudites binaires MX_3

Les skutterudites binaires de la forme MX_3 (avec M un métal de transition de la colonne du cobalt ou le nickel, et X un pnictogène P, As, Sb) [28] sont une famille dérivée du minéral CoAs_3 présent à l'état d'impureté dans les gisements de cobalt de la ville norvégienne de Skutterud [55]. Leur structure, définissant un nouveau type, a été établie en 1928 par Oftedal. Elles cristallisent dans le groupe spatial $\text{Im}\bar{3}$ [56]. La structure cristalline est constituée d'un sous réseau cubique simple d'atomes M occupant les positions cristallographiques $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes X occupant les positions cristallographiques $(0, y, z)$. La maille cubique centrée contient 32 atomes (figure 1. 9).

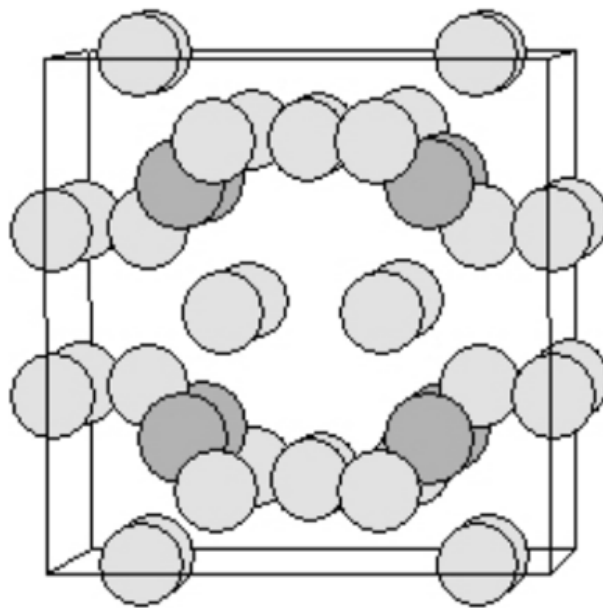


Figure 1.9: Maille cubique centrée de la structure skutterudite. Le métal de transition est représenté en gris sombre et le pnictogène en gris clair.

Connaissant le groupe d'espace, la structure cristallographique est complètement déterminée par la connaissance des trois paramètres y , z (positions des atomes X) et a (paramètre de maille). Elle peut alors être décrite de deux manières complémentaires :

La figure 1. 10a montre la structure skutterudite en plaçant un atome M (site $8c$) à l'origine de la maille. Dans cette représentation, l'ensemble des positions prises par le métal de transition M constitue un réseau cubique simple. Au centre de six cubes sur huit se trouve un anneau rectangulaire de pnictogènes. Ces anneaux sont perpendiculaires aux trois directions cristallographiques (100) , (010) et (001) . Les deux derniers cubes sont inoccupés et correspondent au site cristallographique $2a$. Cette représentation permet de mettre en évidence les liaisons $X-X$.

La figure 1. 10b montre la structure skutterudite en plaçant le site $2a$ (inoccupé) à l'origine de la maille. Cette représentation peut être décrite comme un réseau cubique simple de métaux de transition, chacun étant situé au centre d'un octaèdre déformé de pnictogène. Elle met donc en évidence les liaisons $M-X$, et on voit alors clairement apparaître une cage volumineuse entre les huit octaèdres MX_6 , centrée en $2a$.

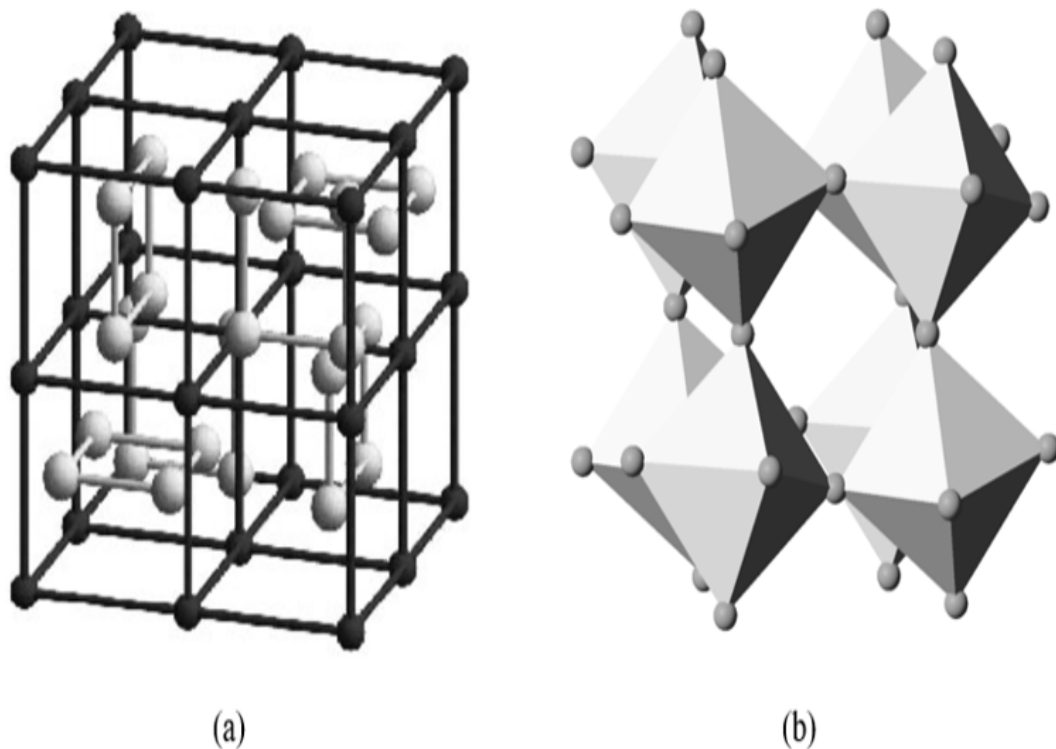


Figure 1.10: Maille de la structure skutterudite. a) l'origine est prise en plaçant un atome M (site 8c) à l'origine de la maille. Les anneaux rectangulaires de pnictogènes apparaissent en gris. b) l'origine est prise en position 2a de la structure cristallographique. Les octaèdres de coordination du métal de transition sont représentés en gris sombre, et les atomes de pnictogène en gris clair

Cette seconde représentation permet d'obtenir une "généalogie" de la structure skutterudite qui peut se concevoir comme résultante d'une perte de symétrie de la structure pérovskite ReO_3 (groupe spatial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Celle-ci est constituée d'atomes de rhénium situés au centre d'octaèdres réguliers, deux octaèdres proches voisins partageant un sommet avec un angle Re-O-Re de 180° (figure 1. 11). Le passage de la structure cubique lacunaire ReO_3 à la structure cubique lacunaire de CoX_3 se fait en tillant les octaèdres MX_6 , avec au passage un doublement de la maille élémentaire. De la même manière que la structure perovskite, la structure skutterudite fait alors apparaître des cages volumineuses correspondant aux sites 2a de la structure cristallographique. Dans la structure perovskite, les plans X4 sont carrés, ce qui correspond à $y + z = 1/2$ (relation dite d'Oftedal). La déformation de la structure lors du passage à la skutterudite fait perdre ce caractère : pour les skutterudites vides (site 2a inoccupé), $y+z$ est voisin de 0,49. Pour que l'octaèdre de pnictogène au centre duquel se trouve le métal de transition soit régulier, les coordonnées du pnictogène y et z doivent vérifier la relation :

$$8y.(2Z - 1) = 8Z - 3 \quad (1.15)$$

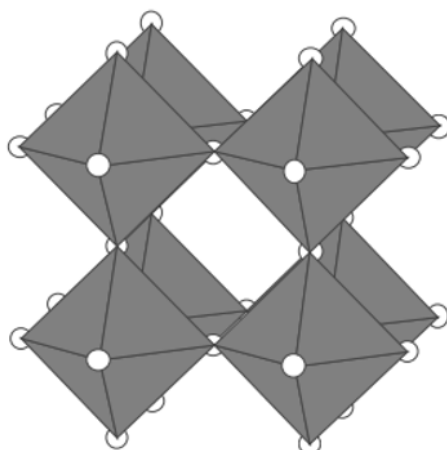


Figure 1.11: Structure perovskite (la maille élémentaire ne contient qu'un seul octaèdre ReO_6)

Ce qui est le cas pour la structure perovskite (pour cette dernière, $y = z = 1/4$). Les déviations à cette relation observées pour les skutterudites correspondent à une distorsion des octaèdres. La figure 1.12 situe quelques skutterudites binaires par rapport à la relation d'Ofstedal (anneaux carrés de pnictogènes) et à la condition d'obtention d'octaèdres réguliers. Les coordonnées y et z du site pnictogène dévient par rapport aux deux relations. Le type de déformation observé est le même quel que soit l'élément pnictogène X . Le groupe ponctuel de symétrie de l'octaèdre déformé est 3.

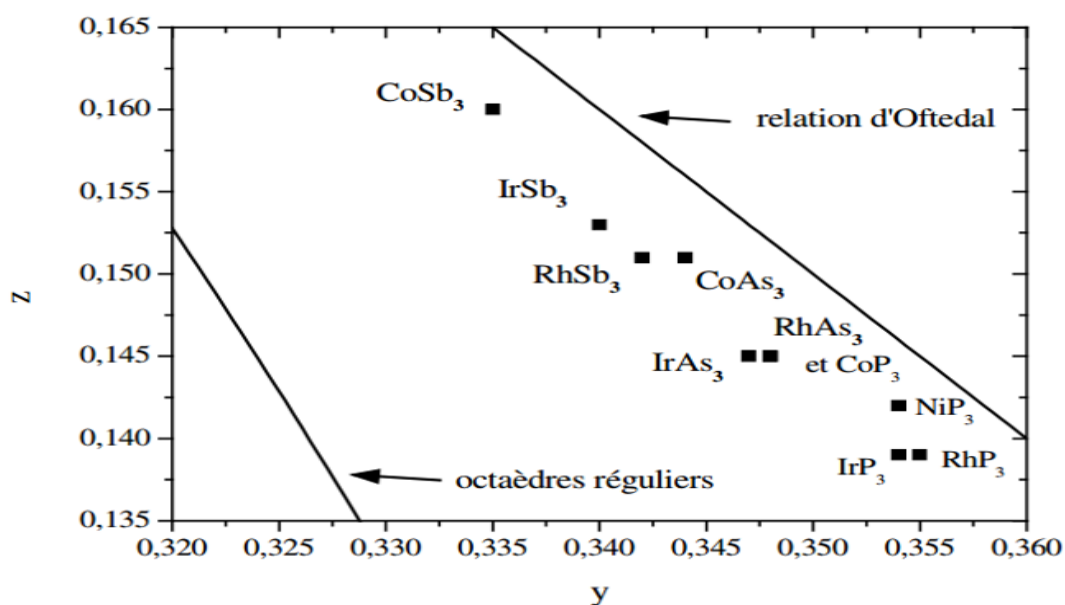


Figure 1.12: Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Ofstedal et à la symétrie octaédrique. Les paramètres structuraux sont tirés de [28] pour MSb_3 et MA_3 et de [30] pour MP_3 .

Le tableau 1.1 résume les propriétés cristallographiques de CoSb_3 , la skutterudite la plus

étudiée. Il fait clairement apparaître la déformation de la structure par rapport à la structure perovskite. Les anneaux carrés de pnictogène sont devenus rectangulaires, et les octaèdres MX_6 sont déformés. Les deux représentations de la maille font apparaître deux types de liaisons prédominantes : les liaisons M-X au sein des octaèdres et les liaisons X-X à l'intérieur des anneaux rectangulaires de pnictogènes. Du fait de la très faible différence d'électronégativité entre les éléments M et X, ces deux types de liaisons ont un caractère très covalents.

Tableau 1.1: Propriétés cristallographiques de $CoSb_3$.

Distances en Å			déviations <0,005 Å			angles en °	
a	y	z	D (M6sb)	d (sb-1sb)	d (sb-1sb)	Angle (sb-co-sb)1	Angle (sb-co-sb)2
9,0347	0,335	0,160	2,524	2,855	3,000	94,17	85,85

Le tableau 1.2 résume les paramètres de la maille et les longueurs de liaisons pour les neuf skutterudites binaires MX_3 avec M = Co, Rh, Ir et X = P, As, Sb. Les liaisons des deux types sont courtes (de l'ordre de la somme des rayons covalents), ce qui met bien en évidence leur caractère covalent.

Tableau 1.2: Paramètres de maille et principales distances interatomiques pour les skutterudites binaires MX_3 [28, 30, 31].

Composé	a (Å)	d (M-6Sb) (Å)	d (Sb-1Sb1) (Å)	d (Sb-1Sb2) (Å)
$CoSb_3$	9,0347	2,524	2,855	3,000
$RhSb_3$	9,2322	2,624	2,788	2,917
$IRsB_3$	9,2533	2,617	2,832	2,961
$CoAs_3$	8,2057	2,337	2,478	2,560
$RhAs_3$	8,4507	2,437	2,451	2,569
$IrAs_3$	8,4673	2,439	2,456	2,591
CoP_3	7,7073	2,089	2,240	2,340
RhP_3	7,9951	2,185	2,227	2,323
IrP_3	8,0151	2,188	2,233	2,340

1.4.1.1 Propriétés magnétiques des skutterudites binaires

Bien que les liaisons M-X et X-X aient un caractère fortement covalent et qu'il doive donc exister donc une hybridation importante entre les orbitales d des éléments M et p des éléments X, les propriétés magnétiques et de transport des skutterudites peuvent être expliquées qualitativement en faisant une analogie avec les métaux de transition complexes. Au sein de la structure cristallographique des skutterudites binaires, les atomes métalliques sont hexacoordonnés (octaèdres MX_6), alors que les éléments X sont situés au centre de tétraèdres déformés

XM_2X_2 (figure 1. 13).

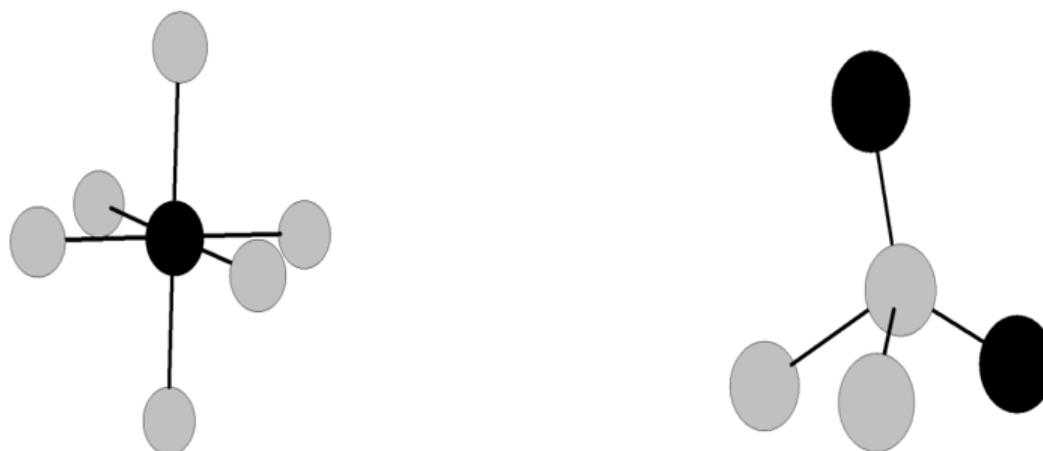


Figure 1.13: Coordination des atomes de types M (noir, gauche) et X (gris clair, droite).

Pour les octaèdres MX_6 , il est donc possible d'effectuer le décompte électronique suivant :

- Les éléments X possèdent 5 électrons de valence (configuration électronique s^2p^3). Deux électrons sont engagés par élément X pour former les deux liaisons de type X-X dans les tétraèdres. Il reste donc 3 électrons disponibles pour les deux liaisons de type M-X, soit 3/2 électrons par liaison. Au sein d'un octaèdre MX_6 , il y aura donc 9 électrons apportés par les éléments X.
- L'atome métallique de configuration électronique s^2d^7 possède 9 électrons de valence, ce qui conduit à un total de 18 électrons disponibles par octaèdre MX_6 (ou 72 par maille primitive rhomboédrique, ou 144 par maille cubique centrée).

Le champ cristallin octaédrique des ligands X conduit à un éclatement des niveaux d du métal de transition en trois niveaux t_{2g} et 2 niveaux e_g^* (figure I. 14). Les 18 électrons de valence disponibles par octaèdre vont donc remplir les 3 niveaux t_{2g} (6 électrons), et les 6 liaisons M-X (12 électrons). Les skutterudites binaires seront donc alors des semi-conducteurs diamagnétiques, ce qui est en accord avec l'expérience [32].

Dans le cas de NiP_3 , la présence d'un électron supplémentaire par atome M, qui va occuper la bande de conduction, se traduit par une perte du caractère semi-conducteur. De fait, le caractère métallique de ce composé et un paramagnétisme de Pauli important. Il a été observé respectivement par Korenstein et coll. [33] et Shirovani et coll. [34]. Les propriétés magnétiques des skutterudites binaires prédites par ce modèle sont parfaitement en accord avec l'expérience.

Bien que ce modèle simple permette d'expliquer qualitativement les propriétés magnétiques des skutterudites binaires, il convient de bien garder à l'esprit ses limites. En premier lieu, il considère un champ cristallin purement octaédrique et ne tient pas compte de la symétrie abaissée du système (octaèdres déformés), et il ne tient pas non plus compte des liaisons X-X. D'autre part, il revient à attribuer aux différents éléments des charges formelles, +3 pour

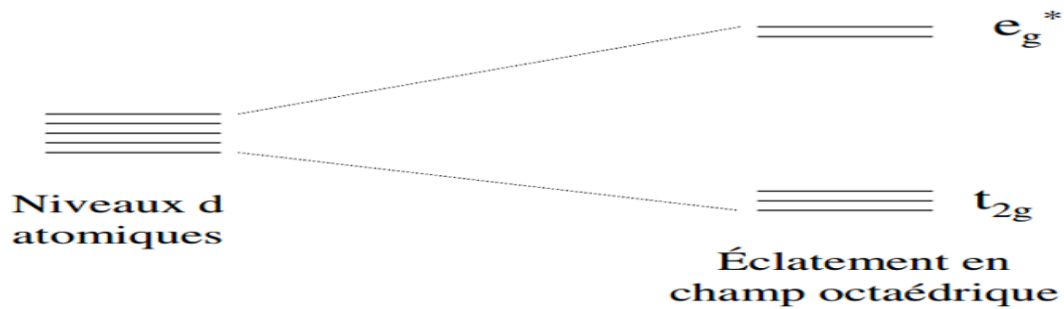


Figure 1.14: Éclatement des niveaux d du métal de transition dans le champ octaédrique des ligands pnictogènes

l'atome de transition dans une configuration d_6 , et -1 pour les atomes pnictogènes, ceci alors que les liaisons X-X et M-X sont à caractère fortement covalent. Nous verrons en effet par la suite que les calculs de structure de bande montrent une hybridation importante des orbitales d des métaux de transitions et des orbitales p des atomes pnictogènes.

1.4.1.2 Propriétés électriques des skutterudites binaires

Les skutterudites binaires non dopées, en l'absence de sur-stœchiométrie ou de sous stœchiométrie en antimoine, sont des semi-conducteurs de type p. Le tableau I.3 résume leurs principales propriétés de transport électrique à température ambiante. Il semble que les propriétés électriques des binaires n'aient pas encore été toutes étudiées.

Tableau 1.3: Mobilité électronique μ , concentration de porteurs n , résistivité électrique ρ et pouvoir thermoélectrique S des skutterudites binaires CoSb_3 [39,44], RhSb_3 [40, 45-47], IrSb_3 [47,50], CoAs_3 [51, 52], RhAs_3 [47, 51, 53], CoP_3 [42, 54, 55] et RhP_3 [42] à 300K

	μ (V.s.cm^{-2})	n (cm^{-3})	ρ ($\text{m}\Omega.\text{cm}$)	S ($\mu\text{V.Cm}^{-1}$)
CoSb_3	600-2000	1017-1019	0,1-40	100-250
RhSb_3	10000	3-5.1018	0,3-0,4	90
IrSb_3	1400	1019	0,4	80
CoAs_3	1316	5,1.1019	4-8,4	26
RhAs_3	2000	?	0,3-4	?
IrAs_3	?	?	?	?
CoP_3	500-750	3-4.1019	0,26-0,9	15-30
RhP_3	745	6.1019	1,4	32
IrP_3	?	?	?	?

La propriété la plus remarquable des skutterudites binaires, qui a été à l'origine de l'intérêt qui leur est porté dans le domaine de la thermoélectricité, est la valeur très élevée de la mobilité des porteurs de charges qui atteint 2000 V.s.cm^{-2} dans CoSb_3 et même $1.10^4 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$

dans RhSb₃. Ces valeurs n'ont pas été expliquées à l'heure actuelle. Ces composés possèdent des valeurs de pouvoir thermoélectrique élevées, en accord avec leur état semi-conducteur. Les valeurs exceptionnelles de la mobilité des trous de conduction ayant pour corollaire des valeurs raisonnables de la conductivité électrique (pour des semi-conducteurs), des facteurs de puissance $S^2\sigma$ élevés ont été rapportées dans la littérature.

Il est possible d'effectuer des dopages sur le site du métal de transition par des éléments de la colonne du fer ou du nickel ou sur le site du pnictogène par des éléments de la colonne de l'étain ou du tellure afin d'optimiser la concentration de porteurs de charge et d'obtenir des composés de type n comme de type p. Par exemple dans le cas de CoSb₃, il est possible d'obtenir un dopage de type p en substituant Co par Fe [41] ou Cr [44]. Le dopage de type n peut être obtenu par substitution du cobalt par Ni [43], Pd ou Pt [56] ou de l'antimoine par Te [57] ou Se [37]. Les mobilités électroniques pour les composés de type n, de l'ordre de 100 cm².V⁻¹.s⁻¹, sont plus faibles que celles des composés de type p. Le dopage tend à diminuer la résistivité électrique et le coefficient Seebeck en augmentant la concentration de porteurs de charge. La dispersion des données de la littérature concernant le pouvoir thermoélectrique de CoSb₃ s'explique ainsi par la difficulté de préparer des échantillons parfaitement non dopés, et par les écarts à la stœchiométrie induits notamment par les procédés de mise en forme à haute température [58].

1.4.1.3 Propriétés thermiques des skutterudites binaires

Les composés de la famille des skutterudites possèdent des conductivités thermiques relativement faibles (tableau I. 4). Ceci est dû au grand nombre d'atomes dans la maille ainsi qu'au fait que celle-ci soit constituée en grande partie d'atomes lourds, notamment pour les skutterudites à base d'antimoine.

Tableau 1.4: Conductivité thermique (mW.cm⁻¹.K⁻¹) à température ambiante de quelques skutterudites binaires MX₃.

