Antimoniures Complexes de Type Th3P4 et Propriétés Thermoélectriques

Audrey Chamoire

▶ **To cite this version:**

Audrey Chamoire. Antimoniures Complexes de Type Th3P4 et Propriétés Thermoélectriques. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT : . tel-00519209

HAL Id: tel-00519209
https://theses.hal.science/tel-00519209

Submitted on 19 Sep 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MONTPELLIER II

SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie des Matériaux.

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques

présentée et soutenue publiquement

le 17 novembre 2009

Antimoniures Complexes de Type Th_3P_4 et Propriétés Thermoélectriques

par

Audrey CHAMOIRE

Membres du Jury

M. Nicolas DACHEUX	**Université Montpellier 2**	**Président**
M. Hubert SCHERRER	**Ecole des Mines de Nancy**	**Rapporteur**
M. Olivier TOUGAIT	**Université de Rennes 1**	**Rapporteur**
M. Jean-Claude TEDENAC	**Université Montpellier 2**	**Examinateur**
M. Jean-Marc CHAIX	**Université de Grenoble**	**Examinateur**
M. Franck GASCOIN	**Université de Caen**	**Directeur de Thèse**

A ma famille, mes amis.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse, pour avoir eu le courage et la patience de lire et juger mon manuscrit de thèse. Merci à messieurs Chaix, Dacheux, Tougait et Scherrer.
Je remercie ensuite tout particulièrement mon directeur de thèse Franck Gascoin qui a su susciter en moi le désir d'aller plus loin, qui m'a encouragé et m'a laisser la liberté de m'approprier ce sujet de thèse. Mes pensées vont également vers le professeur Tédenac qui a toujours cru en moi et ce depuis le début de ces longues études…

Ce travail est ensuite le fruit d'une collaboration avec différents laboratoires et de ce fait j'aimerai remercier les personnes qui ont contribué à son avancement. Ainsi je remercie les membres de la plateforme SPS de l'Université de Toulouse (PNF²), C. Estournès, G. Raimbeaux et G. Chevalier, dont l'expérience et le savoir faire m'ont permis d'optimiser les paramètres nécessaires à la densification de mes échantillons. Je les remercie pour leurs accueils au sein de la plateforme et remercie la SNCF de ne pas avoir fait grève à chaque session.
Merci également à C. Reibel qui a effectué les mesures d'aimantation sur la plateforme SQUID de l'ICGM et aux "super" technicienne et ingénieur d'étude que sont Bruno et Isabelle. Merci pour votre dévouement et votre inventivité qui ont permis de faire avancer ce travail et bien d'autres.

Je voudrai aussi remercier la « thermoélectriciteam » du laboratoire avec qui j'ai passé de bons moments, R.-M. Marin Ayral, F. Bosc-Rouessac, A. Denoix et A. Papavero.

Sans oublier les thésards du laboratoire qui m'ont beaucoup apporté que ce soit d'un point de vue scientifique ou personnel. Je remercie « les plus vieux » qui m'ont enseignés leur savoir faire et m'ont donnés les bons tuyaux notamment Nicolas et Julien mais aussi Sébastien, Anne, Aude et Irena, ceux « qui trainent encore dans le laboratoire » comme Guillaume, ceux qui sont arrivées en même temps que moi avec

qui j'ai partagé de très bons moments. Merci à Vincent et Andrea qui ont passé du temps à m'aider pour mes affinements structuraux, qui sont toujours de bonne humeur et ont toujours le mot pour faire rire mais aussi Natalie, Nicolas, Alexander et mon partenaire de pause de 19h00 Cyril.
Je pense bien sur « aux moins vieux », à la pauvre Eléonore qui va se sentir bien seule l'année prochaine ! Et aux « plus jeunes » qui devraient passer de très bon moments ensemble Laure, Lydie, Bérangère et Igor.
Merci à tous et bon courage pour la suite.

Enfin une dernière pensée pour ma famille, mon père et ma mère qui m'ont "sponsorisé" et soutenue durant mes "quelques" années d'études et qui je le pense sont aujourd'hui fières de leur fifille. Sans oublier bien sur mon frérot qui pourra toujours compter sur sa sista ! Merci à vous d'être venus.

Merci aussi à tous mes amis qui me supportent depuis tant d'années et qui ont été et seront toujours là pour moi (et vice versa). Merci à Baste, Adri, Beb, Benja, Dawid, Fab, Juju, Mat (le dentiste), Mat (le chilien), Mitch, Ofl, Pit, Sam, Vince, Woody, Yoye, Yazz et à leurs moitiés qui sont maintenant plus que ca Emilie, Vaness, Alex, Cécile et Sandrine.
Et un merci spécial à celui qui m'a le plus supporté pendant ces trois années !! Merci à toi mon Tom pense à remercier José de ma part, il le mérite bien lui aussi !

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I. Matériaux Thermoélectriques 3

I. *Un peu d'histoire* 4

II. *Les grands principes de la thermoélectricité* 6

II.1. Principe de l'effet Seebeck 6
II.2. Principe de l'effet Peltier 8
II.3. Principe de l'effet Thomson 8

III. *Dispositifs thermoélectriques* 10

III.1. Le couple thermoélectrique 10
III.2. Module thermoélectrique 11

IV. *Générateur thermoélectrique : efficacité, rendement et facteur de mérite* 12

V. *Sélection des matériaux thermoélectriques* 13

V.1. Coefficient de Seebeck 14
V.2. Résistivité électrique 15
V.3. Conductivité thermique 16
V.4. Conclusion 18

VI. *Matériaux thermoélectriques usuels – Etat de l'art* 19

VII. *Conclusions* 22

VIII. *Références* 24

CHAPITRE II. Les pnictogénures de terres rares de type anti-Th_3P_4 et leurs propriétés physiques 25

I. *Le type structural Th_3P_4* 26

II. *Matériaux de type Th_3P_4 et thermoélectricité*. 28

II.1. Les chalcogénures 28
II.2. Les pnictogénures 32

III. *Les pnictogénures d'ytterbium* 41

III.1. Yb_4P_3 et Yb_4As_3 42

III.2. *Systèmes avec substitution* 47

III.2.a. $Yb_4(As_{1-x}P_x)_3$ 47
III.2.b. $Yb_4(As_{1-x}Sb_x)_3$ 48
III.2.c. $Yb_4(As_{1-x}Se_x)_3$ 50
III.2.d. $(Yb_{1-x}Lu_x)_4As_3$ 52
III.2.e. Conclusions 53

III.3. Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3 53

III.4. Les systèmes binaires Yb-X (X = P, As, Sb, Bi) 58

IV. *Conclusions* 61

V. *Références* 62

CHAPITRE III. Méthodes Expérimentales 67

I. *Synthèse et mise en forme* 68

I.1. Synthèse haute température 69
I.2. Synthèse au four à arc 69
I.3. Densification par SPS (Spark Plasma Sintering) ou frittage flash 70

I.3.a. Principe 70
I.3.b. Cycles de frittage 71
I.3.c. Mesure de la masse volumique expérimentale 72

I.4. Echantillonage : préparation des échantillon en vue des mesures et des caractérisations 73

II. *Caractérisation chimique et structurale* 73

II.1. Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre 73
II.2. La méthode Rietveld 75
II.3. Observation par Microscopie à Balayage Electronique (MEB) et mesure de la composition chimique par spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS) 76

II.3.a. Principe 76
II.3.b. Préparation des échantillons en vue des observations 78

II.4. Susceptibilité magnétique 79

III. *Mesure des propriétés de transport* 80

III.1. Pouvoir thermoélectrique 80
III.2. Résistivité électrique 81
III.3. Conductivité thermique 84

IV. *Références* 86

CHAPITRE IV. Les antimonires de terres rares binaires R_4Sb_3 (R = La, Ce, Sm, Tm et Yb) et le bismuthure Yb_4Bi_3 87

I. *Synthèse et caractérisation* 88

I.1. Influence de la méthode de synthèse : cas de Yb_4Sb_3 88
I.2. Synthèse et caractérisation de La_4Sb_3, Ce_4Sb_3, Sm_4Sb_3, Tm_4Sb_3, Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3 92

II. *Propriétés de transport électroniques et magnétiques* 95

II.1. Propriétés de transport électroniques 95
II.2. Propriétés magnétiques 97

III. *Conclusions* 100

IV. *Références* 101

CHAPITRE V. Antimoniures d'ytterbium substitués $Yb_{4-x}R'_xSb_3$ (R' = Sm, La, Ce, Eu et Tm) 102

A. $Yb_{(4-x)}Sm_xSb_3$ 104

I. *Synthèse et caractérisation* 104

I.1. DRX 104
I.2. MEB 107

II. *Propriétés magnétiques et de transport électroniques* 110

II.1. Propriétés magnétiques 110

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ 110
II.1.b. Résultats et analyses 111

II.2. Propriétés de transport électroniques 113

III. *Conclusions* 116

B. $Yb_{(4-x)}La_xSb_3$ 117

I. *Synthèse et caractérisation* 117

I.1. DRX 117
I.2. MEB 120

II. *Propriétés magnétiques et de transport électroniques* 122

II.1. Propriétés magnétiques 122

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$ 122

II.1.b. Résultats et analyses 122

II.2. Propriétés de transport électroniques 124

III. *Conclusions* 127

C. $Yb_{(4-x)}Ce_xSb_3$ 128

I. *Synthèse et caractérisation* 128

I.1. DRX 128
I.2. MEB 131

II. *Propriétés magnétiques et de transport électroniques* 132

II.1. Propriétés magnétiques 132

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$ 132
II.1.b. Résultats et analyses 133

II.2. Propriétés de transport électroniques 135

III. *Conclusions* 137

D. $Yb_{(4-x)}Tm_xSb_3$ et $Yb_{(4-x)}Eu_xSb_3$ 138

I. *Synthèse et caractérisation par DRX* 138

II. *Propriétés magnétique de $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$* 140

II.1. Méthode générale de calcul pour les composés$Yb_{4-x}Eu_xSb_3$ 140
II.2. Résultats et analyses 140

III. *Conclusions* 142

E. $Yb_{(4-x-y)}La_xSm_ySb_3$ 143

I. *Synthèse et caractérisation* 143

I.1. DRX 143
I.2. MEB 145

II. *Propriétés magnétiques et de transport électroniques* 146

II.1. Propriétés magnétiques 146

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x-y}La_xSm_ySb_3$ ... 146
II.1.b. Résultats et analyses 147

II.2. Propriétés de transport électroniques 148

III. *Conclusions* 149

F. Conclusions 150

G. Références 152

CHAPITRE VI. Antimoniures d'ytterbium substitués $Yb_4Sb_{3-x}X_x$ (X = Se, Te, As, Bi et I) 153

A. $Yb_4Sb_{3-x}Te_x$ 154

I. *Synthèse et caractérisation par DRX* 154

B. $Yb_4Sb_{3-x}Se_x$ 156

I. *Synthèse et caractérisation par DRX* 156

C. $Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$ 157

II. *Synthèse et caractérisation* 157

II.1. DRX 157
II.2. MEB 158

III. *Propriétés magnétique et de transport* 159

III.1. Propriétés magnétiques 159
III.2. Propriétés de transport 161

D. $Yb_4Sb_{3-X}As_x$ 163

I. *Synthèse et caractérisation par DRX de $Yb_4Sb_{3-x}As_x$* 163

E. $Yb_4Sb_{3-X}I_x$ 164

I. *Synthèse et caractérisation $Yb_4Sb_{3-x}I_x$* 164

I.1. DRX 164
I.2. MEB 165

F. Conclusions 168

G. Références 169

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES 170

ANNEXES 185

REFERENCES 207

Introduction

Avec l'augmentation du prix de l'essence et les préoccupations environnementales concernant les émissions de gaz à effet de serre, l'intérêt pour les sources d'énergies renouvelables n'a jamais été si important. Parmi les possibilités envisagées, l'une d'entre elles, particulièrement intéressante, est la conversion thermoélectrique de la chaleur. En effet, ce phénomène permet la récupération de toute chaleur perdue et sa transformation en énergie électrique. Elle trouve un grand nombre d'applications aussi bien dans l'industrie, dont les processus de fabrication produisent une quantité de chaleur très importante, que chez les particuliers.

Cette technologie peu répandue à cette heure, ne peut être économiquement viable que par l'amélioration de matériaux existant déjà ou par la découverte de nouveaux matériaux plus efficaces. C'est pourquoi les recherches dans ce domaine se focalisent soit sur la modification de matériaux connus soit sur leur adaptation sous forme de matériaux de plus basse dimensionnalité (couches minces, nano-fils, nano-objets, puits quantiques) soit sur l'étude de nouveaux matériaux à structures complexes.

C'est sur ce dernier point que nous avons décidé de nous focaliser, en nous concentrant sur l'étude de matériaux de type Th_3P_4 qui ont prouvé il y a plus de 30 ans de cela leur potentiel en tant que matériau thermoélectrique de type n à haute température.

Ce travail de thèse concerne l'étude d'antimoniures de type anti-Th_3P_4 et notamment l'étude du composé binaire Yb_4Sb_3 ainsi que les différentes substitutions qui peuvent être réalisées sur les sites cationiques et anioniques afin d'optimiser les propriétés de transport électroniques et en faire des matériaux compétitifs pour des applications thermoélectriques.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous présenterons les différents principes qui régissent la thermoélectricité afin de comprendre les différents phénomènes qui entrent en jeu et les paramètres importants et pertinents à modifier pour nous permettre d'optimiser les propriétés de transport.

Nous nous intéresserons ensuite au type structural choisi et aux différentes propriétés que peuvent présenter les chalcogénures et les pnictogénures de terre rare de type Th_3P_4 afin de mieux comprendre pourquoi nous avons décidé de focaliser nos recherches sur le cas des antimoniures d'ytterbium.

La troisième partie sera consacrée à l'étude des différentes techniques de synthèses et de caractérisations utilisées pour la réalisation et l'étude des propriétés de transport électronique de ces matériaux.

Enfin les dernières parties concernent la présentation et l'étude des résultats obtenus lors de ce travail. Nous analyserons dans un premier temps les composés binaires La_4Sb_3, Ce_4Sb_3,Sm_4Sb_3 et Yb_4Sb_3. Puis nous nous focaliserons sur l'optimisation des propriétés de transport de Yb_4Sb_3 en étudiant les différentes substitutions pouvant d'abord être réalisées sur le site de l'ytterbium en formant des composés du type $Yb_{4-x}R_xSb_3$ (R= La, Ce, Sm, Eu, Tm) puis sur le site de l'antimoine en réalisant des composés du type Yb_4Sb_{3-X} (X= Se, Te, As, Bi, I).

Nous terminerons notre étude en proposant d'autres perspectives d'amélioration de ces matériaux soit par d'autres types de substitution soit par l'utilisation d'autres techniques de synthèses.

Chapitre I.

Matériaux Thermoélectriques

I. Un peu d'histoire 4

II. Les grands principes de la thermoélectricité 6

II.1. Principe de l'effet Seebeck 6
II.2. Principe de l'effet Peltier 8
II.3. Principe de l'effet Thomson 8

III. Dispositifs thermoélectriques 10

III.1. Le couple thermoélectrique 10
III.2. Module thermoélectrique 11

IV. Générateur thermoélectrique : efficacité, rendement et facteur de mérite 12

V. Sélection des matériaux thermoélectriques 13

V.1. Coefficient de Seebeck 14
V.2. Résistivité électrique 15
V.3. Conductivité thermique 16
V.4. Conclusion 18

VI. Matériaux thermoélectriques usuels – Etat de l'art 19

VII. Conclusions 22

VIII. Références 24

Qu'est ce que la thermoélectricité ? Comment ce phénomène a-t-il été découvert ? Quelles sont les personnes qui ont contribué à son développement et comment a-t-elle évolué jusqu'à aujourd'hui ?
Parce qu'il me semble important de traiter ces différentes questions avant d'entrer dans le vif du sujet, je vous propose dans un premier temps un bref historique.
Nous verrons par la suite la description physique des phénomènes observés et les lois qui régissent les effets thermoélectriques.
Enfin nous terminerons cette première partie par une étude des matériaux actuels les plus performants.

I. Un peu d'histoire

Selon J.G. Stockholm [1], la première mise en évidence de l'effet thermoélectrique semble être attribuée à Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745-1827) dont l'expérience suivante a été reportée dans le livre de Mario Glozzi « Storia della Fisica » (1796). Celui-ci avait constaté l'effet du courant électrique sur une grenouille qu'il avait connecté à un conducteur de fer plongé à son extrémité dans de l'eau bouillante. Cette découverte avait également été anticipée par Johann Wilhelm Ritter (1776-1810) vers 1801 mais n'avait pas suscité à l'époque l'intérêt de la communauté scientifique.
Ce n'est que vers 1820, alors qu'il travaille sur le magnétisme du fer et des aciers, que le physicien allemand Thomas Johann Seebeck (1770-1831) découvre un des effets thermoélectrique qui portera plus tard son nom : l'effet Seebeck [2]. L'expérience consistait à placer une aiguille métallique entre deux matériaux conducteurs différents, connectés à leurs extrémités en circuit fermé et à appliquer un gradient thermique au niveau de ces jonctions (Figure 1). En observant l'aiguille dévier Seebeck pensa que le phénomène qu'il était en train d'observer était lié à un effet thermomagnétique (production d'un champ magnétique lié à un écart de température). En effet à cette époque, l'électromagnétisme était au centre des réflexions de l'élite intellectuelle et poussé par cette mouvance, il en déduit faussement une théorie qui expliquait le magnétisme terrestre par la différence de température entre les pôles et l'équateur.

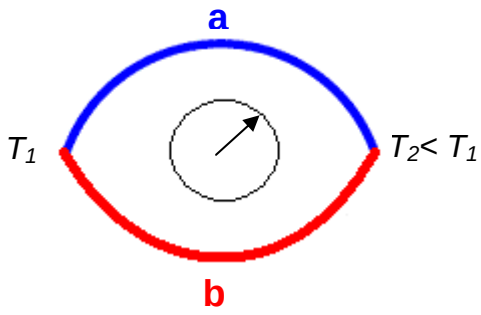


Figure 1. Schématisation du dispositif expérimental réalisé par Seebeck

Mais le classement des matériaux qu'il établit en fonction de ce que l'on nomme aujourd'hui le facteur de puissance thermoélectrique ($\alpha^2\sigma$ où α est le coefficient de Seebeck et σ la conductivité électrique) était tout à fait correct. S'il avait, à l'époque, pu placer un galvanomètre dans un tel circuit, il se serait alors rapidement aperçu qu'un courant circulait.

Quelques années plus tard (1834), le physicien français Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845), découvre l'effet inverse de l'effet Seebeck [3]. En faisant circuler un courant électrique au travers d'une jonction entre deux matériaux conducteurs différents se trouvant à la même température, il observe de manière réversible un dégagement ou une absorption de chaleur à l'interface selon la direction du courant. Mais à cette époque encore les explications de Peltier concernant le phénomène découvert sont incorrectes.

Ses expériences sont néanmoins confirmées en 1838, par Antoine-César Becquerel et particulièrement par Heinrich Friedrich Emil Lenz qui montre alors que l'on peut geler de l'eau au niveau de la jonction d'un couple Bi-Sb en faisant circuler un courant. L'inversion du sens du courant conduisant alors à la fusion de la glace.

Ce n'est que 37 ans après la découverte de Seebeck que le physicien britannique William Thomson (1924-1907), connu également en tant que Lord Kelvin, nous permet d'avoir une vue d'ensemble des trois effets thermoélectriques [4]. Ses études sur l'influence de la température sur la conduction électrique au sein d'un matériau conducteur lui permirent d'établir une relation entre les précédents effets observés (Peltier et Seebeck) et de découvrir par la même occasion l'effet Thomson.

Il est à noter également que le calcul des propriétés des circuits thermoélectriques a été, pour la première fois, effectué d'une manière satisfaisante par Edmund Altenkirch un scientifique allemand entre 1909-1911 [5]. Ces calculs définissent le

potentiel d'efficacité des générateurs et réfrigérateurs thermoélectriques et montrent que des bons matériaux thermoélectriques doivent avoir un coefficient de Seebeck (α) élevé, une résistivité électrique (ρ) faible et une conductivité thermique (κ) faible au travers de la relation $Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa}$ ou Z est le facteur de mérite thermoélectrique exprimé en K^{-1}.

Ce n'est finalement qu'en 1947 (soit près de 150 ans après la découverte de Volta) que l'on voit apparaître le premier générateur thermoélectrique réalisé par Maria Telkes (1900 – 1995), qui grâce à un couple formé d'antimoniure de zinc et d'un alliage Bi-Sb, réussit à convertir l'énergie solaire en énergie électrique [6]. Quelques années plus tard (1953) elle réalisa également le premier réfrigérateur thermoélectrique.

II. Les grands principes de la thermoélectricité

Nous allons maintenant considérer plus en détails les principaux effets physiques qui régissent les lois de la thermoélectricité. Notons que l'effet Joule qui est également un effet thermique lié à la conduction électrique n'est pas considéré comme un effet thermoélectrique. Il est néanmoins présent dans tout conducteur parcouru pas un courant, indépendamment des effets thermoélectriques pouvant se manifester.

II.1. Principe de l'effet Seebeck

L'origine physique du phénomène observé par Seebeck en 1820 ne fut comprise que bien plus tard en considérant un matériau conducteur fini et en lui appliquant un gradient de température sur sa longueur. Initialement les porteurs de charge sont repartis de manière uniforme dans le matériau, mais la présence d'un gradient de température au sein de l'élément va modifier cette distribution. Les porteurs présents à l'extrémité chaude du barreau vont acquérir une énergie cinétique plus importante et vont avoir tendance à diffuser dans le matériau vers l'extrémité la plus froide, créant ainsi une différence de potentiel aux bornes de l'élément (Figure 2).

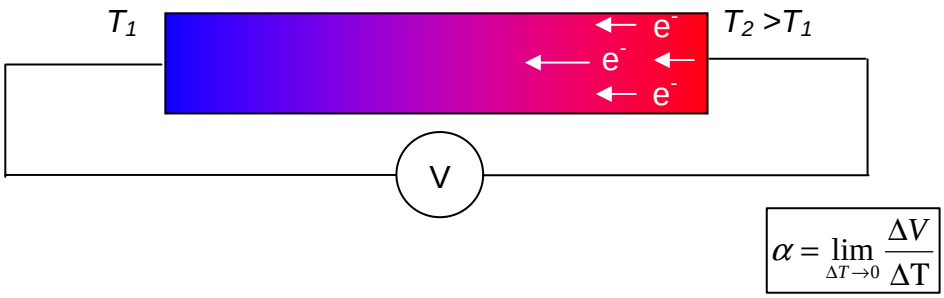


Figure 2. Effet Seebeck : création de courant par l'application d'un gradient de température aux bornes d'un matériau

Cet effet est caractérisé par le coefficient de Seebeck (α) défini comme le rapport de tension à l'écart thermique lorsque celui-ci tend vers 0. Il s'exprime en $V.K^{-1}$ ou plus couramment en $\mu V.K^{-1}$. Pour un matériau homogène, le coefficient de Seebeck est positif pour les conducteurs de type p dont les porteurs majoritaires sont les trous et négatif pour un conducteurs de type n dont les porteurs majoritaires sont les électrons. Il est faible pour les métaux (de 1 à $50\mu V.K^{-1}$) et important pour les semi-conducteurs (à partir de $100\mu V.K^{-1}$) [7].

Considérons maintenant deux matériaux conducteurs distincts A et B (Figure 3) reliés en série à leurs extrémités par une jonction. Si une différence de température est maintenue entre ces jonctions, il apparaît alors une différence de potentiel $\Delta V = \alpha_{AB} \Delta T$, ou α_{AB} est le facteur de proportionnalité de la jonction ou coefficient de Seebeck du couple AB. Il est considéré comme positif si le courant circule de a vers b au niveau de la jonction chaude.

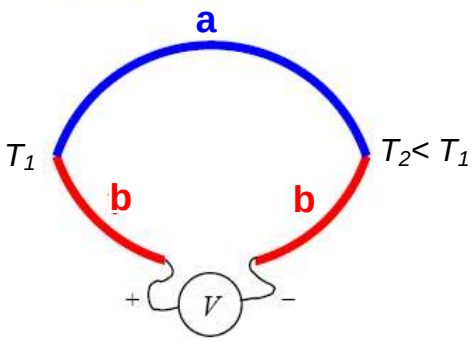


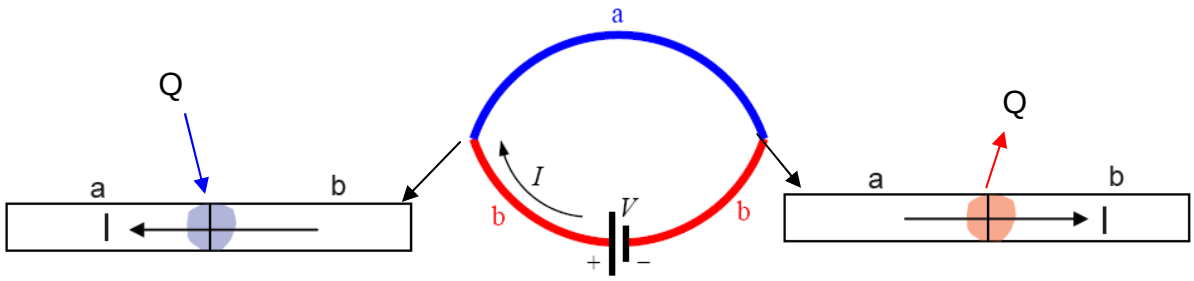
Figure 3. Modélisation de la génération de courant par effet thermoélectrique

Application

Les applications directes de l'effet Seebeck sont principalement la thermo génération et la mesure de température par thermocouple.

II.2. Principe de l'effet Peltier

Comme expliqué précédemment, l'effet Peltier est l'effet inverse ou complémentaire de l'effet Seebeck. En effet si l'on considère à nouveau deux matériaux conducteurs homogènes A et B à la même température, et que l'on fait circuler un courant électrique à travers la jonction entre ces deux matériaux, on observe de manière réversible un dégagement ou une absorption de chaleur à l'interface selon la direction du courant et qui est proportionnelle à l'intensité du courant appliqué *I* (Figure 4).



$$\pi_a > \pi_b$$

$$Q = \pi_{ab} I = (\pi_a - \pi_b) I$$

Figure 4. Modélisation de l'absorption ou dégagement de chaleur par effet thermoélectrique

Le coefficient π_{ab} désigne le coefficient de Peltier de la jonction et est exprimé en $W.A^{-1}$ ou V. Par convention il est positif lorsque le courant électrique circule de a vers b et entraîne une absorption de chaleur à la jonction. Cet effet est lié au transport d'entropie par les porteurs de charge. Ainsi lors du processus d'absorption de chaleur les porteurs gagnent en entropie en passant d'un matériau à l'autre. Réciproquement la perte d'entropie se traduit par un dégagement de chaleur.

Application

La principale application est la fabrication de systèmes de refroidissement notamment pour l'électronique, les lasers, la biologie….

II.3. Principe de l'effet Thomson

C'est en 1951 que Thomson montra qu'un matériau conducteur homogène soumis à un gradient de température et parcouru par un courant électrique échange de la

chaleur avec le milieu extérieur (production ou absorption, en fonction du sens du courant) (Figure 5) et ce en plus de la chaleur produite par effet Joule. Réciproquement, un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur génère un courant électrique.

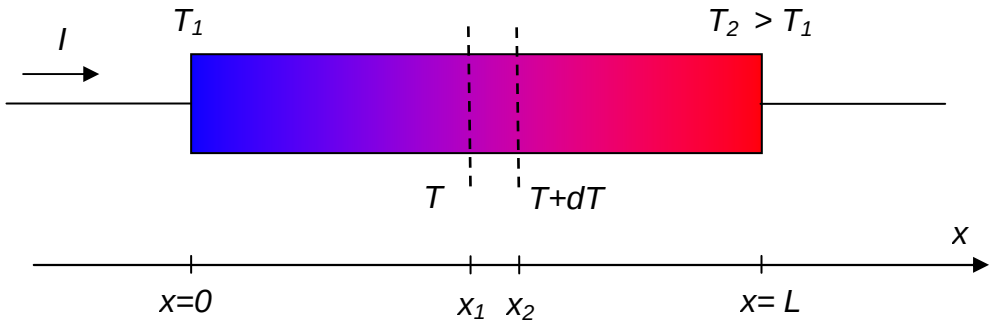


Figure 5 : Modélisation de l'effet Thomson

L'effet Thomson est donc mis en évidence pour un gradient de température (T) et un courant (I) donné. Si ΔT est faible, le flux de chaleur (Q) absorbé ou émis est défini par :

$$\frac{dQ(x)}{dx} = \tau \times I \times \frac{dT(x)}{dx}$$

où x représente la coordonnée spatiale et τ le coefficient de Thomson du matériau considéré. Tout comme le coefficient de Seebeck, il est exprimé en $V.K^{-1}$. On peut également noter la contribution de l'effet Joule au flux de chaleur :

$$Q = \rho J^2$$

où ρ est la résistivité électrique et J la densité de courant. Mais pour un matériau homogène la résistivité est indépendante de la position et par conséquent, la dérivée de cette contribution au flux de chaleur s'annule.

Thomson établit également la relation entre les différents coefficients de Peltier(π), Seebeck (α) et Thomson (τ) par les relations de Kelvin.

$$\pi_{ab} = \alpha_{ab} T \qquad \text{et} \qquad \frac{d\alpha_{ab}}{dT} = \frac{\tau_a - \tau_b}{T}$$

On voit alors que pour un matériau dont le coefficient de Seebeck est indépendant de la température, l'effet Thomson ne sera pas présent. Il est à noter également que cet effet dépend essentiellement du fait que le flux de chaleur échangé est fonction du produit de l'intensité et du gradient thermique.

III. Dispositifs thermoélectriques

Les applications principales de la thermoélectricité concernent la génération de courant électrique et la réfrigération. La conversion thermoélectrique de l'énergie est obtenue en utilisant l'effet Seebeck c'est-à-dire en imposant un gradient de température et les dispositifs réfrigérants utilisent la conversion du courant électrique par effet Peltier. Ces dispositifs sont appelés des modules thermoélectriques et sont constitués de plusieurs couples.

III.1. Le couple thermoélectrique

Un couple thermoélectrique (Figure 6) est constitué de deux matériaux conducteurs de type p et de type n reliés d'un coté par une jonction métallique et de l'autre par un circuit électrique. Ils sont donc électriquement en série et thermiquement en parallèle.

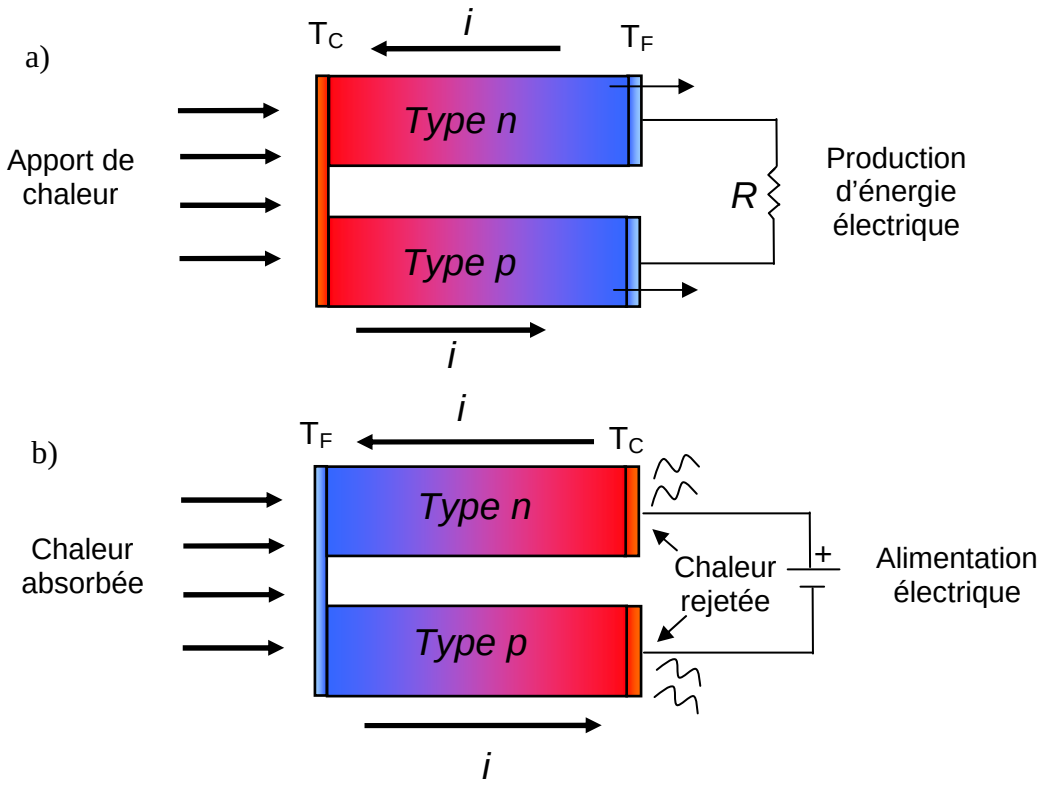


Figure 6. Couple thermoélectrique a) en mode génération de courant b) en mode réfrigération

En mode génération de courant (Figure 6.a), on impose un gradient de température, et les porteurs de charge se déplacent du coté chaud vers le coté froid créant ainsi un courant électrique. La tension récupérée par un tel couple est de l'ordre du millivolt.

En mode réfrigération (Figure 6.b), le sens du courant est imposé par le générateur créant ainsi un gradient de température par effet Peltier. Un coté du module absorbera la chaleur (coté froid) qui sera rejetée de l'autre coté. Ici, le flux de chaleur est opposé à la conduction thermique.

III.2. Module thermoélectrique

Un module thermoélectrique est un dispositif formé de plusieurs couples thermoélectriques (Figure 7). Ils sont placés entre deux plaques de céramiques isolantes électriquement mais conductrices thermiquement. Si l'on fourni ensuite une difference de température au travers d'un module à génération de courant, on pourra ainsi produire du courant électrique et le dispositif fonctionnera alors en générateur. Inversement si l'on fait circuler un courant électrique au travers du module réfrigérant, la chaleur sera absorbée d'un coté du module et rejetée de l'autre opérant ainsi en mode réfrigération (les propriétés des matériaux utilisés sur les deux types de module sont ajustées différemment car ces derniers n'opèrent pas dans les mêmes gammes de température).

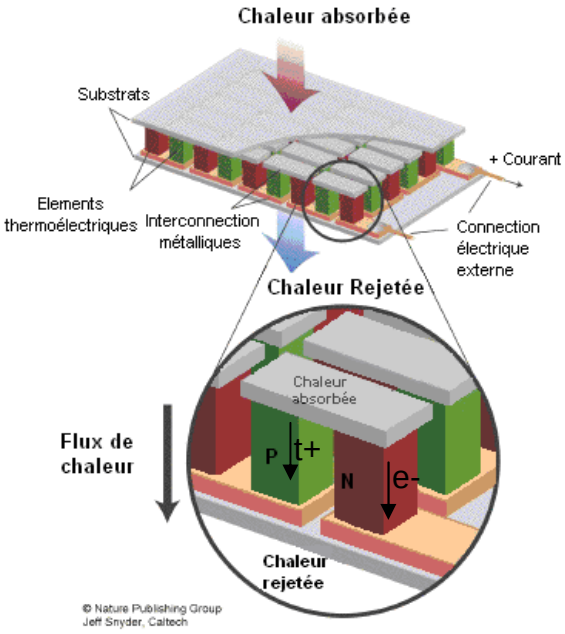


Figure 7. Module thermoélectrique [8]

IV. Générateur thermoélectrique : efficacité, rendement et facteur de mérite

L'efficacité d'un générateur thermoélectrique dépend d'abord des propriétés thermoélectriques des matériaux utilisés puis du gradient de température appliqué au dispositif. Ce gradient détermine la limite d'efficacité idéale définie par Carnot :

$$\eta_{carnot} = \frac{\Delta T}{T_C}$$

η_c rendement de Carnot
T_C température coté chaud
ΔT = T_C -T_F

C'est principalement au travers du facteur de mérite Z que l'on pourra définir si l'on se rapproche ou non de l'efficacité de Carnot.

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} \text{ avec } \rho = \frac{1}{\sigma}$$

α coefficient de Seebeck ($V.K^{-1}$)
σ conductivité électrique ($S.m^{-1}$)
κ conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

Où α, σ et κ sont tous fonction de la température et Z est exprimé en K^{-1}. Pour des raisons pratiques on utilisera par la suite le facteur sans dimension ZT. On notera également que le produit $\alpha^2\sigma$ est appelé facteur de puissance électrique et qu'il est souvent utilisé pour étudier les propriétés électriques des matériaux.

Si l'on considère que ces 3 propriétés (α, σ et κ) sont constantes le long d'une jambe, alors le rendement est donné par le produit du rendement de Carnot par le paramètre γ qui est une fonction croissante englobant les différents paramètres des matériaux:

$$\eta = \eta_C \gamma = \frac{\Delta T}{Tc} \times \frac{\sqrt{1 + Z_{ab}\overline{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{ab}\overline{T}} + \frac{T_F}{T_C}}$$

Avec $\overline{T} = \frac{T_F + T_C}{2}$ et Z_{ab} est le facteur de mérite moyen du couple AB sur l'intervalle de température ΔT.

Donc pour obtenir un bon rendement il est à la fois nécessaire d'avoir une différence de température et un facteur de mérite importants.

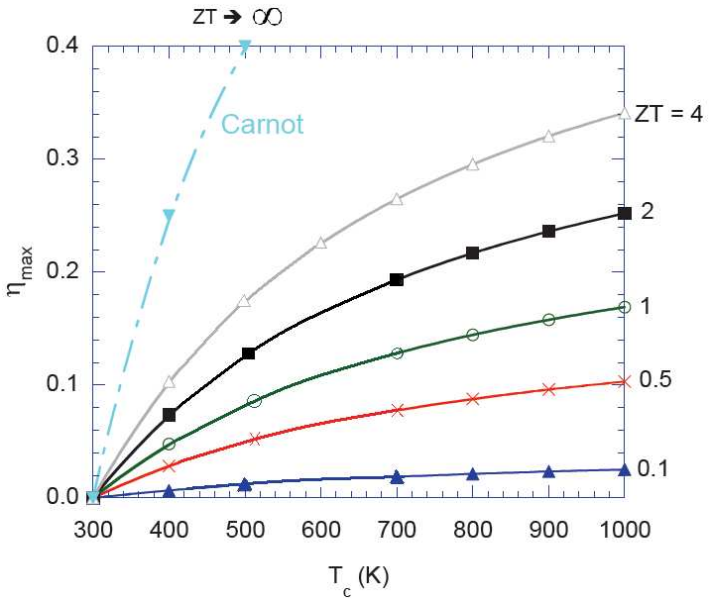


Figure 8. Rendement maximal en fonction de la température pour différentes valeurs de ZT [7]

Comme on peut le constater sur la Figure 8, plus le facteur de mérite ZT augmente et plus l'on se rapproche de l'efficacité de Carnot. Ce facteur nous permet donc de qualifier l'efficacité d'un matériau thermoélectrique.

