

# **Université Paris XII Val de Marne**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XII

Spécialité : **Chimie des matériaux**

Soutenue le 1<sup>er</sup> juillet 2004, par

**David Bérardan**

**Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type  $RM_4Sb_{12}$  : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité.**

Membres du Jury :

**M. A. Maignan  
M. P. Bonville  
M. H. Scherrer  
Mme A. Percheron-Guégan  
M. C. Godart  
M. E. Alleno**

Rapporteur  
Rapporteur



Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres-Rares dirigé par Madame Annick Percheron-Guégan, que je remercie pour m'avoir accueilli pendant ces trois années. Je remercie également l'université Paris XII Val de Marne pour m'avoir financé lors de ce travail au moyen d'une allocation de recherche.

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs Claude Godart et Eric Alleno pour m'avoir encadré pendant ces trois années. J'ai notamment apprécié la grande liberté qu'ils m'ont donnée pour organiser mon travail et pour suivre mes idées. J'ai également apprécié leur compétence et leur disponibilité.

Je remercie également Messieurs Pierre Bonville et Antoine Maignan pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse et Monsieur Hubert Scherrer pour avoir accepté de le juger.

Je souhaite également remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail, au sein du laboratoire comme au cours de collaboration. En espérant n'oublier personne, je citerai Eric Leroy pour les mesures de microsonde et Olivier Rouleau pour les mesures de transport à basse température, Luc Girard et Didier Ravot de l'université de Montpellier pour les mesures de pouvoir thermoélectrique à haute température, Matthieu Puyet, Anne Dauscher et Bertrand Lenoir de l'école des Mines de Nancy pour le compactage à chaud, les mesures de conductivité thermique et de résistivité électrique, et pour m'avoir fait partager leurs grandes compétences en thermoélectricité. Je remercie également Juan Rodriguez-Carvajal du Laboratoire Léon Brillouin pour la diffraction de neutron et les conseils sur FULLPROF. Merci à Stefan Berger, Christoph Paul et Ernst Bauer de l'université technique de Vienne pour les mesures de conductivité thermique et Hans Flandorfer de l'université de Vienne pour les mesures d'ATD. Je remercie encore Andreï Grytsiv et Peter Rogl de l'université de Vienne pour m'avoir accueilli lors de mon séjour en Autriche et pour m'avoir fait partager leur grande compétence en synthèse de matériaux intermétalliques.

Merci à tous les membres du laboratoire et personnels de l'institut avec qui j'ai apprécié de travailler durant ces trois années, et tout particulièrement Valérie Lalanne, Brigitte Llobel, Sandrine Nenez, Mike Walls, Audrey Miard, Catherine Droniou et tous les thésards et post-doc qui se sont succédés au laboratoire.

Merci enfin à tous ceux que j'ai oubliés dans cette liste et qui j'espère ne m'en voudront pas trop !



Introduction générale.....	1
Chapitre I : Introduction à la thermoélectricité.....	3
I-A) Les effets Seebeck, Peltier et Thomson .....	3
I-A-1) Aspects historiques .....	3
I-A-2) Applications potentielles .....	4
I-A-3) Principes de base et coefficients thermoélectriques.....	5
I-A-4) Equations de transport thermique et électrique et rendements de conversion.....	6
I-B) Optimisation des matériaux thermoélectriques.....	10
I-B-1) Le facteur de puissance .....	10
I-B-2) La conductivité thermique .....	12
I-B-3) Matériaux utilisés dans les dispositifs actuels .....	14
I-B-4) Voies de recherche .....	15
I-B-4-a) Structures de basses dimensionnalités.....	15
I-B-4-b) Identification et optimisation de nouveaux matériaux : le concept de PGEC	16
Chapitre II : Les skutterudites.....	19
II-A) Les skutterudites binaires $MX_3$ .....	19
II-A-1) Structure cristallographique et symétrie des différents sites.....	19
II-A-2) Décompte électronique et propriétés magnétiques.....	22
II-A-3) Structure de bandes.....	24
II-A-4) Propriétés de transport électrique .....	26
II-A-5) Propriétés de transport thermique.....	28
II-A-6) Différentes voies possibles de diminution de la conductivité thermique .....	28
II-B) Les skutterudites remplies $R_yM_4X_{12}$ ( $y \sim 1$ ).....	30
II-B-1) Structure cristallographique et symétrie ponctuelle du site 2a.....	31
II-B-2) remplissage de la cage, valence des terres-rares.....	32
II-B-3) Décompte électronique et propriétés magnétiques .....	34
II-B-4) Propriétés de transport .....	35
II-B-5) Les skutterudites partiellement remplies $R_y(MM')_4X_{12}$ ( $y < 1$ ) .....	37
II-B-6) Améliorations possibles .....	38

Chapitre III : Méthodes expérimentales .....	41
III-A) Préparation des échantillons.....	41
III-A-1) Synthèse des skutterudites .....	41
III-A-2) Préparation des échantillons en vue des caractérisations .....	42
III-B) Caractérisation chimique et structurale.....	43
III-B-1) Diffraction des rayons X.....	43
III-B-2) Diffraction des neutrons.....	44
III-B-3) Mesures de compositions par microsonde électronique .....	45
III-B-3-a) Principe de la mesure .....	45
III-B-3-b) Appareillage et conditions des analyses .....	47
III-C) Valence des terres-rares, propriétés magnétiques .....	48
III-C-1) Mesures de la valence par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	48
III-C-1-a) Phénoménologie des seuils d'absorption X .....	48
III-C-1-b) Règles de sélection et transitions électroniques .....	49
III-C-1-c) Seuils $L_3$ des terres-rares.....	51
III-C-1-d) Conditions expérimentales.....	52
III-C-1-e) Détermination de la valence par déconvolution des spectres d'absorption .....	53
III-C-2) Mesures des propriétés magnétiques .....	54
III-D) Mesures de transport électrique et thermique .....	55
III-D-1) Pouvoir thermoélectrique.....	55
III-D-2) Résistivité électrique et effet Hall .....	57
III-D-2-a) Résistivité électrique.....	57
III-D-2-b) Effet Hall .....	58
III-D-3) Conductivité thermique .....	59
III-D-3-a) à basse température (<300K) .....	59
III-D-3-b) à haute température (>300K) .....	60
Chapitre IV : Etude des skutterudites remplies $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ .....	63
IV-A) Caractérisation chimique et structurale .....	63
IV-A-1) Analyse par microsonde électronique .....	63
IV-A-1-a) Images en électrons rétrodiffusés.....	63
IV-A-1-b) Analyse des compositions .....	65
IV-A-2) Diffraction des rayons X .....	67
IV-B) Etats de valence des terres-rares.....	71

IV-B-1) Absorption X aux seuils $L_3$ .....	71
IV-B-1-a) Valence du cérium .....	71
IV-B-1-b) Valence de l'ytterbium .....	75
IV-B-2) Diffraction de neutrons sur poudre et diffraction des rayons X à haute résolution .....	77
IV-C) Conclusion partielle du chapitre .....	80
IV-D) Propriétés magnétiques .....	80
IV-D-1) Procédure expérimentale .....	81
IV-D-2) Propriétés magnétiques des skutterudites $R_yFe_4Sb_{12}$ .....	83
IV-D-2-a) Comportement à basse température .....	85
IV-D-2-b) Propriétés magnétiques de $Yb_yFe_4Sb_{12}$ et $Ba_yFe_4Sb_{12}$ à basse température .....	88
IV-D-2-c) Comportement paramagnétique de $R_yFe_4Sb_{12}$ au-dessus de 150K .....	94
IV-D-3) Propriétés magnétiques de la série $Ce_yFe_{4-x}Ni_xSb_{12}$ .....	98
IV-E) Propriétés de transport électrique et thermique dans $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ .....	100
IV-E-1) Pouvoir thermoélectrique de 4K à 520K .....	100
IV-E-2) Effet Hall et résistivité électrique de 4K à 800K .....	104
IV-E-3) Conductivité thermique .....	109
IV-E-3-a) Etude des facteurs B (Debye-Waller) par diffraction de neutrons .....	109
IV-E-3-b) Modèle pour la conductivité thermique .....	114
IV-E-3-c) Mesures de conductivité thermique .....	117
IV-E-4) Facteur de puissance et figure de mérite .....	119
IV-F) Conclusion partielle du chapitre .....	121
Chapitre V : Etude des séries $(Ce-Yb)_yFe_{4-x}(Co/Ni)_xSb_{12}$ .....	123
V-A) Synthèse des skutterudites partiellement remplies .....	123
V-B) Caractérisation chimique et structurale .....	128
V-B-1) Diffraction des rayons X .....	128
V-B-2) Analyse par microsonde électronique .....	134
V-C) Etats de valence des terres-rares .....	138
V-C-1) Valence du cérium .....	138
V-C-2) Valence de l'ytterbium .....	139
V-D) Conclusion partielle du chapitre .....	144
V-D) Propriétés de transport électrique et thermique dans $(Ce-Yb)_yFe_{4-x}(Co/Ni)_xSb_{12}$ .....	145
V-D-1) Pouvoir thermoélectrique de 120K à 300K .....	145

V-D-1-a) Résultats expérimentaux .....	145
V-D-1-b) Interprétation.....	148
V-D-2) Effet Hall et résistivité électrique de 4K à 800K .....	151
V-D-3) Conductivité thermique de 4K à 800K .....	155
V-D-4) Facteur de puissance et figure de mérite.....	157
V-D) Conclusion partielle du chapitre.....	160
Conclusion Générale .....	163
Annexe : Perspectives.....	167
A-1) Substitutions partielles par des éléments de la 5 <sup>e</sup> ligne .....	167
A-1-a) Diffraction des rayons X.....	168
A-1-b) Analyse par microsonde électronique .....	170
A-1-c) Analyse thermique différentielle .....	172
A-1-d) Perspective .....	174
A-2) Trempe rapide .....	174
Références bibliographiques .....	177
Table des figures et des tableaux.....	184
Liste des publications et communications relatives à ce travail de thèse .....	192



## Introduction générale

La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la thermoélectricité et le développement de matériaux à propriétés thermoélectriques se sont principalement déroulés durant deux périodes d'activité intense. Durant les trois décennies de 1821 à 1851, les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) ont été découverts et compris du point de vue macroscopique. Leurs possibilités d'application à la mesure de température, à la réfrigération et à la génération d'électricité ont également été reconnues. Ensuite, de la fin des années 1930 au début des années 1960 s'est déroulée une période de progrès important, durant laquelle s'est développée une compréhension des phénomènes à l'échelle microscopique et ont été découverts et optimisés la plupart des matériaux semi-conducteurs utilisés à l'heure actuelle. Cependant, l'efficacité de ces matériaux était très insuffisante pour concurrencer la réfrigération par cycle de compression-détente ou pour des applications de génération d'électricité rentables économiquement, et la fin de cette période de recherche est bien résumée par le titre d'un article : « Thermoelectricity, the breakthrough that never came ».

Plus récemment, depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu, dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération et les émissions de gaz à effet de serre, et la volonté de développer des sources d'énergie alternatives. Les deux principaux axes de recherche suivis concernent d'une part le développement de matériaux connus sous de nouvelles formes de basses dimensionnalités (puits quantiques, nanofils, nanograins, couches minces...), et d'autre part le développement de nouveaux matériaux à structures complexes et/ou ouvertes. Parmi les nouveaux matériaux développés figurent les skutterudites. Celles-ci possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité dans la gamme 600K-900K, et devraient permettre d'améliorer les rendements de conversion de chaleur en électricité. Elles sont également très étudiées pour leurs propriétés physiques et magnétiques variées.

Le travail présenté dans ce mémoire s'intéresse aux deux aspects de la recherche concernant les skutterudites, propriétés thermoélectriques et propriétés physiques, notamment dans le cas de composés de formule générale  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ .

La première partie de ce manuscrit (chapitres 1 et 2) présente les bases de la thermoélectricité et les paramètres importants qui permettent d'optimiser les matériaux, et l'état de l'art dans les skutterudites. La deuxième partie (chapitre 3) décrit les principales techniques expérimentales utilisées pour cette étude. La troisième partie (chapitres 4 et 5) détaille les résultats obtenus lors de ce travail. Elle discute notamment les propriétés magnétiques des skutterudites doublement remplies  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , ainsi que les potentialités des composés de type  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  pour la génération d'électricité à partir de sources de chaleur perdue pour des températures supérieures à 500K. Enfin, quelques perspectives d'amélioration des propriétés thermoélectriques au travers de nouvelles compositions ou de nouvelles techniques de synthèse sont présentées en annexe.

## Chapitre I : Introduction à la thermoélectricité

### I-A) Les effets Seebeck, Peltier et Thomson

#### I-A-1) Aspects historiques

Le premier effet thermoélectrique a été découvert par Seebeck en 1821. Celui-ci remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions à leurs extrémités et soumis à un gradient thermique (voir figure 1). Il expliqua ce phénomène par l'apparition d'un champ magnétique, et crut ainsi fournir une explication au champ magnétique terrestre. Ce n'est que bien plus tard que fut comprise l'origine électrique du phénomène : une différence de potentiel apparaît à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température. L'utilisation la plus connue de l'effet Seebeck est la mesure de température à l'aide de thermocouples.

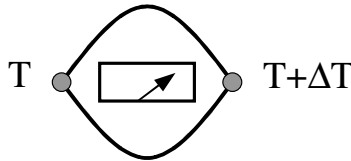


Figure 1 : Dispositif expérimental qui permet à Seebeck de découvrir l'effet qui porte son nom.

Quelques années plus tard, en 1834, Peltier découvrit le second effet thermoélectrique : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de natures différentes soumis à un courant électrique. Thomson (Lord Kelvin) montra en 1851 que les effets Seebeck et Peltier sont liés : un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. La différence fondamentale entre les effets Seebeck et Peltier considérés séparément et l'effet Thomson est que ce dernier existe pour un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

### I-A-2) Applications potentielles

Les applications actuelles et potentielles des matériaux thermoélectriques tirent partie des deux aspects de l'effet Thomson :

- D'une part, l'établissement d'un flux de chaleur, opposé à la diffusion thermique, lorsqu'un matériau soumis à un gradient thermique est parcouru par un courant permet d'envisager des applications de réfrigération thermoélectrique. Cette solution alternative à la réfrigération classique utilisant des cycles de compression-détente ne nécessite aucune pièce mobile, d'où une plus grande fiabilité et l'absence de vibration et de bruit. Ces propriétés sont fondamentales dans des applications pour lesquelles la température doit être régulée de manière très précise et fiable, comme par exemple pour les containers utilisés pour le transport d'organes à transplanter, ou pour des applications dans lesquelles les vibrations constituent une gêne considérable, comme par exemple les systèmes de guidage laser ou les circuits intégrés. De plus, la possibilité de créer un flux thermique à partir d'un courant électrique de manière directe rend inutile l'utilisation de gaz de type fréon, qui contribuent à dégrader la couche d'ozone.

- D'autre part, la possibilité de convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager des applications de génération d'électricité par effet thermoélectrique, notamment à partir de sources de chaleur perdue comme les pots d'échappements de voiture, les cheminées d'incinérateur, les circuits de refroidissement de centrales nucléaires, ... Les systèmes thermoélectriques constitueraient alors des sources d'énergie d'appoint « propres », puisque utilisant des sources de chaleur perdue existantes. L'utilisation de la thermoélectricité dans l'automobile pourrait par exemple permettre de suppléer partiellement à l'alternateur, et ainsi de réduire de l'ordre de 10% la consommation de carburant <sup>(1)</sup>. De plus, la très grande fiabilité et durabilité des systèmes (grâce à l'absence de pièces mobiles) a conduit à leur utilisation pour l'alimentation en électricité des sondes spatiales. C'est notamment le cas de la sonde Voyager, lancée en 1977, dans laquelle le flux de chaleur établi entre du  $\text{PuO}_2$  fissile et le milieu extérieur traverse un système de conversion thermoélectrique à base de SiGe, permettant l'alimentation de la sonde.

Comme nous le verrons par la suite, les systèmes de conversion utilisant l'effet thermoélectrique ont des rendements trop faibles que ce soit en génération d'électricité ou en réfrigération. Ils sont donc pour l'instant limités à des niches commerciales dans lesquels la fiabilité et la durabilité sont plus importantes que les coûts.

I-A-3) Principes de base et coefficients thermoélectriques

La figure 2 montre le circuit thermoélectrique de base :

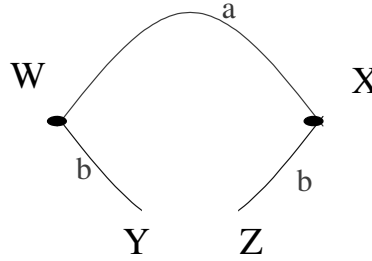


Figure 2 : Circuit thermoélectrique de base.

Deux matériaux conducteurs de natures différentes a et b sont reliés par deux jonctions en X et W. Dans le cas de l'effet Seebeck, une différence de température  $dT$  est appliquée entre W et X, ce qui entraîne l'apparition d'une différence de potentielle  $dV$  entre Y et Z. En circuit ouvert, le coefficient Seebeck  $S_{ab}$  ou pouvoir thermoélectrique est défini par :

$$S_{ab} = \frac{dV}{dT} \quad (\text{eq. I-1})$$

Si pour  $T_W > T_X$  la différence de potentielle est telle que  $V_Y > V_Z$ , alors  $S_{ab}$  est positif.

Réciproquement dans le cas de l'effet Peltier, un courant électrique  $I$  est imposé au circuit, ce qui entraîne une libération de chaleur  $Q$  à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. Le coefficient Peltier  $\Pi_{ab}$  est alors défini par :

$$\Pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (\text{eq. I-2})$$

Si un courant imposé dans le sens  $W \rightarrow X$  entraîne une libération de chaleur en X et une absorption en W, alors  $\Pi_{ab}$  est positif.

Le troisième effet thermoélectrique (l'effet Thomson) est mis en évidence lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique. Il y a alors génération ou absorption de chaleur dans chaque segment de thermocouple pris individuellement. Le gradient de flux thermique au sein des matériaux est donné par :

$$\frac{dQ}{dx} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (\text{eq. I-3})$$

où  $x$  est la coordonnée spatiale et  $\tau$  est le coefficient Thomson du matériau.

Ces trois effets (Seebeck, Peltier et Thomson) sont liés. Kelvin a montré que les trois coefficients  $S_{ab}$ ,  $\Pi_{ab}$  et  $\tau$  sont liés par les relations :

$$\Pi_{ab} = S_{ab}T \quad (\text{eq. I-4})$$

et

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (\text{eq. I-5})$$

Dans la pratique, les applications des effets thermoélectriques pour le refroidissement ou la génération d'électricité nécessite la présence de jonctions, c'est à dire de deux matériaux. Les coefficients importants sont donc ceux liés au couple de matériaux,  $S_{ab}$  et  $\Pi_{ab}$ . Cependant, la connaissance des coefficients absolus intrinsèques aux matériaux pris séparément (liés au coefficient du couple par  $S_a - S_b = S_{ab}$ ), d'importance pour leur optimisation, est rendue possible par la propriété des matériaux supraconducteurs d'avoir un coefficient Seebeck  $S$  nul. En effet, l'effet Seebeck est lié au transport d'entropie par les porteurs de charge au sein du matériau, or les électrons ne transportent pas d'entropie dans l'état supraconducteur. Historiquement, la valeur de  $S_{ab}$  mesurée jusqu'à la température critique de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  ( $T_c=18\text{K}$ ) pour un couple  $\text{Pb-Nb}_3\text{Sn}$  permet d'obtenir  $S_{\text{Pb}}$  jusqu'à 18K. La mesure de l'effet Thomson jusqu'à la température ambiante permet ensuite d'obtenir  $S_{\text{Pb}}$  sur toute la gamme de température, ce qui fit du plomb un matériau de référence. Les coefficients thermoélectriques absolus obéissent également aux relations de Kelvin :

$$\Pi = ST \quad (\text{eq. I-6})$$

et

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (\text{eq. I-7})$$

#### I-A-4) Equations de transport thermique et électrique et rendements de conversion

Pour la réfrigération ou la génération d'électricité par effet thermoélectrique, un module est constitué de couples connectés électriquement. Chacun des couples est constitué d'un matériau de type p ( $S>0$ ) et d'un matériau de type n ( $S<0$ ). Ces deux matériaux sont joints par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Les deux branches (p et n) du couple et tous les autres couples composant le module sont connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement. Cette disposition permet d'optimiser le

flux thermique qui traverse le module et sa résistance électrique. Par souci de simplicité, nous raisonnerons dans la suite sur un seul couple, formé de deux matériaux de sections constantes. La figure 3 présente le schéma de principe d'un couple p-n utilisé pour la réfrigération thermoélectrique. Le courant électrique est imposé de telle manière que les porteurs de charge se déplacent de la source froide à la source chaude (au sens thermodynamique) dans les deux branches du couple. Ce faisant, ils contribuent à un transfert d'entropie de la source froide à la source chaude, et donc à un flux thermique qui va s'opposer à celui de la conduction thermique.

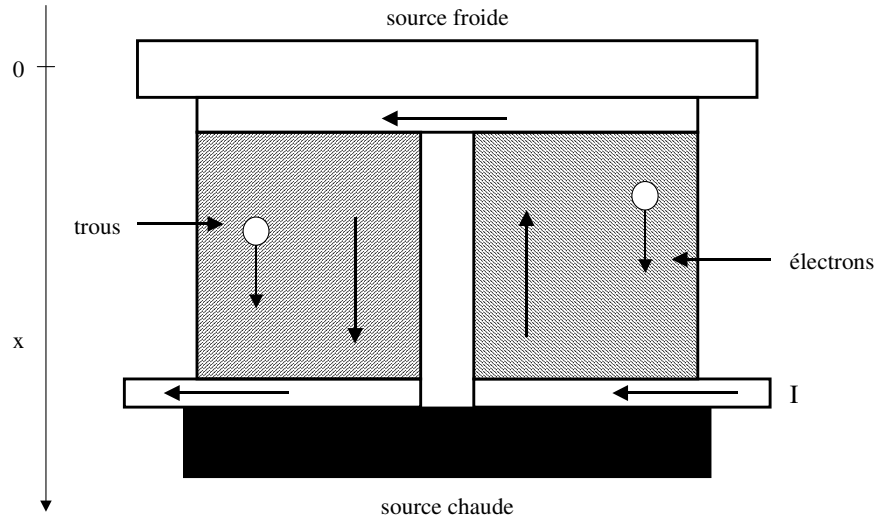


Figure 3 : Schéma de principe d'un couple p-n pour la réfrigération thermoélectrique.

Dans chacune des deux branches, le flux généré par l'effet Peltier s'oppose à la conductivité thermique. Les flux totaux sont donc dans la branche p et la branche n :

$$Q_p = S_p I T - \lambda_p A_p \frac{dT}{dx} \quad Q_n = -S_n I T - \lambda_n A_n \frac{dT}{dx} \quad (\text{eq. I-8 et I-9})$$

avec x la coordonnée spatiale,  $\lambda_p$  et  $\lambda_n$  les conductivités thermiques des matériaux, et  $A_p$  et  $A_n$  leurs sections.

La chaleur est donc extraite de la source froide avec un flux  $Q_f$  :

$$Q_f = (Q_n + Q_p)|_{x=0} \quad (\text{eq. I-10})$$

Dans le même temps, le courant qui parcourt les deux branches est à l'origine d'une création de chaleur par effet Joule  $I^2 \rho / A$  par unité de longueur des branches. En utilisant l'équation de Domenicali <sup>(2)</sup> et en supposant que le coefficient Thomson est nul (cela revient à supposer que

S est indépendant de la température), la conservation de l'énergie dans le système s'écrit dans les deux branches :

$$-\lambda_p A_p \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{I^2 \rho_p}{A_p} \quad -\lambda_n A_n \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{I^2 \rho_n}{A_n} \quad (\text{eq. I-11 et I-12})$$

En considérant des conditions aux limites  $T=T_f$  en  $x=0$  et  $T=T_c$  en  $x=L_p$  ou  $L_n$  avec  $L_p$  ou  $L_n$  les longueurs des branches,  $T_f$  et  $T_c$  les températures des sources chaude et froide, le flux  $Q_f$  s'écrit :

$$Q_f = (S_p - S_n)IT_f - K\Delta T - \frac{1}{2}I^2 R \quad (\text{eq. I-13})$$

avec  $K$  et  $R$  les conductance thermique et résistance électrique totales des bras du module :

$$K = \frac{\lambda_p A_p}{L_p} + \frac{\lambda_n A_n}{L_n} \quad R = \frac{L_p \rho_p}{A_p} + \frac{L_n \rho_n}{A_n} \quad (\text{eq. I-14 et I-15})$$

La puissance électrique dissipée dans le couple correspond à l'effet Joule et à l'effet Seebeck, soit :

$$W = I \cdot [(S_p - S_n) \cdot \Delta T + IR] \quad (\text{eq. I-16})$$

Le rendement du système de réfrigération thermoélectrique correspond au rapport de la chaleur extraite de la source froide à la puissance électrique dissipée, soit :

$$\eta = \frac{Q_f}{W} = \frac{(S_p - S_n)IT_f - K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2}{I [(S_p - S_n) \cdot \Delta T + IR]} \quad (\text{eq. I-17})$$

Pour une différence de température  $\Delta T$  donnée, le rendement dépend du courant électrique imposé. Deux valeurs particulières du courant permettent de maximiser soit le rendement de conversion  $\eta$  soit la chaleur extraite de la source froide  $Q_f$ .

Par un raisonnement similaire, le rendement d'un module formé d'un couple p-n utilisé en génération d'électricité sera donné par le rapport de la puissance électrique utile délivrée à une résistance de charge  $r$  au flux thermique traversant le matériau :

$$\eta = \frac{P_u}{Q_c} = \frac{I [(S_p - S_n) \cdot \Delta T + IR]}{(S_p - S_n)IT_c + K\Delta T - \frac{1}{2}I^2(R+r)} \quad (\text{eq. I-18})$$

Ici encore, deux valeurs particulières de  $I$  maximisent soit le rendement de conversion soit la puissance électrique délivrée par le système.



En maximisant ces deux rendements de conversion, on peut montrer qu'ils dépendent uniquement des températures  $T_c$  et  $T_f$  et du facteur de mérite adimensionnel  $Z_{pn}T_M$  avec  $T_M=(T_c+T_f)/2$  la température moyenne et  $Z_{pn}=(S_p-S_n)^2/RK$ . Notons que  $Z_{pn}$  pour un couple n'est pas une quantité intrinsèque au matériau mais dépend des dimensions relatives des branches du module. Le rendement est maximum lorsque  $Z_{pn}$  est maximum, donc lorsque le produit  $RK$  est minimum, ce qui est vérifié quand

$$\frac{L_n A_p}{L_p A_n} = \left( \frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{eq. I-19})$$

Le facteur de mérite  $Z_{pn}$  devient alors fonction uniquement de paramètres intrinsèques aux matériaux :

$$Z_{pn} = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\lambda_p \rho_p} + \sqrt{\lambda_n \rho_n})^2} \quad (\text{eq. I-20})$$

Pour obtenir un rendement de conversion maximum, il convient donc de choisir les matériaux constituant le couple de manière à maximiser  $Z_{pn}$ . En règle générale, cela ne revient pas simplement à optimiser individuellement les deux matériaux pour optimiser leurs facteurs de mérite respectifs  $Z=S^2/(\rho\lambda)$ . A la plupart des températures utilisées dans la pratique, et notamment celles utilisées pour la génération d'électricité, les propriétés thermoélectriques des meilleurs matériaux de type p et de type n sont similaires. Dans ce cas, le facteur de mérite du couple est proche de la moyenne des facteurs de mérite individuels, et il est raisonnable d'optimiser les deux matériaux indépendamment l'un de l'autre.

L'optimisation de matériaux pour une utilisation dans la conversion d'énergie par effet thermoélectrique passe donc nécessairement par l'optimisation de leurs propriétés de transport de manière à maximiser le facteur de mérite  $\frac{S^2}{\rho\lambda}$ .

Pour une utilisation en réfrigération, l'efficacité d'un système est généralement représentée par le coefficient de performance COP. Pour un système dont la géométrie est optimisée, il est égal à :

$$\text{COP} = \frac{\gamma T_f - T_c}{(T_f - T_c)(1 + \gamma)} \quad (\text{eq. I-21})$$

avec  $\gamma = \sqrt{1 + ZT}$ .

Pour un système utilisé en génération d'électricité, le rendement de conversion maximum  $\eta_{\max}$  est donné par :

$$\eta_{\max} = \frac{(T_c - T_f)(\gamma - 1)}{T_f + \gamma T_c} \quad (\text{eq. I-22})$$

## **I-B) Optimisation des matériaux thermoélectriques**

L'expression du facteur de mérite (eq. I-20) résume à elle seule la difficulté à optimiser les propriétés de transport d'un matériau thermoélectrique. Intuitivement, il paraît difficile pour un matériau de posséder simultanément une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique, caractéristique des isolants. Comme proposé par Slack <sup>(3)</sup>, un bon matériau thermoélectrique aura donc un comportement de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal), soit la conductivité thermique d'un verre alliée à la conductivité électrique d'un bon conducteur.

### I-B-1) Le facteur de puissance

Le numérateur du facteur de mérite  $ZT$ ,  $S^2\sigma$  est nommé facteur de puissance. En génération d'électricité par effet thermoélectrique, la puissance utile sera d'autant plus grande que le facteur de puissance sera grand. Malheureusement, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique ne sont pas indépendants l'un de l'autre, et varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de charge : les meilleurs pouvoirs thermoélectriques seront obtenus dans des matériaux de faible concentration en porteurs tandis que les meilleures conductivités électriques le seront dans des matériaux à forte concentration de porteurs. Les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiendront donc à la classe des semi-conducteurs. Cette conclusion peut-être aisément vérifiée par la théorie.

Considérons un matériau semi-conducteur dont la concentration de porteurs minoritaires peut être négligée. Supposons de plus que les temps de relaxations s'écrivent sous la forme  $\tau = \tau_0 E^r$  avec  $\tau_0$  et  $r$  des constantes dépendant des processus de diffusion des porteurs. On peut alors montrer par approximation de la statistique de Fermi-Dirac que le pouvoir thermoélectrique est une fonction de l'énergie de Fermi selon l'expression :

$$S = \pm \frac{k}{e} \left[ \left( r + \frac{5}{2} \right) - \frac{\zeta}{kT} \right] \quad (\text{eq. I-23})$$

avec  $\zeta$  le niveau de Fermi.  $S$  décroît donc comme le logarithme de la concentration de porteurs de charges <sup>(4)</sup>.

Suivant le même modèle, la conductivité électrique s'écrit sous la forme :

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{eq. I-24})$$

avec  $\mu$  la mobilité de porteurs de charge.  $\sigma$  est donc une fonction linéaire croissante de la concentration de porteurs de charge.

Globalement, le facteur de puissance  $S^2\sigma$  présentera un maximum pour une concentration de porteurs de charge correspondant à un semi-conducteur à faible gap (la valeur idéale du gap semble être de quelques  $kT$  <sup>(5)</sup>). Le résultat est sensiblement le même pour un calcul plus complexe prenant en compte des bandes multiples ou plusieurs types de porteurs <sup>(4)</sup>.

La figure 4 présente l'évolution du pouvoir thermoélectrique, de la conductivité électrique et du facteur de puissance 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  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Il est également possible d'arriver à cette conclusion en raisonnant sur des paramètres microscopiques régissant la propagation des porteurs de charge dans un matériau. Chasmar et Stratton <sup>(6)</sup> ont en effet montré que le facteur de puissance  $S^2\sigma$  est une fonction croissante du paramètre  $\beta$  défini par :

$$\beta \propto T^{5/2} (m^*)^{3/2} \frac{\mu}{\lambda_L} \quad (\text{eq. I-25})$$

avec  $m^*$  la masse effective des porteurs de charge. Le compromis entre  $S$  et  $\sigma$  est alors équivalent au compromis entre  $m^*$  et  $\mu$  :  $\mu$  diminue en effet lorsque  $m^*$  augmente. Le terme  $\lambda_L$  sera discuté au paragraphe suivant.

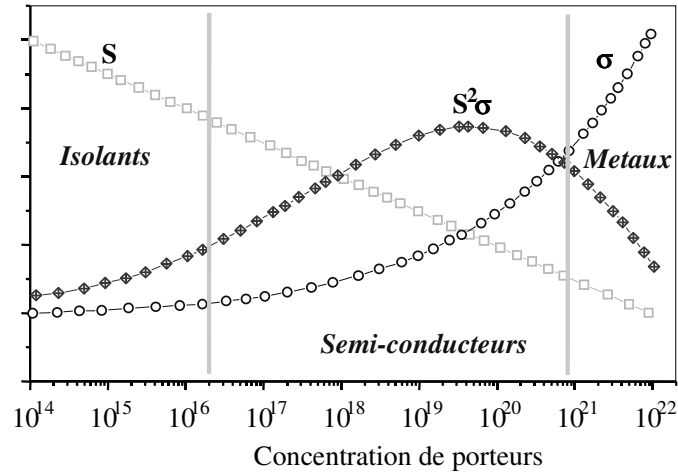


Figure 4 : Influence de la concentration de porteurs de charges sur le pouvoir thermoélectrique, la conductivité électrique et le facteur de puissance.

La recherche de bons matériaux thermoélectriques devrait donc, selon ce modèle, se limiter aux semi-conducteurs.

### I-B-2) La conductivité thermique

Le second facteur important dans l'expression du facteur de mérite  $ZT$  (en sus du facteur de puissance) est la conductivité thermique : un matériau aura des propriétés thermoélectriques optimales pour une faible conductivité thermique. En effet, de manière intuitive, une bonne conductivité thermique tendrait à s'opposer à l'établissement du gradient thermique.

La conductivité thermique se compose principalement de deux contributions : une contribution électronique et une contribution des phonons :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L \quad (\text{eq. I-26})$$

avec  $\lambda$  la conductivité thermique totale,  $\lambda_e$  la contribution des porteurs de charges et  $\lambda_L$  la contribution du réseau.

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

$$\lambda_e = LT\sigma \quad (\text{eq. I-27})$$

avec  $L$  le facteur de Lorentz. Dans les métaux, celui-ci est égal au nombre de Lorentz :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K} \quad (\text{eq. I-28})$$

Cette valeur est généralement admise pour les semi-conducteurs étudiés en thermoélectricité, bien que dans une étude plus rigoureuse,  $L$  devrait dépendre du processus de diffusion des porteurs de charges ainsi que du niveau de Fermi.

En remplaçant  $\lambda$  par ces deux composantes et en appliquant la loi de Wiedemann-Franz, l'expression du facteur de mérite devient :

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{L T \sigma + K_L} \quad (\text{eq. I-29})$$

soit

$$ZT = \frac{S^2}{L} \frac{K_e}{K_e + K_L} \quad (\text{eq. I-30})$$

Au vu de cette expression, il est évident que l'optimisation du facteur de mérite passe par la minimisation de la contribution des phonons à la conductivité thermique. Si celle-ci était rendue négligeable par rapport à la contribution électronique,  $ZT=1$  pourrait être obtenue pour  $S=156 \text{ } \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $ZT=3$  pour  $S=270 \text{ } \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  ( $ZT=3$  correspond à un coefficient de performance en réfrigération de 1,1 proche de celui d'un réfrigérateur à compression). Cependant, cette minimisation ne doit pas se faire aux dépens de la conductivité électrique, puisque l'équation (I-30) montre clairement que  $ZT$  croît avec le facteur  $\lambda_e/\lambda_L$  et donc avec le facteur  $\sigma/K_L$ . Il est donc nécessaire de trouver des processus de diffusion sélectifs ayant une influence plus marquée sur la propagation des phonons que sur celle des porteurs de charge.

Les processus physiques responsables d'une diffusion importante des phonons les plus couramment utilisés en thermoélectricité seront présentés dans le chapitre suivant avec leur application aux skutterudites, on peut néanmoins d'ores et déjà citer :

- Les formations de solutions solides entre différents matériaux de même type, pour lesquelles l'augmentation du désordre induit une diffusion importante des phonons par un phénomène de fluctuations de masse sur un ou plusieurs sites cristallographiques <sup>(7)</sup>.
- L'importance de la diffusion par les joints de grains, qui conduit à étudier des matériaux nanocristallins dans le but de réduire le libre parcours moyen des phonons <sup>(8)</sup>.
- La diffusion des phonons par des impuretés ou des défauts ponctuels <sup>(9-11)</sup>, qui conduit à étudier la formation de matériaux « composites » (mélange d'un bon

matériau thermoélectrique et d'un autre matériau neutre d'un point de vue thermoélectrique) ou des techniques de synthèses ou de mise en forme « exotiques » induisant des concentrations de défauts ponctuels importantes.

### I-B-3) Matériaux utilisés dans les dispositifs actuels

Le matériau le plus étudié à l'heure actuelle est  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Il est utilisé dans tous les dispositifs fonctionnant au voisinage de la température ambiante, ce qui inclut la plupart des dispositifs de réfrigération thermoélectrique. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est allié à  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  qui possède la même structure cristalline <sup>(12)</sup>. Des échantillons de type p comme de type n peuvent être obtenus par de petites variations de composition au voisinage de la stoechiométrie. Dans les deux cas, des valeurs du facteur de mérite  $ZT$  proches de 1 sont obtenues au voisinage de la température ambiante <sup>(13)</sup>. Ces bonnes valeurs de  $ZT$  sont obtenues en partie grâce à la très faible conductivité thermique  $\lambda$ , proche de  $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  dans les meilleurs matériaux.

Pour une utilisation à moyenne température (550K-750K environ), le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb  $\text{PbTe}$  et ses alliages  $(\text{PbSn})\text{Te}$  (voir par exemple Ref. <sup>(14)</sup>). Les deux composés  $\text{PbTe}$  et  $\text{SnTe}$  peuvent former une solution solide complète ce qui permet d'optimiser le gap à la valeur désirée. Les meilleurs matériaux obtenus ont des facteurs de mérite proche de l'unité autour de 700K. Cependant, ces valeurs sont obtenues *uniquement* dans les matériaux de type n.  $\text{PbTe}$  ne peut donc pas à l'heure actuelle constituer à lui seul les deux branches d'un thermoélément. La branche p est donc généralement constituée d'un matériau de type TAGS (pour Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), qui quant à lui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700K uniquement en type p (voir par exemple Ref. <sup>(15)</sup>). Il apparaît donc crucial de développer un nouveau matériau qui puisse être utilisé à la fois en type p et en type n dans cette gamme de température (et qui permettrait de plus d'éliminer le tellure fortement toxique).

Les alliages à base de silicium et germanium (voir par exemple ref. <sup>(16, 17)</sup>) possèdent de bonnes caractéristiques thermoélectriques aux hautes températures (au-dessus de 1000K) et sont notamment utilisés pour la génération d'électricité dans le domaine spatial.

Enfin le dernier matériau thermoélectrique « classique », optimal aux basses températures (150K-200K), est formé sur la base de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  et ne présente malheureusement

de bonnes propriétés qu'en type n. Curieusement, alors que ses propriétés sont relativement moyennes ( $ZT \sim 0,6$ ), l'application d'un champ magnétique permet de doubler le facteur de mérite qui dépasse alors l'unité <sup>(18)</sup>. Ce matériau est donc généralement utilisé en association avec un aimant permanent.

Ainsi, bien qu'aucune théorie ne limite le facteur de puissance (des calculs théoriques utilisant des paramètres « raisonnables » pour des matériaux semi-conducteurs montrent que des valeurs de l'ordre de  $ZT=20$  sont possibles pour des matériaux de basse dimensionnalité <sup>(19)</sup>), aucun de ces matériaux couramment utilisés à l'heure actuelle ne présente de  $ZT$  sensiblement supérieur à l'unité. Les rendements de conversion des modules thermoélectriques sont donc limités à des valeurs de l'ordre de 7-8% pour des unicouples et ~15% pour des couples segmentés (où plusieurs matériaux thermoélectriques sont utilisés en série, chacun dans la gamme de température où son facteur de mérite est optimal). La thermoélectricité reste donc pour l'instant confinée à des niches commerciales, où le rendement n'est pas la considération primordiale. L'amélioration des matériaux existants et le développement de nouveaux matériaux sont donc nécessaires pour permettre des utilisations « grand public » rentables économiquement.

#### I-B-4) Voies de recherche

Les recherches menées à l'heure actuelle dans le domaine des matériaux pour la thermoélectricité se partagent en deux catégories principales : des mises en formes de basses dimensionnalités de matériaux connus (nanograins, nanofils, couches minces, puits quantiques...), et l'identification et l'optimisation de nouveaux matériaux présentant généralement une complexité structurale importante.

##### *I-B-4-a) Structures de basses dimensionnalités*

Les coefficients caractérisant les propriétés de transport thermoélectrique tels que nous les avons définis précédemment décrivent des matériaux massifs. Cette hypothèse n'est plus valide dans le cas où les interfaces (joints de grains...) ont une influence importante sur la propagation des phonons ou des porteurs de charge. L'étude des structures de basses dimensionnalités est devenue très importante depuis que des améliorations notables du facteur

de mérite  $ZT$  y ont été prédites théoriquement puis observées expérimentalement <sup>(20)</sup>. Les deux principaux effets observés sont une forte diffusion des phonons par les joints de grains induisant une diminution de la conductivité thermique de réseau, et des effets de confinement des porteurs de charge qui modifient fortement les propriétés de transport électrique. Des valeurs très élevées du facteur de mérite  $ZT$ , de l'ordre de 2,5, ont ainsi été rapportées dans des structures en multicouches <sup>(21)</sup>. Cependant, ce type de structure demeure pour l'instant principalement cantonné au domaine de la recherche.

*I-B-4-b) Identification et optimisation de nouveaux matériaux : le concept de PGEC*

Une approche pour l'identification de nouveaux matériaux pour la conversion d'énergie par effet thermoélectrique est donnée par le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electrons Crystals) <sup>(3)</sup>. Ces matériaux doivent être des semi-conducteurs, bons conducteurs électriques et mauvais conducteurs thermiques. Cahill et coll. ont énuméré les propriétés qui peuvent permettre à la conductivité thermique d'un cristal de s'approcher de celle d'un verre <sup>(22)</sup>. Ce sont :

- Une structure cristalline complexe. En effet, Slack a montré que la plus grande partie de la chaleur est transportée par les modes de phonons acoustiques. Or un matériau possédant  $N$  atomes par maille aura 3 modes acoustiques, et  $3(N-1)$  modes optiques, d'où l'intérêt de structures complexes <sup>(23)</sup> pour lesquelles la majorité des modes de phonon seront des modes optiques.
- Des atomes faiblement liés au réseau, ou dont les positions ne sont pas parfaitement définies (sous-positions autour d'un même site, possibilités d'amplitudes de vibrations importantes). Ces atomes induisent un désordre important qui contribue à la diffusion des phonons. La masse de ces atomes doit représenter au moins 3% de la masse totale de la structure.

Actuellement, trois classes de matériaux sont particulièrement étudiées suivant ces recommandations.

Les composés de type semi-Heusler, de formule générale XYZ avec X et Y des métaux de transition et Z un métalloïde *sp* ou un métal, dérivent des phases d'Heusler en remplaçant l'un des sous réseaux cubiques faces centrées par un sous réseau de lacunes <sup>(24)</sup>. Ces composés présentent des facteurs de puissance  $S^2\sigma$  très élevés, à la fois en type p et en type n. L'une de leurs caractéristiques les plus intéressantes est la possibilité de dopage sur



chacun des trois sites, ce qui tend en outre à modifier les vibrations du réseau. Cependant leurs conductivités thermiques sont trop élevées, et les meilleurs ZT obtenus à l'heure actuelle sont de l'ordre de 0,7 à 700K-800K <sup>(25)</sup>.

La seconde famille de composés, qui présente un très grand nombre de variétés structurales, est celle des clathrates. Ces composés ont une structure relativement ouverte constituée, pour les composés les plus étudiés à l'heure actuelle, d'un réseau de Si, GaGe ou GaSn formant de grandes cages dans lesquels peuvent être insérés des atomes lourds (notamment des terres-rares ou des alcalino-terreux) <sup>(26)</sup>. Ils sont très proches du concept de PGEC, puisque la conductivité thermique y est similaire à celle de la silice (l'atome inséré dans la cage diffuse fortement les phonons) alors que les propriétés électroniques qui sont principalement fonction du réseau sont bonnes. Les meilleurs facteurs de mérite obtenus approchent l'unité autour de 800K <sup>(27)</sup>.

La troisième famille répondant au concept de PGEC est celle des skutterudites, très étudiée depuis une dizaine d'années et qui fait l'objet de ce travail. Le chapitre II lui sera consacré plus en détail.



## Chapitre II : Les skutterudites

### II-A) Les skutterudites binaires $\text{MX}_3$

#### II-A-1) Structure cristallographique et symétrie des différents sites

Les skutterudites binaires de la forme  $\text{MX}_3$  (avec M un métal de transition de la colonne du cobalt ou le nickel, et X un pnictogène P, As, Sb) <sup>(28)</sup> sont une famille dérivée du minéral  $\text{CoAs}_3$  présent à l'état d'impureté dans les gisements de cobalt de la ville norvégienne de Skutterud. Leur structure, définissant un nouveau type, a été établie en 1928 par Oftedal. Elles cristallisent dans le groupe d'espace  $\text{Im}\bar{3}$  (groupe n°204) <sup>(29)</sup>. La structure cristalline est constituée d'un sous réseau cubique simple d'atomes M occupant les positions cristallographiques 8c ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ), les atomes X occupant les positions cristallographiques 24g (0, y, z). La maille cubique centrée contient 32 atomes (figure 5).

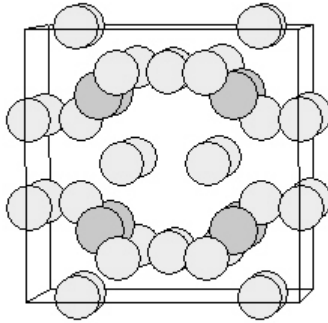


Figure 5 : Maille cubique centrée de la structure skutterudite. Le métal de transition est représenté en gris sombre et le pnictogène en gris clair.

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 (6-a) 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

crystallographique 2a. Cette représentation permet de mettre en évidence les liaisons X-X.

- la figure (6-b) 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 transitions, 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.

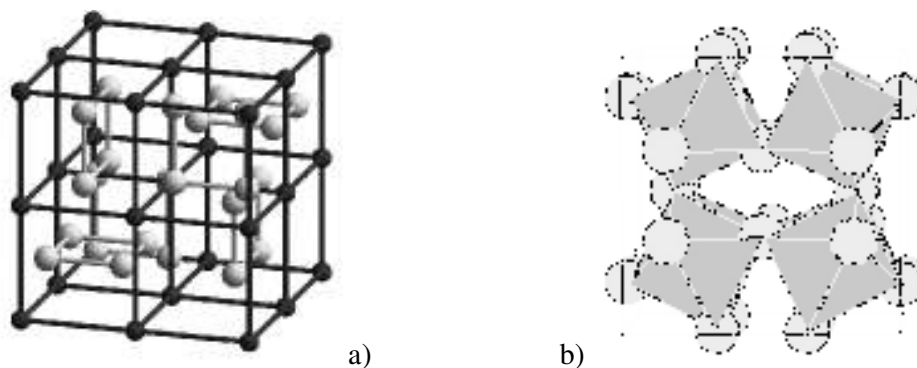


Figure 6 : Maille de la structure skutterudite. a) l'origine est prise en plaçant un atome M (site 8c) à l'origine de la maille. Les anneaux rectangulaires de pnictogènes apparaissent en gris. b) l'origine est prise en position 2a de la structure cristallographique. Les octaèdres de coordination du métal 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 perovskite  $ReO_3$  (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , n°221). 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  $180^\circ$  (figure 7). Le passage de la structure cubique lacunaire  $ReO_3$  à la structure cubique lacunaire de  $CoX_3$  se fait en tiltant 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  $X_4$  sont carrés, ce qui correspond à  $y+z=\frac{1}{2}$  (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.

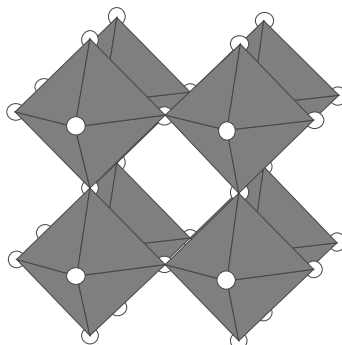


Figure 7 : Structure perovskite (la maille élémentaire ne contient qu'un seul octaèdre  $\text{ReO}_6$ )

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 :

$$8y.(2z - 1) = 8z - 3 \quad (\text{eq. II-1})$$

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 8 situe quelques skutterudites binaires par rapport à la relation d'Oftedal (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  $\bar{3}$ .

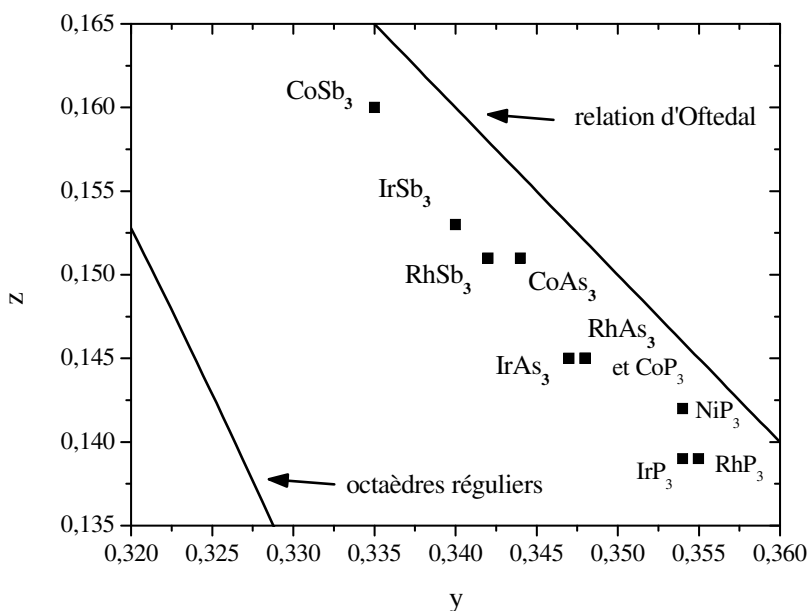


Figure 8 : Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Oftedal et à la symétrie octaédrique. Les paramètres structuraux sont tirés de <sup>(28)</sup> pour  $\text{MSb}_3$  et  $\text{MAs}_3$  et de <sup>(30)</sup> pour  $\text{MP}_3$ .

Distances en Å, déviation < 0,005 Å, angles en °							
a	y	z	d(M-6Sb)	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

Tableau 1 : Paramètre de maille, principales distances interatomiques et angles de l'octaèdre CoSb<sub>6</sub> dans la skutterudite binaire CoSb<sub>3</sub> <sup>(28)</sup>

Le tableau 1 résume les propriétés cristallographiques de la skutterudite binaire la plus étudiée : CoSb<sub>3</sub>. 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<sub>6</sub> 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. Le tableau 2 résume les paramètres de maille et longueurs de liaisons pour les neuf skutterudites binaires MX<sub>3</sub> 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.

composé	a	d(M-6Sb)	d(Sb-1Sb <sub>1</sub> )	d(Sb-1Sb <sub>2</sub> )
CoSb <sub>3</sub>	9,0347	2,524	2,855	3,000
RhSb <sub>3</sub>	9,2322	2,624	2,788	2,917
IrSb <sub>3</sub>	9,2533	2,617	2,832	2,961
CoAs <sub>3</sub>	8,2057	2,337	2,478	2,560
RhAs <sub>3</sub>	8,4507	2,437	2,451	2,569
IrAs <sub>3</sub>	8,4673	2,439	2,456	2,591
CoP <sub>3</sub>	7,7073	2,089	2,240	2,340
RhP <sub>3</sub>	7,9951	2,185	2,227	2,323
IrP <sub>3</sub>	8,0151	2,188	2,233	2,340

Tableau 2 : Paramètres de maille et principales distances interatomiques pour les skutterudites binaires MX<sub>3</sub> <sup>(28, 30, 31)</sup>. Les distances sont données en Å.

## II-A-2) Décompte électronique et propriétés magnétiques

Bien que les liaisons M-X et X-X aient un caractère fortement covalent et qu'il doive donc exister une hybridation importante entre les orbitales d des éléments M et p des éléments X, les propriétés magnétiques et de transport peuvent être expliquées qualitativement en

faisant une analogie avec des complexes de métaux de transition. Au sein de la structure, les atomes métalliques sont hexacoordinés (octaèdres  $MX_6$ ), alors que les éléments X sont situés au centre de tétraèdres déformés  $XM_2X_2$  (figure 9).



Figure 9 : 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 alors  $5-2=3$  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  $6 \times 3/2 = 9$  électrons apportés par les éléments X.
- l'atome métallique de configuration électronique  $s^2d^7$  possède neuf 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 10). Les 18 électrons de valence disponibles par octaèdre vont donc remplir les 3 niveaux  $t_{2g}$  (6 électrons), et les six liaisons M-X (12 électrons). Les skutterudites binaires seront donc alors des semi-conducteurs diamagnétiques, ce qui est en accord avec l'expérience<sup>(32)</sup>.

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 ont été rapportés respectivement par Korenstein et coll.<sup>(33)</sup> et Shirotani et coll.<sup>(34)</sup>.

Les propriétés magnétiques des skutterudites binaires prédites par ce modèle sont parfaitement en accord avec l'expérience.

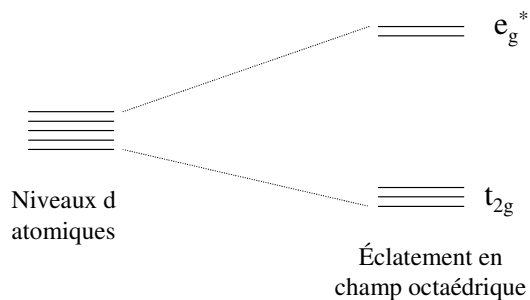


Figure 10 : Éclatement des niveaux d du métal de transition dans le champ octaédrique des ligands pnictogènes

Bien que ce modèle simple permette d'expliquer qualitativement les propriétés magnétiques et de transport 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 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 montre une hybridation importante des orbitales d des métaux de transitions et des orbitales p des atomes pnictogènes (voir par exemple la référence <sup>(35)</sup>).

### II-A-3) Structure de bandes

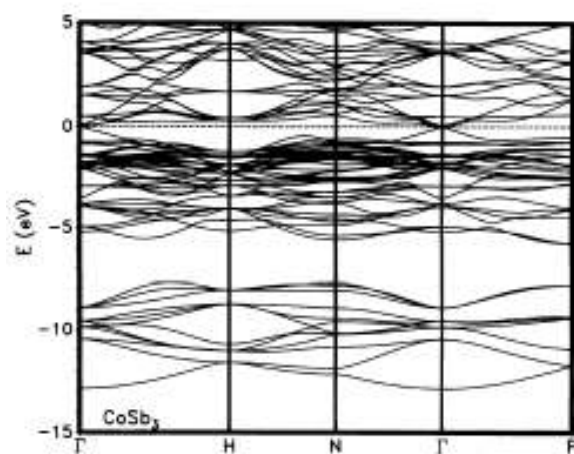


Figure 11 : Structure de bande de  $\text{CoSb}_3$  reproduit d'après Singh et coll. <sup>(36)</sup>.



Les calculs de structure de bande effectués sur les skutterudites binaires montrent que ce sont des semi-conducteurs à faible gap ou dégénérés (figure 11, extraite de <sup>(36)</sup>). Cependant, la difficulté de ces calculs, due au grand nombre d'atomes dans la maille et à la grande sensibilité aux paramètres structuraux choisis, est à l'origine d'une relative dispersion des résultats dans la littérature. Par exemple dans le cas de  $\text{CoSb}_3$ , Singh et Pickett ont calculé un gap direct de 0,05 eV au point  $\Gamma$  <sup>(36)</sup>, ce même gap étant estimé par Sofo et Mahan à 0,22 eV <sup>(35)</sup>. Wojciechowski et coll. ont pour leur part calculé un gap direct de 0,17 eV au point  $\Gamma$  et un gap indirect de 0,07 eV entre les points  $\Gamma$  et H <sup>(37)</sup>. Tous ces auteurs s'accordent cependant sur le caractère semi-conducteur de ce composé. Les structures de bande des autres skutterudites binaires, moins étudiées, sont assez similaires à celle de  $\text{CoSb}_3$  de laquelle elles diffèrent principalement par la valeur du gap. Les calculs les plus récents de Wojciechowski et coll. ont montré une influence très importante de la stoechiométrie sur la structure électronique de  $\text{CoSb}_3$  : 1% de lacunes sur le site M ou 1% de lacunes sur le site X sont suffisants pour créer un pic de densité d'état dans le gap ou à le refermer suivant le cas <sup>(37)</sup>. Ce résultat explique sans doute que le caractère semi-conducteur et diamagnétique de  $\text{CoSb}_3$  n'est pas toujours observé expérimentalement. Il explique également la dispersion importante des mesures de pouvoir thermoélectrique dans ce composé (voir § II-A-4).

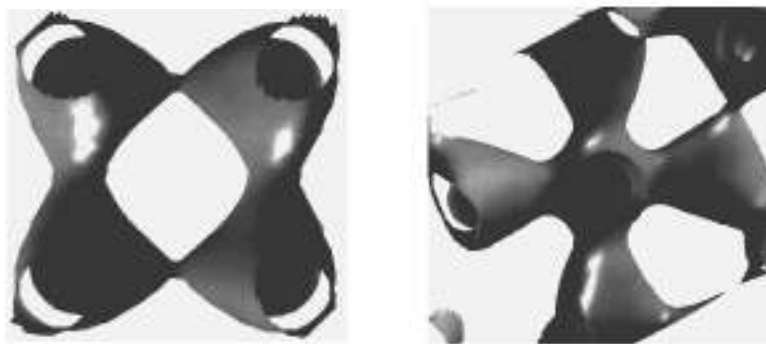


Figure 12 : Carte de densité électronique de  $\text{CoSb}_3$  centrée autour des anneaux d'antimoine (gauche) et des octaèdres  $\text{CoSb}_6$  (droite) reproduit d'après Lefebvre-Devos et coll. <sup>(38)</sup>

Les différents calculs de la structure électronique de  $\text{CoSb}_3$  ont montré que la densité d'état (DOS) de part et d'autre du gap résulte d'une hybridation importante des orbitales d du cobalt et des orbitales p de l'antimoine. Alors que les premiers calculs de Singh et Pickett avaient montré que le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence étaient dominés par les liaisons des plans carrés d'antimoine, les calculs de cartes de densité de

charge et les mesures de Mössbauer de l'antimoine présentés par Lefebvre-Devos et coll. ont mis en évidence les contributions équivalentes des liaisons Co-Sb dans les octaèdres  $\text{CoSb}_6$  et des liaisons Sb-Sb dans les plans carrés  $\text{Sb}_4$  (figure 12) <sup>(38)</sup>. Il ne semble donc pas que les propriétés électroniques soient dominées par les anneaux de pnictogènes. La structure doit être décrite en terme d'octaèdres  $\text{CoSb}_6$  liés par les sommets, déformés pour former les rectangles d'antimoine. Ces résultats montrent cependant tous deux qu'une description de la structure en terme d'orbitales frontières  $t_{2g} e_g^*$  par analogie avec les complexes de métaux de transition ne constitue qu'une approximation grossière puisqu'elle néglige le mélange des états d du métal de transition et des états p du pnictogène, ainsi que le caractère covalent des liaisons.

Une propriété intéressante de la structure de bande de  $\text{CoSb}_3$  est la présence au sommet de la bande de valence d'une bande non-dégénérée dont la dispersion dans la direction  $\Gamma$ -H est quasiment linéaire <sup>(37)</sup>. Le pouvoir thermoélectrique aura donc une dépendance avec la concentration en porteurs de charge de forme  $p^{-1/3}$  au lieu de  $p^{-2/3}$  attendu pour une bande parabolique <sup>(36)</sup>. De plus, les bandes situées au bas de la bande de conduction sont moins dispersives que celles situées au sommet de la bande de valence, ce qui laisse entrevoir des masses effectives nettement plus élevées pour les électrons (skutterudites de type n) que pour les trous (skutterudites de type p).

D'après ces calculs de structure de bande, la famille des skutterudites semble être très prometteuse pour la conversion d'énergie par effet thermoélectrique, d'une part parce que les valeurs estimées des gaps sont proches de  $10 k_B T$ , qui semble être une valeur idéale <sup>(5)</sup>, et d'autre part car ils prédisent des masses effectives élevées pour les électrons ce qui pourrait s'avérer bénéfique pour l'obtention de facteurs de puissance  $S^2 \sigma$  élevés. Notons cependant que cette valeur de  $10 k_B T$  est très controversée, notamment dans le cas de la génération d'électricité.

#### II-A-4) Propriétés de transport électrique

Les skutterudites binaires non dopées, en l'absence de sur-stoechiométrie ou de sous-stoechiométrie en antimoine, sont des semi-conducteurs de type p. Le tableau 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.

	CoSb <sub>3</sub>	RhSb <sub>3</sub>	IrSb <sub>3</sub>	CoAs <sub>3</sub>	RhAs <sub>3</sub>	IrAs <sub>3</sub>	CoP <sub>3</sub>	RhP <sub>3</sub>	IrP <sub>3</sub>
$\mu$ (V.s.cm <sup>-2</sup> )	600-2000	10000	1400	1316	2000	?	500-750	745	?
[p] (cm <sup>-3</sup> )	1.10 <sup>17</sup> -1.10 <sup>19</sup>	3-5.10 <sup>18</sup>	1.10 <sup>19</sup>	5,7.10 <sup>17</sup>	?	?	3-4.10 <sup>19</sup>	6.10 <sup>19</sup>	?
$\rho$ (m $\Omega$ .cm)	0,1-40	0,3-0,4	0,4	4-8,4	0,3-4	?	0,26-0,9	1,4	?
S ( $\mu$ V.cm <sup>-1</sup> )	100-250	90	80	26	?	?	15-30	32	?

Tableau 3 : Mobilités électroniques  $\mu$ , concentration de porteurs [p], résistivité électrique  $\rho$  et pouvoir thermoélectrique S des skutterudites binaires CoSb<sub>3</sub><sup>(39-44)</sup>, RhSb<sub>3</sub><sup>(40, 45-47)</sup>, IrSb<sub>3</sub><sup>(47-50)</sup>, CoAs<sub>3</sub><sup>(51, 52)</sup>, RhAs<sub>3</sub><sup>(47, 51, 53)</sup>, CoP<sub>3</sub><sup>(42, 54, 55)</sup> et RhP<sub>3</sub><sup>(42)</sup> à 300K.

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 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> dans CoSb<sub>3</sub> et même 1.10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> dans RhSb<sub>3</sub>. 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 rapportés 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 CoSb<sub>3</sub>, il est possible d'obtenir un dopage de type p en substituant Co par Fe<sup>(41)</sup> ou Cr<sup>(44)</sup>. Le dopage de type n peut être obtenu par substitution du cobalt par Ni<sup>(43)</sup>, Pd ou Pt<sup>(56)</sup> ou de l'antimoine par Te<sup>(57)</sup> ou Se<sup>(37)</sup>. Les mobilités électroniques pour les composés de type n, de l'ordre de 100 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, 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 CoSb<sub>3</sub> 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<sup>(58)</sup>.

II-A-5) Propriétés de transport thermique

Les composés de la famille des skutterudites possèdent des conductivités thermiques relativement faibles (voir tableau 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.

$\text{CoSb}_3^{(41, 58, 59)}$	$\text{RhSb}_3^{(58)}$	$\text{IrSb}_3^{(48)}$	$\text{CoAs}_3^{(60)}$	$\text{CoP}_3^{(42)}$
85-105	110	180	140	185

Tableau 4 : Conductivité thermique ( $\text{mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à température ambiante de quelques skutterudites binaires  $\text{MX}_3$ .

Cependant, bien que les skutterudites binaires présentent des facteurs de puissance  $S^2\sigma$  très élevées, les meilleures figures de mérite  $ZT$  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 <sup>(41, 43)</sup>. Elles sont donc inférieures d'un facteur trois environ à celles de matériaux du type PbTe ou  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  <sup>(61)</sup>. Ceci est dû à une contribution beaucoup trop grande des vibrations du réseau à la conductivité thermique. En effet, en appliquant la loi de Wiedemann-Franz, on observe qu'à peine 10% de la conductivité thermique totale est due aux porteurs de charge. Comme  $ZT$  peut aussi s'écrire :

$$\frac{S^2}{L_0} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\kappa_L}{\kappa_{el}}} \quad (\text{eq. II-2})$$

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.

II-A-6) Différentes 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

$$\lambda_L = 1/3 C_v v_{sd} \quad (\text{eq. II-3})$$

avec  $C_v$  la chaleur spécifique estimée par la loi de Dulong et Petit,  $v_s$  la vitesse du son dans le matériau et  $d$  le libre parcours moyen des phonons pris égal au paramètre de maille <sup>(62)</sup>. 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 :

#### Diminution 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. <sup>(63)</sup> ont ainsi montré dans  $\text{CoSb}_3$  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  $\sigma/\lambda_L$ . 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 <sup>(8)</sup>. L'ajout d'inclusion au cristal constitue également un moyen efficace pour réduire la contribution du réseau à la conductivité thermique <sup>(11)</sup>, mais l'effet sur la conductivité électrique est également important et s'oppose à un gain sur le rapport  $\sigma/\lambda_L$  <sup>(63, 64)</sup>.

#### Formation de solutions solides :

La formation de 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 <sup>(7)</sup>. Cette augmentation est liée aux variations de masse au sein d'un même site cristallographique et contribue à une meilleure diffusion des phonons <sup>(9, 10)</sup>. Ainsi, l'étude de  $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{Sb}_3$  <sup>(48)</sup> a montré que la contribution du réseau à la conductivité thermique est réduite d'un facteur deux environ par rapport à celle de  $\text{IrSb}_3$  et de 25% par rapport à celle de  $\text{RhSb}_3$ . 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 isoélectroniques. 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  $\text{Ru}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}\text{Sb}_3$  <sup>(65)</sup> a ainsi montré une diminution d'un facteur deux environ par rapport à celle de  $\text{RhSb}_3$ .

### 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  $\text{RhSb}_3$  est nettement plus marquée que celle de  $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{Sb}_3$ . En effet, Nolas et coll. 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 <sup>(65)</sup>. 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  $\lambda_L$  sans dégrader les propriétés électriques est donc nécessaire.

### **II-B) Les skutterudites remplies $\text{R}_y\text{M}_4\text{X}_{12}$ ( $y \sim 1$ )**

Jeitschko et Braun <sup>(66)</sup> ont montré en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans le site 2a de la skutterudite binaire (entre les octaèdres  $\text{MX}_6$ ) pour former une skutterudite ternaire 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 <sup>(67)</sup>, <sup>(68)</sup>, thorium <sup>(69)</sup>, uranium <sup>(70)</sup>, sodium ou potassium <sup>(71)</sup>, thallium <sup>(72)</sup>, ... Enfin, il a été montré que l'insertion d'un ion électropositif permet de réduire fortement la contribution du réseau à la conductivité thermique <sup>(73)</sup>.

### II-B-1) Structure cristallographique et symétrie ponctuelle du site 2a

Les skutterudites remplies ont une structure cristallographique analogue à celle des skutterudites binaires : elles cristallisent dans le groupe d'espace  $Im\bar{3}$ , avec l'ion électropositif en site 2a du groupe d'espace, le métal de transition en site 8c et le pnictogène en site 24g (voir figure 13).

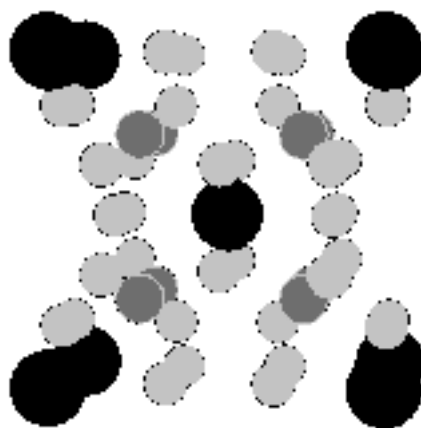


Figure 13 : Maille de la structure skutterudite remplie. La terre-rare est représentée en noir, le métal de transition en gris foncé et le pnictogène en gris clair.

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.