CoSb ₃	RhSb ₃	IrSb ₃	CoAs ₃	CoP ₃
85-105	110	180	140	185

Cependant, bien que les skutterudites binaires présentent des facteurs de puissance $S^2\sigma$ très élevées, les meilleures valeurs du facteur de mérite adimensionnel ZT ne dépassent pas 0,3 dans la gamme 600K- 800K dans des échantillons dopés de type n ou p ayant des concentrations de porteurs de charge optimales [41, 43]. Elles sont donc inférieures d'un facteur trois environ à celles de matériaux du type PbTe ou Zn₄Sb₃ [61]. Ceci est dû à une contribution beaucoup trop grande des vibrations du réseau à la conductivité thermique. En effet, en appliquant la loi de Weidmann-Franz, on observe qu'à peine 10 % de la conductivité thermique totale est due aux porteurs de charge. Comme le facteur de mérite adimensionnel ZT peut

aussi s'écrire :

$$\frac{S^2}{L_0} \times \frac{1}{1 + \frac{k_l}{k_e}} \quad (1.16)$$

cette prépondérance de la partie vibrationnelle de la conductivité thermique apparaît immédiatement comme un facteur limitant. L'utilisation de matériaux de la famille des skutterudites pour la génération de courant par effet thermoélectrique nécessite donc une augmentation de la diffusion des phonons, tout en gardant intactes les bonnes propriétés de transport électrique

1.4.1.4 Voies possibles de diminution de la conductivité thermique

Il est possible d'estimer la valeur minimale possible de la conductivité thermique du réseau dans les skutterudites binaires en utilisant la relation

$$\lambda_L = \frac{1}{3} C_v V_s d \quad (1.17)$$

Où

- C_v chaleur spécifique estimée par la loi de Dulong et Petit
- V_s vitesse du son dans le matériau
- d libre parcours moyen des phonons pris égal au paramètre de maille [62].

Il apparaît alors que les valeurs déduites pour les skutterudites binaires en soustrayant la partie électronique (obtenue par la loi de Wiedemann-Franz) sont supérieures de deux ordres de grandeur environ à la valeur minimale. Il semble donc exister une grande marge de progression. Empiriquement, plusieurs voies sont possibles pour diminuer la conductivité thermique d'un matériau.

1.4.1.5 Réduction de la taille des grains

Les phonons ne pouvant pas avoir une longueur d'onde supérieure à la taille des grains d'un matériau, réduire cette dernière permet d'augmenter la diffusion aux joints de grains des phonons de basse fréquence et donc de diminuer la conductivité thermique. Cependant, les électrons sont également diffusés aux joints de grains ce qui réduit parallèlement la conductivité électrique. Katsuyama et coll. [63] ont ainsi montré dans CoSb_3 une évolution parallèle de la conductivité thermique et de la conductivité électrique lors du broyage mécanique. Il est donc difficile d'obtenir un gain sur le rapport σ/λ_L . L'influence importante de la taille des grains sur la conductivité électrique des skutterudites binaires de type p est très probablement due à leur mobilité électronique exceptionnelle. On pourrait probablement espérer une diminution nettement moins marquée de la conductivité électrique dans le cas de composés présentant des mobilités électroniques, donc des libres parcours moyens des porteurs de charge, plus faibles [8]. L'ajout d'inclusion au cristal constitue également un moyen efficace

pour réduire la contribution du réseau à la conductivité thermique [11], mais l'effet sur la conductivité électrique est également important et s'oppose à un gain sur le rapport σ/λ_L [63, 64].

1.4.1.6 Formation des solutions solides

La formation des solutions solides entre des composés de même type, notamment en substituant partiellement l'un des éléments par un autre élément de la même colonne, va induire une augmentation du désordre [7]. Cette augmentation est liée aux variations de masse au sein d'un même site cristallographique et contribue à une meilleure diffusion des phonons [9, 10]. Ainsi, l'étude de $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{Sb}_3$ [48] a montré que la contribution du réseau à la conductivité thermique est réduite d'un facteur deux environ par rapport à celle de IrSb_3 et de 25% par rapport à celle de RhSb_3 . Un même effet peut être obtenu en substituant l'un des deux éléments par la même concentration de ses deux plus proches voisins dans la classification périodique, pour obtenir des composés iso électroniques. Le maintien du nombre d'électrons du système à une valeur constante doit permettre de diminuer la conductivité thermique du réseau sans dégrader les propriétés électriques. L'étude de $\text{Ru}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}\text{Sb}_3$ [65] a ainsi montré une diminution d'un facteur deux environ par rapport à celle de RhSb_3 .

1.4.1.7 Composés à valence mixte

La présence simultanée de deux états de valence sur un même site cristallographique crée un processus supplémentaire de diffusion des phonons. C'est ce qui expliquerait que la diminution de la conductivité thermique de réseau de $\text{Ru}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}\text{Sb}_3$ par rapport à celle de RhSb_3 est nettement plus marquée que celle de $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{Sb}_3$. En effet, Nolas et al. ont montré sur la base de mesure de XANES au seuil K du ruthénium qu'il serait partagé entre un état divalent et un état tétravalent [65]. L'interprétation de ces résultats peut cependant être partiellement remise en question, car le déplacement des seuils est de l'ordre de la résolution expérimentale. Cependant, malgré les diminutions observées de la conductivité thermique de réseau dans ces matériaux, elle reste supérieure d'un ordre de grandeur environ aux valeurs minimales calculées pour des skutterudites binaires, et elle constitue toujours la majeure partie (90%) de la conductivité thermique totale. Les skutterudites binaires et leurs solutions solides ne peuvent donc pas remplacer dans la gamme 500K-800K les meilleurs matériaux utilisés actuellement, leur facteur de mérite adimensionnel ZT étant inférieur d'un facteur trois environ à l'état de l'art. Un nouveau processus de diffusion des phonons qui contribuerait à réduire λ_L sans dégrader les propriétés électriques est donc nécessaire.

1.4.2 Les skutterudites remplies $\text{RyM}_4\text{X}_{12}$ ($y \sim 1$)

Jeitschko et Braun [66] ont montré en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans le site 2a de la skutterudite binaire (entre les octaèdres MX_6) pour former une skutterudite ter-

naire de type "skutterudite remplie " ou "filled skutterudite". Ce remplissage de la cage vide est rendu possible par la substitution concomitante du métal de transition par un élément possédant un électron de moins (fer, ruthénium ou osmium) pour compenser les électrons apportés par l'ion électropositif. Depuis lors, il a été montré que de nombreux autres éléments peuvent être insérés dans la structure : alcalino-terreux [67, 68], thorium [69], uranium [70], sodium ou potassium [71] et thalium [72]. Enfin, il a été montré que l'insertion d'un ion électropositif permet de réduire fortement la contribution du réseau à la conductivité thermique [73].

1.4.3 Structure cristallographique et symétrie ponctuelle du site 2a

Les skutterudites remplies ont une structure cristallographique analogue à celle des skutterudites binaires. Elles se cristallisent dans le groupe spatial $Im\bar{3}$, avec l'ion électropositif dans le site 2a du groupe spatial, le métal de transition dans le site 8c et le pnictogène dans le site 24g (figure I. 15).

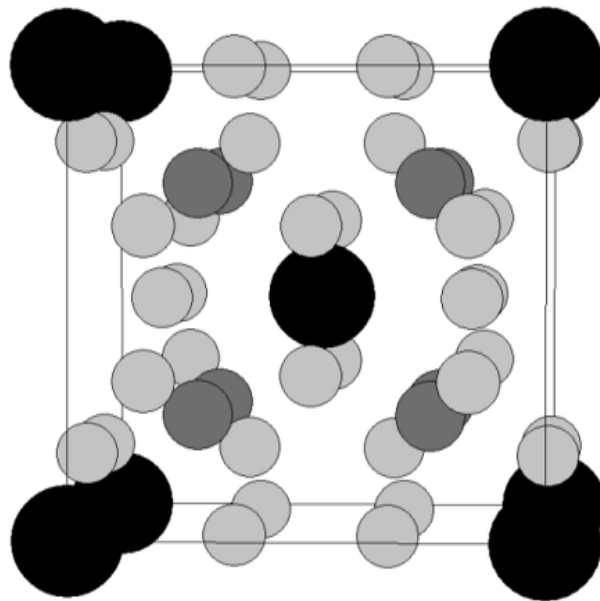


Figure 1.15: Maille de la structure skutterudite remplie. La terre-rare est représentée en noir, le métal de transition en gris foncé et le pnictogène en gris clair.

La formule générale d'une skutterudite remplie est donc $R_2M_8X_{24}$, ou de manière plus commune RM_4X_{12} en considérant la maille unitaire rhomboédrique. Comme le montre le tableau I. 5, la taille de la cage qui égale à la distance entre 2a et 24g moins le rayon covalent de l'antimoine (égal à la moitié de la distance moyenne Sb-Sb [31]) est grande par rapport aux rayons ioniques des terres-rares particulièrement dans les skutterudites à base d'antimoine.

Tableau 1.5: Taille de la cage en position cristallographique 2a dans les skutterudites binaires [31].

	CoSb ₃	RhSb ₃	IrSb ₃	CoAs ₃	RhAs ₃	IrAs ₃	CoP ₃	RhP ₃	IrP ₃
Taille de la cage (Å)	1,892	2,024	2,040	1,825	1,934	1,931	1,763	1,909	1,906

Il n'y a donc pas de variation brutale du paramètre de maille avec le remplissage (il passe de 9,035 Å dans CoSb₃ à 9,135 Å dans CeFe₄Sb₁₂, soit une augmentation de l'ordre d'un pour cent), et l'ion électropositif est faiblement lié à son environnement. Ceci se traduit par une amplitude de vibration importante, et donc par des paramètres de déplacement thermique B élevés (facteurs de Debye-Waller) qui sont environ trois fois plus élevés pour la terre-rare que pour le pnictogène ou le métal de transition. Cette propriété a des conséquences importantes sur les propriétés de transport thermique. Une première conséquence est l'impossibilité de synthétiser des phases skutterudites stables avec des terres-rares lourdes (aucune skutterudite stable ne peut être synthétisée avec une terre-rare plus lourde que le terbium, hormis avec l'ytterbium qui peut être divalent ou au moins à valence non-entière) à cause de la contraction lanthanidique. L'atome de terre-rare n'est alors plus suffisamment lié à son environnement. Pour les antimoniures, la stabilité se limite à Eu et Yb. Les premières couches de coordination de l'atome de terre-rare sont représentées sur la figure 1. 16 et les distances correspondantes sont résumées dans le tableau 1. 6 en prenant pour exemple CeFe₄Sb₁₂.

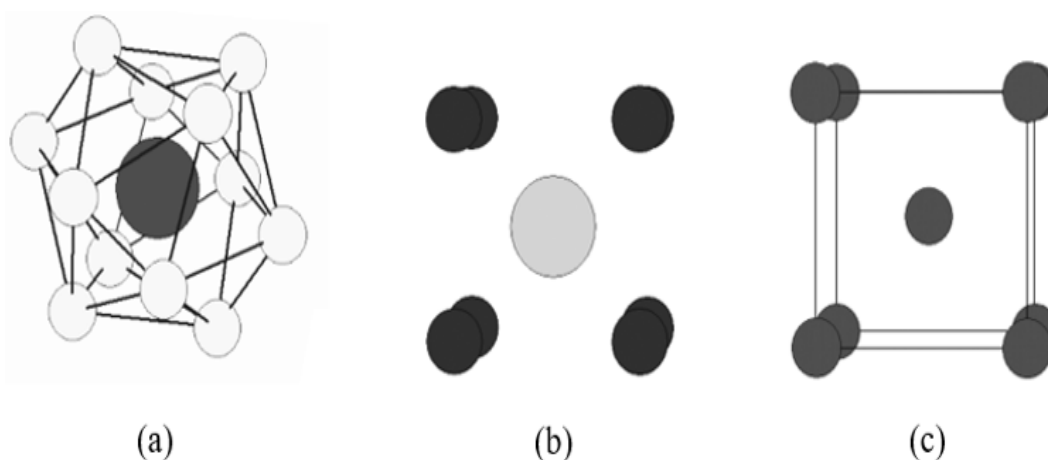


Figure 1.16: Premières couches de coordination de l'atome de terre-rare en site 2a. a) icososaèdre de pnictogènes. b) cube de métaux de transition. c) cube de terres-rares.

 Tableau 1.6: Distance entre le cérium dans le site 2a et ses plus proches voisins dans CeFe₄Sb₁₂.

	12 x Sb ₁	8 x Fe	24 x Sb ₂	8 x Ce
(Å)	3,696	3,956	5,728	7,911

Bien qu'il n'y ait qu'un seul site cristallographique pour l'atome de terre-rare, le taux de

remplissage de la cage n'est jamais égal à un et la structure devrait plutôt être décrite par la formule générale RyM_4X_{12} . Il s'ensuit donc une contribution statique aux facteurs de déplacement thermique, due au désordre sur le site 2a. Ce taux de remplissage y dépend de la terre-rare, de son environnement et de la technique de synthèse : il existe donc pour une composition nominale donnée une gamme possible de valeurs pour y . Le tableau 1. 7 résume les valeurs moyennes du taux de remplissage pour différentes terres-rares dans un environnement " Fe_4Sb_{12} ". A l'heure actuelle, aucun modèle n'explique de manière convaincante ce remplissage fractionnaire de la cage.

Tableau 1.7: Taux d'occupation du site 2a pour les différents atomes terres-rares dans un environnement " Fe_4Sb_{12} " [74-79].

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Yb
Fraction y	0,8-0,85	0,8-0,90	0,73	0,83	?	0,83	0,83-0,95

La figure 1. 17 montre l'évolution du volume de la maille élémentaire en fonction de la terre-rare dans différents environnements. En plus de la décroissance attendue du volume de la maille élémentaire (du fait de l'évolution des rayons ioniques des terres-rares dans la série), des anomalies apparaissent pour certaines compositions. Ainsi le volume de maille élémentaire des composés $CeyFe_4P_{12}$ et $CeyFe_4As_{12}$ est nettement inférieur à ce qui serait attendu dans le cas d'une simple décroissance lanthanidique. A l'inverse, les volumes de la maille élémentaire de $EuyFe_4Sb_{12}$ et $YbyFe_4Sb_{12}$ sont nettement supérieurs aux volumes attendus. Ceci peut être corrélé à la possibilité pour ces terres-rares d'être dans un état de valence autre que trivalent : des mesures de spectroscopie d'absorption X aux seuils L3 des éléments étudiés ont montré des états de valence non entière, intermédiaire entre trivalent et tétravalent pour $CeyFe_4P_{12}$ [81] (aucune mesure n'a été rapportée pour $CeFe_4As_{12}$) et intermédiaire entre divalent et trivalent pour les deux composés à l'euprimum [82] et à l'ytterbium [76]. En revanche, le volume de la maille de $CeFe_4Sb_{12}$ ne présente pas d'anomalie, en accord avec les mesures de spectroscopie d'absorption X (XAS) effectuées par Chapon et al qui ont montré un état trivalent du cérium dans ce composé [83].

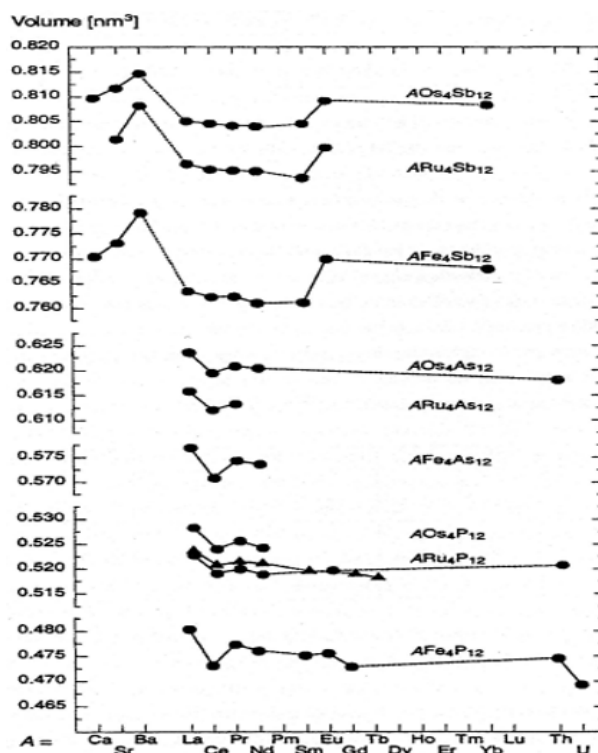


Figure 1.17: Evolution des volumes de maille élémentaire avec la nature de l'atome dans le site 2a dans les skutterudites remplies [80]. Les points en triangles correspondent aux échantillons synthétisés sous haute pression.

Etant données les possibilités pour les terres-rares d'être insérées dans la cage avec un taux de remplissage non entier et pour certaines d'entre elles (cérium, europium et ytterbium) d'être dans un état de valence non entière, l'analyse quantitative des compositions par microsonde électronique et la mesure de l'état de valence de la terre-rare par spectroscopie d'absorption X aux seuils L_3 seront de toute première importance. En effet, le taux de remplissage et l'état de valence ayant une influence directe sur le nombre d'électrons du système, ils auront nécessairement une influence importante tant sur les propriétés de transport électrique que sur les propriétés magnétiques. D'autre part, les vibrations importantes de l'atome de terre-rare rendent imprécise une détermination de l'occupation du site par diffraction des rayons X couplée avec un affinement de type Rietveld.

1.4.4 Propriétés magnétiques des skutterudites binaires

On applique le décompte électronique présenté au paragraphe 1.4.1.1, utilisé pour expliquer les propriétés magnétiques des skutterudites binaires, aux skutterudites remplies. Le fer possédant un électron de valence de moins que le cobalt, le passage de CoSb_3 ou $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ à $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ correspond à la perte de quatre électrons. L'ion électropositif inséré dans la cage étant dans un état de valence $n+$, n électrons sont fournis au système pour compenser les trous électroniques. Ainsi dans le cas d'une terre-rare trivalente, il restera un trou électronique par

maille unitaire dans le système. Ce "modèle ionique" considère alors que trois atomes de fer seront dans une configuration électronique d^6 , et un atome de fer restera dans un état de valence d^5 . Les propriétés magnétiques de la skutterudite seront alors la somme de celle de la terre-rare, et de celle de l'atome de fer en configuration d^5 (le même raisonnement s'applique pour un ion électropositif divalent, deux atomes de fer étant alors en configuration d^5). Malheureusement, ce modèle échoue en partie à expliquer les propriétés magnétiques des skutterudites remplies. Ainsi, le moment paramagnétique effectif mesuré par Danebrock et coll. [79] dans $\text{La}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ est égal à $3 \mu\text{B}$ par formule unité, au lieu de $1,73 \mu\text{B}$ attendu en considérant une terre-rare non magnétique et un atome de fer par formule unité dans un état d^5 . Ce résultat a été corroboré par la suite par Bauer et coll. [95]. Suivant les composés, cet écart entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux est expliqué par un couplage spin-orbite des électrons 3d du fer ($\text{La}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$) [79], ou par un état de valence intermédiaire de la terre-rare $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ avec $\text{R}=\text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}$ [76, 85]. Cependant, une dispersion importante existe dans la littérature concernant les moments paramagnétiques effectifs des différentes skutterudites remplies $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$: les valeurs pour $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ sont par exemple dispersées entre $2,4 \mu\text{B}$ [79] et $4,1 \mu\text{B}$ [85], et celles pour $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ le sont entre $3,1 \mu\text{B}$ [86] et $4,5 \mu\text{B}$ [76]. Ainsi le moment paramagnétique effectif semble très fortement dépendant des conditions de mesure et des conditions de synthèse des échantillons.

1.4.5 Propriétés de transport dans les skutterudites remplies

Nous limiterons notre discussion dans ce paragraphe aux skutterudites ternaires à base d'antimoine et de métaux de transition de la quatrième ligne (fer, cobalt ou nickel), celles-ci ayant fait à l'heure actuelle l'objet de la majorité des études concernant les propriétés de transport. Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'en effectuant un décompte électronique simple, le passage de CoSb_3 ou $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ à $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ correspond à la perte de quatre électrons. Sachant que les valeurs les plus élevées du pouvoir thermoélectrique ont été trouvées dans les composés semi-conducteurs, le meilleur choix pour l'élément destiné à remplir la cage semble naturellement être le cérium, celui-ci ayant la possibilité d'être dans un état tétravalent. Cependant, les mesures de XAS au seuil L_3 du cérium dans $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ont montré qu'il est trivalent dans ce composé [83, 87]. Il reste donc un trou non compensé par maille unitaire (en supposant un taux d'incorporation $y=1$) et l'état semi-conducteur est perdu, le pouvoir thermoélectrique de $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ est réduit à $75 \mu\text{V.K}^{-1}$ [73] soit environ trois fois moins que celui de CoSb_3 . A l'inverse, cet accroissement important de la concentration de porteurs de charge entraîne une forte diminution de la résistivité électrique. Aussi la contribution électronique de la conductivité thermique augmente et elle sera de l'ordre de grandeur de celle des semi-métaux. Aucune autre terre-rare ne pouvant être insérée dans la cage dans un état tétravalent. La formation de skutterudites totalement remplies de la forme $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ne permet pas de conserver intactes les propriétés électriques. Le tableau 1. 8 résume les propriétés de

transport à température ambiante et le facteur de mérite adimensionnel maximal observé pour quelques skutterudites remplies RFe_4Sb_{12} et rappelle à titre de comparaison celles de $CoSb_3$. Les données publiées dans la littérature ne sont malheureusement pas toujours complètes.

Tableau 1.8: Propriétés de transport à température ambiante et ZT maximal pour $CoSb_3$ [39-44] et pour quelques skutterudites remplies RFe_4Sb_{12} avec $R = Ce$ [42, 73, 85], Eu [88, 89] et Yb [88, 90].

	ρ (m Ω .cm)	S(μ V.cm ⁻¹)	λ (mW.cm ⁻¹ .k ⁻¹)	λ_L (mW.cm ⁻¹ .k ⁻¹)	ZT	ZTmax
$CoSb_3$	0,1-40	100-250	85-105	75-90	~0,1	~0,2
$CeFe_4Sb_{12}$	0,8	75	30	21	0,07	~0,5
$EuFe_4Sb_{12}$	0,4	65	38	30	0,07	-
$YbFe_4Sb_{12}$	0,6	67	34	22	0,07	~0,4

Si le gain sur la résistivité électrique ne suffit pas à compenser la dégradation importante du pouvoir thermoélectrique et ne permet pas aussi d'apporter une amélioration suffisante dans la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT. Il est intéressant de remarquer la forte diminution de la contribution du réseau à la conductivité thermique (d'un facteur 3 à 4 environ) lors du passage de $CoSb_3$ à RFe_4Sb_{12} . Cette diminution importante est expliquée de manière phénoménologique par le "rattling" : l'ion électropositif, dont le rayon est nettement plus faible que celui de la cage, vibrerait de manière incohérente selon un mode local de basse fréquence, ce qui contribuerait à diffuser fortement les phonons [31]. Cependant, malgré cette diminution importante, le facteur de mérite adimensionnel ZT des skutterudites $R_yFe_4Sb_{12}$ est toujours inférieur d'un facteur deux environ à celui des meilleurs matériaux thermoélectriques. Ceci est dû à la perte de l'état semi-conducteur qui entraîne une réduction importante du pouvoir thermoélectrique. De plus, la contribution des phonons représente toujours une part élevée de la conductivité thermique totale (environ 60 à 75 %) et elle constitue donc un facteur d'améliorations potentielles.