V. Sélection des matériaux thermoélectriques

Comme nous l'avons expliqué auparavant, la qualité d'un matériau thermoélectrique est quantifiée par le facteur de mérite $ZT = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa}T$ qui est fonction de la résistivité électrique ρ, de la conductivité thermique κ et du coefficient de Seebeck α. L'optimisation des matériaux pour une utilisation dans la conversion d'énergie par effet thermoélectrique consiste à maximiser ce facteur de mérite par l'amélioration des propriétés de transport électriques et thermiques. Un bon matériau thermoélectrique présentera donc un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique importante et une conductivité thermique faible.

Quelle est donc l'influence de ces différents paramètres sur le facteur de mérite, comment choisir les bons matériaux ? Ou comment améliorer les matériaux existant déjà.

C'est ce que nous allons tenter de comprendre au travers des différents moyens d'intervenir sur ce facteur de mérite, c est à dire le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique.

V.1. Coefficient de Seebeck

Dans le cas des métaux ou des semi-conducteurs dégénérés, le coefficient de Seebeck est proportionnel à la température *T*, à la masse effective *m**, et inversement proportionnel à la concentration en porteur de charge *n*, ce qui dans une première approximation peut être décrit par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B{}^2 T}{3e} \times \frac{8m^*}{h^2} \times \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$

où k_B est la constante de Boltzmann $k_B \approx 1{,}3806.10^{-23}$ J.K^{-1}

e la charge de l'électron $e = -1{,}60217653.10^{-19}$ Coulomb

h est la constante de Planck $h \approx 6{,}626\ 068\ 96.10^{-34}$ J.s

On peut ainsi constater qu'un coefficient de Seebeck important passe par une masse effective *m** importante ce qui est équivalent à une densité d'état importante ou une bande plate au niveau de Fermi.

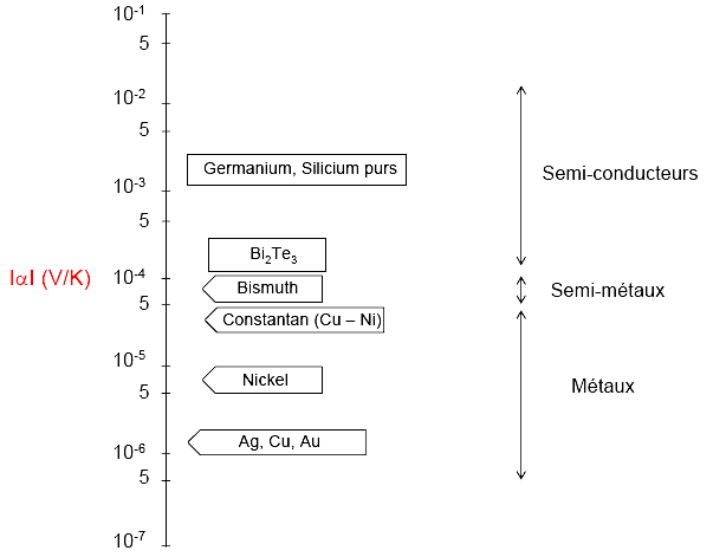


Figure 9. Ordre de grandeur du coefficient de Seebeck (en valeur absolue) en fonction de la structure de bande des matériaux [7]

La Figure 9 nous donne des ordres de grandeur du coefficient de Seebeck pour différentes structures de bande des matériaux. Comme nous l'avons énoncé précédemment, ce coefficient est faible pour les métaux (1 à 50µV.K^{-1}) et de loin plus important pour les semi-conducteurs (100 à 1000µV.K^{-1}) ou les isolants. Ces derniers semblent donc être de meilleurs candidats pour l'obtention de coefficients de Seebeck élevés.

V.2. Résistivité électrique

L'obtention d'une résistivité électrique faible (ou conductivité électrique importante) requiert une mobilité µ et une concentration *n* en porteur de charge importante à travers la relation :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu$$ Avec *e* la charge de l'électron

La Figure 10 ci-dessous nous donne quelques ordres de grandeur de résistivité électriques pour différents matériaux.

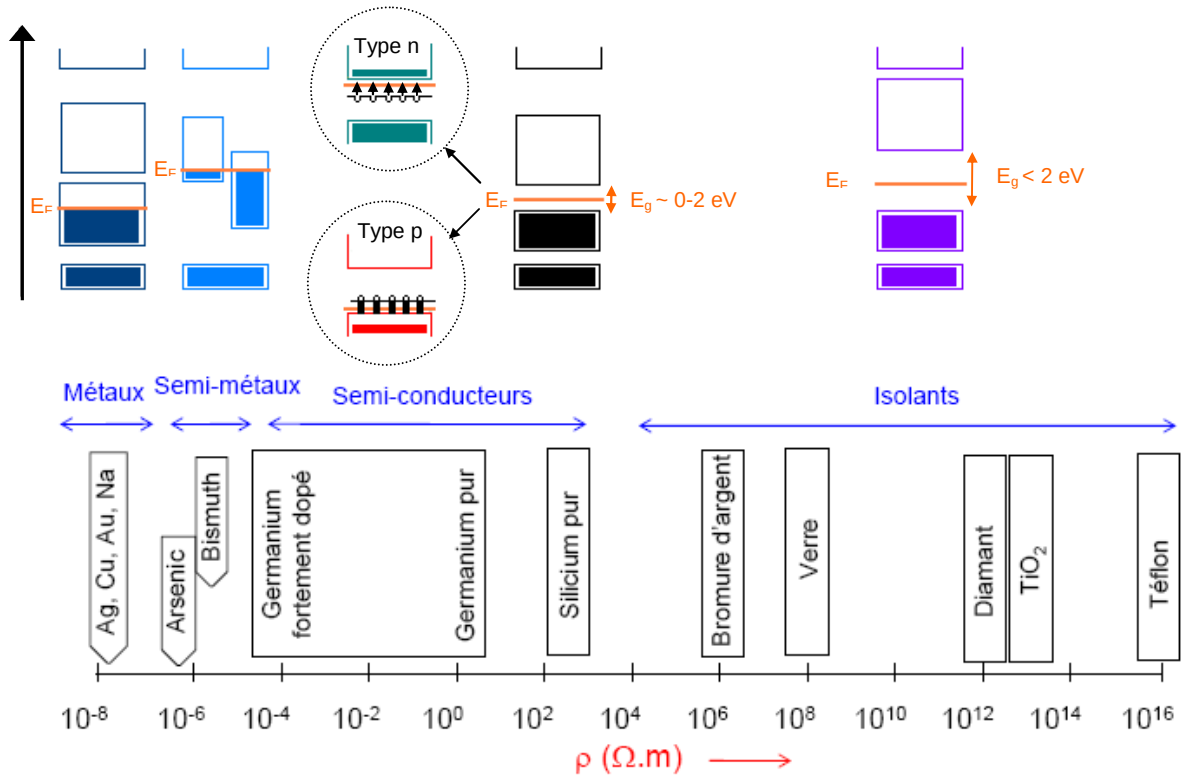


Figure 10. Ordre de grandeur de la résistivité en fonction de la structure de bande des matériaux [7]

Avec des résistivités de l'ordre de 10^{-6} à $10^{-3}\Omega$.m, les semi-métaux et les semiconducteurs fortement dopés semblent être des matériaux de choix pour obtenir de faibles résistivités électriques propices à l'obtention de facteurs de mérite importants.

V.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique κ d'un matériau est la somme de deux contributions. La première notée κ_L est liée aux modes de vibrations du réseau. En effet l'énergie d'une vibration de réseau est quantifiée et ce quantum d'énergie est appelé phonon. Les ondes élastiques dans les cristaux sont des phonons et les vibrations thermiques des cristaux sont des phonons excités thermiquement.

La seconde contribution notée κ_e est quant à elle d'origine électronique et est directement liée à la conductivité électrique σ par le facteur de Lorentz *L* au travers de la loi de Wiedemann-Franz :

$$\kappa_e = L\sigma T$$

Notons que pour un métal le facteur de Lorentz est défini tel que :

$$L = L_0 \frac{\pi^2 {k_B}^2}{3e^2} = 2{,}45.10^{-8} V^2 K^{-2}$$

et sachant que pour ces derniers $\kappa_e >> \kappa_l$, alors :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{L_0}$$

et est uniquement limité par la valeur de α. Dans le cas d'un semiconducteur on aura :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{L + \frac{\kappa_L}{\sigma T}}$$

La conductivité thermique est donc liée d'une part aux vibrations des atomes autour de leur position d'origine donc liée directement à la structure même du matériau et d'autre part aux mouvements des porteurs de charge (conductivité électrique). On comprend ainsi facilement que si l'on cherche à modifier la conductivité thermique d'un matériau on agira également sur sa conductivité électrique (et réciproquement).

Pour obtenir de bonnes propriétés thermoélectriques, la conductivité thermique doit être faible mais la conductivité électrique importante. L'amélioration des propriétés thermoélectriques ne pourra se faire qu'au travers de la diminution de la contribution de réseau κ_L. Cette dernière est principalement liée au libre parcours moyen des phonons. Plus ce dernier est court, plus il existe de chocs et plus κ_L est faible. Lorsque la température augmente, le nombre de phonons augmente donc le nombre de collision augmente également diminuant ainsi leur libre parcours moyen. Ainsi, pour un solide cristallin le désordre augmente avec la température et donc κ_L diminue. Par contre les verres ont une faible conductivité thermique qui ne varie que très peu avec la température. Dans ce type de matériau le désordre atomique présent réduit le libre parcours moyen des phonons qui se limite à la distance interatomique (ordre à courte distance) lui conférant ainsi la plus petite valeur de κ_L.
Finalement l'amélioration des propriétés thermoélectriques passe par la diminution de la conductivité thermique qui peut être réalisée par l'intermédiaire de différents paramètres :

- → Les défauts de structure ou de composition introduisent des phonons anharmoniques.
- → La complexité de la structure
- → La présence d'atomes lourds
- → La présence d'impuretés qui peuvent contribuer à la formation de lacunes qui contribuent à la diffusion des phonons
- → L'introduction de défauts ponctuels
- → Le nombre important de joints de grains

La Figure 11 rassemble les domaines de valeurs de conductivité thermique pour différents types de matériaux. Les isolants et les verres présentent les structures atomiques les plus propices à l'obtention de conductivités thermiques faibles et par conséquent de facteurs de mérite importants.

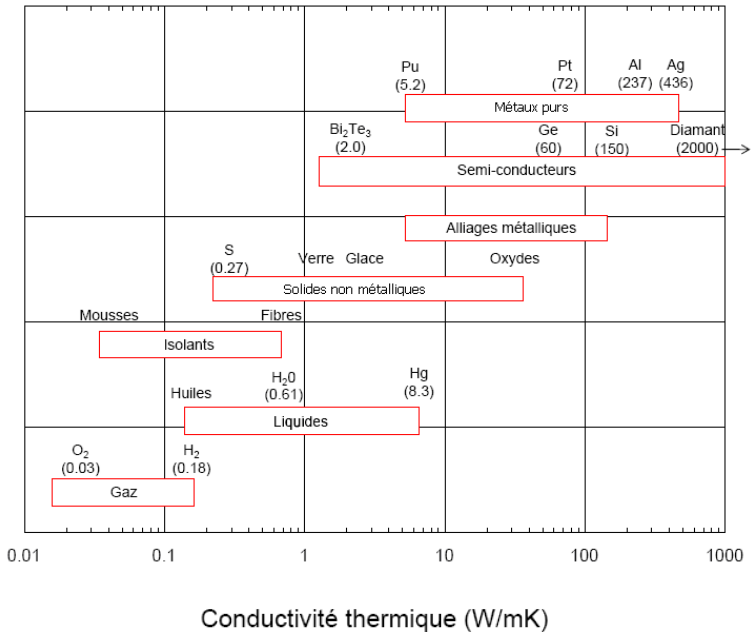


Figure 11. Ordre de grandeur de la conductivité thermique en fonction de la structure de bande des matériaux [7]

V.4. Conclusion

L'obtention d'un facteur de mérite élevé doit donc être un compromis entre un coefficient de Seebeck élevé tel qu'on le retrouve chez les isolants ou les semiconducteurs, une faible résistivité électrique comme chez les semimétaux ou les semiconducteurs fortement dégénérés, mais également une faible conductivité thermique comme celle que l'on retrouve dans les verres ou les isolants.

Tous ces critères ont été réunis par Slack sous le concept de PGEC (Phonon-glass, Electron Cristal) [9]. C'est-à-dire que le matériau thermoélectrique idéal présente la structure électronique d'un semi-conducteur et la structure atomique d'un verre.

Il est également important de noter que la concentration en porteur de charge *n* est un paramètre important à contrôler puisqu'elle agit à la fois sur la conductivité électrique et sur le coefficient de Seebeck. Cette concentration peut être ajustée, lorsque cela est possible, par un dopage précis qui ne perturbe pas la mobilité des porteurs. Pour cela la structure du matériau doit être suffisamment flexible pour accepter d'accommoder ces impuretés. Ceci est d'autant plus vrai quand les taux de dopage sont élevés, on parle alors plutôt de substitution ou d'insertion. On choisira alors des structures possédant des domaines de solution solide ou des sites interstitiels susceptibles d'accueillir un grand nombre d'éléments ou encore des

structures suffisamment flexibles susceptibles de se former avec un grand nombre d'éléments différents.

Comme nous l'indique la figure ci-dessous, un facteur de mérite élevé sera obtenu pour un coefficient de Seebeck moyen, pour une résistivité électrique faible et une conductivité thermique faible. Ce facteur présente un maximum pour une concentration en porteur de charge de l'ordre de $10^{19}cm^{-3}$. Ceci place finalement les matériaux semiconducteurs à faible gap voire les semimétaux comme matériaux de choix pour les applications thermoélectriques.

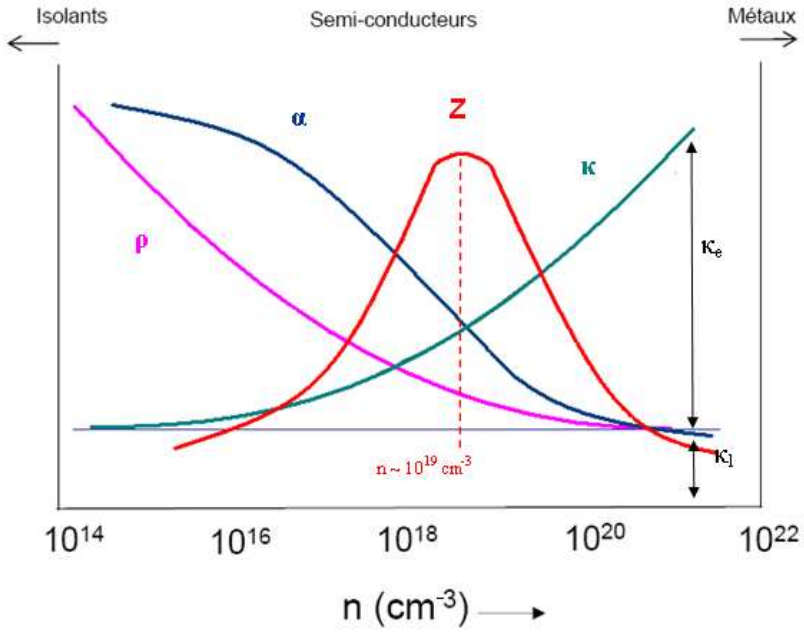


Figure 12. Evolution du coefficient de Seebeck, de la conductivité thermique, et du facteur de mérite Z en fonction de la concentration en porteur de charge

VI. Matériaux thermoélectriques usuels – Etat de l'art

La Figure 13 rassemble quelques unes des meilleures valeurs de ZT obtenues à ce jour pour des matériaux massifs de type p et de type n. Parmi les matériaux de type p, il est important de constater qu'à quelques exceptions près, les meilleures valeurs sont obtenues pour des antimoniures, probablement grâce à leurs structures de bandes qui les placent idéalement entre les bismuthures trop métalliques et les arséniures trop isolants. De manière moindre on trouve également des séléniures ou des tellurures. Les tellurures de Bismuth et leurs alliages restent depuis des années

les plus efficaces dans la gamme des basses températures (T_{amb}-200℃). Zn_4Sb_3, les alliages de PbTe et les TAGS (Te, Ag, Ge, Sb) fonctionnent dans la gamme de température intermédiaire (200-600℃), la skutterud ite remplie $CeFe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$ est le matériau optimal entre 600 et 800℃, et à plus h aute température SiGe a longtemps été le seul matériau valable. Mais très récemment le composé de Zintl $Yb_{14}MnSb_{11}$ a montré son potentiel à haute température avec un ZT>1 à 1000℃.

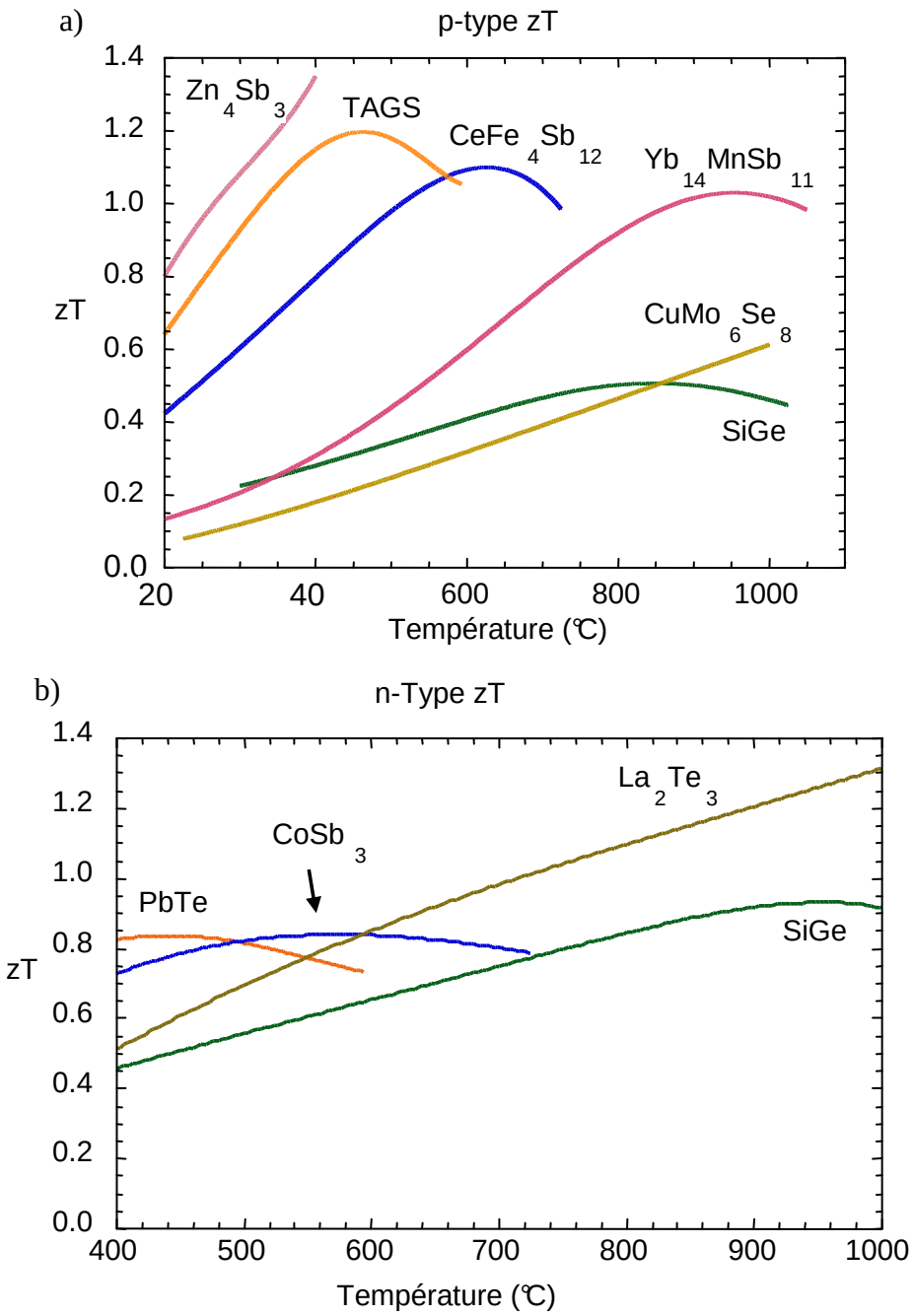


Figure 13. Variation du facteur de mérite thermoélectrique en fonction de la température pour les meilleurs matériaux actuels a) type p et b) type n.

Parmi les matériaux de type n on retrouve des tellurures de bismuth pour les faibles températures, et des structures plus complexes à haute température tel que des skutterudites remplies ou d'autres alliages PbTe. La solution solide La_2Te_3 - La_3Te_4 de type Th_3P_4 est la plus efficace à haute température. En plus des matériaux cités, on trouve d'autres types de matériaux tels que les clathrates, les semi-Heusler ou encore les phases de Chevrel.

On remarque toutefois que parmi tous les matériaux étudiés, les valeurs de ZT obtenues jusqu'à maintenant dépassent difficilement 1-1,5 et qu'il reste énormément à faire pour construire des dispositifs thermoélectriques à rendement intéressant et comme on peut le constater Figure 14 l'obtention d'un ZT entre 2 et 4 permettrait déjà à l'énergie thermoélectrique de concurrencer l'énergie géothermique.

Aujourd'hui, en plus des recherches effectuées sur des solides cristallins (3D), l'étude des structures de plus basses dimensionnalités est devenue très importante notamment depuis l'observation de facteurs de mérite élevés. Les recherches sont effectuées aussi bien sur des couches minces (2D), des nanofils (1D), ou des nano-objets (0D) où l'on peut observer des effets de confinement (puits quantiques) des porteurs de charge modifiant ainsi les propriétés de transport électronique. Du fait de leurs faibles dimensionnalités, le libre parcours moyen des phonons va être limité à la fois par la taille des échantillons et par la présence de nombreuses interfaces permettant ainsi d'obtenir des conductivités thermiques de réseau très faibles.

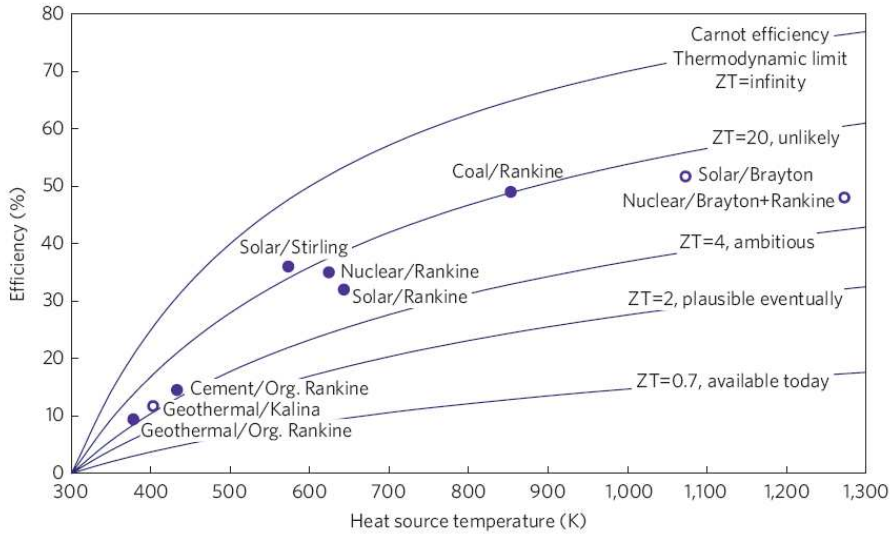


Figure 14. Efficacité des sources d'énergie ramenée au facteur de mérite thermoélectrique ZT [10].

A ce jour seulement quelques études présentent des résultats encourageant dont les valeurs de ZT dépassent 2. D'abord, les super-réseaux à puits quantique de PbSeTe/PbTe dopé au bismuth (type n) de Harman et al. [11] qui présentent des valeurs de ZT allant de 1,6 à 300K au delà de 3,5 à 575K, ensuite l'équipe de Venkatasubramanian qui rapporte un ZT ~2,4 à 300 K et ZT~ 2,9 à 400 K pour des super-réseaux Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 [12]. Malgré ces résultats très prometteurs, ces matériaux restent limités par leurs faibles dimensions et notamment leurs faibles volumes. Ainsi leurs structures ne permettront pas de générer beaucoup de puissance et leur application se limitera très probablement aux microtechnologies ou aux systèmes de détections.

Enfin parmi les matériaux massifs, les alliages LAST (Lead, Antimony, Silver and Tellurium) de l'équipe de Kanatzidis rapportent un ZT ~2,2 à 800 K [13] et plus récemment, et dans une moindre mesure, Poudel et al. annonce un ZT de 1,2 à température ambiante avec un maximum de 1,4 à 400K pour des nanopoudres compressées de tellurures d'antimoine et de bismuth [14] alors que jusqu'a maintenant ce type d'alliage plafonnait avec un ZT de l'ordre de 1.

VII. Conclusions

Aujourd'hui la conversion thermoélectrique de la chaleur se place parmi les différentes solutions d'énergie alternative envisagées à la fois pour des raisons économique et écologique puisqu'elle permet la récupération et la conversion de toute chaleur perdue en puissance électrique. Il reste cependant beaucoup de progrès à faire et la recherche de nouveaux matériaux plus performants capables de fonctionner dans une large gamme de température reste un enjeu primordial.

Les alliages intermétalliques tels que nous l'avons observé sur la Figure 13 semblent des matériaux de choix pour des applications thermoélectriques. Nous avons donc décidé de nous intéresser dans un premier temps aux pnictogénures de terre rare de type anti-Th_3P_4 qui ont été jusqu'ici très peu étudiés pour leur propriétés thermoélectrique malgré les performances des solutions solides La_2Te_3 - La_3Te_4 en tant que matériau de type n, comme nous le constaterons dans le prochain chapitre.

Plus spécifiquement, nous nous intéresserons aux antimoniures de terres rares en tant que matériaux de type p. Cette réflexion étant guidée par l'analyse de la structure de bande des pnictogénures de terres rares. En effet, les antimoniures se situent entre les arséniures à caractère plutôt isolant et les bismuthures à caractère plutôt métallique. Ceci impose les antimoniures comme des matériaux de choix pour les dispositifs thermoélectriques puisque leurs propriétés sont situées idéalement entre le faible coefficient de Seebeck et la forte conductivité électrique que l'on retrouve chez les métaux et le fort coefficient de Seebeck et la faible conductivité électrique des isolants

VIII. Références

[1] J. G. Stockholm, "Energies portables : Autonomie et intégration dans l'environnement humain", (2002) (Cachan, France) 35.

[2] T. J. Seebeck: "Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperature-differenz" Abhandlung der Deutschen Akademie der Wissenschaftern zu Berlin (1822) 265.

[3] J. C. Peltier : Annales de chimie, **56** (1834) 371.

[4] W. Thomson: Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **16** (1851) 91.

[5] E. Altenkirch: Phys. Zeit., **12** (1911) 920.

[6] M. Telkes: "The efficiency of thermoelectric generators". Int. J. Appl. Phys. **18** (1947) 1116.

[7] B. Lenoir J.-P. Michenaud et A. Dauscher : "Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : théorie, matériaux et applications ", édité par S. Hébert, B. Lenoir et C. Simon, (2009) 3.

[8] http://www.thermoelectrics.caltech.edu (08/12/09)

[9] G. A. Slack: "CRC Handbook of thermoelectrics", edité par Rowe D.M., CRC Press, Boca Raton (1995) 407.

[10] C.B. Vining: Nature Materials **8** (2009) 83.

[11] T.C. Harman, M.P.Walsh, B.E. Laforge et G.W Turner: J. Electron. Mater. **34**, (2005) L19–L22.

[12] R. Venkatasubramanian, E. Silvola, T. Colpitts et B. O'Quinn : Nature **413** (2001) 597.

[13] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis et M. G. Kanatzidis : Science **303** (2004) 818.

[14] B. Poudel, Q. Hao, Y. MA, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen et Z. Ren: Science **320** (2008) 634.

Chapitre II.
Les Pnictogénures de Terres Rares de Type anti-Th_3P_4 et Leurs Propriétés Physiques

I. Le type structural Th_3P_4 26

II. Matériaux de type Th_3P_4 et thermoélectricité. 28

II.1. Les chalcogénures 28
II.2. Les pnictogénures 32

III. Les pnictogénures d'ytterbium 41

III.1. Yb_4P_3 et Yb_4As_3 42

III.2. Systèmes avec substitution 47

III.2.a. $Yb_4(As_{1-x}P_x)_3$ 47
III.2.b. $Yb_4(As_{1-x}Sb_x)_3$ 48
III.2.c. $Yb_4(As_{1-x}Se_x)_3$ 50
III.2.d. $(Yb_{1-x}Lu_x)_4As_3$ 52
III.2.e. Conclusions 53

III.3. Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3 53

III.4. Les systèmes binaires Yb-X (X = P, As, Sb et Bi) 58

IV. Conclusions 61

V. Références 62

Les matériaux de type Th_3P_4 et les structures dérivées ont beaucoup été étudiés pour leurs propriétés magnétiques et comme nous l'avons précédemment souligné, beaucoup moins pour leurs propriétés thermoélectriques.
Ils présentent une structure cubique complexe, des sites interstitiels pouvant intégrer des éléments lourds et des sites cationiques et anioniques pouvant être partiellement substitués qui sont autant de critères faisant de ces matériaux des candidats potentiels pour des applications en thermoélectricité.

Je vous propose dans un premier temps une description de la structure étudiée de manière à mieux comprendre pourquoi nous nous sommes intéressés à ce type de composé, nous continuerons ensuite avec les propriétés thermoélectriques que présentent quelques uns de ces matériaux puis nous affinerons notre étude en nous focalisant sur le cas des pnictogénures d'ytterbium qui sont au centre de ce travail.

I. Le type structural Th_3P_4

La structure cubique Th_3P_4 a été décrite pour la première fois par Karl Meisel en 1939 [1]. Dans cet arrangement structural dont le groupe d'espace est *I*-43*d* (N°220), les atomes de thorium occupent les positions de Wyckoff 12a (centre d'inversion d'axe d'ordre 4) et se trouvent au centre de deux tétraèdres de phosphore imbriqués formant un bis-disphénoïde (Figure 1). Les atomes de phosphore occupent les positions de Wyckoff 16c (sur un axe d'ordre 3) et se trouvent quant à eux, au centre d'un octaèdre distordu de thorium. Enfin les sites vacants, en position 12b, sont au centre de deux tétraèdres de phosphore et de thorium imbriqués formant un antiprisme à base carrée distordu. La maille compte ainsi 28 atomes soit 4 unités formulaires par maille élémentaire.
Les positions des anions et des cations peuvent être inversées donnant alors un anti-type structural anti-Th_3P_4 également appelé Gd_4Bi_3 décrit pour la première fois par Hohnke et Parthé [2]. Les cations se trouvent alors hexacoordinés et les anions octacoordinés.

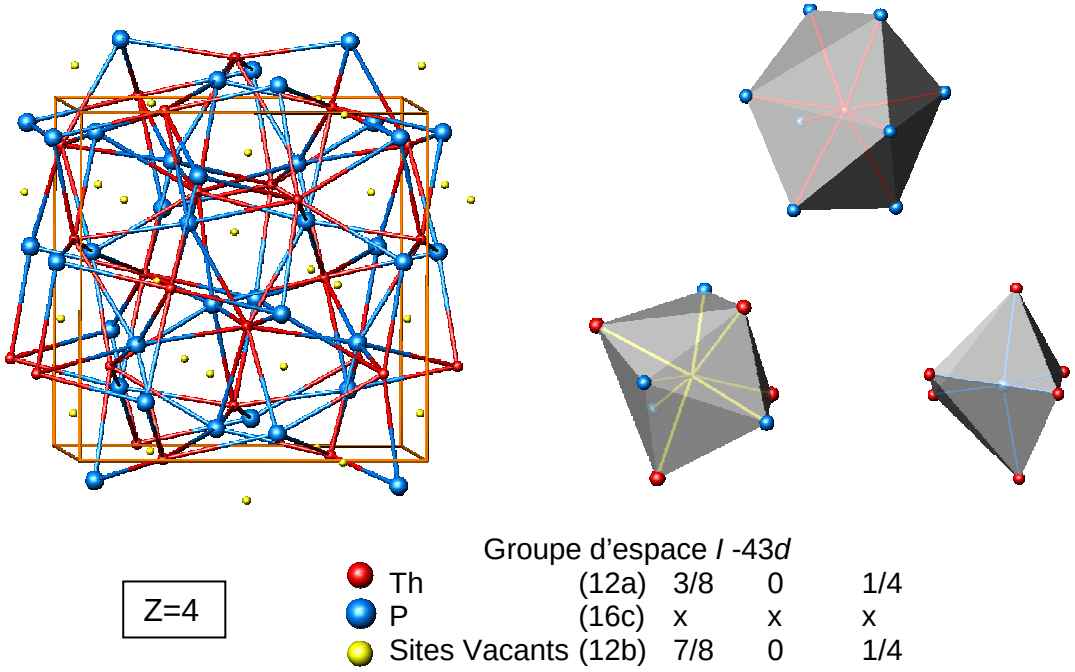


Figure 1. Structure de Th_3P_4 et environnement des différents atomes et sites vacants

Cette structure peut également être décrite comme l'enchainement des atomes de terre rare que l'on peut regarder comme 4 familles de chaines équivalentes orientées selon les 4 diagonales de la maille élémentaire cubique formant ainsi un réseau de cylindre de cations interpénétrés (Figure 2) [3] .

Les sites vacants de la structure peuvent être remplis, le plus souvent par des métaux de transitions tels que Co, Ni, Pt Cu ou encore Au, formant alors le type $Y_3Au_3Sb_4$ qui est la version "remplie" de la structure Th_3P_4. Enfin quelque soit la structure, les sites cationiques sont généralement occupés par des terres rares ou des alcalino-terreux et les sites anioniques par des éléments des colonnes IV, V ou VI du tableau périodique.

Les sulfures, séléniures et tellurures ont tendance à cristalliser dans le type Th_3P_4 de même que les germaniures, arseniures, antimoniures et bismuthures lorsqu'ils sont associés à des actinides. Ces derniers cristallisent dans le type inverse lorsqu'ils sont associés à des lanthanides[*].

[*] Cf. Annexes § I.

Il existe ensuite quelques composés isolés du plomb, de l'étain et de l'oxygène et d'autres pour lesquels la terre rare a été remplacée par un métal tel que le strontium, le baryum, le césium ou encore le titane.

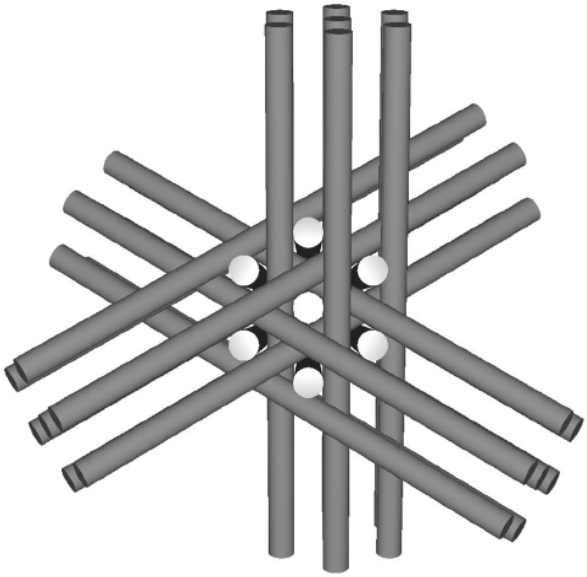


Figure 2. Les 4 familles de chaines d'Yb orientées selon les 4 diagonales de la maille élémentaire cubique, la figure est représentée suivant l'une des directions équivalentes <111> [3 - 4]

II. Matériaux de type Th_3P_4 et thermoélectricité

II.1. Les chalcogénures

Les chalcogénures de terre rare de type Th_3P_4 ont depuis longtemps prouvé leur potentiel en tant que matériaux thermoélectriques de type n pour des applications à haute température notamment grâce à leur haut point de fusion, leur faible conductivité thermique de réseau et leur capacité d'auto-dopage [5 - 20]. En effet, ces matériaux ont la particularité de former une solution solide entre R_2X_3-R_3X_4 (avec R = terre rare et X= S, Se, Te) connue sous le nom de phase γ dont la composition varie de $R_{2,66}X_4$ à R_3X_4[*] tout en conservant une structure cubique avec une très légère modification du paramètre de maille. Citons par exemple $Ce_{3-x}S_4$ dont le paramètre de maille varie de 8,6250Å à 8,6347Å pour x = 0 et x = 1/3 respectivement. L'environnement chimique au sein du cristal peut être décrit par la

[*] Un autre type de notation est souvent utilisé pour ces composés et consiste à ramener à 1 la quantité de terre rare. La formule prend alors la forme RX_y avec $1,33<y<1,5$

formule chimique générale $R_{3-x}V_xX_4$ ou x représente le nombre de site vacant V du cation de terre rare par unité formulaire. En fait de tels composés peuvent être décrits comme des phases de Zintl, c'est-à-dire en considérant que les terres rares donnent entièrement leurs électrons aux chalcogènes afin que ces derniers complètent leurs octets. D'un point de vue ionique la formule peut alors être écrite $(R^{3+})_{3-x}(V)_x(X^{-2})_4(e^-)_{1-3x}$. Pour la première extrémité de la solution solide, 1/3 des sites destinés aux terres rares sont libres (x = 1/3) et on peut écrire $R_{3-1/3}V_{1/3}X_4$ ou $R_2V_{1/4}X_3$. Les 2 ions R^{3+} vont formellement donner leurs 6 électrons aux 3 ions X^{2-}. Il n'y a donc pas d'électrons en excès pour la conduction et ces systèmes sont isolants. L'ajout des ions de terre rare R^{3+} dans la structure se fait de manière aléatoire dans les lacunes jusqu' à atteindre l'autre extrémité de la solution solide R_3X_4 (x = 0). Cette fois ci, les cations vont donner 9 électrons aux 4 ions X^{2-} qui n'en acceptent que 8 laissant alors 1 électron par unité formulaire disponible pour la conduction. On peut cette fois-ci écrire $(R^{3+})_3(V)(X^{-2})_4(e^-)$. Il est ensuite compréhensible que les propriétés de transport changent d'un comportement isolant à métallique en fonction de x puisqu'il est directement relié à la concentration en porteur de charge n :

$$n = \frac{N_A \times d}{M} \text{ pour } R_3X_4 \quad n = \frac{N_A \times d}{M}(1-3x) \text{ pour } R_{3-x}X_4$$

Avec N_A le Nombre d Avogadro, *d* la masse volumique et *M* la masse molaire de l'entité. Les propriétés thermoélectriques peuvent donc être ajustées en faisant varier la concentration en porteur de charge via la quantité de cation. Les expériences ont prouvé que ces solutions solides à stœchiométries intermédiaires sont des semiconducteurs fortement dégénérés de type n avec une conductivité électrique typique d'un métal. C'est pour cette raison que le potentiel thermoélectrique de ces chalcogénures a été très étudié et beaucoup de leurs propriétés ont été résumées par Wood et Gschneidner [12, 20].