CoSb <sub>3</sub>	RhSb <sub>3</sub>	IrSb <sub>3</sub>	CoAs <sub>3</sub>	RhAs <sub>3</sub>	IrAs <sub>3</sub>	CoP <sub>3</sub>	RhP <sub>3</sub>	IrP <sub>3</sub>
1,892	2,024	2,040	1,825	1,934	1,931	1,763	1,909	1,906

Tableau 5 : Taille de la cage en position cristallographique 2a dans les skutterudites binaires <sup>(31)</sup> en Å.

Comme le montre le tableau 5, la taille de la cage (obtenue ici en soustrayant à la distance entre les sites 2a et 24g le rayon covalent de l'antimoine, pris égal à la moitié de la distance moyenne Sb-Sb <sup>(31)</sup>) est grande par rapport aux rayons ioniques des terres-rares, et ce tout particulièrement dans les skutterudites à base d'antimoine. Il n'y a donc pas de variation

brutale du paramètre de maille avec le remplissage (il passe de 9,035 Å dans  $\text{CoSb}_3$  à 9,135 Å dans  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ , soit une augmentation de l'ordre du 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. Nous verrons par la suite que 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 figures 14a-c, et les distances correspondantes sont résumées dans le tableau 6 en prenant pour exemple  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ .

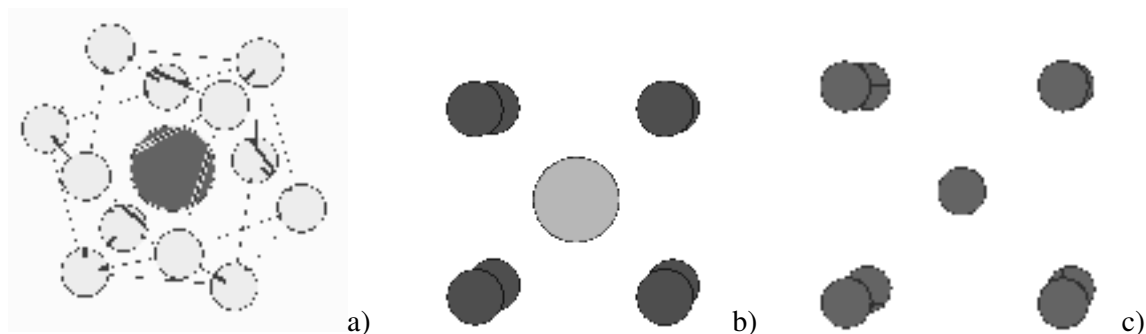


Figure 14 : Premières couches de coordination de l'atome de terre-rare en site 2a. a) icosaèdre de pnictogènes. b) cube de métaux de transition. c) cube de terres-rares.

12 x Sb <sub>1</sub>	8 x Fe	24 x Sb <sub>2</sub>	8 x Ce
3,396	3,956	5,728	7,911

Tableau 6 : Distances entre le cérium en site 2a et ses plus proches voisins dans  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  en Å.

## II-B-2) remplissage de la cage, valence des terres-rares

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  $\text{R}_y\text{M}_4\text{X}_{12}$ . 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 7 résume les valeurs moyennes du taux de remplissage pour différentes terres-rares dans un environnement «  $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ». A l'heure actuelle, aucun modèle n'explique de manière convaincante ce remplissage fractionnaire de la cage.

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

Tableau 7 : Taux d'occupation du site 2a pour différentes terres-rares dans un environnement «  $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  »<sup>(74-79)</sup>

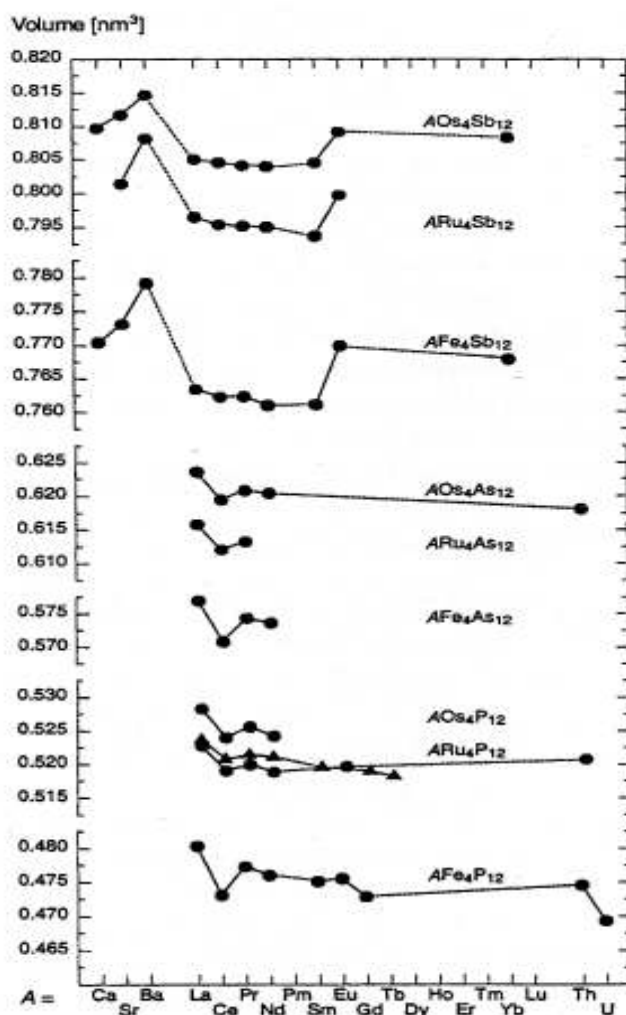


Figure 15 : Evolution des volumes de maille avec la nature de l'atome en site 2a dans les différentes séries de skutterudites remplies (reproduit depuis<sup>(80)</sup>). Les triangles symbolisent des échantillons synthétisés sous haute pression.

La figure 15 montre l'évolution du volume de maille en fonction de la terre-rare dans différents environnements. En plus de la décroissance attendue du volume de maille (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 des composés  $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  et  $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{As}_{12}$  est nettement inférieur à ce qui serait attendu dans le cas d'une simple décroissance lanthanidique. A l'inverse, les volumes de maille de  $\text{Eu}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  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  $L_3$  des éléments étudiés ont montré des états de valence non entière, intermédiaire entre trivalent et tétravalent pour  $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  <sup>(81)</sup> (aucune mesure n'a été rapportée pour  $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ ) et intermédiaire entre divalent et trivalent pour les deux composés à l'euprimum <sup>(82)</sup> et à l'ytterbium <sup>(76)</sup>. En revanche, le volume de maille de  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  ne présente pas d'anomalie, en accord avec les mesures de spectroscopie d'absorption X (XAS) effectuées par Chapon et coll. qui ont montré un état trivalent du cérium dans ce composé <sup>(83)</sup>.

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, euprimum 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.

### II-B-3) Décompte électronique et propriétés magnétiques

Le décompte électronique présenté au paragraphe II-A-2 permettant une description assez satisfaisante des propriétés électriques et magnétiques des skutterudites binaires, le même modèle a été appliqué pour décrire leurs analogues remplies. Le fer possédant un

électron de valence de moins que le cobalt, le passage de  $\text{CoSb}_3$  (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 formule unité 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. <sup>(79)</sup> dans  $\text{La}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est égal à  $3 \mu_B$  par formule unité, au lieu de  $1,73 \mu_B$  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. <sup>(84)</sup>. 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 ( $\text{La}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(79)</sup>) ou par un état de valence intermédiaire de la terre-rare ( $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  avec  $\text{R}=\text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}$  <sup>(76, 85)</sup>). 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  $2,4 \mu_B$  <sup>(79)</sup> et  $4,1 \mu_B$  <sup>(85)</sup>, et celles pour  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  le sont entre  $3,1 \mu_B$  <sup>(86)</sup> et  $4,5 \mu_B$  <sup>(76)</sup>. Ainsi le moment paramagnétique effectif semble très fortement dépendre des conditions de mesure et des conditions de synthèse des échantillons.

#### II-B-4) Propriétés de transport

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 précédant qu'en effectuant un décompte électronique simple, le passage de  $\text{CoSb}_3$  (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 sont 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  $Ce_yFe_4Sb_{12}$  ont montré qu'il est trivalent dans ce composé <sup>(83, 87)</sup>. Il reste donc un trou non compensé par formule unité (en supposant un taux d'incorporation  $y=1$ ), et l'état semi-conducteur est perdu : le pouvoir thermoélectrique de  $Ce_yFe_4Sb_{12}$  est réduit à  $75 \mu V.K^{-1}$  <sup>(73)</sup> 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. Celle-ci a alors les variations thermiques et l'ordre de grandeur de celle de 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  $R_yFe_4Sb_{12}$  ne permet pas de conserver intactes les propriétés électriques. Le tableau 8 résume les propriétés de transport à température ambiante et le facteur de mérite maximal observé pour quelques skutterudites remplies  $RFe_4Sb_{12}$  et rappelle à titres de comparaison celles de  $CoSb_3$ . Les données publiées dans la littérature ne sont malheureusement pas toujours complètes.

	$\rho$ (m $\Omega$ .cm)	$S$ ( $\mu V.cm^{-1}$ )	$\lambda$ (mW.cm $^{-1}.K^{-1}$ )	$\lambda_L$ (mW.cm $^{-1}.K^{-1}$ )	ZT	ZT max
$CoSb_3$	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	48	30	0,07	
$YbFe_4Sb_{12}$	0,6	67	34	22	0,07	~0,4

Tableau 8 : Propriétés de transport à température ambiante et ZT maximal pour  $CoSb_3$  <sup>(39-44)</sup> et pour quelques skutterudites remplies  $RFe_4Sb_{12}$  avec  $R = Ce$  <sup>(42, 73, 85)</sup>,  $Eu$  <sup>(88, 89)</sup> et  $Yb$  <sup>(88, 90)</sup>

Si le gain sur la résistivité électrique ne suffit pas à compenser la dégradation importante du pouvoir thermoélectrique et ne permet pas d'amélioration suffisante de 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 fortement diffuser les phonons <sup>(31)</sup>. 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, ce qui 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.

### II-B-5) Les skutterudites partiellement remplies $R_y(MM')_4X_{12}$ ( $y < 1$ )

Nous avons vu que lors du passage de  $\text{CoSb}_3$  à  $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , 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  $\text{RFe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  <sup>(91)</sup>. Un décompte électronique montre que dans le cas d'une terre-rare trivalente,  $x=3$  permettrait d'obtenir un composé isoélectronique de  $\text{CoSb}_3$ . 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 substitutions conduisent à la formation de skutterudites partiellement remplies de formule générale  $\text{R}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  <sup>(92, 93)</sup> avec  $y$  proche de 1 pour  $x=0$  et proche de 0 pour  $x=4$  (cobalt) ou  $x=2$  (nickel). En conséquence, Meisner et coll. 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 <sup>(94)</sup>. Autrement dit, pour une substitution du fer par le cobalt  $\text{R}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  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  $\text{R}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  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 coll. 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 fer) et en type n (skutterudites riches en cobalt ou en nickel) en modifiant la composition (voir par exemple <sup>(95, 96)</sup>. Dans ce cadre, des pouvoirs thermoélectriques proches de  $200 \mu\text{V.K}^{-1}$  à 300K ont été observés par Chapon et coll. dans la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  <sup>(93)</sup>, soit des valeurs assez proches de celles de  $\text{CoSb}_3$ .

L'aspect le plus intéressant des skutterudites partiellement remplies est la diminution importante de la contribution du réseau à la conductivité thermique observée par rapport aux skutterudites remplies. En effet, un gain pouvant aller jusqu'à un facteur 2 a été observé pour certaines compositions présentant un taux de remplissage fractionnaire. Cette diminution importante de  $\lambda_L$  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. Ce modèle de fluctuation de masse <sup>(94)</sup> 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  $\lambda_L$  est alors proche de celle de la conductivité thermique de réseau minimale calculée, et elle est du même ordre que la contribution électronique.

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 en fait les meilleurs matériaux pour la génération d'électricité par effet thermoélectrique dans la gamme de température 550K-800K. Le tableau 9 résume les propriétés thermoélectriques de quelques skutterudites partiellement remplies à la température correspondant au maximum de ZT.

	type	$\rho$ (m $\Omega$ .cm)	$S$ ( $\mu$ V.K <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (mW.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	ZT <sub>max</sub>	T(ZT <sub>max</sub> ) (K)
Ce <sub>0,28</sub> Fe <sub>1,52</sub> Co <sub>2,48</sub> Sb <sub>12</sub> <sup>(96)</sup>	p	1,7	240	24	1,1	750
Yb <sub>0,19</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> <sup>(97)</sup>	n	~1	-220	~30	1	600
Ba <sub>0,3</sub> Co <sub>3,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> Sb <sub>12</sub> <sup>(95)</sup>	n	0,7	?	~40	1,25	900
Ba <sub>0,27</sub> Co <sub>3,02</sub> Fe <sub>0,98</sub> Sb <sub>12</sub> <sup>(98)</sup>	p	1,5	200	23	0,9	750
Ba <sub>0,24</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> <sup>(99)</sup>	n	0,45	-170	~50	1,1	850

Tableau 9 : Propriétés de transports de quelques skutterudites partiellement remplies à la température correspondant au maximum de ZT.

## II-B-6) Améliorations possibles

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 la 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.

Cette corrélation entre le désordre de la structure et la faible conductivité thermique du réseau nous a conduit à étudier le remplissage de la cage par deux terres-rares de manière aléatoire. Celles-ci pourraient alors diffuser les phonons dans une gamme de fréquence plus large de par leurs masses différentes et induire un désordre supplémentaire dans la structure. Notre choix s'est porté sur une incorporation simultanée de cérium et d'ytterbium. En effet, ces deux terres-rares sont connues pour présenter dans certains composés des états de valence intermédiaires, ce qui pourrait permettre d'influer sur la concentration de porteurs de charge du système par l'intermédiaire du ratio Ce/Yb sans modifier la structure  $[M_{4-x}M'_xSb_{12}]$ . Au cours de ce travail, nous avons été confortés dans ce choix par une étude publiée en 2002 par Chen <sup>(100)</sup> montrant que l'incorporation simultanée de deux éléments différents dans la cage conduit à une diminution de la contribution des phonons à la conductivité thermique, et ce tout particulièrement lorsque les états de valence et les rayons ioniques des deux éléments sont différents.





## Chapitre III : Méthodes expérimentales

### III-A) Préparation des échantillons

#### III-A-1) Synthèse des skutterudites

La synthèse des échantillons polycristallins s'effectue à partir d'une quantité stœchiométrique des éléments purs, pour former, en général, de 1,5 à 2 grammes d'échantillon. Les terres-rares étant très réactives en présence d'humidité et/ou d'oxygène, elles sont conservées et préparées en boîte à gants, et limées afin d'éliminer la couche d'oxyde. L'antimoine est également conservé et préparé en boîte à gant du fait de sa toxicité. Comme le montre le diagramme de phase du binaire Co-Sb (figure 16), les skutterudites ne sont pas des composés à fusion congruente : la présence d'un palier de décomposition péritectique impose d'effectuer un recuit à une température comprise entre 600°C et 750°C suivant la composition recherchée.

Du fait de la forte réactivité des terres-rares, il est assez difficile de faire réagir directement des poudres des éléments en ampoule de silice : un pré-alliage est nécessaire. Ce pré-alliage est effectué par fusion au four à arc, dans un creuset de cuivre refroidi par un circuit d'eau et sous atmosphère d'argon. La réaction entre les terres-rares et l'antimoine étant relativement exothermique, cette fusion se fait en deux étapes. Dans un premier temps, les métaux de transition et une partie de l'antimoine sont fondus à plusieurs reprises, en retournant l'alliage entre chaque fusion. Puis les terres-rares et le reste d'antimoine sont incorporés, en utilisant une puissance de chauffage la plus faible possible pour éviter des pertes importantes d'antimoine. Un excès de 1% d'antimoine est utilisé de manière à compenser les pertes durant le traitement. Dans le cas des alliages contenant de l'ytterbium, un excès d'ytterbium de 5% est utilisé du fait de la proximité des températures de fusion des métaux de transition et d'ébullition de l'ytterbium.

L'alliage résultant est broyé grossièrement et scellé sous argon dans un tube de silice préalablement dégazé, puis fondu une nouvelle fois pendant 12 heures à 1050°C dans un four horizontal. Cette seconde étape permet de s'assurer que la totalité des métaux de transition a formé des alliages avec l'antimoine. Le nouvel alliage est alors broyé manuellement et scellé sous argon dans un tube de silice préalablement dégazé, puis recuit à une température inférieure au palier de décomposition péritectique pendant une semaine environ. Les pertes

sont de l'ordre de 1% en masse sur l'ensemble du procédé de synthèse. La température exacte du palier de décomposition péritectique étant inconnue pour la plupart des compositions étudiées, les températures de recuit ont été choisies sur la base d'extrapolation de données de la littérature ou de mesures d'ATD, ou à la suite d'observations personnelles. Une température de recuit suffisamment élevée est nécessaire pour assurer une bonne cristallinité des échantillons (voir § V-A).

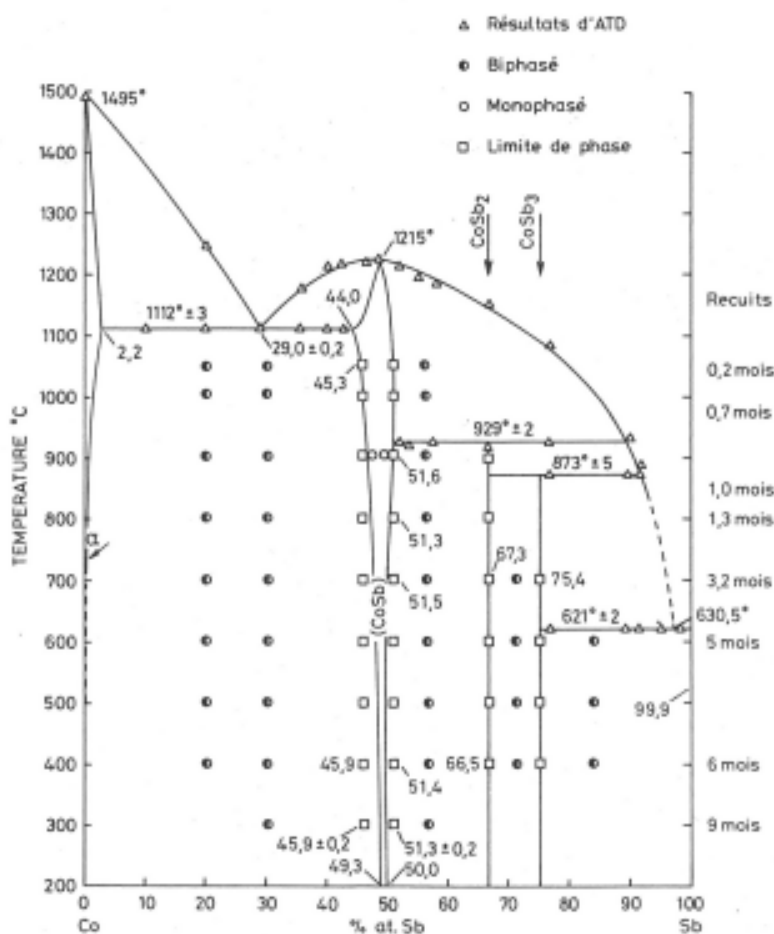


Figure 16 : Diagramme de phase du binaire Co-Sb <sup>(101)</sup>.

### III-A-2) Préparation des échantillons en vue des caractérisations

Les échantillons obtenus par la méthode de synthèse choisie sont sous forme de poudre agglomérée. Cette poudre est broyée manuellement jusqu'à des tailles de grains de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  pour les caractérisations par diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption X, et les mesures au magnétomètre à SQUID.

Pour les mesures de pouvoir thermoélectrique, elle est également broyée puis compactée à 300°C sous 400 MPa durant une à deux heures (P.O. Weber hot-press tool HS10) ce qui permet d'obtenir des barreaux (10x2x2 mm) solides de densité égale à 80% de la densité théorique (un compactage à froid ne permet d'obtenir que 70% de la densité théorique et des échantillons très friables).

Pour les mesures de conductivités électriques et thermiques ou d'effet Hall, le compactage est effectué en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy. Une densité proche de 100% de la densité théorique est obtenue après traitement sous une pression de 40 MPa à 600°C durant dix minutes. Les échantillons sont ensuite découpés à la scie diamantée à la forme nécessaire aux mesures de conductivités.

Quelques morceaux sont enrobés dans une résine polymère et polis pour les observations métallographiques et l'analyse quantitative à la microsonde électronique.

### **III-B) Caractérisation chimique et structurale**

#### **III-B-1) Diffraction des rayons X**

L'utilisation de la diffraction des rayons X sur poudres permet de vérifier la structure cristallographique de composés polycristallins, ainsi que leur cristallinité. Elle permet également de détecter et de quantifier d'éventuelles phases secondaires en quantités supérieures au pour cent massique. Pour la mesure, les échantillons sont réduits en poudre fine à l'aide d'un mortier d'agate. Celle-ci est alors fixée sur une plaque de plexiglas à l'aide d'adhésif double face.

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur deux appareils : diffractomètres Bruker D8 ou Philips PW1150. Ces deux appareils sont équipés d'une anticathode de cuivre et d'un filtre de nickel permettant d'éliminer la raie  $K_{\beta}$  du cuivre. Ces appareils sont également dotés d'un monochromateur arrière qui supprime le bruit de fond dû à la fluorescence X des terres-rares. La géométrie des deux appareils est de type Bragg-Brentano : la source de rayons X et le détecteur sont situés sur un cercle de focalisation centré sur l'échantillon. Celui-ci et le détecteur tournent respectivement de  $\theta$  et  $2\theta$  par rapport au rayonnement incident. Dans le cas du diffractomètre Bruker D8, l'échantillon est horizontal et

tourne sur lui-même de manière à simuler une meilleure homogénéité des cristallites sur la plaque. Dans le cas du diffractomètre Philips PW1150, l'échantillon est vertical et n'est pas animé d'un mouvement de rotation. Dans les deux cas, il est possible de choisir les fentes avant, de manière à assurer le meilleur compromis intensité/résolution. Les enregistrements ont été effectués dans la gamme 10-120° avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 10s par point.

La cristallinité des échantillons a été estimée au travers de la largeur des pics de diffraction. Les diffractogrammes expérimentaux ont été traités par la méthode de Rietveld à l'aide du programme FULLPROF<sup>(102)</sup>. Cette méthode d'affinement nous a permis d'affiner les paramètres structuraux du système, i.e. le paramètre de maille de la structure cubique, les positions y et z des atomes d'antimoine dans la maille, ainsi que les facteurs de déplacement thermique B des atomes. L'application de la méthode de Rietveld à la diffraction des rayons X présente cependant quelques limitations. D'une part, les rayons X ne permettent pas de distinguer des éléments de numéro atomique Z très proche. Il ne nous a donc pas été possible de distinguer le cérium de l'ytterbium d'une part, et le fer du nickel ou du cobalt d'autre part. Lors de la présence simultanée de ces éléments dans un échantillon, nous avons contraint leurs paramètres structuraux à des valeurs identiques. D'autre part, les paramètres de déplacement thermique et les taux d'occupation des différents sites sont fortement corrélés, et il n'est pas possible de les affiner simultanément. Nous avons donc choisi de fixer les taux d'occupation aux valeurs mesurées par microsonde électronique. Cependant, les phénomènes de micro-absorption, couplés à des statistiques médiocres, nous ont fréquemment empêchés de déterminer des paramètres B raisonnables.

#### III-B-2) Diffraction des neutrons

Nos mesures de diffraction de rayons X ont été complétées pour certains échantillons par des mesures de diffraction de neutrons. L'étude par diffraction de neutrons sur poudre a été effectuée au laboratoire Léon Brillouin (LLB, Saclay) sur le diffractomètre 3T2, avec des neutrons de longueur d'onde 1,2251 Å. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 5° et 125° avec un pas de 0,05° à 1,5K, 150K, 293K et 450K. Les diffractogrammes expérimentaux ont également été traités par la méthode de Rietveld à l'aide du programme FULLPROF<sup>(102)</sup>.

Le principe de la diffraction des neutrons est proche de celui de la diffraction des rayons X. La seule différence réside dans la nature de l'interaction rayonnement-matière :

alors que les rayons X sont une sonde de la densité électronique, les neutrons qui sont des particules neutres interagissent avec les noyaux atomiques. L'une des différences majeures entre les deux techniques est donc que les longueurs de diffusion des neutrons  $b_j$  (qui caractérisent l'interaction neutrons-noyaux) ne dépendent pas de l'angle de diffraction  $\theta$ , contrairement aux facteurs de diffusion des rayons X  $f_j$  qui décroissent lorsque  $\theta$  augmente. L'intensité des pics est alors augmentée par rapport à la diffraction des rayons X puisque la décroissance de  $f_j$  avec l'angle de diffraction limite les informations disponibles aux grands angles. De plus, la longueur d'onde des neutrons utilisés lors de cette étude (1,2251 Å) est nettement plus courte que celle des rayons X produits par une anticathode de cuivre (~1,54 Å). En conséquence, le nombre de pics de diffraction observables dans un même domaine angulaire est plus grand dans le cas de la diffraction des neutrons. Pour ces deux raisons, la mesure et l'étude des facteurs de déplacement thermique B est nettement plus précise que dans le cas des rayons X. Ils sont cependant toujours corrélés aux taux d'occupation des différents sites, si bien que l'affinement doit être conduit en tenant compte des mesures de compositions obtenues par microsonde électronique.

Enfin, la diffraction des neutrons est également un outil de choix pour étudier les effets microstructuraux (tailles des grains, microcontraintes, distorsions du réseau, mises en ordre de charges...) au travers de l'examen des profils de raies et de la présence éventuelle de raies de surstructure.

### III-B-3) Mesures de compositions par microsonde électronique

#### *III-B-3-a) Principe de la mesure*

La composition des échantillons a été déterminée par microsonde électronique, instrument permettant une microanalyse quantitative avec une résolution spatiale de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Le principe d'analyse de la microsonde électronique est basé sur l'exploitation des signaux émis par un échantillon soumis à un bombardement électronique. En effet, ce bombardement électronique s'accompagne de plusieurs phénomènes dont l'émission de rayonnements (photons X, UV...) ou d'électrons. Ces émissions sont caractéristiques du matériau bombardé et permettent de déterminer sa composition. Les différents mécanismes d'émission sont résumés sur la figure 17.

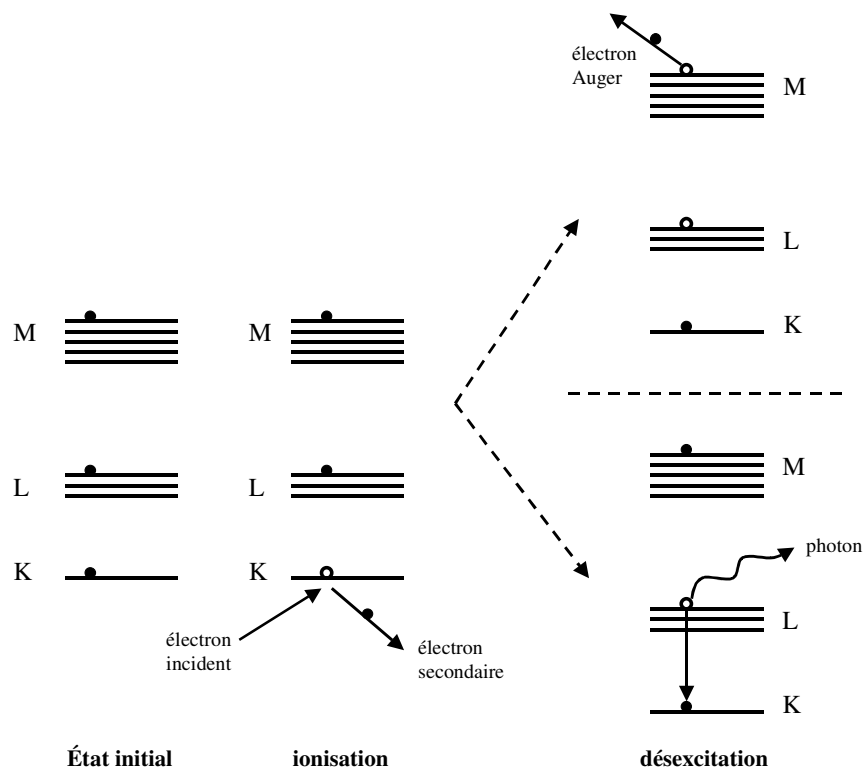


Figure 17 : Mécanismes d'émission des électrons Auger et des photons X par désexcitation d'un atome ionisé.

Lorsqu'un atome est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie suffisante pour ioniser l'élément, un électron secondaire est éjecté d'un niveau profond avec formation d'une lacune. L'atome se trouve alors dans un état excité, et une réorganisation de son cortège électronique va avoir lieu pour revenir à l'état fondamental. Lors de cette réorganisation, un électron d'une couche électronique externe va venir combler la lacune. L'énergie correspondant à la transition électronique va pouvoir être dissipée de deux manières : par l'émission d'un photon X d'énergie caractéristique de la transition, ou par l'éjection d'un électron périphérique (électron Auger) avec une énergie cinétique elle aussi caractéristique de la transition. Les électrons ayant un libre parcours moyen faible dans la matière ( $\sim \text{nm}$ ), la spectroscopie Auger sera principalement dédiée à l'analyse de surface. Le photon X émis par fluorescence peut au contraire parcourir plusieurs  $\mu\text{m}$ .

Le spectre d'émission X d'un échantillon représente le nombre de photons détectés en fonction de leurs longueurs d'onde. Il se compose d'une part d'un rayonnement continu (le « Bremsstrahlung » ou rayonnement de freinage), dû au ralentissement des électrons incidents lors de leur pénétration dans la matière, et d'autre part de raies d'émission X caractéristiques

des éléments composant l'échantillon. L'intensité des raies caractéristiques est proportionnelle à la concentration de l'élément dans le matériau, ainsi qu'à la section efficace d'ionisation et au rendement de fluorescence. Dans le cas de l'analyse par microsonde électronique, tout le spectre d'émission X du composé n'est pas enregistré : des spectromètres sont calés chacun sur le maximum d'intensité de l'une des raies d'un élément à doser. Chacune d'entre elles est choisie en fonction à la fois de l'élément à doser et des recouvrements éventuels des raies d'émission X des différents éléments constituant le matériau.

Pour calculer la concentration d'un élément ionisé  $C_E$ , l'intensité  $I_E$  doit être comparée à l'intensité  $I_T$  mesurée à la même longueur d'onde sur un échantillon témoin de concentration  $C_T$  connue. Celle-ci doit être mesurée dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisés pour l'étude de l'échantillon à analyser. De même, les intensités  $I_E$  et  $I_T$  doivent être corrigées de l'intensité du fond continu estimé à la longueur d'onde de la mesure par interpolation des intensités de part et d'autre de la raie caractéristique. La concentration de l'élément ionisé dans l'échantillon est alors donnée par :

$$\frac{C_E}{C_T} = K \frac{I_E}{I_T} \quad (\text{eq. III-1})$$

avec  $K$  un facteur de correction dépendant de la composition de l'échantillon et de celle du témoin. Il prend en compte :

- la diffusion et le ralentissement des électrons dans la cible, fonction du numéro atomique
- la fluorescence parasite de l'élément dosé provoquée par le rayonnement caractéristique émis par d'autres éléments de la cible
- la possibilité d'absorptions parasites par la cible des photons émis par l'élément bombardé.

L'ensemble de ces corrections est appelées corrections ZAF (numéro atomique  $Z$ , absorption  $A$  et fluorescence  $F$ ).

### *III-B-3-b) Appareillage et conditions des analyses*

La microsonde électronique est essentiellement composée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique et de plusieurs spectromètres. Le canon à électrons délivre un faisceau électronique monocinétique d'énergie 1 à 40 keV focalisé sur la surface de

l'échantillon par des lentilles et des diaphragmes électromagnétiques. L'échantillon bombardé par le faisceau électronique émet des photons X qui sont collectés par des monochromateurs qui les dirigent vers les détecteurs. Chaque détecteur est calé sur la longueur d'onde caractéristique d'un élément à doser (généralement le maximum d'intensité de l'une des raies de l'élément à doser). Les détecteurs et l'échantillon doivent être situés sur des cercles de focalisation centrés sur les monochromateurs. Le domaine d'utilisation en longueur d'onde de chaque monochromateur étant limité par les déplacements mécaniques (par variation de l'angle d'incidence  $\theta$ ), l'exploitation de toute la gamme de longueurs d'onde utiles pour la microanalyse nécessite l'emploi de plusieurs monochromateurs de distances réticulaires différentes.

L'analyse quantitative par microsonde électronique des échantillons a été effectuée avec une microsonde Cameca SX100 en utilisant une tension accélératrice de 20kV, un faisceau de 40 nA et un temps d'acquisition de 20s par point. Les standards utilisés pour la calibration étaient  $\text{CeAl}_2$ ,  $\text{YbAl}_2$ , Fe, Co, Ni et Sb pour les raies  $\text{Ce-L}_\alpha$ ,  $\text{Yb-L}_\alpha$ ,  $\text{Fe-K}_\alpha$ ,  $\text{Co-K}_\alpha$ ,  $\text{Ni-K}_\alpha$  et  $\text{Sb-K}_\alpha$  respectivement. Le diamètre du faisceau était de l'ordre de 100 nm et le volume analysé de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Des images de l'intensité des électrons rétrodiffusés (BSE) ont été également enregistrées pour évaluer l'homogénéité des échantillons.

### **III-C) Valence des terres-rares, propriétés magnétiques**

#### **III-C-1) Mesures de la valence par spectroscopie d'absorption des rayons X**

##### *III-C-1-a) Phénoménologie des seuils d'absorption X*

La spectroscopie d'absorption X (XAS : X-ray Absorption Spectroscopy) correspond à l'excitation d'un électron de niveaux de cœur d'un atome par absorption d'un photon X d'énergie  $h\nu$ . Selon l'énergie du photon incident, plusieurs phénomènes physiques vont conduire à plusieurs types de structure sur le spectre d'absorption X : on distinguera plus particulièrement le XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) correspondant aux transitions électroniques d'un niveau de cœur à un état inoccupé au-dessus du niveau de Fermi ou à un état du continuum de faible énergie cinétique, et l'EXAFS (Extended X-Ray



Absorption Fine Structure) correspondant aux transitions électroniques d'un niveau de cœur à un état du continuum d'énergie cinétique plus élevée.

L'absorption des rayons X par l'élément considéré est régie par la loi de Beer-Lambert :

$$I/I_0 = \exp(-\mu x) \quad (\text{eq. III-2})$$

avec  $I_0$  et  $I$  les intensités incidente et transmise respectivement,  $x$  l'épaisseur de l'échantillon et  $\mu$  le coefficient d'absorption.

La région XANES peut être séparée en deux parties. D'une part, le seuil d'absorption proprement dit est marqué par une brusque discontinuité du coefficient d'absorption. Cette discontinuité intervient lorsque l'énergie des photons X devient suffisante pour induire la transition d'un électron de cœur vers les premiers niveaux vacants. Sa position est directement fonction de l'écart énergétique entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée, et elle est donc caractéristique de l'élément chimique. D'autre part, lorsque l'énergie du photon X augmente et devient supérieure à l'énergie de liaison  $E_0$  de l'atome, un photoélectron est émis avec une énergie cinétique  $E_c$ . Pour de faibles énergies cinétiques, le photoélectron est caractérisé par un libre parcours moyen important et il peut être diffusé par des atomes localisés à grande distance ou plusieurs fois par des atomes proches : c'est le régime de diffusion multiple qui permet d'obtenir des informations électroniques et stéréochimiques sur l'élément étudié. Cette zone (seuil d'absorption et régime de diffusion multiple) s'étend de quelques eV en dessous du seuil jusqu'à environ 50 eV au-delà du seuil. Pour des valeurs d'énergie cinétique plus élevées, le libre parcours moyen devient faible et les processus de diffusion simple par des proches voisins sont majoritaires. Cette zone du spectre permet d'obtenir des informations sur l'environnement local de l'élément étudié.

La zone du spectre qui va nous intéresser dans cette étude et sur laquelle nous allons revenir plus en détail est le seuil d'absorption lui-même.

### *III-C-1-b) Règles de sélection et transitions électroniques*

La probabilité de transition d'un électron dans son état fondamental décrit par une fonction d'onde  $f_f$  et d'énergie  $E_f$  vers un état excité décrit par une fonction d'onde  $f_e$  et d'énergie  $E_e$ , par l'absorption d'un photon X d'énergie  $h\nu$ , est donnée par la règle d'or de Fermi, soit dans le cadre de l'approximation dipolaire :

$$\mu(E) \sim |\langle f_e | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | f_f \rangle|^2 \delta(h\nu - (E_e - E_f)) N_e \quad (\text{eq. III-3})$$

où  $\mathbf{e}$  est le vecteur polarisation de l'onde électromagnétique et  $\mathbf{r}$  le vecteur position d'un électron du système. Le produit scalaire  $\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}$  représente l'opérateur de transition dipolaire. Il possède la symétrie des coordonnées cartésiennes (x, y, z).  $\delta$  est la fonction de Dirac et  $N_e$  la densité d'états vacants dans l'état excité. L'élément de matrice  $|\langle f_e | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | f_i \rangle|$  s'appelle moment de transition et sera noté P dans la suite. Les deux conditions pour avoir une transition électronique seront donc d'une part que P soit non nul, ce qui va imposer des conditions sur la nature des transitions autorisées, et d'autre part que la fonction de Dirac soit non nulle ce qui sera le cas pour  $h\nu = E_e - E_f$ .

Etant donné la nature locale du phénomène, le moment de transition est gouverné principalement par les règles de sélections atomiques. Les transitions autorisées sont alors celles qui vérifient les règles suivantes :

$$\Delta L = \pm 1 \quad \Delta J = 0 \quad \Delta S = 0$$

avec S l'état de spin, L le moment orbital et J le moment total. Une approche monoélectronique, suffisante pour le cas qui nous intéresse, permet de ne considérer que les changements de nombre quantique du photoélectron, i.e.  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0$  et  $\Delta s = 0$ . Dans cette approche, la règle de sélection pour le moment orbital est  $\Delta l = \pm 1$ . Les transitions possibles sont représentées sur la figure 18.

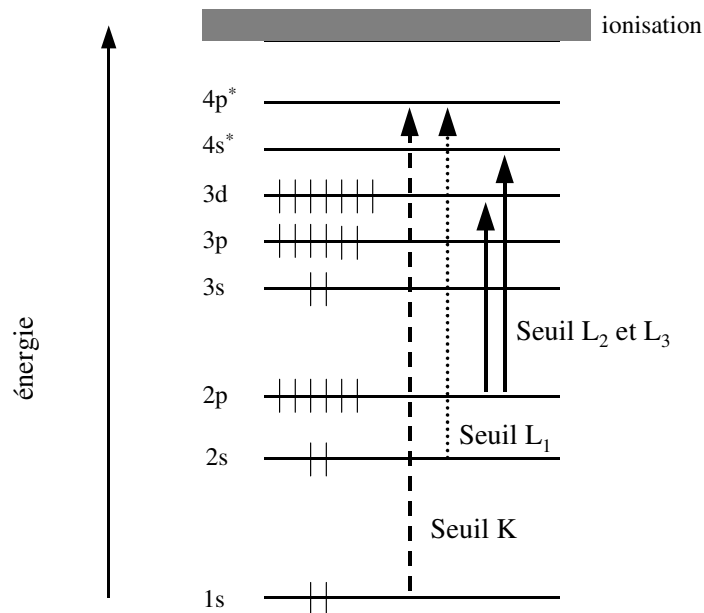


Figure 18 : Transitions électroniques possibles dans une approche monoélectronique dans le cas d'un métal de transition de la troisième ligne.

Aux seuils K et L<sub>1</sub>, un électron dans un état fondamental s est excité vers les premiers états vacants de type p ( $\Delta l = +1$ ). Les transitions vers les états vacants de type d sont interdites ( $\Delta l = +2$ ). Aux seuils L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub>, un électron dans un état fondamental p est excité vers les premiers états excités de type s ( $\Delta l = -1$ ) avec une faible probabilité, et vers les états de type d ( $\Delta l = +1$ ) avec une probabilité de plusieurs ordres de grandeurs plus importante. Dans le cas des transitions de type L<sub>2,3</sub>, la création d'un trou 2p occasionne un couplage spin-orbite de ce trou avec les autres électrons p :  $l=1$  et  $s=\pm\frac{1}{2}$  d'où  $j=\frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{2}$ . Il y aura donc deux états possibles 2P<sub>3/2</sub> et 2P<sub>1/2</sub> d'énergies différentes, et donc principalement deux transitions possibles d'énergies différentes (en négligeant les transitions vers les états s). Celles-là seront d'autant plus séparées que le couplage spin-orbite sera important. Dans le cas des terres-rares, le seuil L<sub>3</sub> est associé à la transition  $2p^6 5d^n \rightarrow 2p^5(2P_{3/2})5d^{n+1}$ , et le seuil L<sub>2</sub> à plus haute énergie à la transition  $2p^6 5d^n \rightarrow 2p^5(2P_{1/2})5d^{n+1}$ .

### III-C-1-c) Seuils L<sub>3</sub> des terres-rares

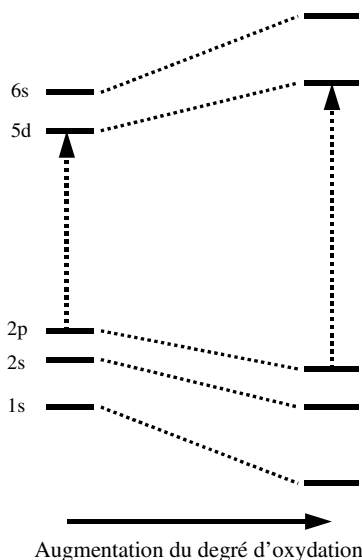


Figure 19 : Effet de l'augmentation du degré d'oxydation sur la position des niveaux d'énergie électroniques

Comme nous venons de le voir, le seuil L<sub>3</sub> correspond dans le cas des terres-rares aux transitions vers les états 5d. La transition est quasiment monoélectronique et donc très peu sensible à l'environnement chimique. L'absorption X aux seuils L<sub>3</sub> du cérium et de l'ytterbium est donc une sonde directe des états 5d du système. Mais c'est aussi une sonde

indirecte des états 4f et donc de l'état de valence. En effet, l'augmentation du degré d'oxydation de l'ion et de la charge réelle s'accompagne d'une part d'une stabilisation des niveaux moléculaires occupés (liants) par diminution de l'effet d'écran, et d'autre part d'une déstabilisation des niveaux vides (antiliants) par la diminution des distances qui accompagne l'augmentation de la charge. Ces deux effets sont illustrés sur la figure 19. Il sera donc possible de déterminer l'état de valence du cérium ou de l'ytterbium grâce à la position des seuils  $L_3$  : les deux états de valence (trivalent et tétravalent pour le cérium, divalent et trivalent pour l'ytterbium) seront en effet séparés par quelques électrons-volts. Dans le cas d'une valence non-entière, deux seuils d'absorption pourront être observés.

### *III-C-1-d) Conditions expérimentales*

La spectroscopie d'absorption de rayons X a été effectuée au synchrotron du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE, Orsay) en utilisant la ligne D21 de l'anneau DCI (1,85 GeV,  $\approx 250$  mA). Le monochromateur utilisé était composé d'un double cristal de silicium (311). L'élimination des harmoniques d'ordre trois a été effectuée à l'aide de deux miroirs parallèles ajustés de manière à éliminer les énergies supérieures à 11 keV. Deux chambres d'ionisation disposées en amont et en aval du porte échantillon permettent de mesurer l'intensité du faisceau dans la gamme énergétique choisie. Les mesures ont été effectuées dans la gamme 5640 eV à 5820 eV pour le seuil  $L_3$  du cérium, et dans la gamme d'énergie 8860 eV à 9040 eV pour le seuil  $L_3$  de l'ytterbium. Dans les deux cas, le pas de mesure était de 0,3 eV et le temps de comptage de 2s par point. Les échantillons finement broyés ont été étalés sur de l'adhésif Kapton. 8 et 4 couches ont été collées ensemble pour les mesures de seuil  $L_3$  du cérium et  $L_3$  de l'ytterbium respectivement, afin à la fois d'assurer une amplitude de signal raisonnable et d'éliminer les zones non recouvertes de poudre. Cependant, du fait de l'absorption importante par les 12 atomes d'antimoine à une énergie assez proche, le rapport signal sur bruit est assez mauvais dans le cas du seuil  $L_3$  du cérium, et aucune mesure n'a pu être effectuée à basse température du fait de l'absorption supplémentaire du faisceau par les fenêtres du cryostat. A l'inverse, les seuils  $L_3$  de l'ytterbium ont été enregistrés à température ambiante et à 10K.

## III-C-1-e) Détermination de la valence par la déconvolution des spectres d'absorption

Les spectres d'absorption normalisés, desquels a été préalablement soustraite une ligne de base, ont été déconvolués de manière classique en utilisant une arctangente et une lorentzienne pour chaque état de valence <sup>(103)</sup>:

$$\mu(E) = \frac{1}{\pi} (1-v) \left\{ \frac{\pi}{2} + \arctan \left( \frac{E-E_1}{WA} \right) \right\} + (1-v) \frac{HL}{1 + \left( \frac{E-E_1}{WL} \right)^2} + \frac{1}{\pi} v \left\{ \frac{\pi}{2} + \arctan \left( \frac{E-E_2}{WA} \right) \right\} + v \frac{HL}{1 + \left( \frac{E-E_2}{WL} \right)^2}$$

(eq. III-4)

avec :  $3+v$  ( $2+v$ ) l'état de valence du cérium (de l'ytterbium),  $E_1$  la position du seuil pour  $Ce^{3+}$  ou  $Yb^{2+}$ ,  $E_2$  la position du seuil pour  $Ce^{4+}$  ou  $Yb^{3+}$ ,  $HL$  l'amplitude de la lorentzienne,  $WA$  la largeur de l'arctangente (qui dépend de la résolution expérimentale et qui a été fixée à 1,5 eV), et  $WL$  la largeur de la lorentzienne (caractéristique du temps de vie du trou 2p). La lorentzienne correspond aux transitions électroniques vers les niveaux localisés 5d et l'arctangente correspond aux transitions électroniques vers le continuum.

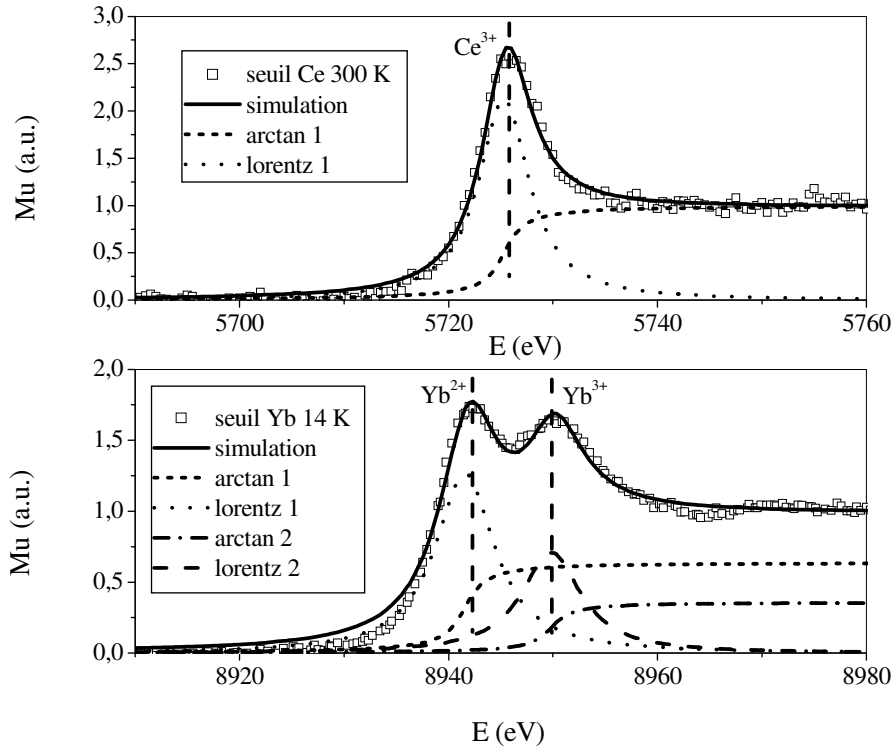


Figure 20 : Exemple de déconvolution des spectres d'absorption X aux seuils  $L_3$  du cérium et de l'ytterbium dans le cas de  $Ce_{0,52}Yb_{0,42}Fe_4Sb_{12}$ .

La figure 20 donne un exemple de déconvolution dans le cas d'un échantillon de composition  $\text{Ce}_{0,52}\text{Yb}_{0,42}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les lignes verticales en pointillés indiquent les positions des seuils d'absorption pour  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{2+}$ . Chacun de ces seuils est déconvolué par une arctangente et une lorentzienne. L'état de valence est donné par le rapport des amplitudes des deux seuils, soit pour cet exemple 3 pour le cérium et 2,36 pour l'ytterbium.

### III-C-2) Mesures des propriétés magnétiques

Les mesures des propriétés magnétiques de nos échantillons ont été effectuées avec un magnétomètre de type SQUID, de l'anglais Superconducting Quantum Interference Device (détecteur supraconducteur à interférence quantique), magnétomètre commercialisé par Quantum Design. Le principe du détecteur à SQUID repose sur la quantification du flux dans un anneau supraconducteur (le flux dans l'anneau doit être un nombre entier de fois le quantum de flux) et sur l'effet tunnel à travers une jonction Josephson (mince couche d'isolant de l'ordre du nm qui interrompt l'anneau). L'anneau est couplé à une bobine transformatrice de flux et un circuit radiofréquence. Lorsqu'un échantillon soumis à un champ magnétique se déplace entre les enroulements de la bobine, il crée une variation de flux proportionnelle à son aimantation. Celle-ci étant couplée à l'anneau, l'intégralité de la variation de flux lui est transmise. Comme le flux dans l'anneau doit être un nombre entier de fois le quantum de flux, il va se créer un courant d'écrantage qui va annuler le flux appliqué de manière que le flux total soit nul. Lorsque le courant d'écrantage varie, l'inductance de l'anneau supraconducteur varie également, ce qui induit une évolution de la tension mesurée aux bornes du circuit radiofréquence. Cette variation de tension est directement reliée à la variation de flux.

La grandeur mesurée par le SQUID correspond au moment total de l'échantillon. Pour calculer son aimantation molaire, il suffit donc de diviser la mesure par le nombre de moles contenues dans l'échantillon :

$$M = \frac{\text{moment total} \times \text{masse molaire}}{\text{masse}} \quad (\text{eq. III-5})$$

Généralement, la mesure d'aimantation permet d'obtenir directement la susceptibilité magnétique par la relation  $M = \chi H$ . Cependant, la présence de très faibles quantités d'une phase parasite ferromagnétique dans nos échantillons nous a contraints à utiliser une méthode plus originale. Cette méthode sera présentée en détail au paragraphe IV-D-1.

### III-D) Mesures de transport électrique et thermique

#### III-D-1) Pouvoir thermoélectrique

Les mesures de pouvoir thermoélectrique ont été effectuées à l'aide d'un dispositif construit au laboratoire. La figure 21 montre une description schématique du dispositif.

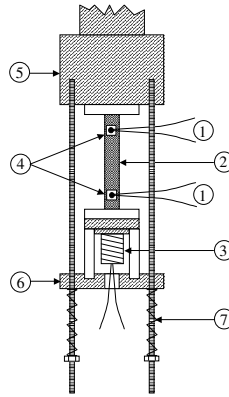


Figure 21 : (1) thermocouples (chromel/constantan ou chromel/AuFe) ; (2) échantillon ; (3) chaufferette ; (4) feuilles d'or ; (5) bloc de cuivre ; (6) support mobile ; (7) ressort

Les échantillons sont fixés entre une chaufferette ( $50\ \Omega$ ) et un bloc de cuivre qui agit comme un bain thermique et incorpore les connexions et la mesure de température. La chaufferette est mobile le long de trois tiges et est pressée contre l'échantillon par des ressorts. Des disques d'or (1mm d'épaisseur) sont collés avec une époxy isolante électrique et conductrice thermique (Epotek H70E) contre la chaufferette et le bloc de cuivre pour assurer une meilleure homogénéité latérale de la température et une isolation électrique de l'échantillon. Deux thermocouples chromel/constantan ou chromel/AuFe (suivant la gamme de température étudiée : chromel/constantan de 120 à 300K ou chromel/AuFe en dessous de 120K) mesurent le gradient thermique à l'état stationnaire ( $\Delta T$ , typiquement 1K) établi le long de l'échantillon. Initialement, conformément au montage décrit par Conan et col. <sup>(104)</sup>, les thermocouples étaient noyés dans les disques d'or. Cependant avec ce montage, le gradient thermique était systématiquement surestimé du fait de trop grandes résistances thermiques de contact entre les disques d'or et l'échantillon. Pour résoudre ce problème, les deux thermocouples sont maintenus par des soudures à l'étain sur des feuilles d'or préalablement collées sur un côté de l'échantillon avec une époxy conductrice électrique (Epo-techny E201)

afin de minimiser la résistance thermique de contact. La température moyenne du système est mesurée par une diode calibrée ( $V=f(T)$ ) ancrée sur le bloc de cuivre supérieur.

Le pouvoir thermoélectrique ( $S$ ) de l'échantillon à une température donnée est obtenu en mesurant la tension ( $V_{\text{chromel/chromel}}$ ) et en utilisant l'équation suivante :

$$S(T) = S_{\text{chromel}}(T) + \frac{V_{\text{chromel/chromel}}(T)}{\Delta T} \quad (\text{eq. III-6})$$

où  $S_{\text{chromel}}(T)$  est le pouvoir thermoélectrique absolu du chromel.

Ce système est inséré dans la partie basse d'une canne d'acier de 1,5m de long et de diamètre 23mm, qui peut être purgée et remplie d'azote ou d'hélium gazeux. Le système est refroidi en descendant la canne dans un dewar d'azote liquide ou d'hélium liquide à l'aide d'un moteur pas à pas contrôlé par ordinateur. Durant la mesure de  $S$ , la température et le gradient sont stabilisés de manière dynamique par l'ordinateur.

La calibration du système a été effectuée avec un barreau de nickel (99,95%) et comparé avec les résultats de la littérature. La non-reproductibilité de la soudure des thermocouples sur l'échantillon induit une dispersion des mesures d'environ  $\pm 0,2 \mu\text{V.K}^{-1}$ . La figure 22 montre le bon accord entre nos mesures, celles de Blatt et coll. <sup>(105)</sup> et la valeur à température ambiante extraite du Thermoelectric Handbook <sup>(106)</sup>.

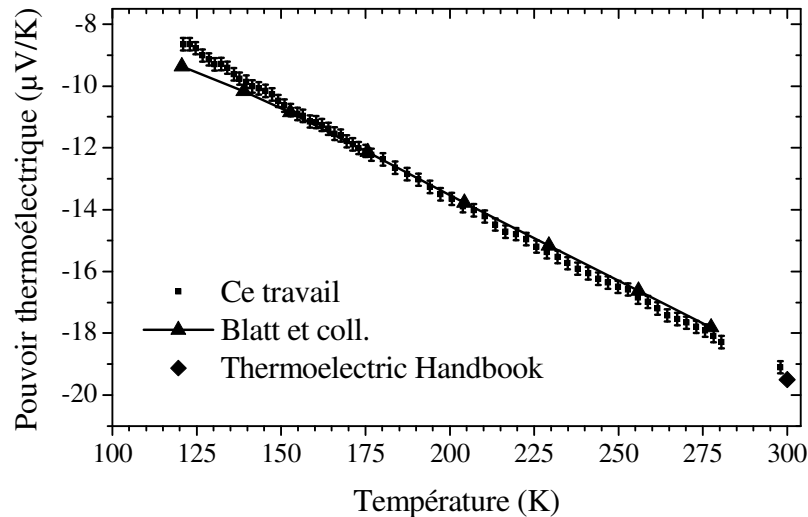


Figure 22 : Pouvoir thermoélectrique d'un barreau de nickel utilisé pour la calibration, en fonction de la température.



III-D-2) Résistivité électrique et effet Hall*III-D-2-a) Résistivité électrique*

Les mesures dans la gamme 300K-800K ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy par la méthode de Van der Pauw sur des échantillons en forme de plaquettes.

Les mesures de résistivité électrique dans la gamme 2K-300K ont été effectuées sur des échantillons de forme parallélépipédique en utilisant l'un des systèmes de mesure d'un PPMS (Physical Properties Measurement System) commercialisé par Quantum Design. Quatre contacts électriques sont collés sur l'échantillon, deux aux extrémités et deux sur une face (voir schéma 23).

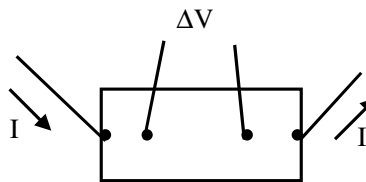


Figure 23 : Schéma de principe du dispositif de mesure de résistivité électrique.

Un courant alternatif  $I$  est appliqué à l'échantillon par les deux contacts périphériques, et les deux contacts intérieurs mesurent une différence de potentiel  $\Delta V$ . La résistivité électrique est alors obtenue par :

$$\rho = \frac{\Delta V_A}{I L} \quad (\text{eq. III-7})$$

avec  $A$  la section de l'échantillon et  $L$  la distance séparant les deux contacts de mesure de potentiel. L'utilisation d'un courant alternatif, qui permet d'éliminer la contribution de l'effet Peltier à la différence de potentiel, est indispensable pour la mesure de matériaux thermoélectriques. Cependant avec cette technique, la densité de courant n'est pas uniforme, et la résistivité obtenue est donc une résistivité « apparente » qui dépend de la position des contacts sur l'échantillon. Les valeurs obtenues ont donc été normalisées à celle obtenue par la méthode de Van der Pauw.

## III-D-2-b) Effet Hall

Les mesures d'effet Hall dans la gamme 2K-300K ont été effectuées également à l'aide d'un PPMS sur des échantillons de forme parallélépipédique.

Lorsqu'un champ magnétique  $H$  est appliqué perpendiculairement au courant  $j$  qui traverse l'échantillon, un potentiel apparaît dans la direction normale au plan  $(H, j)$  (voir figure 24).

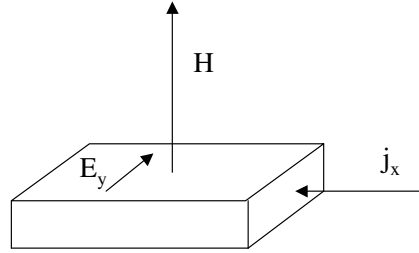


Figure 24 : Principe de l'effet Hall.

La résistivité de Hall  $\rho_H$  est alors définie comme le rapport du potentiel  $E_y$  et du courant appliqué  $j_x$  :

$$\rho_H = \frac{E_y}{j_x} \quad (\text{eq. III-8})$$

En première approximation, le coefficient de Hall  $R_H$  est donné par le rapport de la résistivité de Hall et du champ magnétique. Cependant, cela suppose que l'extrapolation à champ nul de  $\rho_H$  est nulle. Un meilleur résultat est obtenu en appliquant la relation :

$$R_H = \frac{d\rho_H}{dH} \quad (\text{eq. III-9})$$

Nos mesures ont donc été effectuées de 1 tesla à 7 teslas de manière à utiliser la pente de  $\rho_H(H)$ .

Le coefficient de Hall  $R_H$  est négatif pour un matériau de type n et positif pour un matériau de type p. De plus, il est lié à la concentration de porteurs de charge  $n$  dans le matériau par la relation :

$$R_H = \frac{-1}{nec} \quad (\text{eq. III-10})$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière et  $e$  la charge du trou ou de l'électron. Il est alors possible de déduire des mesures de résistivité et d'effet Hall la mobilité des porteurs de charge par :

$$\mu_H = \frac{1}{\rho ne} \quad (\text{eq. III-11})$$

III-D-3) Conductivité thermique*III-D-3-a) à basse température (<300K)*

La mesure de la conductivité thermique d'un échantillon est plus difficile que celle de sa résistivité électrique, une bonne isolation thermique étant plus difficile à obtenir qu'une bonne isolation électrique. Tout le principe de la mesure repose donc sur l'obtention d'un système le plus adiabatique possible au moyen de boucliers thermiques. La technique utilisée pour les mesures de conductivité thermique à basse température à l'Université Technique de Vienne (de 7K à 150K avec une bonne précision, puis de 150K à 300K avec une précision moindre du fait des pertes thermiques par radiation de plus en plus importantes) est une technique longitudinale à l'état stationnaire (analogue à la mesure de résistivité électrique sur un barreau). La figure 25 schématise la partie du dispositif expérimental autour de l'échantillon maintenu sous vide.

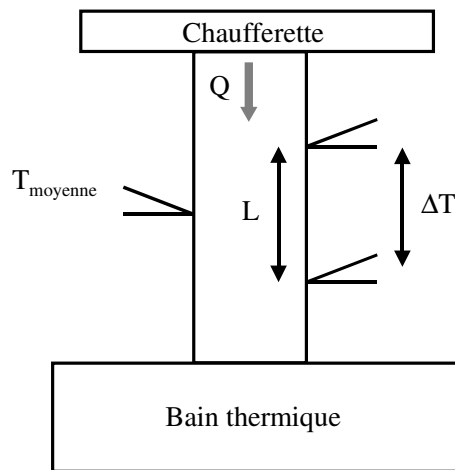


Figure 25 : Schéma de principe d'un dispositif de mesure de conductivité thermique à l'état stationnaire.

L'une des extrémités de l'échantillon de section  $A$  est fixée à un doigt froid (bain thermique), et l'extrémité opposée à une chaufferette dissipant dans l'échantillon une puissance électrique  $Q$ , de manière à générer un gradient thermique suivant la longueur de l'échantillon. Des thermocouples séparés par une distance  $L$  mesurent la différence de température  $\Delta T$  le long de l'échantillon. Un thermocouple calibré est également fixé à l'échantillon pour déterminer sa température moyenne (la température de mesure). La conductivité thermique est alors donnée par :

$$K = \frac{QL}{A\Delta T} \quad (\text{eq. III-12})$$

Si  $\Delta T$  n'est pas trop important, la conductivité thermique mesurée est celle correspondant à la température moyenne mesurée par le troisième thermocouple. Le principe de la mesure repose alors sur l'hypothèse que la totalité du flux de chaleur passe par l'échantillon. La précision de la mesure dépend donc de la capacité à éliminer les pertes thermiques, que ce soit par conduction par les fils, convection par le gaz résiduel, radiation par les surfaces de l'échantillon ou pertes dans la chaufferette.

#### III-D-3-b) à haute température (>300K)

Pour les températures supérieures à la température ambiante, il devient de plus en plus difficile d'éliminer ou de tenir compte des pertes thermiques par radiation (condition d'adiabatisation), et l'utilisation de la technique à l'état stationnaire présentée précédemment n'est pas recommandée. Une solution est de mesurer la diffusivité thermique en lieu et place de la conductivité thermique. Ces deux grandeurs sont en effet liées par la relation :

$$\lambda(T) = a(T)d(T)C_p(T) \quad (\text{eq. III-13})$$

avec  $K(T)$  la conductivité thermique ( $\text{mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $a(T)$  la diffusivité thermique ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $C_p(T)$  la chaleur spécifique ( $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $d(T)$  la masse spécifique ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

Si l'on suppose que la masse spécifique ne varie pas avec la température, il suffit de mesurer la diffusivité thermique et la chaleur spécifique pour obtenir une mesure de la conductivité thermique à haute température.

La mesure de diffusivité thermique de 300K à 800K a été effectuée au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy par la méthode dite « laser flash ». La figure 26 schématise l'appareillage utilisé pour cette mesure.

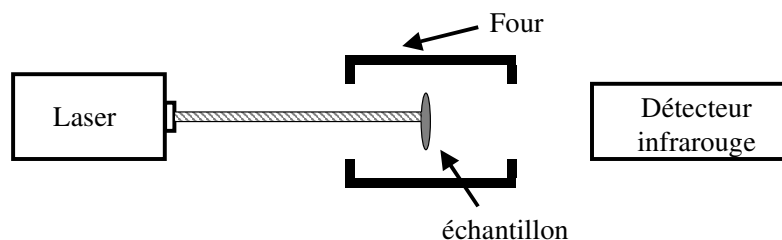


Figure 26 : Schéma de principe d'un dispositif de mesure de diffusivité thermique par la méthode « laser flash ».

Un échantillon cylindrique dont l'épaisseur est nettement plus faible que son diamètre est placé dans un porte-échantillon qui se trouve à l'intérieur d'un four maintenu à température constante. Une de ses faces est illuminée par des pulses (de l'ordre de la milliseconde) émis par un laser, ce qui assure un chauffage uniforme de la face avant. La température de la face arrière est mesurée, en fonction du temps, à l'aide d'un détecteur infrarouge. En l'absence de pertes thermiques de l'échantillon, la température devrait augmenter de manière monotone. Dans une situation réelle, l'enregistreur mesurera un pic de température suivi d'un retour à la température du four. Le temps  $t$  nécessaire pour que la face arrière atteigne la moitié de la température de pic (par rapport à la température du four), permet de déterminer la diffusivité thermique suivant :

$$a = \frac{1,37 \cdot d^2}{\pi^2 t} \quad (\text{eq. III-14})$$

avec  $d$  l'épaisseur de l'échantillon.

La chaleur spécifique a été mesurée au laboratoire à l'aide d'un appareil de type DSC (Differential Scanning Calorimetry) entre 100°C et 230°C. Elle peut se définir de la façon suivante : quand un système passe de la température  $T$  à une température  $T+dT$ , la variation d'énergie interne  $dU$  est liée à la quantité de chaleur échangée  $\delta Q$  selon :

$$dU = \delta Q - p_e dV \quad (\text{eq. III-15})$$

avec  $p_e$  la pression extérieure à laquelle est soumis le système et  $dV$  la variation de volume. Si la transformation est isobare, on obtient en utilisant la fonction enthalpie du système la relation :

$$\left( \frac{dH}{dT} \right)_p = \delta Q_p = C_p dT \quad (\text{eq. III-16})$$

avec  $C_p$  la chaleur spécifique, ou capacité calorifique, à pression constante. La mesure consiste donc à mesurer la différence de température créée par un échange de chaleur donné, ou le flux de chaleur induit par l'imposition d'une différence de température donnée.

Nos mesures ont été effectuées sur une DSC TA modèle Q100 utilisant la première méthode. L'appareil est constitué de deux « plots » (voir figure 27) indépendants et d'un four. Des thermocouples permettent de mesurer la température de la face supérieure des plots en contact avec l'échantillon, ainsi que la température du four. Toutes les mesures sont effectuées en utilisant un porte-échantillon d'aluminium vide sur l'un des plots.

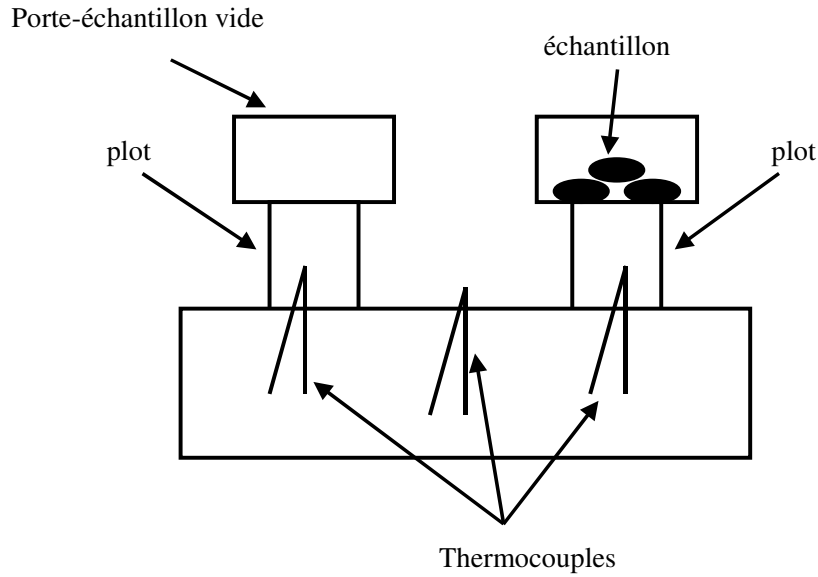


Figure 27 : Schéma de principe de la mesure de chaleur spécifique par DSC.