1.4.6 Les skutterudites partiellement remplies $R_y(MM')_4X_{12}$ ($y < 1$)

Nous avons vu que lors du passage de $CoSb_3$ à $R_yFe_4Sb_{12}$, le comportement semi-conducteur bénéfique pour le pouvoir thermoélectrique est perdu. Une solution pour restaurer cet état semi-conducteur serait de substituer partiellement le fer par du cobalt ou du nickel pour former des composés de la forme $RFe_{4-x}(Co/Ni)_xSb_{12}$ [91]. Un décompte électronique montre que dans le cas d'une terre-rare trivalente, la valeur $x=3$ permettrait d'obtenir un composé iso électronique de $CoSb_3$. Cependant, il a été montré que le taux de remplissage de la cage est lié au taux de substitution x , et que les tentatives de substitution conduisent à la formation de skutterudites partiellement remplies de formule générale $R_yFe_{4-x}(Co/Ni)_xSb_{12}$ [92, 93] avec y proche de 1 pour $x=0$ et proche de 0 pour $x=4$ (Co) ou $x=2$ (Ni). En conséquence, Meisner et al. ont proposé de décrire la structure des skutterudites partiellement remplies par un modèle

de solution solide entre deux compositions extrêmes, l'une correspondant à une skutterudite binaire et l'autre à une skutterudite totalement remplie [94]. Autrement dit, pour une substitution du fer par le cobalt $R_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ correspondrait à $(4-x).\text{RFe}_4\text{Sb}_{12} + X.\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ avec une cage vide, et pour une substitution du fer par le nickel $R_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ correspondrait à $(4-x).\text{RFe}_4\text{Sb}_{12} + x.\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Sb}_{12}$. Ce modèle impose la relation $y = (4-x) / 4$, qui est effectivement vérifiée dans la série $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ présentée par Meisner et al. Malgré l'interdépendance de x et y , de nombreux auteurs ont montré qu'il est possible d'optimiser la concentration de porteurs de charge du matériau à la fois en type p (skutterudites riches en Fe) et en type n (skutterudites riches en Co en Ni) en modifiant la composition [95, 96]. Des pouvoirs thermoélectriques proches de $200 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 300K ont été observés par Chapon et al dans la série $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ (93), qui correspondent à des valeurs assez proches de celles de CoSb_3 [93].

L'aspect le plus intéressant des skutterudites partiellement remplies est la diminution importante de conductivité thermique du réseau λ_L observée par rapport aux skutterudites remplies. En effet, un gain pouvant aller jusqu'à un facteur de deux a été observé pour certaines compositions présentant un taux de remplissage fractionnaire. Cette diminution importante de λ_L semble être liée à une diffusion importante des phonons par des "fluctuations de masse" sur le site cristallographique 2a, due à la très forte différence de masse entre la lacune et la terre-rare [94]. Ce modèle de fluctuation de masse explique bien le fait qu'un minimum de la contribution des phonons à la conductivité thermique est présent pour des taux de remplissage y proches de 0,3; La valeur de λ_L est alors proche de celle de la conductivité thermique de réseau minimale calculée, et elle est du même ordre que la contribution électronique de la conductivité thermique λ_e .

Les meilleurs facteurs de mérite adimensionnels dans des skutterudites ont été observés pour des skutterudites partiellement remplies et atteignent des valeurs nettement supérieures à l'unité, ce qui les rend les meilleurs matériaux pour la génération d'électricité par effet thermoélectrique dans la gamme de température 550K-800K. Le tableau I. 9 résume les propriétés thermoélectriques de quelques skutterudites partiellement remplies à la température correspondant au maximum du facteur de mérite adimensionnel ZT.

Tableau 1.9: Propriétés de transports de quelques skutterudites partiellement remplies à la température correspondant au maximum de ZT.

	type	$\rho(\text{m}\Omega.\text{cm})$	$S(\mu\text{V}.\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{mW}.\text{cm}^{-1}.\text{k}^{-1})$	ZT_{max}	$T(ZT_{max})(\text{k})$
$\text{Ce}_{0,28}\text{Fe}_{1,52}\text{Co}_{2,48}\text{Sb}_{12}$ [96]	p	1,7	240	24	1,1	750
$\text{Yb}_{0,19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [97]	n	~ 1	-220	~ 30	1	600
$\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_{3,95}\text{Ni}_{0,05}\text{Sb}_{12}$ [95]	n	0,7	-	~ 40	1,25	900
$\text{Ba}_{0,27}\text{Co}_{3,02}\text{Fe}_{0,98}\text{Sb}_{12}$ [98]	P	1,5	200	23	0,9	750
$\text{Ba}_{0,24}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [99]	n	0,45	-170	~ 50	0,1	850

Depuis les skutterudites binaires jusqu'aux skutterudites partiellement remplies, toutes

les améliorations des propriétés de transport thermique ont été obtenues en augmentant le "désordre" de structure. D'abord par l'insertion d'un ion électropositif faiblement lié à l'origine de "rattling", puis par la substitution sur le site du métal de transition ou du pnictogène conduisant à la formation de skutterudites partiellement remplies et à la diffusion des phonons par le phénomène de variations de masse. Cependant à ce stade, la contribution du réseau à la conductivité thermique des skutterudites représente toujours jusqu'à 50% de la conductivité thermique totale. Il reste donc vraisemblablement des possibilités d'amélioration des propriétés de transport.

1.5 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. 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

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

« Dans la nature, tout a toujours une raison. si tu comprendre cette raison, tu n'as plus besoin de l'expérience. »

Léonard De Vinci

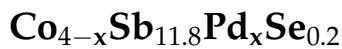
Sommaire

2.1 Introduction	46
2.2 Synthèse, mise en forme et frittage de la skutterudite $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$	46
2.3 Caractérisation thermoélectrique de la skutterudite $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$	48
2.4 Mesure du coefficient de Seebeck et de la résistivité électrique	49
2.4.1 Principe de mesure de la résistivité électrique	49
2.4.2 Principe de la mesure du coefficient de Seebeck	50
2.4.3 Mesure de la résistivité électrique et du coefficient de Seebeck avec le système ZEM-3	51
2.5 Mesure de l'effet Hall	54
2.6 Mesure de la conductivité thermique	56
2.7 Mesure de la diffusivité thermique	56
2.8 Mesure de la capacité calorifique	59
2.9 Conclusion	62

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des Skutterudites à base de CoSb_3 , ainsi que pour l'étude de leurs propriétés. Dans la première section, nous présenterons le diagramme de phase de Skutterudite à base de CoSb_3 . Les mesures des propriétés de transport, telles que le coefficient Seebeck et la résistivité électrique, l'effet Hall, la chaleur spécifique et la diffusivité thermique, seront présentées dans la dernière section.

2.2 Synthèse, mise en forme et frittage de la skutterudite



Pour obtenir une structure cristalline avec succès, le diagramme de phases correspondant qui décrit l'équilibre thermodynamique entre les différentes phases du système doit être bien compris. Pour les skutterudites, les diagrammes de phase sont complexes. Comme le montre la figure 2. 1 [104], il y a trois composés stables formés dans la gamme pnictogène supérieure; CoSb (phase γ), qui croissent de manière congruente, un métal et deux autres semi-conducteurs CoSb_2 (phase δ) et CoSb_3 (phase ϵ), chacun se formant péritectiquement. Dans le cas de CoSb_3 , la réaction peut être décrite comme suit :

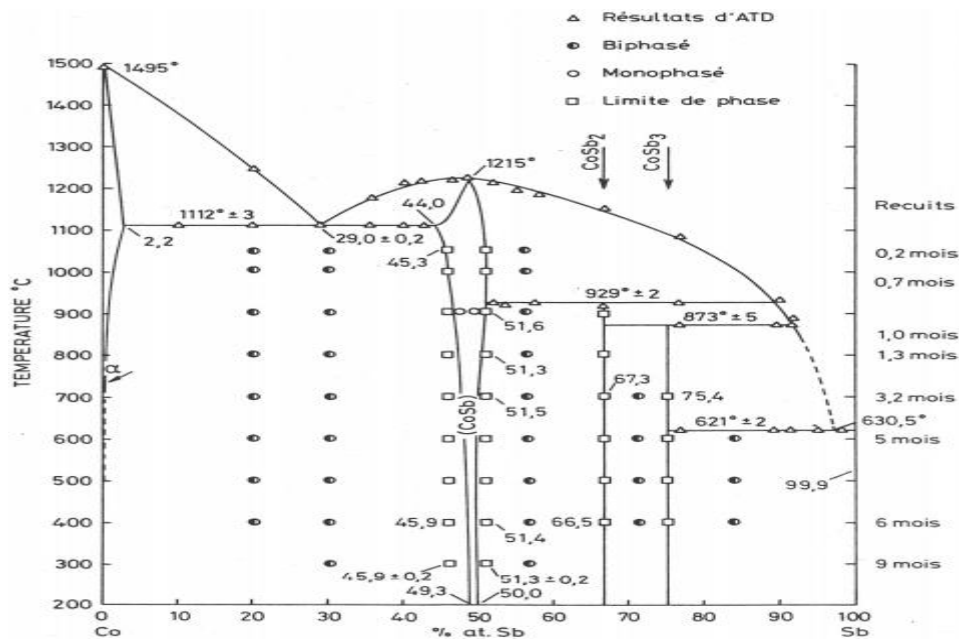
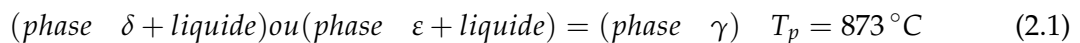


Figure 2.1: Diagramme de phase du binaire Co-Sb.

En raison de la très lente cinétique, la croissance se déroule rarement quand les réactions péritectiques sont complètement terminées.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour élaborer les échantillons de skutterudite de nature polycristalline ou monocristalline [103]. On citera quelques-unes :

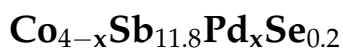
1. Faire fondre le Co et le Sb sous argon et tremper la masse fondue. Lors du recuit du lingot à une plage de 580 à 800 °C, on obtient une phase pure de CoSb_3 de type n.
2. Sceller une quantité stœchiométrique d'éléments constitutifs dans une ampoule de quartz sous vide et chauffer le mélange à une température inférieure à la température péritectique. Après le broyage du lingot obtenu à plusieurs fois, on recuit la poudre broyée et ainsi CoSb_3 pur peut être obtenu.
3. Il y a une composition de masse fondue non stœchiométrique, où la masse fondue est plus riche en pnictogène que la concentration correspondante à l'intersection de l'isotherme péritectique avec le liquidus, mais pas aussi riche que le point eutectique près du point final du pnictogène. Refroidir la masse fondue à la température de liquidus, CoSb_3 émergera.
4. D'autres techniques comme la croissance assistée par flux et la méthode de transport par vapeur sont utilisées pour synthétiser CoSb_3 .

La méthode utilisée pour synthétiser notre skutterudite à base de CoSb_3 est la suivante :

1. synthèse des échantillons polycristallins de CoSb_3 dopés avec 1% en atomes de Pd et 1% en atomes de Se a été réalisée à partir des matériaux de haute pureté. Le contrôle de la quantité de dopants a été effectué en pesant la fraction correspondante de Pd et de Se. Nous avons utilisé une balance à quatre chiffres après la virgule. Tout d'abord, nous avons préparé des quantités stœchiométriques de cobalt (de pureté égale à 99,998%), de grenaille d'antimoine (de pureté égale à 99,998 %), de poudre de palladium (de pureté égale à 99,998%) et de grenaille de sélénium (de pureté égale à 99,999%). Ces matériaux de départ ont été mélangés en tant que compositions cibles dans un tube de quartz soigneusement nettoyé à l'acide nitrique puis à l'acide fluorhydrique scellé sous vide secondaire. Le tube de quartz contenant ce mélange est chauffé progressivement jusqu'à 1323 K, maintenu à cette température pendant 48 heures et secoué de temps en temps pour obtenir un liquide homogène. Puis on le trempe dans l'eau glacée. Le lingot obtenu après trempe est recuit puis broyé à la main dans un mortier d'agate. La poudre obtenue est analysée par diffraction aux rayons X (DRX) puis conservée pour un traitement ultérieur.
2. La poudre obtenue est frittée en lingots à haute densité. Le pressage à chaud se faisait dans des matrices en graphite, qui sont des cylindres creux. Une pression d'environ 100 MPa a été appliquée à la température de 943 K et pendant 60 minutes. On obtient des lingots de 15 mm de long et presque de 10 mm de diamètre. Ils montrent une

forme sans fissure avec une bonne adhérence et une bonne résistance mécanique. La composition chimique de ces lingots a été déterminée par analyse à la microsonde électronique (EMPA). Les étalons utilisés pour l'analyse de composition aux mesures dispersives à 1% de longueur d'onde étaient Co, Sb, Pd et Se. Des rondelles d'environ 1mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre ont été découpées à partir de ces lingots à l'aide d'une scie à fil. Le découpage a été réalisé perpendiculairement à la direction de pressage à chaud. Ensuite, ils ont été polis mécaniquement jusqu'à $0,25 \mu\text{m}$ et nettoyés par ultrasons dans l'acétone.

2.3 Caractérisation thermoélectrique de la skutterudite



La difficulté inhérente à la thermoélectricité est la mesure directe du rendement qui nécessite autant de complexité que la construction d'un dispositif entier. Ainsi, l'évaluation pratique de la performance thermoélectrique est basée sur la mesure individuelle des propriétés de la matière telles que la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique, et des paramètres fondamentaux, tels que la mobilité des porteurs et la concentration des porteurs. Les mesures sont conceptuellement simples, mais les résultats peuvent varier considérablement, en particulier au-dessus des températures ambiantes où le gradient thermique s'ajoute aux inexactitudes systématiques. Ainsi, comment éviter ces incertitudes afin d'obtenir la plus grande précision est extrêmement important.

Un aspect important de la caractérisation fiable et précise est d'identifier et de quantifier l'erreur systématique dans la mesure. Pour la mesure du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique, nous avons utilisé un échantillon standard dont ses données sont disponibles dans la littérature. Les valeurs standards doivent être inférieures aux valeurs mesurées (de l'ordre de deux pour la résistivité électrique et de trois pour le coefficient Seebeck), pour ne pas s'attendre à une erreur de mesure significative. Un autre aspect important est que les propriétés de transport électrique et thermique pour certains matériaux dépendent fortement de l'anisotropie. Dans certains cas, la différence de valeur d'une propriété peut atteindre une grandeur pour deux directions cristallographiques différentes. Ainsi, il est important de mesurer les propriétés de transport dans la même direction pour les monocristaux et les polycristaux orientés. Heureusement, CoSb_3 a une structure cristalline cubique, les propriétés de transport sont isotropes.

Pour notre système de mesure, l'équipement disponible dans le laboratoire est (ZEM-3) qui a été utilisé pour mesurer la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck simultanément de la température ambiante jusqu'à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. L'équipement de flash laser commercial (Netzch Instruments) a été utilisé pour mesurer la conductivité thermique.

Pour nos échantillons à structure fine, la microstructure joue un rôle important dans les

propriétés thermoélectriques. Par conséquent, la microscopie électronique à balayage (SEM) est utilisée pour caractériser la microstructure de nos échantillons. Un système intégré de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) est appliqué pour détecter la composition des matériaux thermoélectriques alliés. La diffraction des rayons X est également utilisée pour surveiller la composition des phases. Tous les principes et les configurations expérimentales des mesures seront détaillés dans le reste de ce chapitre.

2.4 Mesure du coefficient de Seebeck et de la résistivité électrique

2.4.1 Principe de mesure de la résistivité électrique

La méthode des quatre points [105] a été largement utilisée pour mesurer la résistivité de semi-conducteurs afin d'éliminer l'effet de contact pendant une longue période. Comme le montre la Fig. 2. 2, le courant est introduit à travers les échantillons. Les sondes 1 et 4 mesureront le courant circulant dans les échantillons. En même temps, les sondes 2 et 3 déterminent la différence de potentiel. Les sondes peuvent être maintenues en place par pression, soudage ou insertion dans les petits trous de l'échantillon [105]. On suppose que les sondes ont des effets négligeables sur la distribution de potentielle et qu'elles mesurent le potentiel dans le centre et indépendamment de l'épaisseur.

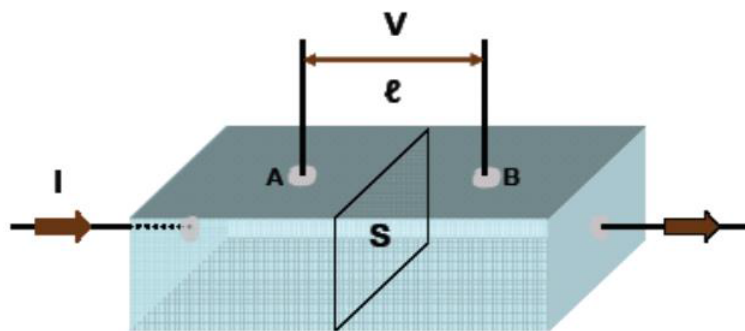


Figure 2.2: Configuration schématique de mesure de la résistivité électrique.

Dans le cas du matériau thermoélectrique, l'effet Peltier établira un gradient de température, qui génère à son tour un champ électrique grâce à l'effet Seebeck. Très souvent, lors de la mesure de la résistivité, il existe déjà un gradient de température, ce qui provoquera également une tension de Seebeck. Si les deux sondes potentielles ne sont pas à la même température, il a été réalisé qu'en faisant la moyenne de la différence de potentiel mesurée avec des directions de courant opposées, l'erreur causée par l'asymétrie thermique sera éliminée. Pour le Seebeck et Peltier induit tension, il faut du temps pour se développer, donc soit une source de courant alternatif [106], soit une commutation rapide en courant continu [107], le courant peut être utilisé sans interférer avec la mesure. Après la mesure de la résistance de

l'échantillon, la résistivité électrique peut être calculé par :

$$\rho = \frac{V_{AB}}{I} * \frac{S}{R} \quad (2.2)$$

Où R est la résistance, S est la section transversale.

2.4.2 Principe de la mesure du coefficient de Seebeck

En principe, le coefficient de Seebeck est l'une des quantités les plus simples à mesurer mais des erreurs considérables peuvent apparaître parfois. Par définition, le coefficient de Seebeck est égal au rapport de la différence de potentiel ΔV par rapport à la différence de la température ΔT entre les deux points de mesure. Comment mesurer la différence de la température est précisément la clé pour éviter ces erreurs.

La Fig. 2. 3 montre la configuration schématique de la mesure du coefficient de Seebeck. L'échantillon est placé entre un réchauffeur et un refroidisseur , ainsi un gradient de température est établi dans l'échantillon. Les thermocouples A et B sont en contact avec l'échantillon par pression, et il sera utilisé pour mesurer la différence de température ΔT . En même temps, les fils A2 et B2 sont également utilisés pour mesurer la différence de potentiel ΔV . A1 et B1 sont fabriqués à partir du même métal. Et A2, B2 sont fabriqués à partir d'un autre type de métal.

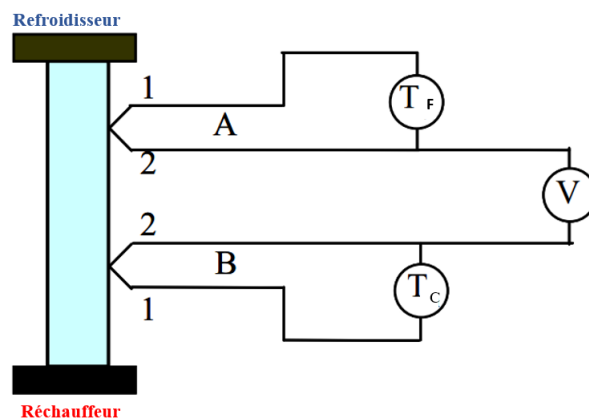


Figure 2.3: Configuration schématique du principe de mesure du coefficient de Seebeck.

En faisant varier la puissance de chauffage, nous pouvons créer un groupe de gradients de température dans l'échantillon. De cette manière, une série de mesures de ΔT et ΔV sera obtenue. Une méthode de régression linéaire est appliquée à ces données pour éliminer l'erreur systématique. Le coefficient de Seebeck est calculé comme $d(\Delta V)/d(\Delta T)$. Il convient de noter que ce coefficient de Seebeck est relatif par rapport au fil de Chromel. Le coefficient de Seebeck du fil absolu doit être ajouté pour obtenir le coefficient de Seebeck absolu de l'échantillon.

L'erreur la plus importante décrite ci-dessus vient du fait que les thermocouples ne peuvent pas prendre les températures aux positions d'échantillonnage où le potentiel électrique est mesuré [105]. En raison du rayonnement thermique et du transfert, les thermocouples mesurent la température entre les thermocouples et le milieu environnant. Pour minimiser cette erreur, deux méthodes peuvent être appliquées [108] :

1. Vider l'enceinte de l'échantillon à une pression d'environ 10^{-4} torrs ou moins.
2. Utiliser des fils extrêmement fins de thermocouple. Aussi, si possible, les fils de thermocouple fabriqués à partir des matériaux ayant des valeurs basses de la conductivité thermique.

2.4.3 Mesure de la résistivité électrique et du coefficient de Seebeck avec le système ZEM-3

ZEM-3 (ULVAC Inc.) a été développé en tant qu'instrument d'évaluation des matériaux et dispositifs thermoélectriques. L'équipement utilise la configuration recommandée pour produire la mesure la plus fiable du coefficient de Seebeck et de la résistivité électrique. Il a été adopté par de nombreux groupes de recherche dans les domaines thermoélectriques. Les figures (Fig 2.4 et 2.5) montrent le système et la zone de montage d'échantillon agrandie. Le schéma est illustré à la Fig. 2. 6.



Figure 2.4: Résistivité électrique et système de mesure Seebeck (ZEM-3).