Bien que la Figure 3 nous montre que leurs valeurs les plus importantes de ZT sont données pour $Pr_{2,73}S_4$ (ou $LaS_{1,465}$), les sulfures de cérium [8,14-16] et surtout les tellurures de lanthane [6-7,17] ont été les plus étudiés. Les études menées sur les différentes compositions du système $La_{3-x}Te_4$ par Danielson et al. (Figure 4) ont montré que la valeur absolue du coefficient de Seebeck et la résistivité électrique augmentent tout deux avec la quantité de lanthane.

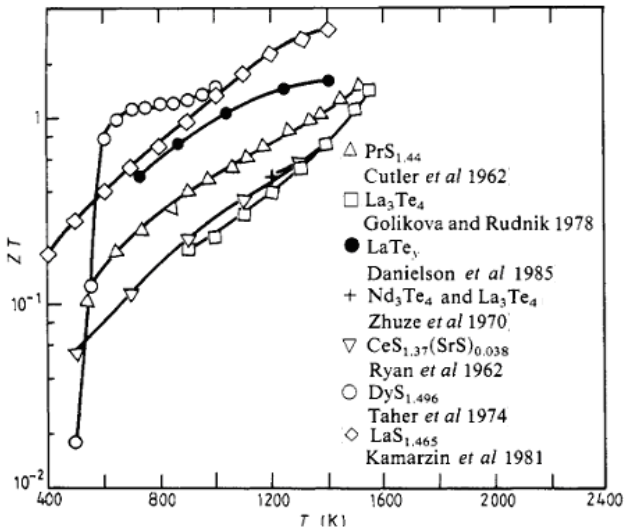


Figure 3. Figure de mérite ZT de différents RTe_y en fonction de la température [12]

Pour toutes les compositions étudiées on observe un comportement métallique sur toute la gamme de température et les meilleurs résultats sont attribués au composé $La_{2,76}Te_4$ (ou $LaTe_{1,45}$) qui présente un ZT de l'ordre de 1 à 1000°C. Du fait de leurs performances intéressantes à haute température, les études sur ce système sont toujours d'actualité et ont confirmé les précédents résultats de Danielson. Elles restent concentrées sur la détermination des compositions donnant les propriétés de transport optimales à l'obtention d'un bon facteur de mérite ainsi que sur les méthodes de synthèse permettant d'obtenir des résultats rapides et à plus grande échelle notamment grâce à la mécanosynthèse [7]. Ces dernières ont également montré que l'addition d'ytterbium permet d'augmenter le ZT jusqu'à 1,2 à 1000°C [7].

La Figure 5 rassemble les mesures de résistivité et de coefficient de Seebeck réalisées sur différents sulfures et séléniures de terre rare (RX_x) à température ambiante en fonction de x. Ces dernières sont représentatives des résultats connus jusqu'à présent et montrent que ces composés suivent une tendance générale indépendamment de la terre rare ou du chalcogène présent, indiquant ainsi que les propriétés de transport sont uniquement dépendantes de la concentration en porteurs de charge [5].

Il apparaît finalement que les chalcogénures de terre rare de formule $R_{3-x}X_4$ sont de bons matériaux thermoélectriques qui ont déjà prouvé leur potentiel en tant que matériaux de type n et compte parmi eux l'un des meilleurs disponible actuellement pour des applications à haute température (cf. chap. I, figure 13).

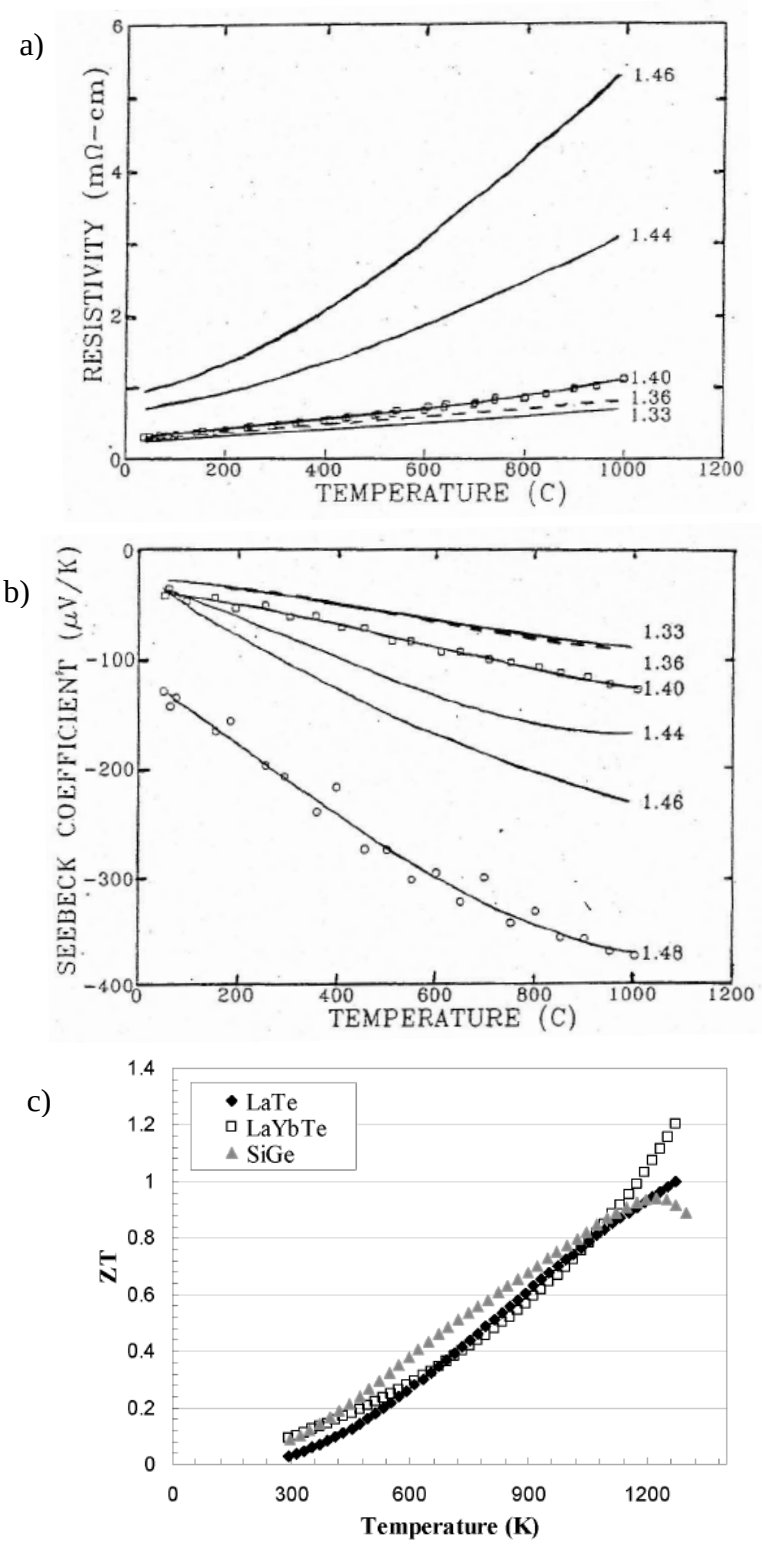


Figure 4. Dépendance en température de a) la résistivité électrique et b) coefficient de Seebeck, des binaires $LaTe_y$ pour 1,33≤ y ≤1,46 et c) figure de mérite ZT des solutions solides de type n $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, $La_{3-x}Te_4$ et $La_{3-x}Yb_xTe_4$ [6-7]

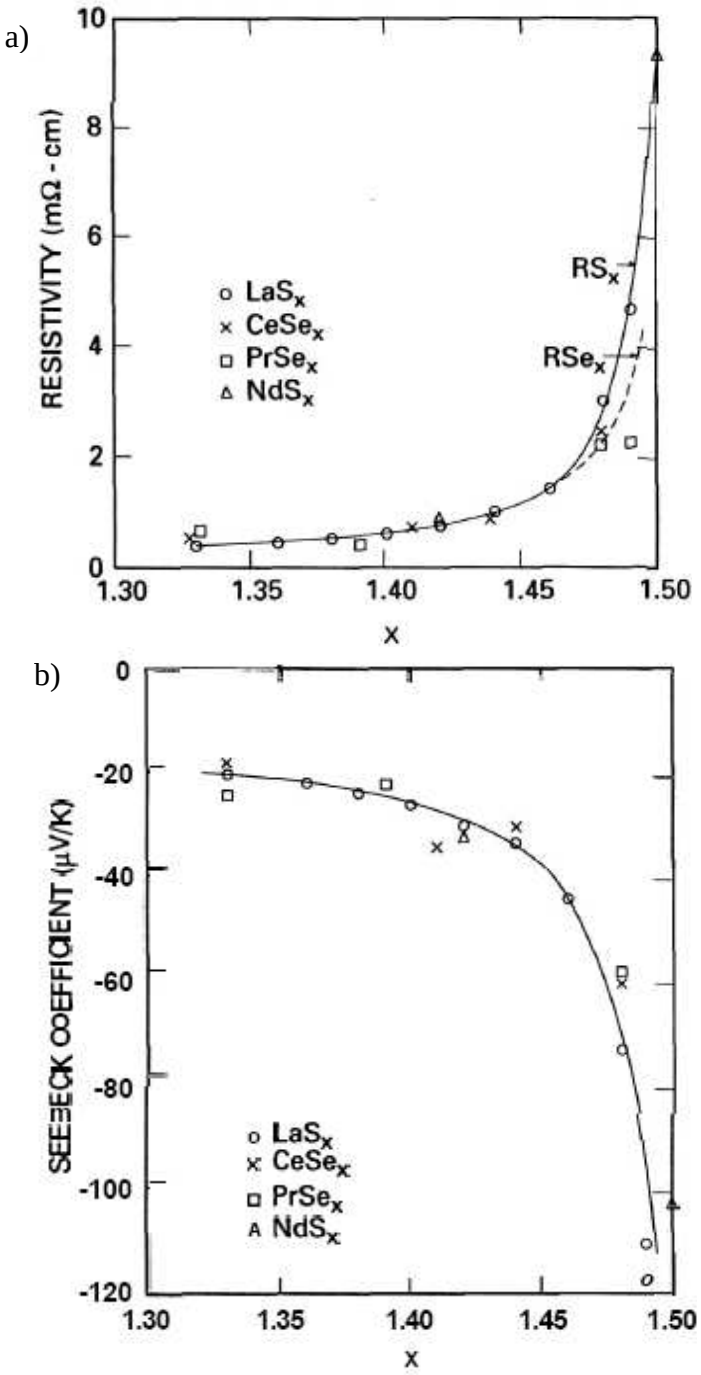


Figure 5. a) Résistivité électrique et b) coefficient de Seebeck à température ambiante pour différent séléniures et sulfures de lanthanides 1,33≤ x ≤1,46 en fonction de x [5]

II.2. Les pnictogénures

Les pnictogénures de terre rare, de type anti-Th_3P_4 ont quant à eux, été beaucoup étudiés pour leurs propriétés électroniques et magnétiques. On peut citer par exemple les composés à base de gadolinium qui sont ferromagnétiques [21 - 22] ou ceux du terbium qui montrent plusieurs transitions antiferromagnétiques [23], les

composés du cérium qui montrent un comportement de type Kondo [24] et les composés de l'ytterbium des fluctuations de valence [25 - 26].

Mais contrairement à leurs analogues chalcogénures, leurs propriétés thermoélectriques ont jusqu'à maintenant suscité beaucoup moins d'intérêt. Un nombre limité d'études existe toutefois sur quelques binaires et sur la version "remplie" de la structure.

Parmi les binaires étudiés uniquement à température ambiante, on compte La_4Sb_3, Sm_4Sb_3, Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3 dont les coefficients de Seebeck sont négatifs et Sm_4Bi_3 dont le Seebeck positif est relativement important (Tableau 1). Un changement de signe du coefficient a été rapporté par Bucher et al. pour Sm_4Sb_3, La_4Sb_3 et Yb_4Bi_3 à plus basse température [27].

Tableau 1. Pouvoir thermoélectrique de pnictogénures de terres rares de type anti-Th_3P_4 à 300K. Les résultats des pnictogénures de thorium sont indiqués pour les synthèses utilisant du thorium pur à 99,99%

Composé	Coefficient de Seebeck à 300K (μV/K)	Composé	Coefficient de Seebeck à 300K (μV/K)	ZT
Th_3P_4	-223[28]	$Th_3Co_3Sb_4$	5[33]	
Th_3As_4	-160[28] ; -5,10²[29]	$U_3Rh_3Sb_4$	-33[34]	
Th_3Sb_4	-52,5 [28]	$La_3Cu_3Sb_4$	122[35] 62,5 [36]	0,019[36]
		$Ce_3Cu_3Sb_4$	51 [35] 60 [37] 62,5 [36] 21[38]	0,03[36]
		$Pr_3Cu_3Sb_4$	68[35]	
La_4Sb_3	-5,2 [27]	$Nd_3Cu_3Sb_4$	119 [35]	
Sm_4Sb_3	-4,4 [27]	$Sm_3Cu_3Sb_4$	100 [35]	
Yb_4Sb_3	-23 [27]	$Gd_3Cu_3Sb_4$	88[36]	0,041[36]
Sm_4Bi_3	40[27,30], 43 [31]	$Er_3Cu_3Sb_4$	40[36]	0,022[36]
Yb_4Bi_3	-16[27,30]	$Ce_3Pt_3Sb_4$	108[38-40]	
		$Nd_3Pt_3Sb_4$	8[40]	
		$Nd_3Au_3Sb_4$	46[39]	
$Eu_4P_{2,67}$	4,5.10²[32]	$Sm_3Au_3Sb_4$	122 [39]	
Eu_4P_3	60[32]	$Gd_3Au_3Sb_4$	44 [39]	
		$Ho_3Au_3Sb_4$	141 [39]	

Les pnictogénures de thorium ont été étudiés jusqu' à 950℃ par Price et Warren [28]. Les résultats indiquent, comme on pouvait s'en douter, une forte dépendance des propriétés de transport avec la pureté du thorium utilisé. Ainsi, pour Th_3As_4 le

pouvoir thermoélectrique est de -200μV/K à température ambiante en utilisant du Th pur à 99,99%, de +220μV/K pour une pureté de 99,90% et enfin +150μV/K pour une pureté de 99,0%. Ceci ne fait que confirmer l'importance d'utiliser les produits les plus purs possible pour la réalisation de synthèse à base de terres rares car la présence d'oxydes ou d'impuretés modifie de manière importante les propriétés de transport.

Les résultats obtenus avec les éléments les plus purs indiquent un comportement de type n dans toute la gamme de température étudiée avec un minimum aux alentours de 300℃ pour Th_3P_4 et Th_3As_4 et environ 180℃ pour Th_3Sb_4. Les résistivités électriques sont très importantes particulièrement pour Th_3Sb_4 qui affiche un maximum de 3500 $\Omega.cm^{-1}$ à 75 K (Figure 6).

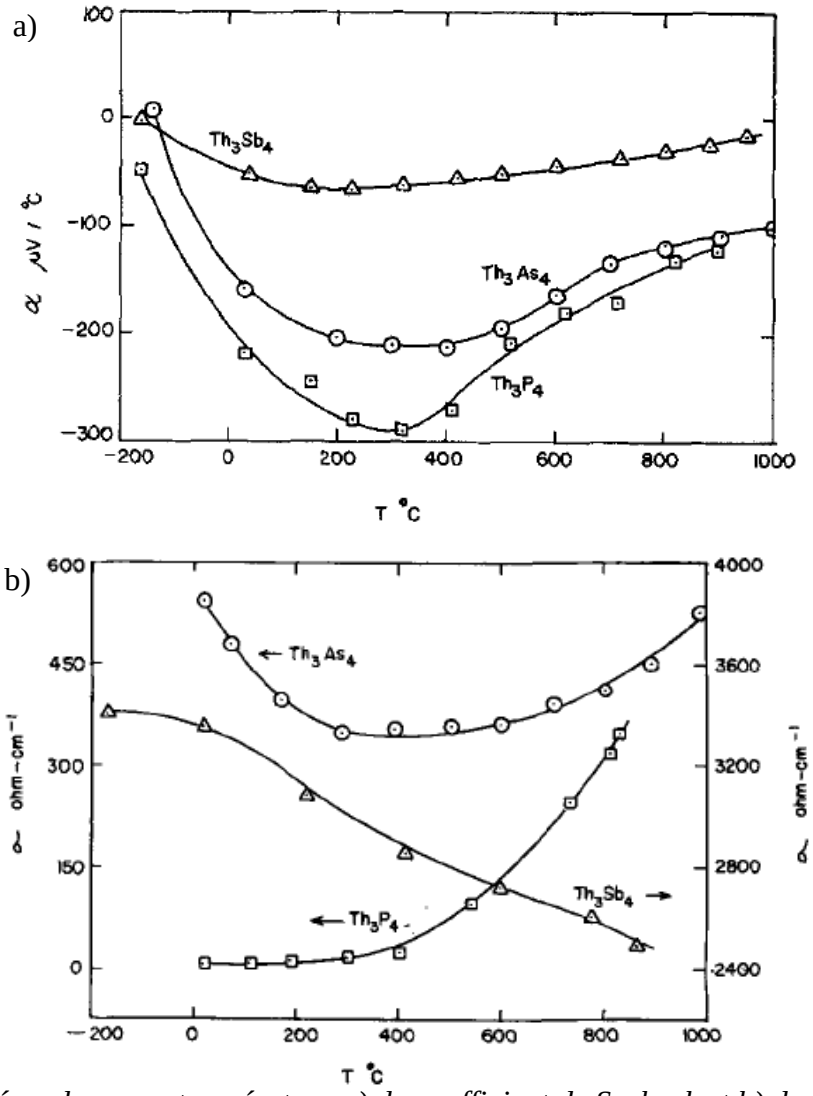


Figure 6. Dépendance en température a) du coefficient de Seebeck et b) de la résistivité électrique de Th_3X_4 (X=As, Sb, Bi) en fonction de la température pour des pastilles réalisées avec du Th pur à 99,99% [28]

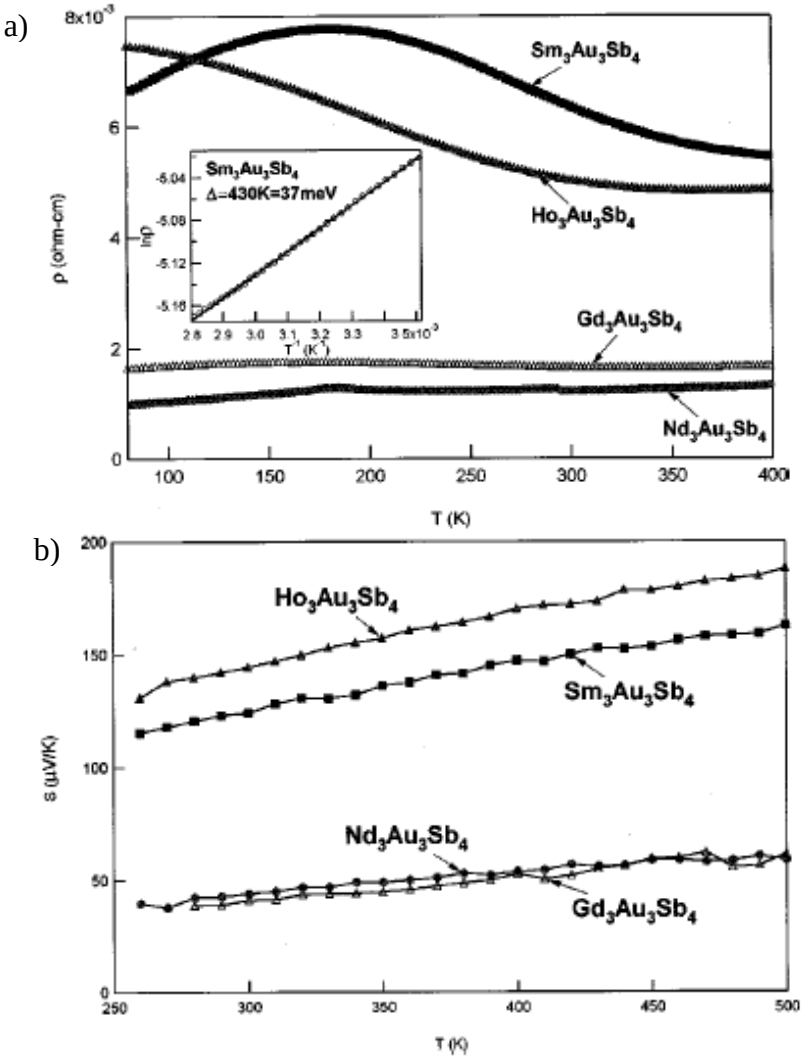


Figure 7. Dépendance en température de a) la résistivité électrique et b) du coefficient de Seebeck de $R_3Au_3Sb_4$ (R = Gd, Nd, Ho, Sm) [39]

La littérature nous informe un peu plus sur les propriétés thermoélectriques des antimoniures de type $Y_3Au_3Sb_4$. De manière générale les ternaires étudiés incluent en majorité du cuivre et de l'or et dans une moindre mesure du platine, du rhodium et du cobalt. Ils sont de type p et leur coefficient de Seebeck augmente de manière linéaire avec la température.

Ainsi pour les matériaux de type $R_3Au_3Sb_4$ [39] (R = Gd, Nd, Ho, Sm) le coefficient de Seebeck (Figure 7) le plus important est observé pour le composé à l'holmium qui atteint 180μV/K à 230°C. Leurs résistivités électriques et leurs conductivités thermiques restent globalement faibles de l'ordre de 5 à 8mΩ.cm et 15mW/cm.K respectivement. Des substitutions au néodyme réalisées sur le composé au

samarium permettent d'augmenter de façon significative le coefficient de Seebeck tout en conservant des valeurs de résistivité équivalentes.
Comme attendu, le désordre introduit par le mélange des lanthanides sur les sites cationiques diminue la conductivité thermique particulièrement à haute température. L'effet de l'excès d'antimoine par rapport au ratio stœchiométrique a également été étudié et présente un intérêt particulier du fait qu'il permet d'augmenter le coefficient de Seebeck sans dégrader la résistivité. Un ratio optimal proche de la composition $R_3Au_{2,8}Sb_{4,2}$ a été déterminé et un ZT maximum de 0,1 est obtenu pour $Sm_3Au_{2,8}Sb_{4,2}$ proche de la température ambiante. On notera également que pour ces matériaux la valence de la terre rare est bien définie comme étant +3 [41-42].

Les composés du cuivre $R_3Cu_3Sb_4$ présentent un comportement similaire (Figure 8) [35 - 38]. Un maximum de 140μV/K proche de la température ambiante est obtenu pour les composés au néodyme et au lanthane. Leurs conductivités thermiques sont un peu plus importantes que pour les composés $R_3Au_3Sb_4$. Elles varient de 20 à 60 mW/cm.K et ne sont que très peu dépendantes de la température. Un ZT maximum de 0,08 à 400K a été déterminé pour le ternaire $Gd_3Cu_3Sb_4$.
$Ce_3Pt_3Sb_4$ a été l'un des plus étudié du fait qu'il soit considéré comme un isolant de type Kondo. Sa résistivité électronique montre un comportement semiconducteur avec ρ(300K) = 4mΩ.cm et sa susceptibilité magnétique indique une fluctuation de valence (+3/+4) [43]. Son coefficient de Seebeck atteint un maximum de 300µV/K à 110K. Les différents travaux effectués ont montré que la substitution du cérium par du néodyme [40], tout comme la substitution du platine par du cuivre [38], diminue la résistivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient de Seebeck. La résistivité électrique de $Ce_{3-x}Nd_xPt_3Sb_4$ n'indique plus de comportement semiconducteur mais montre un large pic comparable à ceux observés pour d'autres composés métalliques du cérium à valence intermédiaire tels que $CePd_3$. Un ZT maximum de 0,12 est obtenu à 230K pour x = 0,27. Les solutions solides $Ce_3Pt_{3-x}Cu_xSb_4$ continuent quant à elle à montrer un caractère semiconducteur. Le coefficient de Seebeck est très affecté par la substitution et le maximum de 300µV/K à 110K observé pour $Ce_3Pt_3Sb_4$ est transformé en un minimum de -170µV/K.
Enfin quelques autres composés incluant du thorium et de l'uranium ont été étudiés. Ainsi le coefficient de Seebeck de $Th_3Co_3Sb_4$ est assez faible et ne varie que de 5 à

13µV/K [27] à 673K et celui de $U_3Rh_3Sb_4$ est le seul à afficher un pouvoir thermoélectrique négatif qui varie de 0 à -33µV/K à 300K [34].

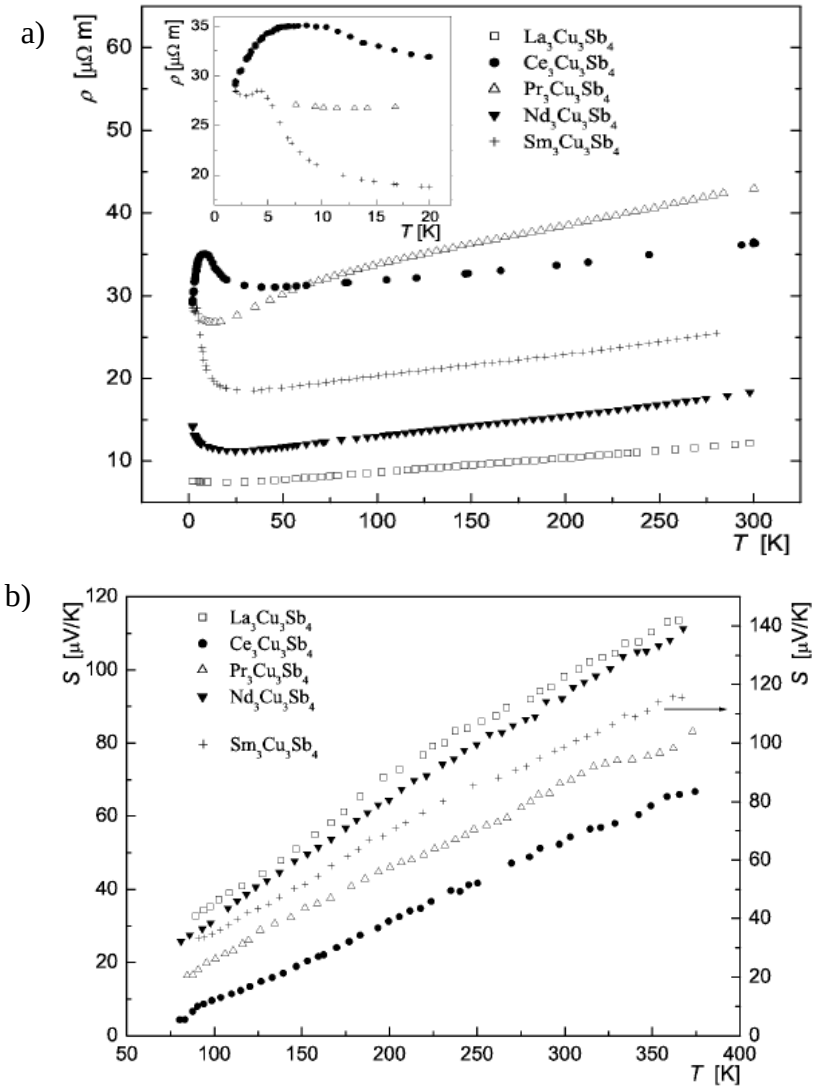


Figure 8. Dépendance en température de a) la résistivité et b) du coefficient de Seebeck de $R_3Cu_3Sb_4$ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm) [35]

Il apparaît donc que les pnictogénures de type Th_3P_4 et leurs dérivés montrent des propriétés thermoélectriques intéressantes. Pour la plupart des composés ternaires la conduction est dominée par les trous et par les électrons pour les binaires. Dans tous les cas des substitutions semblent possibles et peuvent modifier de façon radicale les propriétés de conduction de ces matériaux.

Il n'existe finalement que relativement peu d'études sur les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. Pourtant un certain nombre de binaires n'a

jamais été étudié et beaucoup de possibilités sont à envisager pour améliorer leurs propriétés de transport.

Intéressons nous maintenant plus précisément au cas des pnictogénures de lanthanide binaire. Tout comme leurs analogues chalcogénures, le comportement électronique de ces systèmes peut être facilement compris en termes de valence ionique. Le pnictogène est au degré d'oxydation -3 et les lanthanides sont pour la plupart au degré d'oxydation +3, excepté le Sm, l'Eu, le Tm et l'Yb qui présentent un état de valence mixte +2/+3 et le Ce un état +3/+4, ceci étant suggéré notamment par une constante de réseau anormalement importante pour Yb_4Sb_3, Yb_4Bi_3, Eu_4Bi_3 et Sm_4Bi_3 [27 - 28, 44 - 46]. Parmi ces binaires, Sm_4Bi_3, Eu_4As_3 et Yb_4As_3 subissent une déformation trigonale à basse température due à une mise en ordre des charges[*]. On notera également que seul le système Tm-Sb ne contient pas de composé cristallisant dans la stœchiométrie 4-3 et dans le type anti-Th_3P_4[†].

Si l'on utilise le formalisme de Zintl, la formule de ces composés peut être écrite $(R^{q+})_4(X^{3-})_3$. L'électroneutralité est réalisée par la présence de trous ou d'électrons supplémentaires en fonction de la charge du cation de terre rare. Si le cation est trivalent, la formule peut être écrite $(R^{3+})_4(X^{3-})_3$. Cela signifie que les lanthanides donnent formellement 12 électrons aux ions de X^{3-} qui n'en ont besoin que de 9 pour compléter leur valence. Il y a donc 3 électrons délocalisés par unité formulaire et ces composés devraient être de type n, et l'on peut écrire $(R^{3+})_4(X^{3-})_3(e^-)_3$. Les propriétés de transport pourraient alors être optimisées par la substitution de la terre rare par une autre terre rare divalente, ou bien par la substitution du pnictogène par un des éléments de la colonne du germanium car ces éléments possèdent un électron de moins sur leurs couches périphériques et ont par conséquent besoin de plus d'électrons pour compléter leur octet . Dans le premier cas la limite de substitution de $(R^{3+})_{4-x}(R^{2+})_x$ $(X^{3-})_3$ est donnée par $0<x<3$ limite a partir de laquelle il n'y a plus de porteurs disponibles pour la conduction, et dans le deuxième cas, pour $(R^{3+})_4(X^{3-})_{3-x}(Y^{4-})_x$ cette limite est donnée pour le composé $(R^{3+})_4(Y^{4-})_3$.

Maintenant, dans le deuxième cas hypothétique où les lanthanides sont tous divalents, ils ne donnent plus que 8 électrons aux ions X^{3-} auxquels il manquera un électron pour compléter leurs valences créant ainsi un trou supplémentaire et la

[*] Le phénomène sera expliqué § III.1
[†] Cf. Annexes § II.

formule peut s'écrire $(R^{2+})_4(X^{3-})_3(h^+)$. Ces composés seraient alors déficients en électrons avec un trou par unité formulaire et seraient de type p. De la même manière que dans le cas précédents, les propriétés de transport pourraient être optimisées par la substitution d'une partie des terres rares divalentes par d'autres terres rares trivalentes formant alors des solutions solides de type $(R^{2+})_{4-x}(R^{3+})_x(X^{3-})_3$ avec $0<x<1$(soit 25% de R^{3+}) limite à partir de laquelle le système devient isolant ou bien par la substitution du pnictogène par un chalcogène $(R^{3+})_4(X^{3-})_{3-x}(Z^{2-})_x$ la limite étant fixée à x=1.

Enfin dans le dernier cas ou les lanthanides sont à valence mixtes et forment des solutions solides $(R^{2+})_{4-x}(R^{3+})_x(X^{3-})_3$, les propriétés de transport dépendrons de la proportion des deux types de cations. Si $0<x<1$ les propriétés de conduction seront dominées par les trous et si $1<x<3$ elles seront dominées par les électrons. L'ajustement des propriétés de transport se fera alors en conséquence.

Si l'on se fie à ce formalisme, il semble donc possible d'ajuster les propriétés de transport via la concentration en porteur de charge par la substitution des anions et/ou cations de ces systèmes. Ils pourraient tout comme leurs analogues chalcogénures donner de bons matériaux thermoélectriques soit de type p soit de type n.

Les différentes études menées sur les pnictogénures de Sm ont montré que dans ces composés, la valence moyenne du Sm est très proche de 3.

Sm_4Bi_3 est un composé à fluctuation de valence qui subit une mise en ordre des charges en dessous de 260K. Il contient 3 ions Sm^{2+} pour 1 ion Sm^{3+} et l'effondrement du volume sous haute pression indique que les ions samarium passent d'un état de valence mixte vers un état trivalent accompagné d'une transition semimétal – métal [47 - 49]. Le comportement de la résistivité électrique de la phase haute pression est comparable à celui de Sm_4Sb_3 qui ne montre pas de mise en ordre des charges des ions Sm qui sont tous supposés trivalents [50]. Ochiai et al. ont suggéré que Sm_4As_3 et Sm_4Sb_3 sont des systèmes Kondo denses dont tous les cations sont trivalents [47]. Les analyses des paramètres de maille suggèrent également que dans Sm_4As_3, Sm_4Sb_3, et Sm_4Bi_3 sous haute pression, tous les cations sont dans l'état +3 [47 - 48].

D'un autre coté, les mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur Sm_4As_3 à température ambiante indiquent la présence d'au moins 10% de Sm^{2+} [47]. Enfin les calculs de densité d'état réalisés par Antonov et al. semblent eux aussi indiquer que l'état +3 du Sm est favorisé par rapport à l'état +2 dans la série (As, Sb, Bi) [51] La question sur la valence du Sm dans ces composés semble encore ouverte, mais si dans la plupart des cas, l'état +3 est favorisé par rapport à l'état +2, il y a de forte chance pour que ce matériau soit finalement de type n, excepté pour la phase basse pression de Sm_4Bi_3.

S'il existe au moins 10% de Sm^{2+}, on peut écrire $(Sm^{2+})_{0,4}(Sm^{3+})_{3,6}(Sb^{3-})_3$. Soit 11,6 électrons provenant des terres rares donnés aux 3 Sb^{3-} qui n'en n'ont besoin que de 9 soit formellement 2,6 électrons en excès impliquant une conduction toujours dominée par les électrons ce qui suggère un éventuel potentiel en tant que matériau de type n.

Les travaux réalisés sur les pnictogénures d'Eu sont très peu nombreux. Eu_4As_3 a suscité un certain intérêt du fait qu'il subit comme Sm_4Bi_3 une mise en ordre des charges à basse température aux alentours de 340K. Et comme pour ce dernier le ratio +2:+3 est évalué à 3 :1 dans Eu_4As_3. Cependant des mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur Eu_4As_3 et Eu_4Bi_3 montrent que leurs valences moyennes sont très proches de 2 [27, 32, 52]. Eu_4Bi_3 est semimétallique alors que Eu_4As_3 et Eu_4Sb_3 montrent un caractère plutôt semiconducteur [51].

Des questions se posent également sur le binaire Eu_4Sb_3 qui est absent du diagramme de phase Eu-Sb [53] alors que l'étude d'Antonov et al. [51] semble confirmer l'existence de ce composé. Plus récemment, les études de Hullmann et Bobev ont permis de mettre en évidence ce binaire pendant leur étude du ternaire $Eu_{11}InSb_9$ [54]. Cette stœchiométrie existe donc mais doit être relativement instable. Il n'existe pas pour l'instant d'étude approfondie sur ses propriétés.

Enfin les composés de l'Yb présentent des valences moyennes de l'ordre de 2,0 à 2,36, soit 70 à 100% d'Yb^{2+} [*]. Ils se situent donc parmi les composés à valence mixte, dans la gamme idéale à l'obtention de matériaux de type p qui pourrait présenter des propriétés intéressantes (leur propriétés seront décrites dans le paragraphe suivant).

[*] Cf. Tableau 3 p. 54

Les pnictogénures d'Eu et d'Yb ainsi que Sm_4Bi_3 à basse pression semblent donc des éléments de choix pour démarrer cette étude. Mais pour des raisons que l'on expliquera dans le chapitre IV., nous avons décidé de nous focaliser dans un premier temps sur les pnictogénures d'Yb.

III. Les pnictogénures d'ytterbium

Les pnictogénures d'ytterbium Yb_4X_3 (X = P, As, Sb, Bi) ont été en premier lieu étudiés de façon systématique par Ochiai et al. [55]. Leur propriétés de conductions sont dominées par les trous des niveaux p des pnictogènes X [4, 58]. Ils présentent des propriétés physiques intéressantes liées à la masse du pnictogène et au nombre de trous présents dans cette bande de valence *p*. Le gap se réduisant avec la masse du pnictogène, leur comportement varie de l'isolant pour les plus légers à métallique pour les plus lourds. On peut ainsi observer cette transition pour le composé $Yb_4As_{3-x}P_x$ qui pour x ~ 1,2 possède un caractère semiconducteur [57]. Avec la diminution de la masse des pnictogènes, le niveau 4f de l'Yb est déplacé vers le haut, augmentant la valence de l'ytterbium [55 - 59]. Cette variation de la valence s'observe directement à travers l'évolution des paramètres de maille et les mesures de susceptibilité magnétique.
Comme nous l'avons expliqué précédemment, ces composés sont à valence mixte. Les plus métalliques tels que Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3 sont à fluctuation de valence quelque soit la température, alors que Yb_4As_3 et Yb_4P_3 sont à fluctuation de valence à haute température et montrent une mise en ordre des charges à la température T_{CO} (Charge Ordering). Il est à noter que ce phénomène apparaît à basse température lorsque la valence de l'ytterbium se rapproche de 2,25 [59].