Une première mesure d'un autre porte-échantillon d'aluminium vide permet d'obtenir une ligne de base (dépendant de la mesure de température par les thermocouples). Puis une mesure d'un échantillon de référence de chaleur spécifique connue permet d'étalonner l'appareil. Enfin, l'échantillon sous forme de poudre est mesuré et sa chaleur spécifique est obtenue par comparaison avec celle de l'échantillon de référence. La valeur retenue, corrigée des différences de masses des portes-échantillons, résulte de la moyenne de cinq mesures. La source d'erreur principale provient de la qualité du contact thermique entre le plot et le porte-échantillon, et donc en partie du placement de celui-ci sur le plot.

## Chapitre IV : Etude des skutterudites remplies $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$

Nous avons choisi d'étudier dans un premier temps la série de skutterudites totalement remplies  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  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  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  avec  $z=0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$  et  $1$ . Pour les compositions extrêmes (skutterudites ne contenant qu'une seule terre-rare), nous avons choisi d'étudier plusieurs taux de remplissage, à savoir  $0,8, 0,9$  et  $1$ .

### IV-A) Caractérisation chimique et structurale

Les échantillons obtenus par la méthode de synthèse présentée au paragraphe III-A-1 se présentent sous la forme d'une poudre grossière de couleur grise. La taille moyenne des grains est de l'ordre de  $10\text{ }\mu\text{m}$ . La présence éventuelle de phases secondaires Sb ou  $\text{FeSb}_2$  est facilement repérable par leur aspect métallique.

#### IV-A-1) Analyse par microsonde électronique

##### *IV-A-1-a) Images en électrons rétrodiffusés*

Les échantillons obtenus sont assez poreux et très friables, et une grande quantité de matière est perdue lors du polissage. La figure 28 montre un exemple typique d'image obtenue en électrons rétrodiffusés, obtenu ici sur un échantillon de composition  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Malgré les pertes importantes durant le polissage induites par la fragilité des échantillons, il reste suffisamment de matière après le polissage pour effectuer les mesures de compositions sur un grand nombre de points ( $\sim 100$ ) pour obtenir une bonne statistique. La porosité est présente quelles que soient les précautions prises lors du polissage et semble donc intrinsèque à la méthode de synthèse.

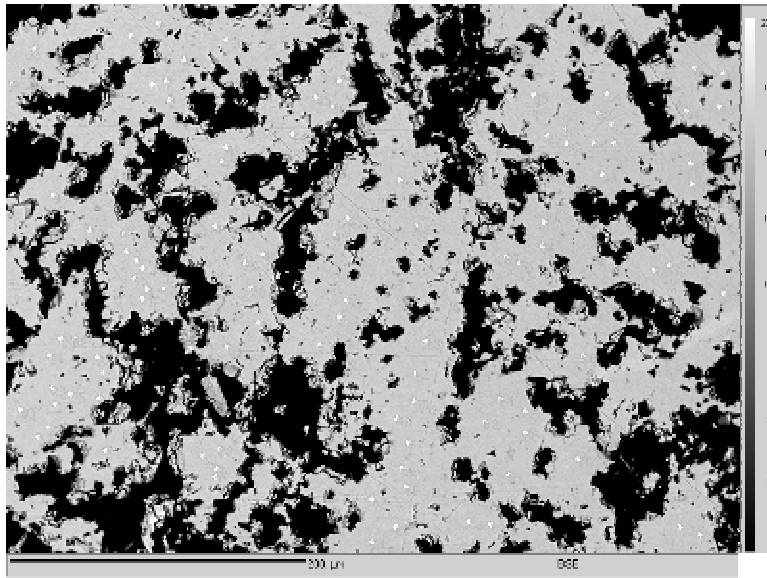


Figure 28 : Image obtenue en électrons rétrodiffusés de  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les points blancs correspondent aux zones analysées par microsonde électronique. Taille de l'image : 500x400  $\mu\text{m}$ .

Pour certains échantillons, des inclusions plus claires ou plus foncées que la matrice apparaissent (voir figure 29). Leur surface représente en moyenne moins de 2 à 3 pour cent de la surface totale et elles sont donc en quantités faibles. De plus, elles sont réparties de manière relativement aléatoire dans l'échantillon. Ces inclusions correspondent à des phases secondaires de compositions  $\text{FeSb}_2$  ou Sb. En effet, du fait de la présence d'un palier de décomposition péritectique dans le diagramme de phase, il est très difficile d'obtenir des échantillons totalement exempts de phases secondaires.

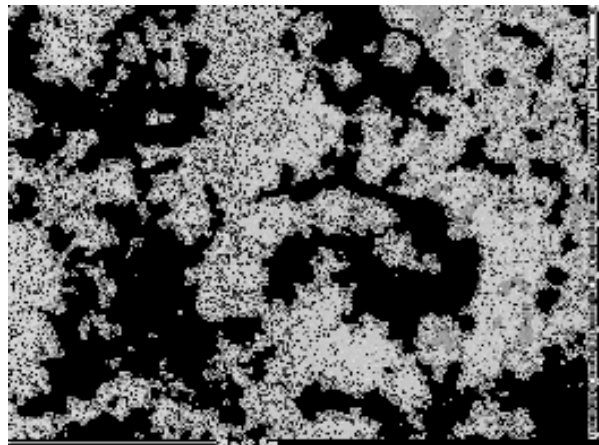


Figure 29 : Image obtenue en électrons rétrodiffusés de  $\text{Yb}_{0,94}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les zones plus foncées correspondent à des inclusions de  $\text{FeSb}_2$ . Taille de l'image : 500x400  $\mu\text{m}$ .



## IV-A-1-b) Analyse des compositions

La figure 30 montre les résultats de l'analyse quantitative sur l'échantillon de composition nominale  $\text{Ce}_{0,48}\text{Yb}_{0,48}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , qui sont tout à fait représentatifs de ceux obtenus pour les autres compositions de la série. Il n'y a pas de démixtion observée à l'échelle d'analyse de la microsonde ( $1\ \mu\text{m}^3$ ) : la technique de synthèse utilisée semble donc bien permettre de remplir la cage de la structure skutterudite par du cérium et de l'ytterbium *de manière aléatoire*. Les skutterudites doublement remplies peuvent donc être comprises comme des solutions solides de skutterudites remplies, i.e :

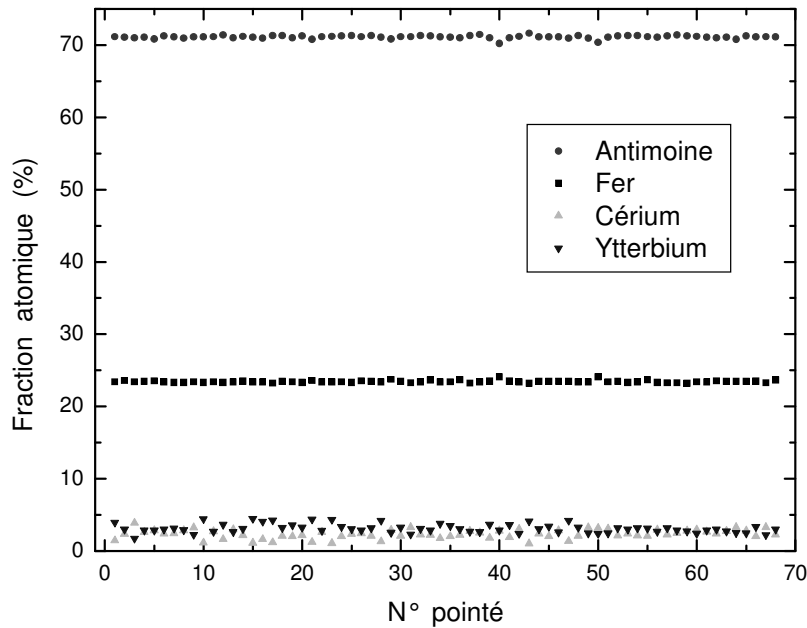
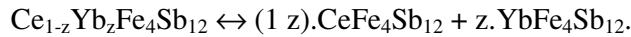


Figure 30 : Mesure quantitative de la composition de  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (composition nominale  $\text{Ce}_{0,48}\text{Yb}_{0,48}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ). Les points analysés correspondent aux zones marquées en blanc sur la figure 28.

Les fluctuations de composition sur le site des terres-rares sont nettement supérieures à l'erreur de mesure, contrairement aux cas de  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  pour lesquels ces fluctuations sont très faibles. Il n'apparaît cependant pas de compositions privilégiées. Il semblerait plutôt que le cérium et l'ytterbium soient équivalents du point de vue du remplissage de la cage et que la diffusion des éléments lors de la synthèse n'ait pas été suffisante pour obtenir des compositions homogènes (si le cérium et l'ytterbium sont équivalents, la force motrice pour une diffusion atomique homogène lors du recuit est

probablement faible). Cependant, étant donné que toutes les propriétés étudiées (chimiques, physiques ou propriétés de transport thermique et électrique) sont des propriétés macroscopiques ou des propriétés moyennes et qu'elles ne présentent pas de discontinuité en fonction de la composition, nous considérerons dans la suite que la composition d'un échantillon est égale à la composition moyenne mesurée par microsonde.

Les résultats des analyses quantitatives sont présentés dans le tableau 10, qui indique pour chaque composition nominale la composition mesurée, normalisée à  $\text{Fe}_4$ , ainsi que les phases secondaires détectées par la microsonde électronique. Les écarts à la stœchiométrie sur le site de l'antimoine ne sont pas significatifs.

Composition nominale	Composition mesurée	Phases secondaires détectées
$\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ce}_{0,87}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,31}$	$\text{FeSb}_2$ et $\text{CeSb}_2$
$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ce}_{0,88}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,85}$	$\text{FeSb}_2$
$\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ce}_{0,81}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,92}$	$\text{FeSb}_2$ et Sb
$\text{Ce}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ce}_{0,85}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,06}$	$\text{CeSb}_2$
$\text{Ce}_{0,7}\text{Yb}_{0,3}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ce}_{0,50}\text{Yb}_{0,38}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,02}$	-
$\text{Ce}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ce}_{0,52}\text{Yb}_{0,42}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,87}$	-
$\text{Ce}_{0,48}\text{Yb}_{0,48}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,14}$	-
$\text{Ce}_{0,3}\text{Yb}_{0,7}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ce}_{0,25}\text{Yb}_{0,69}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,94}$	$\text{FeSb}_2$
$\text{Ce}_{0,1}\text{Yb}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ce}_{0,08}\text{Yb}_{0,86}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,91}$	-
$\text{Yb}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_{0,93}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,08}$	$\text{FeSb}_2$ et Sb
$\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_{0,94}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,81}$	$\text{FeSb}_2$

Tableau 10 : Résultats des analyses quantitatives par microsonde électronique.

La figure 31 montre les incorporations individuelles de cérium et d'ytterbium en fonction des compositions nominales. La ligne en pointillés correspond à une incorporation « idéale » égale à la composition nominale. L'insert montre l'incorporation totale de terre-rare  $\text{Ce}+\text{Yb}$  en fonction des fractions de Ce et d'Yb mesurées ; la ligne en pointillés correspond à une incorporation moyenne de 0,93. Il apparaît que cette incorporation totale est toujours légèrement inférieure à 1, comme c'est le cas dans  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(94)</sup> et  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(76)</sup>, mais est pratiquement constante au travers de la série. Cette incorporation fractionnaire, dont l'origine n'est pas comprise, explique en partie la dispersion des fractions mesurées de cérium ou d'ytterbium par rapport aux fractions nominales, la fraction nominale étant toujours égale à 1. Cette dispersion est également due, dans le cas de Yb, à la difficulté à contrôler précisément la stœchiométrie d'ytterbium du fait de son point d'ébullition bas et de la nécessité d'utiliser un excès pour compenser les pertes. Cependant, il ne semble pas que l'incorporation d'une des deux terres-rares soit privilégiée aux dépens de l'autre : le cérium et l'ytterbium s'avèrent

parfaitement équivalents du point de vue de l'insertion dans la cage, d'où la grande difficulté pour obtenir des compositions homogènes à l'échelle microscopique. La difficulté pour contrôler parfaitement la stœchiométrie en ytterbium et les pertes possibles d'antimoine lors de la synthèse sont à l'origine de la présence des faibles quantités de phases secondaires détectées : des pertes trop importantes d'ytterbium impliqueront la présence de  $\text{FeSb}_2$  et d'antimoine libre, tandis que des pertes trop importantes d'antimoine ou un excès de terre-rare impliqueront la présence de  $\text{RSb}_2$  (ici  $\text{CeSb}_2$ ) et de  $\text{FeSb}_2$ . La forte sensibilité des terres-rares à l'oxydation peut également se traduire par la formation de traces d'oxydes de terre-rare, laquelle induira un manque de terre-rare et donc une augmentation de la fraction de  $\text{FeSb}_2$  et Sb.

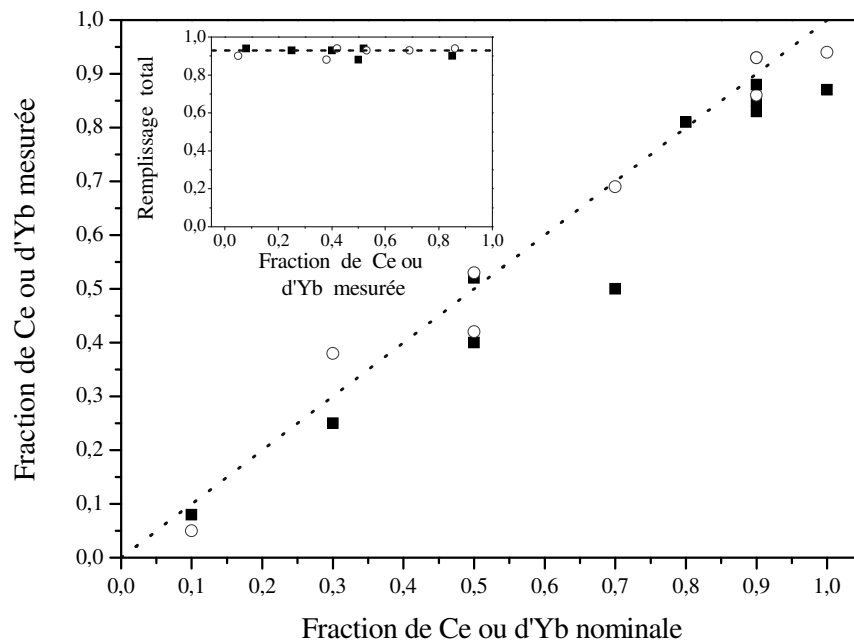


Figure 31 : Fraction de cérium (carrés) ou d'ytterbium (ronds) mesurée en fonction de la fraction nominale. L'encart montre le remplissage total de la cage (Ce+Yb) en fonction de la fraction de cérium (carrés) ou d'ytterbium (ronds) mesurée.

#### IV-A-2) Diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X montre que le refroidissement direct depuis l'alliage liquide ne permet pas d'obtenir de phase skutterudite : seuls sont présents dans les diffractogrammes des pics correspondant à  $\text{FeSb}_2$ , Sb et  $\text{CeSb}_2$  (voir figure 32). En revanche,

le traitement de recuit utilisé a permis d'obtenir des échantillons constitués d'une seule phase skutterudite ainsi que de faibles quantités (inférieures au total à 5% en masse) de phases secondaires  $\text{Sb}$ ,  $(\text{Ce-Yb})\text{Sb}_2$  et/ou  $\text{FeSb}_2$ .

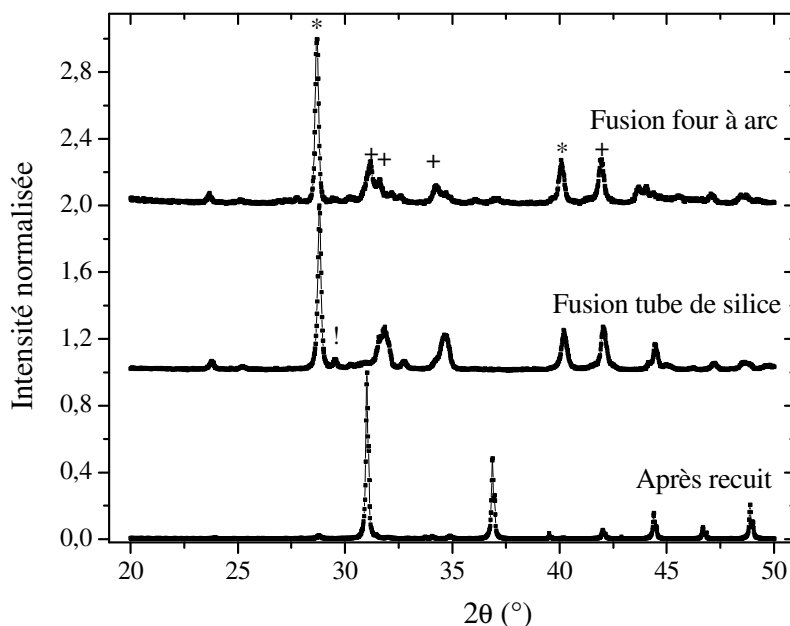


Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage obtenu après fusion au four à arc (haut), fusion en tube de silice (milieu) et recuit (bas) dans le cas d'une composition de départ  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les pics marqués par \* mettent en évidence de l'antimoine, ceux par + du  $\text{FeSb}_2$  et celui par ! du  $\text{CeSb}_2$ .

La figure 33 montre par exemple le spectre de diffraction de rayons X (XRD) du composé mixte  $\text{Ce}_{0,52}\text{Yb}_{0,42}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (Les points noirs représentent le spectre expérimental, la ligne noire le spectre calculé par la méthode de Rietveld et la ligne noire en dessous du diffractogramme la différence entre le spectre calculé et le spectre expérimental). 28 pics de diffraction appartenant à la structure skutterudite peuvent être observés dans le domaine angulaire étudié. Le pic marqué par une étoile met en évidence la présence de  $\text{FeSb}_2$  en faible quantité. L'insert présente un zoom à grands angles dans la gamme  $85^\circ$ - $95^\circ$ , qui montre les largeurs assez faibles des pics de diffraction témoignant d'une bonne cristallinité des échantillons préparés : la largeur des pics s'explique presque exclusivement par l'élargissement instrumental. Aucun élargissement ou déplacement de pic n'est visible et l'échantillon est homogène, comme le sont les autres échantillons de la série. Ces observations confirment celles obtenues par microsonde électronique : la technique de synthèse utilisée permet de remplir la cage de la structure skutterudite par du cérium et de l'ytterbium *de manière aléatoire*.

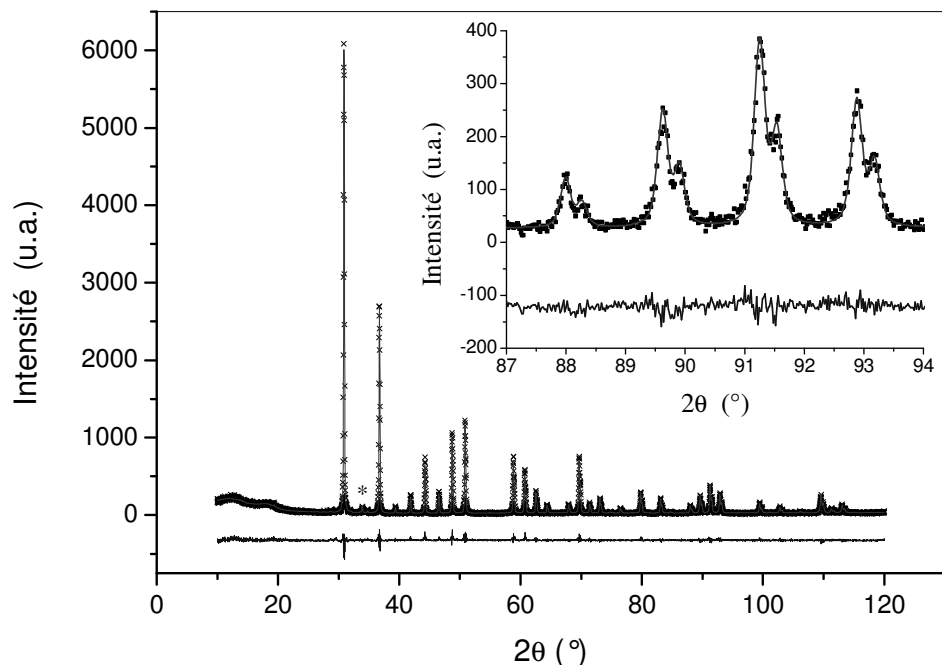


Figure 33 : Diffractogramme de rayons X de  $\text{Ce}_{0.52}\text{Yb}_{0.42}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les points noirs représentent le spectre expérimental, la ligne passant au travers des points le spectre calculé par la méthode de Rietveld et la ligne inférieure la différence entre le spectre calculé et le spectre expérimental. L'insert montre un zoom à grands angles.

Les diffractogrammes de rayons X ont été affinés par la méthode de Rietveld. La figure 34 montre l'évolution du paramètre de maille  $a$  au travers de la série. La ligne en pointillés représente une évolution linéaire, telle qu'attendue pour des échantillons suivant la loi de Vegard entre  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ . A la vue de cette figure, il est clair que l'évolution du paramètre de maille dévie de façon significative de la loi de Vegard, et est plutôt caractéristique d'une solution solide entre des composés de valences différentes <sup>(107)</sup>. Cette évolution est cohérente avec les valences attendues dans ces skutterudites, c.à.d. 3 pour le cérium dans  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(83, 87)</sup> et une valence non entière pour Yb dans  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(76)</sup>. On peut donc supposer que, comme pour le composé de fin de série  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ , la valence de l'ytterbium n'est pas entière dans les skutterudites doublement remplies  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

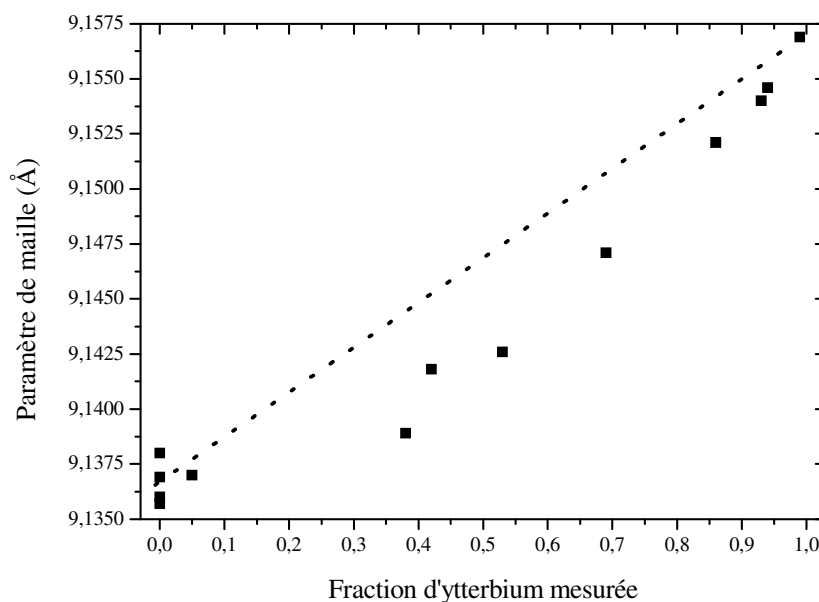


Figure 34 : Evolution du paramètre de maille  $a$  dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de la fraction d'ytterbium mesurée. La ligne en pointillés indique le comportement attendu dans le cas d'une loi de Vegard.

Composition mesurée	Paramètre de maille (Å) ( $\pm 0,0005$ )	y	z	B (RE)
$\text{Ce}_{0,87}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,31}$	9,1369	0,336	0,160	1,23
$\text{Ce}_{0,88}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,85}$	9,1356	0,336	0,160	1,11
$\text{Ce}_{0,81}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,92}$	9,1360	0,335	0,159	1,24
$\text{Ce}_{0,85}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,06}$	9,1370	0,336	0,160	1,77
$\text{Ce}_{0,50}\text{Yb}_{0,38}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,02}$	9,1390	0,336	0,160	1,13
$\text{Ce}_{0,52}\text{Yb}_{0,42}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,87}$	9,1418	0,336	0,160	1,38
$\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,14}$	9,1426	0,336	0,160	-
$\text{Ce}_{0,25}\text{Yb}_{0,69}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,94}$	9,1471	0,337	0,160	2,06
$\text{Ce}_{0,08}\text{Yb}_{0,86}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,91}$	9,1521	0,336	0,159	2,22
$\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,08}$	9,1540	0,336	0,159	1,96
$\text{Yb}_{0,94}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,08}$	9,1556	0,337	0,160	2,15

Tableau 11 : Paramètre de maille  $a$ , coordonnées des atomes d'antimoine  $x$  et  $y$ , et facteurs de déplacement thermique  $B$  dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

Les facteurs de déplacement thermique  $B$ , et les coordonnées  $y$  et  $z$  des atomes d'antimoine ont également été affinés. Aucune variation significative des coordonnées  $y$  et  $z$  n'a été observée. Le cérium et l'ytterbium étant indiscernables par diffraction de rayons X, les facteurs  $B$  et les taux d'occupation n'ont pas pu être obtenus indépendamment pour Ce et Yb : les taux d'occupation ont été fixés aux valeurs mesurées par microsonde électronique, et les facteurs  $B$  ont été affinés en contraignant des valeurs identiques pour Ce et Yb. Aucune

variation significative n'a été observée. Les résultats des affinements par la méthode de Rietveld sont résumés dans le tableau 11. Comme attendu, les facteurs de déplacement thermique des atomes de terres-rares sont supérieurs d'un facteur quatre environ à ceux des atomes d'antimoine ( $\sim 0,5$ ) ou de fer ( $\sim 0,3$ ).

## IV-B) Etats de valence des terres-rares

### IV-B-1) Absorption X aux seuils $L_3$

#### *IV-B-1-a) Valence du cérium*

Les propriétés de valence du cérium dans  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  sont assez controversées dans la littérature. En fait,  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  a été successivement catalogué comme :

- un composé dans lequel le cérium est trivalent (le paramètre de maille ne montre pas d'anomalie par rapport aux autres  $\text{Ln}^{3+}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , au moins à la température ambiante) <sup>(68)</sup>
- un composé fermion lourd dans lequel le cérium est trivalent (le terme électronique de la chaleur spécifique a été estimé à  $1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  par des mesures de susceptibilité magnétique) <sup>(73)</sup>
- un composé dans lequel la valence du cérium est intermédiaire (non entière) à basse température (d'après les mesures de susceptibilité magnétique) <sup>(79, 85)</sup>
- un composé dans lequel le cérium est trivalent avec des effets d'hybridation importants à basse température <sup>(108)</sup>
- un composé fermion lourd « modéré » ( $\gamma=180 \text{ mJ/molK}^2$ ) dans lequel le cérium est trivalent <sup>(109)</sup>

Plus récemment, Grandjean et coll. ont rapporté un état trivalent du cérium, mais ils décomposent le pic trivalent en deux contributions issues d'un éclatement par le champ cristallin du niveau final 5d (en  $5d-e_g$  et  $5d-t_{2g}$ ) de la transition  $2p \rightarrow 5d$  <sup>(87)</sup> (les états 5d sont les états finaux des transitions  $L_3$  dans les terres-rares) de  $\Delta E=2,5 \text{ eV}$ . Clairement, aucun consensus n'existe dans la littérature quant aux propriétés de valence du cérium. Les spectres d'absorption X présentés par Grandjean et coll. ayant été enregistrés sur la ligne D21 de l'anneau DCI au LURE (la même que celle sur laquelle a été effectué ce travail), nous avons

choisi de comparer directement nos résultats à ceux obtenus par ces auteurs. La figure 35 montre le spectre d'absorption X au seuil  $L_3$  du cérium obtenu pour  $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

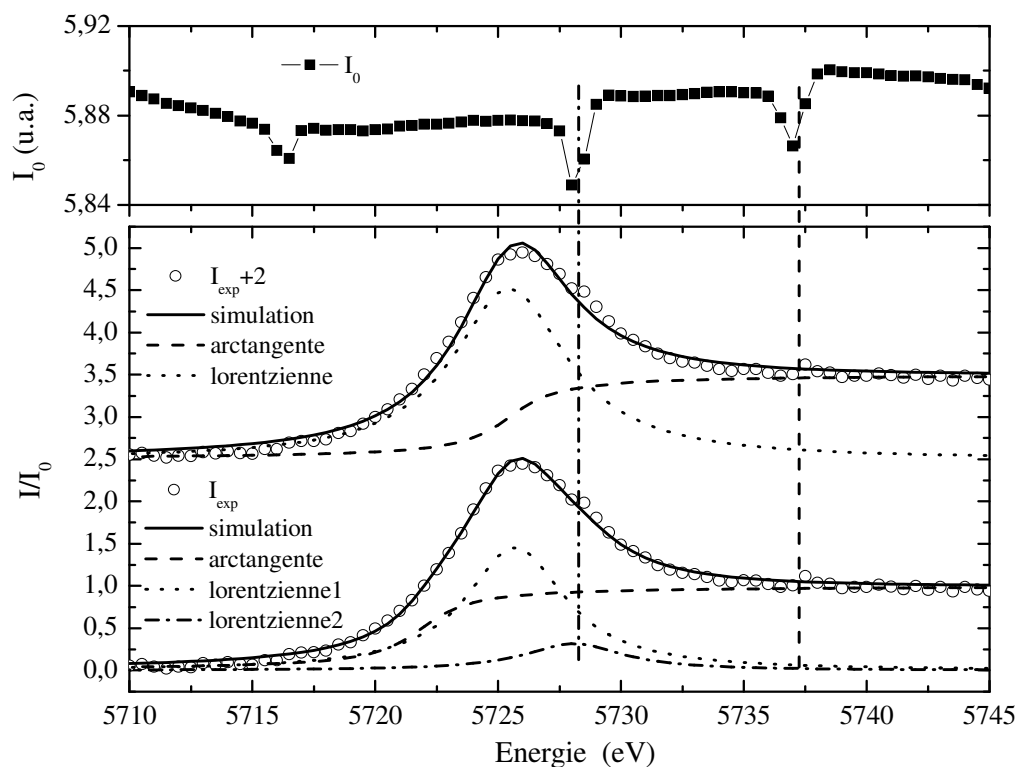


Figure 35 : Spectre d'absorption X au seuil  $L_3$  du cérium de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , avec sa déconvolution avec et sans prise en compte d'un effet de champ cristallin. La partie supérieure de la figure montre l'intensité du faisceau avant absorption.

Sur la partie inférieure de la figure 35, nous avons tracé deux fois le spectre d'absorption au seuil  $L_3$  du cérium à 300K dans  $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de l'énergie incidente. Le spectre du haut, décalé de 2,5 u.a. pour la clarté de la figure, représente la déconvolution classique de chaque état de valence en une arctangente et une lorentzienne, et leur somme, comme présenté au paragraphe III-C-1-e. La valence du cérium que nous avons déterminée étant 3+, nous n'utilisons qu'une arctangente et une lorentzienne pour la déconvolution. La partie inférieure de la figure montre le même spectre expérimental et sa déconvolution en deux lorentziennes séparées par un éclatement de 2,5 eV environ, en accord avec la description de Grandjean et coll. <sup>(87)</sup> :



$$\mu(E) = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} + \arctan \left( \frac{E - E_1}{WA} \right) \right\} + \frac{A_1^2}{WL^2 + (E - E_2)^2} + \frac{A_2^2}{WL^2 + (E - E_2 - \delta E_{sp})^2} \quad (\text{eq. IV-1})$$

avec :  $\delta E_{sp}$  l'éclatement des niveaux 5d dû au champ cristallin

$E_1$  l'énergie de transition vers le continuum

$E_2$  l'énergie de transition vers les états liés

$A_1$  et  $A_2$  les amplitudes des deux lorentziennes.

Les deux déconvolutions avec une ou deux lorentziennes conduisent à des valeurs comparables des demi-largeurs des lorentziennes (environ 3 eV), qui sont cohérentes avec les durées de vies des trous 2p dans les terres-rares, et conduisent à une même qualité d'affinement en utilisant un seul état de valence 3+ (voir tableau 12).

	$A_1$	$A_2$	$E_1$ (eV)	$E_2$ (eV)	WA (eV)	WL (eV)	HL	$\delta E_{sp}$	valence
Avec éclatement	2,9	1,4	5721,9	5725,7	1,5	2,4	-	2,4	3
Sans éclatement	-	-	5725,5	-	1,5	2,8	2,0	-	3

Tableau 12 : Paramètres de la déconvolution du seuil  $L_3$  du cérium dans  $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , en tenant compte ou non d'un éclatement des états 5d dû au champ cristallin.

La principale différence entre les deux techniques de déconvolution tient à la prise en compte ou non du petit épaulement sur la droite du seuil, à 5728 eV environ. C'est la seule raison pouvant conduire à considérer ou non un éclatement des états 5d dû au champ cristallin. Dans le but d'expliquer la différence entre les deux méthodes de déconvolution, ou les deux raisonnements, nous avons tracé dans la partie supérieure de la figure 35 l'intensité  $I_0$  du rayonnement incident sur l'échantillon (avant qu'ait lieu le phénomène d'absorption). A l'énergie incidente correspondant à l'épaulement,  $I_0$  montre le phénomène bien connu de « glitch » (discontinuité abrupte intervenant à une énergie fixe, causée par un défaut du monochromateur, et caractéristique de ce monochromateur, ici le Si 311 de la ligne D21 de LURE, – le même que celui utilisé par Grandjean et coll. – voir la ligne verticale tracée entre les courbes). Un second glitch est présent à une énergie plus élevée (montré également par une ligne verticale) conduisant également à un épaulement d'amplitude similaire dans les spectres expérimentaux à cette énergie. Nous ne pensons donc pas que le petit épaulement à 5728 eV ait quoi que ce soit à voir avec un éclatement des niveaux 5d et que la déconvolution doive être effectuée en utilisant deux lorentziennes. Nous concluons donc que le cérium est

trivalent dans  $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , et que si des effets de champ cristallin sont présents ils sont inférieurs à la résolution expérimentale. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec la description de la structure skutterudite avec des ions cérium faiblement liés au réseau des autres atomes, et donc avec des effets de champ cristallin probablement très inférieurs à 2,5 eV.

La figure 36 montre les spectres d'absorption aux seuils  $L_3$  du cérium pour les composés de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

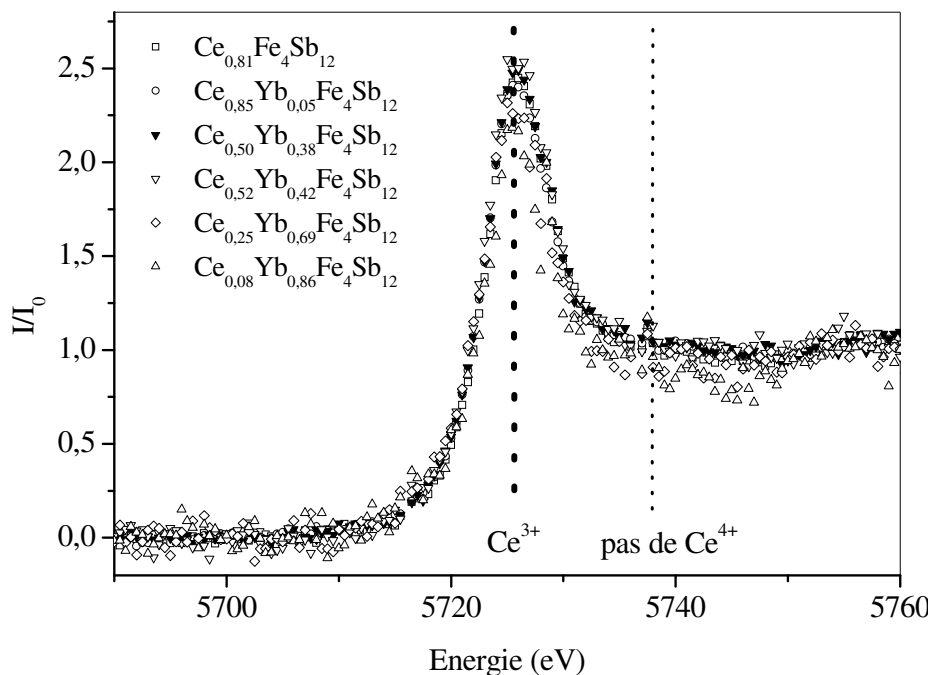


Figure 36 : Spectres d'absorption aux seuils  $L_3$  du cérium pour les composés de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les droites verticales indiquent les positions attendues des seuils  $L_3$  de  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ .

Les deux lignes pointillées indiquent la position du seuil de  $\text{Ce}^{3+}$  et la position attendue du seuil  $\text{Ce}^{4+}$ . Les deux petits épaulements sur la droite du seuil de  $\text{Ce}^{3+}$  sont dus au glitch comme décrit précédemment. D'après cette figure, il est clair que le cérium est trivalent pour toute la série, au moins à température ambiante.

Les largeurs des lorentziennes sont en accord avec les durées de vie des trous 2p dans les terres-rares. Les valeurs sont similaires pour la skutterudite ne comportant que du cérium et pour les composés mixtes Ce+Yb. Ceci est en accord avec des échantillons monophasés homogènes. Les paramètres de l'affinement sont résumés dans le tableau 13.

échantillon	$E_1$ (eV)	WA (eV)	WL (eV)	HL	valence
$\text{Ce}_{0,81}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,85}$	5725,5	1,5	2,83	2,02	3
$\text{Ce}_{0,85}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,06}$	5725,8	1,5	2,89	1,97	3
$\text{Ce}_{0,5}\text{Yb}_{0,38}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,02}$	5725,4	1,5	2,94	2,04	3
$\text{Ce}_{0,52}\text{Yb}_{0,42}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,87}$	5725,3	1,5	2,93	2,14	3
$\text{Ce}_{0,25}\text{Yb}_{0,69}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,94}$	5725,9	1,5	2,86	1,82	3
$\text{Ce}_{0,08}\text{Yb}_{0,86}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,91}$	5725,1	1,5	2,64	1,68	3

 Tableau 13 : Paramètres de la déconvolution des seuils  $L_3$  du cérium dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

#### IV-B-1-b) Valence de l'ytterbium

Les spectres d'absorption X au seuil  $L_3$  de l'ytterbium dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  enregistrés à 10K sont superposés sur la figure 37.

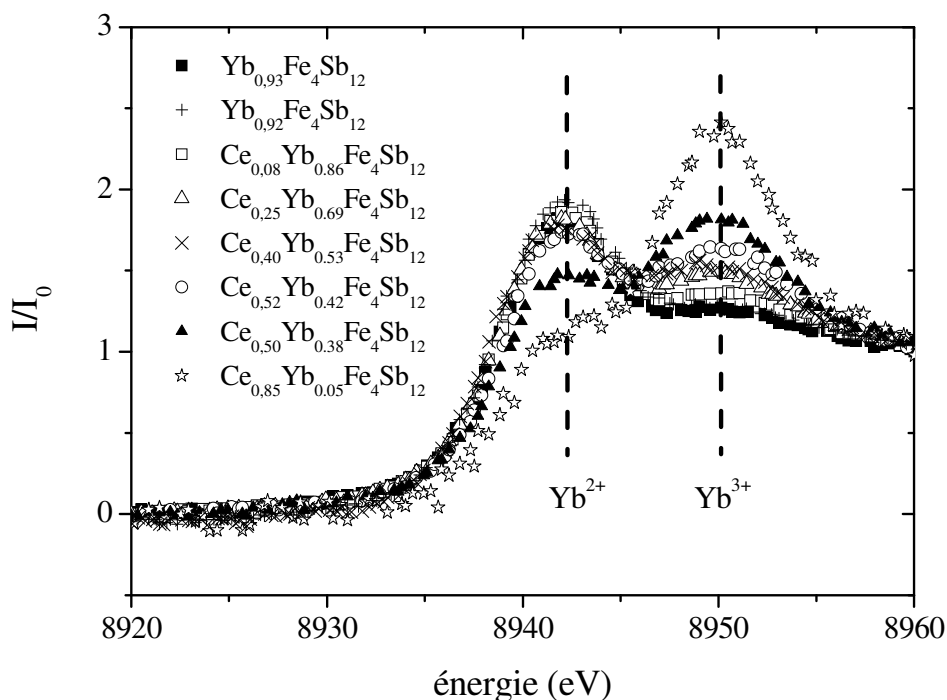


Figure 37 : Spectres d'absorption aux seuils  $L_3$  de l'ytterbium pour les composés de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les droites verticales indiquent les positions attendues des seuils  $L_3$  de  $\text{Yb}^{2+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ .

Les deux lignes en pointillés indiquent les positions des seuils de  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{2+}$ . Tous les spectres d'absorption des ions ytterbium sont caractérisés par deux pics, ce qui met en évidence un état de valence non entière pour l'ytterbium. Les largeurs des arctangentes sont cohérentes avec les durées de vie des trous 2p dans des terres-rares et sont similaires pour tous

les échantillons (voir tableau 14). L'évolution de la valence dans la série est montrée figure 38 en fonction de la fraction d'ytterbium. La valence de l'ytterbium décroît quand la fraction d'ytterbium décroît. Elle évolue de 2,16 pour  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à 2,71 pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Ce résultat est en désaccord avec la valeur rapportée précédemment, qui indiquait une valence de 2,68 pour l'ytterbium dans  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(76)</sup>. Cette différence pourrait provenir de la présence d'une petite quantité de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  dans l'échantillon étudié dans la Ref. <sup>(76)</sup>, ce qui aurait pour effet d'augmenter fortement la valeur mesurée vers 3+. Il convient en effet de souligner que la présence éventuelle de 1% en masse de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  dans le diffractogramme de rayons X de  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  contribuerait à augmenter la valence mesurée de l'ytterbium de 0,1. Cependant, comme trois échantillons différents de composition  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ont été étudiés dont les valences sont égales à  $2,20 \pm 0,05$ , nous ne pensons pas que la présence d'oxyde  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  soit à l'origine de la valence non entière observée.

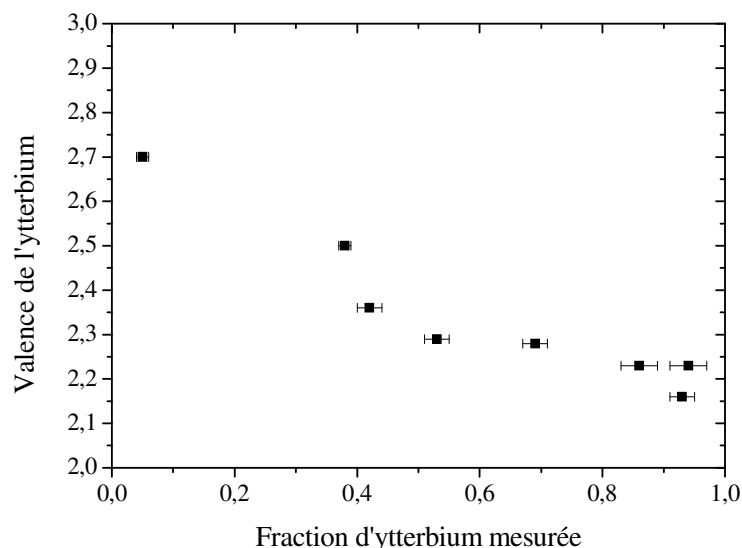


Figure 38 : Evolution de l'état de valence de l'ytterbium dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de la fraction d'ytterbium mesurée.

Les seuils  $L_3$  de l'ytterbium sont identiques à 10K et à 300K, ce qui tend à mettre en évidence un état de valence mixte (deux états de valence différents pour deux environnements locaux différents à l'échelle microscopique) plutôt qu'une valence intermédiaire (état de valence fluctuante). Le même résultat a été observé pour l'euprimum dans  $\text{Eu}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  <sup>(82)</sup>. Ceci peut sembler assez surprenant étant donné que l'ytterbium n'occupe qu'un seul site cristallographique dans la structure (site 2a). Une étude plus approfondie du composé  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  a donc été entreprise.

échantillon	$E_1$ (eV)	$E_2$ (eV)	WA (eV)	WL (eV)	HL	valence
$\text{Ce}_{0,85}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,06}$	8942,0	8949,5	1,5	3,17	2,43	2,71
$\text{Ce}_{0,5}\text{Yb}_{0,38}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,02}$	8941,5	8949,3	1,5	3,35	2,05	2,50
$\text{Ce}_{0,52}\text{Yb}_{0,42}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,87}$	8941,6	8949,8	1,5	3,45	1,98	2,36
$\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,14}$	8941,2	8949,6	1,5	3,80	1,80	2,29
$\text{Ce}_{0,25}\text{Yb}_{0,69}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,94}$	8941,3	8949,7	1,5	3,11	1,97	2,28
$\text{Ce}_{0,08}\text{Yb}_{0,86}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,91}$	8941,4	8950,1	1,5	3,11	1,82	2,21
$\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,08}$	8941,3	8949,9	1,5	3,03	1,64	2,16
$\text{Yb}_{0,94}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12,08}$	8941,1	8949,5	1,5	3,50	1,60	2,24

Tableau 14 : Paramètres de la déconvolution des seuils  $L_3$  de l'ytterbium enregistrés à 300K dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

#### IV-B-2) Diffraction de neutrons sur poudre et diffraction des rayons X à haute résolution

Dans le but de comprendre l'origine de l'état de valence mixte de l'ytterbium (c.à.d. pour essayer de mettre en évidence une distorsion de l'environnement, qui pourrait être causée par exemple par la présence de lacunes sur le site de la terre-rare), nous avons effectué des mesures de diffraction de neutron à haute résolution sur  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à quatre températures (1,5K, 150K, 300K et 450K), et nous avons effectué la même étude sur  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à titre de comparaison. La figure 39 montre le diagramme de diffraction de neutrons de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (haut) et  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (bas) enregistrés à 1,5K ainsi que les affinements par la méthode de Rietveld.

Aucun pic de surstructure mettant en évidence un ordre de charge ou une distorsion structurale n'est observé quelle que soit la température. Tous les pics ont été indexés suivant la structure type  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  à l'exception des pics repérés par une étoile dans le diagramme de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  qui correspondent à de l'antimoine libre. Les affinements par la méthode de Rietveld sont très bons pour tous les diagrammes de diffraction, avec Ce et Yb en site 2a de la structure cristallographique et sans distorsion. Les facteurs de qualité de l'affinement se dégradent si l'ytterbium est laissé libre d'occuper une sous-position dans la cage distincte de (0, 0, 0). Le tableau 15 résume les paramètres issus de l'affinement pour les diagrammes de diffraction de neutron de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  enregistrés à 300K. Aucune variation significative des facteurs de qualités des affinements avec la température n'a été observée.

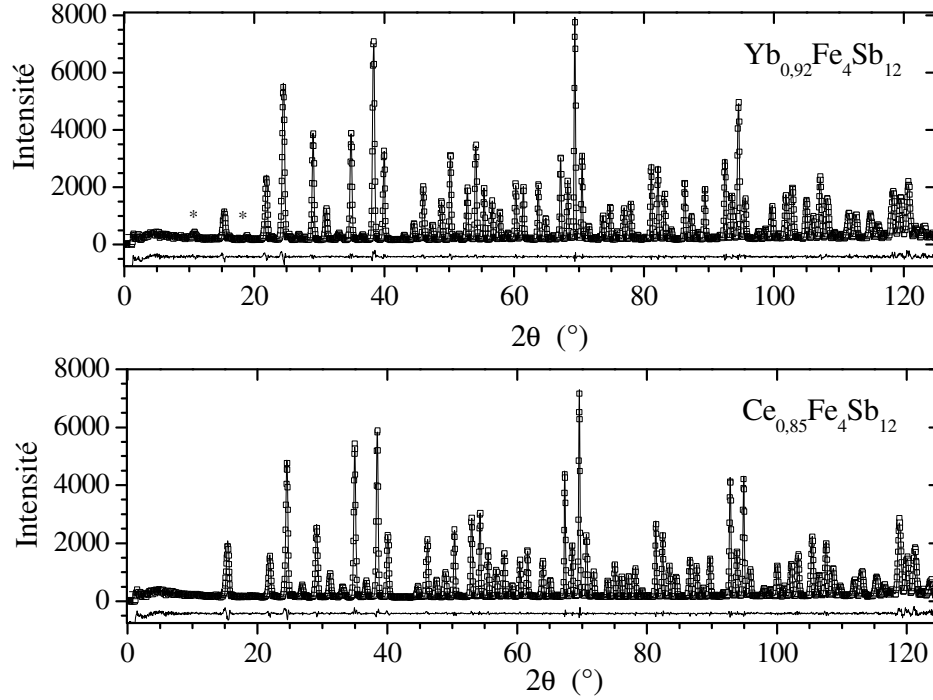


Figure 39 : Diagramme de diffraction de neutron de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (haut) et  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (bas) enregistrés à 1,5K. Les carrés vides et les lignes continues représentent respectivement les diagrammes expérimental et calculé. Les lignes sous les diagrammes représentent leur différence. Les pics repérés par des étoiles dans le diagramme supérieur correspondent à de l'antimoine libre.

	$\chi^2$	$R_{\text{bragg}}$	$R_{\text{wp}}$	$a$ (Å)	$y$	$z$	$B(\text{RE})$	$B(\text{Fe})$	$B(\text{Sb})$
$\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	1,49	1,25	4,20	9,1377(4)	0,336(1)	0,160(1)	1,53(8)	0,28(1)	0,41(1)
$\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	1,54	1,00	4,03	9,1569(4)	0,336(1)	0,159(1)	1,62(3)	0,34(1)	0,46(1)

Tableau 15 : Paramètres de l'affinement pour les diagrammes de diffraction de neutron de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  enregistrés à 300K.

L'affinement par la méthode de Rietveld pour  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  sans distorsion ou sous-position de l'ytterbium dans la cage est même meilleur que pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . En conséquence, la diffraction de neutrons ne permet pas de mettre en évidence de distorsion de la cage d'antimoine autour de l'ytterbium, ou l'existence de sous-positions non équivalentes des ions Yb dans la cage volumineuse (ces deux phénomènes induiraient une perte de la symétrie  $\text{Im}\bar{3}$ ).

Nous avons également essayé de mettre en évidence une distorsion du réseau de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  par diffraction des rayons X à haute résolution. Cette technique a été mise en œuvre à l'ESRF en utilisant un faisceau de longueur d'onde  $0,68957 \text{ \AA}$ . La figure 40 montre le diffractogramme obtenu ainsi que des zooms à grands angles et autour du pic principal (réflexion 310). Aucun épaulement ou déplacement de pic n'est visible. De plus, la largeur moyenne des pics, de l'ordre de  $0,029^\circ$ , est proche de la résolution instrumentale. Les facteurs de qualité obtenus en affinant le diffractogramme selon la structure type  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  sont très bons. La diffraction des rayons X à haute résolution ne permet donc pas de mettre en évidence de distorsion du réseau dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

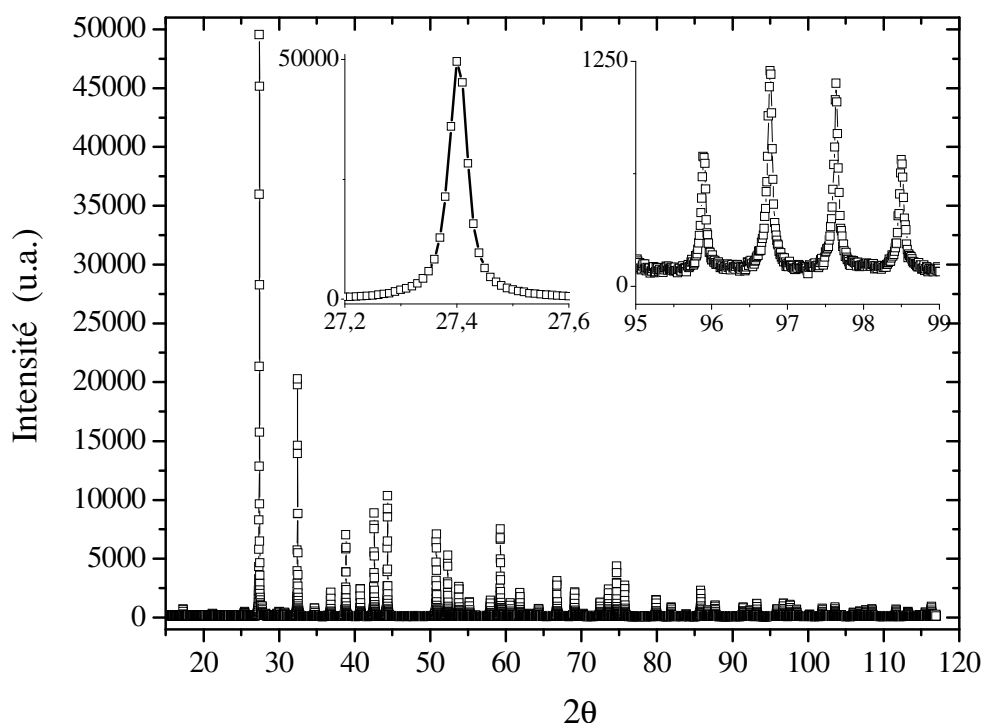


Figure 40: Diffractogramme de rayons X haute résolution de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les inserts montrent un zoom centré autour du pic principal 310 et un zoom à grand angle.

Nous ne sommes donc pas parvenus, en l'état actuel de cette étude, à mettre en évidence l'origine de l'état de valence mixte de l'ytterbium dans  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Celui-ci ne semble être causé ni par la présence de sous-positions non équivalentes de l'ytterbium dans la cage, ni par une distorsion de la cage d'antimoine autour du site 2a. Il ne semble pas causé non plus par la présence de lacunes sur le site 2a, puisque la concentration de lacunes est constante dans  $\text{Ce}_{1-y}\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  alors que la valence évolue dans la série.

#### IV-C) Conclusion partielle du chapitre

Nous avons montré qu'il est possible de préparer des skutterudites « doublement remplies » pour lesquels deux terres-rares, dans cette étude le cérium et l'ytterbium, sont incorporées de manière aléatoire dans la cage en site 2a de la structure cristallographique. Les composés obtenus sont homogènes et ne contiennent que de faibles quantités de phases secondaires (<5% en masse). Le remplissage de la cage varie peu avec la composition dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , et il est toujours inférieur à 1. Le cérium et l'ytterbium sont équivalents du point de vue du remplissage de la cage.

L'évolution des paramètres de maille avec la composition dévie de manière significative de la loi de Vegard. Le comportement observé est caractéristique d'une solution solide entre composés d'état de valence différents, ce qui est confirmé par notre étude de spectroscopie d'absorption X aux seuils  $L_3$  du cérium et de l'ytterbium. Le cérium est trivalent dans tous les composés de la série. De plus, nous n'avons pas observé d'éclatement des niveaux 5d dû au champ cristallin. Au contraire, nous avons montré que les observations d'un tel éclatement par Grandjean et coll. <sup>(87)</sup> étaient dues à la présence d'un glitch sur le monochromateur utilisé pour la mesure. A l'inverse, la valence de l'ytterbium croît avec la substitution de 2,16 pour  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à 2,71 pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Cet état de valence étant indépendant de la température, il semblerait s'agir d'un état de valence mixte (deux états de valence pour deux sites), ce qui est paradoxal étant donné que l'ytterbium n'occupe qu'un site cristallographique dans ce composé. Nous avons essayé par diffraction de neutrons sur poudre et par diffraction de rayons X à haute résolution de mettre en évidence des sous-positions de l'ytterbium dans la cage ou une distorsion de cette cage, sans résultat. Il est intéressant de souligner qu'un modèle a été présenté récemment, qui propose une valence intermédiaire de l'ytterbium due à un mélange d'états de base  $4f^{14}$  et  $4f^{13}$ , sans toutefois que soit donnée de justification expérimentale ou théorique <sup>(110)</sup>. La question de l'origine de la valence non entière de l'ytterbium demeure donc posée.

#### IV-D) Propriétés magnétiques

Comme nous l'avons vu au paragraphe II-B-3, une dispersion importante existe dans la littérature concernant les moments paramagnétiques effectifs des différentes skutterudites



remplies  $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$ , et ils semblent très fortement dépendre des conditions de mesure et des conditions de synthèse des échantillons. C'est pourquoi nous avons choisi de réétudier les propriétés magnétiques des skutterudites remplies  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  et d'étudier celles de la solution solide  $\text{Ce}_y\text{Yb}_{1-y}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

Dans toute la suite, nous appellerons susceptibilité magnétique  $\chi$  le rapport  $M/H$  quel que soit le champ magnétique appliqué pour la mesure.

#### IV-D-1) Procédure expérimentale

Lors de nos premières mesures de propriétés magnétiques dans les skutterudites remplies  $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , nous avons constaté une dépendance des courbes de susceptibilité magnétique en température  $\chi(T)$  avec le champ utilisé pour la mesure. Nous avons également constaté qu'au-dessus de 150K environ (suivant les compositions), les courbes  $\chi^{-1}(T)$  sont linéaires. Les courbes  $\chi^{-1}(T)$  ne sont pas linéaires à plus basses températures. Cependant, même au-dessus de 150K, les courbes d'aimantation  $M(H)$  ne sont linéaires qu'à partir d'environ 1 tesla, avec à plus faible champ un comportement s'apparentant à une saturation (voir figure 41).

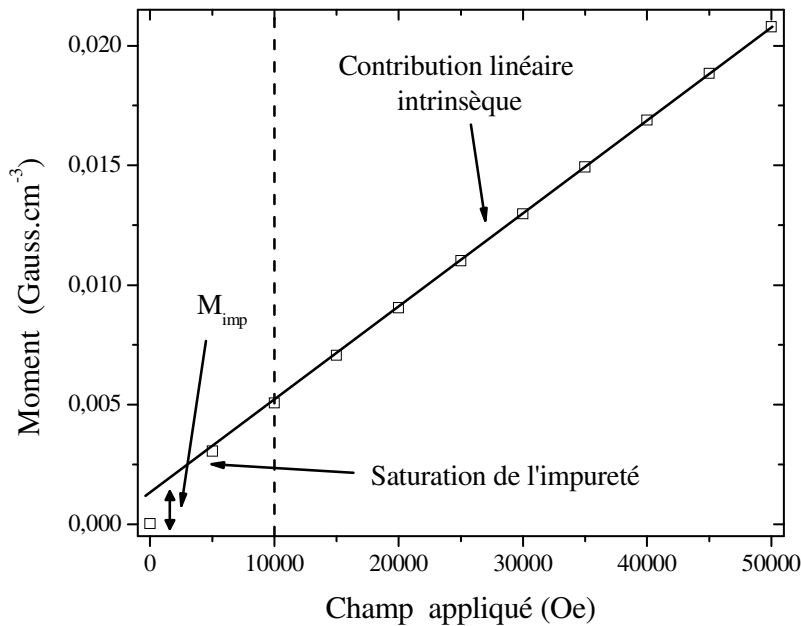


Figure 41 : Courbe d'aimantation  $M(H)$  de  $\text{Ce}_{0,48}\text{Yb}_{0,48}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  enregistrée à 300K. La droite en traits pleins montre la contribution linéaire de la skutterudite. L'impureté ferromagnétique sature pour les champs supérieurs à 1 tesla environ, marqués par la ligne verticale en tirets.

Nous en avons conclu que la susceptibilité mesurée  $\chi(T)$  peut être séparée en deux contributions. La première est une contribution intrinsèque aux skutterudites, paramagnétique au-dessus de 150K. La seconde est due à une phase d'impureté ferromagnétique (vraisemblablement du fer non allié ou un oxyde de fer) qui sature au voisinage de 1 tesla et est à l'origine de la non-linéarité des courbes d'aimantation  $M(H)$  observée même au-dessus de 150K (voir figure 41).

La procédure appliquée pour extraire la contribution intrinsèque à la skutterudite des courbes de susceptibilité  $\chi(T)$  a donc été la suivante :

- mesure de la susceptibilité  $\chi(T)$  à un champ suffisamment élevé, ici 5 teslas
- mesure de plusieurs courbes d'aimantation  $M(H)$  dans la partie linéaire de la courbe de susceptibilité inverse  $\chi^{-1}(T)$  (ici à 150K, 175K, 200K, 225K, 250K, 275K et 300K)

La contribution intrinsèque à la skutterudite a alors été extraite comme suit :

- La partie linéaire de la courbe d'aimantation  $M(H)$  (à partir de 1 tesla environ) est simulée par une droite de manière à obtenir son ordonnée à l'origine, qui est supposée égale au moment à saturation  $M_{\text{imp}}$  de l'impureté ferromagnétique (voir figure 41).
- De la collection des moments à saturation, il est possible de reconstituer une courbe d'aimantation de l'impureté  $M_{\text{imp}}(T)$  qui est interpolée par un polynôme de degré 2 (voir figure 42).
- Le polynôme est soustrait à la mesure pour obtenir un moment corrigé, qui correspond alors à la contribution intrinsèque de la skutterudite.

Le fait de mesurer  $\chi(T)$  à 5 teslas permet de minimiser l'erreur obtenue lors de la soustraction du moment de l'impureté en augmentant la part relative du moment de la skutterudite. En supposant les impuretés ferromagnétiques à base de fer, leur fraction dans les échantillons n'excède pas ~100 ppm d'après les moments à saturation observés.

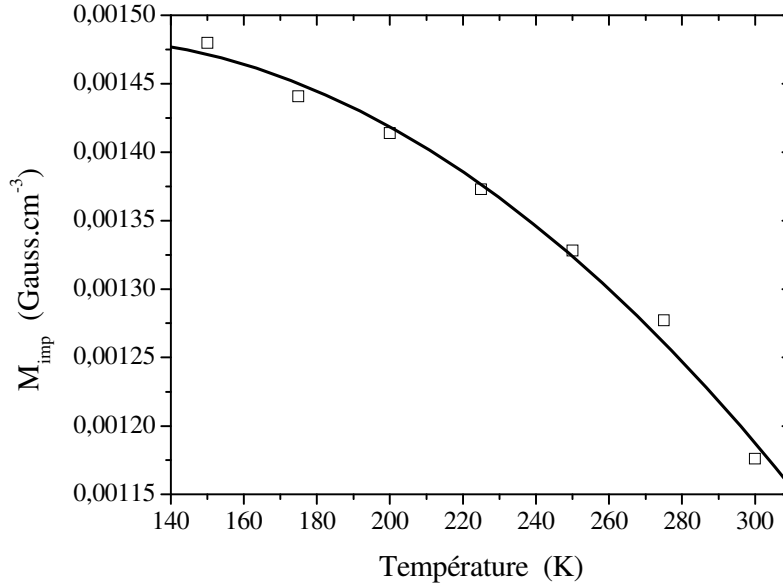


Figure 42 : Courbe d'aimantation de l'impureté ferromagnétique reconstituée à partir des courbes d'aimantation  $M(H)$  pour  $\text{Ce}_{0,48}\text{Yb}_{0,48}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  comme décrit dans le texte. La ligne représente une interpolation par un polynôme de degré 2.

La présence de phases secondaires ferromagnétiques en très faibles quantités dans les échantillons expliquent probablement la dispersion importante des données rapportées dans la littérature. En effet, le magnétisme des skutterudites de type  $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$  étant assez faible, même des quantités de phases secondaires ferromagnétiques de l'ordre de 100 ppm suffisent à induire des effets non négligeables sur les propriétés mesurées, en particulier à faibles champs appliqués. Le traitement présenté ci-dessus est donc nécessaire pour l'étude de ce type de composés.

#### IV-D-2) Propriétés magnétiques des skutterudites $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$

Les figures 43 et 44 montrent respectivement la susceptibilité magnétique et l'inverse de la susceptibilité magnétique des échantillons de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de la température. Les courbes présentées ont été obtenues après soustraction de la contribution ferromagnétique extrinsèque comme décrit précédemment.

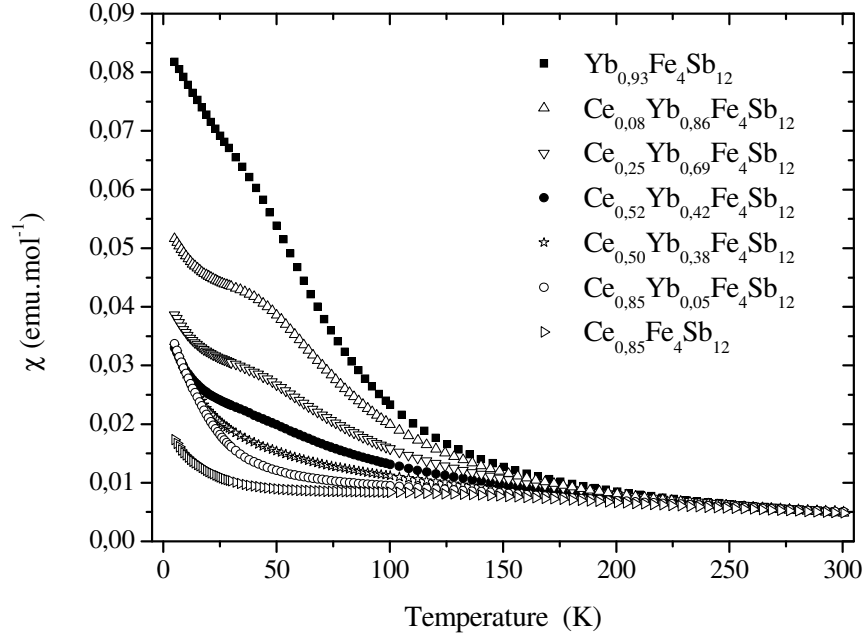


Figure 43 : Susceptibilité magnétique des échantillons de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de la température pour un champ appliqué de 5 teslas.

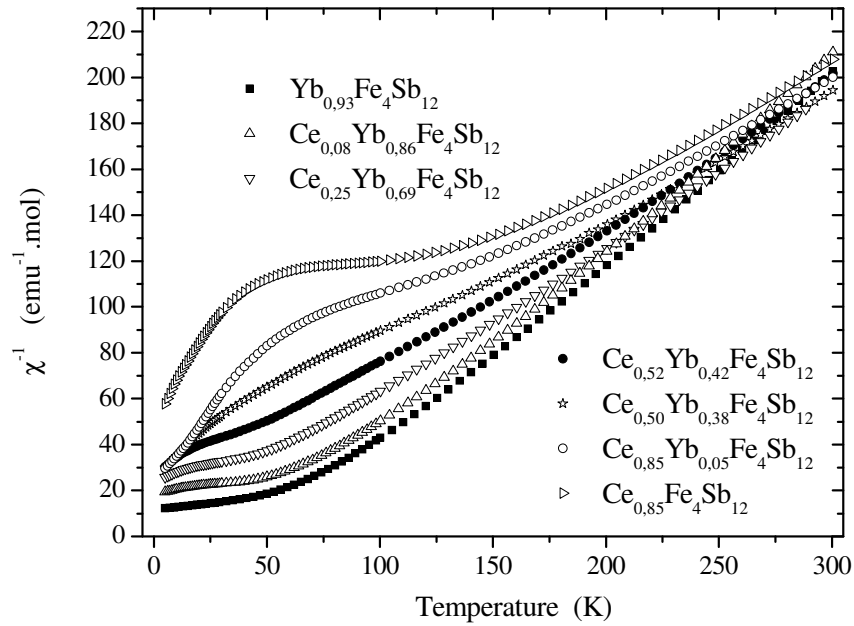


Figure 44 : Inverse de la susceptibilité magnétique des échantillons de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de la température pour un champ appliqué de 5 teslas.

Au premier abord, les courbes de susceptibilité en température  $\chi(T)$  peuvent être séparées en deux parties en fonction de la température. Au-dessus de 150K environ, les

courbes  $\chi^{-1}(\text{T})$  sont linéaires et les différentes  $\chi(\text{T})$  sont bien décrites par des lois de Curie-Weiss :

$$\chi(\text{T}) = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (\text{eq. IV-2})$$

où C est la constante de Curie, liée au moment paramagnétique effectif, et  $\theta_p$  est la température de Curie paramagnétique.

En dessous de 150K environ, les propriétés magnétiques ne peuvent plus être décrites par des lois de Curie-Weiss. De plus, dans cette gamme de température, les courbes d'aimantation  $M(\text{H})$  ne sont pas linéaires, même au-dessus de 1 tesla.

#### *IV-D-2-a) Comportement à basse température*

Les courbes  $\chi^{-1}(\text{T})$  des échantillons riches en cérium présentent une bosse très marquée aux alentours de 70K. Ravot et coll. <sup>(111)</sup> et Gajewski et coll. <sup>(109)</sup> ont montré que l'écart à la loi de Curie-Weiss dans cette gamme de température résulte de l'effet Kondo avec une température de Kondo voisine de 100K <sup>(109)</sup>. Cet effet se traduit par des corrélations entre électrons f. Si l'on définit  $T_K$  la température de Kondo (température de fluctuation de spin), celle-ci délimite deux domaines de température. Pour  $T \gg T_K$ , le spin du cérium est libre de fluctuer et son orientation est gouvernée par la température : la susceptibilité est alors décrite par la loi de Curie-Weiss. En revanche, pour  $T \ll T_K$ , le spin du cérium est bloqué dans un état globalement non magnétique correspondant à une compensation par les spins des électrons de conduction. Ceci a pour conséquence une diminution du moment magnétique lorsque la température diminue, et donc une bosse dans les courbes  $\chi^{-1}(\text{T})$  comme observé figure 44. Comme le montre la figure 44, cette bosse tend à disparaître avec la substitution du cérium par l'ytterbium.