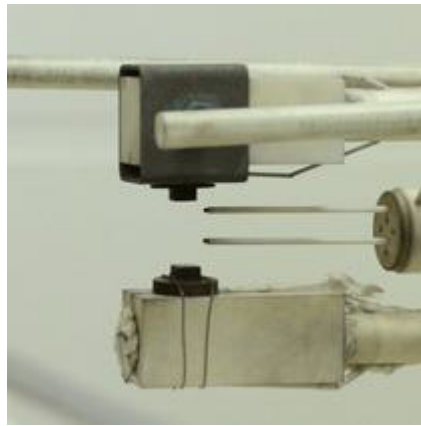


Figure 2.5: Exemples de montage de pièces dans le système ZEM-3.

L'échantillon est maintenu entre deux pots par la pression des ressorts de serrage. À l'intérieur le pot inférieur est un chauffe-résistance électrique, qui crée le gradient de température le long de l'échantillon. La température et la tension sont mesurées par les parties inférieures et supérieures des thermocouples maintenus contre l'échantillon par la force du ressort. La pression est avantageuse et maintiendra une résistance de contact stable. Pour s'assurer que le potentiel et la température est uniformes dans la section transversale correspondant aux points de contact de mesure, la distance entre les sondes et la plaque d'extrémité doit être 1,5 fois plus grande que la dimension latérale. L'espace entre les sondes est fixé à 6 mm avec de petites fluctuations. Tous nos échantillons sont des barres rectangulaires de dimension approximative $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$. Les thermocouples supérieurs et inférieurs sont fabriqués à partir de chromel-alumel (type K), et sont connectés via 2 canaux à un multimètre numérique Keithley 2010. Les fils de chromel sont également utilisés pour mesurer la différence de tension pendant la résistivité électrique et Mesure du coefficient de Seebeck.

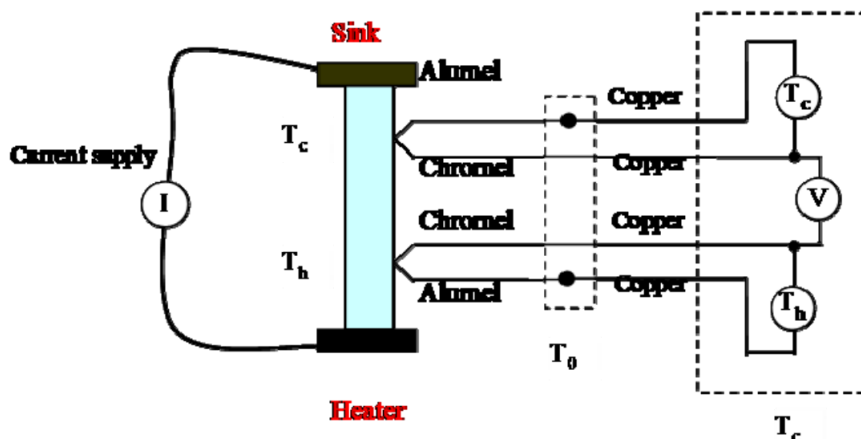


Figure 2.6: Schéma représentatif pour la mesure de l'effet Seebeck.

Un four à lampe infrarouge est utilisé pour chauffer l'environnement à la température de réglage. Lorsque l'échantillon est mis en place, un moulage en nickel est utilisé pour recouvrir le support afin d'avoir une température ambiante uniforme. Ensuite, le four sera fermé et vidée. Avant que la mesure commence, une petite quantité d'hélium est ajoutée dans la chambre et la pression interne est maintenue à une pression de l'ordre de 10^{-4} torr. Ceci est dû au fait que l'hélium est bon pour le contact thermique. Cela raccourcira le temps nécessaire pour que l'échantillon atteigne l'équilibre thermique.

Avant la mesure, un tracé I-V est utilisé pour vérifier le contact. Un tracé linéaire garantit un bon contact ohmique. Dans la mesure de la résistivité électrique, le courant sera libéré de l'alimentation en courant de l'échantillon, et la tension est mesurée par des sondes comme montré à la Figure 2.6. Pour éliminer l'effet de l'asymétrie thermique, deux mesures sont pris avec une polarité de courant opposée. Le résultat moyen est considéré comme la résistance de l'échantillon R . La dimension de l'échantillon (profondeur d et largeur w) est mesurée à l'aide d'un micromètre avec une précision de $\pm 0,001$ mm. La distance entre les deux sondes est mesurée avec une caméra, puis calibrée. En outre, l'éjection de courant et la tension, des mesures sont adoptées pour minimiser les erreurs induites par l'effet Peltier. Dans la mesure du coefficient de Seebeck, l'alimentation en courant est en circuit ouvert et le courant ne circulera pas dans l'échantillon. La différence de température et la différence de potentiel seront mesurées par des sondes comme indiqué sur la figure 2. 5 L'équation utilisée pour calculer le coefficient de Seebeck est donné est la suivante :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta D} + S_{TC} \quad (2.3)$$

où S_{TC} est le coefficient de Seebeck du thermocouple.

Un graphique typique de calcul des coefficients de Seebeck est présenté à la Figure 2. 7. les valeurs de Seebeck mesurée sont constantes et en accord avec les données établies dans les 5%, ce qui prouve la fiabilité du système ZEM-3.

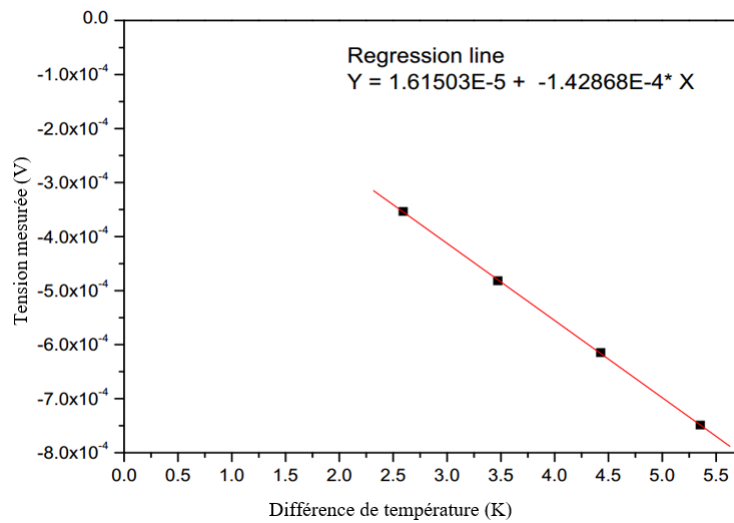


Figure 2.7: Calcul du coefficient de Seebeck.

En peut constater qu'il existe une interception non nulle de la régression avec l'axe y, qui est appelée CEM sombre. La source de CEM sombre est inconnue. Dans le système ZEM-3, la CEM sombre est calculé à chaque point de consigne de température. Seulement lorsque la CEM sombre est inférieure à 10% on peut considérer que le résultat du coefficient de Seebeck mesuré est acceptable.

2.5 Mesure de l'effet Hall

Le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique sont étroitement liés aux paramètres fondamentaux du matériau tels que la concentration de porteurs n , la mobilité des porteurs μ et la masse effective m^* . Ces paramètres fondamentaux peuvent être évalués par la mesure de l'effet Hall.

Le type de porteurs de charge majoritaires d'un échantillon et leur concentration peuvent être déterminés par effet Hall, qui consiste en la mesure d'une tension $V_H = V_a - V_b$ entre deux électrodes a et b d'un échantillon parcouru par un courant électrique I parallèle à sa surface et soumis à un champ magnétique B uniforme, perpendiculaire à cette surface (Figure 2. 8). Comme la tension résulte du déplacement des porteurs de charge sous l'effet de la force de Lorentz F_L , son signe indique le type de porteurs majoritaires : $V_H < 0$ si les porteurs majoritaires sont les électrons et $V_H > 0$ si les porteurs de charge majoritaires sont les trous. Pour déterminer la concentration des porteurs majoritaires, il faut utiliser la relation qui relie les trois grandeurs V_H , I et B :

$$V_H = \frac{I B}{e n t} = R_H \frac{I B}{t} \quad (2.4)$$

où e est la charge électronique, n la concentration des porteurs de charge majoritaires, t l'épaisseur de l'échantillon, et $R_H = (e n)^{-1}$ représente le coefficient de Hall, négatif $R_H < 0$ pour

les électrons (matériau de type n) et positif $R_H > 0$ pour les trous (matériau de type p). La concentration de porteurs est donc déduite de la relation (2. 4) :

$$n = \frac{IB}{etV_H} = \frac{1}{eR_H} \quad (2.5)$$

Si la résistivité électrique ρ de l'échantillon est connue (déterminée par la méthode de quatre points, par exemple), il est possible d'en déduire la mobilité des porteurs de charge majoritaires par la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{en\rho} \quad (2.6)$$

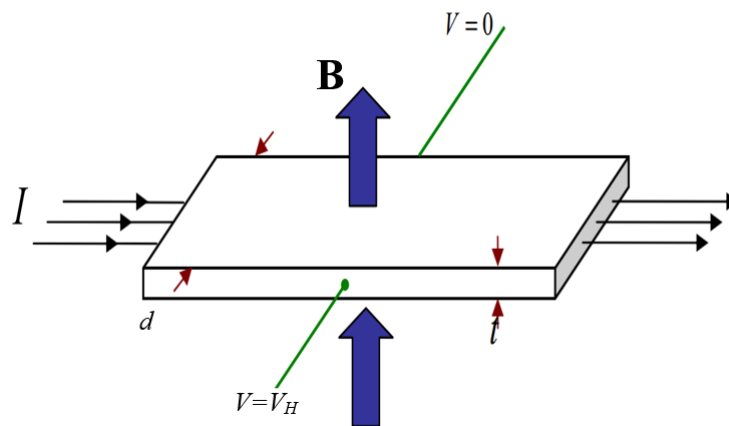


Figure 2.8: Représentation schématique de la mesure de l'effet Hall.

En pratique, outre la mesure de l'effet Hall, la tension mesurée entre les deux points a et b prend en compte tous les autres effets qui constituent autant de sources d'erreurs sur la mesure : effet Seebeck, effet de la magnétorésistance, effet de la résistance de l'échantillon et effet du niveau de référence du nano voltmètre. Ce dernier peut être éliminé en déterminant le coefficient de Hall à partir de la pente de la droite $V_H = f(B)$ tracée pour des valeurs variables du champ magnétique allant de $-B$ à B . Pour réduire au maximum les sources d'erreur sur la mesure de tension, des configurations spécifiques (nombre et position des électrodes) sont possibles, comme par exemple la configuration de Van der Pauw [109]. De manière générale, pour les mesures de la résistivité électrique, les conditions spécifiques suivantes doivent être respectées pour l'échantillon et les électrodes :

1. l'échantillon doit être plan, avoir une épaisseur uniforme, être homogène, isotrope et sans trous isolés.
2. La surface des électrodes doit être d'au moins un ordre de grandeur plus petite que la surface de l'échantillon.

2.6 Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique est l'énergie thermique transférée par unité de temps et par unité de surface, divisée par la différence de température. Il est plus difficile de mesurer la conductivité thermique que la conductivité électrique (σ) avec précision car l'isolation thermique ne peut jamais être aussi bonne que l'isolation électrique. Perte de chaleur par rayonnement, convection, et les contacts se produisent toujours, et peuvent contribuer à une partie importante de la chaleur totale transférée. Ainsi pour la mesure directe de la conductivité thermique, plus de précaution doit être prise pour minimiser ces pertes de chaleur [110, 111].

La méthode flash Laser a été développée par Parker en 1961 [112]. C'est de loin la méthode la plus préférée pour mesurer la conductivité thermique des échantillons en vrac bien au-dessus température ambiante [113-114]. Dans cette méthode, aucun contact thermique n'est nécessaire depuis un laser flash qui sert comme source de chaleur. En outre, la perte de chaleur à travers les limites de l'échantillon et le rayonnement est minimisée par un temps de mesure rapide.

Le schéma d'un système de flash laser de l'appareil flash laser est illustré à la figure II .9. La figure 2. 10 montre est l'appareil flash laser LFA 457 que nous avons utilisé pour mesurer les diffusivités thermiques et les chaleurs spécifiques de nos échantillons. La diffusivité thermique et la chaleur spécifique peuvent être directement mesurées. La conductivité thermique sera calculée comme suit :

$$\lambda = D_t C_p \rho_v \quad (2.7)$$

Où

D_t : La diffusivité thermique.

C_p : La chaleur spécifique thermique ou la capacité calorifique.

ρ_v : est la densité volumique.

2.7 Mesure de la diffusivité thermique

La diffusivité thermique représente la vitesse à laquelle un corps peut dissiper l'énergie thermique, ou dans une autre manière, à quelle vitesse un corps peut changer sa température quand il est traversé par un flux de chaleur. La capacité thermique spécifique ou la capacité calorifique est la mesure de l'énergie thermique nécessaire pour augmenter la température d'une quantité unitaire d'une substance pendant un certain intervalle de température. La densité volumique d'échantillon peut être mesurée à partir de la méthode standard d'Archimède [115].

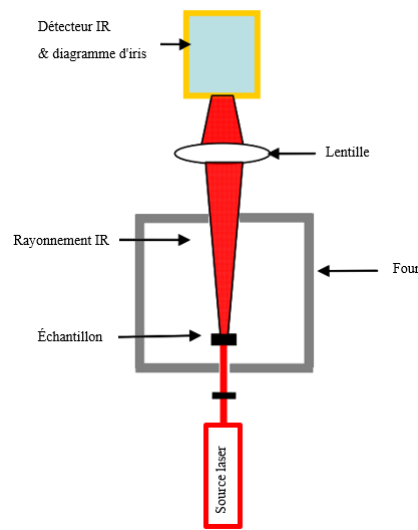


Figure 2.9: Schéma de principe d'un dispositif de mesure de diffusivité thermique par la méthode "laser flash".



Figure 2.10: Appareil à flash laser LFA 1000.

Au cours de la mesure, une face de l'échantillon sous forme de disque est irradiée par une courte impulsion de chaleur provenant d'un laser, la durée de l'irradiation est inférieure ou égale à 1 ms. L'augmentation de température résultante de la surface opposée sera enregistrée, à partir de laquelle la diffusivité thermique est calculée. La diffusivité thermique varie avec la température, qui est-elle même fonction du temps (figure 2. 11).

Selon Carslaw et Jaeger, la distribution de la température dans l'échantillon peut être représentée par la fonction suivante :

$$T(x, t) = \int_0^e T(X, 0) dx + \frac{2}{e} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_t t}{e^2}\right) \times \cos\left(\frac{n \pi x}{e}\right) \int_0^e T(x, 0) \cos\left(\frac{n \pi x}{e}\right) dx \quad (2.8)$$

Où

x : déplacement vers l'intérieur de l'échantillon à partir d'une face.

t : temps.

Si l'énergie d'impulsion (Q) est absorbée uniformément et instantanément dans une petite profondeur g à la surface $x = 0$, alors à cet instant la distribution de température est :

$$T(x,0) = \frac{Q}{\rho_v C_p g'} \quad 0 < x < g \quad (2.9)$$

$$T(x,0) = 0, \quad g < x < e \quad (2.10)$$

Où

e : l'épaisseur de l'échantillon. En appliquant ces conditions initiales, l'équation de la distribution de la température dans l'échantillon $T(x, t)$ devient :

$$T(x, t) = \frac{Q}{\rho_v C_p e} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n \pi x}{e}\right) \frac{\sin\left(\frac{n \pi g}{e}\right)}{\frac{n \pi g}{e}} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_t t}{e^2}\right) \right] \quad (2.11)$$

Pour les matériaux opaques, g est toujours suffisamment petit, donc on peut évaluer le sinus à son argument :

$$\sin\left(\frac{n \pi g}{e}\right) \simeq \frac{n \pi g}{e} \quad (2.12)$$

L'équation $T(x, t)$ se simplifie et devient :

$$T(x, t) = \frac{Q}{\rho_v C_p e} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_t t}{e^2}\right) \right] \quad (2.13)$$

Nous définissons deux paramètres adimensionnels V et ω :

$$V = \frac{T(e, t)}{T_M} \quad (2.14)$$

$$\omega = \frac{\pi^2 D_t t}{e^2} \quad (2.15)$$

T_M est la température maximale à la face arrière. Alors $V(e, t)$ devient :

$$V(e, t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad (2.16)$$

Comme $V(e, t)$ varie de -1 à 1. En principe, l'augmentation de la température à tout moment peut donner la solution de D_t . En pratique $V = 0.5$ est souvent utilisé. À ce point, ω est égal à 1,37. Et la diffusivité thermique peut s'écrire :

$$D_t = 0.138 \frac{e^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (2.17)$$

Où

$t_{\frac{1}{2}}$: Le temps nécessaire pour que la face arrière atteigne la moitié d'élévation de la température.

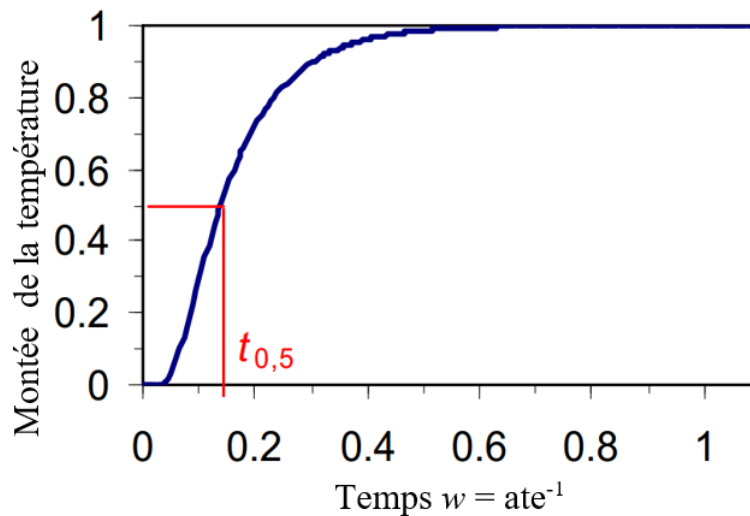


Figure 2.11: Montée en température en fonction de temps.

Pour approximer le flux de chaleur unidimensionnel et minimiser l'erreur, le point laser doit être uniforme et avoir une surface plus grande que la taille du point de la mesure de température [105]. Le thermocouple doit avoir une faible conductance thermique pour réduire la température maximale. L'échantillon doit être suffisamment fin pour que les pertes de chaleur soient faibles avant l'arrivée de l'impulsion laser. D'autre part, l'échantillon doit être suffisamment épais pour que le temps de montée en température soit beaucoup plus long que la durée du laser [105].

2.8 Mesure de la capacité calorifique

Le système de flash laser peut également être utilisé pour mesurer directement la chaleur spécifique ou la capacité calorifique. La quantité d'énergie du flux de chaleur doit être prise en compte pour calculer la capacité calorifique comme indiqué dans la formule suivante :

$$C_p = \frac{Q}{\rho_v e T_m} \quad (2.18)$$

Comme il est difficile de déterminer la quantité de flux d'énergie, une méthode alternative est appliquée en comparant la montée de température avec un échantillon de référence. En supposant que l'énergie d'impulsion de laser et son couplage avec l'échantillon restent inchangés, la chaleur spécifique de l'échantillon peut être calculée par la formule suivante :

$$C_p(\text{échantillon}) = \frac{(m C_p \Delta T)_{\text{référence}}}{(m \Delta T)_{\text{échantillon}}} \quad (2.19)$$

Les données de mesure de C_p du système de flash laser ne sont que approximatives. Dans certains cas, les erreurs peuvent s'élever à 5-10%, un autre équipement (DSC 200 F3) de

NETZSCH est spécifiquement utilisé pour déterminer la chaleur spécifique réelle pour chaque d'échantillon, qui sera présenté plus tard.

Avant chaque mesure de la capacité calorifique C_p , l'échantillon sous forme de disque est poli avec des pastilles pressées à la taille requise; environ 6 mm de diamètre et 1 ou 2 mm d'épaisseur pour correspondre à l'épaisseur de l'échantillon standard de référence afin de minimiser les erreurs sur la valeur mesurée de C_p . Ensuite, il est mis dans un four sous argon, et aligné entre le faisceau laser et un détecteur IR d'antimoniure d'indium (InSb). Il y a un thermocouple à l'intérieur du four, qui est utilisé pour contrôler la température de l'échantillon. A chaque température, l'échantillon est mesuré 3 à 5 fois, les résultats sont moyennés pour minimiser les erreurs. De plus, si on ne peut réaliser qu'une seule mesure de C_p , il est nécessaire de revêtir l'échantillon par graphite afin de minimiser l'erreur causée par la perte de chaleur due au rayonnement et à la réflexion.

La figure 2.12 est une courbe expérimentale typique du signal d'intensité de rayonnement de laser (IR) en fonction du temps. De nombreux modèles concernant l'augmentation de température en fonction du temps ont été construits en prenant compte de la perte de chaleur à l'avant et à l'arrière de l'échantillon et du chauffage non uniforme. En ajustant les données expérimentales avec ces modèles, nous pouvons obtenir une diffusivité avec des erreurs inférieures à 2%. Cette dernière est due principalement à l'incertitude d'épaisseur.

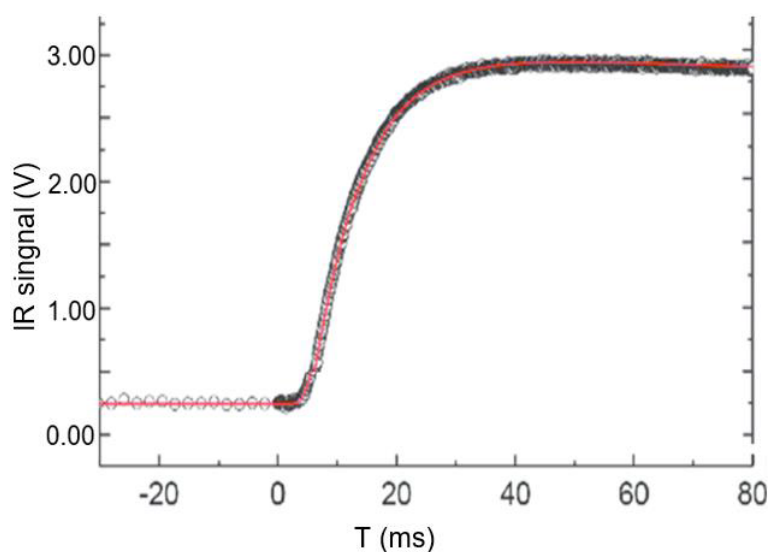


Figure 2.12: Courbe expérimentale du signal IR par rapport au temps pour chaque tir laser.