Nous allons maintenant consacrer notre étude aux différentes propriétés de ces composés, en notant que dans la plupart des cas les mesures ont été effectuées à basse température, c'est à dire entre 2 et 300K et que nous nous intéresserons par la suite aux propriétés à haute température.

III.1. Yb_4P_3 et Yb_4As_3

Yb_4P_3 et Yb_4As_3 présentent des propriétés similaires mais du fait de son instabilité à l'air [57] très peu d'études ont été réalisées sur Yb_4P_3. Les calculs de la structure électronique montrent que Yb_4P_3 est soit isolant [56] soit semiconducteur [4, 58]. Ces caractéristiques sont les même que celles de Yb_4As_3, c'est-à-dire que ces calculs indiquent un gap entre la bande p du pnictogène et la bande 5d de l'ytterbium qui sont toutes deux hybridées. Le niveau 4f se trouve proche du niveau de Fermi au sommet de la bande p du phosphore. Ce niveau est quasi inoccupé dans le cas de l'arsenic et totalement inoccupé dans le cas du phosphore.

Des mesures réalisées sur Yb_4P_3 [4, 56] ont montré que la dépendance en température de la susceptibilité magnétique et de la chaleur spécifique présente un comportement similaire à celui de Yb_4As_3 en dessous de sa température Tco, mais au-delà, la susceptibilité est environ deux fois plus grande, indiquant une augmentation de la fraction d'Yb^{3+} dans la phase haute température. La valeur du coefficient de Sommerfeld γ de la chaleur spécifique est également importante, environ $250 mJ.mol^{-1}.K^{-2}$ indiquant un cétat fermion lourd modéré.

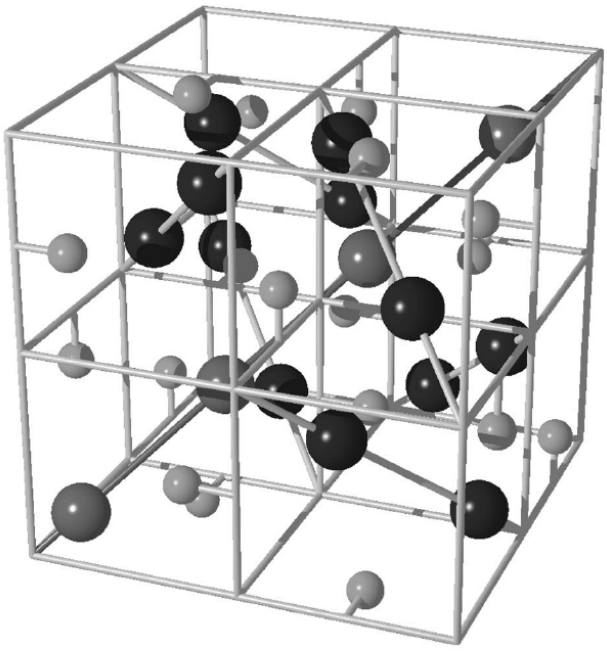


Figure 9. Structure de Yb_4As_3 les sphères de taille importante représentent les atomes d'Yb et les plus petites, les atomes d As, les atomes d'Yb^{3+} sont représentés par les sphères grises et Yb^{2+} par les sphères noires [4].

Yb_4As_3 a quant à lui été très étudié pour ses propriétés particulières et notamment par Ochiai et al. C'est un composé à valence mixte qui compte environ $3Yb^{2+}$ pour $1Yb^{3+}$. A haute température, sa structure est cubique (a = 8,788Å) et les cations montrent des fluctuations de valence. Tous les sites cationiques sont équivalents et dans un état de valence intermédiaire avec une valence moyenne de l'ordre de 2,25 [60]. La conduction est assurée par les trous et le composé est métallique.

A environ 300K, la structure subit une transition de phase de premier ordre. Il se produit une légère contraction le long de l'une des 4 directions équivalentes [111] donnant alors naissance à une structure rhomboédrique (*R*3*c* (N°161) avec α = 90,8°) tout en conservant quasiment le même paramètre de maille (a = 8,784Å). Cette déformation s'accompagne d'une discontinuité sur un certain nombre de mesures telles que la résistivité électrique, le coefficient de Hall ou encore la susceptibilité magnétique [55] (Figure 10).

Cette déformation est liée à une mise en ordre des charges des ions Yb (Figure 9). La famille de chaine Yb^{3+} se trouve alors orientée selon la direction <111> en position de Wyckoff 2*a* (site Yb_I) les 3 autres directions étant occupées par les ions Yb^{2+} (site Yb_{II}) en position de Wyckoff 6*b*. La distance entre les atomes d'Yb devient alors plus faible dans une chaine (chaine courte) et plus importante dans les 3 autres (chaines longues) et la fluctuation de valence disparait.

Les preuves directes de cette transformation ont été clairement établies lors d'expériences de diffraction des neutrons polarisés [61], de susceptibilité magnétique [55], de spectrométrie Mössbauer [62], de mesure de constante élastique [63] et de mesures de corrélation angulaire perturbée [64].

Du fait de son comportement inhabituel à basse température Yb_4As_3 a longtemps été considéré comme un "fermion lourd à faible concentration en porteur de charge". En effet il présente un coefficient de chaleur spécifique γ et des valeurs de résistivité électrique importantes avec un comportement en T^2 jusqu' à 100K et un maximum à 150K. Ses propriétés magnétiques sont également spécifiques : température de Curie paramagnétique négative importante (θ = -60K) et présence d'un plateau en dessous de 20K suggérant tout deux un état Kondo dense. Mais ces résultats s'opposent cependant à la faible concentration en porteur de charge donnée par des valeurs importantes de résistivités et des coefficients de Hall faibles [55]. Ces derniers indiquent que la conduction est dominée par les trous et que leur densité est

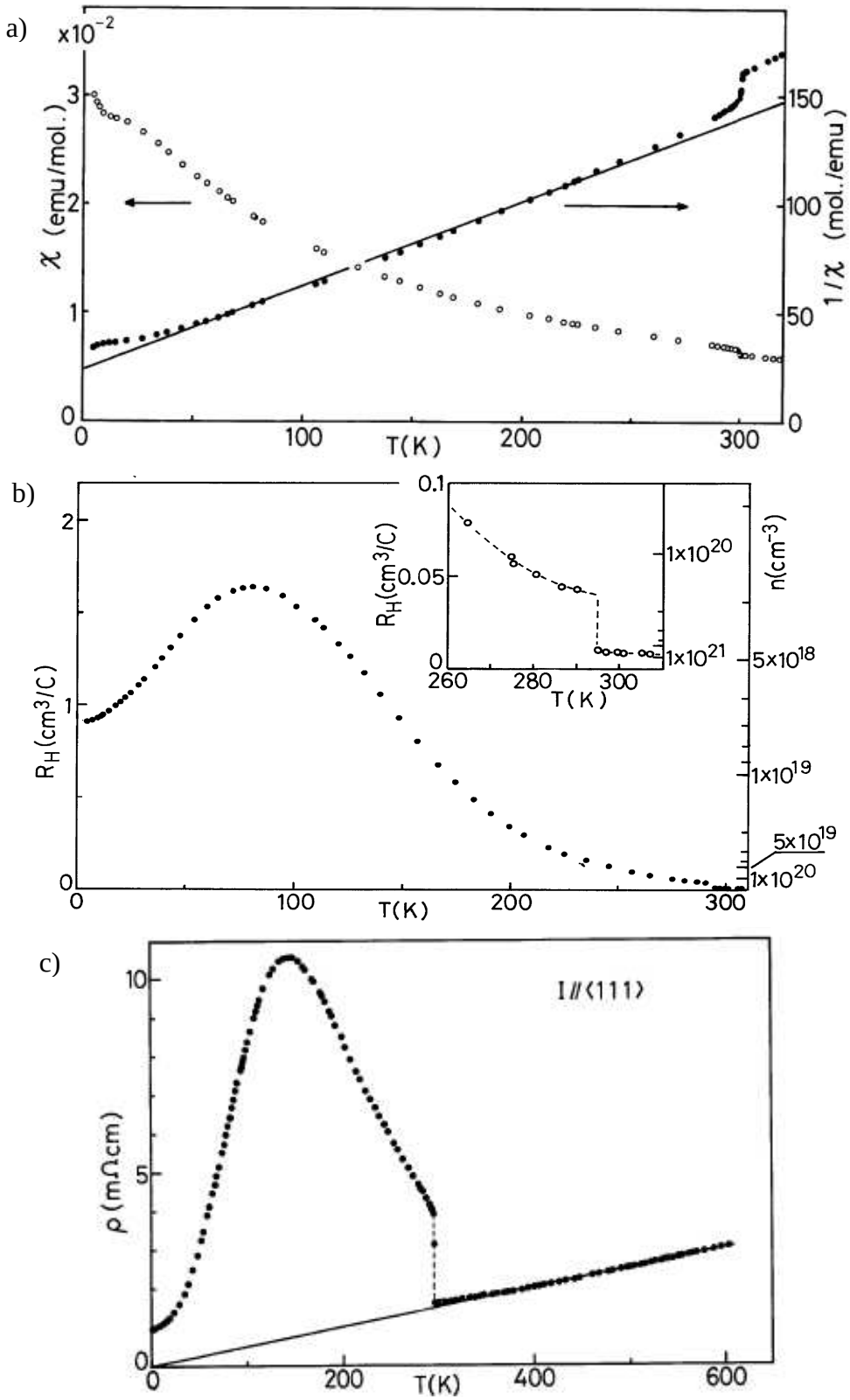


Figure 10. Dépendance en température de a) la susceptibilité magnétique, b) du coefficient de Hall et de la concentration en porteur de charge et c) de la résistivité électrique de Yb_4As_3 [55]

d'environ 0,001 par unité formulaire. Finalement, cette faible concentration n'était pas compatible avec un effet Kondo car une quantité suffisante de porteurs de charge est requise pour observer ce type de comportement.

L'explication de ces propriétés à basse température ne vint qu'avec les expériences de diffusion inélastique des neutrons de Kohgi et al. [65]. Celles-ci ont révélé l'existence d'excitations de spin de basse énergie pouvant être attribuées à un couplage de chaine de spin quantique antiferromagnétique et qui peuvent être expliquées par un modèle d'Heisenberg à une dimension de spin S = 1/2. Du fait de sa faible concentration en porteurs de charge, les interactions de Coulomb entre les ions de terre rare sont écrantées et une mise en ordre des charges apparaît entre les deux espèces Yb^{2+} et Yb^{3+} à la température T_{CO}. Comme l'ion Yb^{2+} ($4f^{14}$) ne présente pas de moment magnétique, les ions Yb^{3+} ($4f^{13}$) qui en ont un, vont s'aligner et former des chaines unidimensionnelles antiferromagnétiques orientées le long de l'une des quatre directions équivalentes <1 1 1>. Les interactions entre chaines sont très faibles et ferromagnétiques et conduisent à une faible température de gel du verre de spin. Ce modèle explique également les valeurs importantes de chaleur spécifique et le plateau observé autour de 15K sur les mesures de susceptibilité magnétique. Ces résultats montrent aussi que la valeur élevée du coefficient de Sommerfeld γ de Yb_4As_3 est fortement lié à la formation des chaines d'Yb^{3+}. Dans de tels composés, il n'existe pas de spin localisé sur des positions atomiques fixes à haute température [60, 65 - 66].

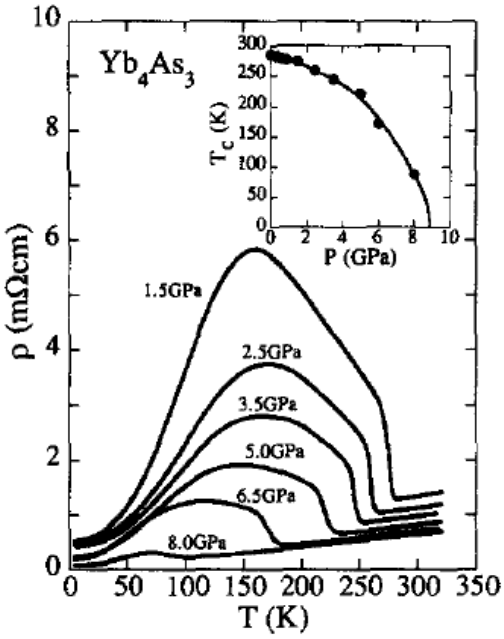


Figure 11. Influence de la pression sur la dépendance en température de la résistivité [69]

On notera que les résultats de neutrons polarisés indiquent clairement que les sites Yb_I sont principalement trivalents mais que les sites Yb_{II} montrent encore une certaine quantité d'Yb^{3+}. La mise en ordre des charges dans Yb_4As_3 n'est donc pas parfaite même à très basse température. Ces expériences indiquent également que l'augmentation de la susceptibilité en dessous de 7K n'est pas due à des impuretés mais est une propriété du matériau massif [61].

Des mesures de résistivité sous haute pression [67 - 70] ont montré que la température Tco diminue lorsque la pression augmente jusqu'à un certain seuil ou elle disparaît totalement (autour de 9GPa) (Figure 11). L'augmentation de la pression induit également une augmentation de la quantité d'ions Yb^{3+} et donc de la concentration en porteur de charge alors que leur mobilité reste la même.

Ces composés présentent donc des propriétés physiques intéressantes qui ont suscité pendant de nombreuses années l'intérêt de la communauté des physiciens et des théoriciens.

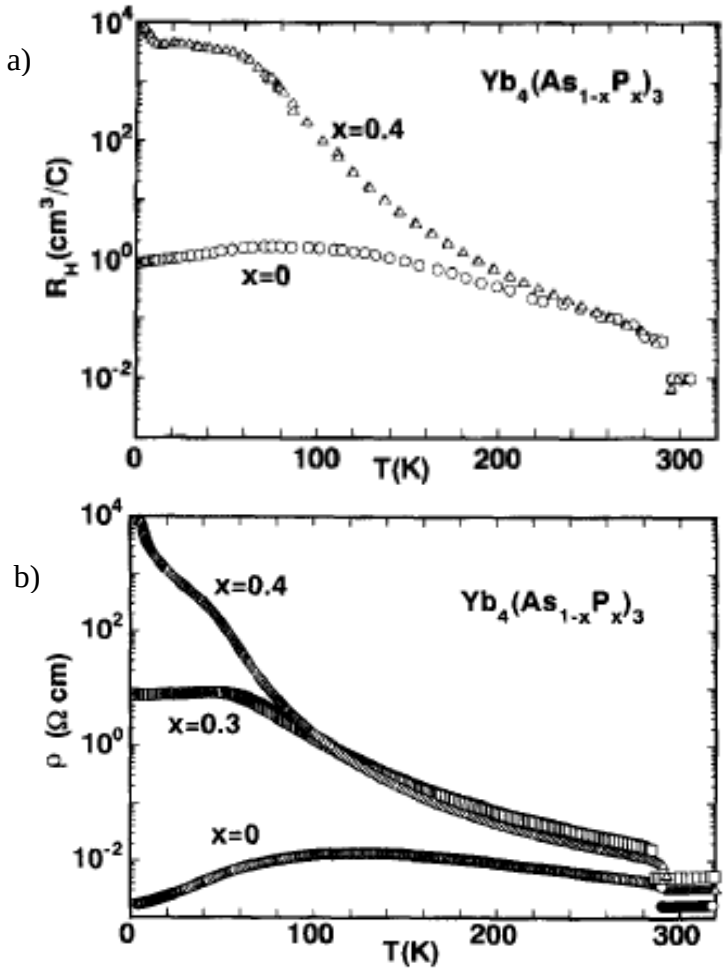


Figure 12. Dépendance en température a) du coefficient de Hall et b) de la résistivité, des composés $Yb_4(As_{1-x}P_x)_3$ x = 0 - 0,3 - 0,4 [57]

III.2. Systèmes avec substitution

Différents systèmes de type $Yb_4(As_{1-x}X_x)_3$ ont été étudiés de façon systématique par Ochiai et al. souvent dans l'optique de mieux comprendre les propriétés de Yb_4As_3 soit par modification de la concentration en porteurs de charge par l'étude des solutions solides de type $Yb_4(As_{1-x}P_x)$ [4,57-58,71-72], $Yb_4(As_{1-x}Sb_x)$ [25, 57, 59, 65, 73-76] et $Yb_4(As_{1-x}Se_x)$ [77], soit par dilution de la chaine magnétique avec le composé $(Yb_{1-x}\ Lu_x)_4As_3$ [76,78].

III.2.a. $Yb_4(As_{1-x}P_x)_3$

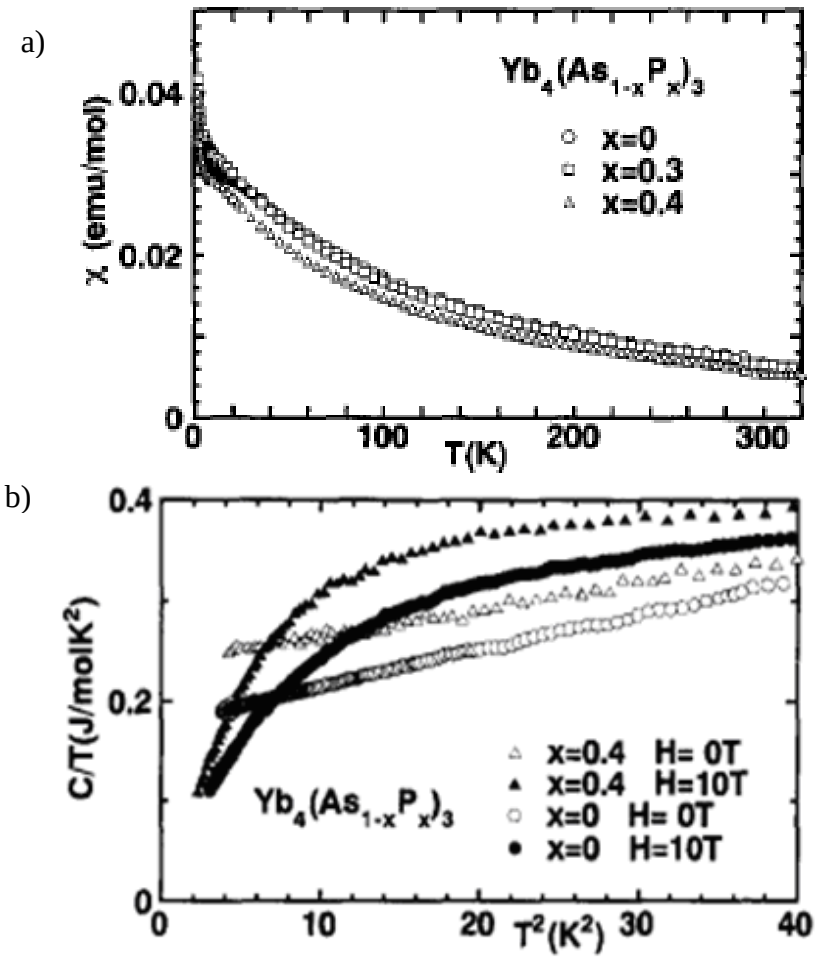


Figure 13. Dépendance en température a) de la susceptibilité magnétique et b) de la chaleur spécifique $C/T=f(T^2)$ des composés $Yb_4(As_{1-x}P_x)_3$ x = 0 - 0,3 - 0,4 [57]

Par substitution de l'arsenic par du phosphore, la concentration en porteur de charge diminue jusqu'à 4 ordre de magnitude pour x = 0,3. Mais cette réduction n'a aucune

influence sur le comportement de fermion lourd initialement observé pour Yb_4As_3 [71]. En augmentant la quantité de phosphore, la résistivité électrique augmente de façon importante (Figure 12 et Figure 13) et nous montrent que pour x = 0,3 - 0,4, le système devient semi-conducteur. Cette transition a également été prévue par les calculs LSDA+U pour x = 0,5 [4, 58].

La chaleur spécifique et la susceptibilité magnétique restent quasiment les mêmes [57, 72]. La transition de phase a été observée au moins jusqu' à x = 0,4 (et est présumée jusqu'à x = 1) et T_{CO} n'est quasiment pas affectée.

III.2.b. $Yb_4(As_{1-x}Sb_x)_3$

La substitution de l'arsenic par de l'antimoine ne modifie quasiment pas les valeurs de susceptibilité. On observe cependant une légère augmentation à haute température et une légère diminution à basse température. Il en est de même pour le coefficient γ de la chaleur spécifique qui ne varie que très peu de 205mJ/mol.K² pour Yb_4As_3 à 220mJ/mol.K² pour x = 0,64 et présente un maximum de 300mJ/mol.K² pour x = 0,29 (
Tableau 2).

Tableau 2. Quelques propriétés de composés substitués : Température de mise en ordre des charge(Tco), paramètre de maille(a), nombre de porteur par unité formulaire(n), et coefficient de la chaleur spécifique (γ)

Composition	T_{CO}(K)	a(Å)	n(f.u)-1	γ(mJ/mol.K²)	réf.
$(Yb_{0,85}Lu_{0,15})_4As_3$	-	8,786		100	[73]
$Yb_4(As_{0,95}P_{0,05})_3$	285	8,780			[74]
$Yb_4(As_{0,7}P_{0,3})_3$	290	8,720			[57]
$Yb_4(As_{0,6}P_{0,4})_3$	295	8,700	0	250	[57]
$Yb_4(As_{0,94}Sb_{0,06})_3$	260	8,823			[74]
$Yb_4(As_{0,88}Sb_{0,12})_3$	231	8,851	0,004	220	[59]
$Yb_4(As_{0,76}Sb_{0,24})_3$	110	8,916		200	[74]
$Yb_4(As_{0,71}Sb_{0,29})_3$	-	8,944	0,036	300	[25]
$Yb_4(As_{0,36}Sb_{0,64})_3$	-	9,128		220	[73]

Par contre, la température Tco observée sur les différentes mesures de coefficient de Hall, de résistivité et de susceptibilité magnétique diminue et la phase ordonnée disparaît totalement pour x ~ 0,29 (Figure 14 et Figure 15) [25]. Le coefficient de Hall

reste positif et indique une augmentation de la concentration en porteur de charge ce qui est cohérent avec la diminution de la résistivité observée Figure 15. Le système devient plus métallique [59].

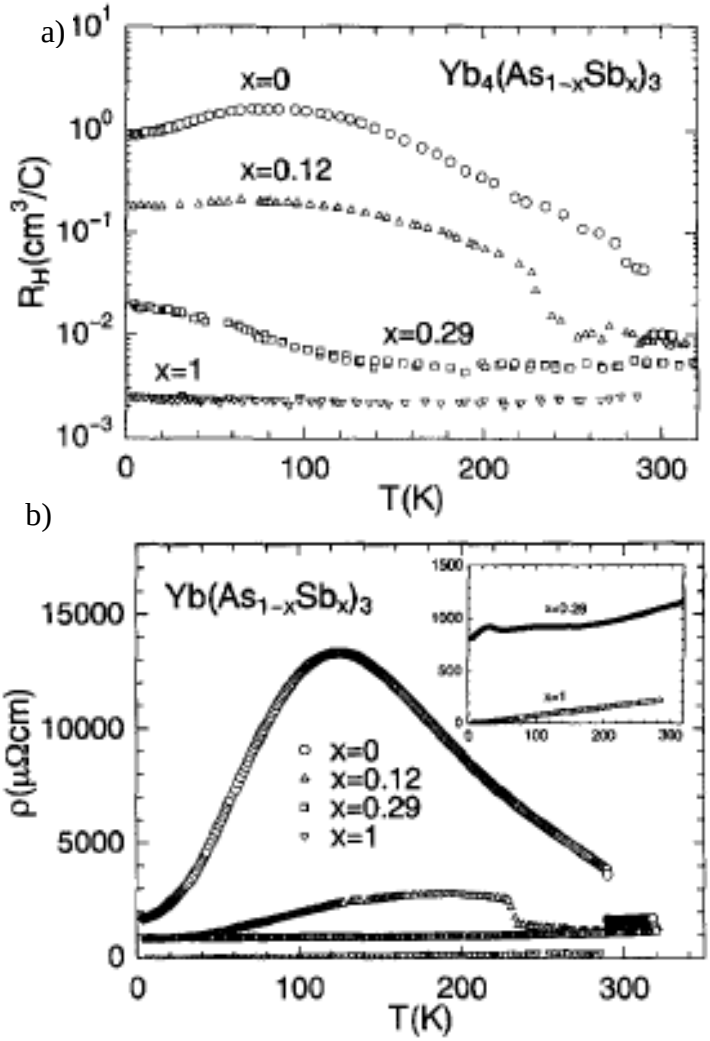


Figure 14. Dépendance en température a) du coefficient de Hall b) de la résistivité, des composés $Yb_4(As_{1-x}Sb_x)_3$ x = 0 - 0,12 – 0,29 – 1 [25]

Il semblerait que pour ces composés, les trous créés par la substitution de l'arsenic par de l'antimoine compensent le changement de valence de l'Yb^{3+} en Yb^{2+} [65]. Il a été conclu que cette substitution à un effet similaire à celui de la pression, car les valeurs de résistivité électrique sont semblables à celle observées pour Yb_4As_3 sous 5GPa (Figure 10 et Figure 15.a).

Le composé le plus fortement dopé à l'antimoine (x = 0,64) dans lequel la mise en ordre des charges est totalement détruite montre encore un comportement similaire à celui de Yb_4As_3 : des valeurs importantes et une évolution comparable de C/T en

fonction de la température et du champ magnétique appliqué ont été observées sur les mesures de chaleur spécifique à basse température. Cet effet a été attribué au caractère localisé des électrons 4f dans ces deux matériaux alors que comme nous le verrons plus loin, ce niveau est fortement hybridé avec la bande de valence dans Yb_4Sb_3 [75]. D'autres mesures de chaleur spécifique sous champs magnétiques ($B \leq 10T$) ont révélé un gel du verre de spin aux alentours de 0,1K. Il semblerait que ce phénomène soit lié à la compétition entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques entre les ions Yb^{3+} localisés distribués au hasard [76].

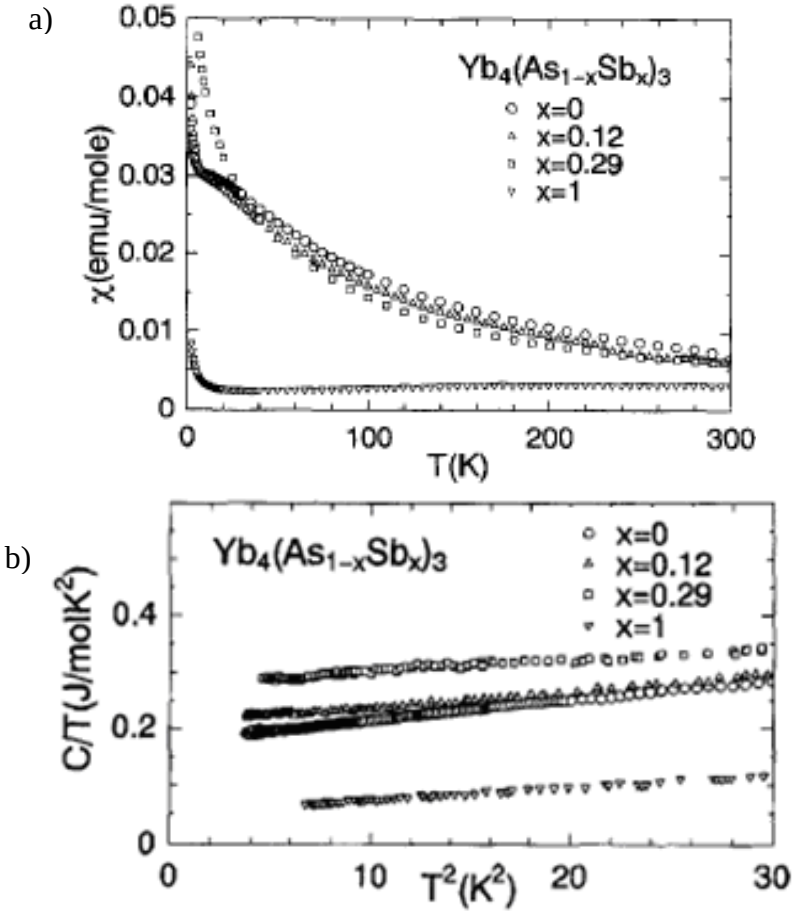


Figure 15. Dépendance en température a) de la susceptibilité magnétique et b) de la chaleur spécifique $C/T=f(T^2)$ des composés $Yb_4(As_{1-x}Sb_x)_3$ x = 0 - 0,12 – 0,29 – 1 [25]

III.2.c. $Yb_4(As_{1-x}Se_x)_3$

Les composés substitués $Yb_4(As_{1-x}Se_x)_3$ avec x = 0 - 0,1 - 0,2 - 0,5 ont été étudiés par Shirakawa et al. [77]. Tout comme les composés où l'arsenic a été substitué par de l'antimoine, on observe ici aussi la diminution de la température de mise en ordre

des charges (T_{CO}) sur les mesures de résistivité électrique, de coefficient de Hall et de magnétisme lorsque la quantité de sélénium augmente (Figure 16).

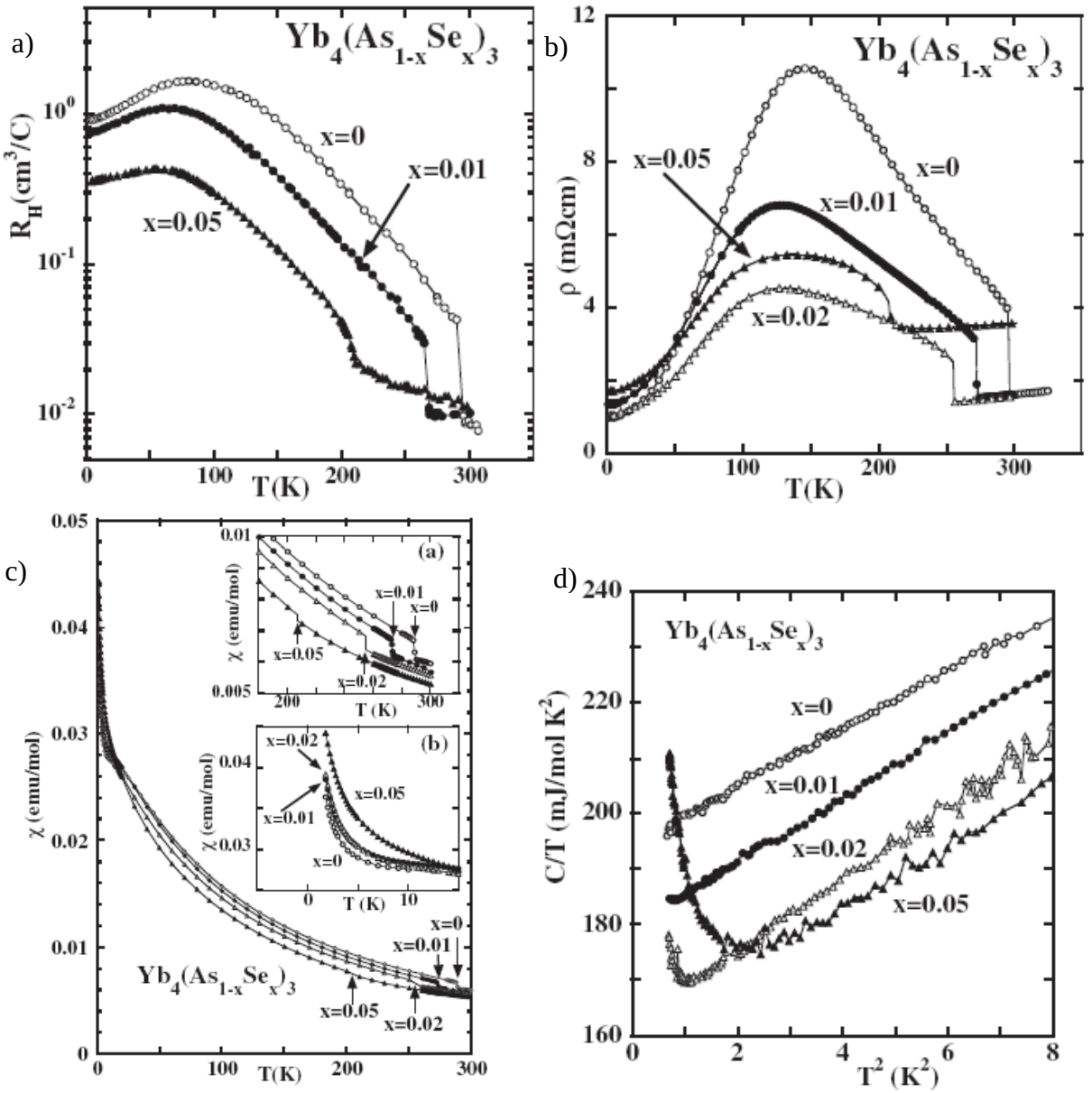


Figure 16. Dépendance en température a) du coefficient de Hall, b) de la résistivité électrique, c) de la susceptibilité magnétique et d) de la chaleur spécifique C/T=f(T²) des composés $Yb_4(As_{1-x}Se_x)_3$ x = 0 – 0,01 – 0,02 – 0,05 [77]

Une différence est néanmoins observée sur les mesures de résistivités pour la composition x = 0,05 pour laquelle les valeurs sont plus importantes et semblent être attribuées à une quantité importante de substituant qui pourrait augmenter la diffusion. La susceptibilité magnétique n'est pas trop affectée par le dopage et l'on observe une légère augmentation pour T<10K et une légère diminution pour T>10K.

Ces études indiquent également que lorsque la concentration en Se augmente, le paramètre de maille augmente alors que le rayon ionique de l'ion Se^{2-} est plus faible que celui de l'ion As^{3-}. La chaleur spécifique diminue également avec le taux de sélénium tout en conservant une dépendance en T^2. A plus basse température on observe une augmentation des valeurs qui s'accentue avec la concentration en sélénium.

Le coefficient de Hall est également affecté par la substitution. A T<Tco il diminue tout en restant positif, la conduction reste donc dominée par les trous, et indique une augmentation de leur nombre, et à T>Tco, la magnitude augmente légèrement avec la concentration en Se.

Les mesures de fréquence SdH réalisées sur $Yb_4(As_{0,99}Se_{0,01})_3$ et comparées à celles de Yb_4As_3 suggèrent un nombre similaire de porteurs.

Tous ces résultats indiquent que la substitution de l'arsenic par le sélénium implique une augmentation de la quantité d'ions Yb^{2+} par dopage électronique du niveau 4f. Ceci est en accord avec l'augmentation du paramètre de maille avec la quantité de Se, car le rayon ionique de l'ion Yb^{2+} est plus important que celui de l'ion Yb^{3+}. Cependant l'augmentation du nombre de trou avec le taux de sélénium suggéré par les mesures d'effet Hall semble en contradiction avec ces mesures mais peuvent être expliquées par le fait que l'augmentation du nombre de trous est d'un ordre de grandeur plus petit que le nombre d'électrons apporté par le dopage.

III.2.d. $(Yb_{1-x}Lu_x)_4As_3$

Quelques études ont été réalisées sur les effets de la substitution de l'ytterbium par du lutétium. La plupart d'entre elles ont pour but de diluer la chaîne magnétique S = 1/2 par l'introduction de défauts non magnétiques toujours de manière à mieux comprendre Yb_4As_3. Le composé $(Yb_{0,87}Lu_{0,13})_4As_3$, tout comme $Yb_4(As_{0,36}Sb_{0,29})_3$ ne présente plus de mise en ordre des charges à basse température [76]. La dépendance de C/T en fonction de la température est toujours très similaire à celle d'Yb_4As_3. La présence d'un pic à 0,4K et sa très faible capacité thermique à 0,5K sous 10T suggère tout de même la formation de chaines courtes d'Yb^{3+} pouvant contribuer aux valeurs de C/T de la chaleur spécifique. Les expériences laissent supposer un gel du verre de spin autour de 0,4K pouvant provenir tout comme pour $Yb_4(As_{0,36}Sb_{0,64})_3$ de la compétition entre les interactions ferromagnétiques et

antiferromagnétiques entre les ions Yb^{3+}. Les calculs de structure de bande réalisés sur le composé rhomboédrique hypothétique Yb_3LuAs_3, où l'ion Lu^{3+} non magnétique est supposé remplacer tous les ions Yb^{3+}, montrent que ce composé devrait être semimétallique avec une conduction assurée par les trous des bandes 4p de l'arsenic et les électrons 5d du lutétium, ce qui semble en accord avec le comportement semimétallique de la phase ordonnée Yb_4As_3 [78].

III.2.e. Conclusions

Pour Yb_4As_3 et les différentes substitutions réalisées, il apparaît que la transition Tco, lorsqu'elle existe, peut être facilement identifiée dans les propriétés telles que la résistivité, la susceptibilité magnétique et le coefficient de Hall. Les propriétés de transport varient de façon importante en fonction du type de substitution réalisée. Ainsi les composés substitués par de l'antimoine et du lutétium montrent un caractère métallique, Yb_4As_3 est semimétallique et le phosphore le rend semiconducteur. A contrario le comportement de la susceptibilité magnétique et de la chaleur spécifique est quasi insensible à ces substitutions. Pour ces matériaux, le comportement magnétique est donc indépendant des propriétés de transport.

III.3. Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3

Ces deux composés seront traités conjointement car ils ont souvent été étudiés en parallèle du fait de la similarité de leurs propriétés [46, 55]. Dans la plupart des cas, l'étude avait cette fois encore pour objectif de mieux comprendre la phase haute température de Yb_4As_3. Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3 ne présentent aucune anomalie dans les mesures de propriétés pouvant prouver l'existence d'une phase ordonnée à basse température. D'ailleurs comme nous l'avons précédemment souligné, cette transition disparaît pour le composé $Yb_4(As_{0,71}Sb_{0,29})_3$. La susceptibilité magnétique de Yb_4Sb_3 montre une dépendance en température avec un maximum à 240K et la valeur relativement importante de son coefficient de chaleur spécifique γ laissent penser qu'il s'agit d'un composé à fluctuation de valence (Figure 18.a et b) [25, 46 - 55]. Celle de Yb_4Bi_3 est considérée comme quasi constante en fonction de la température et de magnitude relativement faible. Un fit à très basse températures donne une concentration en Yb^{3+} de l'ordre de 0,0008/mol ce qui explique pourquoi l'Yb est souvent considéré comme divalent dans ce composé. Comme nous l'avons déjà

précisé, les résultats obtenus montrent qu'avec la masse du pnictogène, la position relative du niveau 4f diminue vers le bas et la valence de l'Yb se rapproche de 2 [55 - 59].