Les échantillons riches en ytterbium présentent un comportement contraire avec une bosse dans les courbes de susceptibilité au voisinage de 50K (figure 43). Un comportement similaire a été observé pour un échantillon de composition  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  préparé au laboratoire (voir figure 45). L'origine de ce phénomène demeure inconnue.

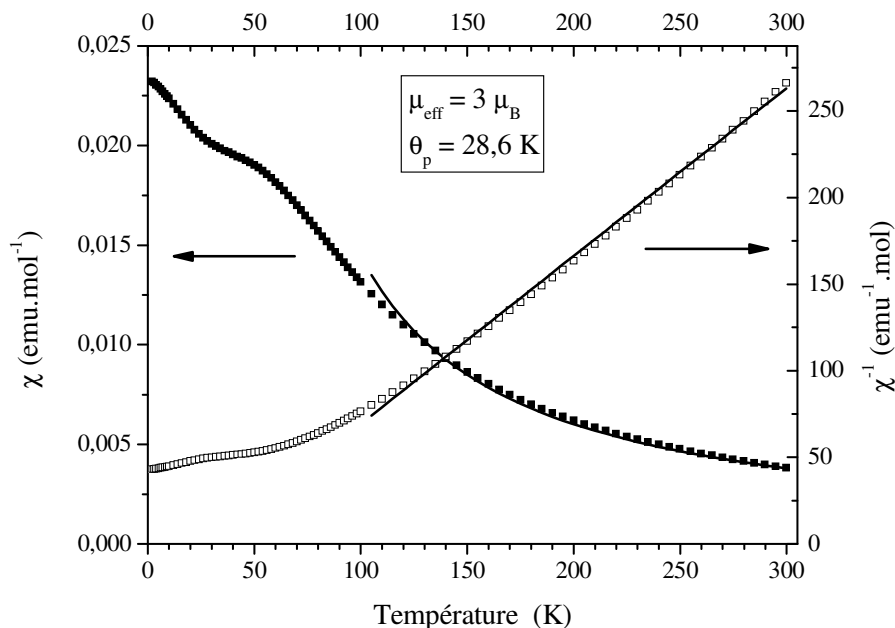


Figure 45 : Susceptibilité  $\chi(T)$  et inverse de la susceptibilité  $\chi^{-1}(T)$  de  $\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les courbes représentent une simulation par la loi de Curie-Weiss (voir § IV-D-2-c)

La figure 46 montre le produit  $\chi(T).T$  en fonction de la température pour tous les échantillons de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les courbes, enregistrées à 500 Oe, ont été normalisées à leurs valeurs à 30K pour faciliter l'observation.

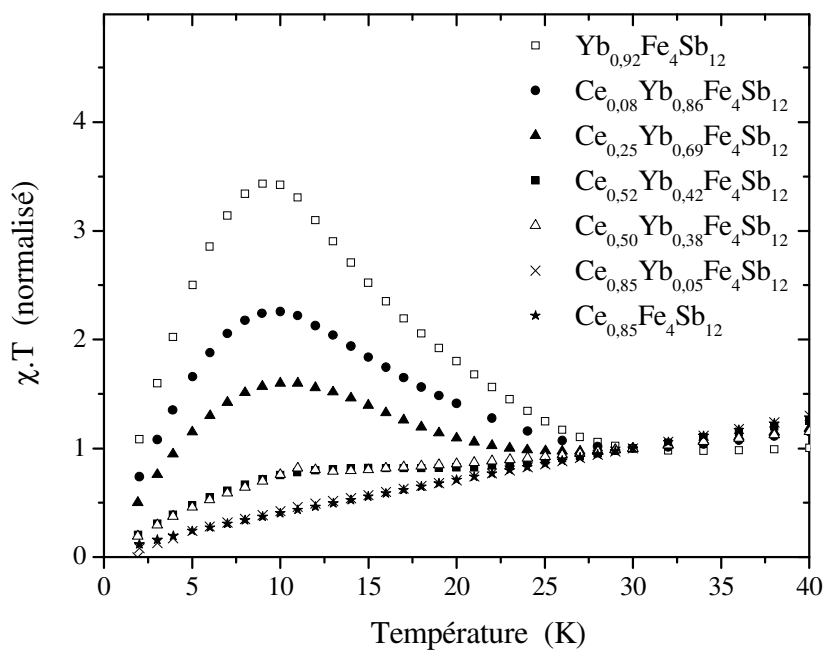


Figure 46 : Produit  $\chi(T).T$  (normalisé à sa valeur à 30K) en fonction de la température dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  pour un champ appliqué de 500 Oe.

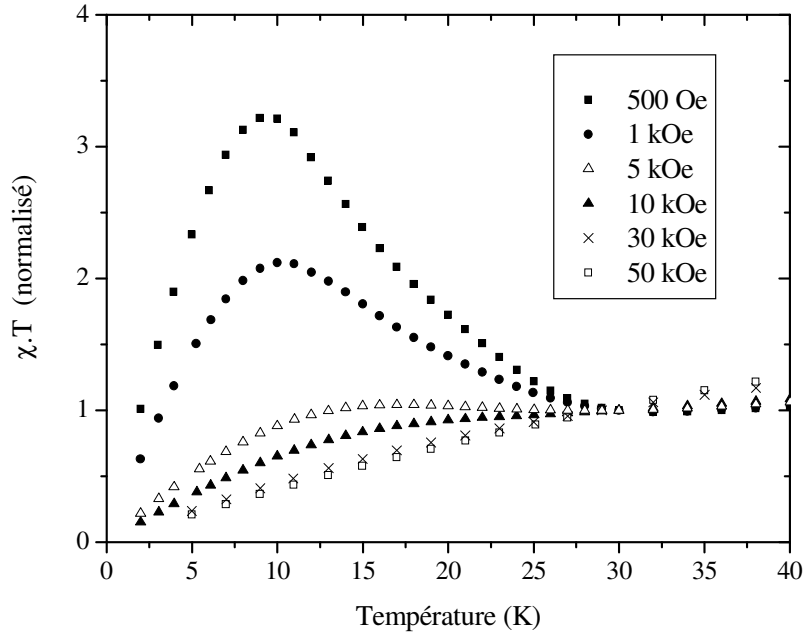


Figure 47 : Produit  $\chi(T).T$  (normalisé à sa valeur à 30K) en fonction de la température dans  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  pour des champs appliqués de 500 Oe à 50 kOe.

Un pic apparaît dans les échantillons riches en ytterbium au voisinage de 8K, dont l'amplitude décroît avec la substitution de l'ytterbium par le cérium et qui disparaît totalement dans  $\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Elle est également présente pour  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , mais absente pour un échantillon de composition  $\text{La}_{0.79}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Cette bosse dans les courbes  $\chi(T).T$  met vraisemblablement en évidence une transition magnétique (mais pas nécessairement un ordre à longue distance). De plus, le maximum des courbes  $\chi(T).T$  décroît et se déplace vers des plus hautes températures avec l'augmentation du champ magnétique utilisé pour la mesure (voir figure 47).

Une autre différence dans le comportement magnétique peut également être observée à basse température. La susceptibilité magnétique des échantillons de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est présentée figure 48 en fonction de la température pour un champ appliqué de 500 Oe. Une augmentation très brutale de la susceptibilité est présente au voisinage de 30K dans les échantillons riches en ytterbium, également observée à très faible champ (voir l'insert). Cette augmentation tend à disparaître avec la substitution en cérium. Au vu de ces mesures de susceptibilité, il serait raisonnable de penser qu'une transition ferromagnétique est présente dans  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , qui disparaîtrait avec la substitution de l'ytterbium par le cérium.

Cependant, une telle augmentation de la susceptibilité n'est pas présente lorsque la mesure est effectuée à 5 teslas (figure 43) et l'augmentation observée dans les courbes  $\chi(T)$ .T disparaît lorsque le champ appliqué dépasse 1 tesla. De plus, notre étude de diffraction de neutron dans  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (présentée § IV-B-3) montre l'absence d'ordre magnétique à 2K. Nous avons donc entrepris d'étudier plus précisément les propriétés magnétiques à basse température de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

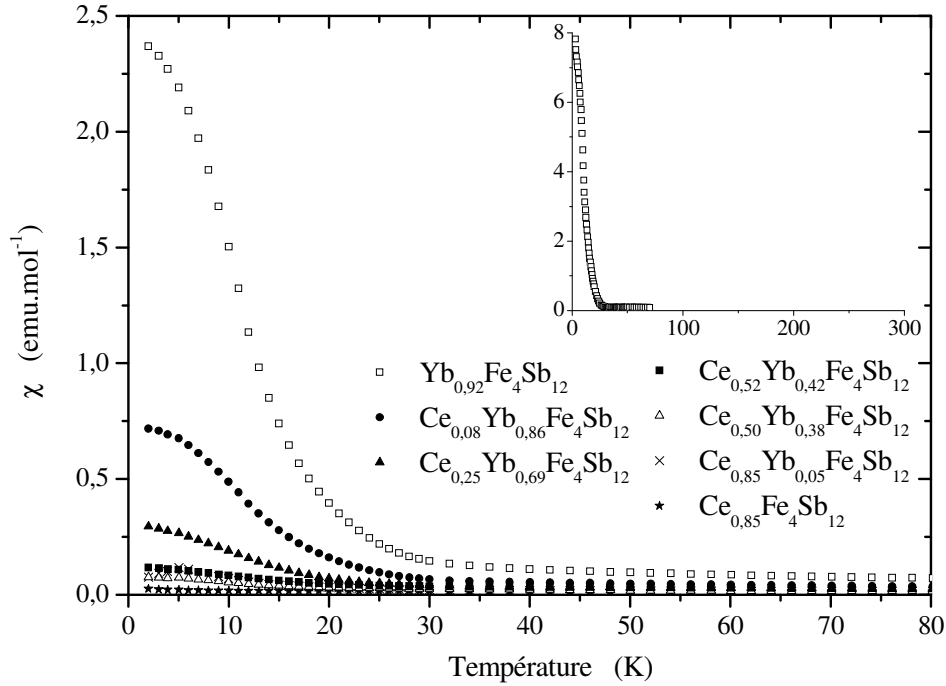


Figure 48 : Susceptibilité magnétique des échantillons de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de la température pour un champ appliqué de 500 Oe. L'insert montre la susceptibilité magnétique à 20 Oe pour un échantillon de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  refroidi sous 20 Oe.

#### IV-D-2-b) Propriétés magnétiques de $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ à basse température

La figure 49 montre les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative entre 100K et 2K pour  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Un maximum apparaît clairement au voisinage de 7K pour les deux échantillons dans les courbes de  $\chi'$  et  $\chi''$ . Ce maximum est absent pour des échantillons de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ou de  $\text{La}_{0,79}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  observés dans les mêmes conditions. Il n'est pas non plus présent pour un échantillon de  $\text{FeSb}_2$ , phase dont des traces ont été détectées dans nos échantillons par diffraction des rayons X, et il n'a pas été détecté dans



$\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{KFe}_4\text{Sb}_{12}$  par Leithe-Jasper et coll. <sup>(71)</sup>. Il semble donc s'agir d'un comportement intrinsèque aux skutterudites remplies pour lesquelles l'atome inséré dans la cage est divalent ou proche d'un état divalent. De plus,  $\text{Ba}^{2+}$  étant non magnétique, et au plus 20% des ions ytterbium étant dans un état trivalent magnétique, le phénomène observé est vraisemblablement dû au sous-système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  lorsque celui-ci est en présence d'un ion électropositif divalent.

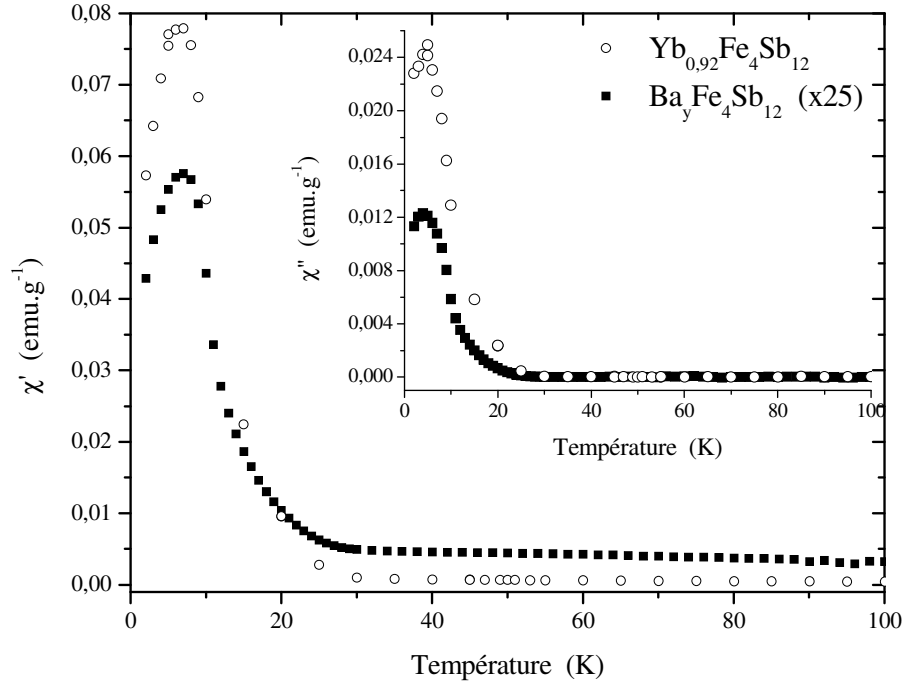


Figure 49 : Partie réelle  $\chi'$  de la susceptibilité alternative de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de la température. La partie imaginaire  $\chi''$  est représentée dans l'insert. Les mesures ont été effectuées à 107 Hz avec une amplitude d'excitation de 15 Oe.

Afin de mettre en évidence l'origine de la transition magnétique observée (notre étude de diffraction de neutrons montrant qu'il ne peut pas s'agir de l'apparition d'un ordre magnétique à longue distance), nous avons étudié l'influence de la fréquence du champ et l'effet de l'application d'un champ statique sur la susceptibilité alternative de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

La figure 50 montre l'évolution avec la température de la partie réelle  $\chi'$  de la susceptibilité alternative de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  enregistrée à plusieurs fréquences. L'amplitude du pic décroît de façon significative lorsque la fréquence augmente. La position du maximum se déplace simultanément vers les plus hautes températures. Cette évolution avec la fréquence de

la susceptibilité alternative est caractéristique d'une transition vers un état de verre de spin ou vers un état superparamagnétique avec une température de transition  $T_f$  égale à la position du maximum. L'insert montre l'évolution de la position du maximum  $T_f$  en fonction de la fréquence. Le déplacement de  $T_f$  est de l'ordre de  $\Delta T_f / [T_f \Delta \log(\omega)] \sim 0,006$ . Cette valeur est typique des composés métalliques ayant un comportement de verres de spin <sup>(112)</sup>, et est inférieure de deux ordres de grandeurs à celle attendue pour un composé superparamagnétique.

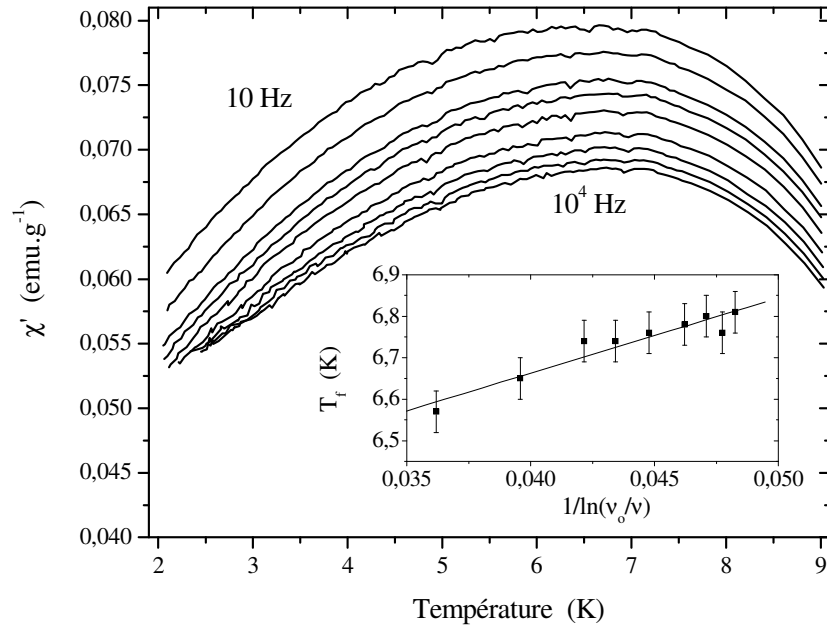


Figure 50 : Partie réelle  $\chi'$  de la susceptibilité alternative de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  enregistrée à plusieurs fréquences avec une amplitude d'excitation de 15 Oe. L'insert montre l'évolution de la température du maximum  $T_f$  en fonction de la fréquence. La droite est une simulation par la loi de Vogel-Fulcher.

Un affinement du déplacement de  $T_f$  en fonction de la fréquence a été effectué en utilisant une loi d'Arrhenius :

$$v = v_0 \exp[-E_a/T_f]$$

avec  $v_0$  une fréquence caractéristique et  $E_a$  une énergie d'activation. Cette simulation conduit à des valeurs déraisonnables  $v_0 = 2 \cdot 10^{84}$  et  $E_a = 1260\text{K}$ . Ce résultat déraisonnable, dû à la très faible variation de  $T_f$  avec la fréquence, permet d'éliminer sans ambiguïté la possibilité d'un état superparamagnétique pour lequel la loi d'Arrhenius devrait être valide. La transition observée est donc clairement de type verre de spin. La variation thermique de  $T_f$  a alors été simulée en utilisant la loi de Vogel-Fulcher  $v = v_0 \exp[-E_a/(T_f - T_0)]$  caractéristique des verres

de spin. Nos résultats expérimentaux sont bien reproduits en utilisant  $\nu_0 = 1.10^{13}$  Hz,  $T_0 = 5,9$  K et  $E_a = 20$  K. Ces grandeurs sont en bon accord avec celles de la littérature pour des composés métalliques avec un comportement de verre de spin.

La figure 51 montre l'évolution avec la température de la partie réelle  $\chi'$  de la susceptibilité alternative de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  enregistrée à plusieurs champs statiques. Le pic s'élargit fortement avec l'application d'un champ statique, et l'application d'un champ de 100 Oe suffit pratiquement à le faire disparaître. De plus,  $T_f$  se déplace vers les basses températures lorsque le champ augmente (voir insert). Ce résultat est en accord avec les mesures de la figure 47 présentées au paragraphe IV-D-2-a qui montrent que le pic observé au voisinage de 8K dans les courbes  $\chi(T).T$  de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  décroît fortement lorsque le champ utilisé pour la mesure augmente.

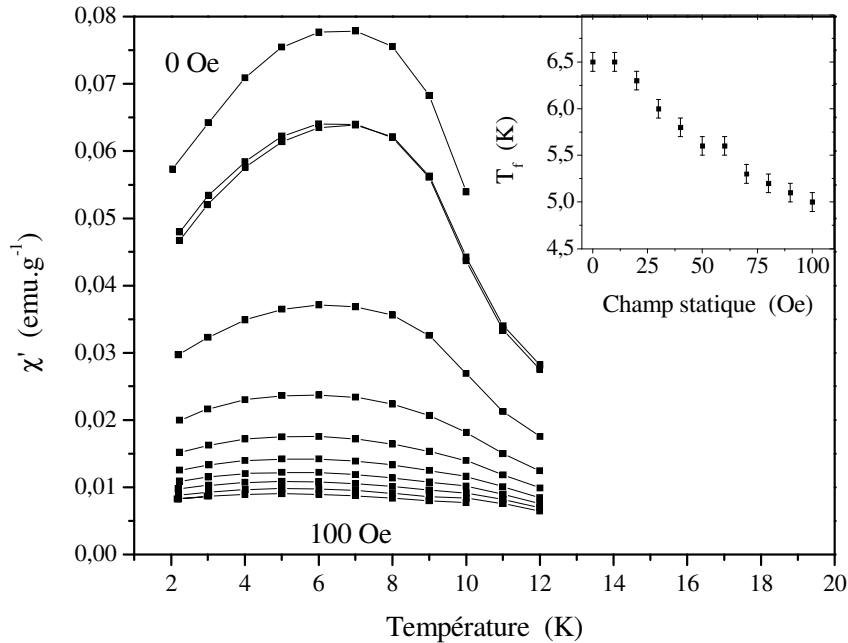


Figure 51 : Partie réelle  $\chi'$  de la susceptibilité alternative de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  enregistrée à plusieurs champs statiques avec une amplitude d'excitation de 15 Oe et une fréquence de 107 Hz. L'insert montre l'évolution de la température du maximum  $T_f$  en fonction du champ statique appliqué.

La figure 52 montre la partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité alternative de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  enregistrée à plusieurs fréquences (gauche, champ statique nul) et à plusieurs champs statiques (droite,  $\nu = 107$  Hz). Les déplacements de la température du maximum sont

plus importants que ceux observés pour la partie réelle  $\chi'$ . L'amplitude du pic décroît très fortement avec l'application d'un champ statique.

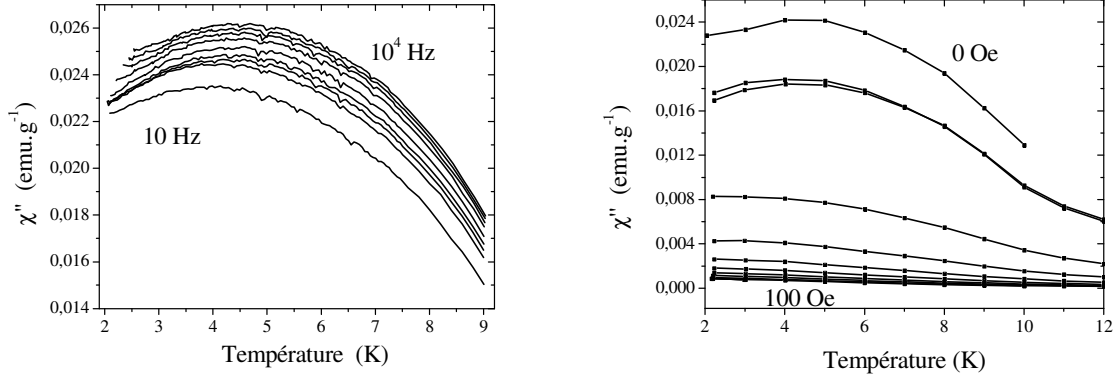


Figure 52 : Partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité alternative de  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  enregistrée à plusieurs fréquence (gauche) et à plusieurs champs statiques (droite) (voir texte).

Ainsi, au vu des mesures de susceptibilité ac, il semble que  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  aient des comportements de type verre de spin avec  $T_f \sim 6,5\text{K}$ . Un autre argument confortant cette analyse est fourni par les mesures de chaleur spécifique effectuées par Bauer et coll. de 2K à 60K dans  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(113)</sup> et par Viennois de 2K à 20K dans  $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(114)</sup>. Dans le second cas, une simulation de la contribution des phonons à la chaleur spécifique permet d'estimer la température de Debye du matériau  $\theta_D \sim 249\text{K}$ , proche de la valeur de 260K obtenue par notre étude de diffraction de neutrons (voir § IV-E-3-a). En revanche dans le cas de  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , cette simulation conduit à  $\theta_D \sim 190\text{K}$ , sensiblement inférieure à la valeur de 245K obtenue par notre étude de diffraction de neutrons. Il semble donc qu'un excès d'entropie (dont la non prise en compte conduit à sous-estimer  $\theta_D$ ) est présent dans le cas de  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  contrairement à  $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Cet excès pourrait correspondre au ralentissement des fluctuations de spin à l'approche de  $T_f$ . En effet, dans un composé de type verre de spin, la plus grande partie de l'entropie magnétique est relâchée à  $T \gg T_f$  et la contribution magnétique  $C_m(T)$  à la chaleur spécifique se caractérise par la présence d'un pic large <sup>(112, 115)</sup>.

En revanche, les courbes de susceptibilité magnétique à bas champ de  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  refroidi en champ nul (ZFC) et sous champ (FC), présentée figure 53, ne permettent pas de conclure de manière irréfutable (les courbes sont similaires dans le cas de  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ). Hormis la bosse au voisinage de  $T_f$ , leur allure est en effet sensiblement différente de celle

attendue pour un composé verre de spin <sup>(112)</sup>. Principalement, la séparation des deux courbes n'a pas lieu à la température  $T_f$  mais à une température nettement supérieure  $T \sim 25\text{K}$  et leur allure s'apparente en partie à celle attendue pour un système superparamagnétique. Par ailleurs, cette température de séparation est très proche de celle de l'augmentation brutale de susceptibilité (voir figure 48) qui quant à elle constituerait plutôt un indice d'une transition ferromagnétique.

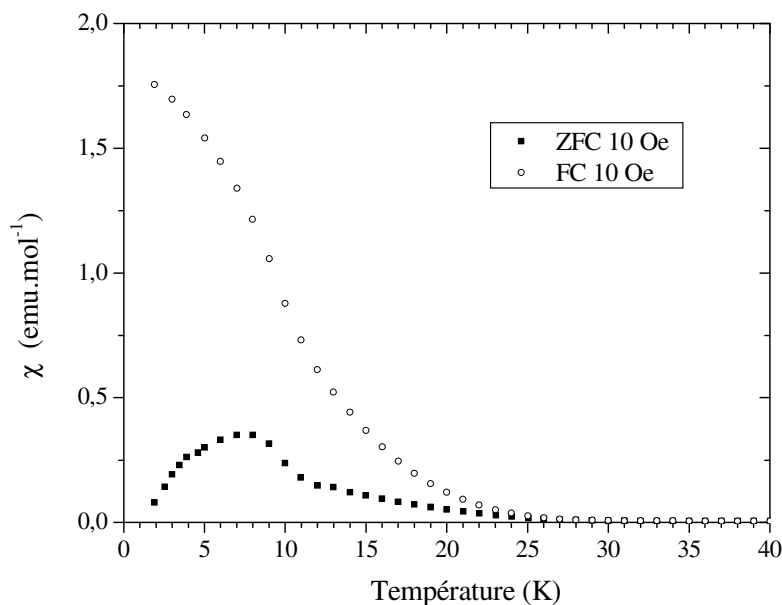


Figure 53 : Susceptibilité magnétique à bas champ de  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  refroidi en champ nul (ZFC) et sous champ (FC),  $H = 10 \text{ Oe}$ .

A ce stade de l'étude, deux hypothèses sont donc possibles :

- $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  sont des composés de type « verres de spin réentrants » (le sous-système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  étant à l'origine du magnétisme), qui s'ordonnent ferromagnétiquement à  $T_c \sim 25\text{K}$  puis transitent vers un état verre de spin à  $T_f = 6,5\text{K}$ .
- $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  sont des composés de type « verres de spin » et le comportement des courbes FC-ZFC s'explique par la présence en sus d'une phase parasite superparamagnétique.

Des observations complémentaires sont donc nécessaires pour comprendre la nature du magnétisme de  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à basse température.

IV-D-2-c) Comportement paramagnétique de  $\text{R}_3\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  au-dessus de 150K

Au-dessus de 150K environ, les échantillons étudiés sont paramagnétiques et leur comportement est bien décrit par une loi de Curie-Weiss. Il est donc possible de déterminer pour toutes les compositions un moment paramagnétique effectif  $\mu_{\text{eff}}$  et une température de Curie paramagnétique  $\theta_p$ . D'après la loi de Curie-Weiss,  $\chi^{-1}(\text{T})$  peut s'écrire :

$$\chi^{-1} = (\text{T} - \theta_p)/\text{C} \quad (\text{eq. IV-3})$$

Or le moment paramagnétique effectif par formule unité est directement fonction de la constante de Curie C au travers de la relation :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3\text{Ck}_B}{\text{N}_a\mu_B^2}} \quad (\text{eq. IV-4})$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\text{N}_a$  le nombre d'Avogadro et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr.  $\mu_{\text{eff}}$  et  $\theta_p$  sont donc obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire de  $\chi^{-1}(\text{T})$ .

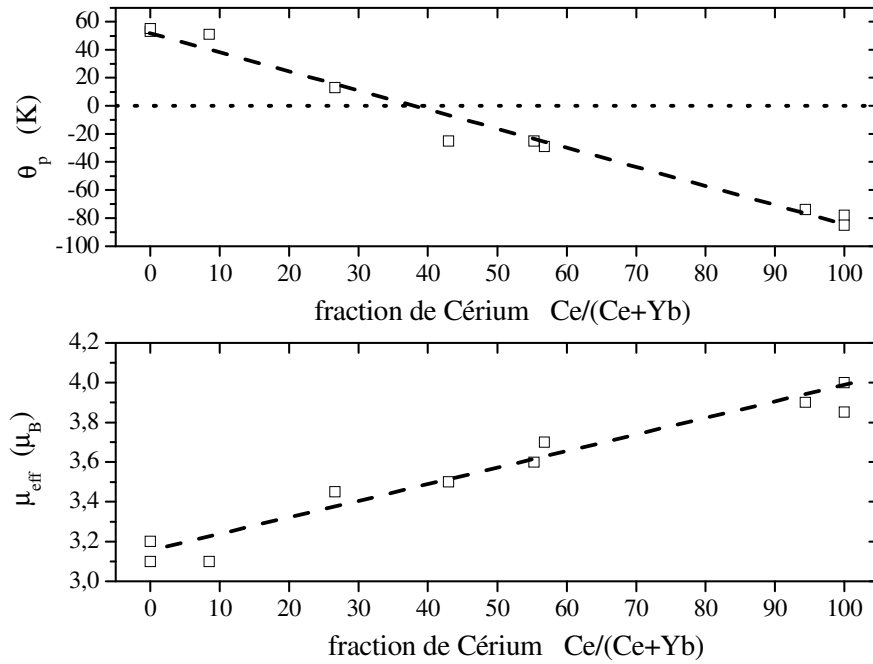


Figure 54 : Evolution avec la substitution de la température de Curie paramagnétique (haut) et du moment paramagnétique effectif (bas) dans  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les lignes sont des régressions linéaires.

La figure 54 montre l'évolution de la température de Curie paramagnétique et du moment paramagnétique effectif avec la composition dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .  $\theta_p$  diminue linéairement avec la fraction de cérium depuis +50K pour  $\text{Yb}_{0.9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  jusqu'à -90K

pour  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Le système passe donc d'un régime d'interactions dominantes ferromagnétiques pour  $\text{Yb}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  avec Yb presque divalent à un régime d'interactions antiferromagnétiques pour  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  avec Ce trivalent, ce qui est en accord avec les observations à plus basse température (voir paragraphes précédents). La même tendance est observée pour des composés de formule  $\text{A}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  avec A un ion électropositif non magnétique.  $\theta_p$  augmente lorsque la valence de A diminue, depuis  $\theta_p = -70\text{K}$  dans  $\text{La}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (figures 55) avec le lanthane trivalent, jusqu'à  $\theta_p = 29\text{K}$  dans  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (figures 45) avec le baryum divalent et  $\theta_p = 85\text{K}$  dans  $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{KFe}_4\text{Sb}_{12}$  avec le sodium et le potassium monovalents <sup>(71)</sup>. Un ordre ferromagnétique apparaît par ailleurs dans ces composés à  $T_c = 85\text{K}$  <sup>(71)</sup>. Des calculs montrent que les deux bandes qui coupent le niveau de Fermi dans  $\text{La}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  sont dominées par des états 3d du fer hybridés avec des états 5p de l'antimoine <sup>(116)</sup>. Ces états du système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  sont responsables du magnétisme, de type itinérant, dans les composés  $\text{A}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (A = Na, K, Ba, La). La valence de l'ion électropositif A, et donc la densité électronique, est donc un paramètre important qui contrôle le caractère de l'interaction magnétique entre les sous-systèmes  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  dans  $\text{A}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Evidemment, cette dernière remarque s'applique également aux composés de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  avec le cérium magnétique et l'ytterbium faiblement magnétique.

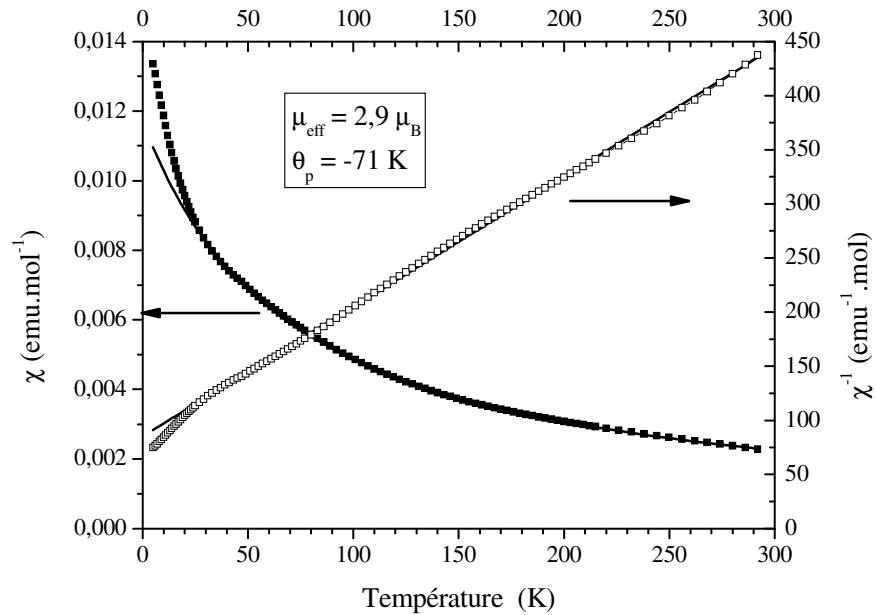


Figure 55 : Susceptibilité  $\chi(T)$  et inverse de la susceptibilité  $\chi^{-1}(T)$  de  $\text{La}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les courbes représentent un affinement par la loi de Curie-Weiss.

Dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\mu_{\text{eff}}$  augmente linéairement avec la fraction de cérium depuis  $3,2 \mu_B$  par unité formulaire pour  $\text{Yb}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  jusqu'à  $4 \mu_B$  pour  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . L'augmentation de  $\mu_{\text{eff}}$  avec la fraction de cérium est liée à l'augmentation concomitante de la fraction de terre-rare magnétique dans l'échantillon (la fraction d'ytterbium dans un état trivalent (magnétique) est faible dans  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  alors que Ce est trivalent (magnétique) dans  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ ). Pour les compositions extrêmes, nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Chen et coll. <sup>(85)</sup> ( $4,1 \mu_B$ ) et Gajewski et coll. <sup>(109)</sup> ( $3,8 \mu_B$ ) pour  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  et avec ceux obtenus par Dilley et coll. <sup>(86)</sup> ( $3,1 \mu_B$ ) et Maple et coll. <sup>(117)</sup> ( $3,1 \mu_B$ ) dans  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ . Cependant, les valeurs obtenues pour les moments paramagnétiques effectifs sont assez éloignées de celles attendues pour des ions terres-rares libres ( $2,54 \mu_B$  pour  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\sim 1 \mu_B$  pour 20% d'ytterbium trivalent). Comme c'est le cas dans  $\text{A}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , le sous-système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  contribue au moment magnétique.

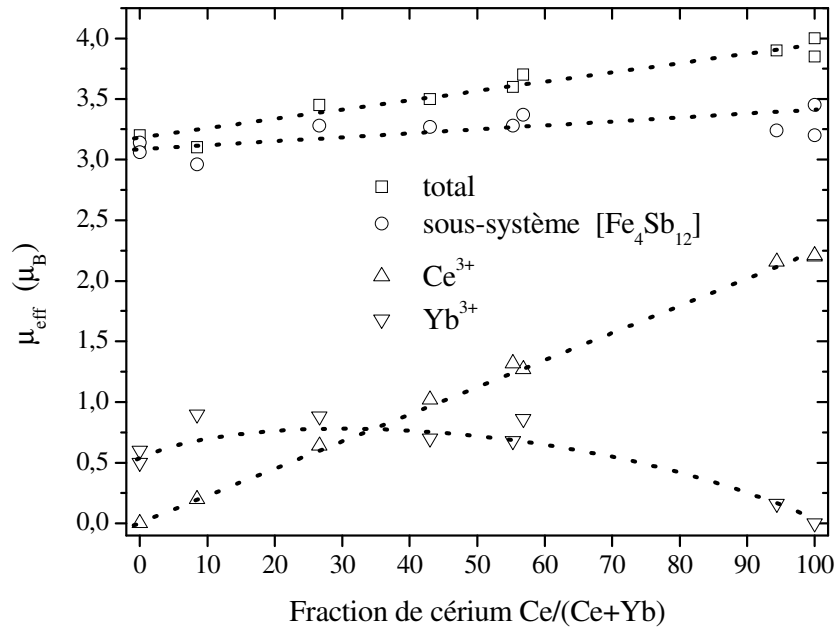


Figure 56 : Moment paramagnétique effectif total et décomposition suivant les différents sous-systèmes. Les lignes en pointillés sont des guides pour l'observation.

Nous avons donc décomposé le moment effectif en une contribution de  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$ , une contribution du cérium et une contribution de l'ytterbium, en supposant pour les terres-rares leurs valeurs d'ions libres et en prenant en compte l'état de valence de l'ytterbium et les fractions de terres-rares, selon la relation :

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_{\text{poly}}^2 + (n_{\text{Ce}} \cdot 2,54)^2 + (n_{\text{Yb}} \cdot v_{\text{Yb}} \cdot 4,53)^2 \quad (\text{eq. IV-5})$$



avec  $n_{\text{Ce}}$  ( $n_{\text{Yb}}$ ) la fraction de cérium (ytterbium) et  $2+v_{\text{Yb}}$  la valence de l'ytterbium. Les résultats de cette décomposition sont présentés figure 56. L'ensemble des résultats expérimentaux est résumé dans le tableau 16.

Echantillons	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B) \pm 0,1$	$\theta_p \text{ (K)} \pm 10$	$\mu_{\text{Ce}^{3+}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{Yb}^{3+}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}} (\mu_B) \pm 0,1$
$\text{Ce}_{0,87}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	4,0	-85	2,2	0	3,45
$\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,85	-77	2,2	0	3,2
$\text{Ce}_{0,85}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,9	-74	2,2	0,15	3,25
$\text{Ce}_{0,50}\text{Yb}_{0,38}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,7	-29	1,3	0,85	3,4
$\text{Ce}_{0,52}\text{Yb}_{0,42}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,6	-25	1,3	0,7	3,3
$\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,5	-25	1	0,7	3,3
$\text{Ce}_{0,25}\text{Yb}_{0,69}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,45	+13	0,65	0,9	3,3
$\text{Ce}_{0,08}\text{Yb}_{0,86}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,1	+51	0,2	0,9	3,0
$\text{Yb}_{0,93}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,2	+53	0	0,6	3,15
$\text{Yb}_{0,93}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,1	+55	0	0,5	3,0
$\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,0	+29	-	-	3,0
$\text{La}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	2,9	-71	-	-	2,9

Tableau 16 : Température de Curie paramagnétique, moment paramagnétique effectif de  $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\text{R}=\text{Ce}+\text{Yb}, \text{Ba}, \text{La}$ ) et contributions de  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ .

La contribution du cérium est directement proportionnelle à sa fraction. La contribution de l'ytterbium est quant à elle quasiment constante et assez faible : la diminution de la fraction d'ytterbium est à peu près compensée par l'augmentation de sa valence. De plus, elle est faible comparée à celle de  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  ce qui contredit des conclusions de la littérature, pour lesquelles seul l'ytterbium contribue au magnétisme <sup>(86)</sup> ou sa contribution est majoritaire <sup>(76)</sup>. La contribution de  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  est presque constante et voisine de  $3,1 \mu_B$ , proche des valeurs de  $3 \mu_B$  et  $2,9 \mu_B$  mesurées respectivement dans des échantillons de  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{La}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (voir respectivement figures 45 et 55). Rappelons que le baryum et le lanthane étant non-magnétiques, seul le sous-système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  contribue au paramagnétisme dans ces composés. Par ailleurs, cette valeur est en accord avec les résultats de Leithe-Jasper et coll. pour  $\text{KFe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(71)</sup> ( $3,2 - 3,6 \mu_B$ ). Ce résultat confirme l'échec du modèle ionique, présenté au paragraphe II-B-3, pour décrire les propriétés magnétiques des skutterudites remplies. Ce modèle prédisait un moment paramagnétique effectif de  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  égal à  $1,7\mu_B$  pour  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  et égal à  $2,3\mu_B$  pour  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  (en supposant l'ytterbium divalent). Ainsi, il est nécessaire de prendre en compte le caractère délocalisé des électrons portés par  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$ , tel qu'il a été démontré par des calculs de structure de bande <sup>(116)</sup>. En

revanche, la très faible variation de la contribution du sous-système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  au moment magnétique avec la substitution peut sembler étrange étant donné que l'ytterbium est quasiment divalent dans  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  tandis que le cérium est trivalent dans  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ . Il semble en effet que la substitution doit induire une variation de la concentration de porteurs de charge, et par là de la contribution de  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  au magnétisme. Cela signifie vraisemblablement que la substitution (et donc la concentration en porteurs de charge) n'a que peu d'influence sur l'élément de la structure électronique régissant l'amplitude du moment magnétique.

#### IV-D-3) Propriétés magnétiques de la série $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$

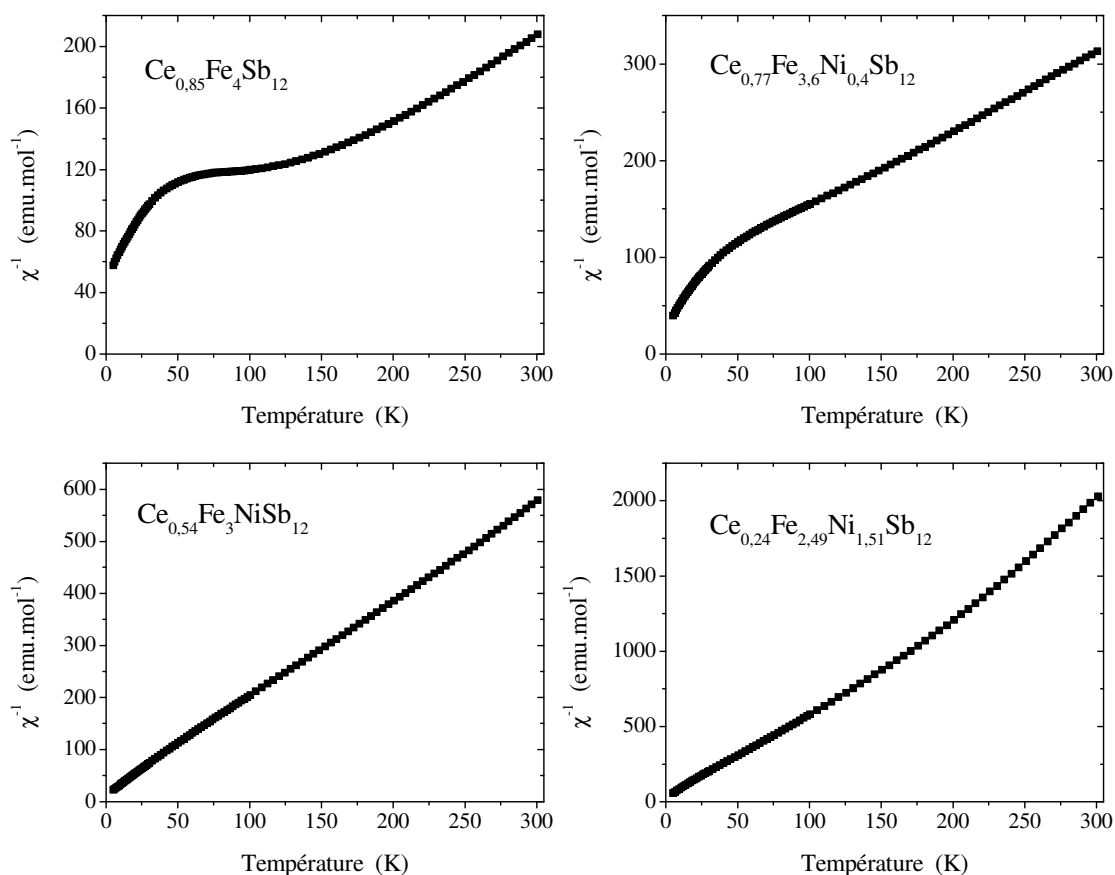


Figure 57 : Courbes  $1/\chi(T)$  enregistrées à 5 teslas dans la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ .

Afin de mieux vérifier si la contribution du sous-système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  est constante lorsqu'il est directement affecté par une substitution, nous avons étudié le comportement paramagnétique de la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  en utilisant la technique présentée ci-avant. Les autres propriétés de cette série seront décrites en détail au chapitre V. Les courbes  $1/\chi(T)$  enregistrées à 5 teslas sont présentées sur la figure 57. Comme pour la série  $\text{Ce}_y\text{Yb}_{1-y}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et conformément aux résultats de Chapon et coll. <sup>(83)</sup>, la bosse observée au voisinage de 70K s'amenuise et finit par disparaître lorsque la fraction de cérium diminue. Cette évolution correspond à une disparition de la cohérence des électrons 4f du cérium lorsque sa concentration diminue.

Le moment paramagnétique total obtenu en appliquant la loi de Curie-Weiss entre 150K et 300K a été séparé en deux contributions correspondant aux sous-systèmes  $\text{Ce}^{3+}$  et  $[\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}]$ . Ces deux contributions et le moment total sont présentés sur la figure 58 en fonction de la fraction de fer. Dans cette série, la contribution du sous-système  $[\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}]$  décroît linéairement lorsque la fraction de fer diminue. De plus, une extrapolation de la régression linéaire présentée figure 58 conduit à  $\mu_{\text{eff}} \sim 0$  pour une fraction de fer proche de  $x=2$ . Le système semble donc évoluer linéairement de paramagnétique dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à diamagnétique dans  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Sb}_{12}$ . Les résultats expérimentaux obtenus pour la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  sont résumés dans le tableau 17. Ce comportement est en désaccord avec le résultat de Girard et coll. pour la même série <sup>(118)</sup>. En effet, ces auteurs ont montré que pour des fractions de fer inférieures à  $x=3$ , le moment paramagnétique total est égal à la contribution du cérium, ou autrement dit la contribution du sous-système  $[\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}]$  est nulle. Cependant, leurs mesures ont été effectuées avec un champ externe de 0,2 tesla, et la susceptibilité magnétique était dépendante du champ appliqué. En conséquence, nous pensons que le comportement qu'ils ont observé a pour origine la présence de très faibles concentrations d'impuretés ferromagnétiques dans leurs échantillons et n'est pas intrinsèque.

Tous ces résultats sur les séries  $\text{A}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Ce}_y\text{Yb}_{1-y}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  sont cohérents avec un modèle dans lequel la terre-rare est faiblement liée à un réseau covalent. Le baryum, le lanthane et l'ytterbium jouent le rôle d'un simple réservoir d'électrons, alors que les substitutions sur le site du métal de transition ont une influence beaucoup plus importante sur la structure électronique.

composition	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B) \pm 0,1$	$\theta_p \text{ (K)} \pm 10$	$\mu_{\text{Ce}^{3+}} (\mu_B)$	$\mu_{[\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}]} (\mu_B) \pm 0,1$
$\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	3,85	-77	2,2	3,2
$\text{Ce}_{0,87}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	4,0	-85	2,2	3,35
$\text{Ce}_{0,77}\text{Fe}_{3,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Sb}_{12}$	3,1	-83	1,95	2,4
$\text{Ce}_{0,54}\text{Fe}_3\text{NiSb}_{12}$	2,1	-8.5	1,4	1,6
$\text{Ce}_{0,24}\text{Fe}_{2,49}\text{Ni}_{1,51}\text{Sb}_{12}$	1,1	+25	0,6	0,9

Tableau 17 : Température de Curie paramagnétique, moment paramagnétique effectif de  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  et contributions de  $[\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}]$  et  $\text{Ce}^{3+}$ .

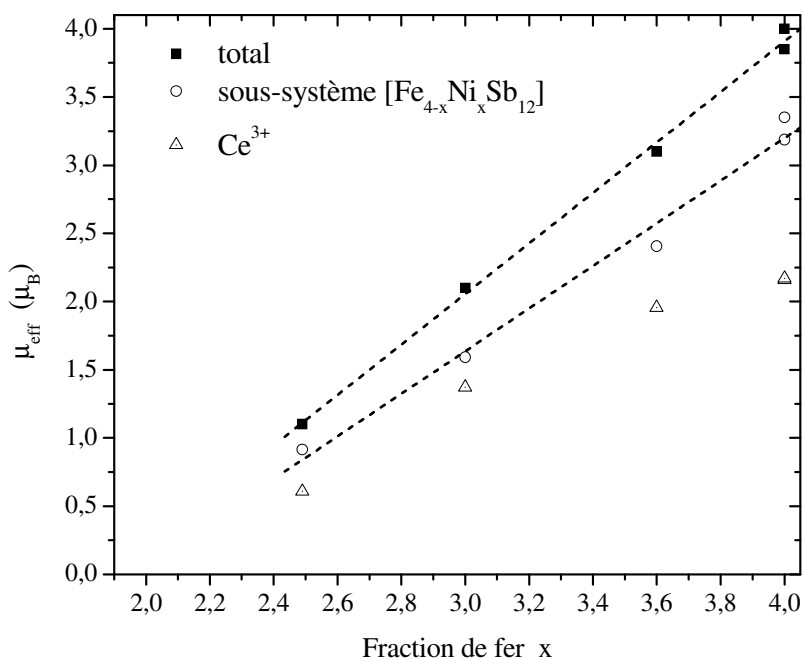


Figure 58 : Moment paramagnétique effectif total  $\mu_{\text{eff}}$  et contribution des sous-systèmes  $[\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}]$  et  $\text{Ce}^{3+}$  dans la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ . Les droites en pointillés sont des régressions linéaires.

#### IV-E) Propriétés de transport électrique et thermique dans $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$

##### IV-E-1) Pouvoir thermoélectrique de 4K à 520K

Le comportement du pouvoir thermoélectrique des échantillons de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  peut être scindé en deux régimes différents suivant la gamme de température. Au-dessus de 120K environ, sa variation thermique est monotone et conforme aux allures attendues pour des semi-conducteurs fortement dopés. En revanche, la partie basse

température (<120K environ) se caractérise par la présence de points d'inflexions et d'extrema.

La figure 59 présente la variation thermique du pouvoir thermoélectrique dans la gamme 100K-300K. Pour tous les échantillons mesurés, la variation thermique du pouvoir thermoélectrique est similaire ; celui-ci croît linéairement avec la température. Le remplissage de la cage par deux terres-rares de valences différentes de manière aléatoire n'induit pas de comportement particulier.

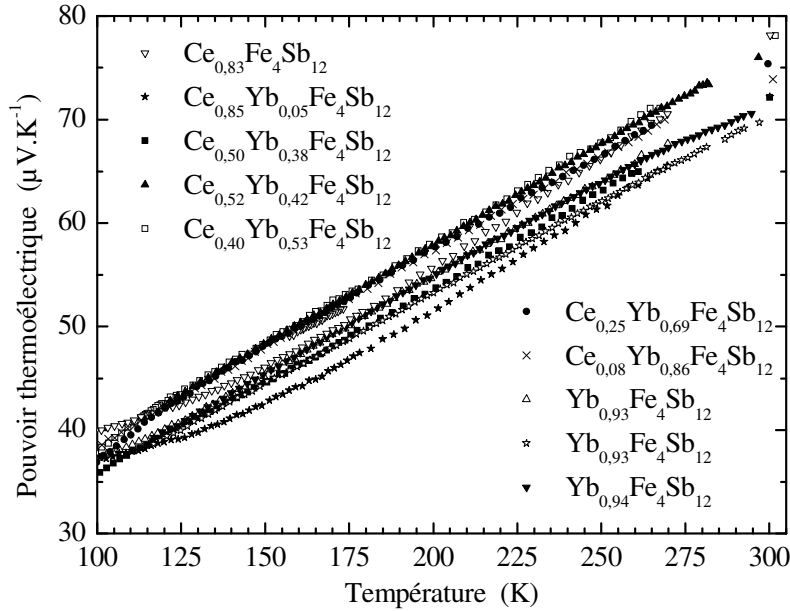


Figure 59 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  de 100K à la température ambiante.

Comme le montre clairement la figure 60, les valeurs à l'ambiante du pouvoir thermoélectrique sont du même ordre de grandeur quel que soit le taux de substitution. Les pouvoirs thermoélectriques observés pour les échantillons doublement remplis sont compris entre ceux des composés extrêmes  $\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\sim 78 \mu\text{V.K}^{-1}$ ) et  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\sim 70 \mu\text{V.K}^{-1}$ ), qui sont eux-même conformes aux données de la littérature <sup>(73, 88, 90)</sup>. Le double remplissage n'occasionne donc ni dégradation, ni amélioration du pouvoir thermoélectrique. Ce résultat laisse suggérer que le comportement du pouvoir thermoélectrique au voisinage de la température ambiante est principalement gouverné par la concentration de porteurs de charge, tous les échantillons de la série étant assez éloignés de l'état semi-conducteur (un comptage électronique simple permet d'estimer la concentration de porteurs de charge à 1,45 trous par formule unité dans  $\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et à 1,95 trous par formule unité dans  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ). Le fait

que l'évolution du pouvoir thermoélectrique avec le taux de substitution ne soit pas monotone s'explique probablement par de faibles écarts à la stœchiométrie du sous-système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$ .

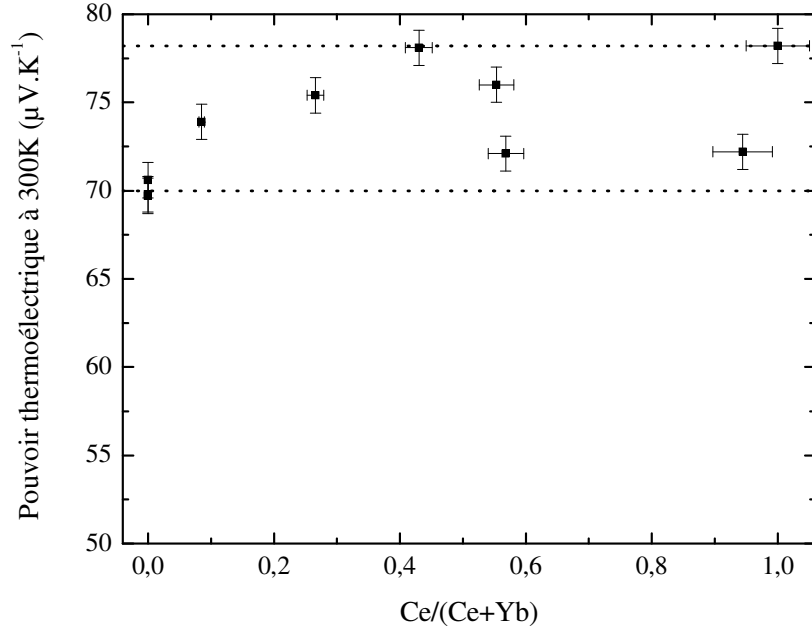


Figure 60 : Evolution de la valeur à température ambiante du pouvoir thermoélectrique avec la composition en terres-rares dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

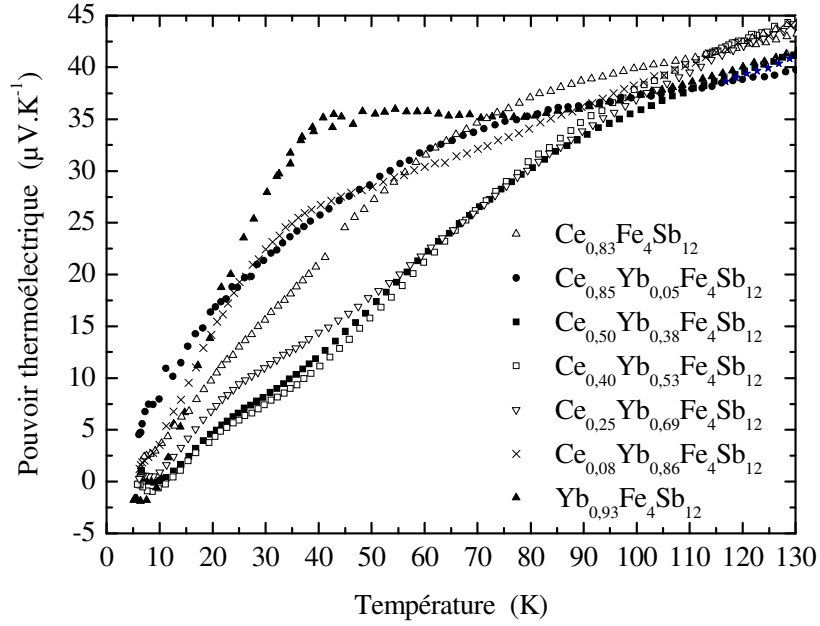


Figure 61 : Pouvoir thermoélectrique de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à basse température.

Les différences de comportement du pouvoir thermoélectrique dans la série sont nettement plus marquées en dessous de 100K (figure 61). Le pouvoir thermoélectrique de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  se caractérise par la présence d'une bosse large au voisinage de 90K. Elle correspond au maximum observé dans les courbes  $1/\chi(T)$  pour les échantillons riches en cérium. Cette bosse peut vraisemblablement être décrite comme un pic de cohérence due à l'effet Kondo. Elle disparaît lorsque la fraction de cérium diminue. Dans les composés riches en ytterbium, une bosse apparaît au voisinage de 45K, ce qui correspond cette fois encore à la température de l'accident observé dans les courbes de susceptibilités  $\chi(T)$ . Rappelons que comme cet accident est également présent dans  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , le comportement observé ne peut pas avoir pour origine l'effet Kondo de l'ytterbium, mais correspond à une contribution magnétique du sous-système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$ .

Le pouvoir thermoélectrique des échantillons compactés à 600°C est présenté figure 62 en fonction de la température jusqu'à 520K. Les valeurs mesurées entre 300K et 520K sont probablement sous-évaluées (les mesures ont été effectuées sur un appareil *en cours de développement* au Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée de l'Université Montpellier II). Il est intéressant de souligner que le pouvoir thermoélectrique continue à croître jusqu'à la limite de nos mesures (520 K). A haute température, le pouvoir thermoélectrique de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  croît moins rapidement que ceux de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

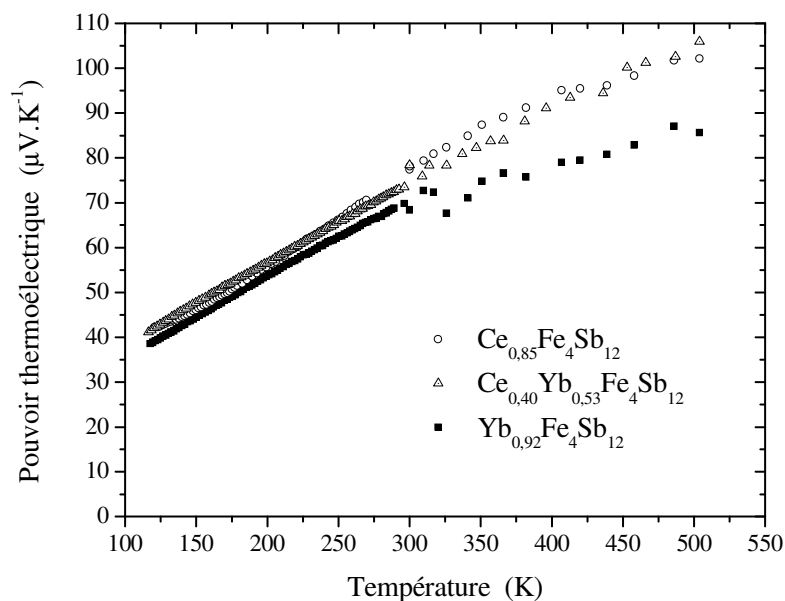
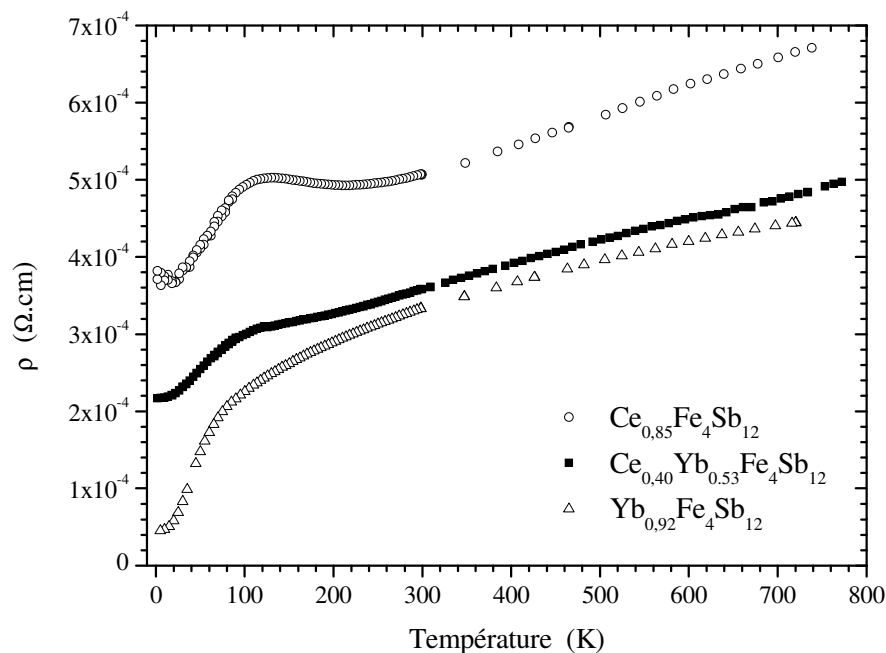


Figure 62 : Pouvoir thermoélectrique des échantillons compactés à 600°C en fonction de la température.

## IV-E-2) Effet Hall et résistivité électrique de 4K à 800K

Les mesures de résistivité électrique ont été effectuées sur les échantillons compactés à  $600^\circ\text{C}$ . Les valeurs obtenues à température ambiante sont données dans le tableau 18 à la fin du paragraphe. La figure 63 montre la résistivité électrique dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  de 2K à 800K. Les valeurs mesurées à haute température pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  sont légèrement plus faibles que celles de la littérature <sup>(88, 109)</sup>. Cette différence s'explique probablement par une meilleure densification de nos échantillons. La résistivité électrique à haute température de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est supérieure d'un facteur deux environ à celle de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Ceci s'explique par la différence d'état de valence du cérium et de l'ytterbium. En effet, le cérium est trivalent dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  alors que l'ytterbium est presque divalent dans  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . La compensation des trous par les électrons de la terre-rare est donc moins importante dans ce second composé si bien qu'il est plus éloigné de l'état semi-conducteur. Ce modèle simple est confirmé par les mesures d'effet Hall présentées au paragraphe suivant. Le résultat obtenu est également en accord avec les mesures de pouvoir thermoélectrique qui montrent que  $S$  est plus élevé dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  que dans  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

Figure 63 : Résistivité électrique dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .



La résistivité à haute température du composé mixte  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est comprise entre celles de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  conformément à ce que laissait supposer un décompte des électrons. Ce décompte est confirmé par les mesures d'effet Hall présentées dans la suite. Enfin, il est intéressant de souligner que la variation thermique de la résistivité dans les trois composés n'est pas linéaire même à haute température et suit une loi de puissance en  $T^{3/4}$  pour  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et en  $T^{1/3}$  pour  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

La figure 64 montre l'évolution avec la température de la résistivité électrique, normalisée à la valeur à température ambiante. La résistivité électrique de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  présente une bosse très large avec un maximum au voisinage de 125K. Ce maximum, proche de celui observé pour le pouvoir thermoélectrique, a été décrit comme étant une conséquence de l'effet Kondo <sup>(119)</sup>. Une remontée est également observée à basse température (de 20K à 5K), en accord avec les résultats de Viennois <sup>(114)</sup>. L'origine de cette remontée, dont la présence semble dépendre des échantillons étudiés <sup>(114)</sup>, demeure inconnue. La résistivité électrique de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  se caractérise par un changement de régime au voisinage de 75K, suivi d'une décroissance rapide jusqu'à 25K et enfin d'une décroissance plus lente jusqu'à 2K. Un point d'inflexion semble être présent au voisinage de 40K (rappelons que ce comportement *ne peut pas* être dû à l'effet Kondo de l'ytterbium, voir précédemment).

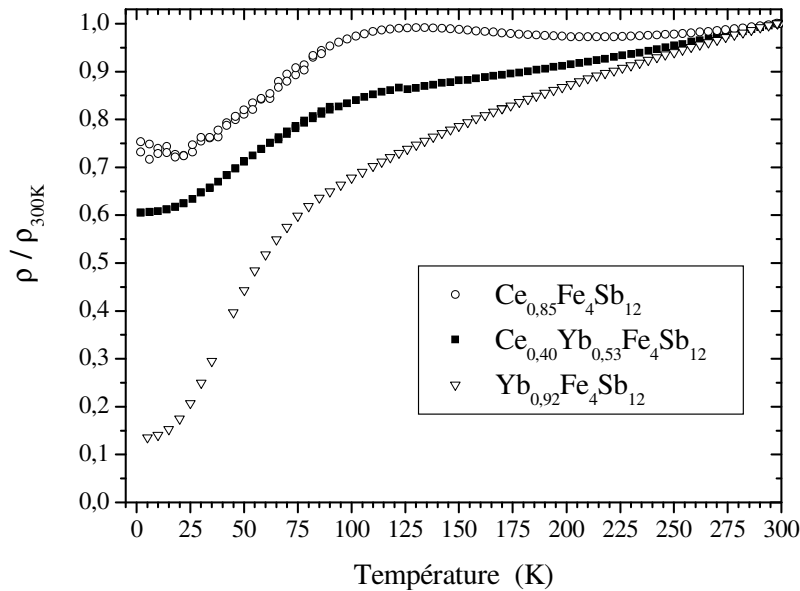


Figure 64 : Résistivité électrique normalisée à la valeur à température ambiante.

Le comportement de l'échantillon mixte  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est intermédiaire entre les comportements de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , avec la présence d'une bosse large moins marquée que dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Ce résultat est en accord avec l'évolution linéaire des propriétés paramagnétiques avec la substitution du cérium par l'ytterbium. Cependant, il n'est pas possible d'interpréter l'évolution avec la température de la résistivité électrique de ces composés puisque leur comportement magnétique à basse température n'est pas compris.

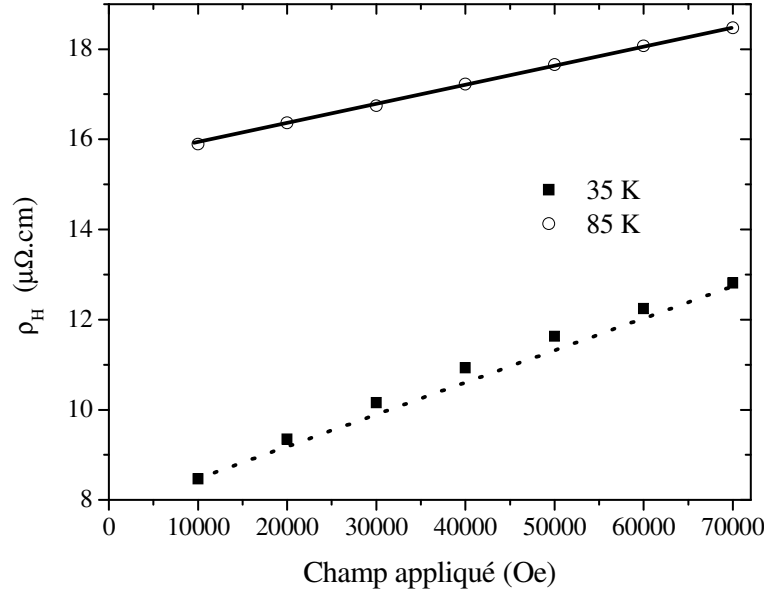


Figure 65 : Résistivité de Hall  $\rho_H$  de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction du champ appliqué.