Comme expliqué erreur, la mesure de la chaleur spécifique par la méthode de flash laser a un écart plus grand parfois même de 5 à 10%. Afin d'obtenir les valeurs exactes pour les échantillons de skutterudite, l'équipement DSC 200 F3 de NETZSCH (figure 2. 13) est utilisé pour mesurer la chaleur spécifique. Le schéma de principe est montré sur la figure 2. 14. Le principe de mesure est basé sur la méthode de calorimétrie différentielle à balayage

[116]. C'est une technique thermo-analytique dans laquelle la différence de quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un échantillon et de la référence est mesurée en fonction de la température. L'échantillon et la référence sont maintenus presque à la même température tout au long de la mesure. Le programme de température pour une analyse DSC est conçu pour que la température du porte-échantillon augmente linéairement avec le temps. La capacité thermique de l'échantillon de référence est bien définie sur la plage de température d'analyse. Dans notre système, la température maximale est de 600 °C et l'échantillon standard à la forme d'un disque. Pour minimiser les erreurs, les dimensions optimales de l'échantillon doivent correspondre à celles du disque standard [117]. Dans notre cas, l'échantillon est poli sur un disque d'un diamètre d'environ 5,5 mm et d'une épaisseur de 0,5 à 1 mm. En général, trois mesures sur toute la gamme de température doivent être effectuées avant de calculer la chaleur spécifique de chaque échantillon. Ces trois mesures sont pour la ligne de base, de disque de référence et l'échantillon respectivement.

La chaleur spécifique d'un matériau peut être calculée à partir de trois mesures, comme indiqué dans la formule suivante :

$$C_p = \frac{\text{différence de signal (échantillon-référence)}}{\text{masse de l'échantillon} \times \text{vitesse de chauffage} \times \text{sensibilité}} \quad (2.20)$$

Où la sensibilité est calculée à partir de la mesure du disque de saphir, comme indiqué ci-après,

$$\text{sensibilité} = \frac{\text{différence de signal (disque de saphir-référence)}}{\text{masse} \times \text{vitesse de chauffage} \times C_p(\text{théorique du disque de saphir})} \quad (2.21)$$



Figure 2.13: Équipement DSC 200 F3 de NETZSCH.

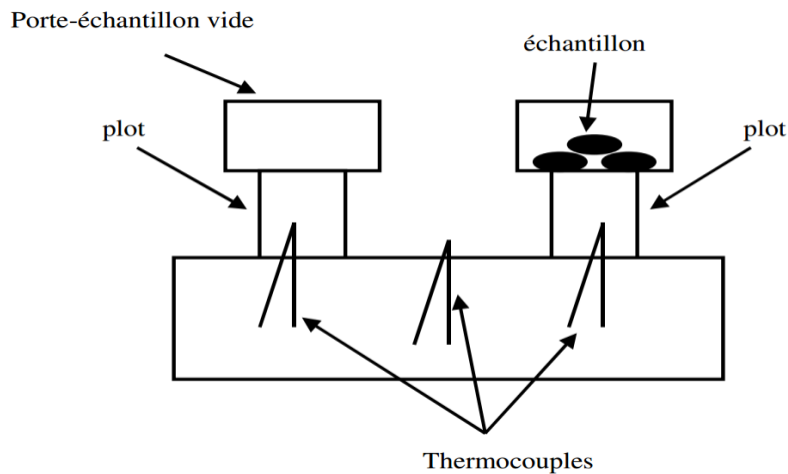


Figure 2.14: Schéma de principe de la mesure de chaleur spécifique par DSC.

2.9 Conclusion

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. Cette étude a pour objectif d'étudier l'influence de la substitution de Pd et Se dans la structure $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ des phases CoSb_2 secondaires sur la diminution de la conductivité thermique observée.

CHAPITRE 3

ETUDE STRUCTURALE, MICROSTRUCTURALE ET PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES

« On se lasse de tout, excepté d'apprendre. »

Virgile

Sommaire

3.1	Introduction	64
3.2	Optimisation des paramètres de synthèse de la skutterudite binaire CoSb_3	64
3.3	Temps de broyage	64
3.3.1	Effet du temps de broyage sur la valeur de la résistivité électrique	65
3.3.2	Effet du temps de broyage sur la valeur du coefficient de Seebeck	66
3.3.3	Effet du temps de broyage sur la valeur de la conductivité thermique	68
3.3.4	Effet du temps de broyage sur la valeur du facteur de puissance	69
3.3.5	Effet du temps de broyage sur la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT	70
3.4	Température de pressage à chaud	70
3.4.1	Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur de la résistivité électrique	73
3.4.2	Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur du coefficient de Seebeck	75
3.4.3	Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur de la conductivité thermique totale	76
3.4.4	Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur du facteur de puissance	78
3.4.5	Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT	79
3.5	Etude des skutterudites remplies $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$	79
3.5.1	Caractérisation chimique et structurale $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$	80
3.5.2	Caractérisation thermoélectrique de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$	81
3.5.3	Evolution de la résistivité électrique de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température	81
3.5.4	Mesure du taux de porteurs des échantillons par effet Hall	82
3.5.5	Evolution du coefficient de Seebeck de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température	82
3.5.6	Evolution du facteur de puissance de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température	83
3.5.7	Evolution de la conductivité thermique totale de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température	84
3.5.8	Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température	85
3.6	Conclusion	86

3.1 Introduction

Les résultats de notre étude, qui seront présentés dans ce chapitre, vont refléter les objectifs recherchés de ce travail à savoir améliorer les propriétés thermoélectriques de la skutterudite binaire CoSb_3 . Notre choix pour réaliser cette amélioration est basé sur l'optimisation des paramètres de synthèse de la skutterudite binaire CoSb_3 et explorer les mécanismes qui pourraient réduire la conductivité thermique tout en gardant le facteur de puissance inchangé. Ainsi, le facteur de mérite adimensionnel ZT sera amélioré.

3.2 Optimisation des paramètres de synthèse de la skutterudite binaire CoSb_3

CoSb_3 est la principale composante des matériaux étudiés, il est nécessaire de commencer à étudier les paramètres qui influent sur la finesse et l'orientation des grains de la microstructure de cette composante après la synthèse. Il y a plusieurs facteurs qui contrôlent les propriétés des microstructures des échantillons après la synthèse. Nous nous contenterons ici d'étudier les plus importants à savoir : le temps de broyage des mélanges stœchiométriques et la température de pressage à chaud des poudres obtenues.

3.3 Temps de broyage

Les mélanges stœchiométriques de Co et de Sb ont été broyés pendant 5, 10, 15 et 20 heures. Ensuite, ils ont été compactés et pressés à chaud. La température de pressage à chaud a été fixée à $600\text{ }^\circ\text{C}$ et la pression de compactage 80 MPa . Ces valeurs vont nous permettre d'éviter une croissance excessive des grains. Les microstructures de nos échantillons pressés à chaud avec ces conditions, obtenues par les observations sur le microscope électronique à balayage (SEM), sont montrées sur la figure 3. 1. On constate que la taille des grains diminue au fur et à mesure que le temps de broyage augmente.

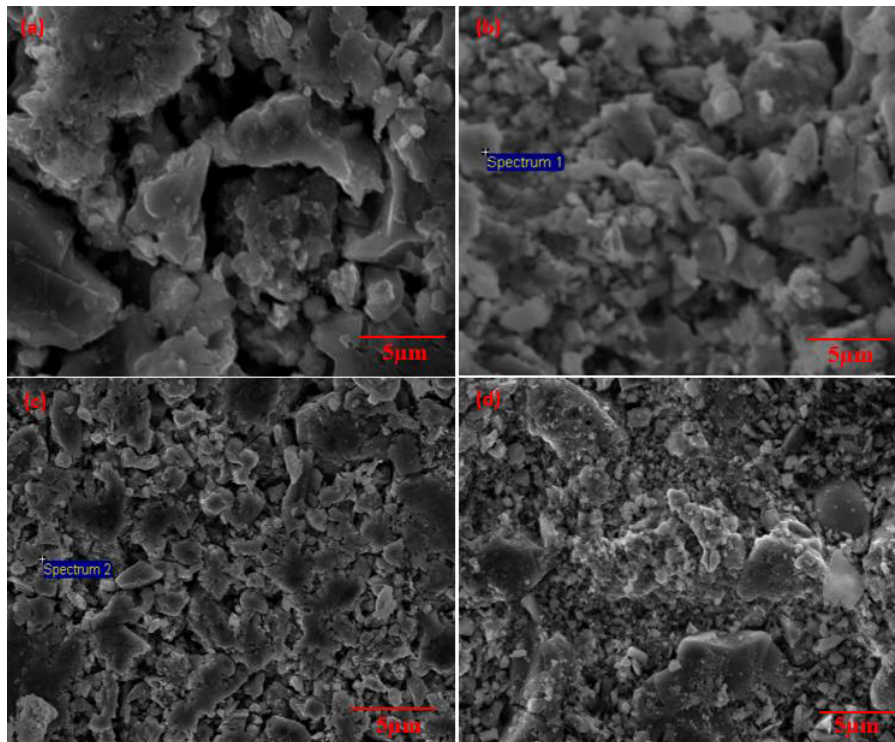


Figure 3.1: Microstructures de échantillons de CoSb_3 pressés à chaud ($T = 600\text{ °C}$ et $P = 80\text{ MPa}$), le temps de broyage du mélange stœchiométrique de Co et Sb égal à : (a) 5 heures, (b) 10 heures, (c) 15 heures et (d) 20 heures.

3.3.1 Effet du temps de broyage sur la valeur de la résistivité électrique

Les mesures de la résistivité électrique en fonction de la température de nos échantillons ont été réalisées par le système de mesure ULVAC-ZEM3 (voir paragraphe. 2.4.3 du chapitre II). Les valeurs de température de mesure ont été entre 25 et 550 °C.

Les courbes de la variation de la résistivité électrique en fonction de la température de mesure et en fonction du temps de broyage sont représentées sur la Figure 3. 2, pour nos échantillons de la skutterudite binaire CoSb_3 pressés à chaud. Les valeurs de la résistivité électrique mesurées de nos échantillons varient entre 12 et 20 $\text{m}\Omega\cdot\text{m}$ à la température ambiante. Dans la littérature, les valeurs de la résistivité électrique de la skutterudite binaire CoSb_3 varient entre 33 et 100 $\text{m}\Omega\cdot\text{m}$ à la température ambiante. La faible valeur de la résistivité électrique de nos échantillons sont due au fait que la concentration des porteurs de nos échantillons est grande. En effet, la mesure à la température ambiante de la concentration des porteurs de charge par effet Hall de l'échantillon pressé à chaud à partir des poudres broyées pendant 20 heures a donné une valeur de l'ordre de $2,8 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$. Cette valeur excessive est dûe au fait aux défauts des joints de grains et à la non stœchiométrie créée par l'évaporation de Sb lors de pressage à chaud [119]. On remarque aussi que la valeur de la résistivité électrique de la skutterudite binaire CoSb_3 devienne constante pour les températures supérieures à 200 °C que lques soit la température de mesure et le temps de broyage, et elle est de l'ordre de 5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$.

En effet, la diffusion des électrons causée par les défauts est dominante à basse température. Un temps de broyage plus long créera plus de défauts, donc la résistivité augmente avec un temps de broyage plus long. À des températures plus élevées, l'effet de diffusion des défauts diminuera. Cela conduit directement à une même résistivité pour tous les échantillons dans les plages de températures de 400 °C à 600 °C. Enfin, d'après nos résultats de la résistivité électrique, il est intéressant de choisir un temps de broyage de l'ordre de 5 heures pour avoir une bonne valeur de la conductivité électrique.

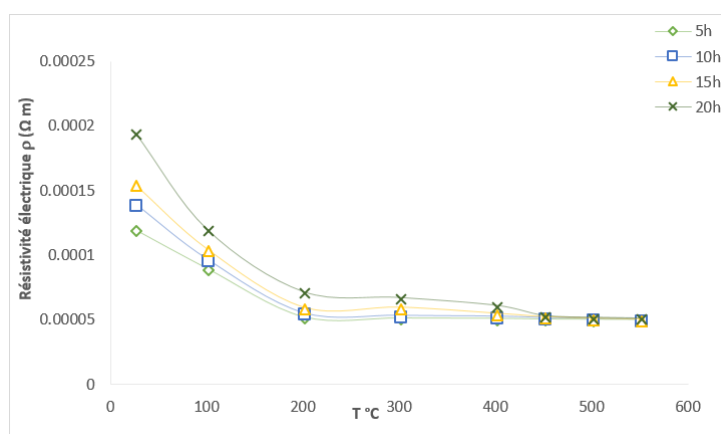


Figure 3.2: Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de mesure et du temps de broyage de skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud.

3.3.2 Effet du temps de broyage sur la valeur du coefficient de Seebeck

Les mesures du coefficient de Seebeck en fonction de la température de nos échantillons ont été réalisées par le système de mesure ULVAC-ZEM3 (voir paragraphe 2.4.3 du chapitre II). Les valeurs de température de mesure ont été comprises entre 25 et 550 °C.

Les courbes de la variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température et en fonction du temps de broyage sont représentées sur la Figure 3. 3, pour nos échantillons de la skutterudite binaire CoSb_3 pressés à chaud. La valeur du coefficient de Seebeck de CoSb_3 dépend seulement de la température de mesure, elle est de l'ordre de $200 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à la température ambiante. Elle reste constante quel que soit le temps de broyage pour chaque température de mesure. L'explication peut être trouvée dans l'expression du coefficient de Seebeck en fonction de l'énergie de Fermi réduit. En effet, considérant un modèle à une seule bande d'électrons ou de trous avec la distribution de densité d'état parabolique habituelle et supposant que les porteurs de charge obéissent aux statistiques classiques, le coefficient de Seebeck peut être exprimé par la relation suivante :

$$S = \pm \frac{K}{e} \left(\frac{5}{2} + s - \zeta \right) \quad (3.1)$$

où le signe \pm se réfère aux contributions des électrons et des trous, respectivement. $\zeta = \frac{E_F}{kT}$

est l'énergie réduite de Fermi, k est la constante de Boltzmann, T la température absolue et s se réfère au paramètre de diffusion. On suppose que le temps de relaxation du porteur de charge peut être exprimé en terme d'énergie du porteur de manière simple, c'est-à-dire, il est proportionnel à E^s . Dans ces conditions l'expression de la conductivité électrique est donnée par la relation :

$$\sigma = n e \mu \quad (3.2)$$

où μ est la mobilité des porteurs de charge et la concentration des porteurs de charge est relatée à l'énergie de Fermi réduite par l'équation suivante :

$$n = 2 \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \zeta \quad (3.3)$$

La constance de la valeur du coefficient de Seebeck avec le temps de broyage implique que l'augmentation du temps de broyage n'influe pas le niveau de Fermi réduit. Ceci est confirmé par les mesures de la concentration des porteurs de charge par effet Hall de deux échantillons de CoSb_3 pressés à chaud l'un à partir des poudres broyées pendant 5 heures et l'autre avec des poudres broyées pendant 10 heures, on a trouvé presque la même concentration des porteurs de charge de l'ordre de $2,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (identique à celle citée plus haut pour un temps de broyage de 20 heures). Et d'après la relation 3.3, la constance de concentration des porteurs de charge est due à la stabilité du niveau de Fermi réduit. Par contre, ces deux échantillons présentent des valeurs de mobilité de Hall différentes (de l'ordre de $1,14 \times 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour celui qui pressé à chaud à partir des poudres broyées pendant 5 heures et de l'ordre de $1,01 \times 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'autre).

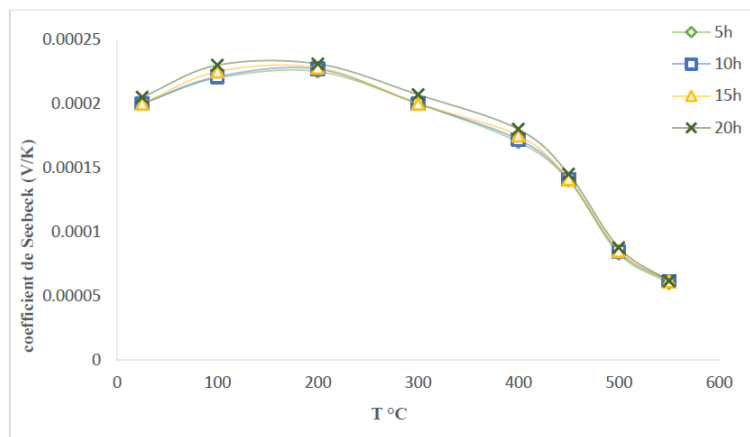


Figure 3.3: Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température et du temps de broyage de skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud.

3.3.3 Effet du temps de broyage sur la valeur de la conductivité thermique

La conductivité thermique de nos échantillons de la skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud a été calculée à partir de la relation (II. 7). La capacité calorifique C_p de nos échantillons a été mesuré par : l'équipement DSC 200 F3 de NETZSCH voir paragraphe II.8) et diffusivité thermique D_t par l'appareil à flash laser LFA (voir paragraphe II.7).

Les courbes de variation de la conductivité thermique λ_L en fonction de la température et du temps de broyage sont représentées sur la Figure 3. 4, pour nos échantillons de skutterudite binaire CoSb_3 pressés à chaud. Les valeurs de la conductivité thermique totale λ de nos échantillons varient entre 5 et 7 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à la température ambiante, qui sont beaucoup plus faibles que la plupart des autres conductivités thermiques rapportées dans la littérature [116, 117, 118] malgré que la densité de pressage à chaud de nos échantillons soit supérieure à 95%. La conductivité thermique totale diminue pour toute la gamme de température de mesure utilisée au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, probablement à cause de la diffusion des joints de grains. Pour une durée de broyage plus longue, les grains deviennent plus petits et les interfaces augmentent.

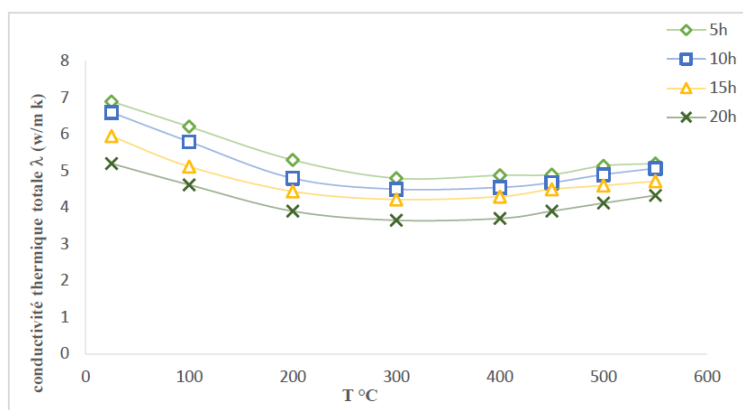


Figure 3.4: Variation de la conductivité thermique totale λ en fonction de la température et du temps de broyage de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud.

On peut estimer la conductivité thermique du réseau λ_L à partir des relations (I. 7), (I. 8) et (I. 9).

Les courbes de la variation de la conductivité thermique du réseau λ_L en fonction de la température et en fonction du temps de broyage sont représentées sur la Figure 3. 5, pour nos échantillons de la skutterudite binaire CoSb_3 pressés à chaud. Les valeurs de la conductivité thermique de réseau λ_L estimées de nos échantillons sont proches de celles de la conductivité thermique totale quelle que soit la température de mesure et le temps de broyage. La conductivité thermique de réseau λ_L estimée diminue pour toute la gamme de température de mesure utilisée au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. Les faibles valeurs de la conductivité thermique λ_e sont compréhensibles à cause de qualité cristalline de nos

échantillons.

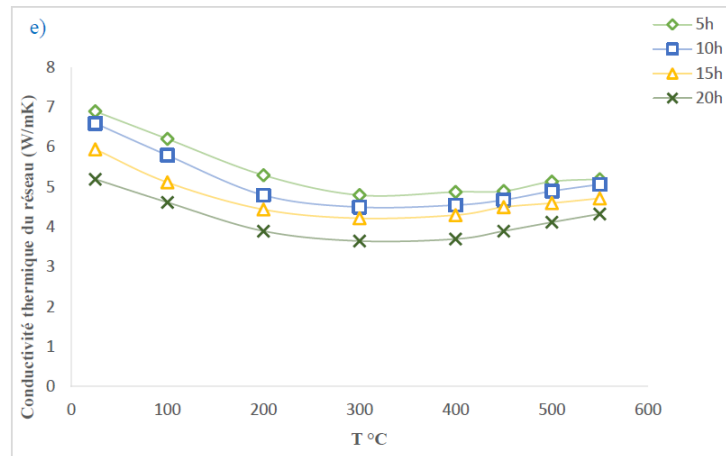


Figure 3.5: Variation de la conductivité thermique de réseau λ_L en fonction de la température et du temps de broyage de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud.

3.3.4 Effet du temps de broyage sur la valeur du facteur de puissance

Les courbes de la variation du facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction de la température et en fonction du temps de broyage sont représentées sur la Figure 3. 6, pour les échantillons de skutterudite binaire CoSb_3 pressés à chaud. Les valeurs du facteur de puissance de nos échantillons sont proches de $0,3 \text{ w}\cdot\text{k}^{-2}$ à la température ambiante. Elles ont un maximum à la température de mesure égale à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ et à partir duquel il augmente de $0,7$ à $1 \text{ w}\cdot\text{k}^{-2}$ avec le temps de broyage.

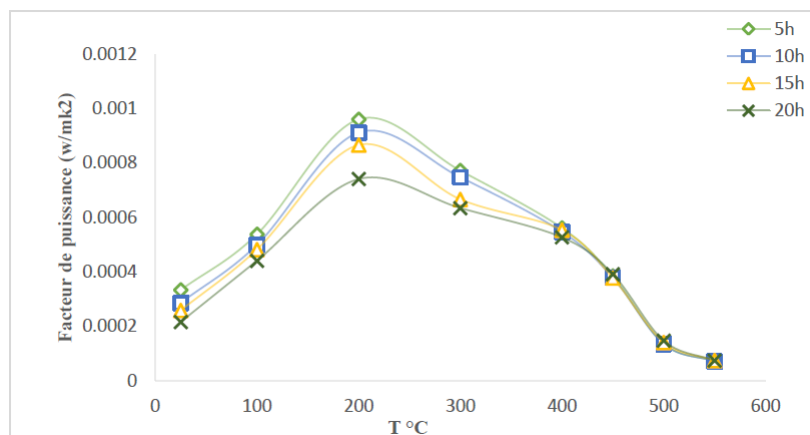


Figure 3.6: Variation du facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction de la température et du temps de broyage de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud.

3.3.5 Effet du temps de broyage sur la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT

Le facteur de mérite adimensionnel ZT de nos échantillons de la skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud a été calculé à partir de la relation (I. 5). Les courbes de la variation du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la température et du temps de broyage sont représentées sur la Figure 3. 7, pour les échantillons de skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud. Les valeurs du facteur de mérite adimensionnel ZT de nos échantillons sont indépendantes de la valeur du temps de broyage, elles sont de l'ordre de 0,005 à la température ambiante. Mais au fur et à mesure que la température de mesure augmente, les valeurs du facteur de mérite adimensionnel ZT diminuent augmentent avec le temps de broyage et elles présentent un maximum de l'ordre de 0,11 pour une large plage de température allant de 200 à 400 °C.