Tableau 3. Propriétés des composés Yb_4X_3 (X=P, As, Sb, Bi) évaluées par différentes expériences. Les résultats sont donnés à 300K

	Yb_4P_3	Yb_4As_3	Yb_4Sb_3	Yb_4Bi_3
Température et type de fusion (°C)		fusion congruente <2500	fusion congruente[43] 1587	fusion congruente 1500
Constante de réseau (Å)	8,564[73]	8,788[79] 8,784[80] *R*3*c* 8,791[80] *I*-4$_3$*d*	9,322[55,79] 9,30[44] 9,32[27]	9,573[27,55,79] 9,52[44]
Susceptibilité magnétique (emu/mol) .10^{-3}		5,50[55] T<Tco fluctuation de valence T>Tco Ordre des charges	3,56[27] 3,3[55] paramagnétique fluctuation de valence [71]	0,216[27] 0,3[55] paramagnétique fluctuation de valence [71]
χm (0K) (emu/mol).10^{-3}		0,28 [81] 0,25[82] 30[55]	0,28[81] 0,27[82] 3,8[55]	0,1[81] 0,09[82] 2,2[55]
T_{CO} (K)	330	295	-	-
Résistivité électrique ρ (mΩ.cm)		(semi)métallique linaire avec T pour T>T_{CO} 1,6 Maximum 10 ~ 150K [55]	(semi)métallique linéaire avec T ~0,21[55]	Métallique linéaire avec T ~0,25[55]
Coefficient de Hall Rh(cm^3/C)		Positif pic~ 80K puis diminue lorsque T augmente Rh~ 0,01	Positif Quasi constant avec la température Rh~ 2,5	Positif Diminue lorsque T augmente Rh~ 2,7
Concentration en porteur de charge nh (cm^{-3})		nh~ 1,0.10^{21} 7,10^{18} (4,2K[55]) 0,001/u.f (ou Yb^{3+}) (4,2K[55]) 0,12/Yb^{3+}	nh~ 2,8.10^{21} soit 0,4 trous/mol 0,567/u.f (4,2K[55])	nh~ 2,3.10^{21} 0,395/u.f (4,2K[55])
nf de v=2+nf (nombre de trous dans le niveau 4f)		0,37[81]	0,39[81]	0,13[81]
Coefficient γ de la chaleur spécifique (mJ/mol.K²)	250[73]	205[55]	40[25]	10[59]
Valence moyenne de l'Yb (Yb^{3+} :Yb^{2+})		2,25[79-80,83] 2,32[82]	2,33 (1 :2)[27,44,46] 2,1≤2,25[79] <2,37[71] 2,1[45] 2,5[52] 2,34[82]	2,25(1 :3)[44] <2,25[79] <2,36[71] <2,0[a,46,84] 2,10[82]
Coefficient de Seebeck (α) μV/K			-23[27]	-16 [27,84] changement de signe à basse température

Dans les deux cas la susceptibilité magnétique augmente à très basse température comme pour Yb_4As_3 et la fluctuation de valence a été confirmée par spectroscopie de photoémission ultraviolet (UPS) pour les deux binaires [85].

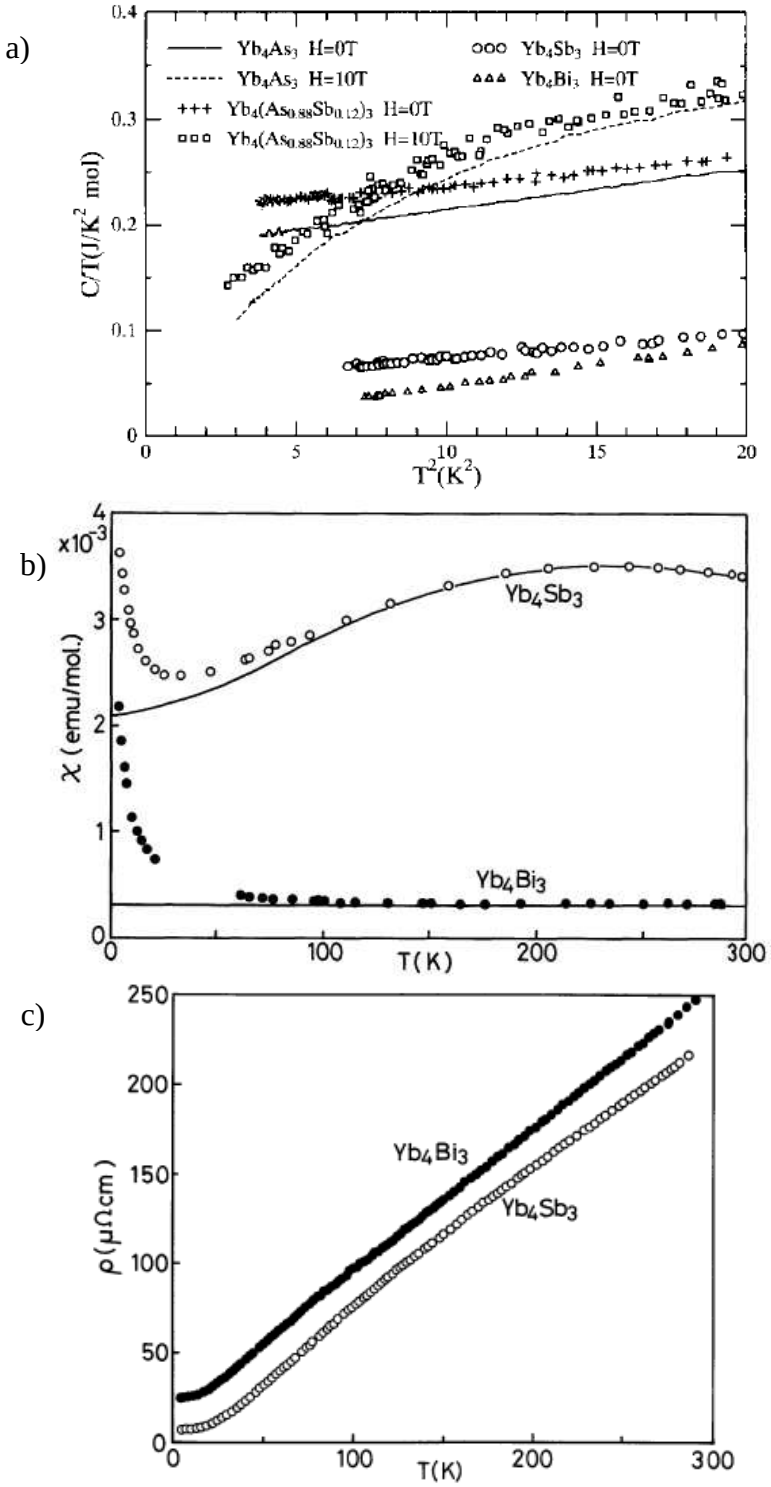


Figure 17. Dépendance en température a) de la chaleur spécifique C/T en fonction de T² b) de la susceptibilité magnétique et c) de la résistivité électrique de Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3 [55, 59, 69]

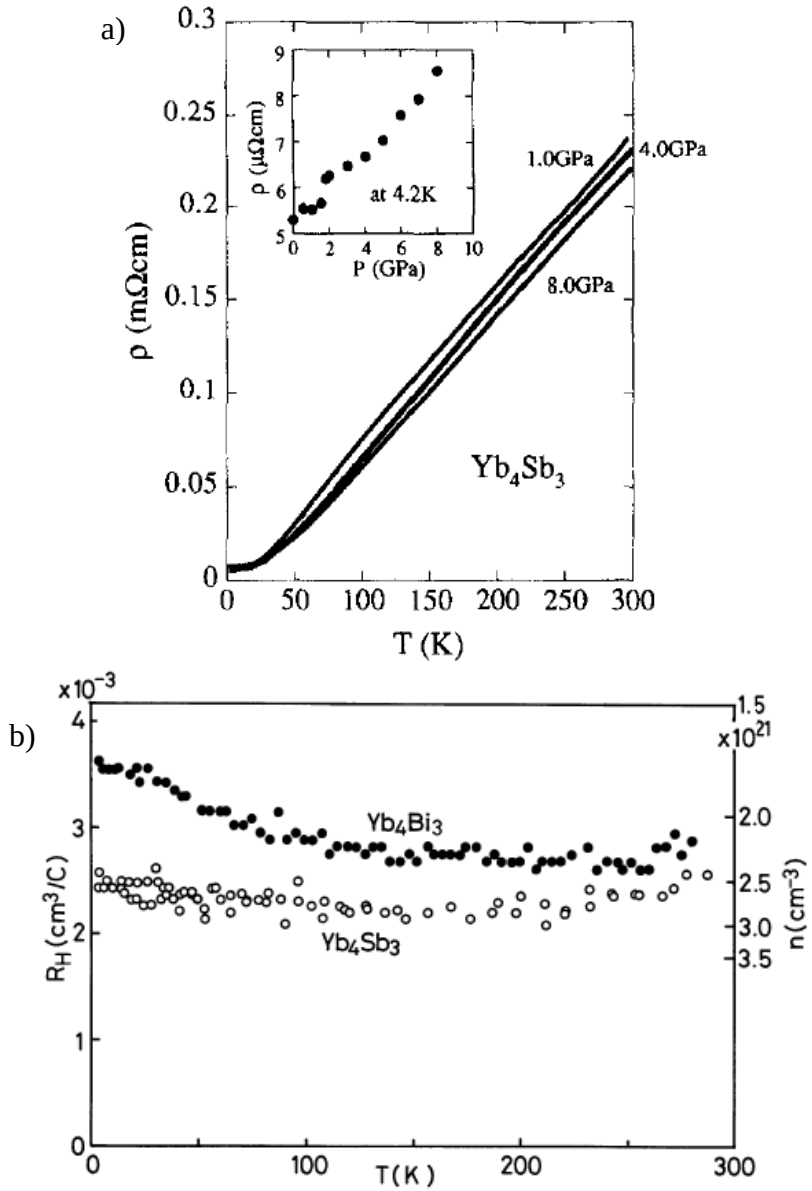


Figure 18. Dépendance en température a) et dépendance en pression de la résistivité b) du coefficient de Hall, Yb_4Sb_3 [55, 59, 69]

La valence moyenne de l'ytterbium dans ces composés semble cependant difficile à déterminer avec précision et dépend de la méthode de mesure utilisée pour leur calcul. En effet comme nous pouvons le constater avec les différentes valeurs répertoriées dans le Tableau 3, les résultats obtenus sont assez éparses notamment pour Yb_4Sb_3 où elle oscille entre 2,1 et 2,5.

Leurs résistivités (Figure 17.c) sont typiques des métaux et augmentent donc linéairement avec la température avec des valeurs légèrement plus faibles pour Yb_4Sb_3. Tous deux présentent des résistivités bien inférieures à celles de Yb_4As_3. A

très basse température on peut observer une dépendance en T^3 qui a été interprétée comme l'effet de la bande *d* de l'ytterbium.

Il a été montré que la variation de la pression n'a quasiment aucune influence sur la résistivité de Yb_4Sb_3. Seule une légère augmentation en fonction de la pression à T = 4,2K a été observée (Figure 18.a). Cette augmentation semble être attribuée à l'augmentation de la quantité d'ions Yb^{3+} comme dans le cas de Yb_4As_3 [69]. Les valeurs relativement importantes des résistivités observées sont dues au faible nombre de porteurs comme le montre la mesure du coefficient de Hall en fonction de la température (Figure 18.b). Le signe positif du coefficient montre que la conduction reste cette fois encore dominée par les trous. Ces valeurs sont quasiment indépendantes de la température pour Yb_4Sb_3 avec n = $2,8.10^{21}cm^{-3}$ et diminuent légèrement avec la température pour Yb_4Bi_3.

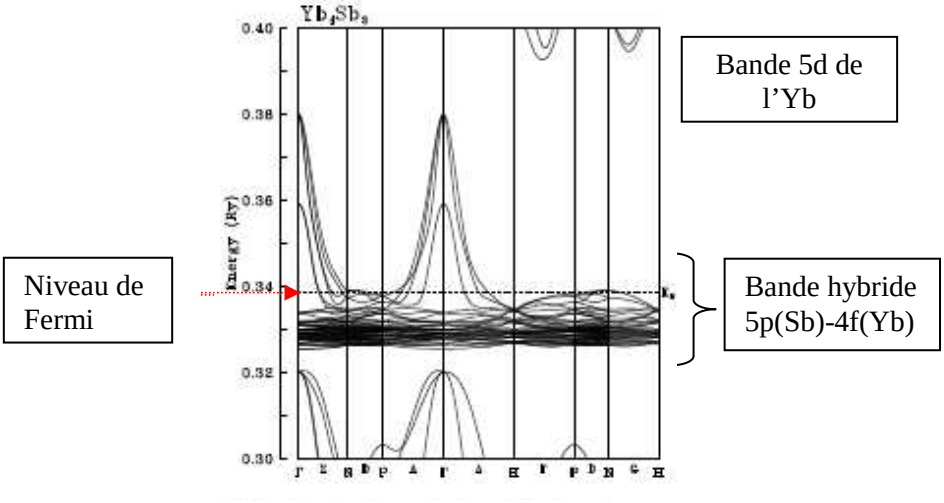


Figure 19 : Structure de bande d'Yb_4Sb_3 calculée par la méthode FLAPW-LDA [86]

Antonov et al. [4] ont étudié la structure électronique le long de la série Yb_4X_3 (X = P, As, Sb et Bi) avec une méthode LSDA+U en considérant que tous ces binaires cristallisaient dans la symétrie basse température de Yb_4As_3 c'est à dire R3c. Ce cas hypothétique n'étant jamais réalisé pour Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3, nous avons décidé de ne pas discuter les résultats obtenus.

Par contre les calculs de structure de bande associés à des mesures de de Haas van Alphen sur la structure cubique de Yb_4Sb_3 ont été réalisés par Shirakawa et al. [86] en utilisant une méthode FLAPW–LDA avec a = 9,321Å et u = 0,069 et sont représentés Figure 19. Les résultats obtenus montrent que les bandes constituées du caractère 5d de l'ytterbium sont localisées vers les niveaux de hautes énergies

loin du niveau de Fermi E_F. La présence d'une bande hybridée qui se compose principalement du caractère 5p de l'antimoine et 4f de l'ytterbium proche du niveau de Fermi est confirmée par des masses effectives cyclotroniques importantes. Le calcul de structure de bande suggère également que Yb_4Sb_3 contient 2 trous par maille primitive et que les électrons des niveaux 4f semblent avoir un caractère itinérant à la différence du composé haute température Yb_4As_3 où ils ont un caractère localisé.

Ces résultats confirment ceux obtenus par UPS qui indiquent clairement que pour ces deux systèmes, E_F se trouve dans la bande de valence principalement composé du caractère p du pnictogène induisant un comportement de fluctuation de valence dans lequel le niveau 4f et la bande de valence se recouvrent. Pour Yb_4Bi_3, le niveau 4f semble se positionner au milieu de la bande de valence, en dessous du niveau de Fermi. Les propriétés de transport sont alors dominées par les trous créés au sommet de la bande de valence au dessus de E_F. Dans Yb_4Sb_3 la position relative du niveau 4f est déplacée vers le haut proche de E_F [85]. Le gap entre les bandes p du pnictogène et d de l'ytterbium réduit avec la taille du pnictogène. Il est calculé à 0,31eV dans Yb_4As_3 et il a été suggéré dans beaucoup d'expériences que ce gap est absent pour Yb_4Bi_3 et Yb_4Sb_3 [46, 79, 82].

III.4. Les systèmes binaires Yb-X (X = P, As, Sb et Bi)

Afin de mieux connaitre un système binaire il est toujours important d'avoir une vue d'ensemble des différentes phases qui peuvent coexister. Pour cela l'étude des diagrammes d'équilibre de phase thermodynamique est indispensable.

Nous avons représenté Figure 20 les différents diagrammes d'équilibre de phase des pnictogénures d'ytterbium que nous venons d'étudier excepté celui du système Yb-P qui ne semble pas avoir été déterminé. Ceci probablement lié aux problèmes de stabilité des composés du phosphore comme nous l'avons évoqué précédemment pour Yb_4P_3. Nous pouvons noter cependant qu'en plus du composé 4-3, il existe également YbP de type NaCl [87] et YbP_5 qui présente deux formes allotropiques α et β l'une étant de type NdP_5 $P2_1/m$ et l'autre YbP_5 $P2_1$ [88].

Le système binaire Yb-As [89] n'est pas non plus disponible dans son intégralité et ne présente que 3 composés définis. D'un point de vue général on peut voir que les 3 systèmes binaires Yb-As/Sb/Bi, ont en commun les stœchiométries Yb_5X_3 et

Yb_4X_3. Les bismuthures et antimoniures montrent des similarités plus importantes avec les composés : $Yb_{11}X_{10}$, Yb_5X_2 $Yb_{16}X_{11}$ et YbX_2.

Nous noterons également que les diagrammes de phases représentés Figure 20, ne contiennent pas les binaires $Yb_{16}X_{11}$ qui ont été découvert plus récemment [90] et qui sont représentés sur les diagrammes Yb-Sb et Yb-Bi par une croix.

Le diagramme de phase de phase Yb-Sb a été décrit par Bodnar et Steinfink [91]. Yb_5Sb_4 et Yb_5Sb_2 qui y figurait initialement ont été retirés car il s'agit de formes polymorphiques basse température de $Yb_{11}Sb_{10}$ [92] et Yb_5Sb_3 respectivement [93].

Dans le système Yb-Bi, le composé "YbBi" de type NaCl n'existe pas. On note que comme pour le système Yb-Sb, le binaire Yb_5Bi_4 a été remplacé par $Yb_{11}Bi_{10}$. Par contre, le binaire Yb_5Bi_2 est toujours présent.

Les binaires qui nous intéressent présentent tous des fusions congruentes à haute température (la plus haute parmi les binaires du diagramme) allant de 2500℃ pour le composé de l'As à environ 1500℃ pour les compos é du Bi et de l'Sb.

Tableau 4 : Caractéristiques cristallographiques des phases intermédiaires des systèmes binaires Yb - X (X = As, Sb, Bi)

As	Sb	Bi	Groupe d'espace	Structure type
	α Yb_5Sb_3	Yb_5Bi_3	Pnma	Yb_5Sb_3
Yb_5As_3	β Yb_5Sb_3		$P6_3/mcm$	Mn_5Si_3
Yb_4X_3			I-43d	Gd_4Bi_3
	β $Yb_{11}Sb_{10}$	α $Yb_{11}Bi_{10}$	Pnma	
	α $Yb_{11}Sb_{10}$	β $Yb_{11}Bi_{10}$	I4/mmm	$Ho_{11}Ge_{10}$
		Yb_5Bi_2	$Pna2_1$	
	$Yb_{16}X_{11}$		$P-42_1m$	$Ca_{16}Sb_{11}$
YbX			Fm-3m	NaCl
	YbX_2		Cmcm	ZrSi2

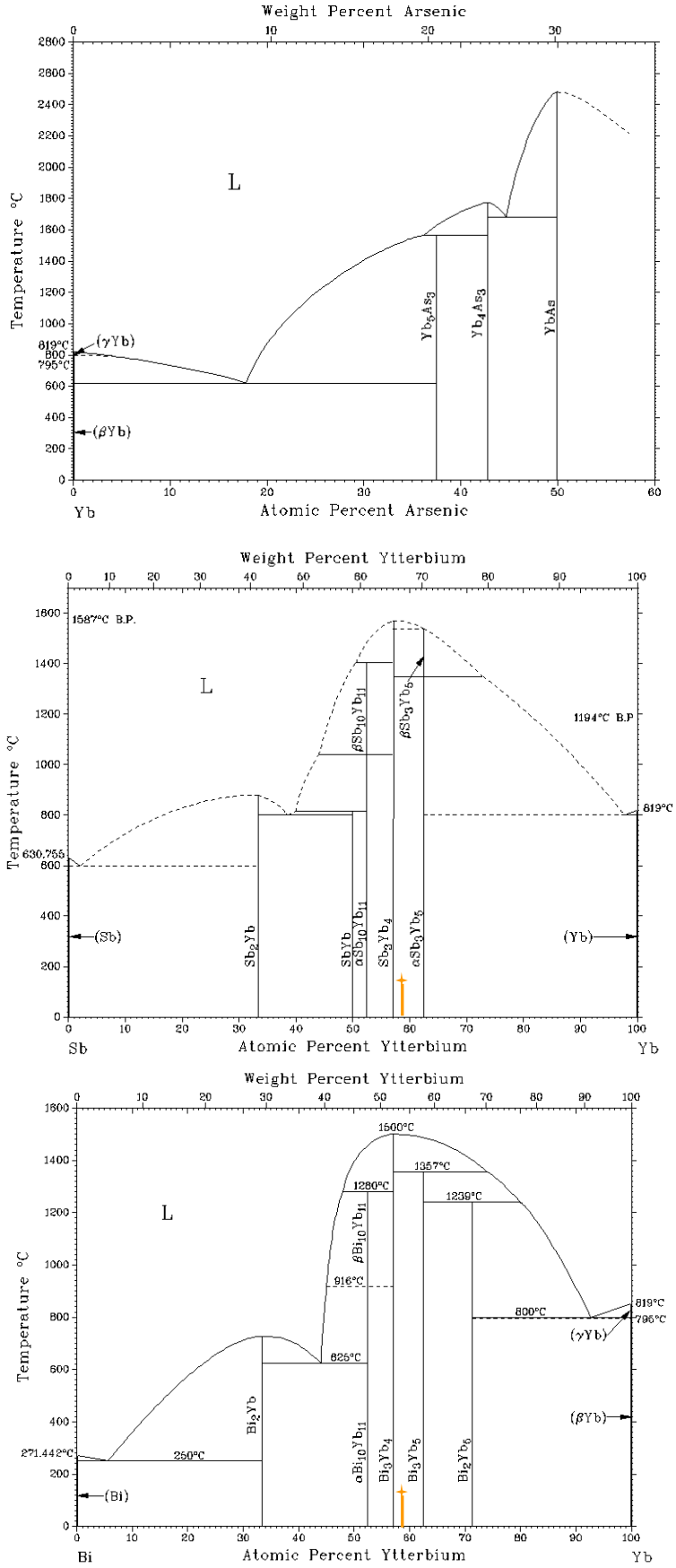


Figure 20 : Diagramme d'équilibre de phase binaire Yb-As, Yb-Sb et Yb-Bi [94]

IV. Conclusions

Au terme de cette étude, il apparait que les pnictogénures d'ytterbium de type anti-Th_3P_4 présentent une structure complexe et flexible idéale à l'obtention de faible conductivité thermique. Comme nous l'avons vu pour le cas de Yb_4As_3, des substitutions sont possibles et peuvent nous permettre de modifier les propriétés électriques à basse température.

Parmi ces 4 composés, Yb_4P_3 semble être un composé trop instable pour réaliser notre étude. Les valeurs de résistivité élevées de Yb_4As_3 (jusqu'à 5mΩ.cm à 600K) ainsi que la toxicité de l'arsenic nous ont poussées à nous orienter de préférence vers les composés Yb_4Bi_3 et Yb_4Sb_3. En effet, ceux-ci présentent de faibles résistivités électriques et des structures de bande les plus propices à l'obtention de bonnes propriétés thermoélectriques.

V. Références

[1] K. Meisel: Z. Anorg. Allg. Chem. **240** (1939) 300.

[2] D. Hohnke et E. Parthé : Acta Cryst. **21** (1966) 435.

[3] M. O'Keeffe et S. Anderson: Acta Cryst. A **33** (1977) 914.

[4] V. N. Antonov, A. N. Yaresko, A. Ya. Perlov, P. Thalmeier, P. Fulde, P. M. Oppeneer et H. Eschrig: Phys. Rev. B **58** (1998) 9752.

[5] B.J. Beaudry, K.A. Gschneider Jr.: CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, edited by D.M. Rowe, Boca Raton (1995) 339.

[6] L.R. Danielson, M.N. Alexander, C. Vining, R.A. Lockwood et C. Wood: "7th International Conference on Thermoelectrics", edited by K.R. Rao, Arlington (Texas) (1988) 71.

[7] A. May, J. Snyder et J.-P. Fleurial: "Space Technology and Applications International Forum" edited by M. S. El-Genk (2008) 672.

Et A. May, J.-P Fleurial et J. Snyder : Phys. Rev. B **78** (2008) 125205.

[8] F.M. Ryan, I.N. Greenberg, F.L. Carter et R.C. Miller : J. Appl. Phys. **33** (1962) 864.

[9] S.M. Taher et J.B. Gruber: Mater. Res. Bull. **16** (1981) 1407.

[10] T. Takeshita, K.A. Gschneider Jr. et B.J. Beaudry: J. Appl. Phys. **57** (1985) 4633.

[11] C. Wood, A. Lockwood, J. Parker, A. Zoltan, D. Zoltan, L.R. Danielson et V. Raag: J. Appl. Phys. **58** (1985) 1542.

[12] C. Wood: Rep. Prog. Phys. **51** (1988) 459.

[13] M. Ohta, H. Yuan, S. Hirai, Y. Yajima, T. Nishimura et K. Shimakage: J. Alloys Comp. **451** (2008) 627.

[14] M. Cutler, J. F. Leavy et R. L. Fitzpatrick: Phys. Rev. A **133** (1964) 1143.

[15] M. Cutler et J. F. Leavy: Phys. Rev. A **133** (1964) 1153.

[16] M. Cutler, R. L. Fitzpatrick et J. F. Leavy: J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 319.

[17] V. P. Zhuze, V. M. Sergeeva, et O. A. Golikova: Sov. Phys. Solid State **11** (1970) 2071.

[18] G. G. Gadzhiez, S. M. Ismailov, K. K. Abdullaev, M. M. Khamidov et Z. M. Omarov: High Temp. **39** (2001) 407.

[19] B. S. Swinnea, H. Steinfink et L.R. Danielson: J. Appl. Cryst. **20** (1987) 102.

[20] K.A. Jr Gschneidner, J.F. Nakahara, B.J. Beaudry et T. Takeshita: Mater. Res. Symp. Proc. **97** (1987) 359.

[21] F. Holtzberg et S. Methfessel : J. Appl. Phys. **37** (1966) 1433.

[22] K. Baba, H. Ishii, I. Yamaguchi,O. Nakamura et T. Takeda : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **151** (1989) 289.

[23] A.V. Morozkin, R. Nirmala et A.K. Nigam : J. Alloys Comp. **450** (2008) 131.

[24] J.A. Alonso, J.X Boucherle, J. Rossat-Mignod et J. Schweitzer : J. Magn. Magn. Mater. **103** (1992) 179.

[25] H. Aoki, A. Ochiai, T. Suzuki, R. Helfrich et F. Steglich: Physica B **230-232** (1997) 698.

[26] G. Borzone, R. Ferro, N. Parodi et A. Saccone : Gazz. Chim. Ital. **125** (1995) 263.

[27] E. Bucher, A.S Cooper, D. Jaccard et J. Sierro: “Valence Instabilities and Related Narrow Band Gap Phenomena” ed. P.D. Park (Plenum Press, New York), (1977) 529.

[28] C.E. Price et I.H. Warren: J. Electrochem. Soc. **112** (1965) 510.

[29] P. J. Markowski, Z. Henkie et A. Wojakowski: Solid State Commun. **32** (1979) 1119.

[30] V. Vijayakumar, S. N. Vaidya, E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta et R. Vijayaraghavan: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 19 et errata J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1981) P2037A.

[31] V. Shubha et T. G. Ramesh : Solid State Commun. **63** (1987) 779.

[32] F. Hulliger et O. Vogt : Solid State Commun. **8** (1970) 771.

[33] S. Sportouch et M.G. Kanatzidis : J. Sol. State Chem. **162** (2001) 158.

[34] V.H. Tran, Z. Bukowski, J. Stępień-Damm, A.J. Zaleski, D. Badurski, R. Gorzelniak, Cz. Sułkowski et R. Troć : J. Phys.: Condens. Matter. **17** (2005), 3597.

[35] R. Skolozdra, M. Baran, A. Horyn, A. Szewczyk, Yu. Gorelenko, H. Szymczak et R. Szymczak : Acta Phys. Pol. A **102** (2002) 429.

[36] K. Fess, W. Kaefer, Ch. Turner, K. Friemelt, Ch. Kloc et E. Bucher : J. Appl. Phys. **83** (1998) 2568.

[37] R.V. Skolozdra, P.S. Salamakha, A.L. Ganzjuk et O.I. Bodak : Inorg. Mater (Transl of Neorg. Mater.) **29** (1993) 26.

[38] C. D. W. Jones, K. A. Regan et F. J. DiSalvo: Phys. Rev. B **60** (1999) 5282.

[39] D. Young, K. Mastronardi, P. Khalifah, C.-C. Wang, R.J. Cava et A.P. Ramirez: Appl. Phys Lett. **74** (1999) 3999.

[40] C. D. W. Jones, K. A. Regan et F. J. DiSalvo : Phys. Rev. B **58** (1999) 16061.

[41] K. Katoh et M. Kasaya : Physica B **186-188** (1993) 428.

[42] M. Kasaya, K. Katoh et K. Takegahara : Solid State Commun. **78** (1991) 797.

[43] G. Aeppli et Z. Fisk : Comments Condens. Matter Phys. **16** (1992) 155

[44] R.J. Gambino: J. Less-Common Met. **12** (1967) 344

[45] T. K. Hatwar, R. M. Nayak, B. D. Padalia, M. N. Ghatikar, E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta et R. Vijayaraghavan: Solid State Commun. **34** (1980) 617.

[46] A. Ochiai, S. Nakai, A. Oyamada, T. Suzuki et T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **47- 48** (1985) 570.

[47] A. Ochiai, T. Suzuki et T. Kasuya : J. Magn. Magn. Mater. **52** (1985) 13.

[48] K. Neumaier, K. Andres et H.R. Ott : Physica B & C **108** (1981) 1343.

[49] A. Jayaraman, R.G. Maines et E. Bucher : Solid State Commun. **27** (1978) 709.

[50] H. Aoki, A. Ochiai, T. Suzuki : Physica B **259-261** (1999) 349.

[51] V. N. Antonov, B.N. Harmon et A. N. Yaresko : Phys. Rev. B **72** (2005) 085119-1.

[52] Gschneider K.A. Jr.: J. Less-Common Met. **17** (1969) 13.

[53] J.Q. Li, X.W. Feng, J.L. Liang, Y.X. Jian, F.S. Liu: J. Alloys Comp. **439** (2007) 143–145.

[54] http://www.udel.edu/chem/white/HHMI3/Summer07/ChemAbst07.html (08/12/2009)

[55] A. Ochiai, T. Suzuki et T. Kasuya : J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 4129.

[56] H. Aoki, T. Suzuki et A. Ochiai : résultats non publiés.

[57] A. Ochiai, H. Aoki, T. Suzuki, R. Helfrich et F. Steglich: Physica B **230-232** (1997) 708.

[58] H. Eschrig, V.N. Antonov, A.N. Yaresko, A. Ya. Perlov, P. Thalmeier, P. Fulde et P.M. Oppeneer: Physica B **259-261** (1999) 267.

[59] A. Ochiai, E. Hotta, Y. Haga, T. Suzuki et O. Nakamura: J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 1249.

[60] B. Schmidt, H. Aoki, T. Cichorek, J. Custers, P. Gegenwart, M. Kohgi, M. Lang, C. Langhammer, A. Ochiai, S. Paschen, F. Steglich, T. Suzuki, P. Thalmeier, B. Wand et A. Yaresko: Physica B **300** (2001) 121.

[61] M. Kohgi, K. Iwasa, A. Ochiai, T. Suzuki, J.-M. Mignot, B. Gillon, A. Gukasov, J. Schweizer, K. Kakurai, M. Nishi, A. Dönni et T. Osakabe: Physica B **230-232** (1997) 638.

[62] P. Bonville, A. Ochiai, T. Suzuki et E. Vincent : J. Phys. I **4** (1994) 595.

[63] T. Goto, Y. Nemoto, S. Nakamura, A. Ochiai et T. Suzuki: Physica B **230-232** (1997) 702.

[64] M. Rams, K. Krolas, K. Tomala, A. Ochiai et T. Suzuki : Hyp. Interact. **97-98** (1996) 125.

[65] M. Kohgi, K. Iwasa, J.-M. Mignot, A. Ochiai et T. Suzuki : Phys. Rev. B **56** (1997) R11388.

[66] H. Aoki, A. Ochiai, M. Oshikawa et K. Uda: Physica B **281-282** (2000) 465.

[67] Y. Okunuki: M.Sc. Thesis, University of Tokyo, Japon (1993).

[68] N. Môri, Y. Okayama, Y. Okunuki, Y. Haga, T. Suzuki et A. Ochiai: Physica B **199-200** (1994) 548.

[69] N. Môri, H. Takahashi, Y. Sekine, A. Ochiai, Y. Haga, T. Suzuki, T. Kashiwakura, S. Nakai et M. Nomura: Physica B **230-232** (1997) 630.

[70] Y. Okunuki, N. Mori, A. Ochiai, Y. Haga et T. Suzuki : J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 533.

[71] A. Sanchez, S. Paschen, B. Wand, H. Aoki, A. Ochiai et F. Steglich: J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) e703.

[72] O. Nakamura, A. Oyamada, A. Ochiai, S. Kunii, T. Takeda, T. Suzuki et T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **76-77** (1988) 293.

[73] A. Ochiai, H. Aoki et T. Suzuki : JJAP Series **11** (1998) 117.

[74] H. Aoki: Ph.D Thesis, Tohoku University, Japon (2000).

[75] A. Ochiai, H. Aoki et T. Suzuki : Physica B **259-261** (1999) 277

[76] T. Cichorek, H. Aoki, P. Gegenwart, M. Lang, A. Ochiai et F. Steglich: Physica B **312-313** (2002) 370.

[77] M.Shirakawa, Hi.Aoki, Ha.Aoki et A Ochiai: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2893.

[78] H. Harima: Physica B **259-261** (1999) 273.

[79] A. Ochiai, K. Takeuchi, N. Niitsuma, T. Suzuki et T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **63-64** (1987) 618.

[80] S. Ono, J.G. Despault, L.D. Calvert et J.B. Taylor: J. Less-Common Met. **22** (1970) 51.

[81] E.J. Cho, J.-S. Chung,S.-J. Oh, S; Suga, M. Taniguchi, A. Kakizaki, A. Fujimori, H. Kato, T. Miyahara, T. Suzuki et T. Kasuya: Phys. Rev. B **47** (1993) 3933.

[82] S. Suga, S. Ogawa, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Kakizaki, T. Ishii, A. Fujimori, S.-J. Oh, H. Kato, T. Miyahara, A. Ochiai, T. Suzuki et T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 4534.

[83] F. Hulliger: Mater. Res. Bull. **14** (1979) 33

[84] V. Vijayakumar, S.N. Vaidya, E.V. Sampathkumaran, L.C. Gupta et R. Vijayaraghavan: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 19 + errata J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1981) 2037

[85] T. Mori, K. Soda, M. Yamamoto, H. Namatame, A. Ochiai, T. Suzuki, T. Kasuya et S. Suga: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 1465

[86] M. Shirakawa, M. Ona, H. Aoki, A. Ochiai et H. Harima: Acta Phys. Polon. B **34** (2003) 1157.

[87] D.X. Li, A. Oyamada, K. Hashi, Y. Haga, T. Matsumura, H. Shida, T. Suzuki, T. Kasuya, A. Dönni et F. Hulliger: J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 1169 .

[88] H. G. von Schnering, M. Wittmann et K. Peters: Z. Kristallogr., New Cryst. Struct. **213** (1998) 465.

[89] P.G. Rustamov, T.M. Il'yasov, A.I. Mamedov, et F.M. Sadygov: Zh. Neorg. Khim, **32** (1987) 158 (in Russian).

[90] E. A. Leon-Escamilla, W.-M. Hurng, E.S. Peterson et J.D. Corbett: Inorg. Chem. **36** (1997) 703.

[91] R.E. Bodnar et H. Steinfink : Inorg. Chem. **6** (1967) 327.

[92] H.L. Clark, H.D. Simpson et H. Steinfink : Inorg. Chem**. 9** (1970) 1962.

[93] G.D. Brunton et H. Steinfink : Inorg. Chem. **10** (1971) 2301.

[94] T.F. Maksudova, P.G. Rustamov et O.M. Aliev: J. Less-Common Met. **109** (1985) L19.

Chapitre III.

Méthodes Expérimentales

I. Synthèse et mise en forme 68

I.1. Synthèse haute température 69
I.2. Synthèse au four à arc 69
I.3. Densification par SPS (Spark Plasma Sintering) ou frittage flash 70

I.3.a. Principe 70
I.3.b. Cycles de frittage 71
I.3.c. Mesure de la masse volumique expérimentale 72

I.4. Echantillonnage : préparation des échantillons en vue des mesures ..... et des caractérisations 73

II. Caractérisation chimique et structurale 73

II.1. Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre 73
II.2. La méthode Rietveld 75
II.3. Observation par Microscopie à Balayage Electronique (MEB) et mesure de la composition chimique par spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS) 76

II.3.a. Principe 76
II.3.b. Préparation des échantillons en vue des observations 78

II.4. Susceptibilité magnétique 79

III. Mesure des propriétés de transport 80

III.1.a. Pouvoir thermoélectrique 80
III.1.b. Résistivité électrique 81
III.1.c. Conductivité thermique 84

IV. Références 86

Dans ce chapitre nous allons aborder l'ensemble des techniques utilisées pour la synthèse et la caractérisation des matériaux étudiés.

La première partie sera dédiée à la description des différentes méthodes de synthèses qui ont été utilisées dans le but d'obtenir des matériaux cristallins et monophasés. Ainsi la technique de synthèse haute température et de fusion à l'arc seront développées. Nous verrons ensuite comment la technique de frittage flash nous a permis de densifier rapidement les poudres obtenues.

La deuxième partie sera quant à elle consacrée aux techniques de caractérisation chimique. Ainsi la structure des matériaux et la présence ou non de phase secondaire sont déterminées par diffraction des rayons X sur poudre. La structure obtenue est affinée en utilisant la méthode Rietveld. Les compositions et la présence d'éventuelles phases secondaires sont vérifiées au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une analyse quantitative par microsonde électronique sur les pastilles de matériau densifiées et polies. Viendront s'ajouter également des mesures de susceptibilité magnétique qui pourront nous donner quelques informations sur la valence des terres rares présentes dans ces matériaux.