La résistivité de Hall a été mesurée sur les trois échantillons de la série compactés à  $600^\circ\text{C}$  entre 5K et 300K avec un champ appliqué de 1 tesla à 7 teslas. Rappelons que le coefficient de Hall  $R_H$  est égal à la pente de la résistivité de Hall en fonction du champ  $\rho_H(H)$ . Un exemple de courbe  $\rho_H(H)$  de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est présenté sur la figure 65 à deux températures situées de part et d'autre de l'anomalie de  $\rho(T)$  et de la bosse observée dans les mesures de susceptibilité magnétique et de pouvoir thermoélectrique. Les allures des courbes sont les mêmes pour  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Il apparaît clairement qu'il n'est pas possible d'estimer  $R_H$  simplement par le rapport  $\rho_H/H$ , les courbes ne passant pas par l'origine ( $\rho_H = \rho_o + R_H \cdot H$ ). De plus, les courbes obtenues ne sont pas linéaires en dessous de 70K environ pour  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et en dessous de 100K environ pour  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (la courbe à 35K de la figure 65 s'écarte sensiblement de la droite en pointillés). Cette non linéarité a pour origine l'apparition d'une contribution « anormale » ou

« extraordinaire » à l'effet Hall dans la gamme de température où les échantillons ne sont pas paramagnétiques. La résistivité de Hall est alors de la forme :

$$\rho_H(H) = \rho_0 + R_H \cdot H + \rho_A(H) \quad (\text{eq. IV-6})$$

$\rho_0$  est l'extrapolation à  $H=0$  de  $\rho_H(H)$  et  $\rho_A(H)$  est la contribution « anormale ». Il n'est donc pas possible d'extraire le coefficient de Hall  $R_H$  des mesures de résistivité de Hall en dessous de 70K à 100K suivant les composés.

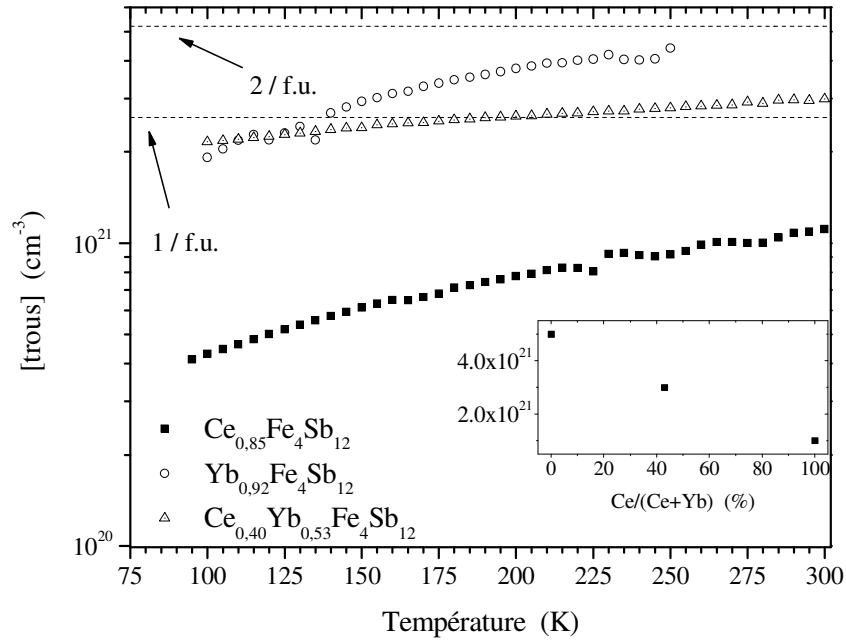


Figure 66 : Evolution avec la température de la concentration de trous. Les lignes en pointillés indiquent les concentrations correspondant à un et deux trous par formule unité. L'insert montre la concentration de porteurs à l'ambiante en fonction de la composition (dans le cas de  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  cette concentration a été extrapolée).

La figure 66 présente la concentration de porteurs de charge obtenue à partir du coefficient de Hall en fonction de la température entre 100K et 300K. Les lignes en pointillés indiquent les concentrations correspondant à un et à deux trous par unité formulaire. Conformément aux observations de Chen et coll. dans  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(85)</sup>, la concentration de porteurs augmente lorsque la température augmente. Les valeurs observées à température ambiante (insert) s'expliquent qualitativement par un décompte électronique. La valence de l'ytterbium étant de 2,15 et son taux de remplissage de 0,92, une concentration de porteurs

proche de 2 trous par formule unité est attendue dans  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , ce qui est proche de la valeur extrapolée à 300K. De la même manière, la concentration attendue est de 1,45 par formule unité dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et de 1,65 dans  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . L'écart entre les valeurs attendues et les valeurs observées peut être dû à des écarts à la stœchiométrie pour le sous-système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$ . Il convient cependant de garder à l'esprit que ce modèle n'explique pas la variation de la concentration de porteurs avec la température. L'augmentation de la concentration de porteurs lorsque la fraction d'ytterbium augmente est en accord avec la décroissance simultanée du pouvoir thermoélectrique.

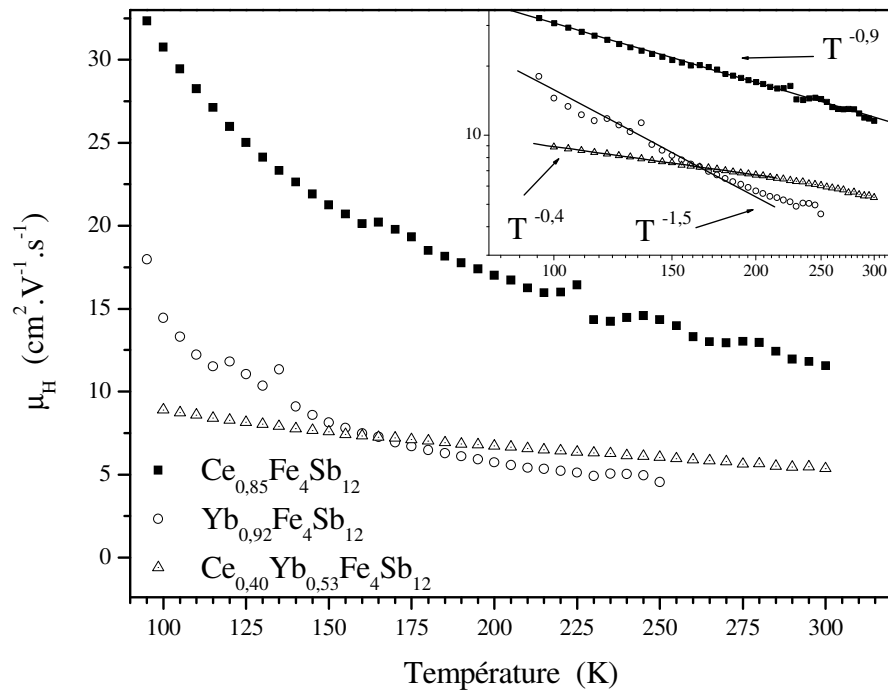


Figure 67 : Evolution avec la température de la mobilité des porteurs de charge. Les droites dans l'insert sont des régressions linéaires indiquant l'exposant des lois de puissance.

En supposant un seul type de porteurs de charge, leur mobilité  $\mu_H$  peut être estimée par :

$$\mu_H = \left| \frac{\sigma}{[p]e} \right| \quad (\text{eq. IV-7})$$

avec  $\sigma$  la conductivité électrique,  $[p]$  la concentration de porteurs de charge (trous) et  $e$  la charge de l'électron. Elle est présentée en fonction de la température sur la figure 67. La mobilité décroît lorsque la température augmente en suivant des lois de puissance comme

présenté dans l'insert. Dans  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , la mobilité évolue comme  $T^{-3/2}$ . Le processus majoritaire de diffusion des porteurs de charge dans ce composé est donc la diffusion par les phonons acoustiques. En revanche l'exposant est moins négatif dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (-0,9) et dans  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (-0,4). Dans l'hypothèse de bandes rigides, cela traduit la présence de plusieurs processus de diffusion des porteurs, ici vraisemblablement par les phonons acoustiques et des impuretés neutres ou ionisées. A la température ambiante, la mobilité des porteurs dans  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est intermédiaire entre celles observées dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

	S ( $\mu\text{V.K}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\Omega.\text{cm}$ )	[p] ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
$\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	79,2	$483.10^{-6}$	$1.10^{21}$	11,5
$\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	73,5	$388.10^{-6}$	$3.10^{21}$	5,5
$\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	69,8	$333.10^{-6}$	$5.10^{21}$	3,5

Tableau 18 : Pouvoir thermoélectrique S, résistivité électrique  $\rho$ , concentration de porteurs de charge [p] et mobilité des porteurs de charge  $\mu_H$  à 300K dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les résultats d'effet Hall à 300K pour  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ont été extrapolés.

#### IV-E-3) Conductivité thermique

##### *IV-E-3-a) Etude des facteurs B (Debye-Waller) par diffraction de neutrons*

Afin d'essayer de mettre en évidence le phénomène de « rattling » de la terre-rare dans la cage et de déterminer son effet sur la conductivité thermique des skutterudites, nous avons étudié les facteurs de déplacement thermique B par diffraction des neutrons entre 1,5K et 450K dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les résultats des affinements, obtenus par la méthode de Rietveld, sont résumés dans les tableaux 19 et 20 pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  respectivement.

Température (K)	Facteurs de qualité	Paramètres structuraux		
2	Isotrope :	a = 9,1100 Å		
	$\chi^2 = 1,84$		B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	B <sub>ij</sub> (Å <sup>2</sup> )
	R <sub>bragg</sub> = 1,54	Ce (0, 0, 0)	0,285(63)	B <sub>ii</sub> = 0,308(63)
	R <sub>wp</sub> = 4,68	Fe ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	0,033(6)	B <sub>ii</sub> = 0,033(6)
				B <sub>ij</sub> = 0,012(13)
	Anisotrope :	Sb (0, 0,336, 0,160)	0,049(7)	B <sub>11</sub> = -0,008(24)
	$\chi^2 = 1,84$			B <sub>22</sub> = 0,071(39)
	R <sub>bragg</sub> = 1,55			B <sub>33</sub> = 0,087(32)
R <sub>wp</sub> = 4,67	B <sub>23</sub> = 0,016(16)			
150	Isotrope :	a = 9,1205 Å		
	$\chi^2 = 1,71$		B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	B <sub>ij</sub> (Å <sup>2</sup> )
	R <sub>bragg</sub> = 1,32	Ce (0, 0, 0)	0,770(69)	B <sub>ii</sub> = 0,797(71)
	R <sub>wp</sub> = 4,47	Fe ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	0,133(6)	B <sub>ii</sub> = 0,133(6)
				B <sub>ij</sub> = 0,027(13)
	Anisotrope :	Sb (0, 0,336, 0,160)	0,200(7)	B <sub>11</sub> = 0,103(24)
	$\chi^2 = 1,67$			B <sub>22</sub> = 0,268(39)
	R <sub>bragg</sub> = 1,30			B <sub>33</sub> = 0,237(32)
R <sub>wp</sub> = 4,44	B <sub>23</sub> = 0,024(16)			
300	Isotrope :	a = 9,1377 Å		
	$\chi^2 = 1,54$		B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	B <sub>ij</sub> (Å <sup>2</sup> )
	R <sub>bragg</sub> = 1,40	Ce (0, 0, 0)	1,529(81)	B <sub>ii</sub> = 1,571(79)
	R <sub>wp</sub> = 4,27	Fe ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	0,277(6)	B <sub>ii</sub> = 0,279(7)
				B <sub>ij</sub> = 0,032(13)
	Anisotrope :	Sb (0, 0,336, 0,160)	0,412(7)	B <sub>11</sub> = 0,268 (24)
	$\chi^2 = 1,49$			B <sub>22</sub> = 0,553(39)
	R <sub>bragg</sub> = 1,25			B <sub>33</sub> = 0,426(39)
R <sub>wp</sub> = 4,20	B <sub>23</sub> = 0,071(16)			
450	Isotrope :	a = 9,1571 Å		
	$\chi^2 = 1,70$		B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	B <sub>ij</sub> (Å <sup>2</sup> )
	R <sub>bragg</sub> = 1,71	Ce (0, 0, 0)	2,163(101)	B <sub>ii</sub> = 2,203(103)
	R <sub>wp</sub> = 4,49	Fe ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	0,464(7)	B <sub>ii</sub> = 0,467(79)
				B <sub>ij</sub> = 0,065(16)
	Anisotrope :	Sb (0, 0,336, 0,160)	0,687(8)	B <sub>11</sub> = 0,466(24)
	$\chi^2 = 1,61$			B <sub>22</sub> = 0,924(47)
	R <sub>bragg</sub> = 1,38			B <sub>33</sub> = 0,695(47)
R <sub>wp</sub> = 4,36	B <sub>23</sub> = 0,079(24)			

 Tableau 19 : Paramètres structuraux de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  étudié par diffraction de neutrons.

Température (K)	Facteurs de qualité	Paramètres structuraux		
1,5	Isotrope :	a = 9,1339 Å		
	$\chi^2 = 1,69$		B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	B <sub>ij</sub> (Å <sup>2</sup> )
	R <sub>bragg</sub> = 1,27	Yb (0, 0, 0)	0,120(20)	B <sub>ii</sub> = 0,126(24)
	R <sub>wp</sub> = 4,21	Fe ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	0,069(8)	B <sub>ii</sub> = 0,069(9)
				B <sub>ij</sub> = 0,013(12)
	Anisotrope :	Sb (0, 0,336, 0,159)	0,072(9)	B <sub>11</sub> = 0,039(24)
	$\chi^2 = 1,69$			B <sub>22</sub> = 0,087(47)
	R <sub>bragg</sub> = 1,27			B <sub>33</sub> = 0,087(39)
	R <sub>wp</sub> = 4,20			B <sub>23</sub> = 0,032(16)
150	Isotrope :	a = 9,1419 Å		
	$\chi^2 = 1,58$		B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	B <sub>ij</sub> (Å <sup>2</sup> )
	R <sub>bragg</sub> = 1,38	Yb (0, 0, 0)	0,881(24)	B <sub>ii</sub> = 0,884(24)
	R <sub>wp</sub> = 4,07	Fe ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	0,162(7)	B <sub>ii</sub> = 0,162(7)
				B <sub>ij</sub> = 0,024(13)
	Anisotrope :	Sb (0, 0,336, 0,159)	0,218(7)	B <sub>11</sub> = 0,158(24)
	$\chi^2 = 1,57$			B <sub>22</sub> = 0,284(47)
	R <sub>bragg</sub> = 1,36			B <sub>33</sub> = 0,213(39)
	R <sub>wp</sub> = 4,06			B <sub>23</sub> = 0,039(16)
293	Isotrope :	a = 9,1569 Å		
	$\chi^2 = 1,57$		B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	B <sub>ij</sub> (Å <sup>2</sup> )
	R <sub>bragg</sub> = 1,15	Yb (0, 0, 0)	1,622(30)	B <sub>ii</sub> = 1,634 (32)
	R <sub>wp</sub> = 4,07	Fe ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	0,340(7)	B <sub>ii</sub> = 0,343(8)
				B <sub>ij</sub> = 0,050(14)
	Anisotrope :	Sb (0, 0,336, 0,159)	0,463(8)	B <sub>11</sub> = 0,355(24)
	$\chi^2 = 1,54$			B <sub>22</sub> = 0,624(47)
	R <sub>bragg</sub> = 1,00			B <sub>33</sub> = 0,418(47)
	R <sub>wp</sub> = 4,03			B <sub>23</sub> = 0,047(24)
450	Isotrope :	a = 9,1759 Å		
	$\chi^2 = 1,45$		B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	B <sub>ij</sub> (Å <sup>2</sup> )
	R <sub>bragg</sub> = 1,52	Yb (0, 0, 0)	2,469(37)	B <sub>ii</sub> = 2,479(39)
	R <sub>wp</sub> = 3,92	Fe ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	0,524(8)	B <sub>ii</sub> = 0,528(8)
				B <sub>ij</sub> = 0,084(16)
	Anisotrope :	Sb (0, 0,336, 0,159)	0,739(9)	B <sub>11</sub> = 0,561(24)
	$\chi^2 = 1,40$			B <sub>22</sub> = 0,963(55)
	R <sub>bragg</sub> = 1,25			B <sub>33</sub> = 0,719(47)
	R <sub>wp</sub> = 3,85			B <sub>23</sub> = 0,039(24)

 Tableau 20 : Paramètres structuraux de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  étudié par diffraction de neutrons.

La figure 68 montre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. Les coefficients d'expansion thermique à l'ambiante sont faibles, proches de  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et de  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Ces coefficients sont similaires à ceux observés par Chapon et coll. dans  $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ <sup>(119)</sup> et mettent en évidence une rigidité importante de la structure.

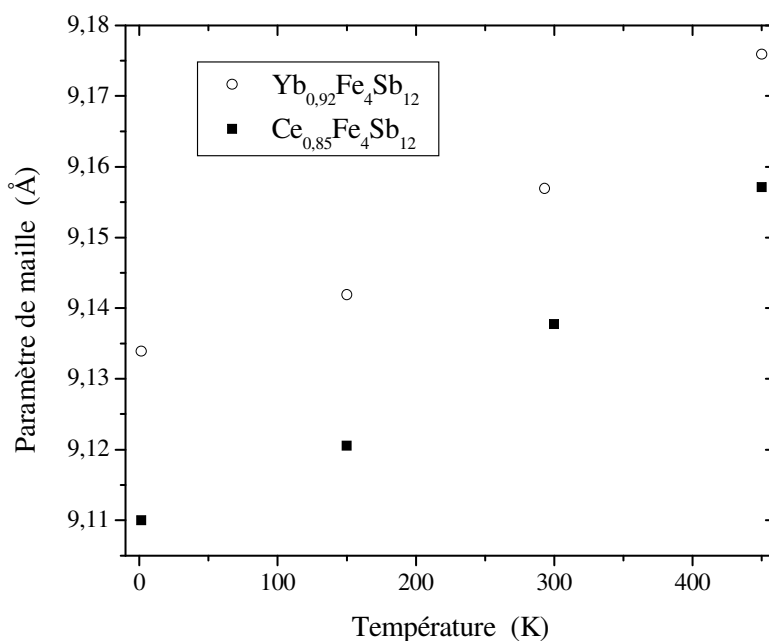


Figure 68 : Evolution des paramètres de maille de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  avec la température.

Les affinements ont été effectués en prenant en compte des facteurs de déplacement thermique isotropes ou anisotropes. Cette seconde hypothèse ne conduit qu'à une faible amélioration des facteurs de qualité (voir tableaux 19 et 20). Il s'avère en effet que l'anisotropie des paramètres B est assez faible.

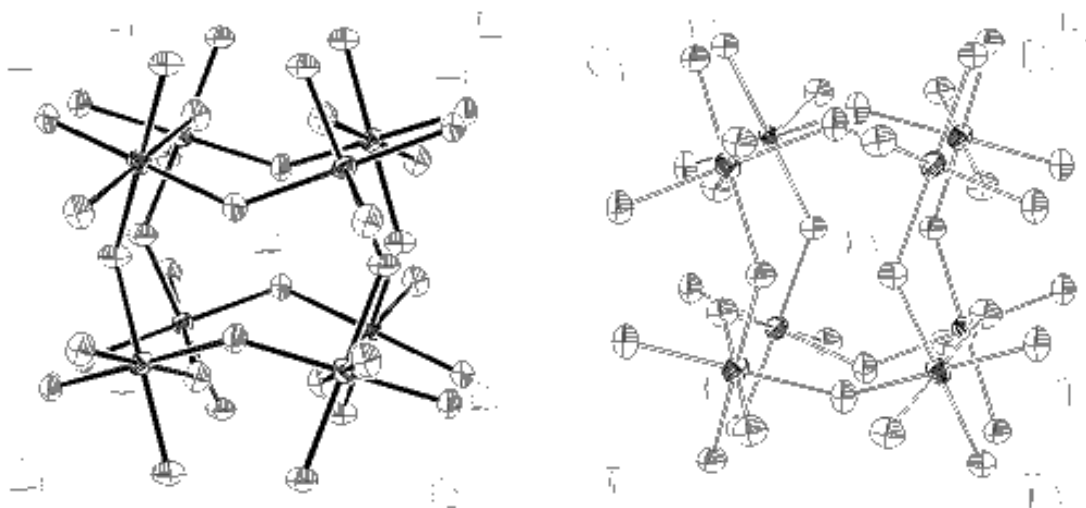


Figure 69 : Schéma de probabilité de présence des atomes autour de leurs sites cristallographiques pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (gauche) et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (droite). Les liaisons tracées mettent en évidence les octaèdres  $\text{FeSb}_6$ .



La Figure 69 montre des schémas de probabilité de présence des atomes autour de leurs sites cristallographiques obtenus à partir des diffractogrammes enregistrés à 450K. La probabilité que les atomes se trouvent à l'intérieur des ellipsoïdes est de 99%. Les déplacements thermiques des atomes ne sont que faiblement anisotropes. Dans le cas de l'antimoine, les déplacements sont légèrement plus importants dans des plans perpendiculaires aux liaisons Fe-Sb. Dans le cas du fer, les déplacements sont légèrement plus importants dans la direction des axes ternaires (direction 111). L'anisotropie étant assez faible et par soucis de simplification, l'étude présentée dans la suite ne prendra en compte que des facteurs B isotropes.

La figure 70 montre l'évolution avec la température des paramètres de déplacement thermique isotropes  $B_{\text{iso}}$ . Comme attendu,  $B_{\text{iso}}$  est nettement plus élevé pour les terres-rares que pour l'antimoine et le fer, qui quant à eux possèdent des  $B_{\text{iso}}$  similaires. Ceci illustre la possibilité pour la terre-rare de vibrer autour de sa position d'équilibre avec une grande amplitude.

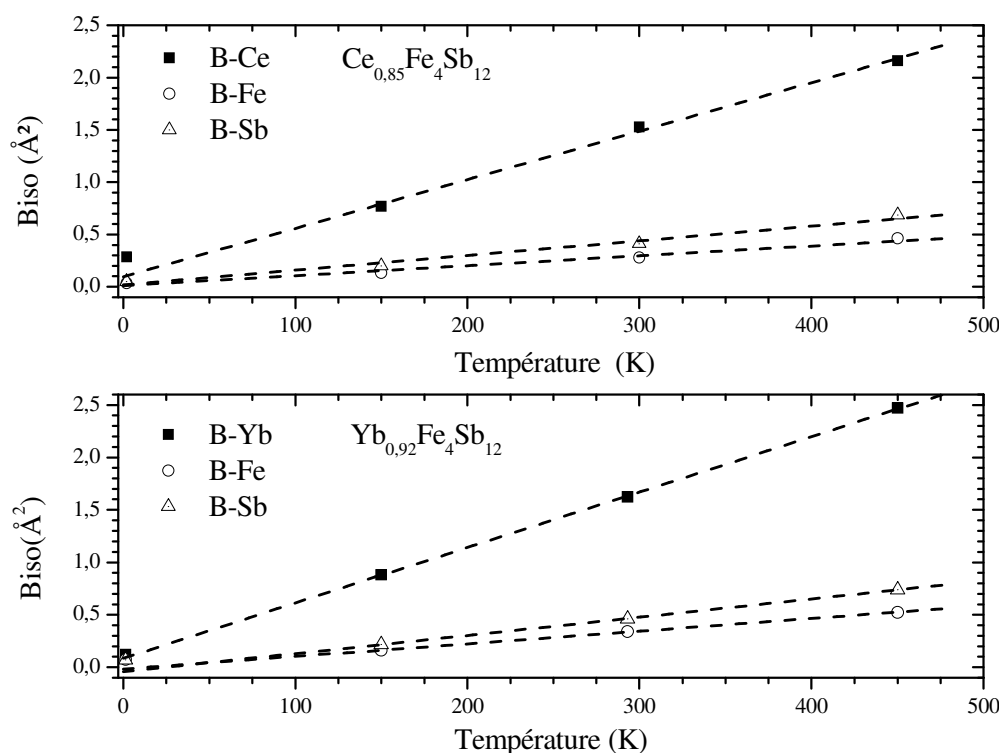


Figure 70 : Evolution avec la température des paramètres de déplacement thermique isotropes  $B_{\text{iso}}$  dans  $\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (haut) et  $\text{Yb}_{0.92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (bas). Les lignes en tirets sont des régressions linéaires effectuées entre 150K et 450K.

Les lignes en tirets sont des régressions linéaires des courbes  $B_{\text{iso}}(T)$  effectuées entre 150K et 450K. Contrairement au cas de l'antimoine et du fer dont les régressions linéaires passent par l'origine, celles des terres-rares ont une ordonnée à l'origine positive et voisine de  $0,1 \text{ \AA}^2$ . Cette valeur non nulle de  $B_{\text{iso}}(0\text{K})$  met en évidence la présence d'une contribution statique au déplacement thermique. Cette contribution statique a vraisemblablement pour origine la présence de lacunes sur le site des terres-rares (les taux de remplissage du site cristallographique 2a sont fractionnaires), et elle constitue une estimation du désordre induit par ces lacunes.

Bien que ces résultats mettent en évidence l'amplitude importante des vibrations des terres-rares autour de leur position d'équilibre, ils ne permettent pas d'expliquer la diffusion importante des phonons dans les skutterudites remplies. En effet, ils ne montrent pas que ces vibrations sont incohérentes (ce qui correspondrait à un mode de vibration localisé). La présence de lacunes sur le site des terres-rares (à l'origine de la contribution statique aux  $B_{\text{iso}}$ ), alliée à l'amplitude importante des vibrations thermiques, constitue une possibilité d'explication du « rattling ». Celle-ci ne constitue cependant qu'une hypothèse possible.

Récemment, Hermann et coll. <sup>(120)</sup> ont publié une étude de diffusion inélastique des neutrons dans des skutterudites de formule générale  $\text{Tl}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12-z}\text{Sn}_z$ . La comparaison des mesures effectuées sur ces composés à celles effectuées sur  $\text{CoSb}_3$  a permis à ces auteurs de mettre en évidence sans ambiguïté la présence d'un mode de vibration localisé du Thallium à la fréquence de  $40 \text{ cm}^{-1}$ , de caractère principalement harmonique. La diffusion importante des phonons est donc due à la présence de ces modes de vibration d'Einstein dont la phase est distribuée aléatoirement, ce qui rompt la symétrie de translation.

#### *IV-E-3-b) Modèle pour la conductivité thermique*

Sales et coll. <sup>(62)</sup> ont proposé un modèle phénoménologique pour prédire la contribution du réseau à la conductivité thermique dans les skutterudites remplies à partir des facteurs d'agitation thermique. Dans ce modèle, l'atome « rattler » est considéré comme un oscillateur d'Einstein (oscillateur harmonique, localisé), et le reste du réseau comme un solide de Debye <sup>(121)</sup>. Si les  $B_{\text{iso}}$  sont principalement dynamiques (ce qui est le cas pour les composés étudiés) et si les températures de Debye  $\theta_D$  et d'Einstein  $\theta_E$  sont inférieures à 600K environ,  $\theta_D$  peut être estimée par <sup>(122)</sup> :

$$B_{\text{iso}}^{\text{moy}} = \frac{6nh^2}{Mk_B\theta_D} \left[ \frac{\Phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right)}{\frac{\theta_D}{T}} + \frac{1}{4} \right] \quad (\text{eq. IV-8})$$

avec 
$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y}{e^y - 1} dy \quad (\text{eq. IV-9})$$

où  $B_{\text{iso}}^{\text{moy}}$  est le facteur d'agitation thermique isotrope moyen pondéré des atomes de fer et d'antimoine,  $M$  est la masse de la maille en excluant les terres-rares,  $n$  est le nombre d'atomes dans la maille en excluant les terres-rares et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Les affinements des  $B_{\text{iso}}^{\text{moy}}(T)$  sont données sur la figure 71 (bas) ainsi que les températures de Debye du sous-système  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  qu'ils permettent d'extraire dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

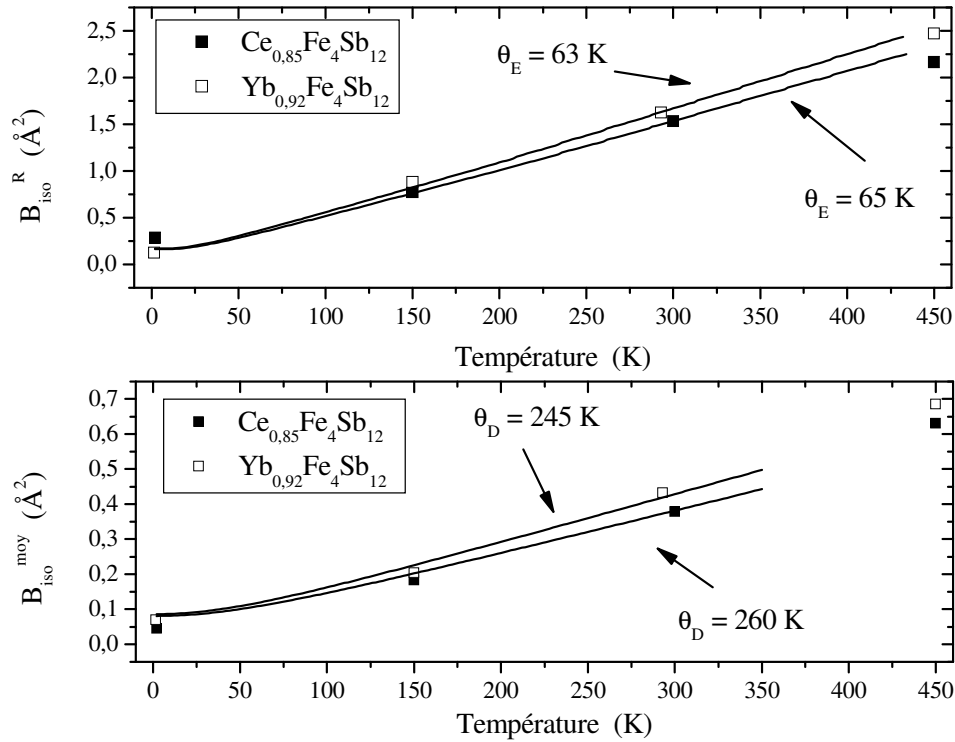


Figure 71 : Simulation des facteurs d'agitation thermique des terres-rares (haut) et des facteurs d'agitation thermique isotropes moyens pondérés des atomes de fer et d'antimoine pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (voir texte).

La température d'Einstein  $\theta_E$  peut être obtenue en appliquant <sup>(121)</sup> :

$$B_{\text{iso}}^R = \frac{h^2}{mk_B \theta_E} \coth\left(\frac{\theta_E}{2T}\right) \quad (\text{eq. IV-10})$$

où  $B_{\text{iso}}^R$  est le facteur d'agitation thermique de la terre-rare et  $m$  est la masse de la terre-rare.

Les affinements des  $B_{\text{iso}}^R$  (T) sont données sur la figure 71 (haut) ainsi que les températures d'Einstein du cérium et de l'ytterbium qu'ils permettent d'extraire dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

La chaleur spécifique molaire du composé peut alors être décomposée en une contribution de la terre-rare (mode d'Einstein)  $C_E$  et une contribution du réseau (solide de Debye)  $C_D$  selon :

$$C_v = f.C_D + (1-f)C_E \quad (\text{eq. IV-11})$$

avec  $f$  la fraction d'atomes appartenant au réseau et  $1-f$  la fraction de terre-rare. Les deux contributions  $C_D$  et  $C_E$  sont données par :

$$C_D = 9N_a k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{eq. IV-12})$$

et

$$C_E = 3N_a k_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(1 - e^{\theta_E/T})^2} \quad (\text{eq. IV-13})$$

avec  $N_a$  la constante d'Avogadro.

La température de Debye permet également d'estimer la vitesse moyenne du son dans le matériau par :

$$v = \frac{\theta_D 2\pi k_B}{h(6\pi^2 n)^{1/3}} \quad (\text{eq. IV-14})$$

où  $n$  est le nombre d'atomes par unité de volume.

En première approximation, la contribution du réseau à la conductivité thermique peut être alors estimée à partir de :

$$\lambda_L = 1/3 C_v v d \quad (\text{eq. IV-15})$$

avec d le libre parcours moyen des phonons. En prenant comme hypothèse que la diffusion des phonons par les terres-rares est très importante, le libre parcours moyen des phonons est probablement de l'ordre de la distance terre-rare / terre-rare, soit environ 8 Å.

Les valeurs de  $\lambda_L$  estimées par ce modèle pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  sont données dans le tableau 21.

	$\theta_D$ (K)	$\theta_E$ (K)	$C_v$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$V$ (m.s <sup>-1</sup> )	$\lambda_L$ (mW.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$v_R$ (cm <sup>-1</sup> )
$\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	260	65	23	2800	13	45
$\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	245	63	23	2600	12	44

Tableau 21 : Contribution du réseau à la conductivité thermique estimée à partir des paramètres de déplacement thermique pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , ainsi que les températures de Debye et Einstein, la chaleur spécifique, la vitesse moyenne du son et la fréquence de vibration de la terre-rare.

Les températures de Debye obtenues par affinement des facteurs d'agitation thermique sont en bon accord avec celles de la littérature calculées à partir de la mesure de la vitesse du son dans d'autres skutterudites remplies <sup>(108)</sup>. De plus, la fréquence de vibration des terres-rares est proche de celle mesurée par Hermann et coll. <sup>(120)</sup> dans des composés au thallium.

#### IV-E-3-c) Mesures de conductivité thermique

La mesure de la conductivité thermique des échantillons compactés à 600°C a été effectuée à l'Université Technique de Vienne pour la partie basse température et à l'Ecole des Mines de Nancy pour la partie haute température. Cependant, toutes les mesures n'ont pas pu être effectuées du fait de problèmes d'appareillage. La Figure 72 montre la conductivité thermique de  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et sa décomposition en utilisant la loi de Wiedmann-Franz  $\lambda_e = L_0 T \sigma$  avec le nombre de Lorentz  $L_0 = 2,45.10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ . La conductivité thermique mesurée est basse (à titre de comparaison, celle de  $\text{SiO}_2$  vaut 20 mW.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 300K). De plus, la contribution du réseau à la conductivité thermique est presque nulle à 800K. Ceci montre que le nombre de Lorentz  $L_0$ , valable pour des métaux, n'est pas utilisable pour ces composés. Cependant, l'absence d'un processus de diffusion des porteurs de charge unique rend très difficile une modélisation des propriétés électriques qui permette de calculer la valeur du facteur de Lorentz  $L$  dans ce composé. En utilisant tout de même le nombre de Lorentz  $L_0$  comme c'est le cas dans la majeure partie de la littérature, la principale

contribution à la conductivité thermique totale à 300K est celle des porteurs de charge, ce qui n'avait pas été observé dans les skutterudites remplies jusqu'à présent.

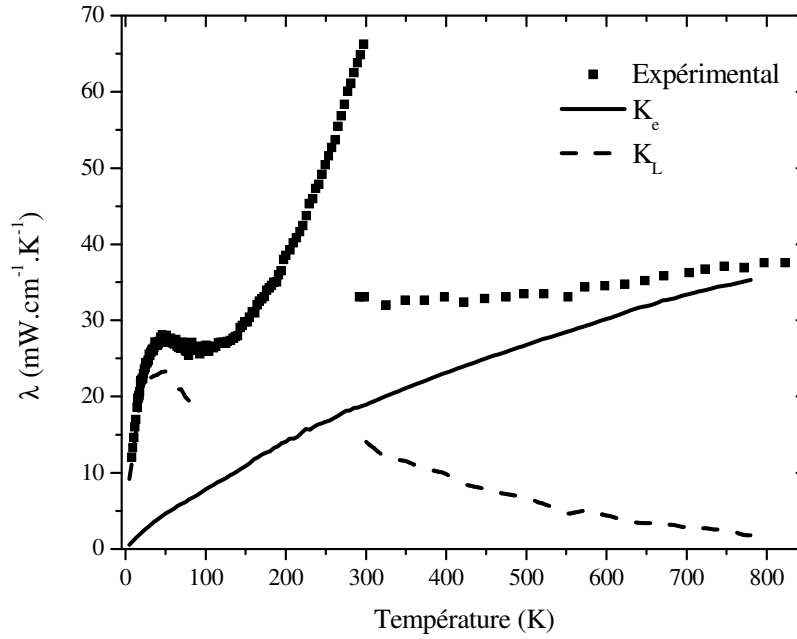


Figure 72 : Conductivité thermique de 4K à 830K de  $\text{Ce}_{0.40}\text{Yb}_{0.53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et sa décomposition.

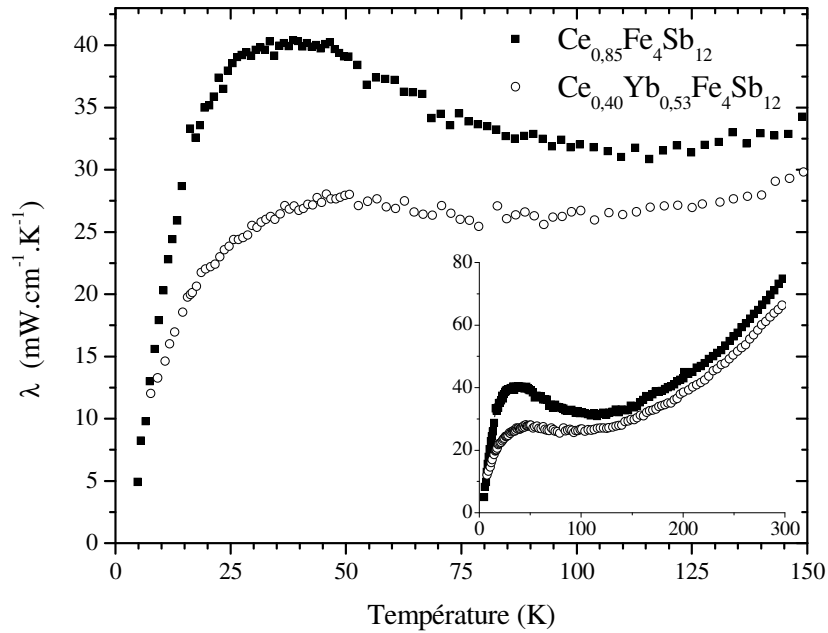


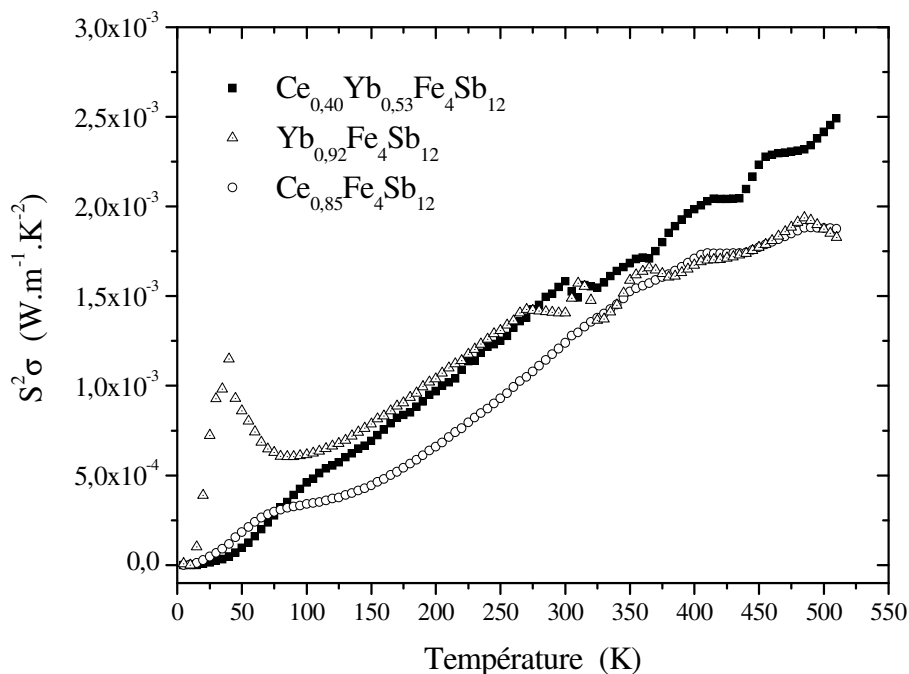
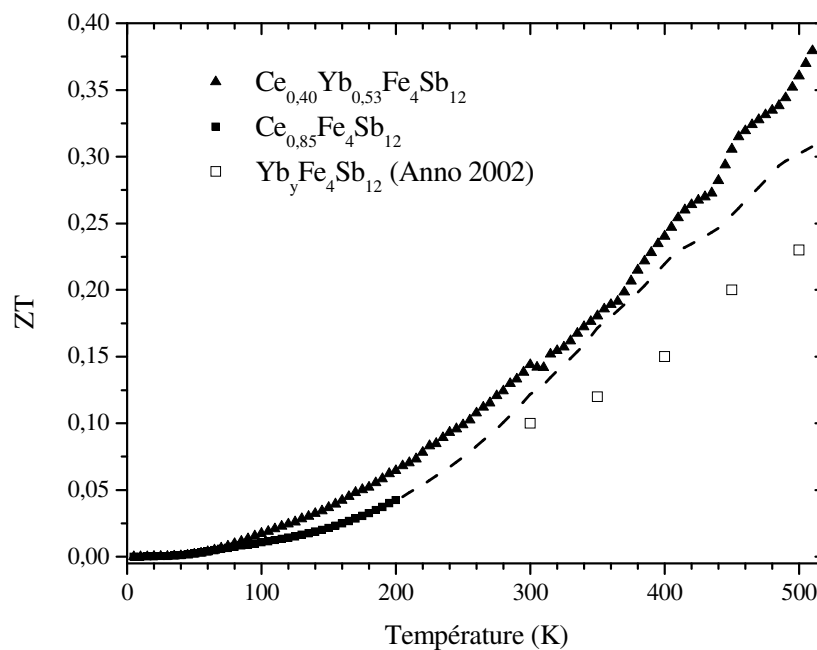
Figure 73 : Conductivité thermique de 4K à 150K. L'insert montre la même mesure de 4K à 300K.

D'après la figure 73, la conductivité thermique du composé doublement rempli est nettement plus faible que celle de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Il n'a pas été possible d'effectuer de comparaison par rapport aux données de la littérature pour  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , celles-ci étant contradictoires ( $\lambda$  est comprise à 300K entre 20  $\text{mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ( $\lambda_L = 18 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) <sup>(90)</sup> et 29  $\text{mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ( $\lambda_L = 9 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) <sup>(123)</sup>). La remontée observée au-dessus de 125K environ (insert) est due à la perte d'adiabaticité du dispositif expérimental utilisé à Vienne, pour cause d'effets radiatifs. La mesure de conductivité thermique nécessite en effet un système parfaitement adiabatique, ce qui est difficile à obtenir dans la pratique. Conformément au résultat de Chen <sup>(100)</sup>, la conductivité thermique est donc abaissée lorsque la cage est remplie par deux éléments d'états de valence différents.

#### IV-E-4) Facteur de puissance et figure de mérite

Les mesures de pouvoir thermoélectrique, résistivité électrique et conductivité thermique présentées aux paragraphes précédents permettent d'estimer l'efficacité des matériaux pour des applications de génération d'électricité à partir d'un flux thermique. La puissance électrique générée à partir d'un flux thermique donné est d'autant plus grande que le facteur de puissance  $S^2\sigma$  des matériaux est grand. Le rendement de conversion augmente quant à lui avec le facteur de mérite  $ZT$ .

La figure 74 présente le facteur de puissance des matériaux compactés à 600°C.  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ayant à basse température une résistivité électrique nettement plus élevée que celle de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , son facteur de puissance est plus faible en dessous de 300K. En revanche les facteurs de puissance de ces deux composés sont similaires au-dessus de 300K du fait de la croissance plus rapide de  $S$  dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Le facteur de puissance obtenue pour  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est en bon accord avec celui publié par Anno et coll. <sup>(123)</sup>. Celui de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  n'a pas pu être comparé avec les données de la littérature, celles-ci étant trop lacunaires. De façon surprenante, le facteur de puissance de  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est plus élevé que celui de  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  au-dessus de 300K. Ceci s'explique par une valeur plus nettement élevée de son pouvoir thermoélectrique alors que les résistivités électriques de ces deux composés sont assez proches (voir figures 59 et 63). **Un gain de facteur de puissance à 520K de 25% peut donc être obtenu pour un composé doublement rempli  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  par rapport à  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et à  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .**


 Figure 74 : Facteur de puissance  $S^2\sigma$  en fonction de la température.

 Figure 75 : Facteur de mérite des composés de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

Le facteur de mérite des composés de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est présenté sur la figure 75 de 4K à 520K. La partie en traits pointillés pour  $\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  a été obtenue en extrapolant la partie basse température de la conductivité thermique. Le facteur de mérite de  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est celui publié par Anno et coll. <sup>(123)</sup>. Au vu de cette figure, **il apparaît**



**clairement un gain de facteur de mérite dans  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  supérieur à 20% par rapport à  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et supérieur à 60% par rapport à  $\text{Yb}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .**

#### IV-F) Conclusion partielle du chapitre

Notre étude des propriétés magnétiques des skutterudites remplies  $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  a montré que la dispersion importante des données de la littérature peut être expliquée par la présence d'une faible quantité (de l'ordre de 100 ppm) d'une phase ferromagnétique dans les échantillons. Une procédure a été proposée pour tenir compte de cette phase parasite et déduire les propriétés intrinsèques des skutterudites.

Les courbes de susceptibilité magnétique des composés de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  riches en cérium mettent en évidence une contribution due à l'effet Kondo du cérium, qui diminue avec la substitution. Au contraire, une bosse dans les courbes de susceptibilité, a été observée pour les compositions riches en ytterbium. Une transition magnétique a été mise en évidence au voisinage de 6,5K pour ces dernières, ainsi que dans  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Aucun ordre à longue distance n'a été observé par diffraction de neutrons sur poudre. En revanche, les mesures de susceptibilité ac ont montré qu'il pourrait s'agir d'une transition vers un état verre de spin.

Au-dessus de 150K, le magnétisme des skutterudites  $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est bien décrit par une loi de Curie-Weiss. Le moment paramagnétique effectif a été décomposé suivant les sous-systèmes R et  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$ . La contribution de ce dernier est constante et voisine de  $3,2 \mu_B$ , ce qui confirme l'échec du modèle ionique présenté au paragraphe II-B-3 : le caractère délocalisé des électrons doit être pris en compte. De plus, la contribution de  $[\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}]$  diminue linéairement avec la substitution par le nickel, contrairement aux résultats de Girard et coll. <sup>(118)</sup>. Le système passe d'un régime d'interactions dominantes ferromagnétiques lorsque R est divalent à un régime d'interactions antiferromagnétiques lorsque R est trivalent.

Le pouvoir thermoélectrique des skutterudites doublement remplies de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est compris au-dessus de 100K entre ceux de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Ce comportement s'explique par l'augmentation de la concentration de porteurs de charge, déduite des mesures d'effet Hall, lors de la substitution du cérium par l'ytterbium. Le

comportement de la résistivité électrique est également intermédiaire entre ceux des deux compositions extrêmes.

Notre étude de diffraction de neutrons sur poudre ne nous a pas permis de mettre en évidence l'origine du « rattling ». Cependant, l'évolution thermique des facteurs d'agitation thermique a permis d'estimer la vitesse du son et la température de Debye de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à des valeurs proches de celles de la littérature, mesurées selon d'autres techniques. Nos mesures de conductivité thermique ont montré qu'une diminution de  $\lambda$  est obtenue lorsque la cage est remplie par deux éléments d'états de valence différents.

Les mesures de transport thermique et électrique dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ont montré que le remplissage de la cage par deux terres-rares de manière aléatoire permet d'améliorer les performances de ces matériaux pour la génération d'électricité par effet thermoélectrique. Ainsi, un gain de l'ordre de 25% du facteur de puissance a pu être observé dans  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  par rapport à  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , et le facteur de mérite est également augmenté dans ce composé de plus de 20% par rapport à  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et de plus de 60% par rapport à  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

## Chapitre V : Etude des séries $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$

### V-A) Synthèse des skutterudites partiellement remplies

La synthèse des skutterudites partiellement remplies a été effectuée de la même manière que celle des skutterudites totalement remplies étudiées dans le chapitre précédent. Nous avons étudié dans un premier temps l'effet de la température de recuit sur la qualité cristallographique des échantillons préparés (homogénéité des échantillons, présence de phases secondaires...). La série choisie pour cette étude est  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ , avec ( $y=0,8$  et  $x=1$ ), ( $y=0,5$  et  $x=2$ ), ( $y=0,25$  et  $x=3$ ) et ( $y=0,1$  et  $x=4$ ). Trois températures de recuit ont été testées :  $550^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ . Les durées de recuits ont été fixées à une semaine pour tous les échantillons et toutes les températures. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction de rayons X et microsonde électronique.

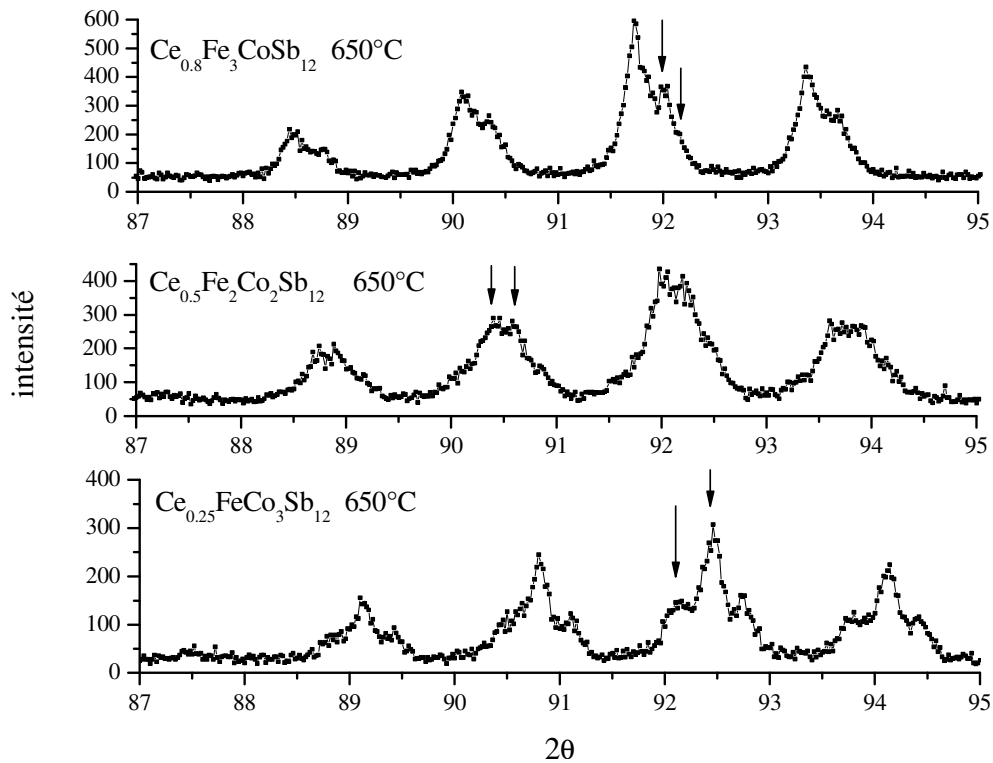


Figure 76 : Zoom aux grands angles  $2\theta$  des diffractogrammes de rayons X des échantillons  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  recuits à  $650^\circ\text{C}$

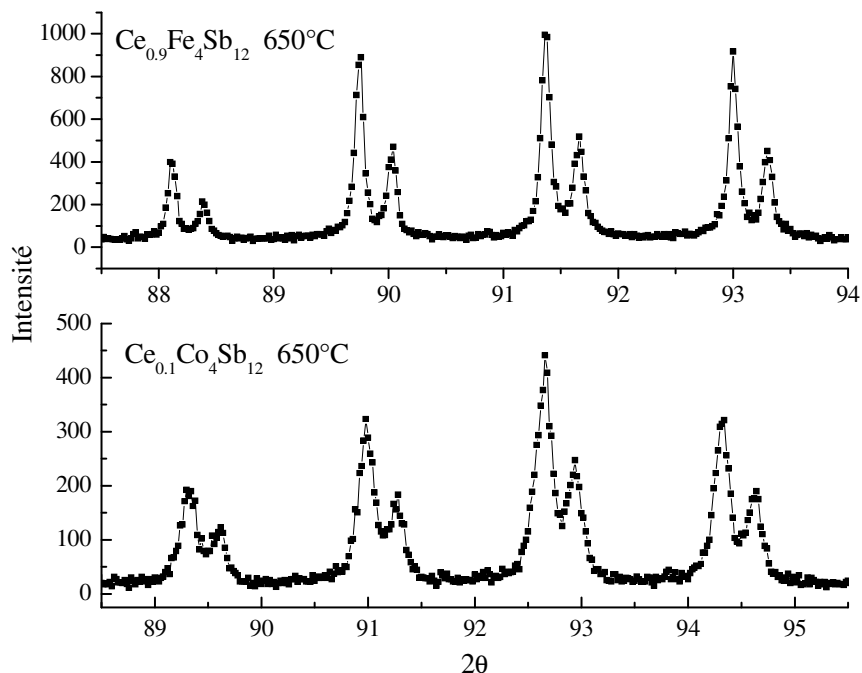


Figure 77 : Zoom aux grands angles  $2\theta$  des diffractogrammes de rayons X des échantillons  $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  recuits à  $650^\circ\text{C}$

Les figures 76 et 77 montrent des zooms aux grands angles  $2\theta$  des diffractogrammes de rayons X des échantillons  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  recuits à  $650^\circ\text{C}$ . Si pour  $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  les pics sont étroits ce qui dénote une bonne cristallinité des échantillons, ce n'est pas le cas pour les trois composés « mixtes »  $\text{Ce}_{0.8}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ ,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0.25}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ . Pour ces trois derniers échantillons, les diffractogrammes de rayons X mettent en évidence la présence simultanée de deux phases de structure skutterudite mais de paramètres de maille légèrement différents, indiquées par les flèches sur la figure 76. Des affinements de Rietveld ont été effectués sur ces diffractogrammes avec deux phases skutterudites de structure type  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ . Aucune variation significative des coordonnées  $x$  et  $y$  des atomes d'antimoine n'a été observée. Les paramètres de maille obtenus sont donnés dans le tableau 22 (à la fin du paragraphe). Des essais d'affinement avec une seule phase skutterudite conduisent à des largeurs de raies déraisonnables, contrairement au cas des composés de fin de série  $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ .

Les résultats de l'analyse quantitative sur l'échantillon de composition  $\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$  recuit à  $650^\circ\text{C}$ , qui sont tout à fait représentatifs de ceux obtenus pour les autres échantillons mixtes, sont présentés figure 78. Ces mesures confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X : les trois échantillons sont très inhomogènes, et il

semble exister pour chacun d'entre eux deux compositions privilégiées qui apparaissent clairement sur la figure 79 pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$ . Les mêmes mesures effectuées sur  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  recuits à  $650^\circ\text{C}$  confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X : les compositions mesurées de ces deux échantillons sont très peu dispersées.

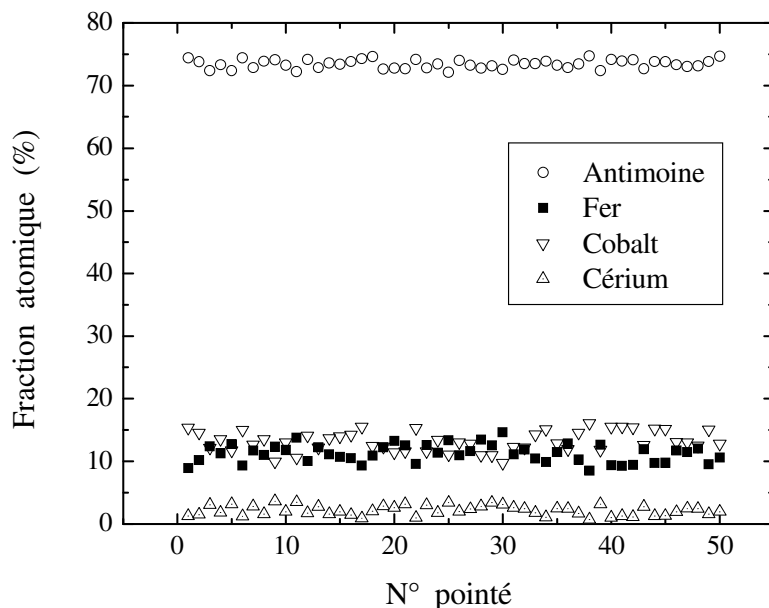


Figure 78 : Mesure quantitative de la composition de  $\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$  recuit à  $650^\circ\text{C}$ .

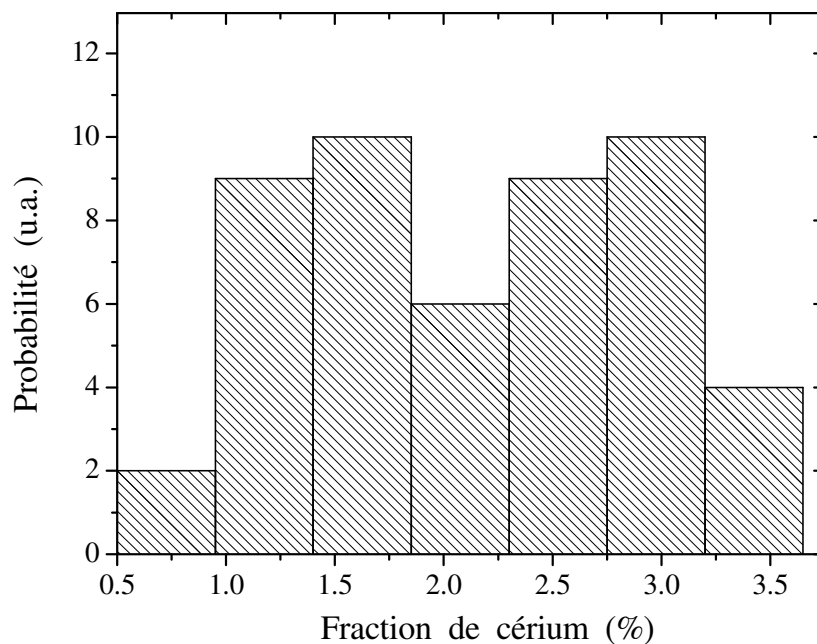


Figure 79 : Répartition des fractions de cérium pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$ . Les deux compositions privilégiées apparaissent pour des fractions de cérium voisines de 1,6 % et 2,8 % atomique.

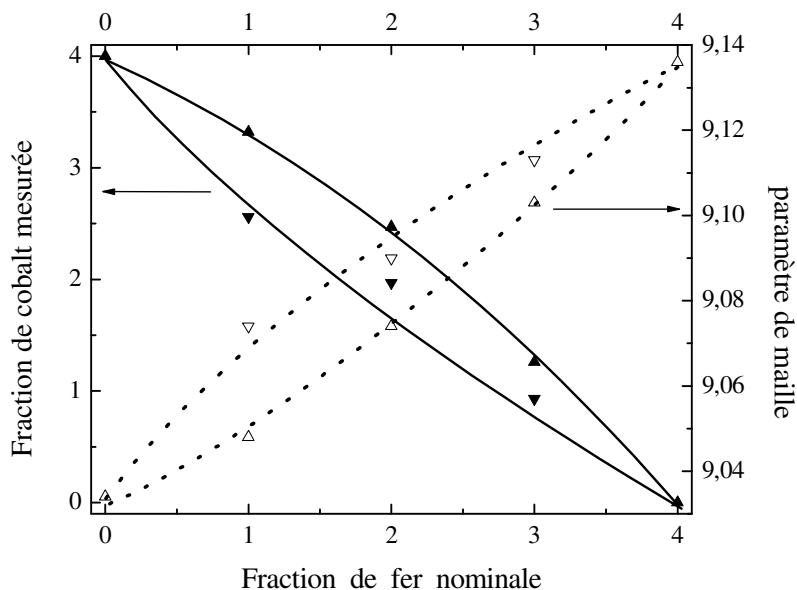


Figure 80 : Fraction de cobalt mesurée et paramètre de maille en fonction de la fraction de fer nominale pour les échantillons de la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  recuits à  $650^\circ\text{C}$ .

La figure 80 montre sur l'axe de gauche la fraction de cobalt mesurée par microsonde électronique, et sur l'axe de droite le paramètre de maille, le tout en fonction de la fraction nominale de fer pour des échantillons de la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ . Sur les deux courbes apparaissent deux groupes de points pour tous les échantillons contenant à la fois du fer et du cobalt pour des recuits à  $650^\circ\text{C}$ , tandis que ceux ne contenant que du fer ou que du cobalt sont monophasés, comme il a été discuté précédemment. Les échantillons comportant deux phases skutterudites d'après les RX montrent aussi deux phases de compositions légèrement différentes en microsonde. Comme il apparaît à la figure 80, l'une des phases est légèrement plus riche en cobalt, et l'autre plus pauvre en cobalt par rapport à la solution solide. Les paramètres de maille suivent la même tendance. Les compositions mesurées par microsonde électronique sont données dans le tableau 22 (à la fin du paragraphe).

La figure 81 présente un zoom aux grands angles de diffraction pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$  recuit à  $550^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ . L'échantillon est d'autant mieux cristallisé que sa température de recuit est élevée : c'est ainsi que l'échantillon recuit à  $550^\circ\text{C}$  est très mal cristallisé (les pics de diffraction sont très larges), tandis que l'échantillon recuit à  $650^\circ\text{C}$  n'est pas bien cristallisé et contient deux phases skutterudites de compositions légèrement différentes (voir le paragraphe précédent) ; en revanche pour l'échantillon recuit à  $700^\circ\text{C}$ , une

seule phase apparaît avec des pics plus fins, et les contributions des raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  peuvent être clairement distinguées. Cet échantillon recuit à  $700^\circ\text{C}$  est monophasé quel que soit le temps de recuit (1 jour à 10 jours). De plus, comme le montre la figure 82, les compositions mesurées par microsonde électronique sont très peu dispersées et l'échantillon est homogène.

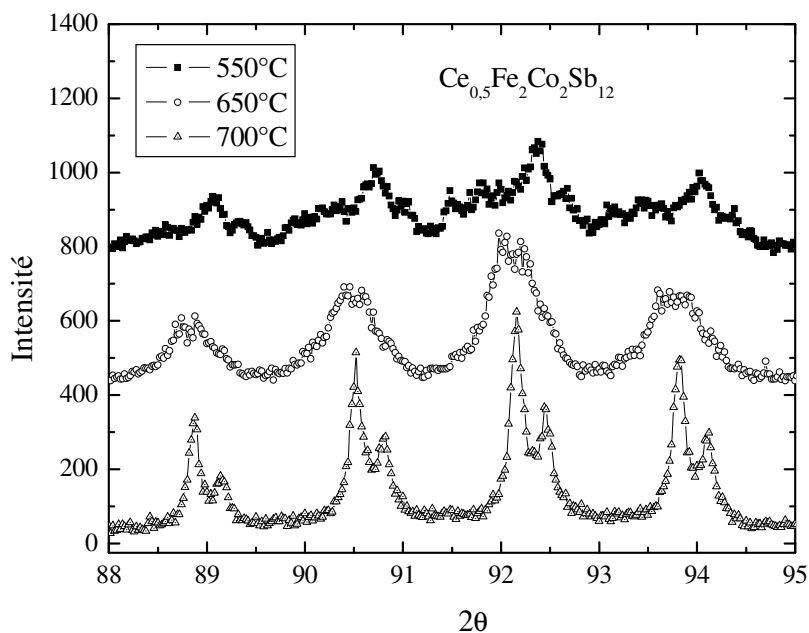
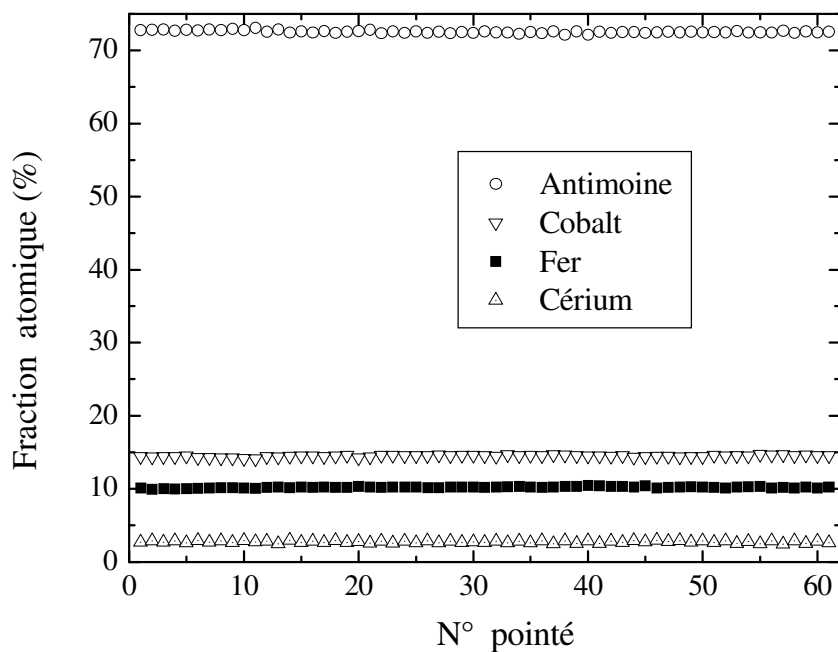


Figure 81 : Zoom aux grands angles  $2\theta$  des diffractogrammes de rayons X de  $\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$  recuits à  $550^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ .

D'après ces résultats, il apparaît clairement qu'une analyse rapide des diagrammes de rayons X peut conduire à considérer comme homogènes des échantillons qui ne le seraient pas, tout particulièrement aux faibles fractions de fer pour lesquelles l'élargissement des pics est plus difficile à distinguer. Certaines études publiées sur ces séries pourraient l'avoir été sur des échantillons contenant plusieurs phases skutterudite. Le choix de la température de recuit apparaît donc comme un critère primordial pour obtenir des échantillons de bonne qualité.

En conséquence, la température de recuit des échantillons présentés dans la suite a été choisie de manière à obtenir des échantillons constitués d'une seule phase skutterudite et ayant une bonne homogénéité.


 Figure 82 : Mesure quantitative de la composition de  $\text{Ce}_{0,45}\text{Fe}_{1,65}\text{Co}_{2,35}\text{Sb}_{12}$  recuit à  $700^\circ\text{C}$ .

Composition nominale ( $T^\circ$ de recuit)	Nombre de phases	Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	Composition finale (EPMA)
$\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ( $700^\circ\text{C}$ )	1	9,034	$\text{Ce}_{0,02}\text{Co}_4\text{Sb}_{11,81}$
$\text{Ce}_{0,25}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ ( $650^\circ\text{C}$ )	2	9,048 9,074	$\text{Ce}_{0,08}\text{Fe}_{0,68}\text{Co}_{3,32}\text{Sb}_{11,83}$ $\text{Ce}_{0,42}\text{Fe}_{1,44}\text{Co}_{2,56}\text{Sb}_{12,02}$
$\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$ ( $650^\circ\text{C}$ )	2	9,074 9,090	$\text{Ce}_{0,19}\text{Fe}_{1,93}\text{Co}_{2,47}\text{Sb}_{11,87}$ $\text{Ce}_{0,47}\text{Fe}_{2,03}\text{Co}_{1,97}\text{Sb}_{12,14}$
$\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$ ( $700^\circ\text{C}$ 1 jours,)	1	9,078	$\text{Ce}_{0,49}\text{Fe}_{1,74}\text{Co}_{2,26}\text{Sb}_{11,78}$
$\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$ ( $700^\circ\text{C}$ 10 jours,)	1	9,076	$\text{Ce}_{0,44}\text{Fe}_{1,65}\text{Co}_{2,35}\text{Sb}_{11,71}$
$\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ ( $650^\circ\text{C}$ )	2	9,103 9,113	$\text{Ce}_{0,57}\text{Fe}_{2,74}\text{Co}_{1,26}\text{Sb}_{11,82}$ $\text{Ce}_{0,78}\text{Fe}_{3,07}\text{Co}_{0,93}\text{Sb}_{11,69}$
$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ( $700^\circ\text{C}$ )	1	9,136	$\text{Ce}_{0,88}\text{Fe}_4\text{Sb}_{11,85}$

 Tableau 22 : Nombre de phases skutterudites, paramètres de maille et composition mesurée par microsonde des échantillons  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ .

## V-B) Caractérisation chimique et structurale

### V-B-1) Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X montre que tous les échantillons des séries  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  sont constitués d'une seule phase skutterudite et d'une faible quantité de  $\text{Sb}$ ,  $\text{Fe}_{1-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_2$  et/ou  $(\text{Ce-Yb})\text{Sb}_2$ . Tous les échantillons contiennent plus de 95% en masse de phase skutterudite.