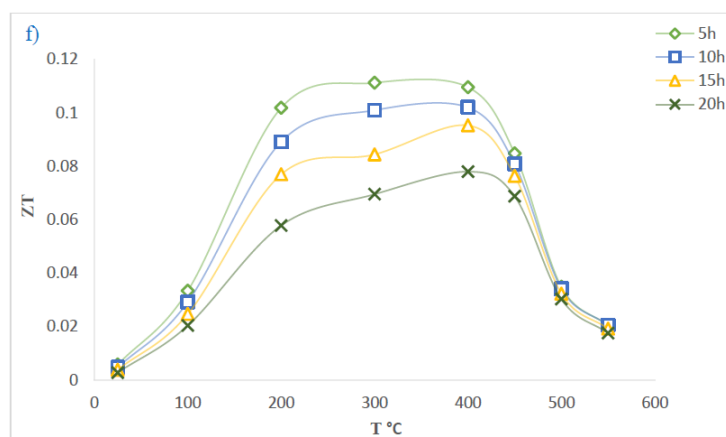


Figure 3.7: Variation du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la température et du temps de broyage de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud.

3.4 Température de pressage à chaud

Le développement de la synthèse des poudres de formulation CoSb_3 a permis de confirmer les bonnes performances thermoélectriques de ces composés ainsi que l'intérêt de ce matériau modèle pour l'étude des propriétés de transport électronique et thermique dans les composés Skutterudites, notamment dans les composites CoSb_3 . Toutefois, l'obtention de Skutterudites parfaitement densifiées à l'issue du frittage reste nécessaire pour améliorer les performances thermoélectriques de ces composés et étudier de manière plus précise leurs propriétés de transport en s'affranchissant des facteurs microstructuraux (présence de porosités). Une autre stratégie peut être mise en œuvre pour améliorer les propriétés thermoélectriques des matériaux, la plupart du temps de manière extrêmement importante, en micro structurant les composés pour utiliser les effets d'échelle des tailles de grains qui permettant de découpler les propriétés de transport électrique et thermique et, ainsi, de les optimiser de manière indé-

pendante. Les poudres de Co et Sb ont été fortement déformées par l'impact élevé de l'énergie mécanique, et elles étaient thermodynamiquement métastables. Au cours du processus de pressage à chaud, les éléments ont presque complètement réagi dans la phase Skutterudite. Les diffractogrammes de nos échantillons de la skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud à la température de 400, 450, 500 et 550 °C respectivement, avec une pression de 80 MPa et à partir d'un mélange stœchiométrique de Co et Sb broyé avec un temps de broyage de 20 heures, sont montrés sur la figure 3. 8.

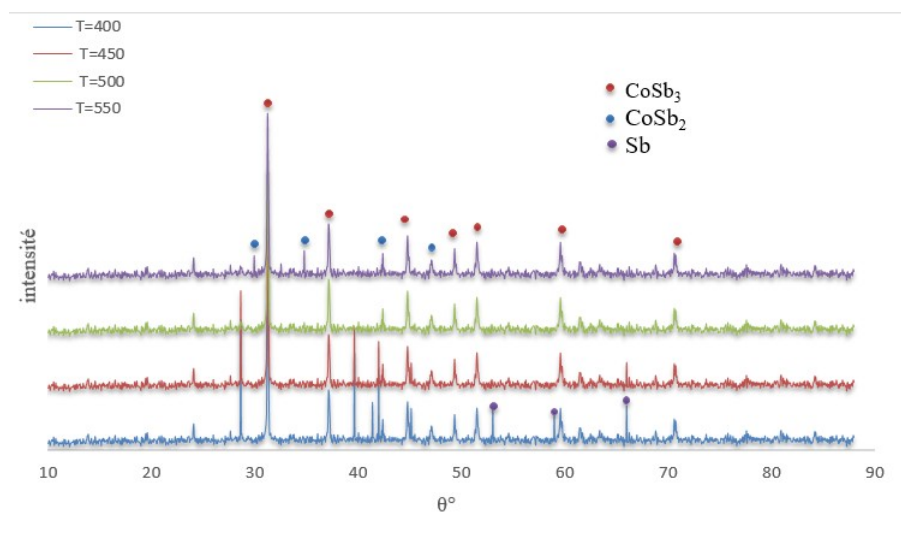


Figure 3.8: Diffractogrammes aux Rayons X de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à chaud ($P = 80$ MPa, temps de broyage du mélange stœchiométrique de Co et Sb est égale à 20 heures), la température de pressage est égale à : (a) -400 °C, (b) -450 °C, (c) -500 °C et (d) -550 °C.

Les dépouillements de ces diffractogrammes, ont montré la présence d'une phase secondaire de CoSb_2 dans la matrice polycristalline de skutterudite remplie CoSb_3 . La structure cristalline de cette phase mère est cubique (groupe d'espace Im-3) avec un paramètre de réseau égal à 9.0345 Å à la température ambiante. La majorité de la phase CoSb_3 se forme dans la phase de pressage à chaud et seulement une petite quantité du mélange stœchiométrique de Co et Sb se transforme en phase CoSb_3 pendant le broyage (même avec un temps de broyage de 20 heures). Donc il est intéressant de connaître la température de début de la réaction de la formation à l'état solide de CoSb_3 , à partir de ces diffractogrammes. En effet, l'ensemble des pics sont attribués aux réflexions de Bragg de skutterudite CoSb_3 . Donc la température égale à 400 °C est suffisante pour déclencher la réaction de formation de CoSb_3 à l'état solide.

On observe aisément que les largeurs de pics de diffraction sont plus larges pour les diffractogrammes des températures de pressage égales à 500 et 550 °C à ceux des températures de pressage égales à 400 et 450 °C. Ce qui nous permet d'apprécier la taille des grains et de dire que la skutterudite pressée à 400 °C a la microstructure la plus fine. Ceci a été confirmé par une étude en microscopie électronique à balayage MEB. Les microstructures obtenues de

cette étude sont montrée sur la figure 3. 9. Ces résultats sont les suivants :

1. Les poudres de la skutterudite CoSb_3 sont en fait des agglomérats de particules de taille micrométrique.
2. La taille des grains augmente au fur et à mesure que la température du pressage à chaud augmente.
3. Ces agglomérats présentent des morphologies très différentes en fonction de la température de pressage.
4. Les grains de poudres ayant la forme d'agglomérats pouvant atteindre des tailles de $5 \mu\text{m}$ ou épisodiquement supérieures à $20 \mu\text{m}$.
5. La résolution du MEB ne permet pas d'observer les grains qui ont des tailles inférieures à $1 \mu\text{m}$.
6. Les agglomérats de skutterudite CoSb_3 de la température de pressage égale à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ présentent une distribution en taille plus homogène par rapport à ceux qui ont la température de pressage égale à 400 , 450 et $550 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement.
7. La taille des grains est beaucoup plus grande dans la skutterudite de la température de pressage égale à $500 \text{ }^\circ\text{C}$.
8. pour La skutterudite de la température de pressage égale à $550 \text{ }^\circ\text{C}$, la forme des particules et des agglomérats apparaît pierreux.
9. pour La skutterudite de la température de pressage égale à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, les grains présentent des facettes, la poudre présente une morphologie semblable à une poudre ayant subi un traitement thermique (croissance granulaire).

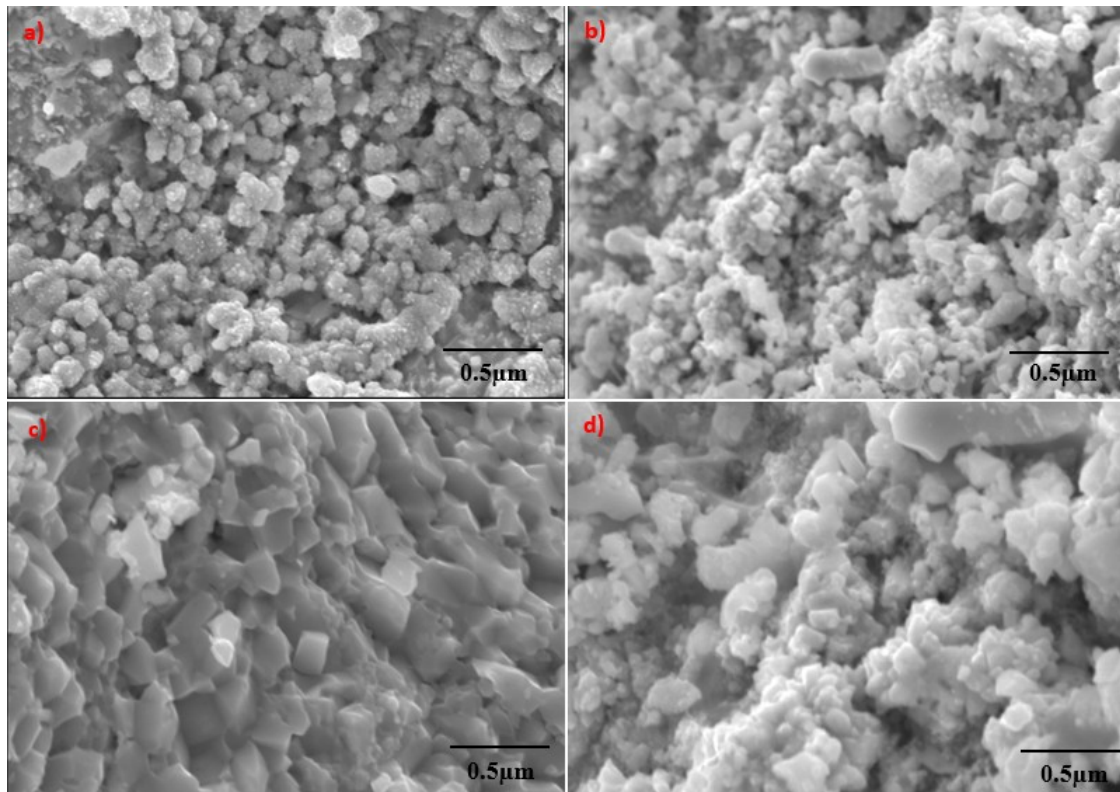


Figure 3.9: Microstructure d'échantillons massifs de CoSb_3 broyée pendant 20 heures, pressés à chaud à la pression de 80 MPa et la température de pressage à chaud égale à (a) - 400 °C, (b) - 450 °C, (c) - 500 °C et (d) - 550 °C.

Le dépouillement de nos diffractogrammes montre aussi, que les deux phases Sb et CoSb_3 coexistent avec une intensité comparable dans l'échantillon pressé à 450 °C. Pour l'échantillon pressé à 400 °C ces pics correspondent bien à Sb pur. L'échantillon pressé à 550 °C n'a pas de pic de Sb observable. Il semble que la réaction à l'état solide de Co et Sb pour former CoSb_3 a commencé à partir de 400 °C. L'apparition de pics de diffractions supplémentaires liés aux phases secondaires indique que la composition chimique de ces phases correspond à la formulation CoSb_2 . L'ensemble des pics de diffraction correspond soit à la matrice CoSb_3 ou aux phases secondaires CoSb_2 , ce qui indique que l'ensemble des atomes de Co et Sb ont réagi durant la synthèse. Pour s'assurer que l'échantillon final a une seule phase de CoSb_3 , il est nécessaire de maintenir la température de pressage égale ou supérieure à 450 °C.

3.4.1 Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur de la résistivité électrique

La figure 3. 10 montre une microanalyse EDS réalisée sur la zone observée de la microstructure (c) de la figure 3. 9. La cartographie obtenue montre des taches sombres visibles; elles correspondent à des inclusions de CoSb_2 . Ce résultat est en adéquation avec l'impureté de CoSb_2 détectée sur le diffractogramme de rayons X (voir figure 3. 8).

L'évolution de la résistivité électrique ρ en fonction de la température de mesure et la température de pressage à chaud de notre CoSb_3 pressé une pression égale à 80 MPa et élaboré à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures, est présentée à la figure 3. 11. Elle a la même allure que les courbes de la figure 3. 2. Les valeurs de la résistivité électrique mesurées de nos échantillons varient entre 22 et 30 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ à la température ambiante. Dans la littérature, les valeurs de la résistivité électrique de la skutterudite binaire CoSb_3 varient entre 33 et 100 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ à la température ambiante. On remarque aussi que la valeur de la résistivité électrique de la skutterudite binaire CoSb_3 devienne constante pour les températures supérieures à 450 °C quel que soit la valeur de la température de mesure et de la température de pressage à chaud, et elle est de l'ordre de 7 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. Enfin, d'après nos résultats de la résistivité électrique, pour une bonne valeur de la conductivité électrique σ , il est intéressant de choisir un temps de broyage de l'ordre de 20 heures et une température de pressage à chaud égale à 450 °C.

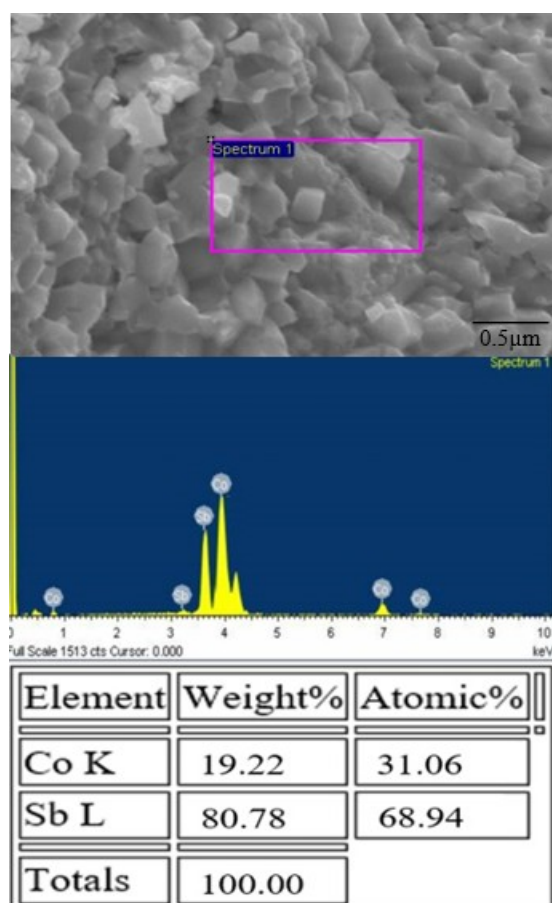


Figure 3.10: Microanalyse EDS sur la microstructure de l'échantillon massif de CoSb_3 broyée pendant 20 heures, pressés à chaud à la pression de 80 MPa et la température de pressage à chaud égale à 450 °C.

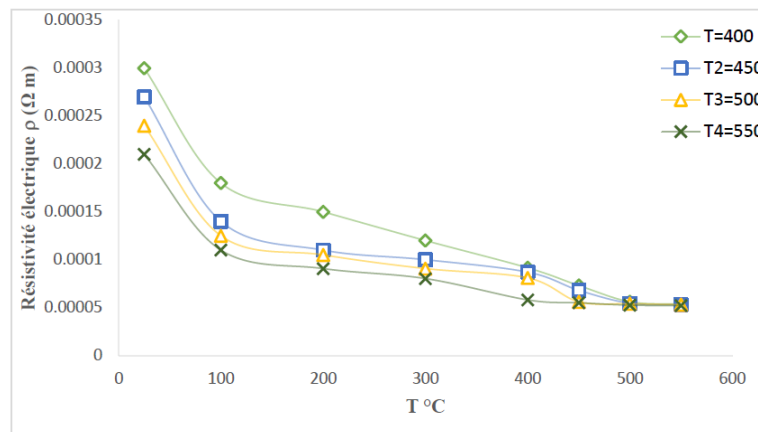


Figure 3.11: Variation de la résistivité électrique ρ en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.

3.4.2 Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur du coefficient de Seebeck

L'évolution du coefficient de Seebeck S en fonction de la température de mesure et la température de pressage à chaud de notre CoSb_3 pressé à 80 MPa et élaboré à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures, est présentée à la figure 3. 12. Elle a la même allure que les courbes de la figure 3. 3. On constate que plus la température de pressage à chaud augmente plus la valeur du coefficient de Seebeck augmente. Elle passe de 150 à 230 $\mu\text{V}\cdot\text{k}^{-1}$ à la température ambiante. Nous pouvons relier cette forte augmentation du coefficient de Seebeck à la diminution de la porosité des matériaux ainsi qu'à l'augmentation de la taille de grain. En conclusion, l'échantillon pressé à une température plus élevée tend à avoir une résistivité plus faible et un coefficient de Seebeck plus élevé.

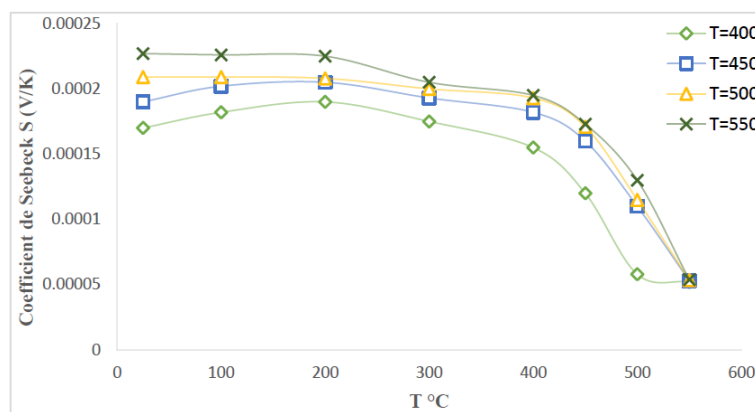


Figure 3.12: Variation du coefficient de Seebeck S en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.

3.4.3 Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur de la conductivité thermique totale

L'évolution de la conductivité thermique totale λ en fonction de la température de mesure et la température de pressage à chaud de notre CoSb_3 pressé une pression égale à 80 MPa et élaboré à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures, est présentée à la figure 3. 13. Les valeurs de la conductivité thermique totale λ de nos échantillons varient entre 4,8 et 6,8 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à la température ambiante, qui est beaucoup plus faible que la plupart des autres conductivités thermiques rapportées dans la littérature [116, 117, 118] malgré que la densité de pressage à chaud de nos échantillons soit supérieure à 95%. La conductivité thermique totale augmente pour toute la gamme de température de mesure utilisée au fur et à mesure que la température de pressage à chaud augmente. Cela est dû à l'augmentation simultanée des deux termes (λ_e et λ_L) qui composent λ à cause de la diminution de la porosité et de l'augmentation de la taille des grains avec la température de pressage à chaud.

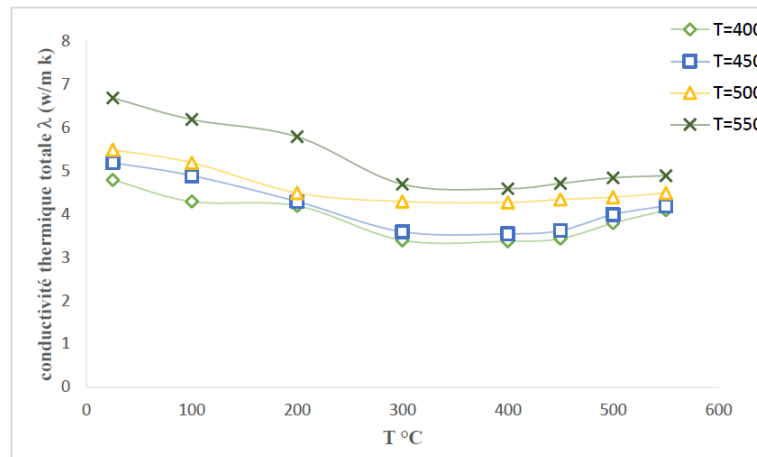


Figure 3.13: Variation de la conductivité thermique totale λ en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.

On peut estimer la conductivité thermique du réseau λ_L à partir des relations (I. 7), (I. 8) et (I. 9).

Les courbes de la variation de la conductivité thermique du réseau λ_L en fonction de la température de mesure et en fonction de la température de pressage à chaud de notre CoSb_3 pressé une pression égale à 80 MPa et élaboré à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures, sont présentée à la figure 3. 14. Les valeurs de la conductivité thermique de réseau λ_L estimées de nos échantillons sont proches de celles de la conductivité thermique totale λ quelle que soit la température de mesure et la température de pressage à chaud. La conductivité thermique de réseau λ_L estimée augmente avec la température de pressage à chaud, pour toute la gamme de température de mesure utilisée. Les faibles valeurs de la conductivité thermique λ_e sont compréhensibles à cause de la qualité cristalline de nos échantillons.

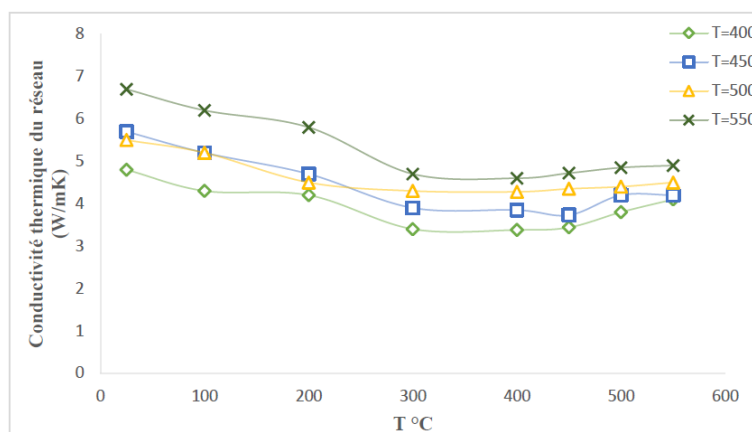


Figure 3.14: Variation de la conductivité thermique du réseau λ_L en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.

3.4.4 Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur du facteur de puissance

Les courbes de la variation du facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction de la température de mesure et en fonction de la température de pressage à chaud de notre CoSb_3 pressé une pression égale à 80 MPa et élaboré à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures, sont présentée à la figure 3. 15. On constate que pour chaque température de mesure les valeurs du facteur de puissance de nos échantillons augmentent avec la température de pressage à chaud, elles varient de 0,6 à 0,8 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-2}$ à la température ambiante. Elles ont un maximum à la température de mesure égale à 300 °C et une température de pressage égale à 400 °C et qui est de l'ordre de 1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-2}$.

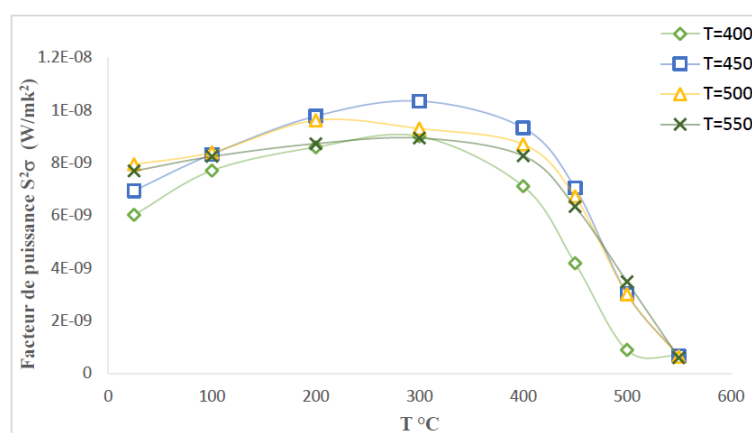


Figure 3.15: Variation du facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.