Enfin nous terminerons ce chapitre par la description des différents dispositifs nous ayant permis de mesurer les propriétés de transport des matériaux densifiés en fonction de la température, c'est à dire le pouvoir thermoélectrique(α), la conductivité thermique (κ) et la résistivité électrique (ρ).

I. Synthèse et mise en forme

Comme nous venons de l'introduire, les composés ont été synthétisés suivant différentes techniques expérimentales afin de déterminer dans un premier temps la meilleure méthode. Ainsi les techniques de fusion à l'arc et de synthèse à haute température ont été envisagées.

Du fait de la réactivité des terres rares vis-à-vis de l'humidité et de l'oxygène, il est important de prendre des dispositions particulières lors de ces synthèses. Pour cette raison, toutes les synthèses sont effectuées sous argon ou sous vide et les étapes intermédiaires réalisées en boite à gant (sous argon également).

I.1. Synthèse haute température

Ces synthèses sont réalisées dans des tubes en niobium de 10mm de diamètre (Figure 1.a) car ce matériau est inerte vis-à-vis des composants utilisés.
Les éléments purs sont directement introduits en quantité stœchiométrique dans ces conteneurs, en boite à gant. Ils sont ensuite scellés à l'arc électrique sous argon puis enfermé dans un tube en silice sous vide secondaire (2-5.10^{-6}mbar) afin d'éviter l'oxydation des tubes de niobium durant le traitement thermique (Figure 1.b). L'ensemble est alors introduit dans un four tubulaire et porté à 1050°C à une vitesse de l'ordre de 50°C/h.

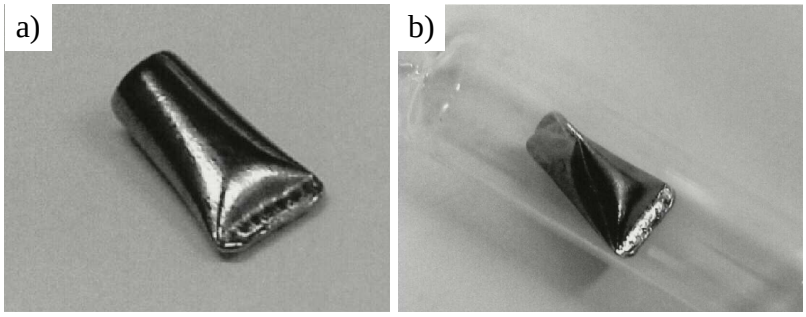


Figure 1. a)Tube de niobium, b) tube de niobium fermé et encapsulé sous vide

Après 3-4 jours de réaction, les réacteurs sont trempés à l'eau de manière à figer la structure haute température des composés, puis ouverts en boite à gant. Le matériau généralement friable est alors finement broyé dans un mortier en agate puis réintroduit dans un nouveau système de conteneur en niobium et silice avant de subir un recuit. L'ensemble est porté entre 850 et 1000°C avec une vitesse de l'ordre de 100°C/h et maintenu à cette température entre 10 et 20 jours suivant les composés. Notons que ce processus ne fait pas intervenir la fusion du composé et que l'homogénéité du matériau est obtenue par diffusion en phase solide.

I.2. Synthèse au four à arc

La technologie du four à arc utilise l'énergie thermique d'un arc électrique créé entre deux électrodes pour obtenir la fusion des différents éléments d'une composition (Figure 2). Lors de cette synthèse, les éléments sont directement introduits dans un creuset de cuivre qui est situé dans l'enceinte hermétique du four. Ce creuset joue le rôle de première électrode la seconde étant une pointe en tungstène maniable à partir de l'extérieur. Chaque électrode est refroidie par un circuit d'eau. Un vide

primaire est d'abord réalisé afin d'éliminer le maximum d'oxygène. Une pression partielle d'argon est ensuite introduite dans l'enceinte. Puis du titane, très réactif vis-à-vis de l'oxygène, est fondu afin d'en piéger les résidus. La synthèse peut alors commencer. La puissance utilisée est la plus faible possible de manière à limiter les pertes d'antimoine dont la pression de vapeur est élevée tout comme celle de certaines terres rares telles que le samarium et l'ytterbium.

Le matériau obtenu est alors finement broyé et introduit dans un assemblage de tubes de niobium et de silice comme décrit précédemment pour subir ensuite un recuit de quelques jours, toujours entre 850 et 1000°C.

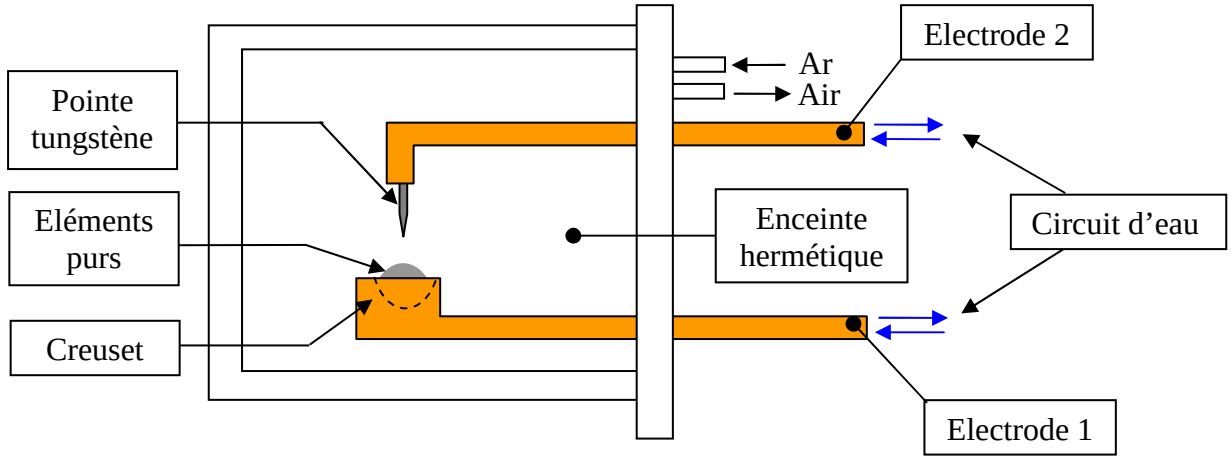


Figure 2. Représentation schématique d'un four à arc électrique

I.3. Densification par SPS (Spark Plasma Sintering) ou frittage flash

I.3.a. Principe

La densification des poudres cristallines est réalisée par SPS. Cette technique de frittage est comparable au pressage à chaud traditionnel mais n'utilise pas de source de chaleur externe. Un courant alternatif appliqué via des électrodes passe à travers l'enceinte de pressage en graphite (conductrice) et à travers l'échantillon permettant ainsi d'atteindre des vitesses de chauffe de plus de 600K/min (Figure 3). La pression appliquée pendant le traitement est uniaxiale et peut aller jusqu' à 200MPa [1]. L'avantage de cette méthode par rapport au pressage à chaud traditionnel est qu'elle

permet d'obtenir des objets densifiés à 95-99% des densités théorique dans des laps de temps très courts.

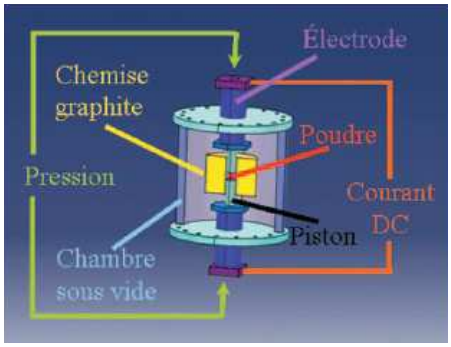


Figure 3. Représentation schématique du principe du SPS [1]

Chaque cycle de pressage doit être adapté en fonction des matériaux à compacter de manière à obtenir la meilleure densification possible. Il existe en effet différents paramètres que l'on peut adapter tels que:

→ la température de frittage
→ le temps du palier de frittage
→ la vitesse de monté en température
→ la vitesse de refroidissement
→ la pression de frittage
→ le moment d'application de la pression
→ la présence ou non de plusieurs pallier de température ou de pression

C'est pour cette raison qu'un grand nombre d'essais a été réalisé avant de déterminer le cycle optimal permettant d'obtenir des matériaux dense à plus de 95% de la densité théorique.

I.3.b. Cycles de frittage

Avant frittage, les poudres cristallines sont préalablement broyées (Pulverisette P5 Fritsch) mais non tamisées de façon à obtenir une large distribution en taille de grain favorable à l'obtention d'un minimum de porosité au sein du matériau densifié.
Le frittage à été réalisé avec un Dr Sinter 2080 (SPS Syntex Inc. Tokyo, Japan) à la plate forme nationale de frittage flash (PNF², Toulouse, France) sous argon en utilisant une pastilleuse cylindrique en graphite de 8mm de diamètre sur environ 1g de poudre.

Le cycle de frittage utilisé est représenté Figure 4. La température est d'abord augmentée sans réel contrôle de la vitesse jusqu'à 873K*. Dès que l'échantillon atteint cette température, une pression uniaxiale de 100MPa est appliquée progressivement sur une période de trois minutes pendant laquelle la température n'est pas modifiée. Une vitesse de 50K/min est alors utilisée pour atteindre la température finale de 1573K. Une fois cette température atteinte l'ensemble est maintenu sous pression à température constante pendant trois minutes. Température et pression sont ensuite relâchées simultanément et de façon contrôlée sur une période de 15 min afin de limiter la relaxation des contraintes internes pouvant conduire à l'éclatement ou la fissuration de l'échantillon. Dans ces conditions, pendant le cycle de frittage, le courant traversant le conteneur et le voltage atteignent les valeurs maximum de 348A et 3,4V respectivement.

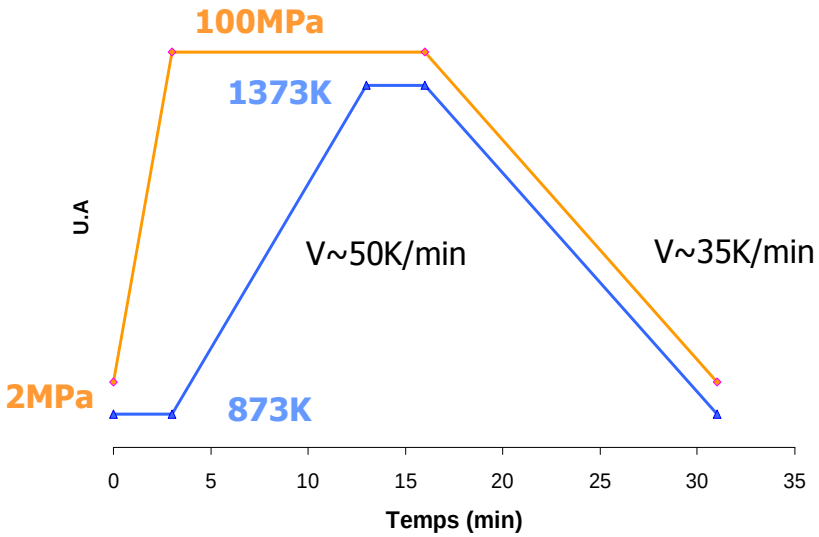


Figure 4. Cycle de frittage – Pression et température en fonction du temps

Ce cycle nous permet d'obtenir des pastilles de matériaux densifiés à plus de 95% de la densité théorique en moins de 35 minutes.

I.3.c. Mesure de la masse volumique expérimentale

Les composés synthétisés sont sensible à l'air et à l'humidité, il nous sera par conséquent difficile de déterminer leur masse volumique par la méthode

* L'augmentation de la température est réalisée sans contrôle de vitesse jusqu'à 873K car la mesure est effectuée au moyen d'un pyromètre centré sur l'échantillon et dont la limite de détection est aux alentour de 873K. Le thermocouple disponible en laboratoire étant de type K, il ne nous permet pas de travailler dans la gamme de température désirée.

d'Archimède. Nous devrons nous contenter de la masse volumique géométrique. Ainsi celle-ci est définie comme étant le rapport de la masse de l'échantillon sur son volume. Les échantillons ayant une forme cylindrique, on l'exprimera :

$$\rho = \frac{m}{\pi . R^2 . h}$$

R= rayon du disque de base (cm)
h= épaisseur de la pastille (cm)
m= la masse de l échantillon (g)
ρ = densité ($g.cm^{-3}$)

I.4. Echantillonnage : préparation des échantillons en vue des mesures et des caractérisations

Les matériaux obtenus se présentent sous forme de poudres polycristallines. Cette poudre est broyée à la main en boite à gant de manière à obtenir une poudre fine. Celle-ci est ensuite utilisée pour les mesures par diffraction des rayons X et de susceptibilité magnétique. Les poudres densifiées par SPS permettrons ensuite de réaliser les mesures des propriétés de transport. Ces disques seront utilisés sous leur forme initiale seule l'épaisseur est ajustée par polissage. Elles seront également utilisées pour les observations métallographiques au microscope électronique à balayage couplé à des analyses quantitatives par microsonde électronique.
Ce sont ces différentes techniques de caractérisations (structurale, chimique et physique) que nous allons maintenant décrire.

II. Caractérisation chimique et structurale

La préparation des différents échantillons destinés aux analyses est toujours réalisée en boite à gant.

II.1. Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre polycristalline va nous permettre de mettre en évidence les structures obtenues ainsi que la présence ou non de phases supplémentaires qui pourraient se former lors des synthèses si toutefois celles-ci sont présentes en quantité suffisante. Cette technique nous permet également de suivre l'avancement des réactions lors des différents traitements thermiques. Il est à noter également que les rayons X ne permettent pas de distinguer des éléments dont

les numéros atomiques sont proches. Ainsi il pourrait être difficile de différencier les différentes terres rares utilisées par la suite.

Le principe de base régissant la diffraction des cristallites est donnée par la relation de Bragg :

$$2d \sin\theta = k\lambda$$

Où k est l'ordre de réflexion, d la distance interréticulaire des plans hkl, θ correspond à l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

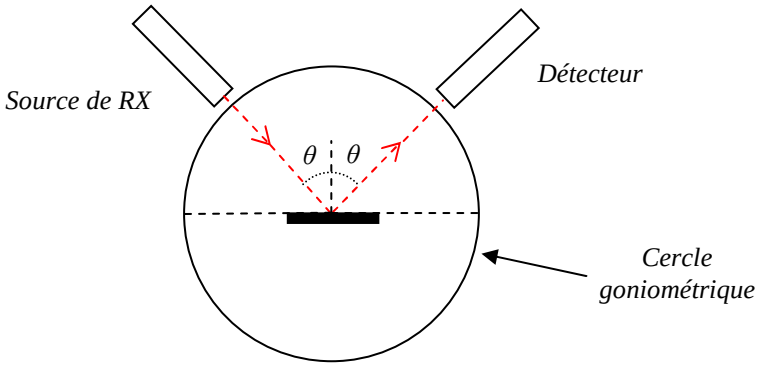


Figure 5. Représentation schématique du principe de la diffraction des rayons X sur poudre

La poudre à analyser est repartie et aplanie sur un support en plexiglas sur lequel un canal à été creusé. Le tout est ensuite recouvert de bande adhésive transparente avant d'être sorti de la boite à gant de manière à limiter l'oxydation des poudres pendant l'analyse. La transparence de cette bande adhésive aux rayons X à été préalablement vérifiée et sa présence se révélera sur nos diffractogramme par une large bande aux bas angles qui est lié au caractère amorphe du matériau. L'appareil utilisé est un PANalytical X'pert Phillips MPD θ/θ pourvu d'un détecteur Multicanaux X'Celerator. Cet appareil est équipé d'une anode de cuivre ($\lambda K\alpha_1$ =1,54056Å et $\lambda K\alpha_2$ = 1,54439Å) et d'un filtre en Nickel qui permet l'élimination des raies Kβ du cuivre. La géométrie utilisée est de type Bragg –Brentano. Dans la configuration utilisée, on rappelle que l'échantillon est fixe et est placé horizontalement au centre du cercle formé par le parcours de la source de rayons X et du détecteur. Ces deux bras se déplacent en sens inverse et décrivent le même angle θ à tout instant de leur rotation autour de l'échantillon (Figure 5). Les résultats obtenus sont directement enregistrés par ordinateur sous la forme $I = f(2\theta)$ où I représente l'intensité du signal en nombre de coup par seconde. Les analyses dites de routine sont effectuées dans la gamme 2θ = 22° - 82°, c'est à dire dans le domaine d'existe nce des pics de

diffraction les plus significatifs pour les composés étudiés. Le pas est de 0,033° et le temps d'acquisition est de 100s. Pour des analyses plus fines la gamme utilisée est 2θ = 22°-110° avec un pas de 0,017° et un temps d'acq uisition de 1000s. Ces diffractogrammes nous permettrons ensuite d'affiner la structure cristalline par la méthode de Rietveld.

II.2. La méthode Rietveld

Les affinements Rietveld sont effectués avec l'aide du programme Fullprof sur au moins 39 réflexions [2]. Cette méthode permet d'affiner les paramètres structuraux c'est-à-dire les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique, les paramètres de maille ou encore la taille des cristallites. Son but est de minimiser l'écart entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme simulé en utilisant une méthode des moindres carrés. Cet écart s'exprime de la manière suivante :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i^{\exp} - y_i^{calc})^2$$

Où y_i^{exp} et y_i^{calc} sont respectivement les intensités expérimentales et calculées au point *i* du diffractogramme. w_i est le facteur de pondération attribué au point *i*. Il permet d'affecter un poids statistique plus important aux raies de faible intensité et est égal à $1/y_i^{exp}$. L'intensité y_i^{calc} est définie telle que :

$$y_i^{calc} = s\sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_i^b$$

Avec : s le facteur d'échelle

K représente les indices de Miller *hkl* de la réflexion de Bragg

L_K est un facteur tenant compte des 3 facteurs de Lorentz, de polarisation et de multiplicité

F_K est le facteur de structure de la réflexion K

φ est une fonction de modélisation de profil des raies de diffractions.

P_K exprime l'orientation préférentielle des cristallites

A est un facteur qui rend compte de l'absorption du rayonnement X par l'échantillon

y_i^b représente le bruit de fond au point i

Tableau 1. Différents critères d'affinement - facteurs d'accord donnés par la méthode Rietveld

Avec I_K intensité de Bragg ou K représente les indices de Miller.

Facteur de Structure	Facteur structure de Bragg
$R_F = \frac{\sum_K \left\lvert \sqrt{I_K^{\exp}} - \sqrt{I_K^{calc}} \right\rvert}{\sum_K \sqrt{I_K^{obs}}}$	$R_B = \frac{\sum_K \left\lvert I_K^{\exp} - I_K^{calc} \right\rvert}{\sum_K I_K^{obs}}$
Facteur de profil	Facteur de profil pondéré
$R_P = \frac{\sum_i \left\lvert y_i^{\exp} - y_i^{calc} \right\rvert}{\sum_i y_i^{obs}}$	$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{\exp} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i y_i^{\exp 2}}}$
Facteur de profil	Facteur de profil : GoF(Goodness of Fit)
$R_e = \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i w_i y_i^{calc\,2}}}$	$\chi = \frac{R_{wp}}{R_e}$

La qualité d'un affinement est jugée de différentes manières. D'abord d'un point de vue graphique elle est modélisée par le tracé de la courbe différence entre le diffractogramme observé et calculé. Ensuite d'un point de vue mathématique il existe différents facteurs permettant de rendre compte de sa qualité. Parmi eux, le facteur le plus significatif est le facteur de fiabilité pondéré R_{wp}, (

Tableau 1) il représente l'écart type entre les deux diffractogrammes en les considérant dans leur intégralité (c'est à dire sur toute la plage de mesure). Ce facteur peut être rapporté au facteur Re qui est un facteur de fiabilité dépendant de la statistique du système, donnant ainsi le second facteur souvent utilisé χ(ou χ^2). D'un point de vue pratique les valeurs obtenues pour Rwp doivent être inferieures à 15%, et dans le cas d'un affinement idéal χ^2 doit converger vers 1.

II.3. Observation par Microscopie à Balayage Electronique (MEB) et mesure de la composition chimique par spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS)

II.3.a. Principe

L'observation des surfaces au MEB couplée à des analyses chimiques quantitatives par dispersion en énergie (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) vont nous permettre de caractériser la morphologie et la composition en surface des

échantillons. L'analyse quantitative se fait en parallèle avec l'observation au MEB, au moyen d'une sonde EDS. Celle-ci permet de détecter les éléments allant du bore à l'uranium. Le principe de fonctionnement d'un MEB est basé sur les interactions rayonnement-matière. Un faisceau d'électron bombarde la surface à observer, provoquant ainsi la réémission de différentes particules ou rayonnements tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger ou les rayons X (Figure 6). Chacun d'eux apportant différents types d'informations sur la morphologie ou sur la composition de la matière.

Les électrons secondaires résultent d'un choc inélastique entre les électrons incidents et les atomes. Lors de ce choc l'électron du faisceau cède une partie de son énergie à un ou plusieurs électrons situés dans la bande de conduction de l'atome en question, qui sont alors éjectés. Ces électrons secondaires, de faibles énergies, ne sont émis que dans les couches superficielles et sont par conséquent très sensibles aux variations de surfaces (profondeur d'échappement de l'ordre de quelques dizaine de nanomètre). Ils nous permettent donc d'obtenir des informations sur la topographie du matériau.

Les électrons rétrodiffusés proviennent quant à eux des interactions élastiques entre les électrons incidents et les noyaux des atomes de surface. Les électrons émis ne subissent dans ce cas que de très faibles pertes d'énergie et peuvent donc être émis à une profondeur plus importante que celle des électrons secondaires (profondeur d'échappement de l'ordre du micromètre).

L'analyse de ce type d'électron nous renseigne sur la composition chimique d'un échantillon. En effet plus l'atome est lourd, plus il possède de protons et donc réémet plus d'électrons. Les zones concernées apparaîtront plus brillante. Ce contraste chimique permet alors une analyse qualitative de l'homogénéité d'un échantillon et permet d'établir une cartographie chimique.

L'analyse du rayonnement X est importante car elle permet d'obtenir des informations sur la nature et la proportion des atomes présents. L'impact d'un électron primaire de haute énergie peut ioniser un atome des couches internes. La désexcitation, se produit avec émission de photons X. Cette détection permet l'analyse des raies d'émission X qui proviennent des différentes transitions des électrons des couches internes des atomes. Ces raies sont quantifiées en énergie et sont donc spécifiques à chaque élément. Le détecteur analyse alors l'énergie de chaque photon X et les comptes en fonction de l'énergie en eV. Le spectre obtenu

permettra, lors du traitement, de déterminer pour chaque pic les éléments présents, ainsi que leurs concentrations à l'endroit où l'analyse est réalisée.

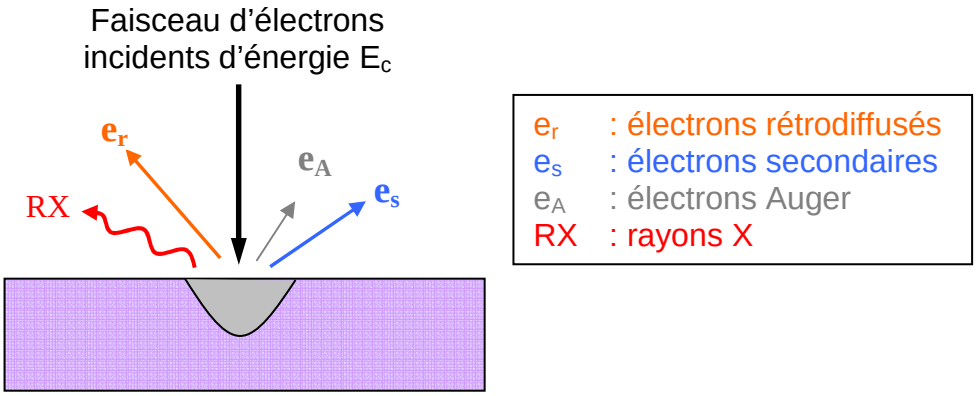


Figure 6. Représentation des interactions électrons-matière

II.3.b. Préparation des échantillons en vue des observations

Dans un premier temps les pastilles sont enrobées dans un mélange eutectique d'étain, de bismuth, de plomb et de cadmium nommé alliage de Wood. En plus de son bas point de fusion (~70℃) cet alliage est con ducteur et nous permettra d'éviter les problèmes d'évacuation des charges dus aux bombardements d'électrons qui pourrait perturber l'observation au MEB. La surface de l'échantillon est polie en utilisant des disques en carbure de silicium de granulométries de plus en plus faibles (dans l'ordre 500 – 800 – 1000 – 1200 – 2400 – 4000). De manière générale ce type de polissage se réalise en utilisant de l'eau pour la lubrification. Mais compte tenu de la réactivité de certains de nos composés avec l'eau, ce polissage a été réalisé à sec en prenant soin de polir par à-coups de manière à éviter l'échauffement de la surface à observer ce qui pourrait affecter la qualité des observations.

La deuxième partie du polissage se fait au moyen d'une suspension diamanté (6 – 3 – 1µm) de manière à obtenir une surface miroir exempt de rayure. On notera cependant que ces suspensions contiennent de l'eau et qu'elles pourraient tout de même avoir tendance à oxyder légèrement la surface de l'échantillon.

Les échantillons sont ensuite directement observés au MEB.

II.4. Susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité magnétique vont nous donner quelques informations sur la valence des terres rares présentes dans les matériaux synthétisés. Les mesures d'aimantation ont été réalisées avec un magnétomètre SQUID à detection (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-XL de Quantum Design. Les mesures ont été effectuées à partir de la température ambiante jusqu'à 2K.

Le SQUID est l'un des dispositifs les plus sensibles pour la mesure de champ magnétique. Il ne détecte pas directement le champ magnétique provenant de l'échantillon, mais ses variations. Le principe est de transformer en signal électrique la variation de flux induite par le déplacement d'un échantillon le long de l'axe d'une bobine supraconductrice sous l'effet d'un champ magnétique. Cette variation de flux est proportionnelle à son aimantation.

La base du fonctionnement du SQUID (Figure 7) est liée à la présence d'une boucle supraconductrice, séparée par deux fines couches isolantes formant ainsi deux jonctions de Josephson parallèles. Les variations du champ magnétique sont associées à un quantum de flux magnétique Φ_0 tel que :

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \cong 2.07.10^{-15} Wb$$

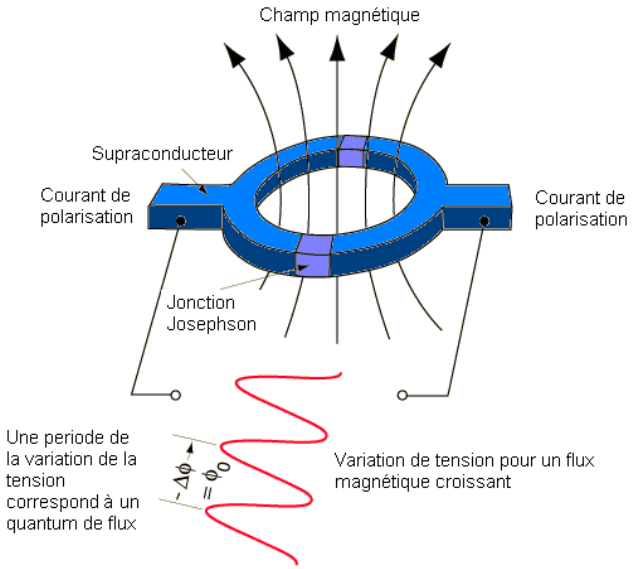


Figure 7. Représentation du fonctionnement du SQUID

Si un courant polarisé est appliqué dans le dispositif SQUID, la tension mesurée oscille avec le changement de phase dans les deux jonctions et est une fonction périodique du flux magnétique appliqué dont la période est égale à un quantum de flux. Ainsi, le moment magnétique total de l'échantillon est directement proportionnel à l'amplitude crête-à-crête de la variation de flux.
D'un point de vue pratique, les échantillons sous forme de poudre sont placés dans des capsules en gélatine. Celle-ci est ensuite placée dans un tube en polypropylène qui sera ensuite directement introduit dans le SQUID. Les mesures sont effectuées sous un champ de 5000Oe (0,5T) entre 2 et 300K et nous permettent d'obtenir l'aimantation en fonction de la température. La méthode utilisée pour le traitement des données sera décrite plus tard.

III. Mesure des propriétés de transport

Les mesures sont réalisées entre la température ambiante et 1000℃. Elles ont été réalisées au JPL (Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, Californie, USA). Chacune d'elle est effectuée indépendamment des autres sur 3 types de dispositifs différents et sur le même matériau densifié.

III.1. Pouvoir thermoélectrique

La mesure du pouvoir thermoélectrique a été effectuée sur l'appareillage décrit par Wood et al. [4] La figure ci-dessous n'en est qu'une description schématique. L'échantillon et le système de mesure sont placés dans un four sous vide secondaire.
Comme on peut l'observer sur la figure ci-dessous, l'échantillon à mesurer est placé entre deux disques de saphir (isolant électrique/conducteur thermique) au travers desquels on fait passer les 2 fils d'un thermocouple de niobium et de tungstène. Ces deux fils viennent se croiser sur la surface du disque en prenant soin de mettre le Nb en contact avec l'échantillon. La conception et les matériaux utilisés permettent d'avoir une excellente isolation thermique et électrique de l'échantillon. Le maintient de l'échantillon et le contact entre les différents éléments est assuré par la pression exercée par la tige de silice maintenue par des ressorts. Ces tiges servent de guides

de lumière et sont alimentés par deux ampoules de 600W qui fournissent des impulsions de lumière et donc de chaleur.

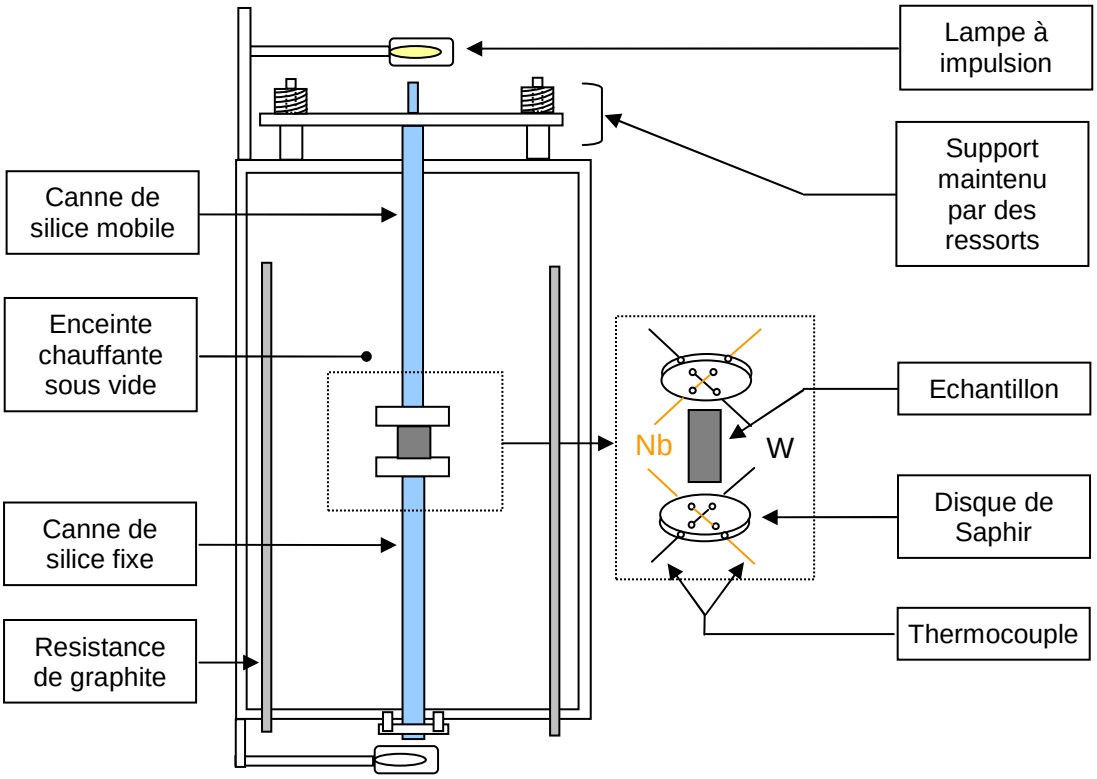


Figure 8. Représentation schématique du dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique

Les différentes étapes de mesure du pouvoir thermoélectrique se déroulent de la manière suivante. L'échantillon est d'abord porté à une température prédéterminée. Une fois à l'équilibre, une faible quantité de courant est appliquée aux deux ampoules, augmentant ainsi légèrement la température de l'échantillon. Ensuite, de manière quasi simultanée, l'intensité de l'une des deux ampoules est augmentée au profit de l'intensité de l'autre. Ainsi une face de l'échantillon voit sa température augmenter alors que l'autre la voit diminuer créant ainsi le gradient de température souhaité. La mesure du gradient de potentiel créé par la différence de température permet ainsi d'obtenir le coefficient de Seebeck en fonction de la température. L'erreur de mesure sur un tel dispositif est estimée être inférieure à 1%

III.2. Résistivité électrique

Les mesures de résistivité électrique sont réalisées par la méthode Van der Pauw [5] avec un courant de 100mA. Cette méthode permet de s'affranchir de la géométrie

des échantillons et donc de travailler sur des échantillons de formes variées. Seule l'épaisseur jouera un rôle important. Dans notre cas les échantillons se présentent soit sous forme de cylindre soit sous forme de parallélépipède.

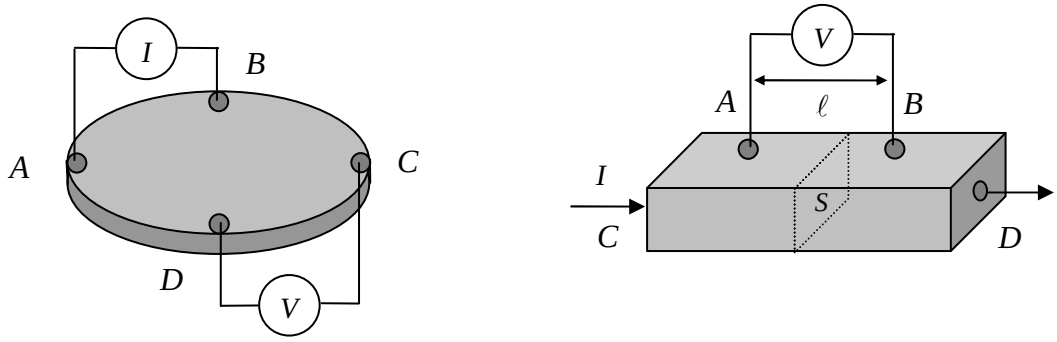


Figure 9. Configuration des contacts et des connections sur des échantillons cylindriques et parallélépipédiques

Dans le cas d'échantillons cylindriques, on dispose 4 contacts notés *A, B, C* et *D* de manière symétrique et orthogonale proche des bords de l'échantillon comme présenté Figure 9. Configuration des contacts et des connections sur des échantillons cylindriques et parallélépipédiques. On défini la résistance $R_{AB,CD}$ comme la différence de potentiel (V_D-V_C) entre les contacts D et C par unité de courant traversant les contacts A et B :

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}$$

De la même manière, on définit $R_{BC,DA}$ et on peut alors montrer que :

$$e^{-\pi\frac{d}{\rho}R_{AB,CD}} + e^{-\pi\frac{d}{\rho}R_{BC,DA}} = 1$$

d = épaisseur de l'échantillon
ρ = résistivité électrique

A condition de respecter les conditions suivantes :

les contacts → se trouvent sur les bords de l'échantillon
→ sont relativement petits
l 'échantillon → est d'épaisseur homogène
→ est connexe

Dans la configuration ou l'échantillon est cylindrique, qui est un cas à géométrie particulière, on obtient par symétrie : $R_{AB,CD}$ = $R_{BC,DA}$ nous permettant ainsi de simplifiée l'équation de Van der Pauw :

$$e^{-\pi\frac{d}{\rho}R_{AB,CD}} = \frac{1}{2}$$

et d'en tirer l'expression suivante pour la résistivité :

$$\rho = \frac{\pi.d.R}{\ln 2}$$

Dans le cas où l'échantillon est parallélépipédique, on dispose les 4 contacts comme indiqué sur la Figure 9. Le courant *I* traverse l'échantillon de C vers D et on mesure directement la différence de potentiel (V_B-V_A) entre les contacts A et B. La résistivité est alors exprimée de la manière suivante :

$$\rho = \frac{V_{AB}}{I} \times \frac{S}{\ell}$$

ℓ = distance entre les contacts A et B
S = Section du barreau

L'échantillon et le système de mesure sont placés dans un four sous vide secondaire. Une fois encore le dispositif est simplifié sur le schéma ci-dessous.
L'échantillon est placé sur un support de saphir sous lequel on a placé une bobine de chauffage. Quatre pointes montées sur ressort vont ensuite assurer les contacts électriques et prendre les mesures comme expliquées précédemment, permettant ainsi d'obtenir la résistivité électrique (ρ) en fonction de la température [6].

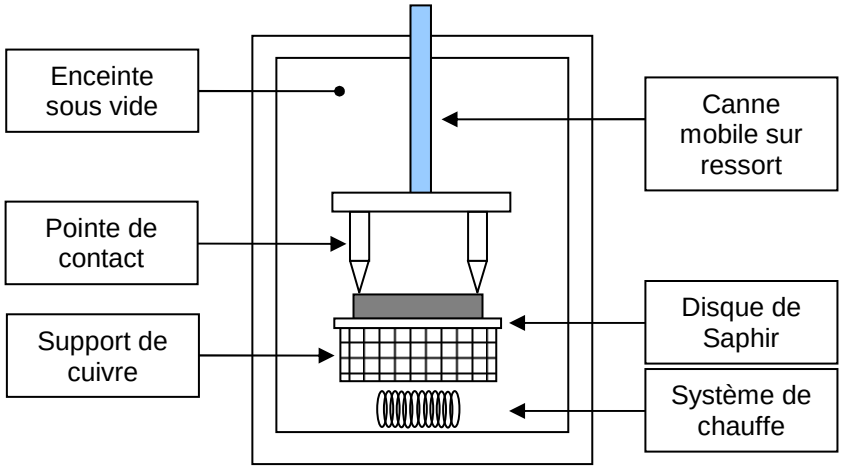


Figure 10. Représentation schématique du dispositif de mesure de la résistivité par la méthode Van der Pauw

III.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique est déduite directement des mesures simultanées de diffusion thermique et de chaleur spécifique selon la méthode laser flash.

$$\kappa = a.Cp.d$$

κ = conductivité » thermique ($W.m^{-1}K^{-1}$)
Cp = Chaleur spécifique à pression constante ($J.kg^{-1}K^{-1}$)
a = diffusivité thermique ($m^2.s-1$)
d = masse volumique ($kg.m^{-3}$)

Cette méthode, développée par Parker et al. [7], consiste à mesurer en régime transitoire la réponse en température d'une face d'un échantillon alors que la face opposée a été soumis à une impulsion photothermique.
Les mesures sont effectuées sur des échantillons symétriques à faces parallèles et de faibles dimensions. Celui-ci va subir de manière uniforme sur l'une de ces faces une impulsion thermique de courte durée (de l'ordre de la milliseconde), provoquée par une lampe à Xénon dont le faisceau est guidé par une canne en saphir (Figure 11). La diffusivité thermique peut alors être déterminé en mesurant la réponse en température de la face opposée par un détecteur infrarouge InSb. On enregistre ainsi la variation en température de la face arrière (en μV) en fonction du temps (en ms). Un modèle mathématique permet ensuite de calculer la diffusivité thermique de l'échantillon.