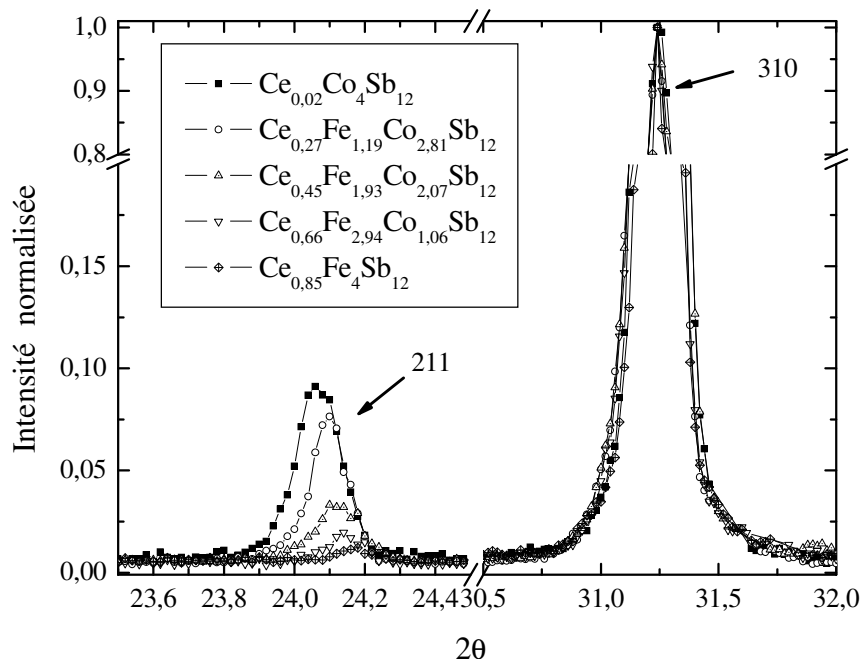


Figure 83 : Zoom à petits angles  $2\theta$  des diffractogrammes de la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  montrant l'évolution des intensités des réflexions 211 et 310. L'intensité a été normalisée au maximum de la raie 310.

Comme il apparaît sur la figure 83, l'intensité relative des pics de diffraction n'est pas constante d'un échantillon à l'autre. En effet, comme le montre le modèle de « solution solide » de Meisner et coll. <sup>(94)</sup> (qui sera discuté dans la suite) ainsi que notre étude structurale de la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  présentée précédemment, le taux d'incorporation de la terre-rare dans la cage située au site 2a de la structure cristallographique dépend fortement de la nature des éléments de transition, et donc du taux de substitution  $x$ . En calculant le facteur de structure de ces deux réflexions, il est possible de montrer que le rapport des intensités des pics de diffraction 211 et 310 (noté  $I_{211}/I_{310}$ ) peut être facilement utilisé pour mesurer semi-quantitativement le taux d'incorporation de terre-rare. Ainsi, l'évolution de ce rapport  $I_{211}/I_{310}$  est présenté figure 84 pour l'ensemble des échantillons étudiés en fonction du taux de remplissage mesuré par microsonde électronique (présenté ultérieurement).

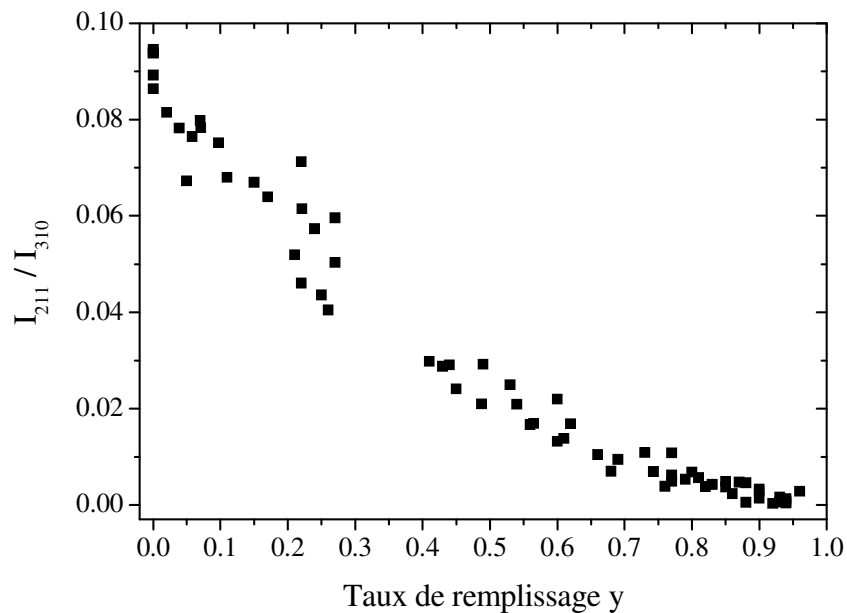


Figure 84 : Rapport des intensités des pics de diffraction 211 et 310 en fonction du taux de remplissage de la cage.

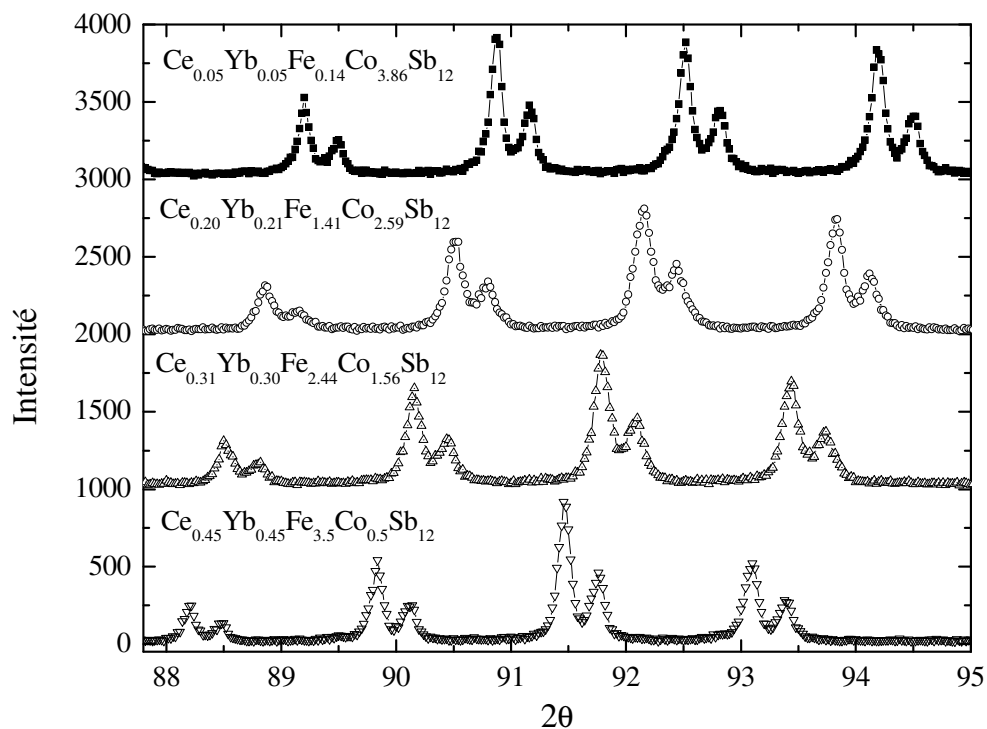


Figure 85 : Zoom aux grands angles  $2\theta$  des diffractogrammes de rayons X de quelques échantillons de la série  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ .

Au sein d'une même série, un zoom aux grands angles  $2\theta$  des diffractogrammes de rayons X montre un déplacement des pics de diffraction en fonction de la substitution (voir Figure 85). Ce décalage des pics de Bragg témoigne de l'évolution des paramètres de maille avec la composition. Les affinements par la méthode de Rietveld ont été effectués pour tous les échantillons des séries  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  en tenant compte de la présence éventuelle de phases secondaires. Comme les rayons X ne permettent pas de distinguer des éléments de numéros atomiques  $Z$  très proches, il ne nous a pas été possible de distinguer le cérium et l'ytterbium d'une part, et le fer, le nickel et le cobalt d'autre part. Lors de la présence simultanée de ces éléments dans un échantillon, nous avons contraint leurs paramètres structuraux à des valeurs identiques. En raison de la présence de phénomènes de micro-absorption, couplés à des statistiques médiocres, nous n'avons pas effectué d'étude des facteurs de déplacement thermique  $B$  dans ces composés, et ils ont été fixés à des valeurs raisonnables proches de celles observées dans les skutterudites totalement remplies présentées précédemment. Les taux d'occupation ont quant à eux été fixés aux valeurs mesurées par microsonde. Les paramètres affinés sont donc le paramètre de maille, les positions des atomes d'antimoine et les fractions des différentes phases présentes. Les proportions massiques des phases secondaires présentes étant très faibles par rapport à la proportion de phase principale skutterudite, elles ont très peu d'influence sur les résultats obtenus. Les paramètres structuraux ( $a$ ,  $y$  et  $z$ ) tirés des affinements sont présentés tableau 23 (à la fin du paragraphe V-B-2).

La figure 86 montre le paramètre de maille  $a$  des séries  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  en fonction de la fraction de cobalt mesurée par microsonde. Les paramètres de maille des skutterudites simplement remplies contenant uniquement du cérium sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature <sup>(94)</sup>. Les paramètres de maille des skutterudites doublement remplies sont compris entre ceux des skutterudites simplement remplies. Cette tendance est la même dans les autres séries : comme il apparaît sur la figure 87, les paramètres de maille dans la série  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  sont intermédiaires entre ceux des séries  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ , eux-mêmes en accord avec les résultats de la littérature <sup>(93, 123)</sup>. Ceci montre qu'une skutterudite doublement remplie peut être comprise comme une solution solide entre deux skutterudites simplement remplies, i.e.  $(\text{Ce+Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})\text{Sb}_{12} \leftarrow \text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})\text{Sb}_{12} + \text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})\text{Sb}_{12}$ . Les paramètres de maille des séries contenant de l'ytterbium sont supérieurs à ceux des séries contenant du

cérium. Comme les tailles des ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{2+}$  sont inférieure et supérieure respectivement à celle des ions  $\text{Ce}^{3+}$ , cela montre que l'ytterbium n'est pas trivalent dans ces composés. La dispersion observée dans les valeurs des paramètres de maille (axe des ordonnées des figures 86 et 87) provient de modification des taux de remplissage ou des rapports Ce/Yb pour une même fraction de fer. En effet comme le montre le tableau 23 (à la fin du paragraphe V-B-2), on observe une gamme de taux de remplissage  $y$  possibles pour chaque composition en éléments de transition : il y a très certainement un domaine d'existence autour de chaque composition.

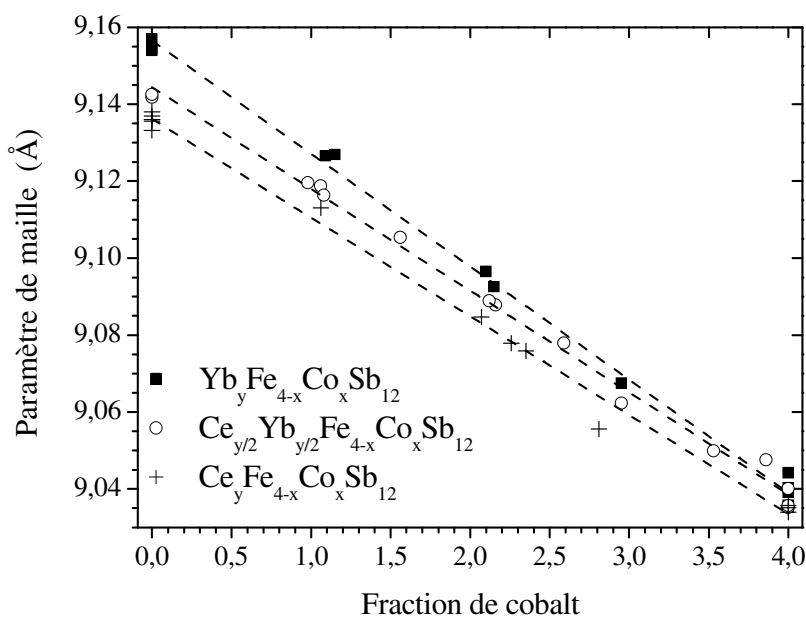


Figure 86 : Paramètre de maille  $a$  en fonction de la fraction mesurée de Co dans les séries  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ .

La diminution relative du paramètre de maille entre  $\text{Yb}_{0.9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{CoSb}_3$  ( $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_3$ ) n'est que de 1,3% (0,7%). Les rayons covalents du fer, du cobalt et du nickel étant très proches (1,17 Å pour le fer, 1,16 Å pour le cobalt et 1,15 Å pour le nickel), les substitutions partielles sur le site du métal de transition n'engendrent pas de modifications importantes des distances métal-antimoine et donc des paramètres de maille. Néanmoins, la faible variation observée du paramètre de maille d'un échantillon à l'autre dépend presque exclusivement de la substitution sur le site du métal de transition et non du taux de remplissage de la cage. En effet, la diminution relative est quasiment la même de  $\text{Yb}_{0.9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Sb}_{12}$  et de  $\text{Yb}_{0.9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à  $\text{Yb}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$  (pour des fractions de fer identiques)

alors que les taux de remplissage de la cage sont très différents. En outre la différence de paramètre de maille entre les différentes séries, mise en évidence dans l'insert de la figure 87 pour une composition  $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (substitution sur le site des terres-rares), est faible par rapport à la variation au sein de chaque série individuellement (substitution sur le site des métaux de transitions). Cette observation confirme le postulat selon lequel la terre-rare est insérée dans une cage volumineuse et lui est faiblement liée.

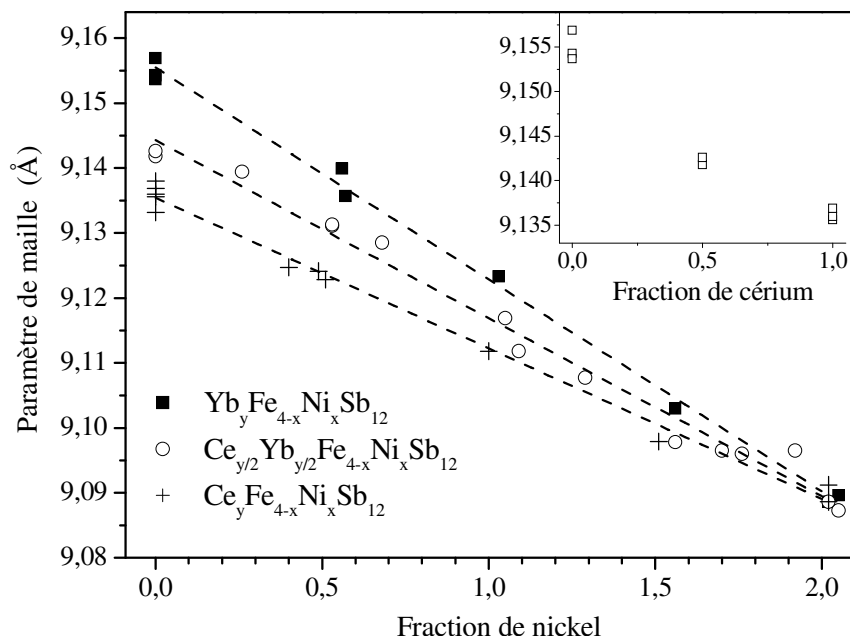


Figure 87 : Paramètre de maille  $a$  en fonction de la fraction mesurée de Ni dans les séries  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ . L'insert montre le paramètre de maille en fonction de la fraction de cérium dans  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

Les droites en tirets dans les figures 86 et 87 sont des régressions linéaires qui mettent en évidence une évolution conforme à la loi de Vegard dans toutes les séries suivant la substitution Fe/Co ou Fe/Ni. Cette observation pourrait conduire à la conclusion que toutes les séries suivent le « modèle de solution solide » entre  $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  (ou  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Sb}_{12}$ ) avec une cage vide, comme le suggèrent Meisner et coll. <sup>(94)</sup>. Selon ce modèle, les skutterudites partiellement remplies peuvent être comprises localement comme une moyenne d'un sous-réseau totalement rempli ( $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$ ) et d'un sous-réseau totalement vide ( $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  ou  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Sb}_{12}$ ). Cependant, les mesures de compositions par microsonde électronique

présentées dans la suite montrent que ce « modèle de solution solide » est une représentation trop simpliste de la réalité.

#### V-B-2) Analyse par microsonde électronique

Les images enregistrées en électrons rétrodiffusés dans les séries  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  sont similaires à celles obtenues dans le cas de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Elles confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X en mettant en évidence de faibles quantités d'inclusions correspondant à des phases secondaires de compositions  $\text{FeSb}_2$  ou  $\text{Sb}$ . La figure 88 montre les résultats de l'analyse quantitative sur l'échantillon de composition nominale  $\text{Ce}_{0,45}\text{Yb}_{0,45}\text{Fe}_{3,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Sb}_{12}$ , qui sont tout à fait représentatifs de ceux obtenus pour les autres compositions de la série. Comme dans le cas de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , il n'y a pas de démixtion observée à l'échelle d'analyse de la microsonde ( $1\text{ }\mu\text{m}^3$ ) et la cage de la structure skutterudite est remplie par du cérium et de l'ytterbium de manière aléatoire. La valeur du rapport Ce/Yb n'est également pas constante sur l'ensemble des points mesurés, sans toutefois qu'il apparaisse de compositions privilégiées.

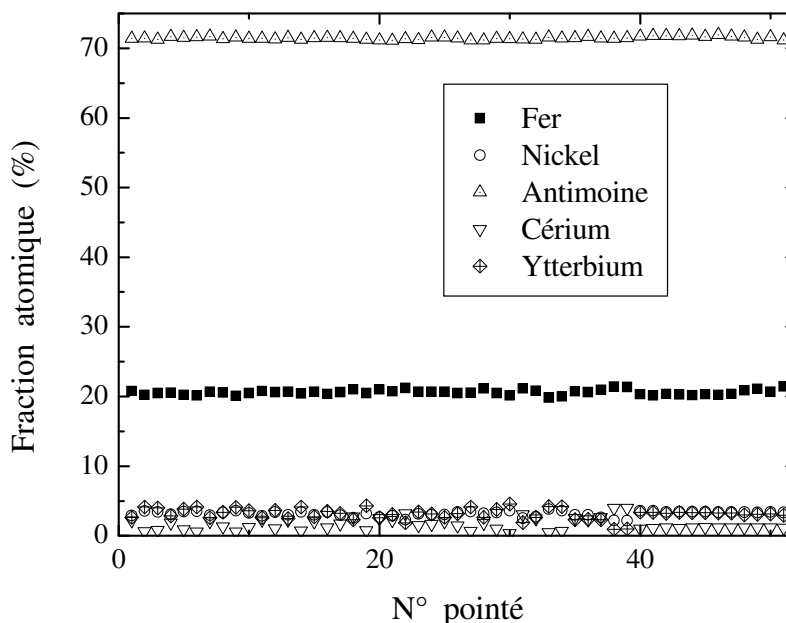


Figure 88 : Mesure quantitative de la composition de  $\text{Ce}_{0,45}\text{Yb}_{0,45}\text{Fe}_{3,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Sb}_{12}$  (composition nominale).

En revanche, la dispersion des mesures de composition en métal de transition est très faible sur l'ensemble de l'échantillon : si le cérium et l'ytterbium sont équivalents du point de vue du remplissage du site 2a, ce n'est pas le cas pour le nickel et le fer du point de vue de la formation du réseau  $[\text{M}_4\text{Sb}_{12}]$ . La force motrice pour la diffusion des atomes des métaux de transition est donc probablement plus forte que celle pour la diffusion des atomes des terres-rares. La température de recuit est alors suffisante pour obtenir une diffusion des atomes importante et en conséquence une bonne homogénéité des échantillons. Ce résultat est en accord avec la bonne cristallinité des échantillons observée en diffraction des rayons X.

La figure 89 montre le taux de remplissage  $y$  en cérium, ytterbium ou cérium+ytterbium dans les six séries étudiées, en fonction de la fraction de cobalt équivalente comme définie par Chapon et coll. <sup>(93)</sup>. Pour définir cette fraction de cobalt équivalente, on considère à l'aide d'un décompte électronique que la substitution d'un atome de fer par un atome de nickel est équivalente à la substitution de deux atomes de fer par deux atomes de cobalt, ce qui permet de comparer directement les résultats obtenus pour les séries Fe-Ni et Fe-Co.

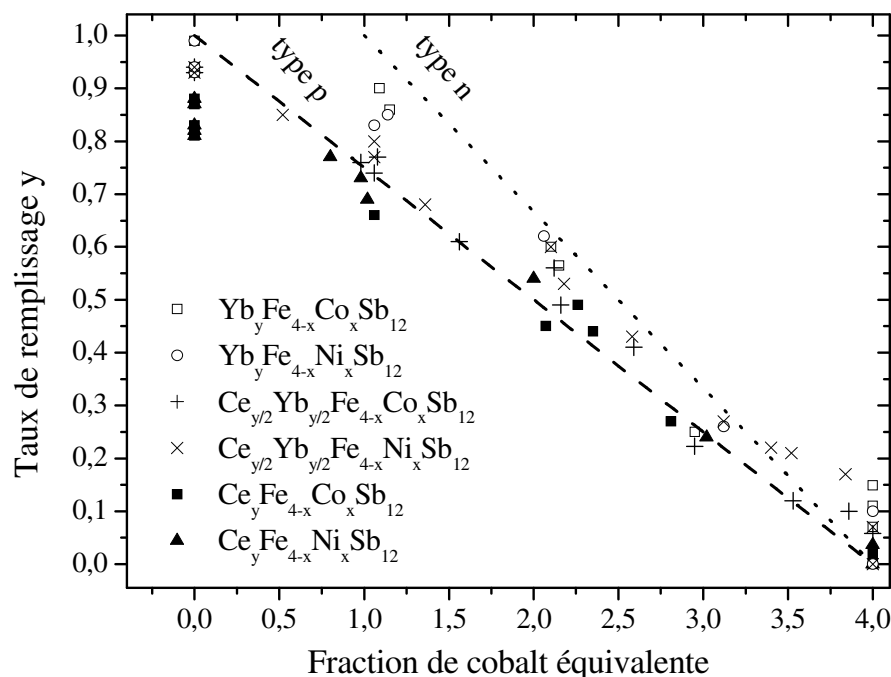


Figure 89 : Taux de remplissage de terre-rare  $y$  en fonction de la fraction de cobalt équivalente définie dans le texte. La ligne en tirets représente le « modèle de solution solide » et la ligne en pointillés représente la limite p-n, comme décrits dans le texte.

La droite en tirets représente le taux d'incorporation attendu si le système suit le « modèle de solution solide » entre RFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> et Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (ou Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Sb<sub>12</sub>), c'est à dire si les skutterudites partiellement remplies R<sub>y</sub>M<sub>4-x</sub>M'<sub>x</sub>Sb<sub>12</sub> peuvent être décrites comme une solution solide entre un binaire M'<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> et une skutterudite totalement remplie RM<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub><sup>(94)</sup>, comme il était possible de le supposer à partir de l'évolution des paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X. L'écart observé entre ce modèle et les données expérimentales est d'au moins 20%. A l'exception de quelques échantillons, le taux d'incorporation est toujours inférieur (supérieur) à celui prédit par ce modèle dans la zone riche (pauvre) en fer. Les séries contenant du cérium sont mieux décrites par ce modèle que celles contenant de l'ytterbium ou que les séries mixtes. Ceci explique pourquoi ce modèle a été proposé initialement par Meisner et coll.<sup>(94)</sup> au cours de leur étude de la série Ce<sub>y</sub>Fe<sub>4-x</sub>Co<sub>x</sub>Sb<sub>12</sub>. Le remplissage fractionnaire dans RFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> et la solubilité partielle du fer dans Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> ne suffisent pas à eux seuls à expliquer cet écart au modèle.

La ligne en pointillés représente la limite séparant les échantillons de type p et les échantillons de type n. Elle est obtenue à l'aide d'un simple décompte électronique : en considérant que la terre-rare est dans un état trivalent, le composé est semi-conducteur si  $y=(4-x)/3$  pour une substitution du fer par le cobalt, ou  $y=(4-2.x)/3$  pour une substitution par le nickel (Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> est semi-conducteur, R donne 3.y électrons au système, Fe donne 4-x trous et Ni donne x électrons). Les échantillons ayant un taux de remplissage en terre-rare situé en dessous (au-dessus) de cette ligne auront une conductivité de type p (n). Il est donc évident que des échantillons de type n ne seront obtenus que pour des skutterudites ayant une fraction très importante de cobalt ou de nickel, avec une fraction équivalente de cobalt supérieure à 3,25 environ. Comme ce modèle simple ne considère qu'un état de valence 3+ pour l'ytterbium, la fraction équivalente de cobalt correspondant à la transition sera vraisemblablement légèrement supérieure en raison de l'écart probable à l'état trivalent de l'ytterbium qui apporte alors moins d'électrons au système.

Bien que les paramètres de maille soient très différents pour les séries fer-nickel et fer-cobalt pour une même fraction équivalente de cobalt (voir figures 86 et 87), les taux de remplissage de terres-rares sont similaires, ce qui montre que y dépend principalement d'effets électroniques plutôt que d'effets de taille. De plus, le taux de remplissage de l'ytterbium est toujours légèrement supérieur à celui du cérium, et ce bien que les ions Yb<sup>2+</sup> soient plus volumineux que les ions Ce<sup>3+</sup>. Ce résultat confirme bien que l'influence des effets électroniques sur le taux de remplissage est plus importante que celle des effets géométriques.



Composition nominale	Composition mesurée	Paramètre de maille a (Å)	y	z
Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>12</sub>	Fe <sub>1,98</sub> Ni <sub>2,02</sub> Sb <sub>11,77</sub>	9,0890	0,335	0,157
Ce <sub>0,05</sub> Yb <sub>0,05</sub> Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,03</sub> Yb <sub>0,04</sub> Fe <sub>1,95</sub> Ni <sub>2,05</sub> Sb <sub>11,99</sub>	9,0883	0,334	0,157
Ce <sub>0,1</sub> Yb <sub>0,1</sub> Fe <sub>2,1</sub> Ni <sub>1,9</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,05</sub> Yb <sub>0,12</sub> Fe <sub>2,08</sub> Ni <sub>1,92</sub> Sb <sub>11,71</sub>	9,0965	0,335	0,157
Ce <sub>0,15</sub> Yb <sub>0,15</sub> Fe <sub>2,25</sub> Ni <sub>1,75</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,07</sub> Yb <sub>0,14</sub> Fe <sub>2,24</sub> Ni <sub>1,76</sub> Sb <sub>11,68</sub>	9,0960	0,335	0,157
Ce <sub>0,15</sub> Yb <sub>0,15</sub> Fe <sub>2,35</sub> Ni <sub>1,65</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,10</sub> Yb <sub>0,12</sub> Fe <sub>2,30</sub> Ni <sub>1,70</sub> Sb <sub>11,62</sub>	9,0965	0,335	0,158
Ce <sub>0,15</sub> Yb <sub>0,15</sub> Fe <sub>2,5</sub> Ni <sub>1,5</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,09</sub> Yb <sub>0,18</sub> Fe <sub>2,44</sub> Ni <sub>1,56</sub> Sb <sub>12,02</sub>	9,0978	0,335	0,158
Ce <sub>0,25</sub> Yb <sub>0,25</sub> Fe <sub>2,65</sub> Ni <sub>1,35</sub> Sb <sub>12</sub>		9,1087	0,335	0,158
Ce <sub>0,25</sub> Yb <sub>0,25</sub> Fe <sub>2,75</sub> Ni <sub>1,25</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,21</sub> Yb <sub>0,22</sub> Fe <sub>2,71</sub> Ni <sub>1,29</sub> Sb <sub>11,79</sub>	9,1077	0,335	0,159
Ce <sub>0,33</sub> Yb <sub>0,33</sub> Fe <sub>3</sub> NiSb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,25</sub> Yb <sub>0,35</sub> Fe <sub>2,95</sub> Ni <sub>1,05</sub> Sb <sub>11,89</sub>	9,1169	0,336	0,160
Ce <sub>0,38</sub> Yb <sub>0,38</sub> Fe <sub>3,25</sub> Ni <sub>0,75</sub> Sb <sub>12</sub>		9,1237	0,336	0,159
Ce <sub>0,45</sub> Yb <sub>0,45</sub> Fe <sub>3,4</sub> Ni <sub>0,6</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,32</sub> Yb <sub>0,36</sub> Fe <sub>3,32</sub> Ni <sub>0,68</sub> Sb <sub>11,65</sub>	9,1285	0,337	0,160
Ce <sub>0,425</sub> Yb <sub>0,425</sub> Fe <sub>3,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,34</sub> Yb <sub>0,43</sub> Fe <sub>3,47</sub> Ni <sub>0,53</sub> Sb <sub>11,53</sub>	9,1313	0,335	0,160
Ce <sub>0,48</sub> Yb <sub>0,48</sub> Fe <sub>3,75</sub> Ni <sub>0,25</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,44</sub> Yb <sub>0,41</sub> Fe <sub>3,74</sub> Ni <sub>0,26</sub> Sb <sub>11,8</sub>	9,1394	0,335	0,159
Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9,0352	0,334	0,158
Ce <sub>0,1</sub> Yb <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,15</sub> Co <sub>3,85</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,05</sub> Yb <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,14</sub> Co <sub>3,86</sub> Sb <sub>11,8</sub>	9,0476	0,335	0,158
Ce <sub>0,1</sub> Yb <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,35</sub> Co <sub>3,65</sub> Sb <sub>12</sub>		9,0468	0,335	0,158
Ce <sub>0,1</sub> Yb <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,5</sub> Co <sub>3,5</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,07</sub> Yb <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,47</sub> Co <sub>3,53</sub> Sb <sub>11,70</sub>	9,0499	0,333	0,157
Ce <sub>0,125</sub> Yb <sub>0,125</sub> FeCo <sub>3</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,15</sub> Yb <sub>0,07</sub> Fe <sub>1,05</sub> Co <sub>2,95</sub> Sb <sub>12,11</sub>	9,0623	0,335	0,158
Ce <sub>0,25</sub> Yb <sub>0,25</sub> Fe <sub>1,5</sub> Co <sub>2,5</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,20</sub> Yb <sub>0,21</sub> Fe <sub>1,41</sub> Co <sub>2,59</sub> Sb <sub>11,68</sub>	9,0779	0,335	0,159
Ce <sub>0,3</sub> Yb <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,24</sub> Yb <sub>0,32</sub> Fe <sub>1,88</sub> Co <sub>2,12</sub> Sb <sub>12,00</sub>	9,0889	0,335	0,159
Ce <sub>0,35</sub> Yb <sub>0,35</sub> Fe <sub>2,5</sub> Co <sub>1,5</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,31</sub> Yb <sub>0,30</sub> Fe <sub>2,44</sub> Co <sub>1,56</sub> Sb <sub>11,74</sub>	9,1054	0,336	0,159
Ce <sub>0,4</sub> Yb <sub>0,4</sub> Fe <sub>3</sub> CoSb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,39</sub> Yb <sub>0,38</sub> Fe <sub>2,92</sub> Sb <sub>1,08</sub> Sb <sub>12,04</sub>	9,1163	0,336	0,159
Ce <sub>0,45</sub> Yb <sub>0,45</sub> Fe <sub>3</sub> CoSb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,44</sub> Yb <sub>0,32</sub> Fe <sub>3,02</sub> Co <sub>0,98</sub> Sb <sub>11,56</sub>	9,1196	0,337	0,161
Ce <sub>0,45</sub> Yb <sub>0,45</sub> Fe <sub>3,5</sub> Co <sub>0,5</sub> Sb <sub>12</sub>		9,1312	0,336	0,161
Yb <sub>0,1</sub> Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>12</sub>	Yb <sub>0,10</sub> Fe <sub>1,95</sub> Ni <sub>2,05</sub> Sb <sub>11,99</sub>	9,0896	0,334	0,157
Yb <sub>0,4</sub> Fe <sub>2,5</sub> Ni <sub>1,5</sub> Sb <sub>12</sub>	Yb <sub>0,26</sub> Fe <sub>2,44</sub> Ni <sub>1,56</sub> Sb <sub>12,06</sub>	9,1030	0,334	0,158
Yb <sub>0,7</sub> Fe <sub>3</sub> NiSb <sub>12</sub>	Yb <sub>0,62</sub> Fe <sub>2,97</sub> Ni <sub>1,03</sub> Sb <sub>11,70</sub>	9,1233	0,335	0,159
Yb <sub>0,95</sub> Fe <sub>3,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> Sb <sub>12</sub>	Yb <sub>0,83</sub> Fe <sub>3,47</sub> Ni <sub>0,53</sub> Sb <sub>11,68</sub>	9,1399	0,336	0,159
Ce <sub>0,1</sub> Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,4</sub> Fe <sub>1,98</sub> Ni <sub>2,02</sub> Sb <sub>11,95</sub>	9,0912	0,334	0,157
Ce <sub>0,3</sub> Fe <sub>2,5</sub> Ni <sub>1,5</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,24</sub> Fe <sub>2,49</sub> Ni <sub>1,51</sub> Sb <sub>11,95</sub>	9,0979	0,335	0,158
Ce <sub>0,7</sub> Fe <sub>3</sub> NiSb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,54</sub> Fe <sub>3,00</sub> Ni <sub>1,00</sub> Sb <sub>11,57</sub>	9,1118	0,336	0,161
Ce <sub>0,85</sub> Fe <sub>3,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,77</sub> Fe <sub>3,60</sub> Ni <sub>0,40</sub> Sb <sub>11,75</sub>	9,1247	0,335	0,160
Yb <sub>0,1</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Yb <sub>0,07</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12,10</sub>	9,0391	0,334	0,157
Yb <sub>0,25</sub> FeCo <sub>3</sub> Sb <sub>12</sub>	Yb <sub>0,25</sub> Fe <sub>1,05</sub> Co <sub>2,95</sub> Sb <sub>11,99</sub>	9,0677	0,335	0,158
Yb <sub>0,6</sub> Fe <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Sb <sub>12</sub>	Yb <sub>0,6</sub> Fe <sub>1,90</sub> Co <sub>2,10</sub> Sb <sub>12</sub>	9,0965	0,336	0,159
Yb <sub>0,9</sub> Fe <sub>3</sub> CoSb <sub>12</sub>	Yb <sub>0,9</sub> Fe <sub>2,91</sub> Co <sub>1,09</sub> Sb <sub>12,26</sub>	9,1266	0,336	0,159
Ce <sub>0,1</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,02</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>11,81</sub>	9,0343	0,334	0,157
Ce <sub>0,3</sub> FeCo <sub>3</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,27</sub> Fe <sub>1,19</sub> Co <sub>2,81</sub> Sb <sub>11,64</sub>	9,0556	0,335	0,158
Ce <sub>0,6</sub> Fe <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,45</sub> Fe <sub>1,93</sub> Co <sub>2,07</sub> Sb <sub>11,68</sub>	9,0847	0,335	0,159
Ce <sub>0,8</sub> Fe <sub>3</sub> CoSb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,66</sub> Fe <sub>2,94</sub> Co <sub>1,06</sub> Sb <sub>12</sub>	9,1131	0,336	0,160
Ce <sub>0,9</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,85</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>11,85</sub>	9,1377	0,336	0,160
Ce <sub>0,9</sub> Yb <sub>0,1</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,85</sub> Yb <sub>0,05</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12,06</sub>	9,1370	0,336	0,160
Ce <sub>0,7</sub> Yb <sub>0,3</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,50</sub> Yb <sub>0,38</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12,02</sub>	9,1390	0,336	0,160
Ce <sub>0,5</sub> Yb <sub>0,5</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,52</sub> Yb <sub>0,42</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>11,87</sub>	9,1418	0,336	0,160
Ce <sub>0,48</sub> Yb <sub>0,48</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,40</sub> Yb <sub>0,53</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12,14</sub>	9,1426	0,336	0,160
Ce <sub>0,3</sub> Yb <sub>0,7</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,25</sub> Yb <sub>0,69</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>11,94</sub>	9,1471	0,336	0,160
Ce <sub>0,1</sub> Yb <sub>0,9</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Ce <sub>0,08</sub> Yb <sub>0,86</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>11,91</sub>	9,1522	0,336	0,159
Yb <sub>0,9</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Yb <sub>0,92</sub> Fe <sub>4</sub> Sb <sub>12,00</sub>	9,1569	0,336	0,159

Tableau 23 : Composition nominale, composition mesurée par microsonde électronique, paramètre de maille et positions des atomes d'antimoine obtenus par la méthode de Rietveld.

Le taux de remplissage total pour les skutterudites doublement remplies est intermédiaire entre ceux des skutterudites à base de cérium et ceux des skutterudites à base d'ytterbium, ce qui est en accord avec l'existence d'une solution solide entre skutterudites simplement remplies. L'ensemble des compositions mesurées est rapporté dans le tableau 23.

### V-C) Etats de valence des terres-rares

#### V-C-1) Valence du cérium

Nos mesures d'absorption X au seuil  $L_3$  du cérium montre que celui-ci est trivalent à température ambiante dans les quatre séries de skutterudites partiellement remplies  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ , conformément aux résultats de Grandjean et coll. et Chapon et coll. pour  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ <sup>(87)</sup> et  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ <sup>(83)</sup> respectivement. En revanche, comme dans le cas de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , nous n'avons pas mis en évidence de structure fine du seuil d'absorption caractéristique d'un éclatement des niveaux 5d du cérium dû à des effets de champ cristallin.

La figure 90 montre les spectres d'absorption X au seuil  $L_3$  du cérium mesurés pour trois échantillons de la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  :  $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ . Ces spectres sont semblables à ceux observés pour les autres échantillons étudiés et sont caractérisés par la présence d'un unique seuil d'absorption ce qui met en évidence un état trivalent du cérium. Les deux lignes verticales indiquent les énergies des deux glitches observés, déjà décrits au paragraphe IV-B-1-a. Ces trois spectres expérimentaux montrent deux épaulements aux énergies des glitches, dont l'amplitude croît lorsque le taux d'incorporation de cérium décroît au sein de la série. Ceci est lié au fait que, comme le montre la figure, le rapport signal/bruit décroît lorsque la concentration de cérium décroît, et qu'en conséquence l'effet du défaut du monochromateur sur le rayonnement incident (d'amplitude constante) est de plus en plus visible. Ces épaulements sont donc causés par le défaut du monochromateur et ne mettent pas en évidence une structure fine du seuil d'absorption. En conséquence, nous estimons que si des effets de champ cristallin sont présents, ils sont inférieurs à la résolution expérimentale et ce pour tous les échantillons des séries  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ .

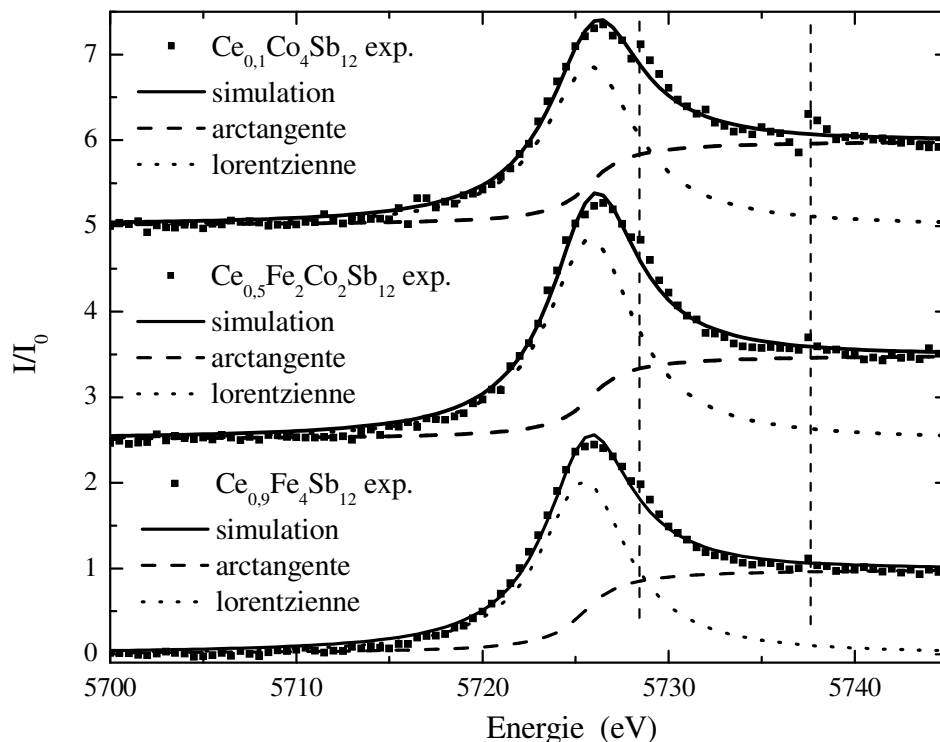


Figure 90 : Spectre d'absorption X au seuil  $L_3$  du cérium et leur déconvolution pour  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ . Les lignes verticales en tirets montrent les emplacements des « glitches » comme décrit au paragraphe IV-B-1-a.

### V-C-2) Valence de l'ytterbium

Tous les spectres d'absorption des ions ytterbium sont caractérisés par deux pics, ce qui met en évidence un état de valence non entière pour l'ytterbium. L'ensemble des spectres d'absorption X au seuil  $L_3$  de l'ytterbium dans les séries  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  est rapporté dans les figures 91 à 94. Pour une visualisation plus facile des états de valence, seule la partie des spectres dans le domaine 8930 eV à 8960 eV est tracée. La déconvolution des seuils d'absorption a été effectuée par la même méthode que pour la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les largeurs des arctangentes sont cohérentes avec les durées de vie des trous 2p dans des terres-rares et sont similaires pour tous les échantillons des différentes séries.

Comme pour la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , les seuils  $L_3$  de l'ytterbium sont identiques à 20K et à 300K, ce qui tend à mettre en évidence un état de valence mixte.

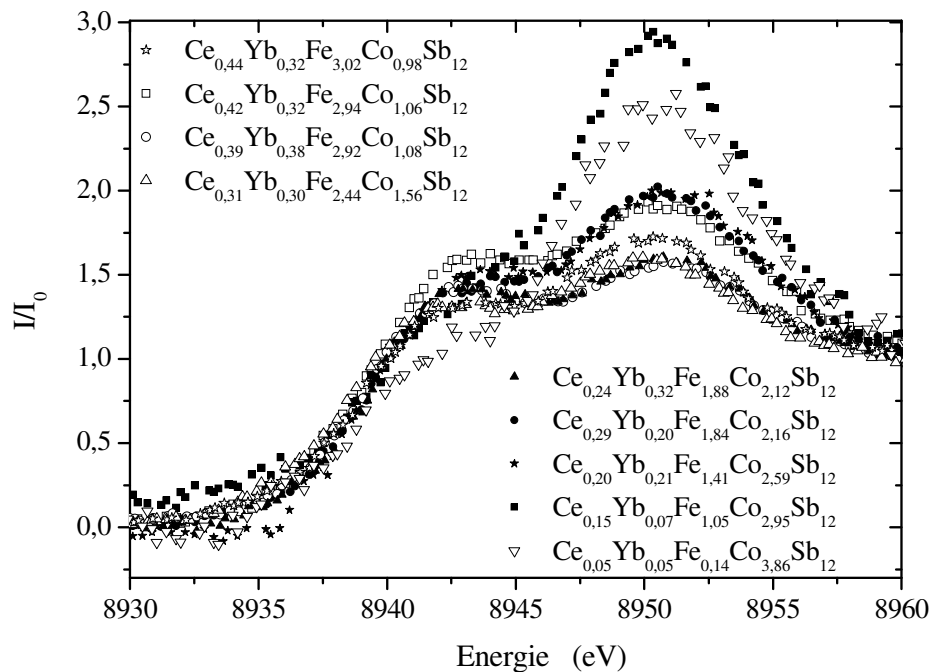


Figure 91 : Spectres d'absorption aux seuils  $L_3$  de l'ytterbium pour les composés de la série

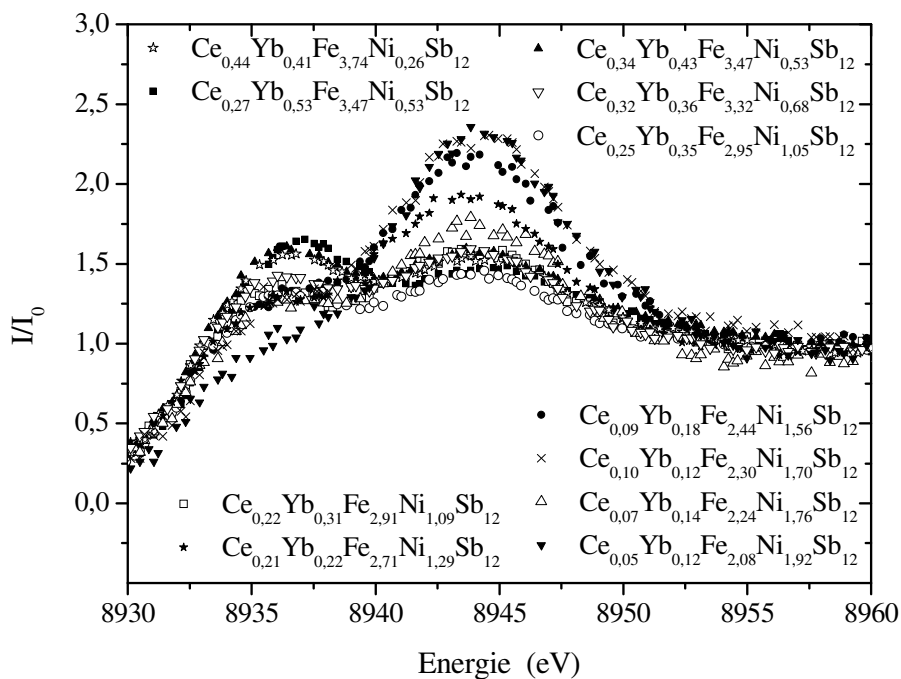
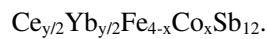
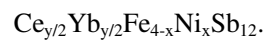


Figure 92 : Spectres d'absorption aux seuils  $L_3$  de l'ytterbium pour les composés de la série



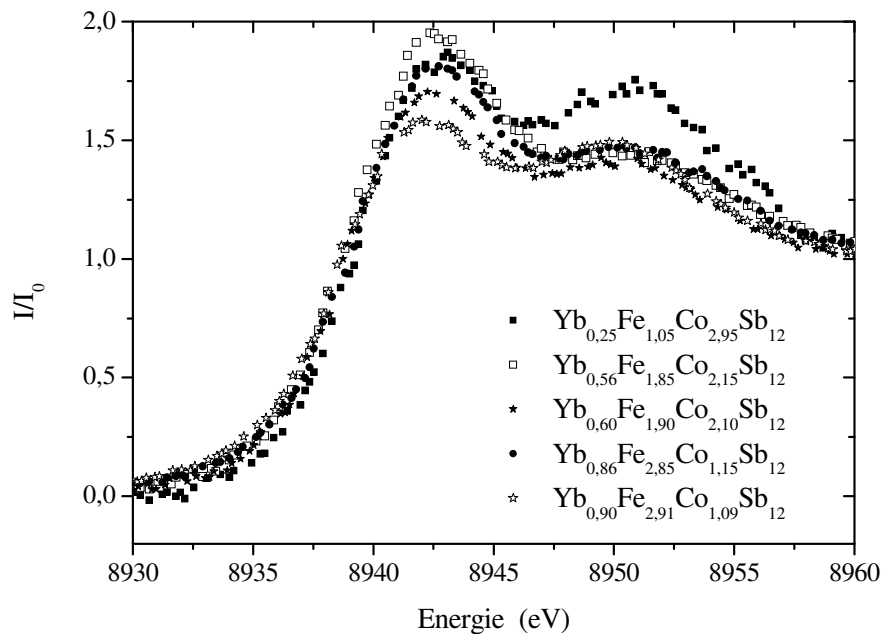


Figure 93 : Spectres d'absorption aux seuils  $L_3$  de l'ytterbium pour les composés de la série  $\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ .

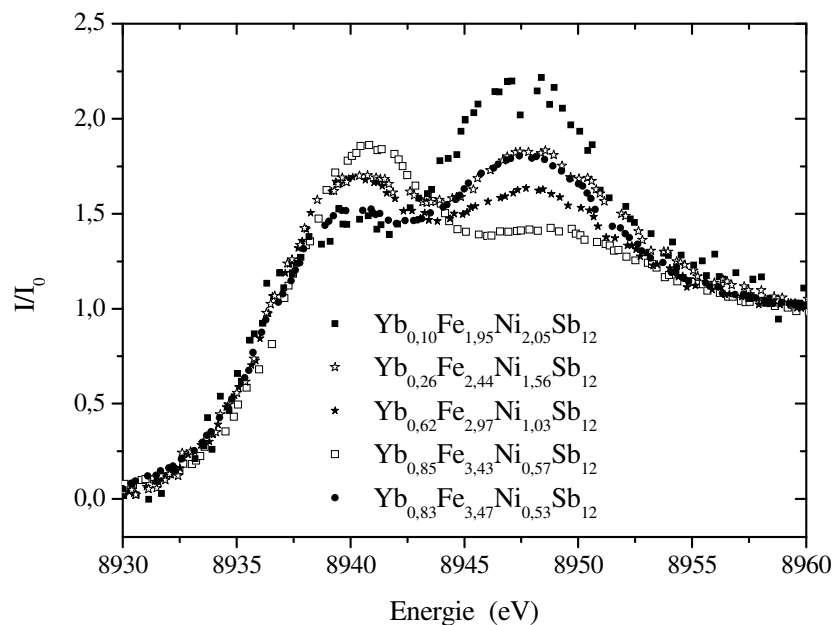


Figure 94 : Spectres d'absorption aux seuils  $L_3$  de l'ytterbium pour les composés de la série  $\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ .

Les figures 95, 96 et 97 montrent l'état de valence de l'ytterbium dans tous les échantillons étudiés, obtenu par la déconvolution des seuils  $L_3$ , en fonction respectivement du paramètre de maille, de la taille de la cage autour du site 2a de la structure cristallographique, et du taux d'incorporation d'ytterbium dans la cage mesuré par microsonde électronique. La taille de la cage est définie ici comme étant la distance entre le centre de la cage et la position du site de l'antimoine. Le rayon des atomes d'antimoine n'est pas pris en compte. D'après la figure 95, il est clair qu'au sein d'une même série, la valence de l'ytterbium décroît avec l'augmentation du paramètre de maille. Ceci s'explique par  $r(\text{Yb}^{2+}) > r(\text{Yb}^{3+})$ . Cependant lorsque l'on compare plusieurs séries, l'état de valence de l'ytterbium ne dépend pas uniquement du paramètre de maille : entre différentes séries des paramètres de maille identiques correspondent à des états de valence très différents, et deux composés peuvent avoir le même état de valence tout en ayant des paramètres de maille très différents. La figure 96 met en évidence pratiquement la même tendance : l'ytterbium semble plus trivalent pour des distances Yb-Sb faibles, mais il ne s'agit que d'une tendance grossière et l'état de valence ne semble pas être une fonction simple de la taille de la cage. En conséquence, l'état de valence de l'ytterbium ne semble pas être simplement fonction de facteurs géométriques.

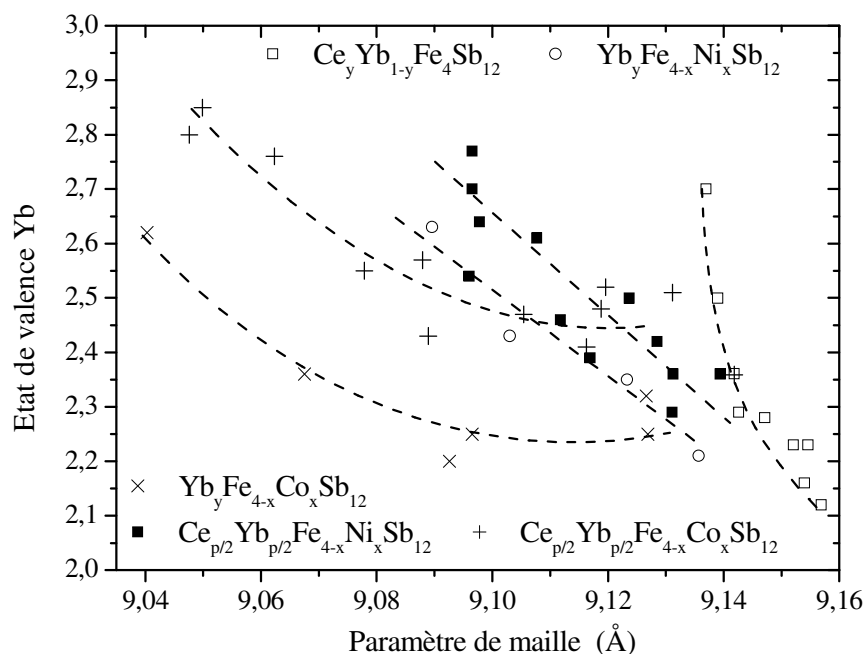


Figure 95 : Etat de valence de l'ytterbium en fonction du paramètre de maille. Les lignes en pointillés sont des guides pour l'observation.

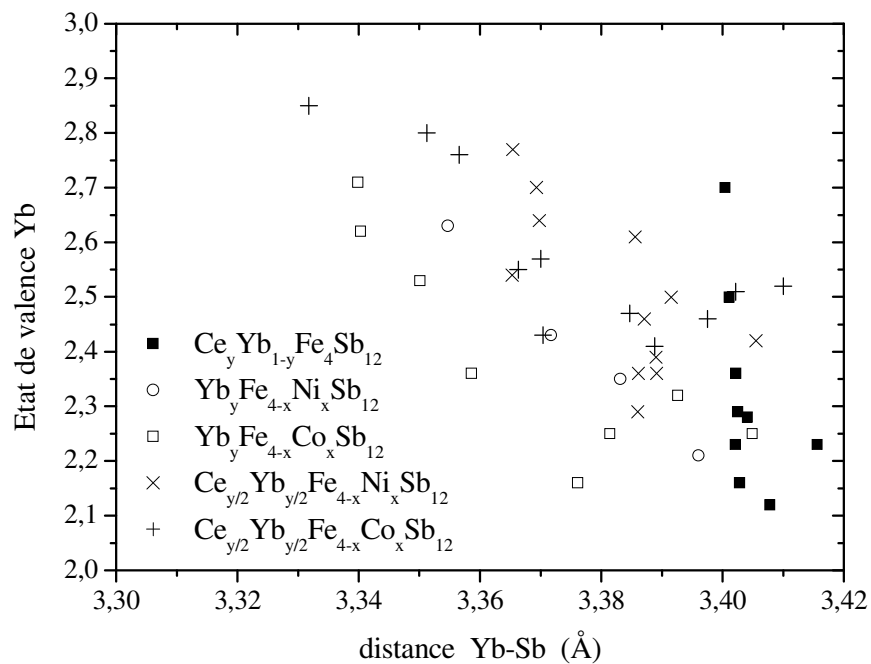


Figure 96 : Etat de valence de l'ytterbium en fonction de la taille de la cage (distance Yb-Sb) comme décrit dans le texte.

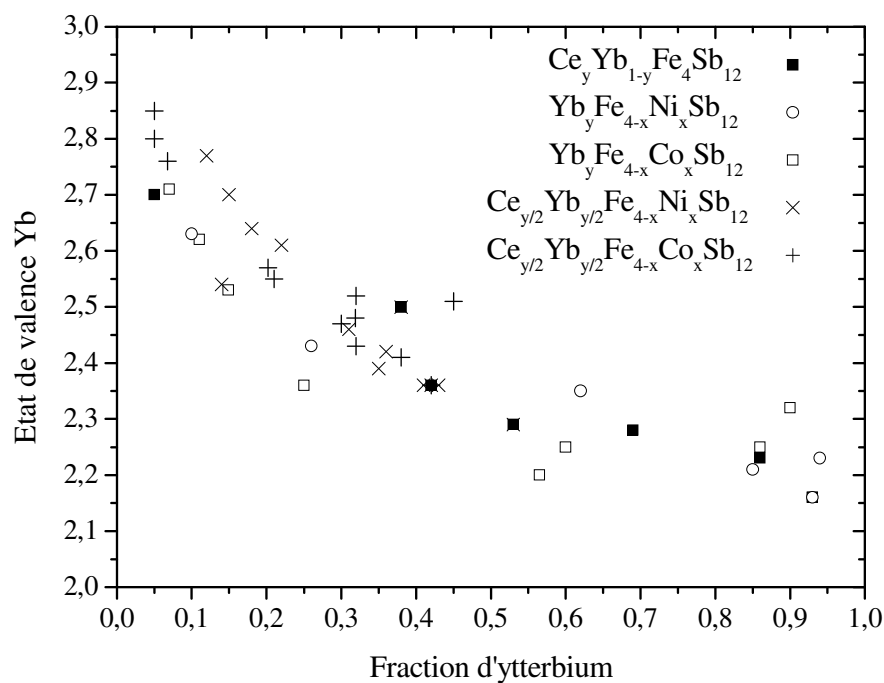


Figure 97 : Etat de valence de l'ytterbium en fonction du taux d'incorporation d'ytterbium dans la cage mesuré par microsonde électronique.

En revanche, il apparaît sur la figure 97 qu'il y a une bonne corrélation entre  $y$  et  $v$  : la valence de l'ytterbium est pratiquement égale à 2,25 entre  $y=1$  et  $y=0,6$ , et augmente ensuite lorsque le taux d'incorporation d'ytterbium décroît pour atteindre approximativement 2,8 pour un taux d'incorporation faible. L'origine de la dispersion des valeurs provient principalement de la présence possible de phases secondaires contenant de l'ytterbium,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ou  $\text{YbSb}_2$ , due à l'excès initial d'ytterbium. En effet comme il apparaît dans le tableau 23, il est très difficile de contrôler avec précision le taux d'incorporation de terre-rare (les taux d'incorporation mesurés par microsonde électronique sont souvent légèrement différents des compositions nominales, alors qu'aucun écart significatif n'est observé dans le cas des métaux de transition). Les écarts proviennent principalement de l'existence d'une gamme de taux d'incorporation possibles pour chaque composition en métal de transition, et de la nécessité d'introduire un excès d'ytterbium pour compenser les pertes potentielles au cours de la préparation. L'état de valence de l'ytterbium semble être indépendant de la nature de son environnement (nature du réseau  $\text{M}_4\text{Sb}_{12}$ , présence de cérium ou de lacunes) et il n'est pas expliqué par un simple décompte électronique : l'état de valence de l'ytterbium est le même dans  $\text{Ce}_{0,85}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et dans  $\text{Yb}_{0,07}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  bien que le premier soit un semi-métal de type p, et le second un semi-conducteur fortement dopé de type n.

#### V-D) Conclusion partielle du chapitre

Notre étude des conditions de synthèse des skutterudites partiellement remplies a mis en évidence la grande importance du choix de la température de recuit sur la qualité des échantillons préparés. Le choix d'une température de recuit trop faible conduit à des matériaux contenant plusieurs phases skutterudites, probablement du fait d'une diffusion trop faible des atomes. En revanche, le choix d'une température de recuit plus élevée, la limite supérieure étant cependant définie par la température du péritectique, permet d'obtenir des échantillons de bonne cristallinité. De plus, il est possible de préparer des skutterudites partiellement remplies pour lesquelles la cérium et de l'ytterbium *occupent les cages de manière aléatoire*.

Nous avons montré que les paramètres de maille des séries appartenant à la famille  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  ont des évolutions, en fonction de la substitution sur le site M, conformes à la loi de Vegard. Cependant, l'analyse des compositions par microsonde



électronique montre que le « modèle de solution solide » entre  $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  (ou  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Sb}_{12}$ ) proposé par Meisner et coll. <sup>(94)</sup> n'est pas vérifié dans ces séries. En revanche, un comptage électronique simple permet de prévoir une transition d'une conductivité de type p à une conductivité de type n pour des échantillons riches en cobalt (ou nickel).

Enfin, nous avons montré que le cérium est trivalent dans tous les échantillons de la famille  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ , ce qui confirme les résultats obtenus par Grandjean et coll. <sup>(87)</sup> et Chapon et coll. <sup>(83)</sup> dans les skutterudites simplement remplies. Nous n'avons pas mis en évidence d'éclatement des niveaux 5d dû à des effets de champ cristallin. Nous avons montré que la valence de l'ytterbium est non entière pour tous les échantillons de cette même famille. La variation de l'état de valence d'un échantillon à l'autre ne semble pas dépendre simplement de facteurs géométriques ou électroniques, mais principalement de la fraction d'ytterbium dans la cage. Nous n'avons à l'heure actuelle aucune explication quant aux origines de cette évolution.

## **V-D) Propriétés de transport électrique et thermique dans $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$**

### V-D-1) Pouvoir thermoélectrique de 120K à 300K

#### *V-D-1-a) Résultats expérimentaux*

Les figures 98 à 101 présentent la variation thermique du pouvoir thermoélectrique dans toutes les skutterudites partiellement remplies de formule générale  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  de 120K à la température ambiante. Dans toutes les séries, le pouvoir thermoélectrique est positif pour les échantillons riches en fer, qui ont donc une conductivité de type p. Il augmente avec la substitution du fer par le cobalt ou le nickel jusqu'à un maximum, puis décroît rapidement. Les échantillons riches en cobalt ou en nickel possèdent un pouvoir thermoélectrique S négatif, caractéristique d'une conductivité de type n. Comme attendu dans des skutterudites, la valeur absolue de S augmente avec la température dans la gamme 120K-300K. Les résultats obtenus sur les séries  $\text{R}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  (R=Ce ou Yb) sont conformes aux résultats de la littérature <sup>(78, 85, 91, 93)</sup>.

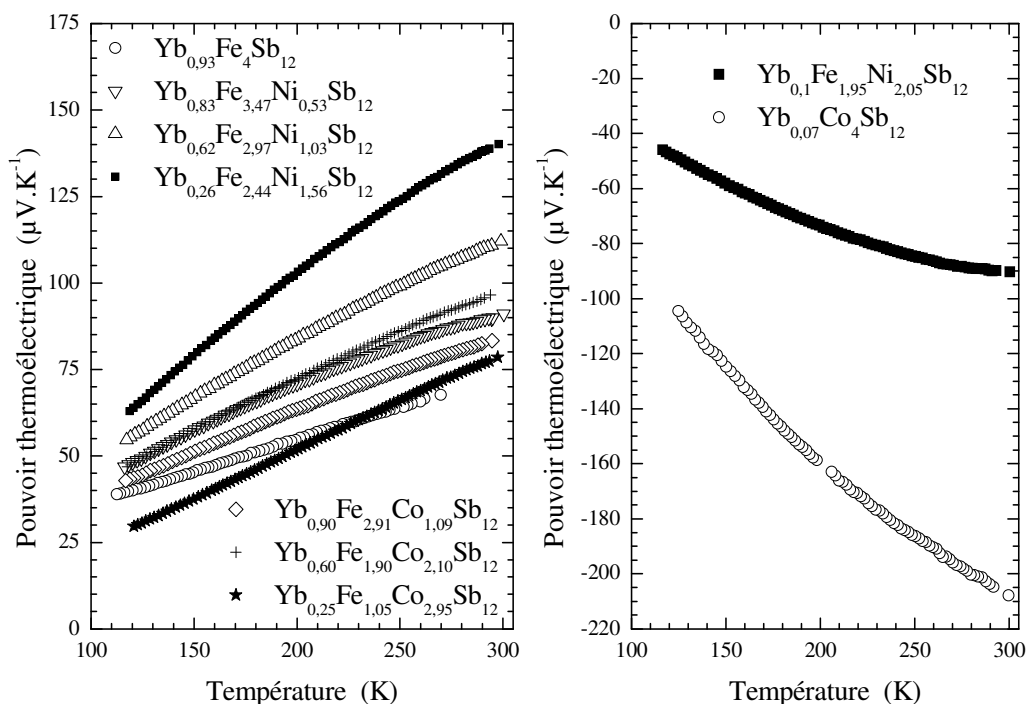


Figure 98 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des séries  $\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  de 120K à la température ambiante. La partie de gauche présente les échantillons de type p et la partie de droite les échantillons de type n.

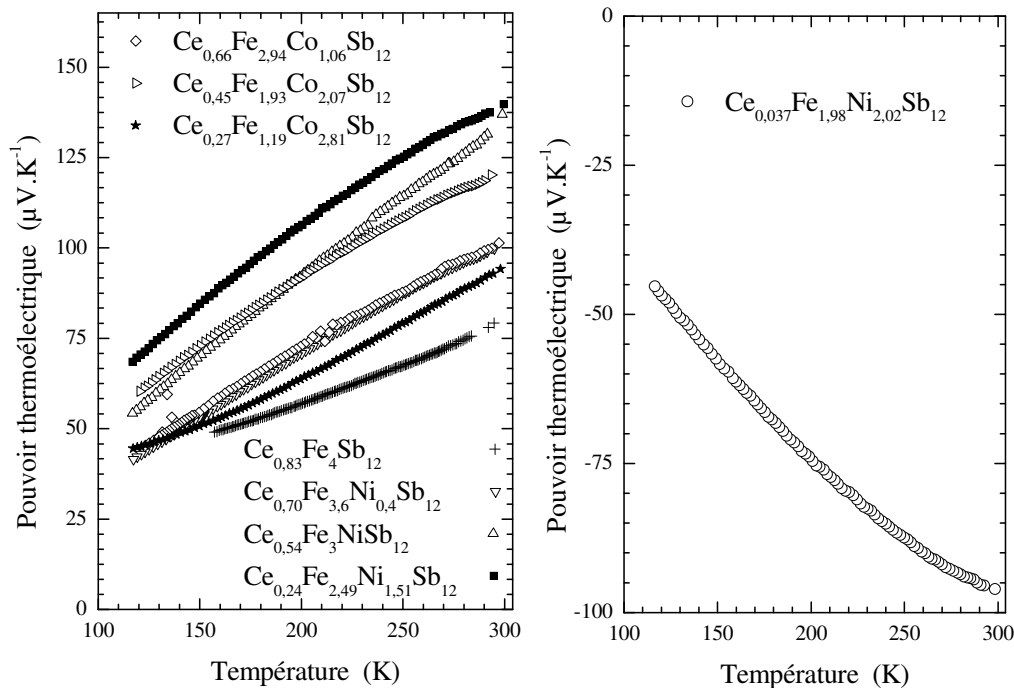


Figure 99 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des séries  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  de 120K à la température ambiante. La partie de gauche présente les échantillons de type p et la partie de droite les échantillons de type n.

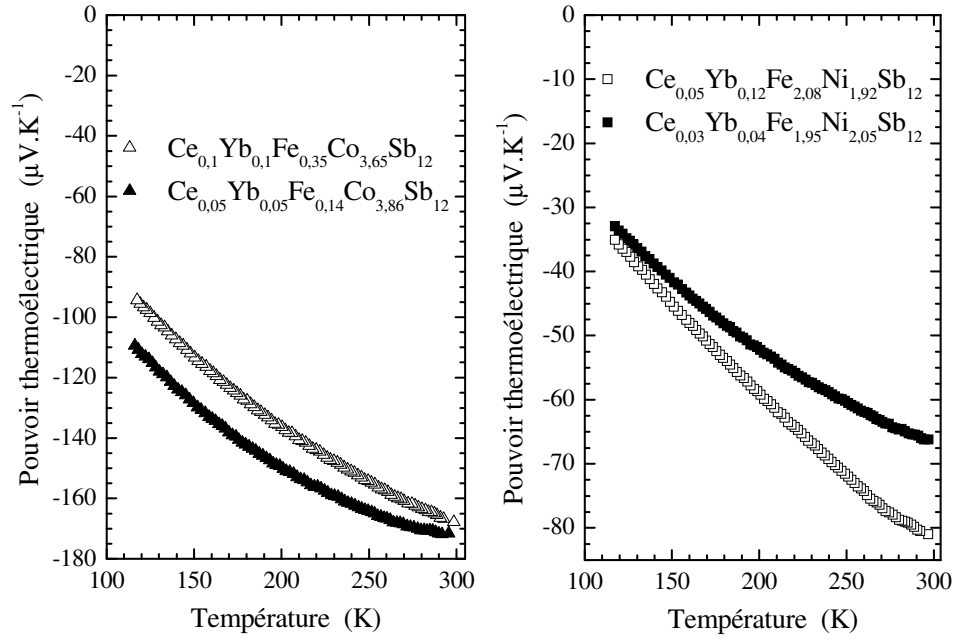


Figure 100 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des séries  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co}/\text{Ni})_x\text{Sb}_{12}$  de 120K à la température ambiante pour les échantillons de type n.