3.4.5 Effet de la température de pressage à chaud sur la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT

Les courbes de la variation du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la température de mesure et en fonction de la température de pressage à chaud de notre CoSb_3 pressé une pression égale à 80 MPa et élaboré à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures, sont présentée à la figure 3. 16. On constate que pour chaque température de mesure les valeurs du facteur de mérite adimensionnel ZT de nos échantillons augmentent avec la température de pressage à chaud, sauf pour la température ambiante et la température de mesure de 550 °C. La valeur la plus élevée du facteur de mérite adimensionnel ZT est obtenue à la température de mesure égale à 430 °C et une température de pressage égale à 450 °C et elle est de l'ordre de 0,12.

En conclusion, les meilleures valeurs du facteur de mérite ZT sont obtenues pour une skutterudite CoSb_3 élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures, pressée à une pression égale à 80 MPa et à la température de pressage à chaud égale à 450 °C. En d'autres termes, il faut avoir une phase de CoSb_3 très dense avec de gros grains.

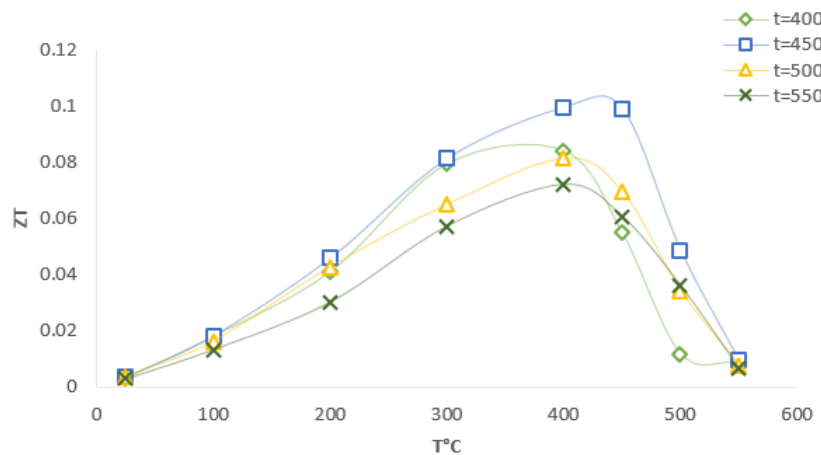


Figure 3.16: Variation du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la température de mesure et de la température de pressage à chaud de notre skutterudite binaire CoSb_3 pressé à la pression égale à 80 MPa et élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique broyé pendant 20 heures.

3.5 Etude des skutterudites remplies $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$

Nous avons choisi d'étudier les Skutterudites de CoSb_3 partiellement remplies avec du Pd et Se de formulation $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ afin de déterminer l'influence du double remplissage sur les propriétés physiques et les propriétés de transport thermique et électrique. Les échantillons étudiés ont la composition nominale $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ pour les compositions extrêmes.

3.5.1 Caractérisation chimique et structurale $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$

La figure 3. 17 représente les microstructures obtenues par la microscopie électronique à balayage (SEM), de nos échantillons de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement, élaborés par la méthode de synthèse décrit dans le paragraphe II.1. On observe la forme grossière des grains de couleur grise et la taille moyenne de ces grains peut être estimée de l'ordre de $3 \mu\text{m}$. La présence éventuelle de phases secondaires Sb ou CoSb_2 est facilement repérable par leur aspect métallique.

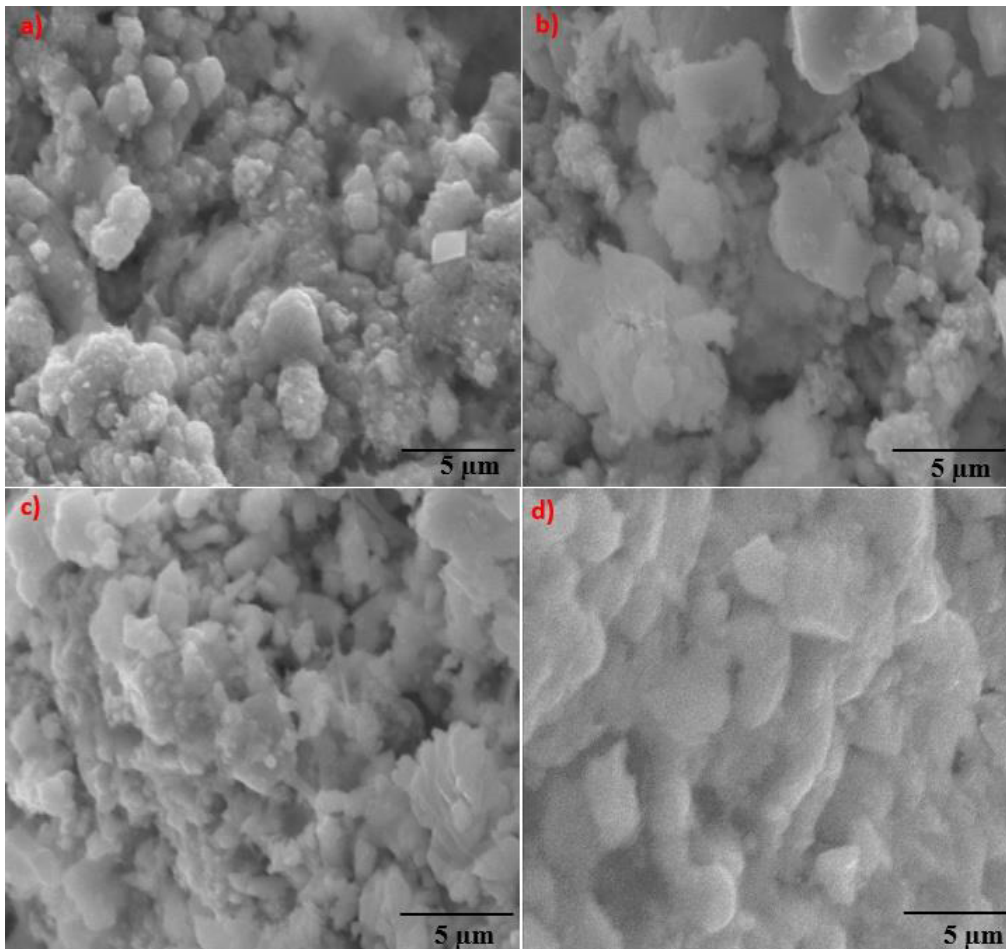


Figure 3.17: Microstructures de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) $-0,2$, (b) $-0,3$, (c) $-0,4$ et (d) $-0,5$.

Les diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons X (XRD) de nos échantillons de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement sont montrés sur la figure 3. 18. Le dépouillement de ces spectres a montré l'existence de 28 pics de forte intensité appartenant à la structure de la Skutterudite CoSb_3 et quelques pics de faible intensité appartenant à la structure de la phase CoSb_2 dans le domaine angulaire étudié.

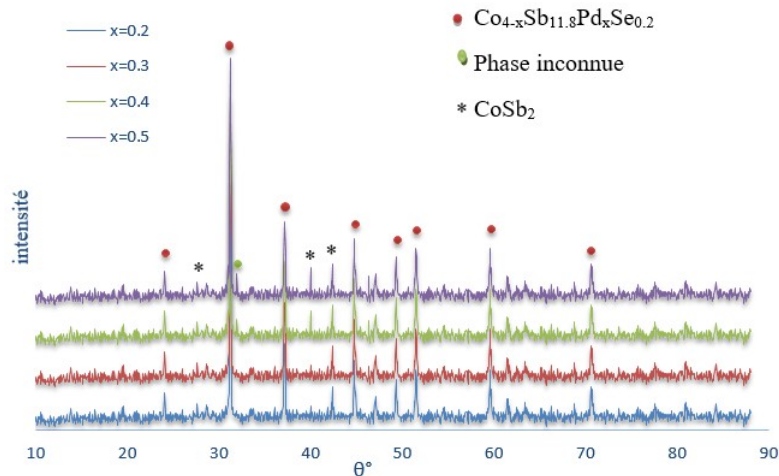


Figure 3.18: Diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons X (DRX) de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) $-0,2$, (b) $-0,3$, (c) $-0,4$ et (d) $-0,5$.

3.5.2 Caractérisation thermoélectrique de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$

La caractérisation thermoélectrique de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ à l'ambiante et en fonction de la température de mesure a été réalisée par les différents appareillages dont le fonctionnement et les caractéristiques sont décrits dans le chapitre II.

3.5.3 Evolution de la résistivité électrique de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température

La variation de la résistivité électrique ρ de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement, en fonction de la température est représentée à la figure 3. 19. Nous constatons que la résistivité électrique ρ croît linéairement avec la température de mesure. La résistivité électrique ρ de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ est de l'ordre de $5 \mu\Omega \cdot \text{m}$ à la température ambiante. Elle est légèrement supérieure à celle de notre skutterudite CoSb_3 (de l'ordre $2,2 \mu\Omega \cdot \text{m}$). L'explication probable de cette augmentation est que le remplissage par Pd et Se de CoSb_3 a permis d'atténuer les défauts et les lacunes chargées électriquement ce qui a provoqué la diminution de la concentration des porteurs de charges de notre skutterudite.

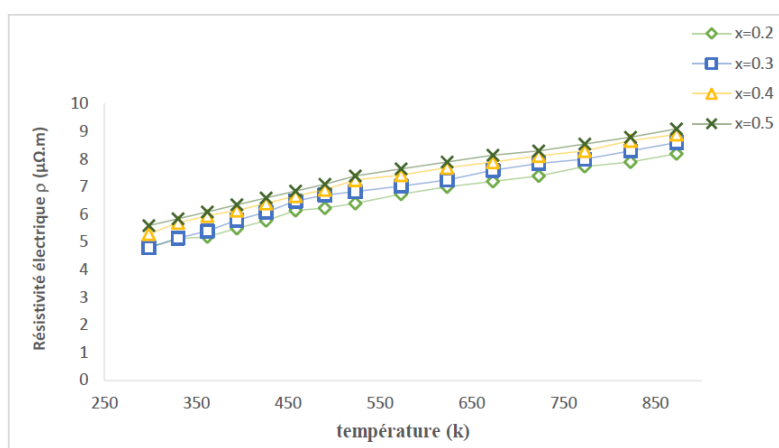


Figure 3.19: Variation de la résistivité électrique ρ en fonction de la température de mesure de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) $-0,2$, (b) $-0,3$, (c) $-0,4$ et (d) $-0,5$.

3.5.4 Mesure du taux de porteurs des échantillons par effet Hall

Le tableau 3.1 montre l'évolution des porteurs et les mobilités de Hall d'échantillons à la température ambiante en fonction de la teneur en Pd. La concentration de porteurs pour $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ montre une relation linéaire avec la fraction de remplissage de Pd. Les mobilités de Hall diminuent avec une fraction de remplissage de Pd élevée, ce qui pourrait être dû à l'augmentation de la diffusion par une concentration d'électrons plus élevée. Cependant, l'augmentation de la concentration de porteurs est beaucoup plus grande que la mobilité du porteur, ce qui explique pourquoi la résistivité électrique augmente avec la teneur en Pd.

Tableau 3.1: évolution en fonction du taux de dopage de la concentration (n) et de la mobilité de Hall (μ) des porteurs de charge à température ambiante.

Taux de Pd (x)	0.2	0.3	0.4	0.5
Mobilité μ ($\text{Cm}^2.\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	40	37.5	32	29
Concentration n (10^{20}Cm^{-3})	2.75	3.25	3.78	4.25

3.5.5 Evolution du coefficient de Seebeck de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température

L'évolution du coefficient de Seebeck S de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement, en fonction de la température est montrée sur la figure 3.20. Les valeurs sont toutes négatives, donc la skutterudite $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement sont de type n, à l'inverse de CoSb_3 qui est de type p. Nous constatons que le coefficient de Seebeck S en valeur absolue croît linéairement avec la température de mesure, quelle que soit x de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$. Le coefficient de Seebeck S de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$

avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ en valeur absolue croît de 75 à $125 \mu\text{V}\cdot\text{k}^{-1}$ à la température ambiante. Dans $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement, les porteurs de charges majoritaires sont les électrons et par conséquent avec les résultats de la résistivité électrique ρ , on peut dire que $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement, se comporte comme un semi-conducteur de type n.

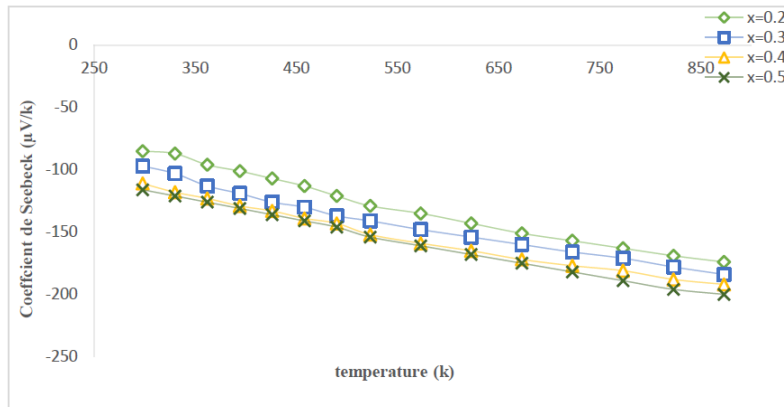


Figure 3.20: Variation du coefficient de Seebeck S_e en fonction de la température de mesure de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) $-0,2$, (b) $-0,3$, (c) $-0,4$ et (d) $-0,5$.

3.5.6 Evolution du facteur de puissance de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température

L'évolution du facteur de puissance $S^2\sigma$ de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement, en fonction de la température est montrée sur la figure 3. 21. Nous constatons que le facteur de puissance $S^2\sigma$ croît linéairement avec la température de mesure, quelle que soit x de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$. On constate aussi que, pour chaque x de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$, les valeurs du facteur de puissance $S^2\sigma$ augmentent avec la température de mesure, la valeur du facteur de puissance $S^2\sigma$ varie de 3 à $6,2 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-2}$ à la température ambiante. Ces valeurs sont supérieures à celles de notre skutterudite CoSb_3 (de l'ordre de $0,6$ à $0,8 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-2}$), ce qui confirme le changement de comportement de notre skutterudite avec l'ajout de Pd et Se.

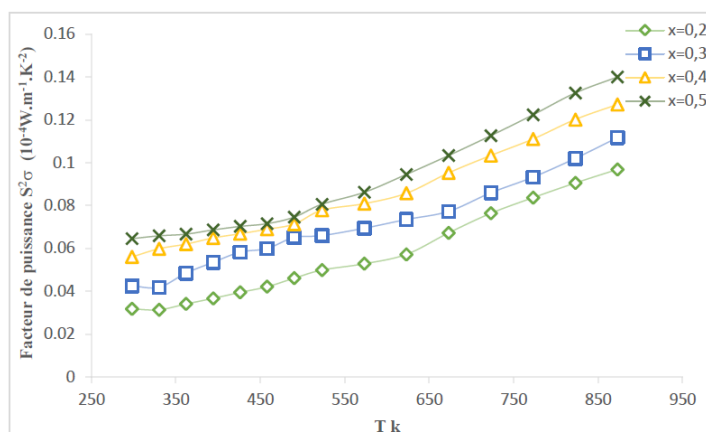


Figure 3.21: Variation du facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction de la température de mesure de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) $-0,2$, (b) $-0,3$, (c) $-0,4$ et (d) $-0,5$.

3.5.7 Evolution de la conductivité thermique totale de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température

L'évolution de la conductivité thermique totale λ de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement, en fonction de la température de mesure est montrée sur la figure 3. 22. Les valeurs de la conductivité thermique totale λ de nos échantillons sont comprises entre 3 et $4,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, ce qui est beaucoup plus faible que la plupart des autres conductivités thermiques rapportées dans la littérature [116, 117, 118]. La conductivité thermique totale reste presque constante avec une légère diminution au début pour toute la gamme de température de mesure utilisée. Quelle que soit la valeur de x de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$, la valeur de la conductivité thermique totale λ reste constante pour chaque température de mesure. Elle est de l'ordre de $4,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à la température ambiante. Le remplissage de la skutterudite CoSb_3 par Pd et Se a permis d'affecter la diffusion des phonons responsables de la conductivité thermique de réseau λ_L qui compose avec la conductivité thermique λ_e , la conductivité thermique totale λ du matériau, en augmentant leur fréquence de collision.

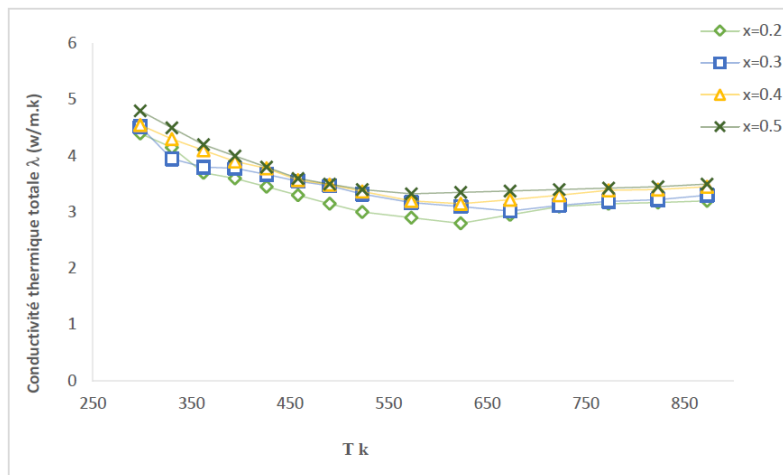


Figure 3.22: Variation de la conductivité thermique totale λ en fonction de la température de mesure de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) $-0,2$, (b) $-0,3$, (c) $-0,4$ et (d) $-0,5$.

3.5.8 Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ en fonction de la température

L'évolution du facteur de mérite adimensionnel ZT de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement, en fonction de la température de mesure est montrée sur la figure 3. 23. Les valeurs du facteur de mérite adimensionnel ZT restent constantes quelle que soit x de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ et augmentent avec la température de mesure. La valeur du facteur adimensionnel ZT est de l'ordre de $0,8$ à la température ambiante de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement. Sa valeur la plus élevée est obtenue à la température de mesure égale à 875 °C et elle est de l'ordre de $1,1$. Ces valeurs sont largement supérieures à celles de la skutterudite CoSb_3 et elles confirment les résultats de la littérature concernant les skutterudites dopés type n. Cette performance est due à l'optimisation de la concentration des porteurs de charges et surtout à la perturbation de la diffusion des phonons qui a permis de diminuer la conductivité thermique due à la contribution de réseau λ_L , par ajout de Pd et de Se à la skutterudite CoSb_3 .

En conclusion, les meilleures valeurs du facteur de mérite ZT sont obtenues pour une skutterudite de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement.

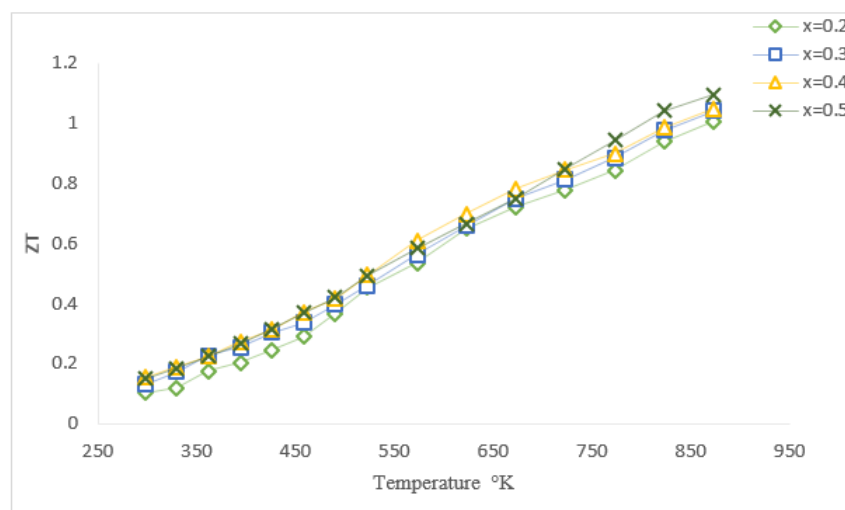


Figure 3.23: Variation du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la température de mesure de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec x égale à : (a) $-0,2$, (b) $-0,3$, (c) $-0,4$ et (d) $-0,5$.

3.6 Conclusion

Dans ce travail, nous avons commencé par la détermination des paramètres optimaux pour synthétiser notre skutterudite CoSb_3 par pressage à chaud. Nous avons choisi deux paramètres primordiaux dans la synthèse, à savoir, le temps de broyage du mélange stœchiométrique de Co et Sb et la température de pressage à chaud. L'étude a été faite sur l'influence de ces deux paramètres sur les propriétés thermoélectriques de la skutterudite CoSb_3 synthétisée. Les résultats obtenus de cette étude ont montré que :

1. La porosité diminue avec l'augmentation de la température de pressage à chaud.
2. Les valeurs du facteur de mérite adimensionnel ZT augmentent avec le temps de broyage.
3. Les microstructures obtenues par la microscopie électronique à balayage montrent que la phase la plus dense correspond à la phase de la skutterudite CoSb_3 synthétisée avec les paramètres suivants : Pression égale à 80 MPa, temps de broyage du mélange stœchiométrique de Co et Sb égale à 20 heures et la température de pressage égale à 500 °C.
4. La diffraction aux rayons X (XRD) de la skutterudite CoSb_3 synthétisée montre l'existence d'une phase mère CoSb_3 avec la présence d'une phase secondaire CoSb_3 .