La détermination de la chaleur spécifique, passe par la détermination de la chaleur Q absorbée par l'échantillon :

$$Cp = \frac{Q}{m\Delta T_{\max}}$$

Q = quantité de chaleur absorbée
m = masse de l'échantillon
ΔT_{max} = variation maximale de la température

Afin de déterminer cette quantité de façon précise il est nécessaire d'utiliser une surface calibrée, c'est pourquoi les échantillons et les références utilisées sont recouverts d'une fine couche de graphite dont l'épaisseur est contrôlée. La couleur noire de cette couche permet une absorption plus importante et plus uniforme de l'énergie incidente et limite les pertes de chaleur par radiation qui peuvent être importantes, particulièrement à haute température et pour les matériaux à faible conductivité thermique. Ces pertes ont pour conséquence la diminution du ΔT_{max} et donc la majoration du Cp.

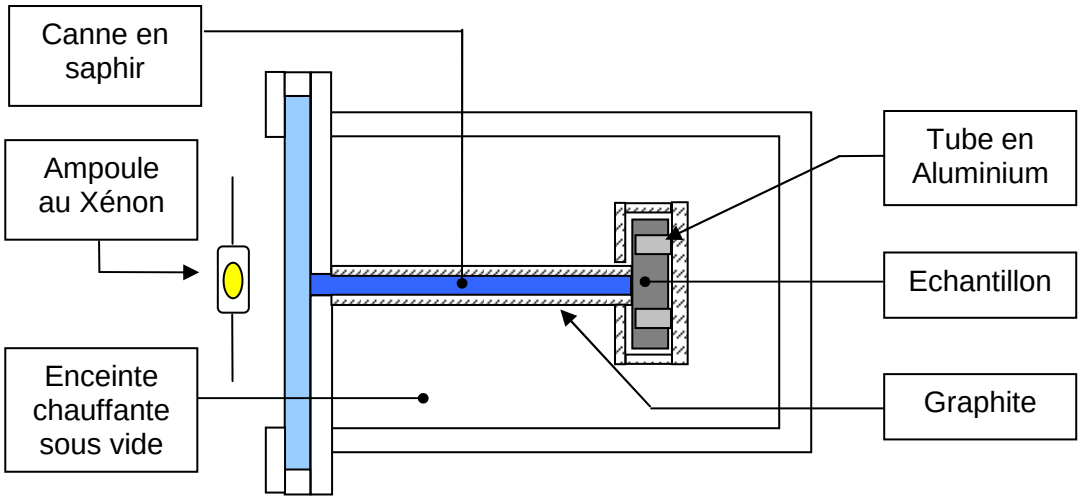


Figure 11. Représentation schématique du système de mesure de la conductivité thermique par la méthode flash

Une méthode analytique simple permettant de s'affranchir de ces contraintes à été développée [8]. Ainsi la quantité de chaleur absorbée par un matériau dont la chaleur spécifique est connue permet de déterminer la chaleur spécifique de n'importe quel autre échantillon. Ici le standard utilisé est le graphite AXM5Q.

Enfin il convient de prendre soin d'observer certaines conditions pour obtenir une bonne précision des mesures, ceci passe notamment par le placement précis de l'échantillon qui doit être en face de la source de lumière ou par le contrôle de l'épaisseur de la couche de carbone sur la surface de l'échantillon. En observant ces différents critères, cette méthode permet d'avoir des précisions de l'ordre de ±3%.

IV. Références

[1] C. Estournès, Techniques de l'ingénieur **IN56**/1 (2006)

[2] The Rietveld Method, Ed R.A. Young, Oxford University Press (1993).
Rietveld H.M "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" J. Appl. cryst.: **2** (1969) 65.
J. Rodriguez-Carvajal, Physica B: **192** (1993) 55.

[4] C. Wood, D. Zoltan et G. Stapfer : Rev. Sci. Instrum.: **56** (1985) 5.

[5] L.J. Van der Pauw, Philips Res. Rep.: **13** (1958) 1.

[6] J.A. McCormack et J.-P. Fleurial : "Modern Perspectives on Thermoelectrics and Related Materials", MRS Symp. Proc. **234**, Materials Research Society, (Pittsburgh, PA) (1991)135.

[7] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler et G.L. Abbott, J. Appl. Phys.: **32** (1961)1679.

[8] C.B Vining, A. Zoltan et J.W Vandersande: Int. J. Thermophys. **10** (1989) 259.

Chapitre IV.

Les Antimoniures

De Terres Rares Binaires

R_4Sb_3 (R = La, Ce, Sm, Tm et Yb)

Et le Bismuthure Yb_4Bi_3

I. Synthèse et caractérisation 88

I.1. Influence de la méthode de synthèse: cas de Yb_4Sb_3 88
I.2. Synthèse et caractérisation de La_4Sb_3, Ce_4Sb_3, Sm_4Sb_3, Tm_4Sb_3, Yb_4Sb_3 ..... et Yb_4Bi_3 92

II. Propriétés de transport électroniques et magnétiques 95

II.1. Propriétés de transport électroniques 95
II.2. Propriétés magnétiques 97

III. Conclusions 100

IV. Références 101

I. Synthèse et caractérisation

Nous avons dans un premier temps tenté de synthétiser six composés binaires de type anti-Th_3P_4 : La_4Sb_3, Ce_4Sb_3, Sm_4Sb_3, Tm_4Sb_3, Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, deux techniques de synthèse différentes ont d'abord été envisagées : la fusion à l'arc, et la synthèse haute température (1273-1323K) qui peut être réalisée soit avec un refroidissement lent soit avec une trempe à l'eau suivie d'un recuit.

Nous allons d'abord étudier l'influence de ces méthodes sur les différents résultats obtenus pour le binaire Yb_4Sb_3. Puis le meilleur protocole obtenu sera appliqué aux autres systèmes.

Nous procéderons ensuite à l'analyse des différentes mesures des propriétés magnétiques et de transport électroniques réalisées sur les composés qui ont pu être synthétisés.

I.1. Influence de la méthode de synthèse: cas de Yb_4Sb_3

Les synthèses sont réalisées à partir des éléments purs (Sb en morceaux 99,999% Aldrich et Yb en morceaux 99,9% REO- Metall Rare Earth Ltd.) sur une quantité initiale de 0,5g dans des tubes de niobium. Les résultats de diffraction des rayons X sur les poudres obtenues par les différentes techniques de synthèse sont présentés ci-dessous.

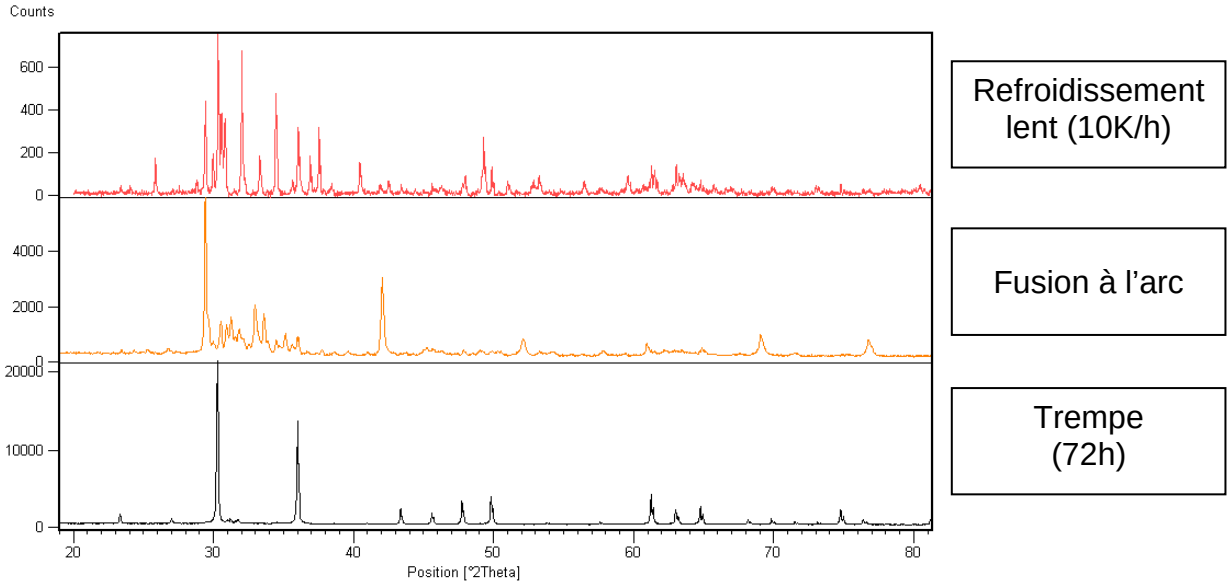


Figure 1. Diffractogrammes sur poudre de "Yb_4Sb_3" pour différentes techniques de synthèse.

Comme nous pouvons le constater les résultats obtenus par les 3 méthodes de synthèse donnent des résultats différents.

L'utilisation d'un refroidissement lent (10K/heure) ne nous mène pas au composé Yb_4Sb_3 attendu. La cristallisation des composés binaire αYb_5Sb_3 et $Yb_{11}Sb_{10}$ est favorisée. Ceci est très probablement lié au fait que lors de cette synthèse on ne peut atteindre le point de fusion de la composition qui est trop élevé (1860K). On obtient ainsi les deux composés dont les compositions sont les plus proche du binaire recherché. Le temps de traitement thermique avant refroidissement ne montre aucune influence sur les résultats obtenus même après une semaine.

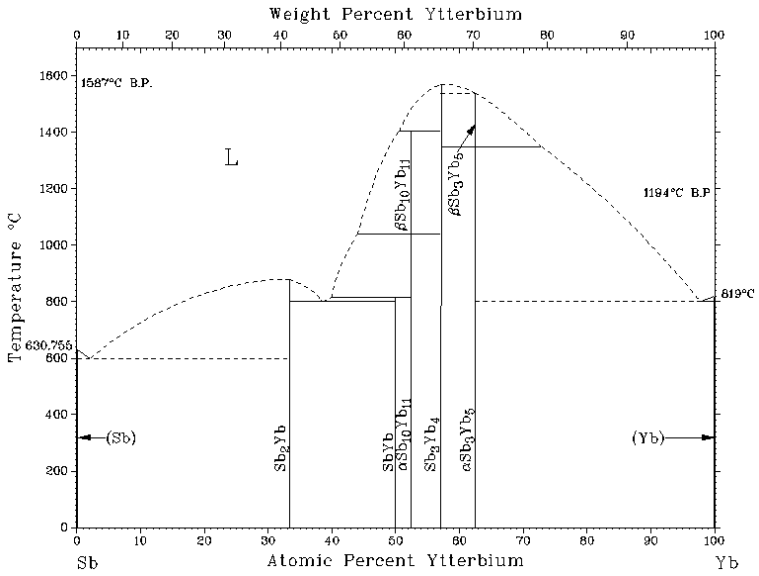


Figure 2. (Pour mémoire) Diagramme d'équilibre de phase du système Yb-Sb [1].

La technique de fusion à l'arc, ne permet pas non plus d'obtenir le composé souhaité. On obtient en majorité YbSb de type NaCl et une ou plusieurs autre(s) phase(s) difficilement identifiable(s). Le recuit réalisé après cette synthèse met en évidence la formation d'oxydes dont la présence est très probablement dus à la difficulté d'obtenir une atmosphère exempt d'oxygène lors de la fusion des éléments malgré toutes les précautions prises.

En revanche la technique de trempe après traitement thermique de 72h à 1273-1323K nous permet d'obtenir le binaire Yb_4Sb_3 en proportion fortement majoritaire. Cette technique étant la plus efficace nous avons donc travaillé sur l'optimisation du temps de traitement thermique avant trempe. Comme nous pouvons le constater sur les diffractogrammes ci-dessous, au bout de 24h le composé n'est pas formé. On obtient un mélange de αYb_5Sb_3 en majorité et $YbSb_2$ dans une très moindre mesure.

Si l'on regarde le diagramme de phase Figure 2, ces deux composés se trouvent aux extrémités.

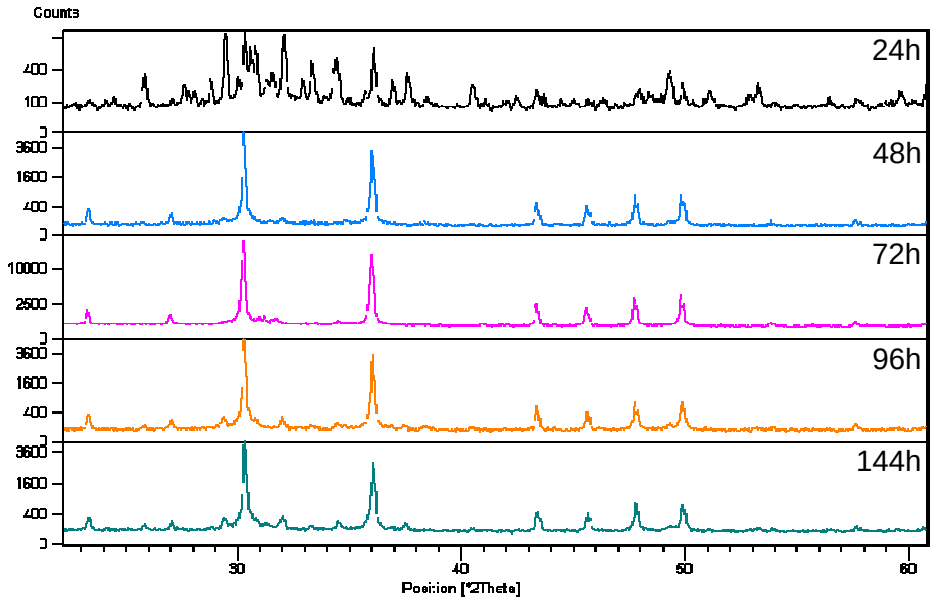


Figure 3. Diffractogramme sur poudre de "Yb_4Sb_3" pour différents temps de traitement thermique avant trempe.

Lors de la réaction, l'ytterbium diffuse dans l'antimoine liquide et inversement l'antimoine diffuse dans l'ytterbium. Ce sont donc les deux premiers composés à être formé puisque $YbSb_2$ est le composé binaire le plus riche en antimoine et Yb_5Sb_3 le plus riche en ytterbium. La réaction n'est donc pas être terminée.

A partir de 48h de traitement on voit que le composé 4-3 est très bien formé mais il subsiste toujours une faible quantité de αYb_5Sb_3. On ne note ensuite pas d'amélioration au delà de ce temps et le composé αYb_5Sb_3 subsiste. La trempe peut donc être réalisée au bout de 48h pour une synthèse de 0,5g de produit.

Après trempe, les matériaux sont broyés finement en boite à gant et réintroduits dans des tubes de niobium pour subir un recuit de 8 à 10 jours entre 1073 et 1173K suivant la quantité de phase secondaire à éliminer. Après ce traitement, la phase 5-3 semble avoir complètement disparue sur les analyses de DRX (Figure 4).

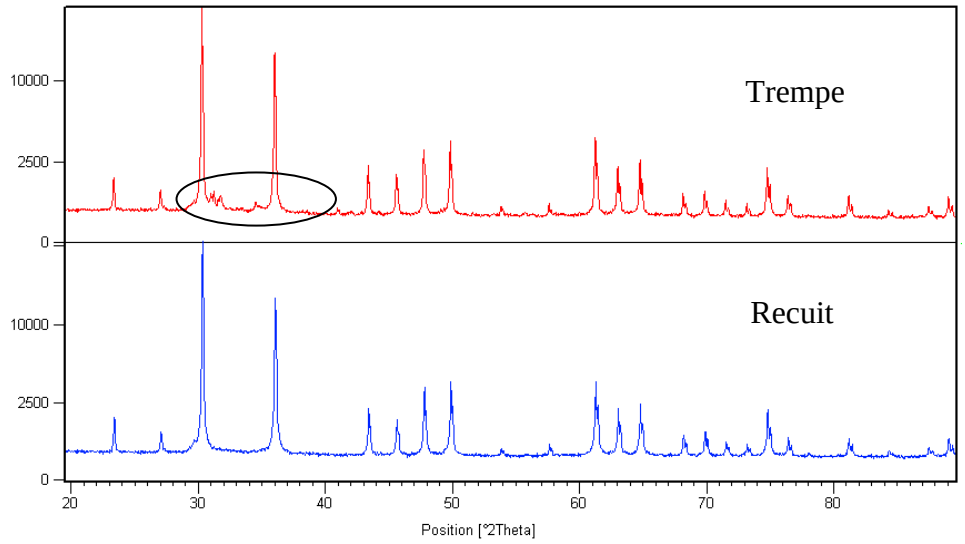


Figure 4. Diffractogramme sur poudre après trempe et après recuit de Yb_4Sb_3.

L'analyse chimique est réalisée au MEB sur des pastilles du matériau densifié et poli suivant les différents protocoles expliqués dans le chapitre III. Les différents nettoyages des échantillons entre les étapes de polissage étant limités (on evite l utilisation d'eau) on observera souvent des taches sur les micrographies qui sont des traces de solution diamantée. Néanmoins, les résultats confirment que l'échantillon est monophasé (Figure 5) et la composition vérifiée par l'analyse quantitative des éléments par dispersion d'énergies nous donne une composition chimique très proche de la composition nominale.

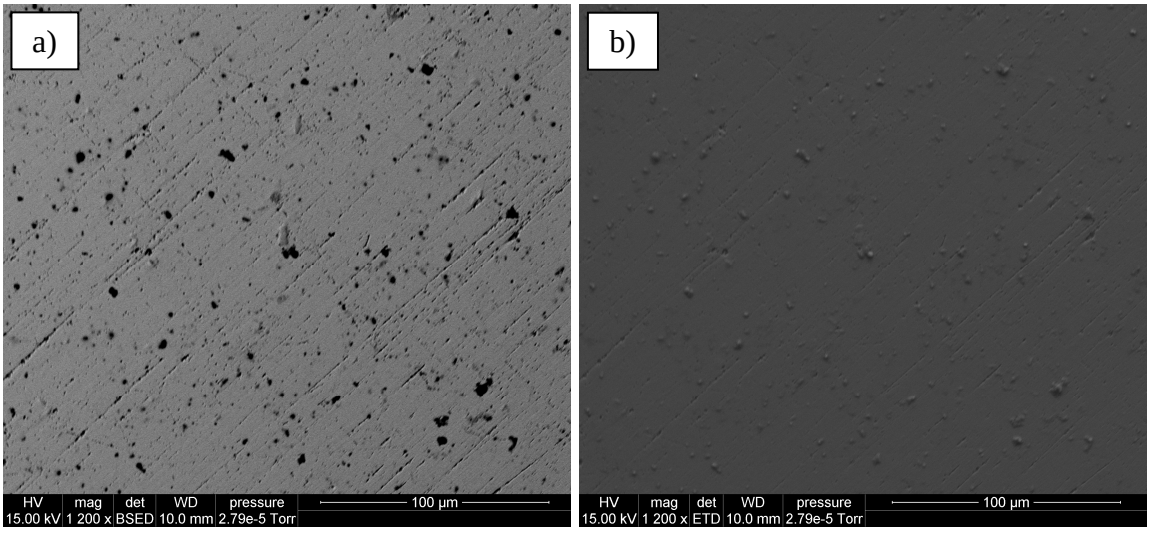


Figure 5. Observation au microscope électronique a)des électrons secondaires et b) rétrodiffusés

Les résultats présentés dans le Tableau 1 sont une moyenne entre les différentes mesures réalisées sur plusieurs surfaces d'un même échantillon et sur plusieurs

échantillons différents. La variation entre les différents résultats obtenus n'excède jamais 3% en masse et la composition reste la même sur toute la surface de l'échantillon.

Tableau 1. Résultats de l'EDS moyenné sur différents échantillons

	%massique			%atomique	
	Sb	Yb		Sb	Yb
Théorique	*34,54*	*65,46*		*42,86*	*57,14*
Composition à 2% près	32,33	67,66		40,42	59,57

I.2. Synthèse et caractérisation de La_4Sb_3, Ce_4Sb_3, Sm_4Sb_3, Tm_4Sb_3, Yb_4Sb_3 et Yb_4Bi_3

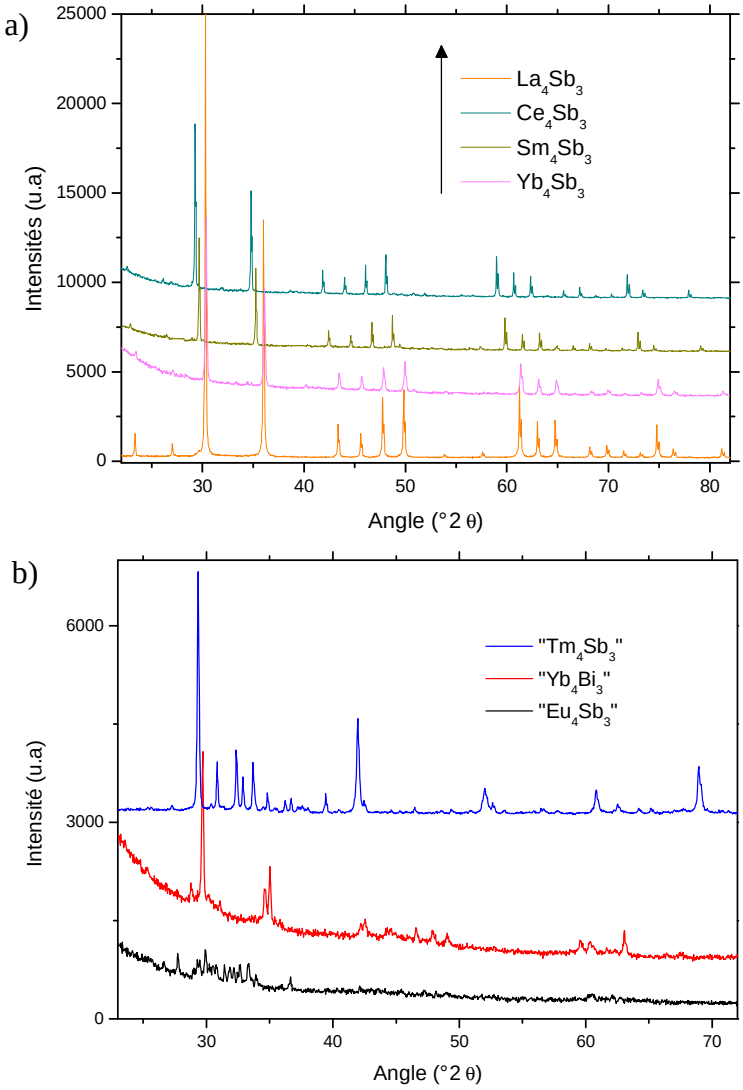


Figure 6. Diffractogramme des composés a) La_4Sb_3, Ce_4Sb_3, Sm_4Sb_3 et Yb_4Sb_3 b) "Tm_4Sb_3", "Yb_4Bi_3" et "Eu_4Sb_3"

La méthode déterminée pour la synthèse du binaire Yb_4Sb_3 a ensuite été appliquée aux autres compositions binaires. Toutes les synthèses sont réalisées à haute température en tube de niobium à partir des éléments purs (Sb et Bi en morceaux 99 ,999% Aldrich et La, Ce, Sm, Tm en morceaux 99,9% REO- Metal Rare Earth Ltd.). Comme on peut le constater sur les diffractogrammes ci-dessous, seuls La_4Sb_3, Ce_4Sb_3, Sm_4Sb_3 et Yb_4Sb_3 ont été obtenus de manière monophasée.

Le composé "Tm_4Sb_3" n'a pas pu être obtenu et confirme les précédentes études réalisées sur ce système*. Nous obtenons un mélange de TmSb et αTm_5Sb_3. Yb_4Bi_3 n'a pas pu être synthétisé de manière satisfaisante car des traces de phases secondaires persistent même après de nombreux recuits. Enfin Eu_4Sb_3 ne présente que très peu de pics de diffraction et de faibles intensités. Leur analyse nous indique qu'il est possible que l'on soit en présence d'un mélange de $Eu_{11}Sb_{10}$ et de Eu_5Sb_3.

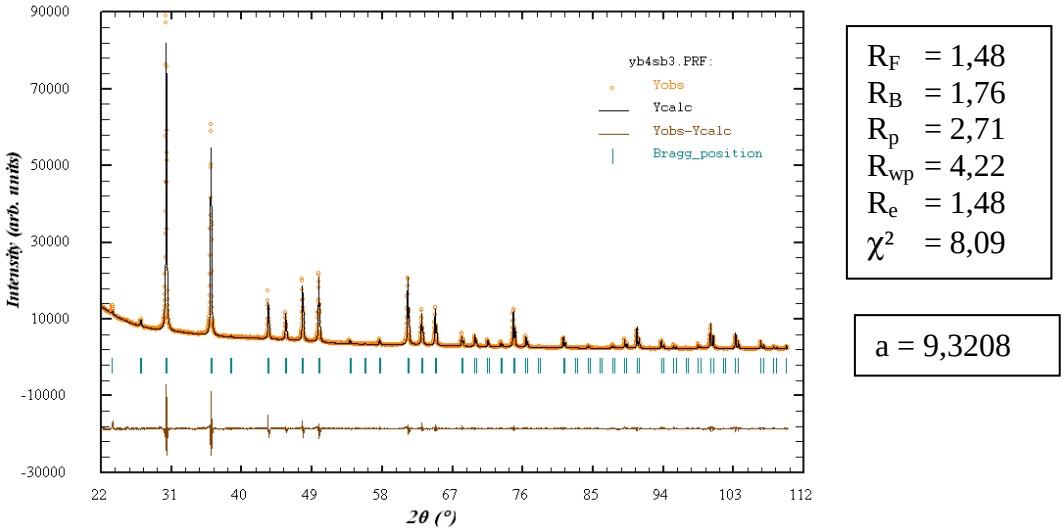


Figure 7. Résultats des affinements de Rietveld obtenus pour Yb_4Sb_3

L'affinement des paramètres de maille a été réalisé par la méthode Rietveld sur les composés monophasés et les résultats obtenus présentés Tableau 2†, sont en bon accord avec les précédentes études [2 - 8]. Les facteurs d'accord sont tout à fait acceptables. La Figure 7 présente les résultats des affinements obtenus pour le composé binaire Yb_4Sb_3.

* Cf. Chap. II § II
† Les résultats des affinements sont présentés en Annexes § IV.

Tableau 2. Comparaison des valeurs expérimentales avec celles précédemment obtenues à température ambiante

	La_4Sb_3	Ce_4Sb_3	Sm_4Sb_3	Yb_4Sb_3
Etudes Précédentes				
Constante de réseau Å (300K)	9,630[2-3] 9,655[4] 9,648[5-6],	9,528[5] 9,511[3]	9,317[2]	*9,32[2] 9,30[3,5] 9,322[7-8]*
Coefficient de Seebeck μV/K (300K)	-5,2[2] Changement de signe à basse température		-4,4[2] Changement de signe à basse température	*-23,0[2]*
Notre Etude				
Constante de réseau Å (±0,005 Å) (300K)	9,65	9,53	9,31	*9,32*
Coefficient de Seebeck μV/K (300K)	-7,0	-7,3	-7,5	*-23,2*
Masse Molaire (g.mol-1)	920,92	925,76	966,72	*1057,44*
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	*6,80*	*7,11*	*7,95*	*8,67*

La masse volumique théorique des composés peut alors être calculée en utilisant le rapport entre le volume et la masse molaire de la maille ainsi :

$$\rho = \frac{(M_{L_4Sb_3} \times 4)/N_A}{a^3} \times 10^{-24}$$

M = masse molaire ($g.mol^{-1}$)
a = paramètre de maille (Å)
N_A = nombre d'Avogadro (mol^{-1})
ρ = la masse volumique ($g.cm^{-3}$)

Les résultats obtenus pour les composés monophasés sont rassemblés dans le tableau 2.

Les études de vieillissement réalisées sur ces composés indiquent que ces matériaux sont stables à l'air. Quelques signes d'amorphisation sont observés sur les poudres analysées aux rayons X après 5 mois. Des études thermogravimétriques montrent également que ces antimoniures sont stables à haute température sous atmosphère inerte ou sous vide puisqu'ils ne se dégradent pas jusqu'à 1573K. Ce caractère plutôt réfractaire est principalement du au caractère ionique de ces matériaux intermétalliques, car la cohésion de la structure est assurée par des forces électrostatiques importantes.

Les matériaux synthétisés ont ensuite été densifiés par SPS entre 90 et 95% de leur densité théorique. Et les différentes propriétés de transport ont été mesurées.

II. Propriétés de transport électroniques et magnétiques

II.1. Propriétés de transport électroniques

Excepté pour La_4Sb_3, toutes les mesures ont été réalisées de la température ambiante jusqu'à 1273K. Les coefficients de Seebeck des composés Sm_4Sb_3, Ce_4Sb_3 et La_4Sb_3 et Yb_4Sb_3 sont négatifs à température ambiante (Figure 8) et en bon accord avec les précédents résultats obtenus par Bucher et al. (Tableau 2) [2].

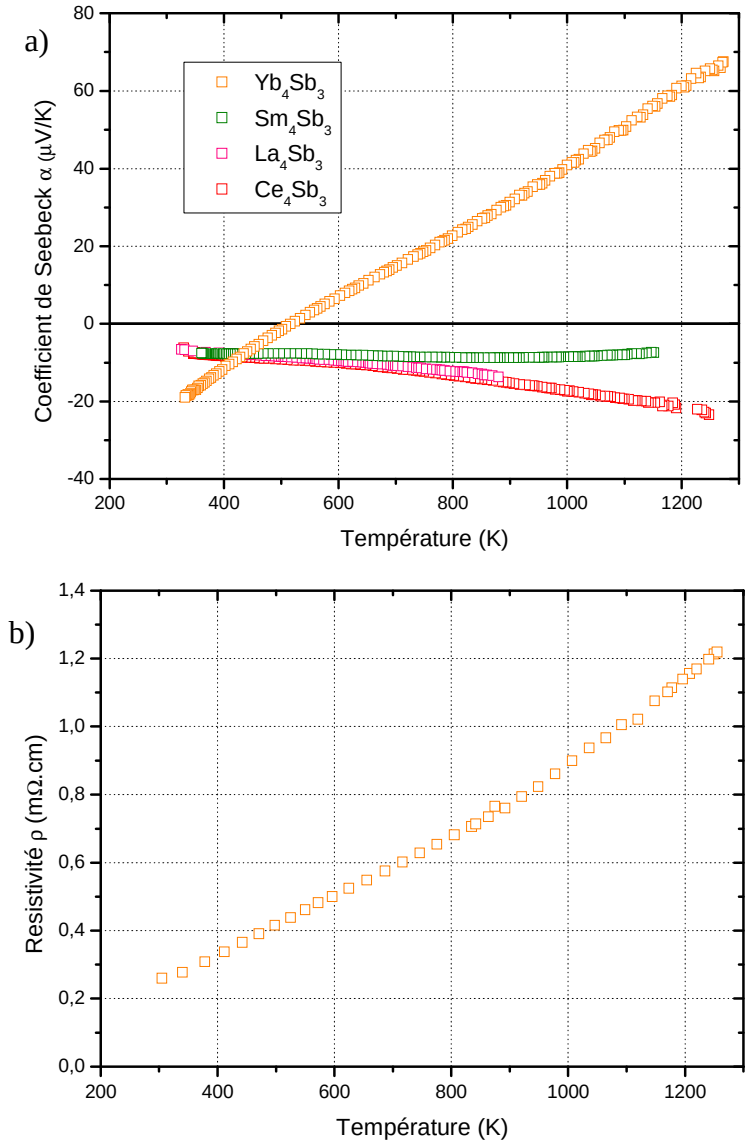


Figure 8. a) Coefficient de Seebeck de La_4Sb_3, Ce_4Sb_3, Sm_4Sb_3 et Yb_4Sb_3 et b) résistivité électrique de Yb_4Sb_3 en fonction de la température

Comme on peut le constater les coefficients de Seebeck de Sm_4Sb_3, Ce_4Sb_3 et La_4Sb_3 restent négatifs et sont relativement faibles sur toute la gamme de température étudiée. Ils montrent une tendance compatible avec le changement de signe observé à basse température par Bucher et al. pour Sm_4Sb_3 et La_4Sb_3 et le laisse présumer pour Ce_4Sb_3 également.

En revanche celui de Yb_4Sb_3 augmente de façon linéaire avec la température et suggère une transition d'une conduction de type n à une conduction de type p aux alentours de 520K indiquant un caractère semimétallique. Celui-ci augmente avec la température jusqu'à atteindre 70µV/K à 1273K ce qui est une valeur plus importante que celle d'un métal.

Ces résultats sont en bon accord avec les hypothèses faites dans le chapitre précédent à partir du formalisme de Zintl pour la répartition des charges et qui introduisaient des électrons supplémentaires délocalisés liés à la charge +3 du lanthane, et +3/+4 du cérium. Ils pourraient également indiquer qu'une majorité du samarium présent dans Sm_4Sb_3 est trivalent.

Ce formalisme indiquait également une conduction dominée par les trous pour une terre rare divalente ou à valence mixte +2/+3 telle que l'ytterbium.

Yb_4Sb_3 montre finalement le comportement le plus intéressant parmi ces quatre composés pour des applications thermoélectrique.

Nous nous focaliserons donc maintenant sur ce composé binaire qui nous servira de point de départ pour cette étude.

La résistivité électrique à température ambiante est de l'ordre de 0,22mΩ.cm et correspond bien avec la valeur de 0,2mΩ.cm obtenue précédemment sur monocristal [7]. Elle augmente ensuite linéairement avec la température et atteint 1,25mΩ.cm à 1273K.

Ces résultats indiquent que Yb_4Sb_3 montre un comportement de type semimétallique. Les valeurs obtenues à haute température pour la résistivité électrique et le coefficient de Seebeck sont comparables à celles obtenues précédemment pour le composé le plus métallique de la solution solide $La_{3-x}Te_4$ qui est de type n[*] [10]. De telles similarités nous laissent penser que les propriétés de transport de Yb_4Sb_3 peuvent être améliorées au travers de la concentration en porteur de charge.

[*] La_3Te_4 Cf. Chap. II § I

Le facteur de puissance de ce matériau (α^2/ρ) a été calculé à partir des valeurs simulées par une équation polynômiale des valeurs brutes de α et ρ. Aucune extrapolation n'est utilisée pour générer ce facteur qui est tracé Figure 9. Il diminue lorsque la température augmente jusqu'à environ 520K, température pour laquelle le coefficient de Seebeck α est nul. Il augmente ensuite linéairement jusqu' à atteindre 0,0037mW.cm^{-1}K^{-2} à 1273K.

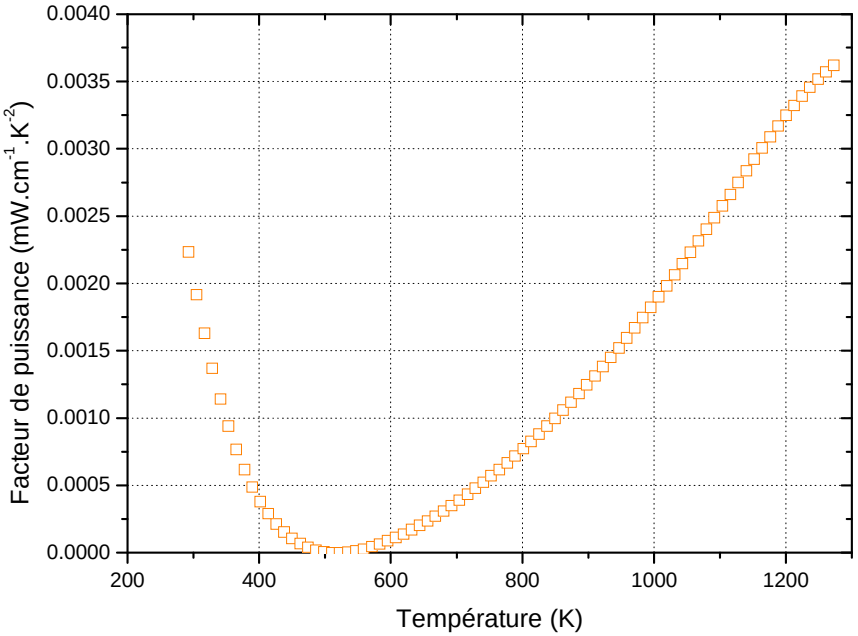


Figure 9. Facteur de puissance de Yb_4Sb_3

II.2. Propriétés magnétiques

Afin d'estimer la quantité d'ion Yb^{3+} présent dans ce composé, nous avons procédé à des analyses d'aimantation en fonction de la température. Pour des raisons de commodité on utilisera dans cette partie le système d'unité c.g.s plus adapté aux mesures réalisées. Le champ magnétique H est exprimé en Oersted (Oe), l'aimantation M en unité électromagnétique (emu) et la susceptibilité magnétique molaire χ_M en emu.mol^{-1}.Oe^{-1} où mol^{-1} correspond à la quantité de matière par élément magnétique présent. Les mesures d'aimantation sont effectuées en fonction de la température de 2 à 300K sous un champ de 5000Oe. La susceptibilité magnétique est normalisée par Yb et est obtenue de la manière suivante :

$$\chi_M = \frac{M}{H \times \frac{m}{MM} \times N_{EM}}$$

M = l'aimantation (emu)
H = le champ magnétique (Oe)
m = la masse de composé (g)
MM = la masse molaire du composé ($g.mol^{-1}$)
N_{EM} = le nombre d'élément magnétique par unité formulaire

Sachant que la susceptibilité magnétique est reliée à l'aimantation M, au moment μ et à la constante de Curie C par les relations suivantes :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} = \frac{N_A \mu^2}{3k_B T}$$

N_A = nombre d'Avogadro ≈ $6{,}022.10^{23} mol^{-1}$
k_B = constante de Boltzmann ≈ $1{,}3806.10^{-16}$ $erg.K^{-1}$

On peut alors en déduire le moment total du composé en fonction de sa constante de Curie :

$$C = \frac{N_A \mu^2}{3k_B} \qquad \mu^2 = \frac{3k_B C}{N_A} \qquad \mu = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A}}$$

Et sachant que le moment est relié par la constante de Bohr au moment effectif μ_{eff} par la relation :

$$\mu = \mu_{eff} \beta$$

β = magnéton de Bohr = $0.9274.10^{-20}$

On peut alors en déduire directement le moment magnétique à partir de la constante de Curie:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_b T \chi_M}{N_A}} \times \frac{1}{\beta} = 2.828\sqrt{\chi_M . T} \equiv 2.828\sqrt{C}$$

Les résultats obtenus pour la susceptibilité magnétique de Yb_4Sb_3 (Figure 10) sont en bon accord avec les précédentes études réalisées par Ochiai et al. [7]. Yb_4Sb_3 montre un comportement typique de fluctuation de valence avec un maximum de la susceptibilité à environ 220-230K et il n'y a pas d'ordre magnétique jusqu'à 2K. Comme les valeurs obtenues pour χ^{-1} dévient fortement d'une ligne droite, une loi de Curie-Weiss modifiée est utilisée pour modéliser les données à basse température :

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_p} + \chi_0$$

Où χ_0 représente la somme des contributions indépendantes de la température, c'est-à-dire la contribution paramagnétique de van Vleck, due aux électrons de conduction, et la contribution diamagnétique des électrons de cœur, *C* est la constante de Curie et θ_p est la température de Weiss.