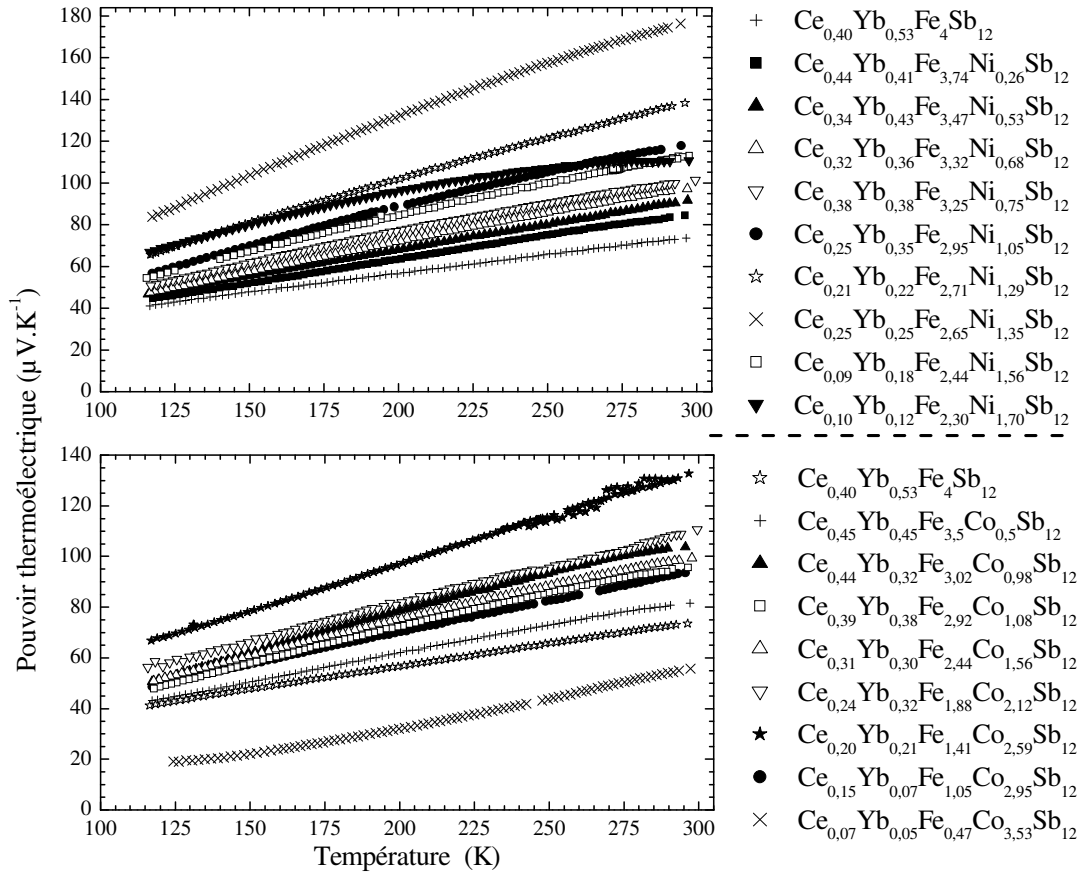


Figure 101 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des séries  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co}/\text{Ni})_x\text{Sb}_{12}$  de 120K à la température ambiante pour les échantillons de type p.

### V-D-1-b) Interprétation

La figure 102 montre le pouvoir thermoélectrique à température ambiante dans les séries  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  en fonction de la fraction équivalente de cobalt définie précédemment (voir § V-B-2). Toutes les mesures à température ambiante se placent quasiment sur la même courbe : le pouvoir thermoélectrique à température ambiante est indépendant de la nature du « rattler » (Ce, Yb ou Ce+Yb), et de l'atome en substitution du fer (Ni ou Co), et est principalement fonction de la fraction équivalente de cobalt. La faible dispersion des données peut être facilement expliquée par une dispersion du taux exact d'incorporation total  $y$  et de la valence exacte de l'ytterbium. Cela signifie probablement que la nature du « rattler » ou de l'atome en substitution n'a que peu d'influence sur la forme de la densité d'états électronique, et que le pouvoir thermoélectrique dépend principalement de la concentration en porteurs de charge. Ce résultat est cohérent avec celui publié par Berger et coll. sur le pouvoir thermoélectrique des skutterudites partiellement remplies  $(\text{Eu ou Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ <sup>(78)</sup> : le pouvoir thermoélectrique des quatre séries présentées possède le même comportement au voisinage de la température ambiante, indépendamment de la nature du « rattler » ou de l'atome en substitution du fer.

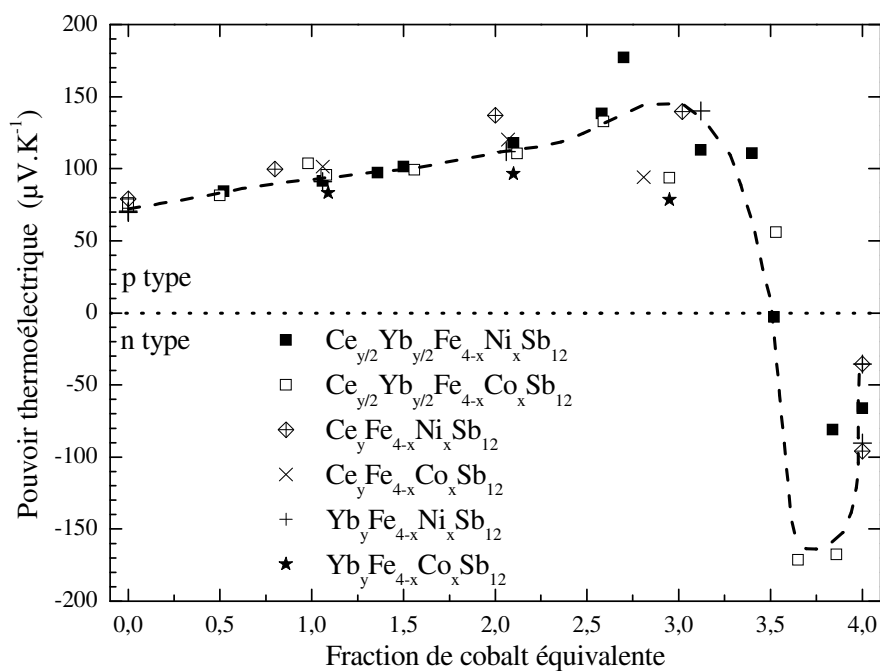


Figure 102 : Pouvoir thermoélectrique à température ambiante en fonction de la fraction équivalente de cobalt définie dans le texte. La ligne en tirets est un guide pour l'observation.

La figure 102 met également en évidence une transition d'une conductivité de type p à une conductivité de type n pour une fraction équivalente de cobalt proche de 3,5, en accord avec l'interprétation basée sur un décompte électronique et les résultats des mesures de composition par microsonde électronique. Cette transition s'explique facilement par un simple décompte électronique. La substitution du fer par le nickel ou le cobalt réduit la concentration de trous. Bien que la fraction de terres-rares diminue conjointement à la substitution, la concentration des électrons apportés par celles-ci finit par dépasser celles des trous du sous-réseau  $(\text{MM}')_4\text{Sb}_{12}$  pour des fractions en cobalt ou nickel élevées. Ce décompte électronique simple explique également l'augmentation de S avant la transition p-n (S croît lorsque la concentration de porteurs décroît). Le pouvoir thermoélectrique à température ambiante atteint ses maxima en valeur absolue aux abords de la transition p-n.

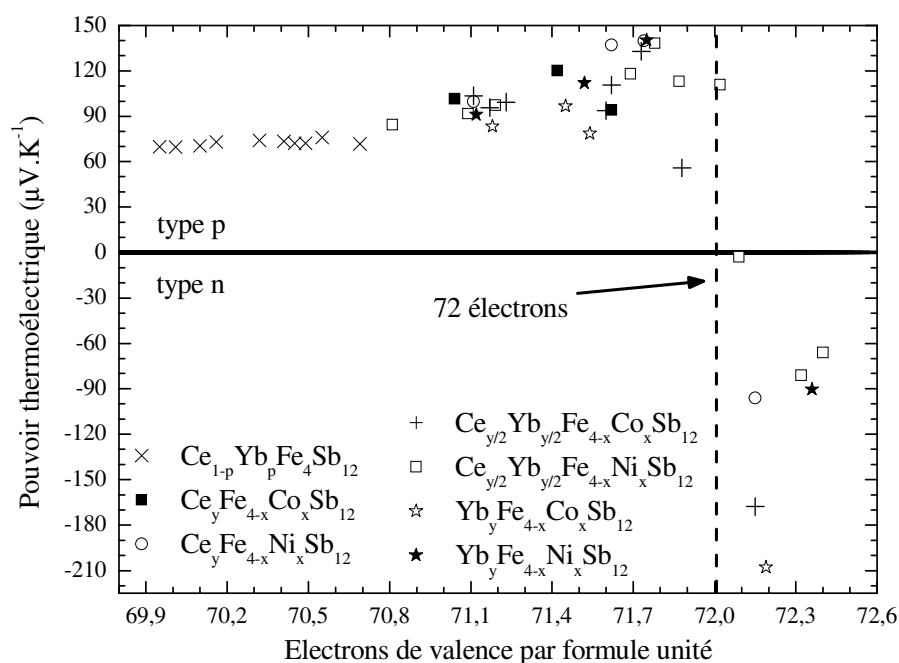


Figure 103 : Pouvoir thermoélectrique à température ambiante en fonction du nombre d'électrons de valence par formule unité défini dans le texte. La ligne en tirets représente la transition p/n attendue.

La figure 103, qui présente le pouvoir thermoélectrique à température ambiante en fonction du nombre d'électrons de valence par formule unité pour tous les échantillons des séries  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  ainsi que ceux de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , confirme le résultat obtenu. Le nombre d'électrons de valence est calculé ici en appliquant le modèle ionique décrit au paragraphe II-B-3 : les terres-rares apportent un nombre d'électrons égal à leurs valences, le fer, le cobalt et le nickel en apportent respectivement sept, huit et neuf par

atomes, et l'antimoine en apporte trois par atomes. La transition d'une conductivité de type p à une conductivité de type n se fera alors pour des composés isoélectroniques de  $\text{CoSb}_3$  qui posséderont 72 électrons de valence. Les compositions mesurées par microsonde électronique et les états de valence de l'ytterbium mesurés par XAS ont été pris en compte dans le calcul. En revanche, la fraction d'antimoine a toujours été prise égale à 12 en dépit des résultats de microsonde électronique qui montrent de légères sur-stœchiométries ou sous-stœchiométries pour certaines compositions, ce qui explique probablement la dispersion des données, ainsi que le faible déplacement de la transition p/n par rapport à la limite attendue.

Même si la corrélation  $S=f(x_{\text{Co}})$  est meilleure que la corrélation  $S=f(n_{\text{elec}})$ , cette figure montre clairement que la valeur à température ambiante du pouvoir thermoélectrique dépend principalement de la concentration de porteurs de charge, et non de la nature du « rattler » ou des éléments de transition. Comme attendu, les extrema du pouvoir thermoélectrique sont situés à des nombres d'électrons proches de la transition de part et d'autre des 72 électrons de valence.

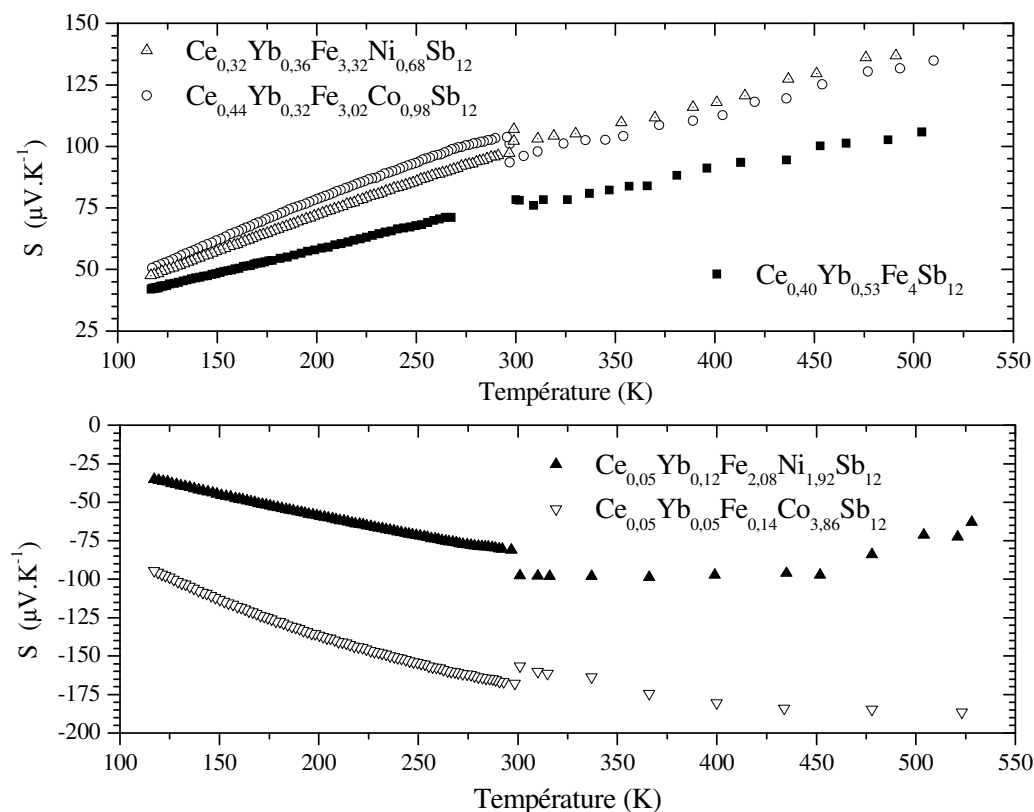


Figure 104 : Pouvoir thermoélectrique jusqu'à 520 K pour des échantillons compactés à 600°C.

Le pouvoir thermoélectrique des échantillons compactés à 600°C est présenté figure 104 en fonction de la température jusqu'à 520K. Sa valeur absolue augmente sur toute la gamme de température étudiée. Comme pour les composés de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  présentés au chapitre IV, les mesures de pouvoir thermoélectrique au-dessus de 300K ont été effectuées sur un appareil en cours de développement. De ce fait, les valeurs  $S$  au-dessus de 300K sont probablement légèrement sous-évaluées dans le cas de  $\text{Ce}_{0,44}\text{Yb}_{0,32}\text{Fe}_{3,02}\text{Co}_{0,98}\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_{0,05}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_{0,14}\text{Co}_{3,86}\text{Sb}_{12}$  et sur-évaluées dans celui de  $\text{Ce}_{0,05}\text{Yb}_{0,12}\text{Fe}_{2,08}\text{Ni}_{1,92}\text{Sb}_{12}$ .

#### V-D-2) Effet Hall et résistivité électrique de 4K à 800K

Les mesures de résistivité électrique et d'effet Hall ont été effectuées sur des échantillons compactés à 600°C. Les propriétés de transport électrique à 300K sont résumées dans le tableau 24. La résistivité électrique des échantillons de la série  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  est présentée figure 105 en fonction de la température.

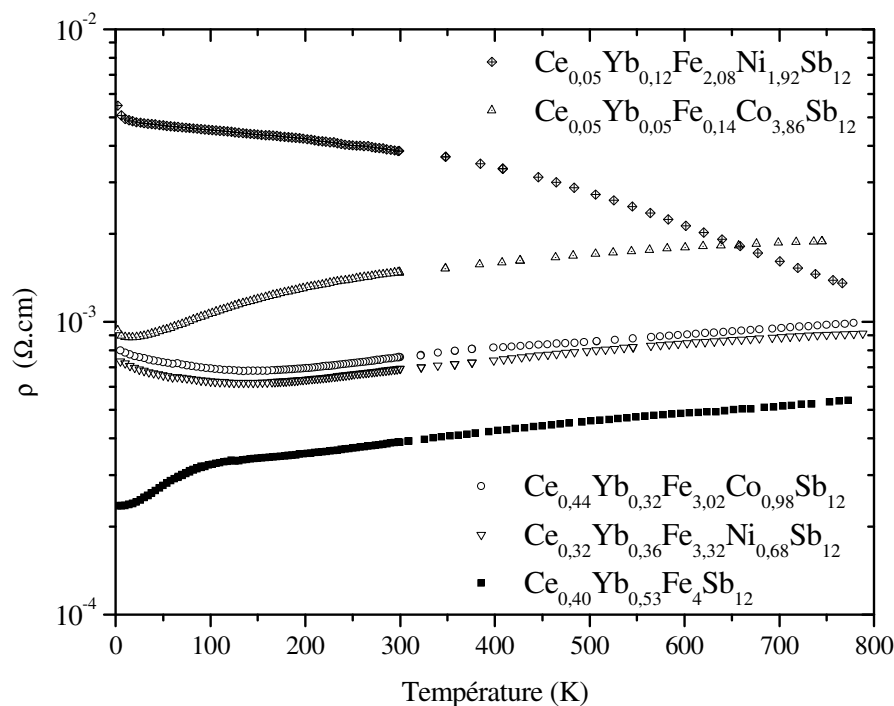


Figure 105 : Variation thermique de la résistivité électrique des échantillons de la série  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ .

A l'exception de celle de  $\text{Ce}_{0,05}\text{Yb}_{0,12}\text{Fe}_{2,08}\text{Ni}_{1,92}\text{Sb}_{12}$ , la résistivité des échantillons augmente au-dessus de 150K lorsque la température augmente, ce qui est caractéristique de semi-métaux. Les valeurs de résistivité observées à haute température sont faibles et de l'ordre de celles de la littérature pour des skutterudites partiellement remplies avec des fractions analogues de cobalt ou nickel (voir par exemple Ref. <sup>(123, 124)</sup>) : elles sont comprises à 800K entre  $540 \mu\Omega.\text{cm}$  dans  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $1800 \mu\Omega.\text{cm}$  dans  $\text{Ce}_{0,05}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_{0,14}\text{Co}_{3,86}\text{Sb}_{12}$ . Il est intéressant de noter que l'évolution de la résistivité électrique dans ces composés n'est pas linéaire même à haute température et suit des lois de puissance avec des exposants inférieurs à l'unité. Il est cependant difficile de conclure quant aux mécanismes de diffusion du fait de la complexité des propriétés magnétiques de ces composés.

La concentration de porteurs de charge et la mobilité des porteurs ont été déduites des mesures de résistivité de Hall effectuées de 5K à 300K pour des champs appliqués de 1 tesla à 7 teslas. La résistivité de Hall des skutterudites partiellement remplies  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  évolue linéairement en fonction du champ jusqu'à 5K, contrairement à celle des composés de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  pour lesquels une contribution magnétique importante est présente (voir § IV-E-2). Cette observation est en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique dans la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  (voir figure 57 au paragraphe IV-D-3) : lorsque le fer est substitué par le nickel, la susceptibilité obéit à la loi de Curie-Weiss jusqu'à basse température et les composés sont donc paramagnétiques.

Les figures 106 et 107 présentent respectivement les concentrations de trous des composés de type p et les concentrations d'électrons des composés de type n. Les concentrations mesurées ou extrapolées au voisinage de la température ambiante sont proches de celles qui peuvent être estimées par un décompte électronique. A l'exception de celle de  $\text{Ce}_{0,05}\text{Yb}_{0,12}\text{Fe}_{2,08}\text{Ni}_{1,92}\text{Sb}_{12}$ , la concentration de porteurs augmente avec la température comme cela a été observé dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , en accord avec les résultats de la littérature.

Les figures 108 et 109 présentent respectivement les mobilités des porteurs des composés de type p et des composés de type n. A l'exception de celle de  $\text{Ce}_{0,05}\text{Yb}_{0,12}\text{Fe}_{2,08}\text{Ni}_{1,92}\text{Sb}_{12}$  qui est indépendante de la température ce qui met en évidence une diffusion des porteurs de charge par des impuretés neutres, la mobilité décroît lorsque la température augmente en suivant des lois de puissance. Dans un modèle de bandes rigides, les exposants de ces lois de puissance traduisent la présence de plusieurs processus de diffusion des porteurs.



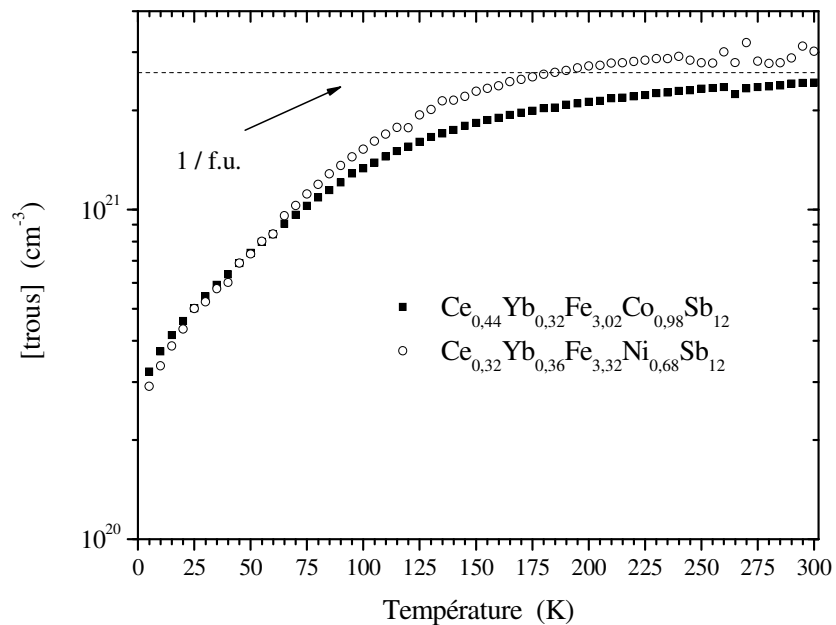


Figure 106 : Concentration de porteurs de charge des échantillons de type p dans la série  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ . La ligne en pointillés indique la concentration correspondant à 1 trou par unité formulaire.

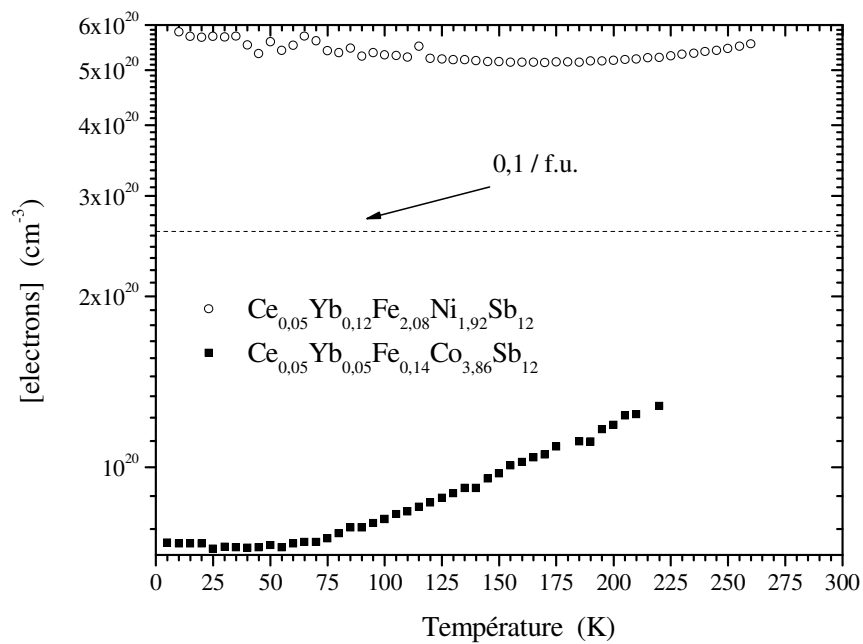


Figure 107 : Concentration de porteurs de charge des échantillons de type n dans la série  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ . La ligne en pointillés indique la concentration correspondant à 0,1 électron par unité formulaire.

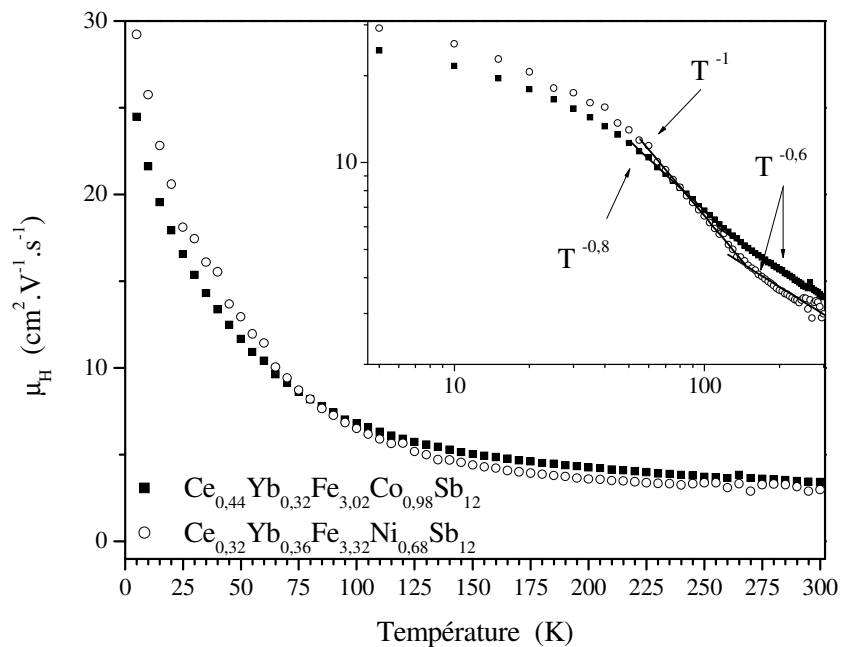


Figure 108 : Mobilité des porteurs de charge des échantillons de type p dans la série  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ . Les droites sont des régressions linéaires mettant en évidence des lois de puissance.

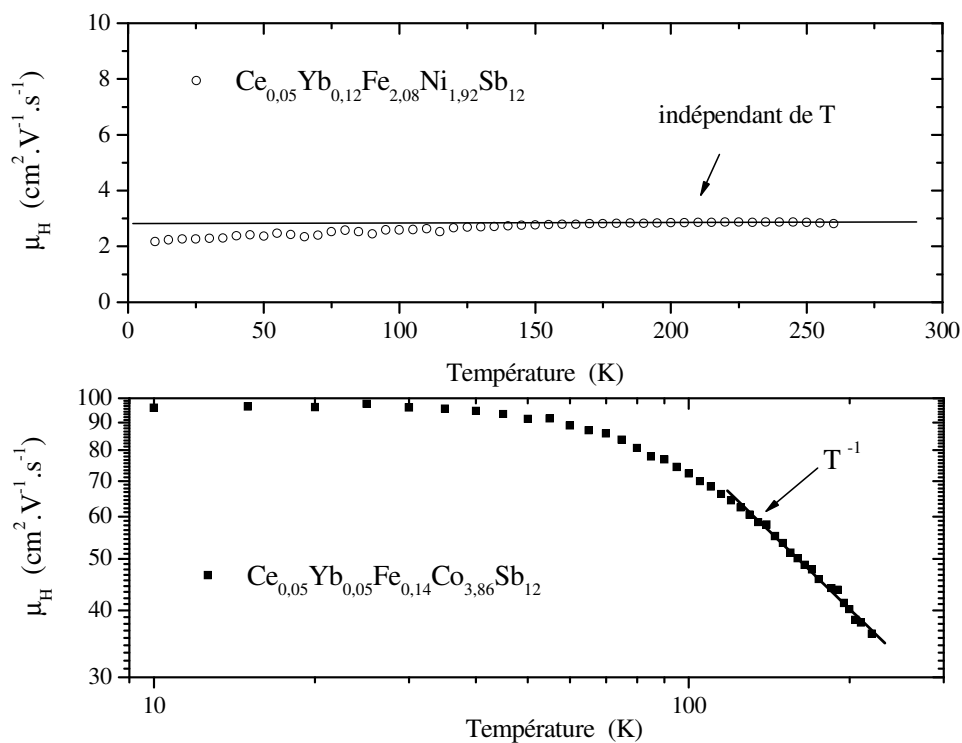


Figure 109 : Mobilité des porteurs de charge des échantillons de type n dans la série  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ . Les droites sont des régressions linéaires mettant en évidence une loi de puissance (bas) et une invariance avec la température (haut).

Il est manifeste que si la présence de nickel est équivalente à celle de cobalt pour les composés de type p, ce n'est pas le cas pour les composés de type n. Bien que la concentration d'électrons de Ce<sub>0,05</sub>Yb<sub>0,12</sub>Fe<sub>2,08</sub>Ni<sub>1,92</sub>Sb<sub>12</sub> soit nettement plus élevée que celle de Ce<sub>0,05</sub>Yb<sub>0,05</sub>Fe<sub>0,14</sub>Co<sub>3,86</sub>Sb<sub>12</sub> (ce qui se traduit par un pouvoir thermoélectrique plus faible), sa résistivité est également plus élevée du fait d'une mobilité électronique beaucoup plus faible. Il est possible que la structure électronique soit sensiblement déformée lorsque la substitution aléatoire du fer par le nickel est importante. En effet, les calculs de Lassale et coll. <sup>(125)</sup> ont montré que le désordre induit par la distribution aléatoire des atomes de fer et de nickel a une influence sur la structure électronique. La substitution du fer par le cobalt semble donc plus indiquée dans le cas des échantillons de type n pour optimiser les propriétés thermoélectriques.

	S (μV.K <sup>-1</sup> )	ρ (Ω.cm)	[p] ou [n] (cm <sup>-3</sup> )	μ <sub>H</sub> (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Ce <sub>0,44</sub> Yb <sub>0,32</sub> Fe <sub>3,02</sub> Co <sub>0,98</sub> Sb <sub>12</sub>	+104	757.10 <sup>-6</sup>	2,4.10 <sup>21</sup>	3,5
Ce <sub>0,32</sub> Yb <sub>0,36</sub> Fe <sub>3,32</sub> Ni <sub>0,68</sub> Sb <sub>12</sub>	+97	691.10 <sup>-6</sup>	3.10 <sup>21</sup>	3
Ce <sub>0,05</sub> Yb <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,14</sub> Co <sub>3,86</sub> Sb <sub>12</sub>	-168	1480.10 <sup>-6</sup>	1,7.10 <sup>20</sup> (*)	27 (*)
Ce <sub>0,05</sub> Yb <sub>0,12</sub> Fe <sub>2,08</sub> Ni <sub>1,92</sub> Sb <sub>12</sub>	-81	3850.10 <sup>-6</sup>	6.10 <sup>20</sup> (*)	3 (*)

Tableau 24 : Pouvoir thermoélectrique S, résistivité électrique ρ, concentration de porteurs de charge [p] ou [n] et mobilité des porteurs de charge μ<sub>H</sub> à 300K. Les résultats d'effet Hall indiqués par des étoiles ont été obtenus par extrapolation.

### V-D-3) Conductivité thermique de 4K à 800K

La Figure 110 montre la conductivité thermique de Ce<sub>0,44</sub>Yb<sub>0,32</sub>Fe<sub>3,02</sub>Co<sub>0,98</sub>Sb<sub>12</sub> de 4K à 830K et sa décomposition. Celle-ci a été effectuée en utilisant la loi de Wiedmann-Franz λ<sub>e</sub> = L<sub>0</sub>Tσ avec le nombre de Lorentz L<sub>0</sub> = 2,45.10<sup>-8</sup> V<sup>2</sup>/K<sup>2</sup>, bien que l'utilisation de L<sub>0</sub> dans le cas de nos matériaux ne soit pas pertinente. Néanmoins, il apparaît que la contribution à la conductivité thermique totale majoritaire à haute température est celle des porteurs de charge. La valeur de la conductivité thermique mesurée est de l'ordre des plus faibles valeurs observées dans des skutterudites (voir par exemple Ref. <sup>(123, 124)</sup>). Pour des raisons instrumentales, la mesure de la conductivité thermique est faussée entre 150K et 300K.

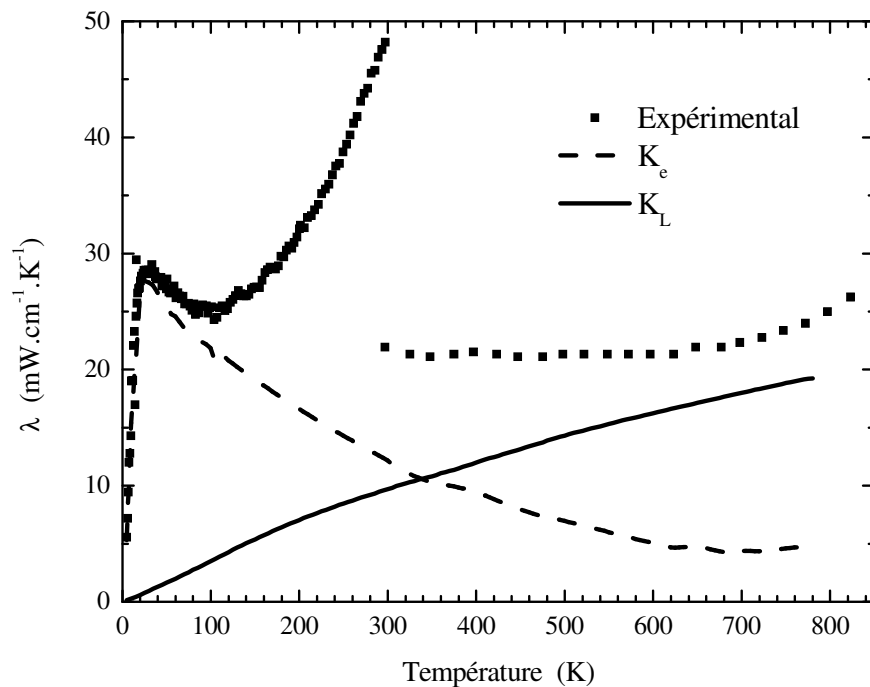


Figure 110 : Conductivité thermique de  $\text{Ce}_{0,44}\text{Yb}_{0,32}\text{Fe}_{3,02}\text{Co}_{0,98}\text{Sb}_{12}$  de 4K à 830K et sa décomposition.

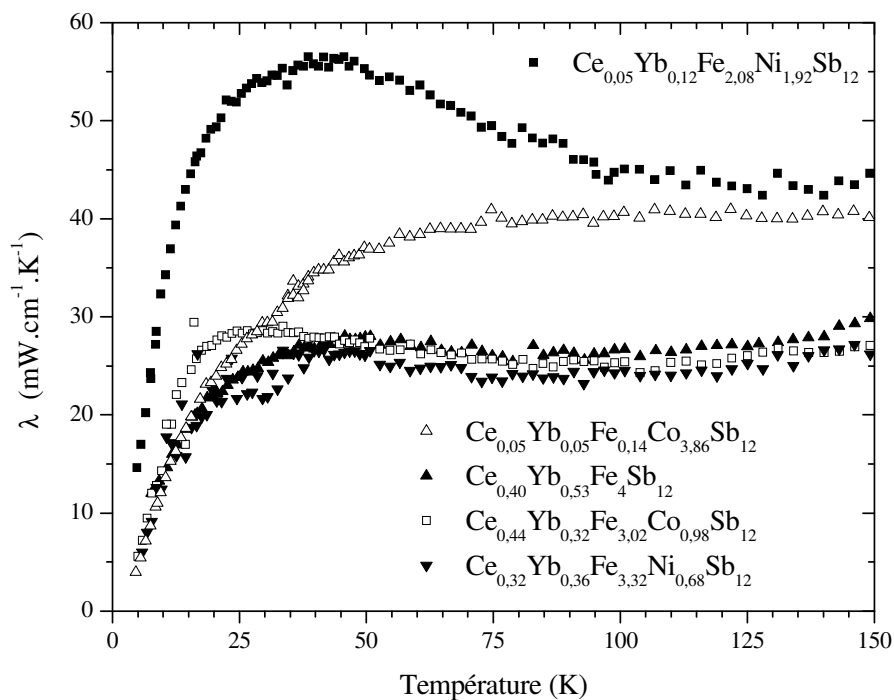


Figure 111 : Conductivité thermique basse température des échantillons de la famille

$\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  compactés à 600°C.

La partie basse température de la conductivité thermique des composés de la famille Ce<sub>y/2</sub>Yb<sub>y/2</sub>Fe<sub>4-x</sub>(Co/Ni)<sub>x</sub>Sb<sub>12</sub> est présentée figure 111. La conductivité thermique mesurée décroît fortement avec le remplissage de la cage par les terres-rares : sa valeur à 150K passe ainsi de 45 mW.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> dans Ce<sub>0,05</sub>Yb<sub>0,12</sub>Fe<sub>2,08</sub>Ni<sub>1,92</sub>Sb<sub>12</sub> à 25 mW.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> dans Ce<sub>0,32</sub>Yb<sub>0,36</sub>Fe<sub>3,32</sub>Ni<sub>0,68</sub>Sb<sub>12</sub>. Il est difficile de comparer ces résultats avec des valeurs de la littérature : il existe à notre connaissance peu de données exhaustives et raisonnables pour des composés ayant des compositions en métaux de transition similaires, et nos propres données sont lacunaires puisque nous n'avons pu mesurer que deux échantillons au-dessus de 150K suite à des problèmes d'appareillage. Néanmoins dans le cas de Ce<sub>0,44</sub>Yb<sub>0,32</sub>Fe<sub>3,02</sub>Co<sub>0,98</sub>Sb<sub>12</sub>, nous avons mesuré  $\lambda = 25 \text{ mW.K}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à 800K, une valeur sensiblement plus faible que  $\lambda = 42 \text{ mW.K}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  mesurée par Tang et coll. dans Ce<sub>0,74</sub>Fe<sub>2,98</sub>Co<sub>1,02</sub>Sb<sub>12</sub><sup>(96)</sup>.

#### V-D-4) Facteur de puissance et figure de mérite

Les facteurs de puissance observés dans les composés de la famille Ce<sub>y/2</sub>Yb<sub>y/2</sub>Fe<sub>4-x</sub>(Co/Ni)<sub>x</sub>Sb<sub>12</sub> compactés à 600°C sont assez élevés (voir figure 112). Cependant, il est difficile de les comparer avec les facteurs de puissance de skutterudites simplement remplies de fractions équivalentes de cobalt similaires, les lacunes de la littérature étant trop importantes. Les seuls composés décrits dans la littérature ayant des fractions équivalentes de cobalt proches de nos composés sont Ce<sub>0,74</sub>Fe<sub>2,98</sub>Co<sub>1,02</sub>Sb<sub>12</sub><sup>(96)</sup> et Yb<sub>y</sub>Fe<sub>3,4</sub>Ni<sub>0,6</sub>Sb<sub>12</sub><sup>(123)</sup>, dont les facteurs de puissance sont égaux respectivement à 1,6 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup> et 1,85 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup> à 500K, ce qui est nettement inférieur aux résultats obtenus pour Ce<sub>0,44</sub>Yb<sub>0,32</sub>Fe<sub>3,02</sub>Co<sub>0,98</sub>Sb<sub>12</sub> et Ce<sub>0,32</sub>Yb<sub>0,36</sub>Fe<sub>3,32</sub>Ni<sub>0,68</sub>Sb<sub>12</sub>. Il semble donc que comme nous l'avons observé pour les skutterudites remplies R<sub>y</sub>Fe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, le double remplissage de la cage par Ce et Yb permet d'accroître le facteur de puissance.

Comme le laissaient entrevoir les mesures de pouvoir thermoélectrique et d'effet Hall, la présence de nickel est équivalente à celle de cobalt pour les composés de type p : les facteurs de puissance de Ce<sub>0,44</sub>Yb<sub>0,32</sub>Fe<sub>3,02</sub>Co<sub>0,98</sub>Sb<sub>12</sub> et Ce<sub>0,32</sub>Yb<sub>0,36</sub>Fe<sub>3,32</sub>Ni<sub>0,68</sub>Sb<sub>12</sub> sont similaires. En revanche, les propriétés de transport électrique des composés de type n sont fortement dégradées par la présence de nickel : le facteur de puissance de Ce<sub>0,05</sub>Yb<sub>0,12</sub>Fe<sub>2,08</sub>Ni<sub>1,92</sub>Sb<sub>12</sub> est inférieur d'un ordre de grandeur à celui de

$\text{Ce}_{0,05}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_{0,14}\text{Co}_{3,86}\text{Sb}_{12}$ . Il est donc plus intéressant de substituer le fer par du cobalt que par du nickel pour obtenir des composés de type n possédant des facteurs de puissance élevés.

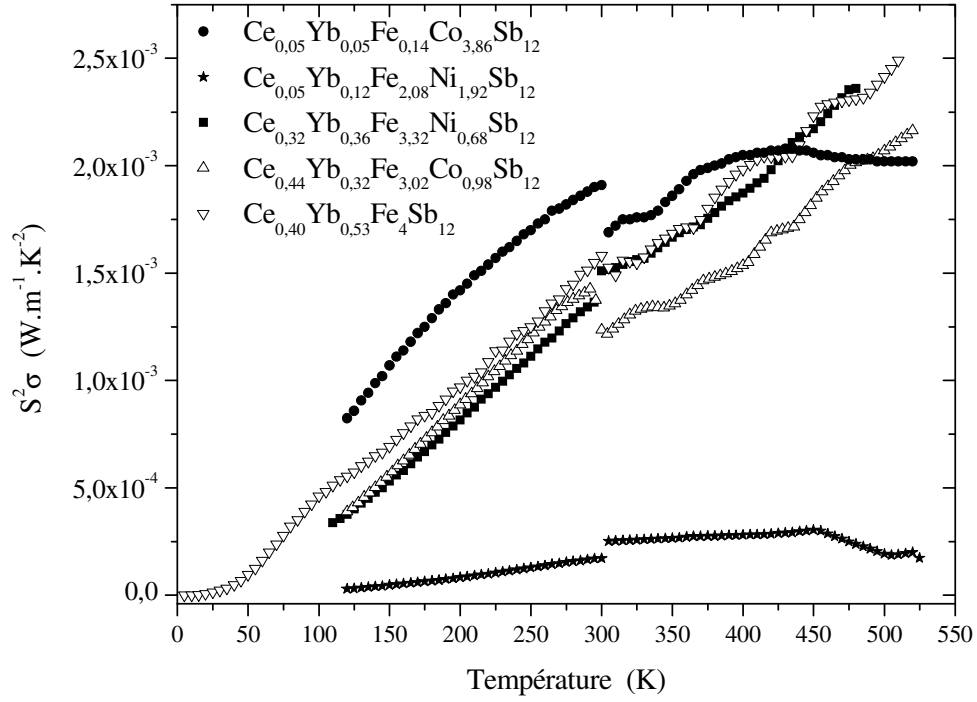


Figure 112 : Facteur de puissance des composés de la famille  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ .

Le facteur de mérite des composés de la famille  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  est présenté figure 113. Les symboles ouverts correspondent à des valeurs obtenues par extrapolation de la conductivité thermique. Alors que pour les échantillons de type p la substitution du fer par le nickel est équivalente à celle par le cobalt, ce n'est pas le cas pour les échantillons de type n comme le montrait déjà les valeurs de facteur de puissance. Les facteurs de mérite des composés de type p sont assez élevés, de l'ordre de  $ZT = 0,5$  à  $500\text{K}$  ce qui est sensiblement plus élevé que la valeur mesurée par Tang et coll. <sup>(96)</sup> pour  $\text{Ce}_{0,74}\text{Fe}_{2,98}\text{Co}_{1,02}\text{Sb}_{12}$  et proche des meilleures valeurs observées pour des skutterudites de type p dans cette gamme de température. En revanche, le facteur de mérite des composés de type n est nettement plus faible que ceux rapportés pour des composés basés sur  $\text{CoSb}_3$  (voir par exemple Ref. <sup>(95, 97)</sup>).

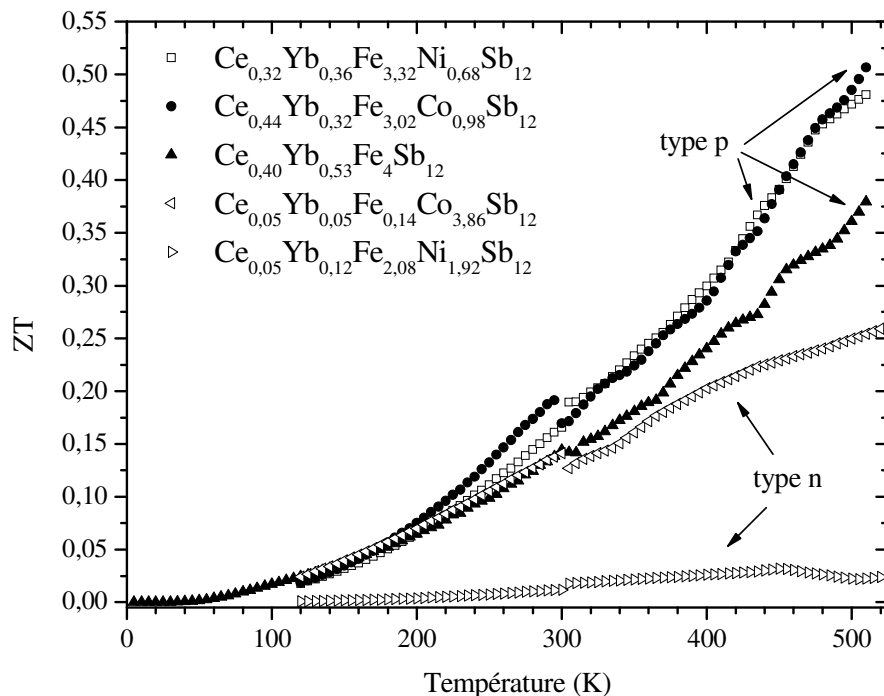


Figure 113 : Facteur de mérite des composés de la famille  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ . Les symboles ouverts correspondent à des valeurs obtenues par extrapolation de la conductivité thermique.

Le facteur de mérite de  $\text{Ce}_{0.44}\text{Yb}_{0.32}\text{Fe}_{3.02}\text{Co}_{0.98}\text{Sb}_{12}$  a été calculé jusqu'à 800K en extrapolant le pouvoir thermoélectrique  $S$  au-dessus de 550K soit :

- en considérant que  $S$  est constant au-dessus de 550K (extrapolation « pessimiste »).
- en considérant que  $S$  peut être extrapolé linéairement au-dessus de 550K (extrapolation « optimiste »).
- en extrapolant  $S$  par comparaison avec des données de la littérature pour des compositions proches en métaux de transition (extrapolation « raisonnable »)

Les valeurs obtenues par extrapolation sont présentées figure 114. D'après cette figure, le facteur de mérite de  $\text{Ce}_{0.44}\text{Yb}_{0.32}\text{Fe}_{3.02}\text{Co}_{0.98}\text{Sb}_{12}$  est sans doute voisin de 0,95 à 800K et donc assez proche de l'état de l'art pour des skutterudites de type p ( $ZT = 1,1$  dans  $\text{Ce}_{0.28}\text{Fe}_{1.52}\text{Co}_{2.48}\text{Sb}_{12}$  <sup>(96)</sup>). Il s'agit cependant d'un composé dont le taux de substitution sur le site du métal de transition est assez éloigné de l'optimum qui est plus proche de  $\text{M}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  <sup>(96, 124)</sup>. Il devrait donc être possible de dépasser sensiblement  $ZT = 1$  pour une composition proche de  $\text{Ce}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$  ou  $\text{Ce}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{Fe}_{2.75}\text{Ni}_{1.25}\text{Sb}_{12}$ .

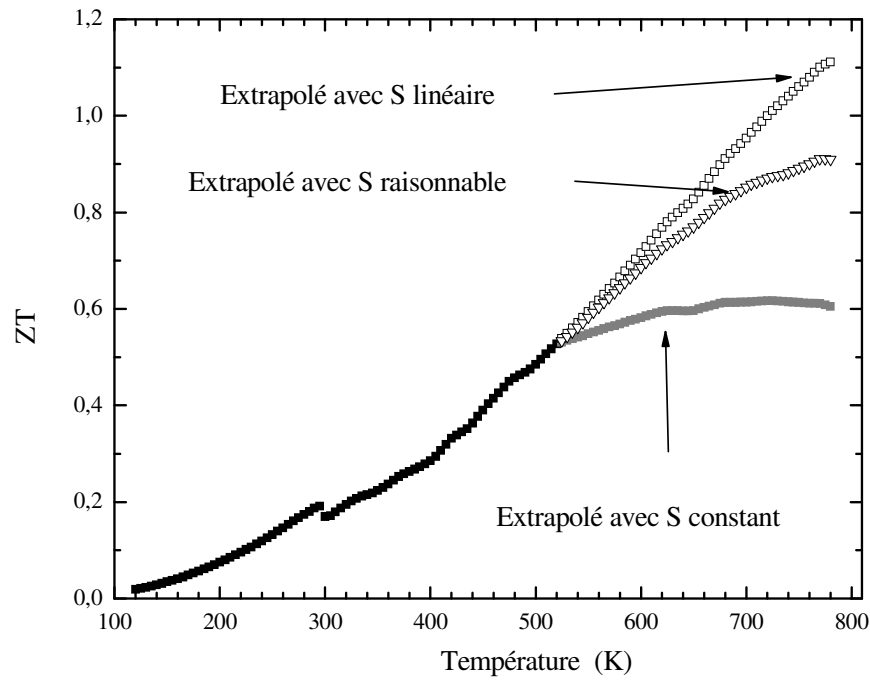


Figure 114 : Facteur de mérite de  $\text{Ce}_{0,44}\text{Yb}_{0,32}\text{Fe}_{3,02}\text{Co}_{0,98}\text{Sb}_{12}$  obtenu par extrapolation du pouvoir thermoélectrique  $S$  au-dessus de 550K (voir texte)

#### V-D) Conclusion partielle du chapitre

Nos mesures de pouvoir thermoélectrique ont confirmé la présence d'une transition d'une conductivité électrique de type p à une conductivité électrique de type n pour des fractions de cobalt (nickel) supérieures à  $x=3,5$  ( $x=1,8$ ). Cette transition s'explique par une évolution du type et de la concentration des porteurs de charge lors de la substitution du fer par le cobalt ou le nickel. La valeur à 300K du pouvoir thermoélectrique est pratiquement indépendante de la nature de l'ion électropositif (Ce, Yb ou Ce+Yb) et de la nature du métal en substitution du fer (Co ou Ni), et dépend principalement de la fraction équivalente de cobalt. La résistivité électrique de ces composés est faible et du même ordre de grandeur que celles publiées dans la littérature. La conductivité thermique des skutterudites doublement remplies est faible, et bien qu'il soit difficile de comparer nos résultats à ceux de la littérature, il semble que le double remplissage permet d'obtenir une réduction de  $\lambda$ .



Les facteurs de puissance des composés doublement remplis Ce<sub>y/2</sub>Yb<sub>y/2</sub>Fe<sub>4-x</sub>(Co/Ni)<sub>x</sub>Sb<sub>12</sub> sont plus élevés que ceux de skutterudites simplement remplies ayant des compositions similaires sur le site du métal de transition. Si la substitution du fer par le cobalt est équivalente à celle par le nickel pour les échantillons de type p, ce n'est pas le cas pour les échantillons de type n pour lesquels la mobilité électrique est fortement dégradée par la présence de nickel.

Les facteurs de mérite observés pour les composés de type p sont augmentés par rapport à ceux de la littérature pour des taux de substitution en cobalt ou nickel similaires. Ainsi, ZT = 0,55 a été mesuré à 520K dans Ce<sub>0,44</sub>Yb<sub>0,32</sub>Fe<sub>3,02</sub>Co<sub>0,98</sub>Sb<sub>12</sub>, ce qui est nettement supérieur aux valeurs de la littérature pour des composés ayant des taux de substitution analogues sur le site du métal de transition. Une extrapolation raisonnable des données pour ce même composé conduit à ZT = 0,95 à 800K ce qui est proche de l'état de l'art dans les skutterudites alors que la composition n'est pas optimale. Des facteurs de mérite nettement supérieurs à l'unité peuvent donc être raisonnablement espérés pour des taux de cobalt ou nickel optimisés, vraisemblablement pour des compositions proches de Ce<sub>0,15</sub>Yb<sub>0,15</sub>Fe<sub>1,5</sub>Co<sub>2,5</sub>Sb<sub>12</sub> ou Ce<sub>0,15</sub>Yb<sub>0,15</sub>Fe<sub>2,75</sub>Ni<sub>1,25</sub>Sb<sub>12</sub>.



## Conclusion Générale

Dans une première étape, nous avons montré qu'il est possible de préparer des skutterudites « doublement remplies » pour lesquelles deux terres-rares (ici le cérium et l'ytterbium) sont incorporées de manière aléatoire dans une cage dont le centre occupe le site 2a de la structure cristallographique. Le taux de remplissage total de la cage varie peu dans la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et il est toujours inférieur à l'unité. Le cérium et l'ytterbium sont équivalents du point de vue du remplissage de la cage. L'évolution du paramètre de maille dans la série dévie de manière significative de la loi de Vegard et est caractéristique d'une solution solide entre composés d'états de valence différents. Cette observation est confirmée par notre étude de spectroscopie d'absorption X qui montre que le cérium est trivalent dans tous les composés de la série alors que la valence de l'ytterbium croît avec la substitution de 2,16 pour  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à 2,71 pour  $\text{Ce}_{0,85}\text{Yb}_{0,05}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Cet état de valence étant indépendant de la température, il semblerait s'agir d'un état de valence mixte (deux états de valence pour deux sites), ce qui est paradoxal étant donné que l'ytterbium n'occupe qu'un site cristallographique dans ce composé. Nous n'avons pas mis en évidence de sous-positions de l'ytterbium dans la cage ou de distorsion de cette cage, par diffraction de neutrons sur poudre et par diffraction de rayons X à haute résolution. Il est intéressant de souligner qu'un modèle a été présenté récemment, qui propose une valence intermédiaire de l'ytterbium due à un mélange d'états de base  $4f^{14}$  et  $4f^{13}$ , sans toutefois fournir de justification expérimentale ou théorique. La question de l'origine de la valence non entière de l'ytterbium demeure donc posée.

Une dispersion importante existait dans la littérature concernant les propriétés paramagnétiques des skutterudites remplies  $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$ , notamment en ce qui concerne leurs moments effectifs. Nous avons montré que cette dispersion peut s'expliquer par la présence dans les échantillons de très faibles quantités ( $\sim 100$  ppm) d'une phase parasite ferromagnétique. Nous avons proposé une procédure pour tenir compte de cette phase parasite et déduire les propriétés intrinsèques des skutterudites. Les courbes de susceptibilité magnétique des composés de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  riches en cérium mettent en évidence au voisinage de 70K une contribution due à l'effet Kondo du cérium, qui diminue avec la substitution. Au contraire, une bosse dans les courbes de susceptibilité a été observée pour les compositions riches en ytterbium. Une transition magnétique a été mise en évidence au

voisinage de 6,5K pour ces dernières, ainsi que dans  $\text{Ba}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Aucun ordre à longue distance n'a cependant été observé par diffraction de neutrons sur poudre. En revanche, les mesures de susceptibilité alternative ont montré qu'il pourrait s'agir d'une transition vers un état verre de spin. Au-dessus de 150K, le magnétisme des skutterudites  $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est bien décrit par une loi de Curie-Weiss. Le système passe d'un régime d'interactions dominantes ferromagnétiques lorsque R est divalent à un régime d'interactions antiferromagnétiques lorsque R est trivalent. Le moment paramagnétique effectif a été décomposé suivant les sous-systèmes R et  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$ . La contribution de ce dernier est constante et voisine de  $3,2 \mu_B$ , ce qui confirme l'échec du modèle ionique proposé dans la littérature : le caractère délocalisé des électrons doit être pris en compte. En revanche, la substitution du fer par le nickel induit une diminution avec x de la contribution de  $[\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}]$ . La substitution sur le site du métal de transition M a donc un effet important sur la structure électronique.

Le pouvoir thermoélectrique des skutterudites doublement remplies de la série  $\text{Ce}_{1-z}\text{Yb}_z\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  est compris au-dessus de 100K entre ceux de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Ce comportement s'explique par l'augmentation de la concentration de porteurs de charge, déduite des mesures d'effet Hall, lors de la substitution du cérium par l'ytterbium. Le comportement de la résistivité électrique est également intermédiaire entre ceux des deux compositions extrêmes. Notre étude de diffraction de neutrons sur poudre ne nous a pas permis de mettre en évidence l'origine du « rattling ». Cependant, l'évolution thermique des facteurs d'agitation thermique a permis d'estimer la vitesse du son et la température de Debye de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  à des valeurs proches de celles de la littérature, mesurées selon d'autres techniques. Les mesures de transport thermique et électrique ont montré que le remplissage de la cage par deux terres-rares de manière aléatoire permet d'améliorer les performances de ces matériaux pour la génération d'électricité par effet thermoélectrique. **Ainsi, un gain de facteur de puissance de l'ordre de 20% à 500K a pu être observé dans  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  par rapport à ceux de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .** Enfin, la contribution du réseau à la conductivité thermique  $\kappa_{ph}$  est diminuée par le double remplissage. **Un facteur de mérite  $ZT = 0,38$  a donc été observé à 500K pour  $\text{Ce}_{0,40}\text{Yb}_{0,53}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , soit un gain supérieur à 25% par rapport à  $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  et supérieur à 60% par rapport à  $\text{Yb}_{0,92}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .**

Dans une seconde étape, nous avons étudié les possibilités de préparation et les propriétés des skutterudites partiellement remplies de formule  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$

que nous avons comparées aux séries  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ . Notre étude des conditions de synthèse de ces skutterudites partiellement remplies a mis en évidence la grande importance du choix de la température de recuit sur la qualité des échantillons préparés. Le choix d'une température de recuit insuffisante conduit à des matériaux contenant plusieurs phases skutterudites de compositions différentes, probablement du fait d'une diffusion atomique trop faible. En revanche, le choix d'une température de recuit plus élevée permet d'obtenir des échantillons de bonne cristallinité. De plus, nous avons montré qu'il est possible de préparer des skutterudites partiellement remplies contenant du cérium et de l'ytterbium simultanément.

Les paramètres de maille des séries appartenant à la famille  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  ont des évolutions en fonction de la substitution sur le site M conformes à la loi de Vegard. Cependant, l'analyse des compositions par microsonde électronique montre que le « modèle de solution solide » proposé dans la littérature, qui décrit  $\text{R}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  comme  $(4-x).\text{RFe}_4\text{Sb}_{12} + x.\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  (avec une cage vide), n'est pas vérifié dans ces séries. En revanche, un comptage électronique simple permet de prévoir une transition d'une conductivité de type p à une conductivité de type n pour des échantillons riches en cobalt (ou nickel). Nos mesures de spectroscopie d'absorption X ont montré que le cérium est trivalent dans tous les composés des séries  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ , alors que la valence de l'ytterbium y est non-entière. La variation de l'état de valence de l'ytterbium d'un échantillon à l'autre ne semble pas dépendre simplement de facteurs géométriques ou électroniques, mais de la fraction d'ytterbium dans la cage. Nous n'avons à l'heure actuelle aucune explication quant aux origines de cette évolution.

Nos mesures de pouvoir thermoélectrique ont confirmé la présence d'une transition d'une conductivité électrique de type p à une conductivité électrique de type n pour des fractions de cobalt (nickel) supérieures à  $x=3,5$  ( $x=1,8$ ). Cette transition s'explique par une évolution du type et de la concentration des porteurs de charge lors de la substitution. La valeur à 300K du pouvoir thermoélectrique est pratiquement indépendante de la nature de l'ion électropositif (Ce, Yb ou Ce+Yb) et de la nature du métal en substitution du fer (Co ou Ni). Les facteurs de puissance des composés doublement remplis  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  sont assez élevés. De plus, la contribution du réseau à la conductivité thermique  $\kappa_{ph}$  étant très faible, les facteurs de mérite observés sont augmentés par rapport à ceux de la littérature pour des skutterudites à une seule terre-rare. **Ainsi,  $ZT = 0,55$  a été mesuré à 520K dans  $\text{Ce}_{0,44}\text{Yb}_{0,32}\text{Fe}_{3,02}\text{Co}_{0,98}\text{Sb}_{12}$ , ce qui est supérieur**

**d'environ 20% aux valeurs de la littérature pour des composés ayant des taux de substitution analogues (par exemple  $\text{Ce}_y\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ ). Une extrapolation raisonnable des données pour ce même composé conduit à  $ZT = 0,95$  à 800K ce qui est proche de l'état de l'art dans les skutterudites alors que la composition n'a pas été optimisée.**

Au vu de ces résultats, il apparaît que les skutterudites doublement remplies du type  $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  possèdent des facteurs de mérite nettement améliorés par rapport aux skutterudites simplement remplies. Les compositions n'ayant pas été optimisées, il est raisonnable de penser que des valeurs plus élevées du facteur de mérite peuvent être atteintes. Dans la suite de ce travail il conviendrait, une fois la composition chimique optimisée en type p et en type n, de déterminer la stabilité des matériaux et leur durée de vie en utilisation dans des applications de génération d'électricité.

## Annexe : Perspectives

Cette annexe présente des études initiées afin d'améliorer les potentialités pour des applications thermoélectriques des matériaux présentés dans les parties précédentes. Cependant, s'agissant d'études débutant, nous ne pouvons présenter que des résultats préliminaires et quelques perspectives de développement.

### A-1) Substitutions partielles par des éléments de la 5<sup>e</sup> ligne

Les échantillons appartenant aux familles  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$  qui ont été présentés dans les chapitres précédents présentent des paliers de décomposition péritectique à des températures comprises entre  $\sim 680^\circ\text{C}$  et  $\sim 850^\circ\text{C}$ . Dans la pratique, la volatilité importante de l'antimoine nécessite la mise en place de barrières de diffusion et limite leurs températures maximales d'utilisation au voisinage de  $500^\circ\text{C}$ . Des études visent à accroître cette température maximale d'utilisation ; certaines par des substitutions partielles sur le site de l'antimoine par du phosphore ou de l'arsenic <sup>(55)</sup>, d'autre par la substitution partielle d'un élément par un autre élément de la même colonne ( $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{Sb}_3$  <sup>(48)</sup>) ce qui contribue par ailleurs à diminuer fortement la contribution des phonons à la conductivité thermique (voir § II-A-6). L'étude que nous avons initiée tend donc à réaliser ces deux objectifs simultanément (augmentation de la température de décomposition péritectique et diminution de la conductivité thermique) en substituant partiellement le cobalt (fer) par le rhodium (ruthénium) et en insérant une terre-rare dans la cage.

Les échantillons que nous avons choisis d'étudier appartiennent aux trois séries :  $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_3$ ,  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_{12}$ . Deux raisons ont contribué au choix de ces séries. D'une part, les températures de fusion des éléments de la 5<sup>e</sup> ligne sont nettement plus élevées que celles des éléments de la 4<sup>e</sup> ligne. La stabilité thermique des échantillons devrait donc être améliorée. D'autre part, une diminution de la conductivité thermique est espérée en raison des fluctuations de masse sur le site M induites par la substitution. Notons que le rhodium (ruthénium) a le même nombre d'électrons dans ses couches externes que le cobalt (fer).

La technique de synthèse utilisée est similaire à celle des échantillons des familles  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ . Cependant, les températures de décomposition péritectique de ces nouveaux composés n'étant pas connues, il a été nécessaire de tester plusieurs températures de recuit. Les analyses thermiques ultérieures par ATD ont permis de déterminer les températures de décomposition péritectique, qui varient de façon significative avec la composition.

#### A-1-a) Diffraction des rayons X

Les échantillons obtenus sont composés majoritairement d'une seule phase skutterudite, ainsi que de phases secondaires Sb et/ou  $\text{MSb}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Rh}$ ) en quantités variables suivant les échantillons mais toujours inférieures à 10% en masse. La figure 115 montre le diffractogramme de rayons X de  $\text{Ce}_{0,90}\text{Fe}_{3,07}\text{Ru}_{1,03}\text{Sb}_{12}$ , dont l'allure est représentative de ceux des autres échantillons des trois séries étudiées. Le pic indiqué par une étoile met en évidence la présence d'antimoine dans l'échantillon. L'insert montre un zoom à grands angles  $2\theta$ . Les pics de diffraction sont relativement larges, mais il est possible de distinguer les raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ , ce qui dénote une cristallinité correcte de l'échantillon. Ainsi, il est donc possible de préparer des échantillons de skutterudites *remplies* contenant des éléments de transition des lignes 4 et 5 *simultanément*, ce qui n'avait jamais été signalé dans la littérature à notre connaissance.

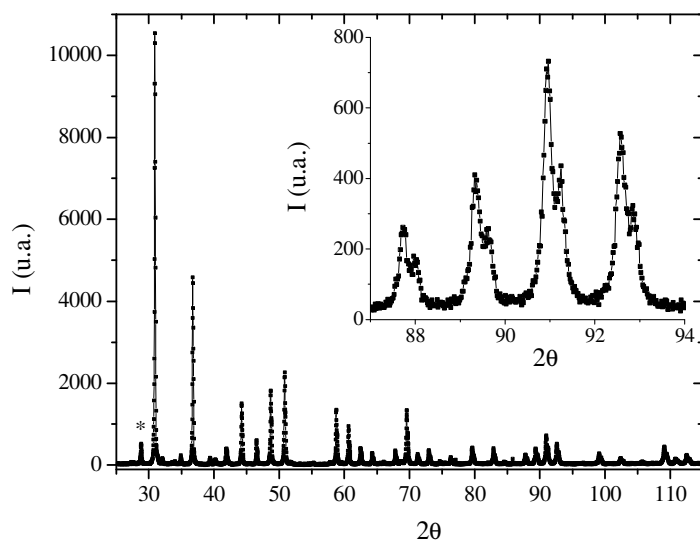


Figure 115 : Diffractogramme de rayons X de  $\text{Ce}_{0,90}\text{Fe}_{3,07}\text{Ru}_{1,03}\text{Sb}_{12}$ . L'insert montre un zoom à grands angles  $2\theta$ .



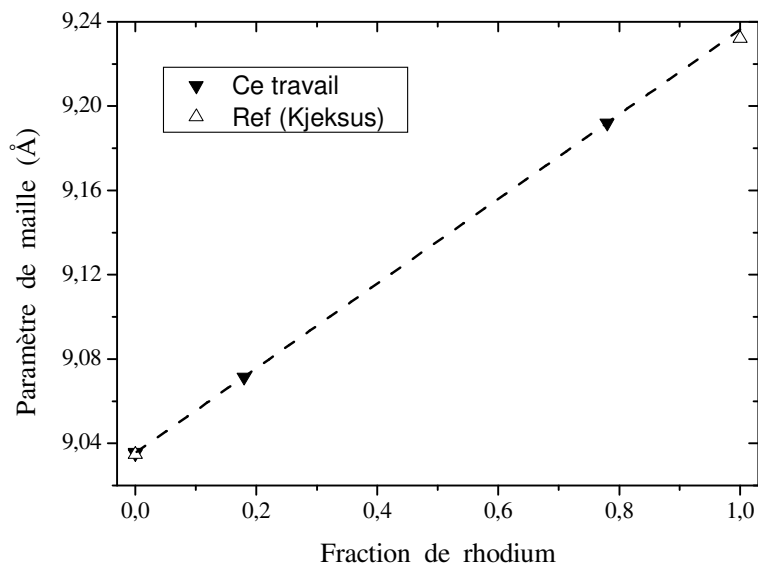


Figure 116 : Paramètre de maille de  $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_3$  en fonction de la fraction de rhodium. La droite est une régression linéaire.

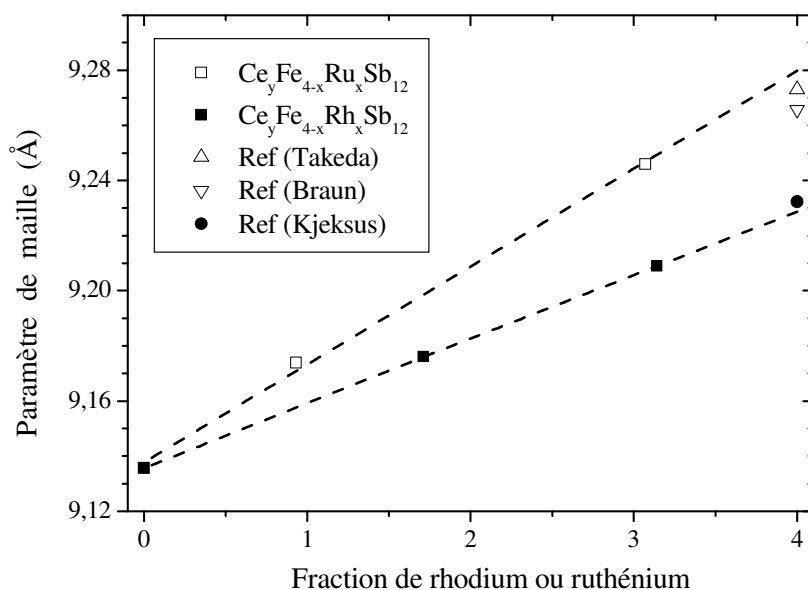


Figure 117 : Paramètre de maille de  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_{12}$  en fonction de la fraction de ruthénium ou rhodium. Les droites sont des régressions linéaires.