Pour améliorer les propriétés thermoélectriques de notre skutterudite CoSb_3 , nous avons jugé de la remplir avec de Pd et de Se. Pour cela nous avons synthétisée la skutterudite $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement. Les paramètres de synthèse étaient : pression égale à 80 MPa, la température de pressage à chaud égale à 500 °C et le temps

du broyage du mélange stœchiométrique de Co et Sb égale à 20 heures. La caractérisation thermoélectrique en fonction de la température de cette skutterudite a donné les résultats suivants :

1. Les valeurs du facteur de mérite adimensionnel ZT restent constantes quelle que soit x de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ et augmentent avec la température de mesure.
2. La valeur du facteur adimensionnel ZT est de l'ordre de 0,8 à la température ambiante de $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$ avec $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ respectivement.
3. La valeur la plus élevée du facteur de mérite adimensionnel est obtenue à la température de mesure égale à 875 °C et elle est de l'ordre de 1,1.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La phase CoSb_3 avec de petits grains a été obtenue avec succès avec des performances thermoélectriques élevées. Le maximum du facteur de mérite adimensionnel ZT obtenu jusqu'à présent était d'environ 1,2. L'amélioration de ce ZT peut conduire à de nouvelles applications telles que la conversion d'énergie solaire et la récupération de la chaleur perdue, en particulier dans les régions chaudes. Les échantillons sont synthétisés grâce à la procédé de broyage à boulets puis pressage à chaud. Les éléments constitutifs sous forme granules et poudres sont mélangés et broyés avec le broyeur à boulet pendant un certain nombre d'heures sous une atmosphère d'argon. Les poudres obtenues après broyage sont très partiellement alliées même après 20 heures de broyage. Le pressage à chaud favorise et accélère la transformation de Co et Sb en CoSb_3 . La phase CoSb_3 est détectée par diffraction aux rayons X (DRX), pour une température de pressage à chaud égale ou supérieure à 400°C , sous une pression de 80 MPa et un temps de broyage à boulets du mélange de Co et Sb égal à 20 heures. Plusieurs méthodes d'amélioration de la performance thermoélectrique de la Skutterudite à base de CoSb_3 de type-n ont été étudiées dans la littérature. Nous avons choisi d'explorer l'effet de l'addition simultanée d'un élément de terre rare (Pd) et d'un chalcogène (Se) à la skutterudite CoSb_3 sur les propriétés thermoélectriques de cette dernière. Le remplissage de notre skutterudite CoSb_3 par Pd et Se a permis d'augmenter le facteur de puissance $S^2\sigma$ et de diminuer la conductivité thermique du réseau λ_L de la skutterudite CoSb_3 . La valeur maximale du facteur de mérite adimensionnel ZT est obtenue pour la composition optimale $\text{Co}_{3,5}\text{Sb}_{11,8}\text{Pd}_{0,5}\text{Se}_{0,2}$. Elle atteint la valeur de 1,096 à la température de mesure égale à 873 K. Les résultats expérimentaux sur les propriétés thermoélectriques des composés $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11,8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0,2}$ avec x égale à 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 synthétisés par pressage à chaud étaient acceptables, en comparaison avec d'autres matériaux thermoélectriques cités dans la littérature. L'analyse des résultats expérimentaux a été réalisée sur une grande gamme de températures de mesure de 298 à 873 K, ce qui nous a permis non seulement d'évaluer les performances thermoélectriques des skutterudites synthétisées par pressage à chaud, mais aussi de sonder le mécanisme de diffusion des porteurs de charge et des phonons. L'analyse par la diffraction aux rayons X (DRX) et

l'observation par microscopie électronique à balayage de nos échantillons ont montré que la phase mère dans nos microstructures est la phase CoSb_3 et qu'il existe une phase secondaire de formule CoSb_2 . La discussion est restée essentiellement qualitative compte tenu des microstructures complexes rencontrées sous forme de défauts étendus, d'agglomérats de CoSb_2 ou sous forme de pores. Néanmoins, nous avons essayé, chaque fois qu'il a été possible de comparer nos résultats expérimentaux à ceux de la littérature et aux modèles existants. En conclusion, Les résultats expérimentaux de notre travail de thèse montrent qu'il est encore possible d'améliorer les propriétés thermoélectriques de la skutterudite CoSb_3 en optimisant la concentration des porteurs de charges par l'intermédiaire du ratio Pd/Se sans modifier la structure de CoSb_3 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. C. Sales, *Science*, 295, 1248 (2002).
- [2] T. J. Seebeck, *Magnetische Polarization der Metalle und Erzeugung durch TemperaturDifferenz*, *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 265 (1922).
- [3] G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Development*, Springer, 2001.
- [4] M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gong, *Adv. Mater.* 19, 1 (2007).
- [5] *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ED. By D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [6] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Physical Review B*, 47, 12727 (1993).
- [7] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Physical Review B*, 47, 16631 (1993).
- [8] G. Chen, *Phys. Rev. B : Condens. Mater. Sci.* 57, 14958 (1998).
- [9] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, *Nature* 413, 597 (2001).
- [10] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, *Science* 297, 2229 (2002).
- [11] T. Seebeck. *Proceedings of Prussian Academy of Sciences*, 1822. pp. 265–373.
- [12] J. Peltier. *Ann. Chem.*, 1834. LVI, 371.
- [13] Lovell M. C., Avery A. J., Vernon M. W. (1981). *Physical properties of materials*, Van Nostrand Reinhold Company, University Press, Cambridge 1981.
- [14] Buist R. J. (1995). *Calculation of Peltier device performance*, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press 1995, pp. 143-155.
- [15] G. A. Slack, *Thermoelectric Handbook*- Ed. Rowe DM- Chemical Rubber Company ; Boca Raton FL (1995) 407.
- [16] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, *Japanese Journal of Applied Physics* 42 (2003) 492.
- [17] H. J Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration* ; Plenum Press (1964).

- [18] W. M. Yim and A. Amith, *Solid-State Electron* 15 10 (1972) 1141.
- [19] Z. H. Dughaish, *Physica B* 322 (2002) 205.
- [20] J. W. Sharp, Some properties of Ge-Te based thermoelectric materials, Proc 22nd International Conference on Thermoelectrics, La Grande Motte ; France (2003) 267.
- [21] B. Abeles ; D. S. Beers, G. D. Cody, J. P. Dismukes, *Physical Review* 125 (1962) 44.
- [22] O. Yamashita, N. Sadatomi, *Journal of Applied Physics* 88 1 (2000) 245.
- [23] B.C. Sales et al., *Science* 272, 1325-1328 (1996).
- [24] G. S. Nolas et al., *J. Appl. Phys.* 79, 4002-4008 (1996).
- [25] G. S. Nolas, J. L. Cohn, and G. A. Slack, *Phys. Rev. B* 58, 164-170 (1998).
- [26] D. T. Morelli et al., *Phys. Rev. B* 56, 7376 (1997).
- [27] B. C. Sales et al., *Phys. Rev. B* 56, 15081-15089 (1997).
- [28] M. Christensen et al., *Nature Materials* 7, 811-815 (2008).
- [29] M. M. Koza et al., *Nature Materials* 7, 805- 810 (2008)
- [30] G.S. Nolas, G.A. Slack, and S.B. Schujman, in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 69, edited by T.M. Tritt (Academic Press, San Diego, 2001) p. 255.
- [31] N.P. Blake, S. Lattturner, J.D. Bryan, G.D. Stucky, and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) p. 8060.
- [32] V.L. Kuznetsov, L.A. Kuznetsova, A.E. Kaliazin, and D.M. Rowe, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) p. 7871.
- [33] G.S. Nolas, *Thermoelectrics Handbook : Macro- to Nano-Structured Materials*, edited by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton,FL) in press.
- [34] A. Bontien, V. Pacheco, S. Paschen, Y. Grin, and F. Steglich, *Phys. Rev. B* 71 165206 (2005).
- [35] G.K.H. Madsen, K. Schwarz, P. Blaha, and D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 68 125212 (2003).
- [36] E. S. Toberer et coll., *Chem. Mater.* 22, 624-634 (2010).
- [37] J. Y. Chan et coll., *Chem. Mater.* 10, 3583-3588 (1998).
- [38] S. R. Brown et coll., *Chem. Mater.* 18, 1873-1877 (2006).
- [39] G.A. Slack, *Solid State Physics* 34, edited by H. Ehrenreich, 1-71 (Academic Press, 1979).
- [40] *CRC Handbook of Thermoelectrics : Micro to Nano*, ED. By D. M. Rowe, CRC Press, 2006. A. Kjekshus and T. Rakke, Compounds with the skutterudite type crystal structure - III- Structural data for arsenides and antimonides, *Acta Chemica Scandinavia*, Vol. 28 (1974), pp. 99.
- [41] I. Z. Oftung, Die Kristallstruktur von skutterudit und speiskobalt chloanthit, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, Vol. 66 (1928), pp. 517.

- [42] S. Rundquist and N. O. Ersson, Structure and bonding in skutterudite type phosphides, *Ark. Kemi*, Vol. 30, No. 10 (1968), pp. 103.
- [43] G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli et coll., The effect of rare earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites, *Journal of Applied Physics*, Vol. 79 (1996), pp. 4002.
- [44] J. Ackerman and J. Wold, The preparation and characterization of the cobalt skutterudites CoP_3 , CoAs_3 and CoSb_3 , *Journal of Physics and Chemistry of solids*, Vol. 38 (1977), pp. 1013.
- [45] R. Korenstein, S. Soled, A. Wold et coll., Preparation and characterization of the skutterudite related phases $\text{CoGe}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ and $\text{CoGe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$, *Inorganic Chemistry*, Vol. 16 (1977), pp. 2344.
- [46] I. Shirotani, E. Takahashi, N. Mukai et coll., Electrical conductivity of nickel phosphides, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 32, No. 3 (1993), pp. 294.
- [47] J. O. Sofo and G. D. Mahan, Electronic structure of CoSb_3 : a narrow band gap semiconductor, *Physical Review B*, Vol. 58 (1998), pp. 15620.
- [48] D. J. Singh and W. E. Pickett, Skutterudite antimonides : quasilinear bands and unusual transport, *Physical Review B*, Vol. 50 (1994), pp. 11235.
- [49] K. T. Wojciechowski, J. Tobola and J. Leszczynski, Thermoelectric properties and electronic structure of CoSb_3 doped with Se and Te, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 361 (2003), pp. 19.
- [50] I. Lefebvre-Devos, M. Lassalle, X. Wallart et coll., Bonding in skutterudites : combined experimental and theoretical characterization of CoSb_3 , *Physical Review B*, Vol. 63 (2001), pp. 125110.
- [51] D. Mandrus, A. Migliori, T. W. Darling et coll., Electronic transport in lightly doped CoSb_3 , *Physical Review B*, Vol. 52 (1995), pp. 4926.
- [52] T. Caillat, J. P. Fleurial and A. Borshchevsky, Bridgman solution crystal growth and characterization of the skutterudite compounds CoSb_3 and RhSb_3 , *Journal of Crystal Growth*, Vol. 166 (1996), pp. 722.
- [53] S. Katsuyama, Y. Schichijo, M. Ito et coll., Thermoelectric properties of the skutterudite $\text{Co}_{1-x}\text{FexSb}_3$ system, *Journal of Applied Physics*, Vol. 84 (1998), pp. 6708
- [54] A. Watcharapasorn, R. C. DeMattei, R. S. Feigelson et coll., Preparation and thermoelectric properties of some phosphide skutterudite compounds, *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, No. 11 (1999), pp. 6213.
- [55] J. S. Dyck, W. Chen, J. Yang et coll., Effect of Ni on the transport and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{NixSb}_3$, *Physical Review B*, Vol. 65 (2002), pp. 115204.

- [56] J. Yang, M. G. Endres and G. P. Meisner, Valence of Cr in skutterudites : electrical transport and magnetic properties of Cr doped CoSb₃, *Physical Review B*, Vol. 66 (2002), pp. 014436.
- [57] G. Kliche and W. Bauhofer, Infrared reflection spectra and electrical properties of the skutterudite RhSb₃, *Materials Research Bulletin*, Vol. 22 (1987), pp. 551.
- [58] G. S. Nolas, G. A. Slack, T. Caillat et coll., Raman scattering study of antimony based skutterudites, *Journal of Applied Physics*, Vol. 79 (1996), pp. 2622.
- [59] J. P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky, Thermoelectric materials with the skutterudite structure : new results, *Proc 14th International Conference on Thermoelectrics*, 1995, pp. 231.
- [60] G. A. Slack and V. G. Tsoukala, Some properties of semiconducting IrSb₃, *Journal of Applied Physics*, Vol. 76 (1994), pp. 1665.
- [61] T. M. Tritt, G. S. Nolas, G. A. Slack et coll., Low temperature transport properties of the filled and unfilled IrSb₃ skutterudite system, *Journal of Applied Physics*, Vol. 79 (1996), pp. 8412.
- [62] T. Caillat, C. E. Allevato, J. P. Fleurial et coll., Preparation and some properties of ntype Ir_xCo_{1-x}Sb₃ solid solutions, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 361 (1996), pp. 1315.
- [63] C. M. Pleass and R. D. Heyding, Arsenides of the transition metals - VI- electrical and magnetic properties of the triarsenides, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 40 (1962), pp. 590.
- [64] A. Watcharapasorn, R. C. DeMattei, R. S. Feigelson et coll., Thermoelectric properties of some cobalt phosphide arsenide compounds, *Proc Thermoelectric Materials The Next Generation Materials for Small Scale Refrigeration and Power Generation Applications Materials Research Society Symposium*, 2001, pp. Z1.4.1.
- [65] J. P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky, Skutterudites : an update, *Proc 16th International Conference on Thermoelectrics*. Dresden, Germany, 1997, pp. 1.
- [66] A. Watcharapasorn, R. C. DeMattei, R. S. Feigelson et coll., Thermoelectric properties of some phosphorus-based skutterudite compounds, *Proc 18th International Conference on Thermoelectrics*, Baltimore (MD) USA, 1999, pp. 462.
- [67] V. Shields, T. Caillat, J. P. Fleurial et coll., Synthesis and thermoelectric properties of Co_{1-x}Ni_xP₃ and CoAs_{3-x}P_x skutterudites, *Proc 21st International Conference on Thermoelectrics*, Long Beach (CA), USA, 2002
- [68] H. Anno, K. Matsubara, Y. Notohara et coll., Effects of doping on the transport properties of CoSb₃, *Applied Physics*, Vol. 86 (1999), pp. 3780.
- [69] T. Caillat, A. Borshchevsky and J. P. Fleurial, Properties of single crystalline semiconducting CoSb₃, *Journal of Applied Physics*, Vol. 80 (1996), pp. 4442.

- [70] J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams et coll., Thermoelectric properties of CoSb₃ and related alloys, *Journal of Applied Physics*, Vol. 78, No. 2 (1995), pp. 1013.
- [71] D. T. Morelli, T. Caillat, J. P. Fleurial et coll., Low temperature transport properties of p-type CoSb₃, *Physical Review B*, Vol. 51 (1995), pp. 9622.
- [72] A. Watcharapasorn, R. S. Feigelson, T. Caillat et coll., Preparation and thermoelectric properties of CeFe₄As₁₂, *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, No. 3 (2002), pp. 1344.
- [73] T. Caillat, in Report NPO19677- JPL, Pasadena, USA (1999).
- [74] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos and D. Mandrus, Connections between crystallographic data and new thermoelectric compounds, *Proc MRS*, 2000, pp. Z7.1.1.
- [75] S. Katsuyama, T. Kanayama, M. Ito et coll., Thermoelectric properties of CoSb₃ with dispersed FeSb₂ particles, *Applied Physics*, Vol. 88 (2000), pp. 3484.
- [76] X. Shi, L. D. Chen, S. Q. Bai et coll., Effect of C₆₀ particle dispersion on the thermoelectric performance of CoSb₃, *Proc 21st International Conference on Thermoelectrics*, Long Beach (CA), USA, 2002, pp. p. 68.
- [77] G. S. Nolas, V. G. Harris, T. M. Tritt et coll., Low temperature transport properties of the mixed valence semiconductor Ru_{0.5}Pd_{0.5}Sb₃, *Journal of Applied Physics*, Vol. 80 (1996), pp. 6304.
- [78] W. Jeitschko and D. J. Braun, LaFe₄P₁₂ with filled CoAs type structure and isotypic Ln_xMyP_z, *Acta Crystallographica*, Vol. 33 (1977), pp. 3401.
- [79] N. T. Stetson, S. M. Kauzlarich and H. Hope, The synthesis and structure of two filled skutterudite compounds BaFe₄Sb₁₂ and BaRu₄Sb₁₂, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 91 (1991), pp. 140.
- [80] C. B. H. Evers, L. Boonk and W. Jeitschko, Alkaline earth transition metal antimonides AT₄Sb₁₂ with LaFe₄Sb₁₂ structure, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 620 (1994), pp. 1028.
- [81] D. J. Braun and W. Jeitschko, Thorium containing pnictides with the LaFe₄P₁₂ structure, *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 76 (1980), pp. 33.
- [82] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang et coll., UFe₄P₁₂ and CeFe₄P₁₂ : nonmetallic isotopes of superconducting LaFe₄P₁₂, *Journal of Applied Physics*, Vol. 57, No. 8 (1985), pp. 3073.
- [83] A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, H. Rosner et coll., Ferromagnetic Ordering in AlkaliMetal Iron Antimonides : NaFe₄Sb₁₂ and KFe₄Sb₁₂, *Physical Review Letters*, Vol. 91 (2003), pp. 037208.
- [84] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos and D. Mandrus, Thermoelectric properties of thallium filled skutterudites, *Physical Review B*, Vol. 61 (2000), pp. 2475.

- [85] D. T. Morelli and G. P. Meisner, Low temperature properties of the filled skutterudite $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$, *Journal of Applied Physics*, Vol. 77 (1995), pp. 3777. D. J. Braun and W. Jeitschko, Preparation and structural investigations of antimonides with the $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ structure, *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 72 (1980), pp. 147.
- [86] C. B. H. Evers, W. Jeitschko, L. Boonk et coll., Rare earth and uranium transition metal pnictides with $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ structure, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 224 (1995), pp. 184.
- [87] A. Leithe-Jasper, D. Kaczorowski, P. Rogl et coll., Synthesis, crystal structure determination and physical properties of $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$, *Solid State Communications*, Vol. 109 (1999), pp. 395.
- [88] J. W. Kaiser and W. Jeitschko, The antimony rich parts of the ternary systems ..., structure refinements of the $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ type compounds $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$, the new compounds $\text{CaOs}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{YbOs}_4\text{Sb}_{12}$, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 291 (1999), pp. 66.
- [89] S. Berger, C. Paul, M. Della Mea et coll., Correlations between the thermopower and the pressure response of the electrical resistivity of p and n type skutterudites, *Proc 6th Europ. Workshop on Thermoelectrics, Freiberg im Breisgau, Austria, 2001*.
- [90] M. E. Danebrock, C. B. H. Evers and W. Jeitschko, Magnetic properties of alkaline earth and lanthanoid iron antimonides $\text{AFe}_4\text{Sb}_{12}$ with the $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ structure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 57 (1996), pp. 381.
- [91] R. Viennois, Propriétés physiques anormales de skutterudites remplies à base d'antimoine : effet Kondo, effet de champ cristallin et magnétisme itinérant, thèse de l'Université de Montpellier II (2002).
- [92] J. S. Xue, M. R. Antonio, W. T. White et coll., The electronic properties of Ce in $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 207-208 (1994), pp. 161.
- [93] A. Grytsiv, P. Rogl, S. Berger et coll., Structure and physical properties of the thermoelectric skutterudites $\text{Eu}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$, *Physical Review B*, Vol. 66 (2002), pp. 094411.
- [94] L. Chapon, D. Ravot and J. C. Tedenac, Influence of the nickel concentration on the magnetic properties of the cerium filled substituted skutterudites, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 299 (2000), pp. 68.
- [95] E. Bauer, S. Berger, A. Galatanu et coll., Crystal structure and physical properties of $\text{Eu}_{0.83}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$, *Physical Review B*, Vol. 63 (2001), pp. 224414.
- [96] B. Chen, J. H. Xu, C. Uher et coll., Low temperature transport properties of the filled skutterudites $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$, *Physical Review B*, Vol. 55 (1997), pp. 1476.
- [97] N. R. Dilley, E. J. Freeman, E. D. Bauer et coll., Intermediate valence in the filled skutterudite compound $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$, *Physical Review B*, Vol. 58 (1998), pp. 6287.

- [98] F. Grandjean, G. J. Long, R. Cortès et coll., Cerium LIII edge x-ray absorption study of the $Ce_xFe_{4-y}Co_ySb_{12}$ skutterudites, *Physical Review B*, Vol. 62 (2000), pp. 12569.
- [99] V. L. Kuznetsov and D. M. Rowe, High temperature electrical transport properties of the $EuFe_4Sb_{12}$ and $YbFe_4Sb_{12}$ filled skutterudites, *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol. 12 (2000), pp. 7915.
- [100] E. Bauer, S. Berger, A. Galatanu et coll., Magnetic and thermodynamic properties of Eu filled skutterudites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 226-230 (2001), pp. 674.
- [101] N. R. Dilley, E. D. Bauer, M. B. Maple et coll., Thermoelectric and optical properties of the filled skutterudite $YbFe_4Sb_{12}$, *Physical Review B*, Vol. 61 (2000), pp. 4608.
- [102] C. Uner, In *Semiconductors and Semimetals*, edited by T. M. Tritt, 69, P139-253, Academic Press, New York, 2001.
- [103] P. Feschotte and D. Lorin, *J. Less-common Metals*, 155, 255 (1989).
- [104] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics, Basic Principles and new Materials Developments*, Springer, 2001.
- [105] H. J. Goldsmid, *Phro. Phys. Soc. London*, 71, 633(1958).
- [106] T. M. Dauphinee, S. B. Woods, *Rev. Sci. Instrum.* 26, 693(1955).
- [107] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum Press, New York, 1964.
- [108] L. J. Van der Pauw, *Philips Technical Review*, 20, 220 (1958).
- [109] H. J. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc. London Sec. B* 69, 203(1956).
- [110] R. Bowers, R. W. Ure, J. E. Bauerle, A. J. Cornish, *J. Appl. Phys.* 30, 930 (1959).
- [111] W. J. Parker, R. J. Jenkin, C. P. Butler, and G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* 32, 167 (1967).
- [112] F. Righini and A. Cezarliyan, *High Temp-High Press.* 5, 481 (1973).
- [113] R. Taylor, in *First European Conference on Thermoelectrics*, Peter Peregrinus, London, 107 (1897).
- [114] K. C. Chou, J. H. Hu, *J. of Metallurgical and Materials Transactions B* 22, 1073(1991).
- [115] M. J. O'Neill, *Anal. Chem.* 36, 1238 (1964).
- [116] M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Dehmas, C. Stiewe, E. Müller, *J. Appl. Phys.* 95, 4852-4855 (2004)
- [117] V. Da Ros, B. Lenoir, A. Dauscher, C. Bellouard, J. Hejmanek, *Proceedings of the Third European Conference on Thermoelectrics*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, France, September 1-2, 2005, pp. 108-111
- [118] S. Hui, M.D. Nielsen, M.R. Homer, L.D. Medlin, J. Tobola, J.R. Salvador, J.P. Heremans, K.P. Pipe, C. Uher, *J. Appl. Phys.* 115- 123 (2014)

- [119] Long Zhang, Qian Zhang, Yongjun Tian et coll Structure and thermoelectric properties of Se- and Se/Te-doped CoSb₃ skutterudites synthesized by high-pressure technique Journal of Alloys and Compounds (2015)