Les Figures 116 et 117 montrent l'évolution des paramètres de maille des séries  $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_3$ ,  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_{12}$  en fonction du taux de substitution. Les valeurs des paramètres de maille des composés de fin de série  $\text{RhSb}_3$  <sup>(28)</sup> et  $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$  <sup>(74, 126)</sup>, rapportées dans la littérature, sont également reportées pour comparaison. Les valeurs des

paramètres de maille obtenues sont en accord avec celles de la littérature pour les compositions extrêmes. Les droites en tirets sont des régressions linéaires effectuées sur les valeurs obtenues dans les échantillons étudiés lors de ce travail. Elles mettent en évidence des évolutions conformes à la loi de Vegard pour les échantillons des trois séries. Ces évolutions sont similaires à celles observées lors des substitutions Fe/Ni et Fe/Co dans les familles  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ .

#### A-1-b) Analyse par microsonde électronique

Les images obtenues en électrons rétrodiffusés sont similaires à celles obtenues pour les échantillons des familles  $(\text{Ce-Yb})_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ . Les échantillons sont globalement homogènes, avec cependant quelques inclusions de phases secondaires. La figure 118 montre les résultats de l'analyse quantitative effectuée sur l'échantillon de composition nominale  $\text{CeFe}_3\text{RuSb}_{12}$ . Ce résultat, représentatif de ceux obtenus pour les autres échantillons, confirme la possibilité de préparer des skutterudites *remplies* contenant des éléments de transition des lignes 4 et 5 *simultanément*. De plus, à l'exception de quelques points, la composition de l'échantillon est homogène. La flèche dans la partie droite de la figure indique le voisinage d'une inclusion d'antimoine.

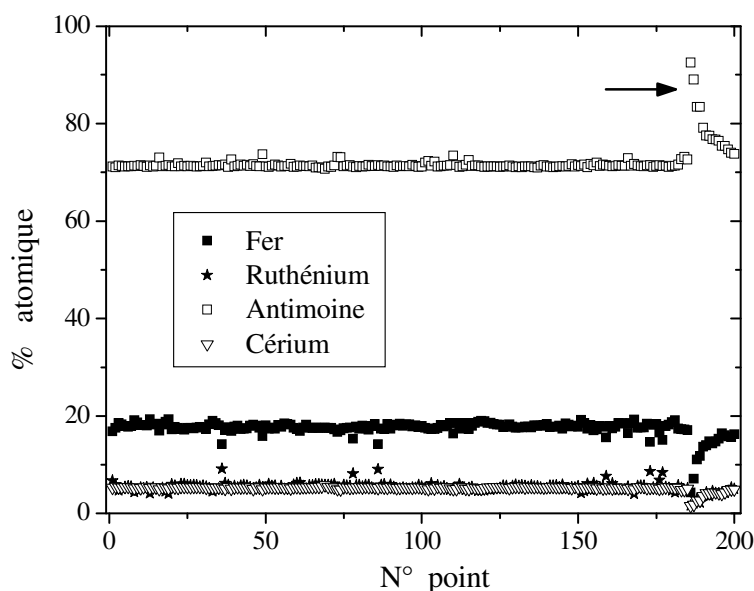


Figure 118 : Résultats d'analyse quantitative par microsonde électronique sur un échantillon de composition nominale  $\text{CeFe}_3\text{RuSb}_{12}$ .

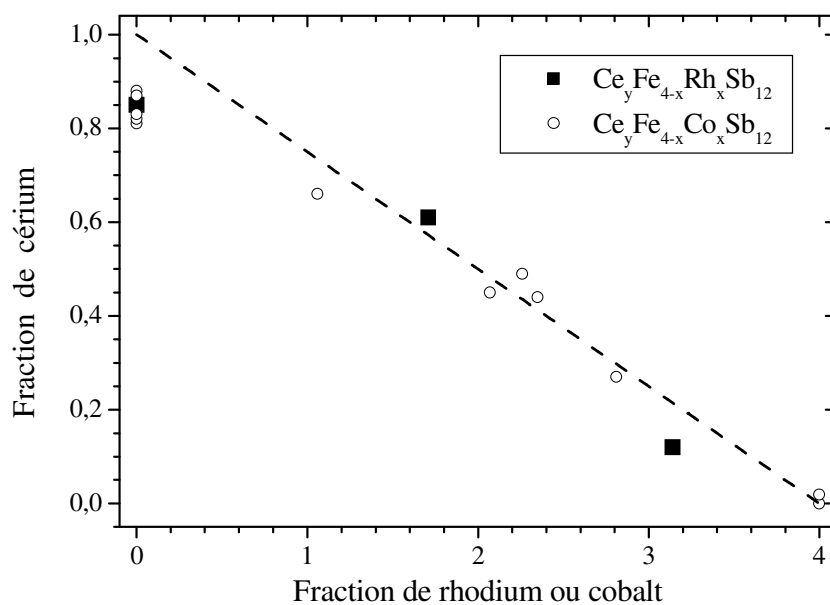


Figure 119 : Taux de remplissage de cérium en fonction de la fraction de rhodium ou cobalt dans  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_{12}$ , et dans  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  pour comparaison. La droite représente le modèle de solution solide discuté au paragraphe V-B-2.

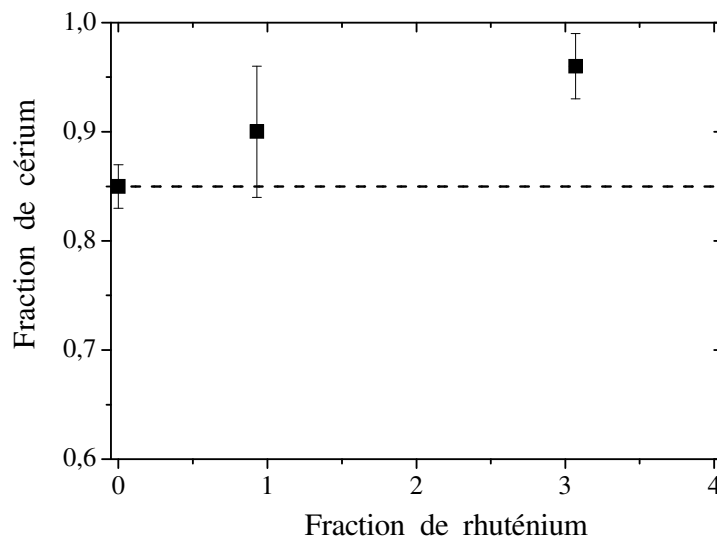


Figure 120 : Taux de remplissage de cérium dans  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_{12}$  en fonction de la fraction de ruthénium. La droite horizontale correspond à la fraction de cérium dans  $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ .

La figure 119 montre le taux de remplissage de cérium en fonction du taux de substitution sur le site M dans la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_{12}$ . Les résultats obtenus pour la série

$\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  sont présentés pour comparaison. La droite en tirets représente le modèle de solution solide présenté au paragraphe V-B-2. Le taux de remplissage est similaire pour les deux séries, ceci bien que le volume de la cage soit nettement plus grand pour la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_{12}$ . Ce résultat confirme que les facteurs électroniques sont prépondérants sur les facteurs géométriques pour diriger le taux de remplissage de la cage. Cependant, bien que leur rôle semble minoritaire, les facteurs géométriques ont également une influence. En effet comme le montre la figure 120, les fractions de cérium dans la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_{12}$  sont légèrement supérieures à celles de  $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  (symbolisée sur la figure par la droite horizontale). Ceci n'est pas en désaccord avec le résultat précédent. En effet, comme le montre la figure 117, la variation de paramètres de maille avec la substitution est nettement plus importante pour la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_{12}$  que pour la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_{12}$ .

#### A-1-c) Analyse thermique différentielle

La température du palier de décomposition péritectique a été déterminée par analyse thermique différentielle (ATD) pour les échantillons des trois séries  $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_3$ ,  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_{12}$  ainsi que pour ceux de la série  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  pour comparaison. Un exemple de mesure est présenté figure 121 dans le cas de  $\text{Co}_{0,82}\text{Rh}_{0,18}\text{Sb}_3$ . Lors de la mesure, l'échantillon est chauffé de 200°C à 1100°C, puis refroidi jusqu'à 200°C et chauffé une seconde fois jusqu'à 1100°C. La première courbe de chauffage met en évidence deux accidents : un pic est présent au voisinage de 880°C, et un massif large entre 950°C et 1050°C. Le premier pic correspond au passage du palier de décomposition péritectique de la phase skutterudite selon  $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_3 \rightarrow \text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_2 + \text{Sb}$ . Le massif correspond quant à lui à la décomposition de la phase  $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_2$  issue de la décomposition de la skutterudite. Lors du second chauffage, un pic supplémentaire apparaît correspondant à température de fusion de l'antimoine, ce qui montre qu'une partie de la phase skutterudite a effectivement été décomposée lors du premier chauffage. L'absence de ce pic dans la courbe de premier chauffage met en évidence l'absence de Sb libre dans l'échantillon initial. Les courbes d'ATD des autres composés étudiés sont similaires à celle présentée figure 121.

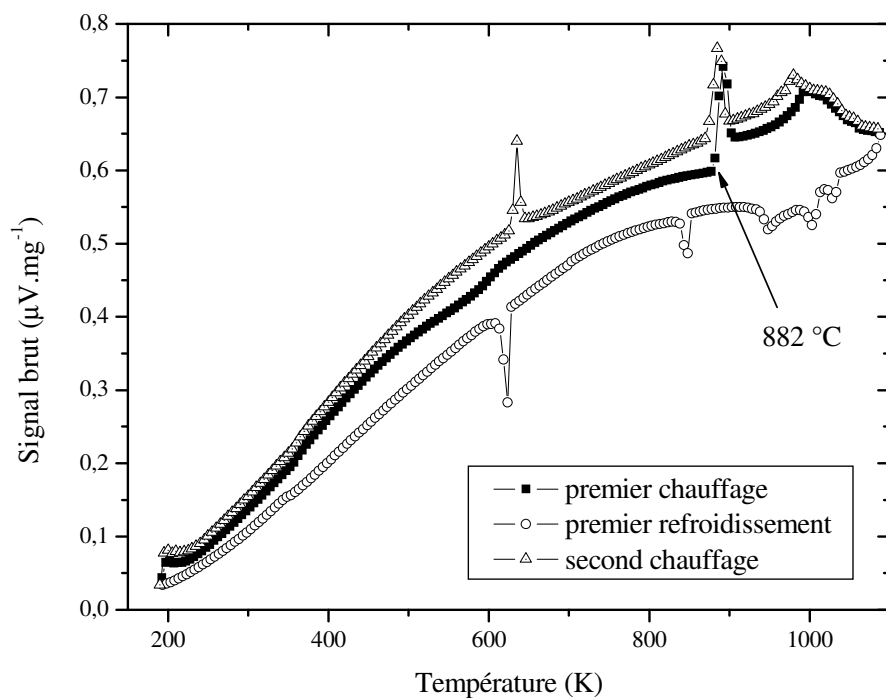


Figure 121 : Analyse thermique différentielle d'un échantillon de composition  $\text{Co}_{0,82}\text{Rh}_{0,18}\text{Sb}_3$ .

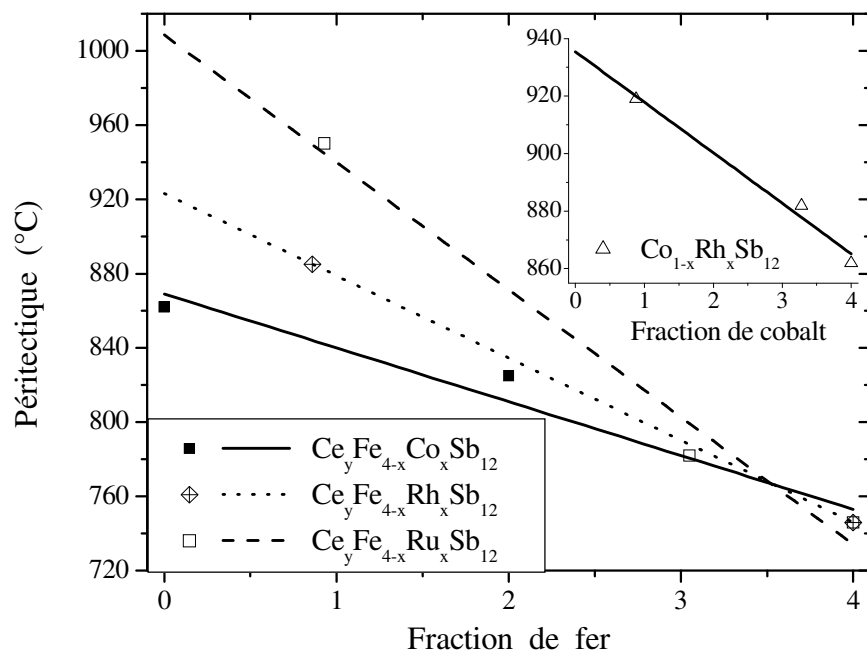


Figure 122 : Températures de décomposition péritectique en fonction de la fraction de fer dans  $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_3$ ,  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_{12}$  et  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ . Les droites sont des régressions linéaires.

Les températures des paliers de décomposition péritectique obtenues par ATD sont présentées sur la figure 122. Les différentes droites représentent des régressions linéaires effectuées pour chacune des séries. Ces résultats montrent que les substitutions effectuées permettent d'augmenter de façon importante les températures de décomposition des échantillons. Par exemple, la substitution de 50% du fer par du ruthénium dans  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_{12}$  devrait permettre d'accroître cette température d'environ 120°C. Un gain significatif, même si moins important, peut être obtenu en substituant le cobalt par du rhodium (30°C pour une substitution de 50% du cobalt par du rhodium).

#### A-1-d) Perspective

Nos résultats préliminaires ont montré qu'il est possible de préparer des skutterudites remplies contenant des éléments de la 4<sup>e</sup> et de la 5<sup>e</sup> ligne simultanément. Ces substitutions permettent d'accroître de façon significative les températures du palier de décomposition péritectique par rapport à  $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ou à  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ . Cependant, une poursuite de l'étude chimique et structurale est nécessaire pour s'assurer que ces solutions solides ne présentent pas de gap d'immiscibilité, comme cela a été mentionné pour la solution solide  $\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}_3$  <sup>(127)</sup>. De plus à ce stade de l'étude, des mesures de transport thermoélectrique seront nécessaires pour déterminer l'effet des substitutions, notamment sur la contribution du réseau à la conductivité thermique. Enfin, des études de stabilité dans différentes conditions thermiques et sous différentes atmosphères seront également nécessaires pour déterminer les températures maximales d'utilisation possible des composés substitués.

#### **A-2) Trempe rapide**

Comme nous l'avons vu aux paragraphes III-A-1 et IV-A-2, il n'est pas possible d'obtenir de phase skutterudite par refroidissement direct d'un bain fondu, du fait de l'existence d'un palier de décomposition péritectique. Il est cependant possible, pour certains matériaux, de figer la composition d'un bain fondu dans le cas où le refroidissement serait suffisamment rapide. Ces matériaux ont alors des densités de défauts nettement supérieures à celles des matériaux obtenus par voie « classique », ce qui a une influence sur leurs propriétés

de transport. L'objectif de notre étude est d'essayer d'obtenir des skutterudites directement à partir d'un bain fondu, et le cas échéant de déterminer l'influence du mode de synthèse sur les propriétés de transport.

La composition choisie pour le bain fondu est celle de la skutterudite remplie  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  avec un léger excès d'antimoine. Le bain, maintenu en fusion par chauffage à induction dans une buse de silice, est projeté sur une roue Cu/Cr refroidie et tournant à grande vitesse, le tout sous atmosphère d'hélium. Les matériaux résultants ont la forme de paillettes. Un résidu infondu subsiste dans la buse en fin de synthèse. Les paramètres sur lesquels il est possible d'influer sont la température d'éjection (mesurée par un pyromètre optique), la pression d'éjection et la vitesse de la roue. Les paramètres utilisés dans l'étude sont résumés dans le tableau 25.

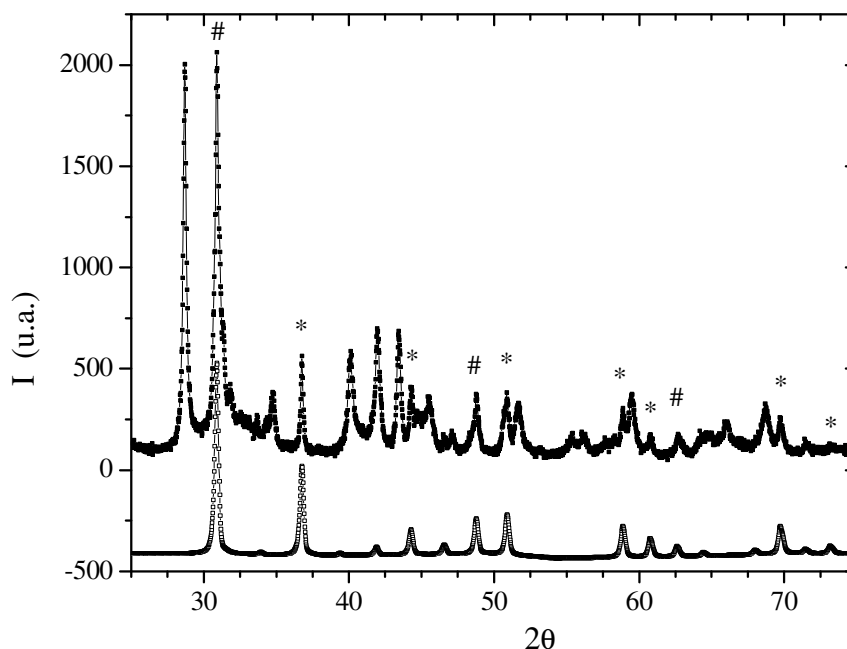


Figure 123 : Diffractogramme de rayons X d'un échantillon de composition nominale  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  après hypertrempe (haut) et diffractogramme théorique (bas).

La figure 123 montre le diffractogramme de rayons X de paillettes obtenues par la méthode décrite précédemment. Les diffractogrammes obtenus sont assez similaires quels que soient les paramètres utilisés pour la synthèse. Le spectre supérieur est celui des paillettes, et le spectre inférieur est celui attendu pour une skutterudite de composition  $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . Les pics indiqués par des étoiles mettent en évidence la phase skutterudite, et ceux indiqués par

des dièses correspondent aux contributions mélangées de la phase skutterudite et de phases secondaires. Au vu de ce diffractogramme, il semble donc possible d'obtenir une phase skutterudite *directement* à partir d'un bain fondu par refroidissement rapide, avec cependant la présence d'une quantité très importante de phases secondaires. Le tableau 25 résume les compositions des paillettes obtenues dans plusieurs conditions. Les résidus infondus sont constitués principalement de Sb, FeSb<sub>2</sub>, FeSb et CeSb<sub>2</sub>.

Pression	Température	Vitesse de roue	% Skutterudite	% Sb	% FeSb <sub>2</sub>	% FeSb
120 mbar	1000 °C	30 m.s <sup>-1</sup>	13	32	25	30
130 mbar	1100 °C	19 m.s <sup>-1</sup>	13	37	19	31
130 mbar	910 °C	25 m.s <sup>-1</sup>	19	30	31	20

Tableau 25 : Conditions et résultats des premiers essais d'hypertrempe à partir d'une composition nominale Ce<sub>0,9</sub>Fe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>.

Ainsi, bien qu'il semble possible d'obtenir une phase skutterudite par cette méthode, nous ne sommes pas parvenus à l'heure actuelle à dépasser 20% en masse de cette phase. La difficulté semble résider dans l'homogénéité du liquide puisque le résidu infondu et les paillettes n'ont pas la même composition globale, le premier étant nettement plus riche en cérium. Il est possible que l'utilisation d'une température plus élevée permette une amélioration de cette homogénéité. Cependant, cette option est rendue difficile par le fait que la fluidité du bain augmente avec la température et qu'il est alors difficile de le maintenir dans la buse. La dissolution chimique des phases secondaires est également une voie qui pourrait être envisagée, de même que des traitements de recuit des paillettes ou la modification de la stœchiométrie du bain de départ.



## Références bibliographiques

- 1 K. Matsubara, Development of a high efficient thermoelectric Stack for a waste exhaust heat recovery of vehicles, *Proc 21st International Conference on Thermoelectrics*- Long Beach (CA) USA, 2002, pp. 418.
- 2 C. A. Domenicali, Stationary temperature distribution in an electrically heated conductor, *Journal of Applied Physics*, Vol. 25 (1954), pp. 1310.
- 3 G. A. Slack, in Thermoelectric Handbook- Ed. Rowe DM- Chemical Rubber Company, Boca Raton FL (1995), pp. 407.
- 4 G. S. Nolas, J. Sharp and G. H. J., Thermoelectrics, basic principles and new materials developments, Springer 2001.
- 5 G. D. Mahan, B. C. Sales and J. Sharp, Thermoelectric materials: new approaches to an old problem, *Physics Today*, Vol. 50 (1997), pp. 42.
- 6 R. Chasmar and R. Stratton, *Journal Electronic contrib.*, Vol. 7 (1959), pp. 52.
- 7 B. Abeles, Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperature, *Physical Review*, Vol. 131 (1963), pp. 1906.
- 8 G. S. Nolas and H. J. Goldsmid, Amorphous thermoelectrics, *Proc 21st conference on thermoelectrics*, Long Beach (CA) USA, 2002, pp. 296.
- 9 J. Callaway and H. C. von Baeyer, Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity, *Physical Review*, Vol. 120, No. 4 (1960), pp. 1149.
- 10 P. G. Klemens, Thermal resistance due to point defects at high temperature, *Physical Review*, Vol. 119, No. 2 (1960), pp. 507.
- 11 J. M. Worlock, Thermal conductivity in sodium chloride containing silver colloids, *Physical Review*, Vol. 147, No. 2 (1966), pp. 636.
- 12 H. Goldsmid, Thermoelectric refrigeration, 1964.
- 13 O. Yamashita and S. Tomiyoshi, Effect of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride compounds, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 42 (2003), pp. 492.
- 14 Z. H. Dughaish, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation, *Physica B*, Vol. 322 (2002), pp. 205.
- 15 J. W. Sharp, Some properties of Ge-Te based thermoelectric materials, *Proc 22nd International Conference on Thermoelectrics*, La Grand Motte, France, 2003, pp. 267.
- 16 B. Abeles, D. S. Beers, G. D. Cody *et coll.*, Thermal conductivity of Ge-Si alloys at high temperatures, *Physical Review*, Vol. 125 (1962), pp. 44.
- 17 O. Yamashita and N. Sadatomi, Thermoelectric properties of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x < 0.10$ ) with alloy and dopant segregations, *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, No. 1 (2000), pp. 245.
- 18 W. M. Yim and A. Amith, Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling, *Solid-State Electron.*, Vol. 15, No. 10 (1972), pp. 1141.
- 19 H. J. Goldsmid, Solid-State and Vacuum Thermoelements, *Proc 22nd International Conference on Thermoelectrics*, La Grande Motte, France, 2003, pp. 433.
- 20 L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Effect of quantum well structures on the thermoelectric figure of merit, *Physical Review B*, Vol. 47 (1993), pp. 12727.
- 21 R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts *et coll.*, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, Vol. 413 (2001), pp. 597.

- 22 D. G. Cahill, S. K. Watson and R. O. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Physical Review B*, Vol. 46 (1992), pp. 6131.
- 23 G. A. Slack, The thermal conductivity of non metallic crystals, *Solid State Physics*, Vol. 34 (1979), pp. 1.
- 24 C. Uher, J. Yang, S. Hu *et coll.*, Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf), *Physical Review B*, Vol. 59 (1999), pp. 8615.
- 25 Q. Shen, L. Zhang, L. Chen *et coll.*, Thermoelectric properties of ZrNiSn based half Heusler compounds by solid state reaction method, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 20 (2001), pp. 2197.
- 26 P. Rogl, Y. Mudryk, C. Paul *et coll.*, Structural Chemistry, Constitution and Properties of Clathrates, *22nd International Conference on Thermoelectrics*, La Grande Motte, France, 2003, oral.
- 27 H. Anno, M. Hokazono, M. Kawamura *et coll.*, Thermoelectric properties of  $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x}$  clathrate compounds, *Proc 21st conference on thermoelectrics*, Long Beach (CA) USA, 2002, pp. 77.
- 28 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.
- 29 I. Z. Oftung, Die Kristallstruktur von skutterudit und speiskobalt chloanthit, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, Vol. 66 (1928), pp. 517.
- 30 S. Rundquist and N. O. Ersson, Structure and bonding in skutterudite type phosphides, *Ark. Kemi*, Vol. 30, No. 10 (1968), pp. 103.
- 31 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.
- 32 J. Ackerman and J. Wold, The preparation and characterization of the cobalt skutterudites  $\text{CoP}_3$ ,  $\text{CoAs}_3$  and  $\text{CoSb}_3$ , *Journal of Physics and Chemistry of solids*, Vol. 38 (1977), pp. 1013.
- 33 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.
- 34 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.
- 35 J. O. Sofo and G. D. Mahan, Electronic structure of  $\text{CoSb}_3$ : a narrow band gap semiconductor, *Physical Review B*, Vol. 58 (1998), pp. 15620.
- 36 D. J. Singh and W. E. Pickett, Skutterudite antimonides: quasilinear bands and unusual transport, *Physical Review B*, Vol. 50 (1994), pp. 11235.
- 37 K. T. Wojciechowski, J. Tobola and J. Leszczynski, Thermoelectric properties and electronic structure of  $\text{CoSb}_3$  doped with Se and Te, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 361 (2003), pp. 19.
- 38 I. Lefebvre-Devos, M. Lassalle, X. Wallart *et coll.*, Bonding in skutterudites: combined experimental and theoretical characterization of  $\text{CoSb}_3$ , *Physical Review B*, Vol. 63 (2001), pp. 125110.
- 39 D. Mandrus, A. Migliori, T. W. Darling *et coll.*, Electronic transport in lightly doped  $\text{CoSb}_3$ , *Physical Review B*, Vol. 52 (1995), pp. 4926.
- 40 T. Caillat, J. P. Fleurial and A. Borshchewsky, Bridgman solution crystal growth and characterization of the skutterudite compounds  $\text{CoSb}_3$  and  $\text{RhSb}_3$ , *Journal of Crystal Growth*, Vol. 166 (1996), pp. 722.
- 41 S. Katsuyama, Y. Schichijo, M. Ito *et coll.*, Thermoelectric properties of the skutterudite  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$  system, *Journal of Applied Physics*, Vol. 84 (1998), pp. 6708.

- 42 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.
- 43 J. S. Dyck, W. Chen, J. Yang *et coll.*, Effect of Ni on the transport and magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ , *Physical Review B*, Vol. 65 (2002), pp. 115204.
- 44 J. Yang, M. G. Endres and G. P. Meisner, Valence of Cr in skutterudites: electrical transport and magnetic properties of Cr doped  $\text{CoSb}_3$ , *Physical Review B*, Vol. 66 (2002), pp. 014436.
- 45 G. Kliche and W. Bauhofer, Infrared reflection spectra and electrical properties of the skutterudite  $\text{RhSb}_3$ , *Materials Research Bulletin*, Vol. 22 (1987), pp. 551.
- 46 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.
- 47 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.
- 48 G. A. Slack and V. G. Tsoukala, Some properties of semiconducting  $\text{IrSb}_3$ , *Journal of Applied Physics*, Vol. 76 (1994), pp. 1665.
- 49 T. M. Tritt, G. S. Nolas, G. A. Slack *et coll.*, Low temperature transport properties of the filled and unfilled  $\text{IrSb}_3$  skutterudite system, *Journal of Applied Physics*, Vol. 79 (1996), pp. 8412.
- 50 T. Caillat, C. E. Allevato, J. P. Fleurial *et coll.*, Preparation and some properties of n-type  $\text{Ir}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$  solid solutions, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 361 (1996), pp. 1315.
- 51 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.
- 52 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.
- 53 J. P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky, Skutterudites: an update, *Proc 16th International Conference on Thermoelectrics*. Dresden, Germany, 1997, pp. 1.
- 54 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.
- 55 V. Shields, T. Caillat, J. P. Fleurial *et coll.*, Synthesis and thermoelectric properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{P}_3$  and  $\text{CoAs}_{3-x}\text{P}_x$  skutterudites, *Proc 21st International Conference on Thermoelectrics*, Long Beach (CA), USA, 2002, pp. 64.
- 56 H. Anno, K. Matsubara, Y. Notohara *et coll.*, Effects of doping on the transport properties of  $\text{CoSb}_3$ , *Applied Physics*, Vol. 86 (1999), pp. 3780.
- 57 T. Caillat, A. Borshchevsky and J. P. Fleurial, Properties of single crystalline semiconducting  $\text{CoSb}_3$ , *Journal of Applied Physics*, Vol. 80 (1996), pp. 4442.
- 58 J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams *et coll.*, Thermoelectric properties of  $\text{CoSb}_3$  and related alloys, *Journal of Applied Physics*, Vol. 78, No. 2 (1995), pp. 1013.
- 59 D. T. Morelli, T. Caillat, J. P. Fleurial *et coll.*, Low temperature transport properties of p-type  $\text{CoSb}_3$ , *Physical Review B*, Vol. 51 (1995), pp. 9622.
- 60 A. Watcharapasorn, R. S. Feigelson, T. Caillat *et coll.*, Preparation and thermoelectric properties of  $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ , *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, No. 3 (2002), pp. 1344.
- 61 T. Caillat, in *Report NPO19677- JPL*, Pasadena, USA (1999).

- 62 B. C. Sales, B. C. Chakoumakos and D. Mandrus, Connections between crystallographic data and new thermoelectric compounds, *Proc MRS*, 2000, pp. Z7.1.1.
- 63 S. Katsuyama, T. Kanayama, M. Ito *et coll.*, Thermoelectric properties of CoSb<sub>3</sub> with dispersed FeSb<sub>2</sub> particles, *Applied Physics*, Vol. 88 (2000), pp. 3484.
- 64 X. Shi, L. D. Chen, S. Q. Bai *et coll.*, Effect of C60 particle dispersion on the thermoelectric performance of CoSb<sub>3</sub>, *Proc 21st International Conference on Thermoelectrics*, Long Beach (CA), USA, 2002, pp. p. 68.
- 65 G. S. Nolas, V. G. Harris, T. M. Tritt *et coll.*, Low temperature transport properties of the mixed valence semiconductor Ru<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>Sb<sub>3</sub>, *Journal of Applied Physics*, Vol. 80 (1996), pp. 6304.
- 66 W. Jeitschko and D. J. Braun, LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with filled CoAs type structure and isotypic Ln<sub>x</sub>M<sub>y</sub>P<sub>z</sub>, *Acta Crystallographica*, Vol. 33 (1977), pp. 3401.
- 67 N. T. Stetson, S. M. Kauzlarich and H. Hope, The synthesis and structure of two filled skutterudite compounds BaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and BaRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 91 (1991), pp. 140.
- 68 C. B. H. Evers, L. Boonk and W. Jeitschko, Alkaline earth transition metal antimonides AT<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> with LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> structure, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 620 (1994), pp. 1028.
- 69 D. J. Braun and W. Jeitschko, Thorium containing pnictides with the LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> structure, *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 76 (1980), pp. 33.
- 70 G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang *et coll.*, UFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> and CeFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>: nonmetallic isotopes of superconducting LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, *Journal of Applied Physics*, Vol. 57, No. 8 (1985), pp. 3073.
- 71 A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, H. Rosner *et coll.*, Ferromagnetic Ordering in Alkali-Metal Iron Antimonides: NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and KFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Physical Review Letters*, Vol. 91 (2003), pp. 037208.
- 72 B. C. Sales, B. C. Chakoumakos and D. Mandrus, Thermoelectric properties of thallium filled skutterudites, *Physical Review B*, Vol. 61 (2000), pp. 2475.
- 73 D. T. Morelli and G. P. Meisner, Low temperature properties of the filled skutterudite CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Journal of Applied Physics*, Vol. 77 (1995), pp. 3777.
- 74 D. J. Braun and W. Jeitschko, Preparation and structural investigations of antimonides with the LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> structure, *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 72 (1980), pp. 147.
- 75 C. B. H. Evers, W. Jeitschko, L. Boonk *et coll.*, Rare earth and uranium transition metal pnictides with LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> structure, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 224 (1995), pp. 184.
- 76 A. Leithe-Jasper, D. Kaczorowski, P. Rogl *et coll.*, Synthesis, crystal structure determination and physical properties of YbFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Solid State Communications*, Vol. 109 (1999), pp. 395.
- 77 J. W. Kaiser and W. Jeitschko, The antimony rich parts of the ternary systems ..., structure refinements of the LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> type compounds SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, the new compounds CaOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and YbOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 291 (1999), pp. 66.
- 78 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.
- 79 M. E. Danebrock, C. B. H. Evers and W. Jeitschko, Magnetic properties of alkaline earth and lanthanoid iron antimonides AFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> with the LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> structure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 57 (1996), pp. 381.

- 80 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).
- 81 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.
- 82 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.
- 83 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.
- 84 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.
- 85 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.
- 86 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.
- 87 F. Grandjean, G. J. Long, R. Cortès *et coll.*, Cerium  $L_{\text{III}}$  edge x-ray absorption study of the  $\text{Ce}_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$  skutterudites, *Physical Review B*, Vol. 62 (2000), pp. 12569.
- 88 V. L. Kuznetsov and D. M. Rowe, High temperature electrical transport properties of the  $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  filled slutterudites, *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol. 12 (2000), pp. 7915.
- 89 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.
- 90 N. R. Dilley, E. D. Bauer, M. B. Maple *et coll.*, Thermoelectric and optical properties of the filled skutterudite  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ , *Physical Review B*, Vol. 61 (2000), pp. 4608.
- 91 B. C. Sales, D. Mandrus and R. K. Williams, Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials, *Science*, Vol. 272 (1996), pp. 1325.
- 92 D. T. Morelli, G. P. Meisner, B. Chen *et coll.*, Cerium filling and doping of cobalt triantimonide, *Physical Review B*, Vol. 56 (1997), pp. 7376.
- 93 L. Chapon, D. Ravot and J. C. Tedenac, Nickel substituted skutterudites- synthesis, structural and electrical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 282 (1999), pp. 58.
- 94 G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu *et coll.*, Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites- solid solutions of fully filled and unfilled end members, *Physical Review Letters*, Vol. 80 (1998), pp. 3551.
- 95 X. F. Tang, L. M. Zhang, R. Z. Yuan *et coll.*, High temperature thermoelectric properties of n-type  $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ , *Journal of Materials Research*, Vol. 16, No. 12 (2001), pp. 3343.
- 96 X. Tang, L. Chen, T. Goto *et coll.*, Effects of Ce filling fraction and Fe content on the thermoelectric properties of Co rich  $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ , *Journal of Materials Research*, Vol. 16, No. 3 (2001), pp. 837.
- 97 G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. Littleton *et coll.*, High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials, *Applied Physics Letters*, Vol. 77 (2000), pp. 1855.
- 98 X. F. Tang, L. D. Chen, T. Goto *et coll.*, Synthesis and thermoelectric properties of p type barium filled skutterudite  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ , *Journal of Materials Research*, Vol. 17 (2002), pp. 2953.

- 99 L. D. Chen, T. Kawahara, X. F. Tang *et coll.*, Anomalous barium filling fraction and n-type thermoelectric performance of  $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , *Journal of Applied Physics*, Vol. 90 (2001), pp. 1864.
- 100 L. Chen, Recent advances in filled skutterudites systems, *Proc 21st International Conference on Thermoelectrics*, Long Beach (CA), USA, 2002, pp. 42.
- 101 P. Feschotte and D. Lorin, Les systèmes binaires Fe-Sb, Co-Sb et Ni-Sb, *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 155 (1989), pp. 255.
- 102 J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF, *Physica B*, Vol. 192 (1993), pp. 55.
- 103 C. Godart, J. C. Achard, G. Krill *et coll.*, Mixed valence state of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  studied by lattice parameter and EXAFS measurements., *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 94 (1983), pp. 177.
- 104 A. Conan, G. Goureaux and M. Zoater, Nouvelle méthode de mesure rapide du pouvoir thermoélectrique aux très basses températures de petits échantillons, application au cobalt monocristallin, *Revue de Physique Appliquée*, Vol. 6 (1971), pp. 383.
- 105 F. J. Blatt, D. J. Flood, V. Rowe *et coll.*, Magnon drag thermopower in iron, *Physical Review Letters*, Vol. 18 (1967), pp. 395.
- 106 in Thermoelectric Handbook- Ed. Rowe DM- Chemical Rubber Company, Boca Raton FL (1995).
- 107 G. Neumann, R. Pott, J. Rohler *et coll.*, Nonlinear relationship between valence and lattice constant., *Proc "ICVF"*- Ed. Wachter P, Boppart H - North Holland Pub-, 1982, pp. 87.
- 108 B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos *et coll.*, Filled skutterudite antimonides: electron crystals and phonon glasses, *Physical Review B*, Vol. 56 (1997), pp. 15081.
- 109 D. A. Gajewski, N. R. Dilley, E. D. Bauer *et coll.*, Heavy fermion behaviour of the cerium filled skutterudites  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ , *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol. 10 (1998), pp. 6973.
- 110 F. Grandjean, G. J. Long, B. Mahieu *et coll.*, Study of the electronic properties of some ytterbium filled skutterudites by magnetic susceptibility and x-ray absorption and tin-119 Mössbauer spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, No. 10 (2003), pp. 6683.
- 111 D. Ravot, U. Lafont, L. Chapon *et coll.*, Anomalous physical properties of cerium lanthanum filled skutterudites, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 323&324 (2001), pp. 389.
- 112 J. A. Mydosh, Spin glasses : an experimental introduction, Taylor & Francis (London, 1993)
- 113 E. Bauer, A. Galatanu, H. Michor *et coll.*, Physical properties of skutterudites  $\text{Yb}_x\text{M}_4\text{Sb}_{12}$ , *European Physical Journal B*, Vol. 14 (2000), pp. 483.
- 114 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).
- 115 Y. Takano, A. Arai, Y. Takahashi *et coll.*, Magnetic properties and specific heat of new spin glass  $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$ , *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, No. 10 (2003), pp. 8197.
- 116 K. Takegahara and H. Harima, Electronic band structure of the filled skutterudite  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ , *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 71, No. Suppl. (2002), pp. 240.
- 117 M. B. Maple, N. R. Dilley, D. A. Gajewski *et coll.*, Strongly correlated electron phenomena in filled skutterudite compounds, *Physica B*, Vol. 259&261 (1999), pp. 8.

- 118 I. Girard, R. Viennois, A. Haidoux *et coll.*, Anomalous dependence of the room temperature Seebeck coefficient of  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ , *Proc 7th European workshop on Thermoelectrics*, Pamplona, Spain, 2002.
- 119 L. Chapon, Propriétés physiques de skutterudites remplies type  $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  en relation avec leurs potentialités d'applications dans le domaine thermoélectrique, *thèse de l'Université de Montpellier II* (2000).
- 120 R. P. Hermann, R. Jin, W. Schweika *et coll.*, Einstein Oscillators in Thallium Filled Antimony Skutterudites, *Physical Review Letters*, Vol. 90, No. 13 (2003), pp. 135505.
- 121 B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, D. Mandrus *et coll.*, Atomic displacement parameters and the lattice thermal conductivity of clathrate like thermoelectric compounds, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 146 (1999), pp. 528.
- 122 B. T. M. Willis and A. W. Pryor, Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge University Press (London, 1975)
- 123 H. Anno, J. Nagao and K. Matsubara, Electronic and thermoelectric properties of  $\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ , *Proc 21st International Conference on Thermoelectrics*, Long Beach (CA), USA, 2002, pp. p. 56.
- 124 X. F. Tang, L. D. Chen, T. Goto *et coll.*, Synthesis and thermoelectric properties of filled skutterudite compounds  $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  by solid state reaction, *Journal of Materials Science*, Vol. 36 (2001), pp. 5435.
- 125 M. Lasalle, I. Lefebvre-Devos, X. Wallart *et coll.*, Alloys effects in skutterudite compounds: theoretical calculations and experimental validation for  $\text{CoSb}_3$  and  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_3$ , *Proc 19th International Conference on Thermoelectrics*, Cardiff (Wales), UK, 2000, pp. 98.
- 126 N. Takeda and M. Ishikawa, Superconducting and magnetic properties of filled skutterudite compounds  $\text{RERu}_4\text{Sb}_{12}$ , *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 69 (2000), pp. 868.
- 127 A. Borshchevsky, J. P. Fleurial, C. E. Allevato *et coll.*,  $\text{CoSb}_3$ - $\text{IrSb}_3$  solid solutions- Preparation and characterization, *Proc 13th International Conference on Thermoelectrics*, Kansas City (MO), USA, 1995, pp. 3.

## Table des figures et des tableaux

Figures :

<i>Figure 1 : Dispositif expérimental à l'origine de la découverte de l'effet Seebeck.....</i>	<i>3</i>
<i>Figure 2 : Circuit thermoélectrique de base.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure 3 : Schéma de principe d'un couple p-n pour la réfrigération thermoélectrique. ....</i>	<i>7</i>
<i>Figure 4 : influence de la concentration de porteurs de charge sur le pouvoir thermoélectrique, la conductivité électrique et le facteur de puissance.....</i>	<i>12</i>
<i>Figure 5 : Maille cubique centrée de la structure skutterudite.. ....</i>	<i>19</i>
<i>Figure 6 : Maille de la structure skutterudite : anneaux de pnictogènes et octaèdres MX<sub>6</sub>...</i>	<i>20</i>
<i>Figure 7 : Structure perovskite .....</i>	<i>21</i>
<i>Figure 8 : Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Ofstedal et à la symétrie octaédrique.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure 9 : Coordination des atomes de types M et X.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 10 : Eclatement des niveaux d du métal de transition dans le champ octaédrique des ligands pnictogènes .....</i>	<i>24</i>
<i>Figure 11 : Structure de bande de CoSb<sub>3</sub>.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure 12 : Carte de densité électronique de CoSb<sub>3</sub> centrée autour des anneaux d'antimoine et des octaèdres CoSb<sub>6</sub> .....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 13 : Maille de la structure skutterudite remplie. ....</i>	<i>31</i>
<i>Figure 14 : Premières couches de coordination de l'atome de terre-rare en site 2a.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 15 : Evolution des volumes de maille avec la nature de l'atome en site 2a dans les différentes séries de skutterudites remplies. ....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 16 : Diagramme de phase du binaire Co-Sb.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 17 : Mécanismes d'émission des électrons Auger et des photons X par désexcitation d'un atome ionisé. ....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 18 : Transitions électroniques possibles dans une approche monoélectronique dans le cas d'un métal de transition de la troisième ligne. ....</i>	<i>50</i>
<i>Figure 19 : Effet de l'augmentation du degré d'oxydation sur la position des niveaux d'énergie électroniques .....</i>	<i>51</i>



Figure 20 : Exemple de déconvolution des spectres d'absorption X aux seuils $L_3$ du cérium et de l'ytterbium dans le cas de $Ce_{0,52}Yb_{0,42}Fe_4Sb_{12}$ .....	53
Figure 21 : Représentation schématique de la tête de mesure de pouvoir thermoélectrique ..	55
Figure 22 : pouvoir thermoélectrique d'un barreau de nickel utilisé pour la calibration. ....	56
Figure 23 : Schéma de principe du dispositif de mesure de résistivité électrique.....	57
Figure 24 : Principe de l'effet Hall.....	58
Figure 25 : Schéma de principe d'un dispositif de mesure de conductivité thermique à l'état stationnaire. ....	59
Figure 26 : Schéma de principe d'un dispositif de mesure de diffusivité thermique par la méthode « laser flash ».....	60
Figure 27 : Schéma de principe de la mesure de chaleur spécifique par DSC. ....	62
Figure 28 : Image obtenue en électrons rétrodiffusés de $Ce_{0,40}Yb_{0,53}Fe_4Sb_{12}$ .....	64
Figure 29 : Image obtenue en électrons rétrodiffusés de $Yb_{0,94}Fe_4Sb_{12}$ .....	64
Figure 30 : Mesure quantitative de la composition de $Ce_{0,40}Yb_{0,53}Fe_4Sb_{12}$ .....	65
Figure 31 : Fraction de cérium ou d'ytterbium mesurée en fonction de la fraction nominale et remplissage total de la cage (Ce+Yb) en fonction de la fraction de cérium ou d'ytterbium. ..	67
Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage obtenu après fusion au four à arc, fusion en tube de silice et recuit pour une composition de départ $Ce_{0,9}Fe_4Sb_{12}$ .....	68
Figure 33 : Diffractogramme de rayons X de $Ce_{0,52}Yb_{0,42}Fe_4Sb_{12}$ .....	69
Figure 34 : Evolution du paramètre de maille $a$ dans la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ en fonction de la fraction d'ytterbium mesurée .....	70
Figure 35 : Spectre d'absorption X au seuil $L_3$ du cérium de $Ce_{0,8}Fe_4Sb_{12}$ , avec sa déconvolution avec et sans prise en compte d'un effet de champ cristallin.....	72
Figure 36 : Spectres d'absorption aux seuils $L_3$ du cérium pour les composés de la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ .....	74
Figure 37 : Spectres d'absorption aux seuils $L_3$ de l'ytterbium pour les composés de la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ .....	75
Figure 38 : Evolution de l'état de valence de l'ytterbium dans la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ en fonction de la fraction d'ytterbium mesurée.....	76
Figure 39 : Diagramme de diffraction de neutron de $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ et $Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$ enregistrés à 1,5K.....	78
Figure 40: Diffractogramme de rayons X haute résolution de $Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$ . ....	79
Figure 41 : Courbe d'aimantation $M(H)$ de $Ce_{0,48}Yb_{0,48}Fe_4Sb_{12}$ enregistrée à 300K.....	81

Figure 42 : Courbe d'aimantation de l'impureté ferromagnétique.....	83
Figure 43 : Susceptibilité magnétique des échantillons de la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ en fonction de la température pour un champ appliqué de 5 teslas.....	84
Figure 44 : Inverse de la susceptibilité magnétique des échantillons de la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ en fonction de la température pour un champ appliqué de 5 teslas. ....	84
Figure 45 : Susceptibilité et inverse de la susceptibilité de $Ba_yFe_4Sb_{12}$ .....	86
Figure 46 : Produit $\chi(T).T$ en fonction de la température dans la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ pour un champ appliqué de 500 Oe.....	86
Figure 47 : Produit $\chi(T).T$ en fonction de la température dans $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ pour des champs appliqués de 500 Oe à 50 kOe. ....	87
Figure 48 : Susceptibilité magnétique des échantillons de la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ en fonction de la température pour un champ appliqué de 500 Oe et de $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ à 20 Oe. ....	88
Figure 49 : Partie réelle $\chi'$ et imaginaire $\chi''$ de la susceptibilité alternative de $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ et $Ba_yFe_4Sb_{12}$ en fonction de la température. ....	89
Figure 50 : Partie réelle $\chi'$ de la susceptibilité alternative de $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ enregistrée à plusieurs fréquences avec une amplitude d'excitation de 15 Oe. ....	90
Figure 51 : Partie réelle $\chi'$ de la susceptibilité alternative de $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ enregistrée à plusieurs champs statiques avec une amplitude d'excitation de 15 Oe et une fréquence de 107 Hz.....	91
Figure 52 : Partie imaginaire $\chi''$ de la susceptibilité alternative de $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ enregistrée à plusieurs fréquences et à plusieurs champs statiques. ....	92
Figure 53 : Susceptibilité magnétique à bas champ de $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ refroidi en champ nul (ZFC) et sous champ (FC). ....	93
Figure 54 : Evolution avec la substitution de la température de Curie paramagnétique et du moment paramagnétique effectif dans $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ .....	94
Figure 55 : Susceptibilité et inverse de la susceptibilité de $La_yFe_4Sb_{12}$ .....	95
Figure 56 : Moment paramagnétique effectif total et décomposition suivant les différents sous-systèmes. ....	96
Figure 57 : Courbes $1/\chi(T)$ enregistrées à 5 teslas dans la série $Ce_yFe_{4-x}Ni_xSb_{12}$ .....	98
Figure 58 : Moment paramagnétique effectif total $\mu_{eff}$ et contribution des sous-systèmes $[Fe_{4-x}Ni_xSb_{12}]$ et $Ce^{3+}$ dans la série $Ce_yFe_{4-x}Ni_xSb_{12}$ .....	100
Figure 59 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ de 100K à la température ambiante.....	101

Figure 60 : Evolution de la valeur à température ambiante du pouvoir thermoélectrique avec la composition en terres-rares dans la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ . ....	102
Figure 61 : Pouvoir thermoélectrique de la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ à basse température. ....	102
Figure 62 : Pouvoir thermoélectrique des échantillons compactés à 600°C en fonction de la température. ....	103
Figure 63 : Résistivité électrique dans la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ . ....	104
Figure 64 : Résistivité électrique normalisée à la valeur à température ambiante.....	105
Figure 65 : Résistivité de Hall $\rho_H$ de $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ en fonction du champ appliqué.....	106
Figure 66 : Evolution avec la température et la composition de la concentration de trous..	107
Figure 67 : Evolution avec la température de la mobilité des porteurs de charge. ....	108
Figure 68 : Evolution des paramètres de maille de $Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$ et $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ avec la température. ....	112
Figure 69 : Schéma de probabilité de présence des atomes autour de leurs sites cristallographiques pour $Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$ et $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ .....	112
Figure 70 : Evolution avec la température des paramètres de déplacement thermique isotropes $B_{iso}$ dans $Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$ et $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ .....	113
Figure 71 : Simulation des facteurs d'agitation thermique des terres-rares et des facteurs d'agitation thermique isotropes moyens pondérés des atomes de fer et d'antimoine pour $Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$ et $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ . ....	115
Figure 72 : Conductivité thermique de 4K à 830K de $Ce_{0,40}Yb_{0,53}Fe_4Sb_{12}$ et sa décomposition. ....	118
Figure 73 : Conductivité thermique de 4K à 150K.....	118
Figure 74 : Facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction de la température.....	120
Figure 75 : Facteur de mérite des composés de la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ .....	120
Figure 76 : Zoom aux grands angles $2\theta$ des diffractogrammes de rayons X des échantillons $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ recuits à 650°C.....	123
Figure 77 : Zoom aux grands angles $2\theta$ des diffractogrammes de rayons X des échantillons $Ce_{0,9}Fe_4Sb_{12}$ et $Ce_{0,1}Co_4Sb_{12}$ recuits à 650°C.....	124
Figure 78 : Mesure quantitative de la composition de $Ce_{0,5}Fe_2Co_2Sb_{12}$ recuit à 650°C. ....	125
Figure 79 : Répartition des fractions de cérium pour $Ce_{0,5}Fe_2Co_2Sb_{12}$ recuit à 650°C.....	125
Figure 80 : Fraction de cobalt mesurée et paramètre de maille en fonction de la fraction de fer nominale pour les échantillons de la série $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ recuits à 650°C. ....	126

<i>Figure 81 : Zoom aux grands angles <math>2\theta</math> des diffractogrammes de rayons X de <math>Ce_{0,5}Fe_2Co_2Sb_{12}</math> recuits à 550°C, 650°C et 750°C.</i>	127
<i>Figure 82 : Mesure quantitative de la composition de <math>Ce_{0,45}Fe_{1,65}Co_{2,35}Sb_{12}</math> recuit à 700°C.</i>	128
<i>Figure 83 : Zoom aux petits angles <math>2\theta</math> des diffractogrammes de la série <math>Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}</math> montrant l'évolution des intensités des réflexions 211 et 310</i>	129
<i>Figure 84 : Rapport des intensités des pics de diffraction 211 et 310 en fonction du taux de remplissage de la cage.</i>	130
<i>Figure 85 : Zoom aux grands angles <math>2\theta</math> des diffractogrammes de rayons X de quelques échantillons de la série <math>Ce_{y/2}Yb_{y/2}Fe_{4-x}Co_xSb_{12}</math>.</i>	130
<i>Figure 86 : Paramètre de maille <math>a</math> en fonction de la fraction mesurée de Co dans les séries <math>(Ce-Yb)_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}</math>.</i>	132
<i>Figure 87 : Paramètre de maille <math>a</math> en fonction de la fraction mesurée de Ni dans les séries <math>(Ce-Yb)_yFe_{4-x}Ni_xSb_{12}</math> et en fonction de la fraction de cérium dans <math>(Ce-Yb)_yFe_4Sb_{12}</math>.</i>	133
<i>Figure 88 : Mesure quantitative de la composition de <math>Ce_{0,45}Yb_{0,45}Fe_{3,4}Ni_{0,6}Sb_{12}</math>.</i>	134
<i>Figure 89 : Taux de remplissage de terre-rare <math>y</math> en fonction de la fraction de cobalt équivalente.</i>	135
<i>Figure 90 : Spectre d'absorption X au seuil <math>L_3</math> du cérium et leur déconvolution pour <math>Ce_{0,9}Fe_4Sb_{12}</math>, <math>Ce_{0,5}Fe_2Co_2Sb_{12}</math> et <math>Ce_{0,1}Co_4Sb_{12}</math>.</i>	139
<i>Figure 91 : Spectres d'absorption aux seuils <math>L_3</math> de l'ytterbium pour les composés de la série <math>Ce_{y/2}Yb_{y/2}Fe_{4-x}Co_xSb_{12}</math>.</i>	140
<i>Figure 92 : Spectres d'absorption aux seuils <math>L_3</math> de l'ytterbium pour les composés de la série <math>Ce_{y/2}Yb_{y/2}Fe_{4-x}Ni_xSb_{12}</math>.</i>	140
<i>Figure 93 : Spectres d'absorption aux seuils <math>L_3</math> de l'ytterbium pour les composés de la série <math>Yb_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}</math>.</i>	141
<i>Figure 94 : Spectres d'absorption aux seuils <math>L_3</math> de l'ytterbium pour les composés de la série <math>Yb_yFe_{4-x}Ni_xSb_{12}</math>.</i>	141
<i>Figure 95 : Etat de valence de l'ytterbium en fonction du paramètre de maille.</i>	142
<i>Figure 96 : Etat de valence de l'ytterbium en fonction de la taille de la cage (distance Yb-Sb)</i>	143
<i>Figure 97 : Etat de valence de l'ytterbium en fonction du taux d'incorporation d'ytterbium dans la cage mesuré par microsonde électronique.</i>	143

<i>Figure 98 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des séries <math>\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math> de 120K à la température ambiante. ....</i>	<i>146</i>
<i>Figure 99 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des séries <math>\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math> de 120K à la température ambiante. ....</i>	<i>146</i>
<i>Figure 100 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des séries <math>\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math> de 120K à la température ambiante pour les échantillons de type n. ....</i>	<i>147</i>
<i>Figure 101 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des séries <math>\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math> de 120K à la température ambiante pour les échantillons de type p. ....</i>	<i>147</i>
<i>Figure 102 : Pouvoir thermoélectrique à température ambiante en fonction de la fraction équivalente de cobalt. ....</i>	<i>148</i>
<i>Figure 103 : Pouvoir thermoélectrique à température ambiante en fonction du nombre d'électrons de valence par formule unité. ....</i>	<i>149</i>
<i>Figure 104 : Pouvoir thermoélectrique jusqu'à 520 K pour des échantillons compactés à 600°C. ....</i>	<i>150</i>
<i>Figure 105 : Variation thermique de la résistivité électrique des échantillons de la série <math>\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math>. ....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 106 : Concentration de porteurs de charge des échantillons de type p dans la série <math>\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math>. ....</i>	<i>153</i>
<i>Figure 107 : Concentration de porteurs de charge des échantillons de type n dans la série <math>\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math>. ....</i>	<i>153</i>
<i>Figure 108 : Mobilité des porteurs de charge des échantillons de type p dans la série <math>\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math>. ....</i>	<i>154</i>
<i>Figure 109 : Mobilité des porteurs de charge des échantillons de type n dans la série <math>\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math>. ....</i>	<i>154</i>
<i>Figure 110 : Conductivité thermique de <math>\text{Ce}_{0,44}\text{Yb}_{0,32}\text{Fe}_{3,02}\text{Co}_{0,98}\text{Sb}_{12}</math> de 4K à 830K et sa décomposition. ....</i>	<i>156</i>
<i>Figure 111 : Conductivité thermique basse température des échantillons de la famille <math>\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math> compactés à 600°C. ....</i>	<i>156</i>
<i>Figure 112 : Facteur de puissance des composés de la famille <math>\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math>. ....</i>	<i>158</i>
<i>Figure 113 : Facteur de mérite des composés de la famille <math>\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}</math>. ....</i>	<i>159</i>
<i>Figure 114 : Facteur de mérite de <math>\text{Ce}_{0,44}\text{Yb}_{0,32}\text{Fe}_{3,02}\text{Co}_{0,98}\text{Sb}_{12}</math> obtenu par extrapolation du pouvoir thermoélectrique S au dessus de 550K. ....</i>	<i>160</i>
<i>Figure 115 : Diffractogramme de rayons X de <math>\text{Ce}_{0,90}\text{Fe}_{3,07}\text{Ru}_{1,03}\text{Sb}_{12}</math>. ....</i>	<i>168</i>

<i>Figure 116 : Paramètre de maille de <math>Co_{1-x}Rh_xSb_3</math> en fonction de la fraction de rhodium.....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 117 : Paramètre de maille de <math>Ce_yFe_{4-x}Ru_xSb_{12}</math> et <math>Ce_yFe_{4-x}Rh_xSb_{12}</math> en fonction de la fraction de ruthénium ou rhodium.....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 118 : Résultats d'analyse quantitative par microsonde électronique sur un échantillon de composition nominale <math>CeFe_3RuSb_{12}</math>. ....</i>	<i>170</i>
<i>Figure 119 : Taux de remplissage de cérium en fonction de la fraction de rhodium ou cobalt dans <math>Ce_yFe_{4-x}Rh_xSb_{12}</math>, et dans <math>Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}</math>. ....</i>	<i>171</i>
<i>Figure 120 : Taux de remplissage de cérium dans <math>Ce_yFe_{4-x}Ru_xSb_{12}</math> en fonction de la fraction de ruthénium.. ....</i>	<i>171</i>
<i>Figure 121 : Analyse thermique différentielle d'un échantillon de composition <math>Co_{0,82}Rh_{0,18}Sb_3</math>. ....</i>	<i>173</i>
<i>Figure 122 : Températures de décomposition péritectique en fonction de la fraction de fer dans <math>Co_{1-x}Rh_xSb_3</math>, <math>Ce_yFe_{4-x}Ru_xSb_{12}</math>, <math>Ce_yFe_{4-x}Rh_xSb_{12}</math> et <math>Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}</math>. ....</i>	<i>173</i>
<i>Figure 123 : Diffractogramme de rayons X d'un échantillon de composition nominale <math>Ce_{0,9}Fe_4Sb_{12}</math> après hypertrempe et diffractogramme théorique. ....</i>	<i>175</i>

## Tableaux :

<i>Tableau 1 : Paramètre de maille, principales distances interatomiques et angles de l'octaèdre <math>CoSb_6</math> dans la skutterudite binaire <math>CoSb_3</math>.....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau 2 : Paramètres de maille et principales distances interatomiques pour les skutterudites binaires <math>MX_3</math>.....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau 3 : Mobilités électroniques, concentration de porteurs, résistivité électrique et pouvoir thermoélectrique des skutterudites binaires <math>CoSb_3</math>, <math>RhSb_3</math>, <math>IrSb_3</math>, <math>CoAs_3</math>, <math>RhAs_3</math>, <math>CoP_3</math> et <math>RhP_3</math> à 300K. ....</i>	<i>27</i>
<i>Tableau 4 : Conductivité thermique à température ambiante de quelques skutterudites binaires <math>MX_3</math>. ....</i>	<i>28</i>
<i>Tableau 5 : Taille de la cage dans les skutterudites binaires.....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau 6 : Distances entre le cérium et ses plus proches voisins dans <math>CeFe_4Sb_{12}</math>. ....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau 7 : Taux d'occupation du site 2a pour différentes terres-rares dans un environnement « <math>Fe_4Sb_{12}</math> » ..... </i>	<i>33</i>
<i>Tableau 8 : Propriétés de transport à température ambiante et ZT maximal pour <math>CoSb_3</math> et pour quelques skutterudites remplies <math>RFe_4Sb_{12}</math>.....</i>	<i>36</i>

Tableau 9 : Propriétés de transports de quelques skutterudites partiellement remplies à la température correspondant au maximum de ZT. ....	38
Tableau 10 : Résultats des analyses quantitatives par microsonde électronique.....	66
Tableau 11 : Paramètre de maille $a$ , coordonnées des atomes d'antimoine $x$ et $y$ , et facteurs de déplacement thermique $B$ dans la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ . ....	70
Tableau 12 : Paramètres de la déconvolution du seuil $L_3$ du cérium dans $Ce_{0,8}Fe_4Sb_{12}$ , en tenant compte ou non d'un éclatement des états $5d$ dû au champ cristallin. ....	73
Tableau 13 : Paramètres de la déconvolution des seuils $L_3$ du cérium dans la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ .....	75
Tableau 14 : Paramètres de la déconvolution des seuils $L_3$ de l'ytterbium enregistrés à 300K dans la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ . ....	77
Tableau 15 : Paramètres de l'affinement pour les diagrammes de diffraction de neutron de $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ et $Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$ enregistrés à 300K. ....	78
Tableau 16 : Température de Curie paramagnétique, moment paramagnétique effectif de $R_yFe_4Sb_{12}$ ( $R=Ce+Yb, Ba, La$ ) et contributions de $[Fe_4Sb_{12}]$ , $Ce^{3+}$ et $Yb^{3+}$ .....	97
Tableau 17 : Température de Curie paramagnétique, moment paramagnétique effectif de $Ce_yFe_{4-x}Ni_xSb_{12}$ et contributions de $[Fe_{4-x}Ni_xSb_{12}]$ et $Ce^{3+}$ .....	100
Tableau 18 : Pouvoir thermoélectrique $S$ , résistivité électrique $\rho$ , concentration de porteurs de charge $[p]$ et mobilité des porteurs de charge $\mu_H$ à 300K dans la série $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ . ....	109
Tableau 19 : Paramètres structuraux de $Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$ étudié par diffraction de neutrons... ..	110
Tableau 20 : Paramètres structuraux de $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ étudié par diffraction de neutrons... ..	111
Tableau 21 : Contribution du réseau à la conductivité thermique estimée à partir des paramètres de déplacement thermique pour $Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$ et $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ , températures de Debye et Einstein, chaleur spécifique, vitesse moyenne du son et fréquence de vibration de la terre-rare. ....	117
Tableau 22 : Nombre de phases skutterudites, paramètres de maille et composition mesurée par microsonde des échantillons $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ . ....	128
Tableau 23 : Composition nominale, composition mesurée par microsonde électronique, paramètre de maille et positions des atomes d'antimoine.....	137
Tableau 24 : Pouvoir thermoélectrique $S$ , résistivité électrique $\rho$ , concentration de porteurs de charge $[p]$ ou $[n]$ et mobilité des porteurs de charge $\mu_H$ à 300K.. ....	155
Tableau 25 : Conditions et résultats des premiers essais d'hypertrempe à partir d'une composition nominale $Ce_{0,9}Fe_4Sb_{12}$ .....	176

## Liste des publications et communications relatives à ce travail de thèse

### Brevet :

- D. Bérardan, E. Alleno, C. Godart, E. Leroy, H. Flandorfer  
Dossier de demande de valorisation en cours, (2004)

### Publications :

- D. Bérardan, C. Godart, E. Alleno, E. Leroy, P. Rogl  
Journal of Alloys and Compounds, 350, 30-35 (2003)  
*Existence, structure and valence properties of the skutterudites  $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$*
- D. Bérardan, C. Godart, E. Alleno, St. Berger, E. Bauer  
Journal of Alloys and Compounds, 351, 18-23 (2003)  
*Chemical properties and thermopower of the new series of skutterudite  $Ce_{1-p}Yb_pFe_4Sb_{12}$*
- D. Bérardan, E. Alleno, C. Godart, O. Rouleau, J. Rodriguez-Carvajal  
Materials Research Bulletin, soumis, (2004)  
*Preparation and chemical properties of the skutterudites  $(Ce-Yb)_yFe_{4-x}(Co/Ni)_xSb_{12}$*
- D. Bérardan, E. Alleno, C. Godart  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, soumis, (2004)  
*Rare-earth valence and paramagnetic properties of the skutterudites  $Ce_{1-z}Yb_zFe_4Sb_{12}$ ,  $Ba_yFe_4Sb_{12}$  and  $La_yFe_4Sb_{12}$*

### Proceedings de congrès :

- D. Bérardan, C. Godart, E. Alleno, St. Berger, E. Bauer, P. Rogl, A. Grytsiv  
*Proceedings: 7th European workshop on Thermoelectrics, Pampelune, Espagne, 3-4 octobre (2002)*  
*Valence and thermoelectric properties of some  $Ce_p$ -,  $Yb_p$ - and mixed  $(Ce_{y-p}Yb_p)M_4Sb_{12}$  ( $M=Fe, Co, Ni$ ) skutterudites*



- D. Bérardan, C. Godart, E. Alleno, St. Berger, E. Bauer  
*Proceedings: 21st International Conference on Thermoelectrics, Long Beach (Californie), USA, 25-29 août 2002*, ed. IEEE, p. 52  
*Chemical properties and thermopower of the new series of skutterudite  $Ce_{1-p}Yb_pFe_4Sb_{12}$*
- D. Bérardan, C. Godart, E. Alleno, P. Rogl  
*Proceedings: Acta Physica Polonica, 34, 609 (2003)*  
*New results on the skutterudite  $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$*
- D. Bérardan, E. Alleno, C. Godart, M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, D. Ravot, E. Bauer  
*Proceedings: 22nd International Conference on Thermoelectrics ICT2003, La Grand Motte, France, 17-21 août 2003*, ed. IEEE, p. 64  
*Thermoelectric properties of the new skutterudites  $(Ce-Yb)_yFe_{4-x}(Co/Ni)_xSb_{12}$*

#### Communications dans des congrès internationaux :

- D. Bérardan, C. Godart, E. Alleno, P. Rogl  
 International Conference SCES2002, Cracovie, Pologne, 13-17 Juillet **2002**, Oral  
*New results on the skutterudite  $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$*
- D. Bérardan, C. Godart, E. Alleno, St. Berger, E. Bauer  
 21st International Conference on Thermoelectrics, Long Beach (Californie), USA, 25-29 août **2002**, Oral  
*New series of skutterudite :  $Ce_{1-x}Yb_xFe_4Sb_{12}$*
- D. Bérardan, C. Godart, E. Alleno, St. Berger, E. Bauer  
 7th European workshop on Thermoelectrics, Pampelune, Espagne, 3-4 octobre **2002**, Oral  
*Valence and thermal properties of some Ce, Yb, and mixed  $(Ce_{1-x}Yb_x)M_4Sb_{12}$  ( $M=Fe, Co$ ) skutterudites*
- D. Bérardan, E. Alleno, C. Godart, M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, D. Ravot, E. Bauer  
 22nd International Conference on Thermoelectrics ICT2003, La Grand Motte, France, 17-21 août **2003**, Oral  
*Thermoelectric properties of the new skutterudites  $(Ce,Yb)_y(Fe,Co,Ni)_4Sb_{12}$*
- D. Bérardan, E. Alleno, C. Godart  
 International Conference SCES2004, Karlsruhe, Allemagne, 26-30 juillet **2004**, Oral  
*Paramagnetic properties of the  $Ce_{1-y}Yb_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$  series*

- D. Bérardan, E. Alleno, O. Rouleau, C. Godart, M. Puyet, B. Lenoir, H. Scherrer, L. Girard, D. Ravot, R. Lackner, E. Bauer  
8th European workshop on Thermoelectrics, Cracovie, Pologne, 15-17 septembre **2004**, Oral  
*Improved thermoelectric properties in the double filled skutterudites  $(\text{Ce}, \text{Yb})_y(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_4\text{Sb}_{12}$*