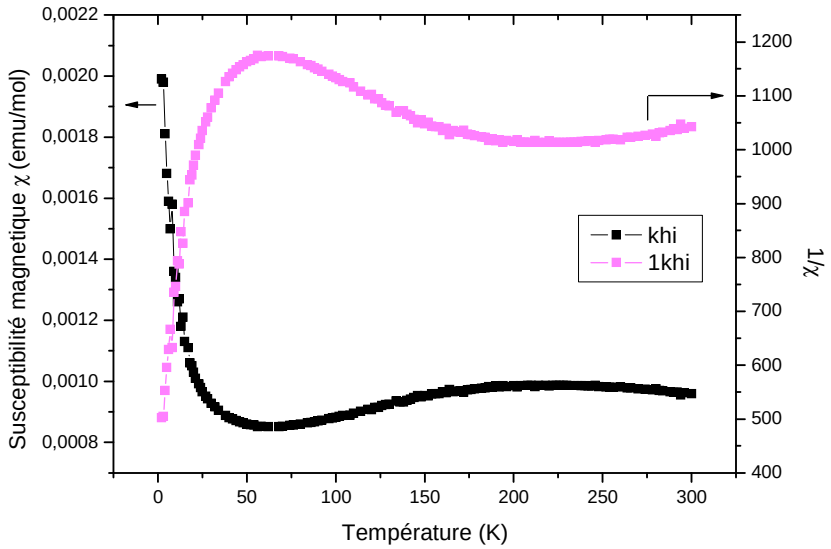


Figure 10. Susceptibilité magnétique χ et son inverse 1/χ de Yb_4Sb_3 en fonction de la température

Nous trouvons ainsi un moment effectif μ_{eff} = 0,386 μB/Yb ce qui est très faible comparé à la valeur attendue pour un ion Yb^{3+} libre ($^2F_{7/2}$, μ_{eff} = 4,54 μB[*]). L'ytterbium doit donc exister dans les deux états de valence +2 et +3. Comme Yb^{2+} présente la configuration électronique $^1S_0$ son moment magnétique effectif est nul.

Nous pouvons donc estimer la proportion de chaque ion en utilisant l'expression :

$$\mu_{eff} = \sqrt{(1-y)\mu^2{}_{eff\,(Yb^{2+})} + y\mu^2{}_{eff\,(Yb^{3+})}}$$

Où y correspond à la fraction d'ion Yb^{3+}. La résolution de cette équation nous indique que l'ytterbium présent dans Yb_4Sb_3 est principalement divalent et ce système contient moins de 1% d'Yb^{3+} ce qui est relativement faible comparé aux précédentes études réalisées sur des monocristaux (au moins 10% [8]). Ceci nous donne une valence moyenne de l'ytterbium de l'ordre de 2,01.

Si nous appliquons maintenant le formalisme de Zintl précédemment utilisé pour comprendre certains comportements des matériaux de type anti-Th_3P_4[†], nous pouvons estimer que Yb_4Sb_3 est déficients en électrons avec 3,88 trous par maille élémentaire. Ceci confirme les précédents résultats obtenus pour le coefficient de Seebeck qui montre une conduction dominée par les trous à partir de 520K. Pour améliorer ces propriétés de transport nous devons apporter plus d'électrons au système afin de diminuer la densité en porteurs de charge.

[*] Cf. Annexes § III.
[†] Cf. Chap. II § III

III. Conclusions

Nous avons synthétisé avec succès quatre composés binaires sous forme de poudres polycristallines monophasées de type anti-Th_3P_4 : La_4Sb_3, Ce_4Sb_3, Sm_4Sb_3 et Yb_4Sb_3.

La mesure du coefficient de Seebeck indique un comportement de type n pour 3 de ces composés sur toute la gamme de température étudiée. Ce coefficient est faible et quasi indépendant de la température. Seul Yb_4Sb_3 indique un comportement de type p de 520 à 1273K où il atteint 70μV/K.

Les différentes mesures réalisées sur ce composé additionnées au formalisme de Zintl nous permettent de dire que Yb_4Sb_3 montre un comportement de semimétal ou de semiconducteur fortement dégénéré dont la conduction est assurée par les trous qui sont en concentration trop importante. C'est pourquoi la substitution de l'ytterbium par une terre rare trivalente ou tétravalente autant que la substitution de l'antimoine par un chalcogène devrait réduire cette densité de porteur et nous permettre de d'ajuster cette concentration afin d'optimiser les propriétés de conduction et obtenir de meilleures propriétés thermoélectriques.

Nous nous proposons donc dans un premier temps d'étudier la possibilité et l'influence de la substitution de l'ytterbium par des terres rares trivalentes telles que le lanthane et le thulium ou a valences mixtes comme le cérium, le samarium et l'europium.

Puis dans un deuxième temps nous étudierons la possibilité de substituer l'antimoine soit par des chalcogènes (Se, Te) qui présentent un électron de plus sur leurs couches périphériques soit par de l'iode qui en présente deux soit par d'autres pnictogènes (As, Bi).

IV. Références

[1] R.E. Bodnar et H. Steinfink : Inorg. Chem. **6** (1967) 327.

[2] E. Bucher, A.S Cooper, D. Jaccard et J. Sierro: Valence Instabilities and related narrow bandgap phenomena, ed. P.D. Park, plenum Press, New York, (1977) 529.

[3] R.J. Gambino: J. Less-Common Met. **12** (1967) 344.

[4] G. Borzone, A. Borsese, A. Saccone et R. Ferro: J. Less-Common Met. **65** (1979) 253.

[5] D. Hohnke et E. Parthé : Acta Cryst. **21** (1966) 435.

[6] F. Hulliger et H.R. Ott: J. Less-Common Met. **55** (1977) 103.

[7] A. Ochiai, T. Suzuki et T. Kasuya : J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 4129.

[8] A. Ochiai, K. Takeuchi, N. Niitsuma, T. Suzuki et T. Kasuya : J. Magn. Magn. Mater. **63-64** (1987) 618.

[9] S. Suga, S. Ogawa, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Kakizaki, T. Ishii, A. Fujimori, S.-J. Oh, H. Kato, T. Miyahara, A. Ochiai, T. Suzuki et T. Kasuya : J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 4534.

[10] L.R. Danielson, M.N. Alexander, C. Vining, R.A. Lockwood et C. Wood: 7th international conference on Thermoelectric Energy Conversion, Arlington (Texas) 71.

Chapitre V.

Antimoniures d'Ytterbium Substitués $Yb_{4-x}R'_xSb_3$ (R' = Sm, La, Ce, Eu et Tm)

A. $Yb_{(4-x)}Sm_xSb_3$ 104

I. Synthèse et caractérisation 104

I.1. DRX 104
I.2. MEB 107

II. Propriétés magnétiques et de transport électroniques 110

II.1. Propriétés magnétiques 110

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ 110
II.1.b. Résultats et analyses 111

II.2. Propriétés de transport électroniques 113

III. Conclusions 116

B. $Yb_{(4-x)}La_xSb_3$ 117

I. Synthèse et caractérisation 117

I.1. DRX 117
I.2. MEB 120

II. Propriétés magnétiques et de transport électroniques 122

II.1. Propriétés magnétiques 122

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$ 122
II.1.b. Résultats et analyses 122

II.2. Propriétés de transport électroniques 124

III. Conclusions 127

C. $Yb_{(4-x)}Ce_xSb_3$ 128

I. Synthèse et caractérisation 128

I.1. DRX 128
I.2. MEB 131

II. Propriétés magnétiques et de transport électroniques 132

II.1. Propriétés magnétiques 132

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$ 132
II.1.b. Résultats et analyses 133

II.2. Propriétés de transport électroniques 135

III. Conclusions 137

D. $Yb_{(4-x)}Tm_xSb_3$ et $Yb_{(4-x)}Eu_xSb_3$ 138

I. Synthèse et caractérisation par DRX 138

II. Propriétés magnétique de $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$ 140

II.1. Méthode générale de calcul pour les composés$Yb_{4-x}Eu_xSb_3$ 140
II.2. Résultats et analyses 140

III. Conclusions 142

E. $Yb_{(4-x-y)}La_xSm_ySb_3$ 143

I. Synthèse et caractérisation 143

I.1. DRX 143
I.2. MEB 145

II. Propriétés magnétiques et de transport électroniques 146

II.1. Propriétés magnétiques 146

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x-y}La_xSm_ySb_3$ 146
II.1.b. Résultats et analyses 147

II.2. Propriétés de transport électroniques 148

III. Conclusions 149

F. Conclusions 150

G. Références 152

Comme nous venons de le mentionner, nous allons dans un premier temps nous focaliser sur les substitutions possibles sur le site de l'ytterbium par d'autres terre rares trivalentes telles que le lanthane et le thulium ou a valence mixte comme le samarium, le cérium ou l'europium. En effet, d'après le formalisme de Zintl, la substitution de l'ytterbium qui est en majorité divalent dans Yb_4Sb_3, par une terre rare à valence supérieure, devrait diminuer la concentration en porteur de charge et donc améliorer les propriétés de transport. Nous formerions ainsi des solutions solides de type $(Yb^{2+})_{4-x}(R^{3+})_xSb_3$, en prenant soin de rester dans la gamme $0<x<1$ puisque pour $x=1$, le système ne présenterait plus de trous disponibles pour la conduction et deviendrait isolant.

A. $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$

Nous avons dans un premier temps tenté de substituer l'ytterbium par du samarium qui présente comme nous l'avons dit précédemment une valence mixte +2/+3.

I. Synthèse et caractérisation

Les synthèses sont réalisées suivant le même protocole que pour les composés binaires. Les temps de recuit sont adaptés en fonctions des résultats obtenus et peuvent aller jusqu'à 1 mois pour les composés les plus substitués.

I.1. DRX

La substitution de l'ytterbium par le samarium a été réalisée pour les compositions x_{Sm} = [0 - 1] et l'observation des résultats obtenus par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 1) nous indique que la substitution ne modifie pas la structure de Yb_4Sb_3 Ils nous indiquent également que la substitution a été possible jusqu'à x = 0,5 - 0,6[*]. Au delà de cette composition, une deuxième phase, indiquée par des flèches sur les diffractogrammes de la Figure 1, se forme.

[*] La substitution semble pouvoir être possible au delà de cette composition mais impliquerait des temps de recuit trop long

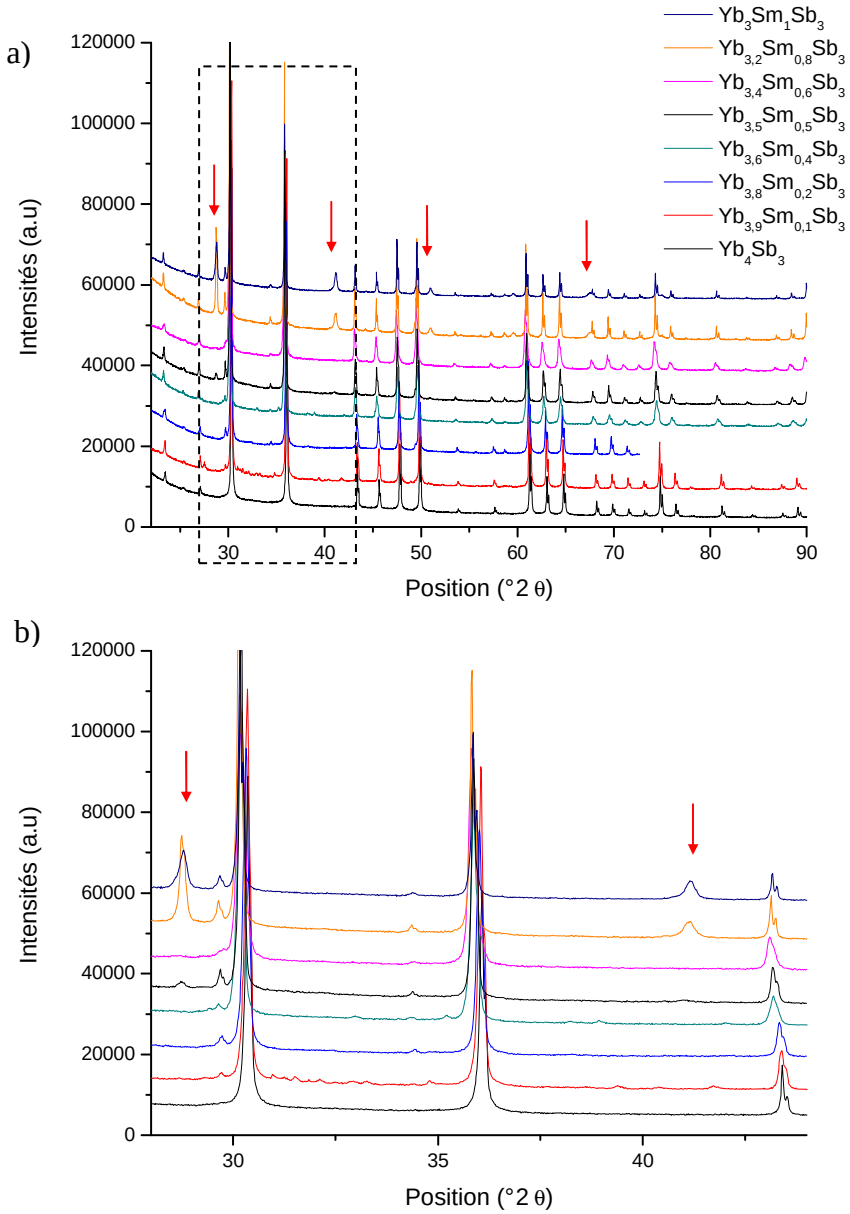


Figure 1. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ x= [0 – 1] a) dans son intégralité et b) sur la gamme 2θ = 28 – 44°

Sa structure est de type NaCl et se rapproche de celle du composé binaire SmSb. Mais le déplacement des raies de diffraction nous laisse penser qu'il pourrait en fait s'agir d'une solution solide de type "$Sm_{1-x}Yb_xSb$". Sa nature chimique sera analysée grâce à la sonde EDS du MEB. Les affinements de Rietveld réalisés sur ces diffractogrammes* nous permettent de tracer l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de substitution en samarium (Figure 2).

* Cf. Annexes § IV.

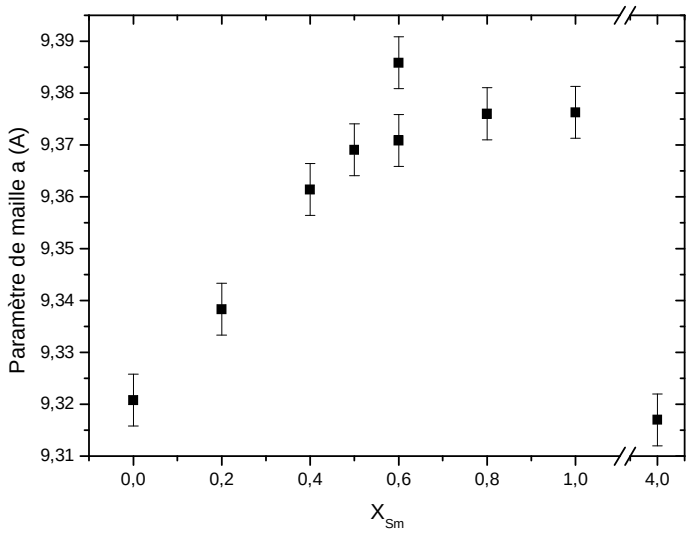


Figure 2. Evolution du paramètre de maille des composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ affiné par la méthode Rietveld en fonction de x_{Sm} (x = [0 – 1] et 4).

Comme nous pouvions l'attendre le paramètre de maille augmente avec le taux de substitution en samarium. En effet les rayons ioniques des ions Sm^{2+} et Sm^{3+} (1,19Å et 0,964Å) sont plus important que les rayons ioniques des ions Yb^{2+} et Yb^{3+}(0,93 et 0,858Å). Ce paramètre augmente de 9,32Å pour Yb_4Sb_3 à 9,38Å (±0,005Å) pour $Yb_{3,4}Sm_{0,6}Sb_3$.

On remarquera que cette évolution dévie de la loi de Vegard attendue pour la solution solide entre les composés binaires Yb_4Sb_3 et Sm_4Sb_3. Elle est caractéristique d'une solution solide contenant des éléments à valence mixte [1] et est cohérente avec les valences attendues dans ces composés, c'est-à-dire une valence non entière pour le samarium et l'ytterbium.

Tableau 1. Paramètre de maille, masse molaire et masse volumique des composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ pour x = [0 - 0,6].

	% substitution (x_{Sm})	*a(Å)*	*MM (g.mol-1)*	*ρ (g.cm-3)*
Monophasé	0% (x=0)	9,32	1057,44	8,67
	5% (x=0,2)	9,34	1052,90	8,59
	10% (x=0,4)	9,36	1048,37	8,49
	12,5% (x=0,5)	9,37	1046,1	8,45
	15% (x=0,6)	9,39	1043,83	8,385
Biphasé	15% (x=0,6)	9,37	1043,83	8,43

La masse volumique théorique des composés peut alors être calculée en appliquant la formule utilisée dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus pour les composés monophasés jusqu'à x_{Sm} = 0,6 sont rassemblés dans le tableau suivant et indiquent sans surprise que la masse volumique diminue lorsque le taux de substitution en samarium augmente.

Cette masse volumique nous permettra d'évaluer ensuite le taux de densification des échantillons mis en forme par SPS. Nous remarquerons que celle-ci ne tient pas compte de la présence d'une deuxième phase pour l'une des deux compositions x_{Sm}=0,6.

La pureté de ces matériaux densifiés va maintenant être vérifiée au MEB et à l'EDS.

I.2. MEB

Les images obtenues grâce à l'analyse des électrons rétrodiffusés et secondaires sont présentées Figure 3. Elles nous indiquent que pour un faible taux de substitution (x_{Sm} = 0,2 - 0,4) le matériau est monophasé et ne montre pas de trace d'impureté. En augmentant la proportion de samarium on peut observer clairement qu'une deuxième phase est présente à partir de x = 0,6 - 0,7. Elle apparaît en gris foncé sur les images. La proportion de ces phases augmente avec la quantité de samarium.

L'analyse de la composition chimique réalisée en surface est présentée dans le Tableau 2. Les résultats donnés sont des moyennes réalisées sur plusieurs échantillons différents de même composition. Dans le cas des composés pour lesquels des phases secondaires existent, celles-ci et la phase principale sont analysées séparément.

Les résultats nous indiquent que la composition réelle de nos échantillons est très proche de la composition nominale et n'excède pas 3% massique jusqu'à x_{Sm} = 0,7. Au delà de cette composition la proportion de Sm dans la phase principale reste constante aux alentours de 10% en masse. Cependant comme nous l'avons précisé, la phase secondaire est déjà présente pour la composition x_{Sm} = 0,6 en bon accord avec l'évolution du paramètre de maille.

Nous pouvons conclure que la substitution de l'ytterbium par le samarium est possible jusqu'à un maximum d'environ 10% en masse soit proche du composé

$Yb_{3,3}Sm_{0,7}Sb_3$ même si une deuxième phase est déjà présente dans le composé $Yb_{3,4}Sm_{0,6}Sb_3$.

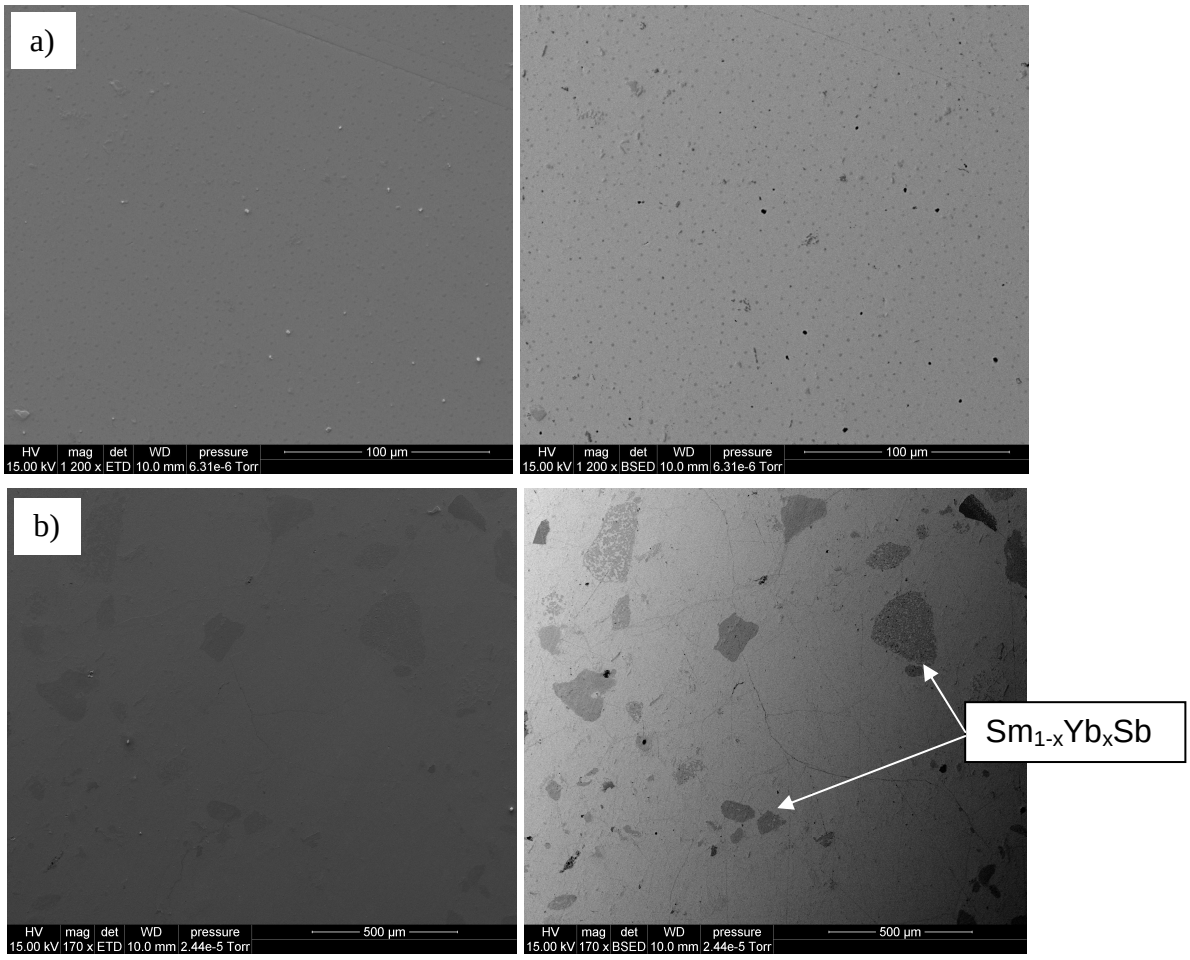


Figure 3. Observation au microscope électronique des électrons secondaires à gauche et rétrodiffusés à droite pour les différentes compositions $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ a) x = 0,4 et b) x = 0,8

L'analyse des phases secondaires observées (Tableau 3) indique qu'il s'agit vraisemblablement d'une phase dont la composition est proche de celle de $Sm_{1-x}Yb_xSb$. La valeur de x_{Yb} n'est pas constante et augmente avec la quantité de samarium pour x_{Sm} = 0,7 - 0,8. Pour le composé le plus substitué on observe des variations de composition x_{Yb} beaucoup plus importantes d'un précipité à l'autre. Pour certain d'entre eux, la stœchiométrie dévient fortement de $Sm_{1-x}Yb_xSb$.

Il apparaît finalement que la substitution de l'ytterbium par du samarium a été possible jusqu'à x_{Sm} = 0,6. A partir de cette composition et au delà, des phases 1 :1 $Sm_{1-x}Yb_xSb$ et d'autres phases riches en ytterbium commencent à se former et le samarium n'est plus substitué à l'ytterbium dans la structure de Yb_4Sb_3.

Nous allons maintenant mesurer et analyser les différentes propriétés magnétiques et de transport de ces matériaux.

Tableau 2. Evolution de la composition de $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ x = [0,1– 1].

	%massique				% atomique		
	Sb	Sm	Yb		Sb	Sm	Yb
Théorique	*34,615*	*1,425*	*63,96*		*42,86*	*1,43*	*55,71*
x_{Sm} = 0,1	35,35	1,07	63,57		43,67	1,08	55,26
Théorique	*34,7*	*2,85*	*62,45*		*42,85*	*2,85*	*54,28*
x_{Sm} = 0,2	32,55	2,63	64,80		40,54	2,66	56,78
Théorique	*34,76*	*4,29*	*60,94*		*42,85*	*4,28*	*52,85*
x_{Sm} = 0,3	35,35	3,91	60,74		43,50	3,89	52,60
Théorique	*34,84*	*5,73*	*59,42*		*42,85*	*5,71*	*51,43*
x_{Sm} = 0,4	34,34	6,02	59,64		42,3	6,0	51,03
Théorique	*35,06*	*10,10*	*54,82*		*42,85*	*10*	*47,14*
x_{Sm} = 0,7	39,92	11,15	48,93		32,39	11,17	56,44
Théorique	*35,14*	*11,57*	*53,28*		*42,85*	*11,42*	*45,71*
x_{Sm} = 0,8	36,31	9,07	54,62		44,23	8,95	46,82
Théorique	*35,30*	*14,53*	*50,17*		*42,85*	*14,28*	*42,85*
x_{Sm} = 1	34,76	10,41	54,84		42,51	10,31	47,19

Tableau 3. Composition des phases secondaires présentes dans $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ x = 0,7 - 0,8 - 1.

	% massique				% atomique		
	Sb	Sm	Yb		Sb	Sm	Yb
Théorique SmSb	44,73	55,26			50,0	50,0	
Théorique YbSb	41,3		58,7		50,0		50,0
x_{Sm} = 0,7	44,60	52,21	3,19		50,04	47,44	2,52
x_{Sm} = 0,8	45,17	44,86	9,97		51,04	41,04	7,92
x_{Sm} = 1	44,71	52,71	2,59		50,12	47,84	2,04
	46,05	52,07	1,88		51,43	47,09	1,48
	34,57	9,37	56,06		42,37	9,29	48,34
	14,85	19,01	66,14		19,34	20,05	60,61

II. Propriétés magnétiques et de transport électroniques

II.1. Propriétés magnétiques

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$

La méthode de calcul utilisée précédemment pour le binaire n'est pas valable pour les composés substitués au samarium, et la valence des terres rare sera beaucoup plus difficile à déterminer en utilisant uniquement des mesures d'aimantation. En effet, le samarium montre tout comme l'ytterbium une valence mixte +2/+3. L'ion Sm^{2+} ($^7F_0$) n'a pas de moment magnétique effectif alors que celui de l'ion Sm^{3+} ($^6H_{7/2}$) est d'environ 0,85μB/Sm[*] à 0K. Par conséquent nous ne pourrons qu'estimer la quantité d'ion Yb^{3+} en fonction de la quantité d'ion Sm^{3+} présent dans le système.
Ainsi pour une composition $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$, un site cationique est occupé par (x)/4 ion Sm et donc par (4-x)/4 ion Yb. On peut alors estimer la gamme de fraction de chaque ion en utilisant l'expression :

$$\mu_{eff} = \sqrt{(1-\frac{x}{4}-y)\mu^2{}_{eff\,(Yb^{2+})} + y\mu^2{}_{eff\,(Yb^{3+})} + z\mu^2{}_{eff\,(Sm^{3+})} + (\frac{x}{4}-z)\mu^2{}_{eff\,(Sm^{2+})}}$$

où x est la proportion d'ion Sm, y et z représentent respectivement la proportion des ions Yb^{3+} et Sm^{3+}.

En remplaçant par les valeurs respectives de μ_{eff} on obtient l'expression :

$$\mu^2{}_{eff} = (4.54)^2 y + (0.85)^2 z$$

qui nous permettra alors d'exprimer la quantité d'ion Yb^{3+} (y) en fonction de la quantité d'ion Sm^{3+} (z):

$$y = \frac{\mu^2{}_{eff}}{4.54^2} - \frac{0.85^2}{4.54^2} z = \frac{\mu^2{}_{eff}}{4.54^2} - 0{,}350z$$

Pour déterminer l'ensemble des solutions il suffira d'appliquer les conditions aux limites fixées par les intervalles de composition qui sont z = [0 – (x/4)] et y = [0 – (1- (x/4))]

[*] Cf. Annexes § IV.

II.1.b. Résultats et analyses

L'aimantation a été mesurée en fonction de la température pour les différentes compositions. La susceptibilité magnétique des composés est relativement peu affectée par l'ajout de samarium (Figure 4). A basse température, elle augmente jusqu'à 3 ordres de magnitude pour x_{Sm} = 0,6. Elle augmente ensuite légèrement avec la quantité de samarium jusqu'à x_{Sm} = 0,6 monophasé. Les courbes sont superposables pour les compositions supérieures, indiquant probablement un rôle dominant des ions de terre rare présent dans la phase parasite $Sm_{1-x}Yb_xSb$ dans lesquelles l'ytterbium et le samarium sont principalement trivalents. Encore une fois, la transition est observée pour le composé $Yb_{3,4}Sm_{0,6}Sb_3$ pour lequel la susceptibilité diffère d'un composé monophasé à un composé biphasé en accord avec les valeurs obtenues pour les paramètres de maille et les observations microscopiques. Notons que l'on observe un maximum de la susceptibilité magnétique jusqu'à la composition x_{Sm} = 0,4 autour de 220K indiquant toujours un comportement de fluctuation de valence. Celui-ci disparaît pour les compositions supérieures.

Le comportement observé dévie cette fois encore d'une loi de Curie-Weiss, une loi modifiée est donc utilisée pour modéliser les résultats obtenus. Les différents paramètres déduits des données expérimentales sont rassemblés dans le Tableau 4. Les résultats sont présentés en indiquant les valeurs obtenues pour les proportions maximum et minimum de Sm^{3+} qui peuvent être présentes dans le système.

Ces résultats indiquent que la proportion en ion Yb^{3+} est peu affectée par la substitution jusqu'à x_{Sm} = 0,4 et les valeurs obtenues sont comparables a celles du binaire Yb_4Sb_3 et ce indépendamment de la composition en samarium trivalent. Si l'on considère l'incertitude due aux analyses ainsi que les approximations réalisées pour les calculs, il semble raisonnable de considérer que la proportion en Yb^{3+} dans ces composés reste constante. A partir de x_{Sm} = 0,6 la quantité d'ion Yb^{3+} augmente et doit être cette fois encore lié à la formation de $Sm_{1-x}Yb_xSb$ qui doit contenir une quantité plus importante d'ion magnétique. Cette phase parasite qui n'était pas visible aux rayons X doit également être présente dans le composé $Yb_{3,4}Sm_{0,6}Sb_3$ supposé monophasé puisqu'il indique des quantités particulièrement importantes d'ion Yb^{3+} par rapport aux autres composés. Il est à noter que nos interprétations ne prennent pas en compte les variations du moment effectif de l'ytterbium et du samarium en fonction de la température. De plus nous somme conscient que le fait

de simuler les données à basse température avec une loi de Curie-Weiss peut refléter uniquement la présence des impuretés d'ions Yb^{3+}. Ainsi la présence d'une l'augmentation à basse température peut simplement refléter la présence d'oxydes tels que Yb_2O_3 ou de YbSb que l'on détecte facilement pour les compositions supérieures.

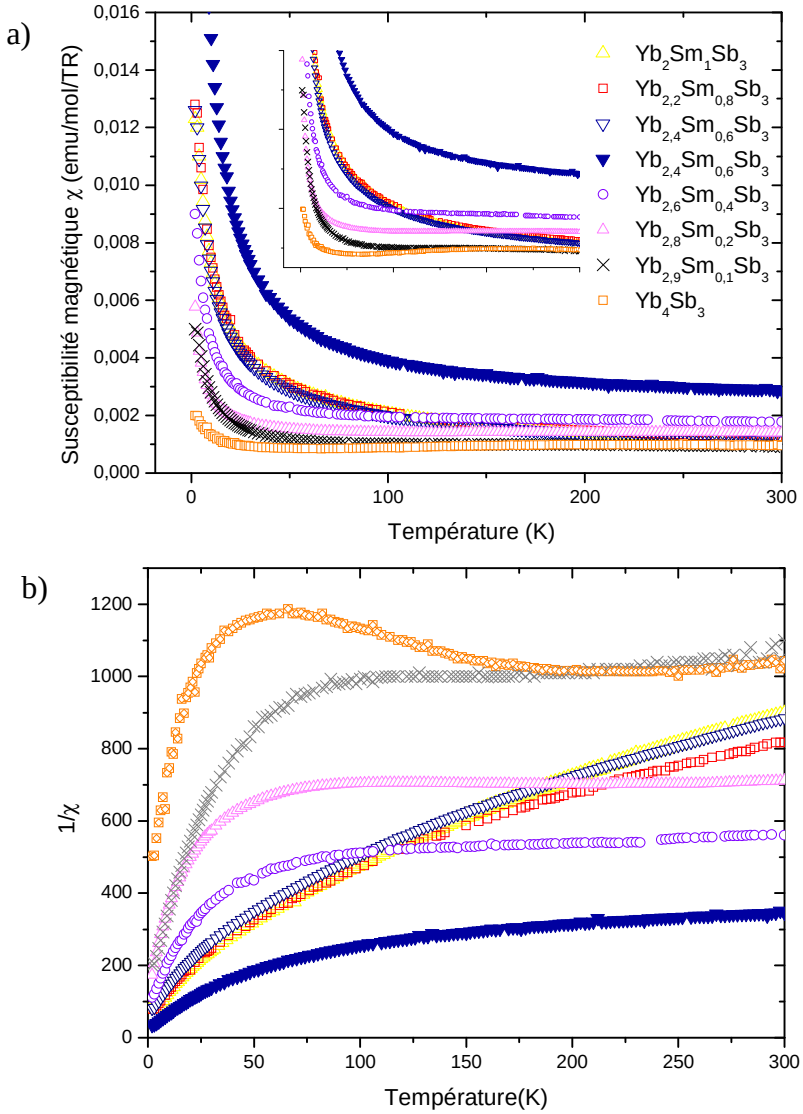


Figure 4. a) Susceptibilité magnétique et b) susceptibilité inverse des composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ x = [0 – 1]

Finalement, si tous les ions samarium insérés sont divalents, la valence moyenne n'est pas affectée. Si tous les ions insérés sont trivalents, la valence moyenne augmente avec la quantité de samarium et atteint 2,13 pour $Yb_{3,4}Sm_{0,4}Sb_3$. Enfin si le samarium est à valence intermédiaire comme nous l'avons énoncé précédemment, la valence moyenne du système doit augmenter et la concentration en porteur de

charge estimée par le formalisme de Zintl devrait diminuer par rapport au binaire initial entrainant une modification des propriétés de transport.

Tableau 4. Paramètres obtenus à partir des données de susceptibilité magnétique de $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ x = [0 – 1]

	% substitution	*μ_{eff} (μ_B/TR)*	*% Sm^{3+}*	*%Yb^{2+}*	*%Yb^{3+}*	*Valence moyenne*
Monophasé	2,5%(x=0,1)	0,523	0 2,5	96,18 96,27	1,32 1,23	2,01 2,04
	5% (x=0,2)	0,388	0 5	94,27 94,45	0,73 0,55	2,01 2,05
	10% (x=0,4)	0,590	0 10	89,23 89,58	1,69 1,33	2,03 2,13
	15% (x=0,6)	1,21	0 15	77,92 78,45	7,08 6,55	2,07 2,21
Biphasé	15% (x=0,6)	0,917	0 15	80,90 82,45	4,1 2,55	2,04 2,17
	20% (x=0,8)	0,975	0 20	75,39 76,09	4,61 3,91	2,04 2,24
	25% (x=1)	0,984	0 25	70,30 71,18	4,70 3,82	2,05 2,29

Nous ne pouvons pas conclure sur ce problème de valence en utilisant uniquement les mesures de susceptibilité magnétique. On peut néanmoins penser que pour le composé $Yb_{3,4}Sm_{0,4}Sb_3$, la valence moyenne des terres rares est plus importante que dans Yb_4Sb_3 puisque la quantité d'ion Yb^{3+} reste constante et relativement faible. La concentration en trou devrait donc diminuer et induire une amélioration des propriétés thermoélectriques à travers l'augmentation du coefficient de Seebeck.

II.2. Propriétés de transport électroniques

Les propriétés de transport de $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ (x = 0,2 - 0,4) ont été mesurées en fonction de la température et comparées à celles de Yb_4Sb_3 sur la Figure 6. Pour toute quantité de substituant, le coefficient de Seebeck (Figure 6.a) reste linaire avec l'accroissement de la température et augmente avec la quantité de samarium. Comme nous le pensions, la concentration en porteur de charges et diminuée lorsque la quantité de substituant trivalent augmente et le coefficient α augmente avec la quantité de samarium jusqu'à atteindre 120µV/K à 1273K pour $Yb_{3,6}Sm_{0,4}Sb_3$ soit environ deux fois plus que le composé binaire initial.

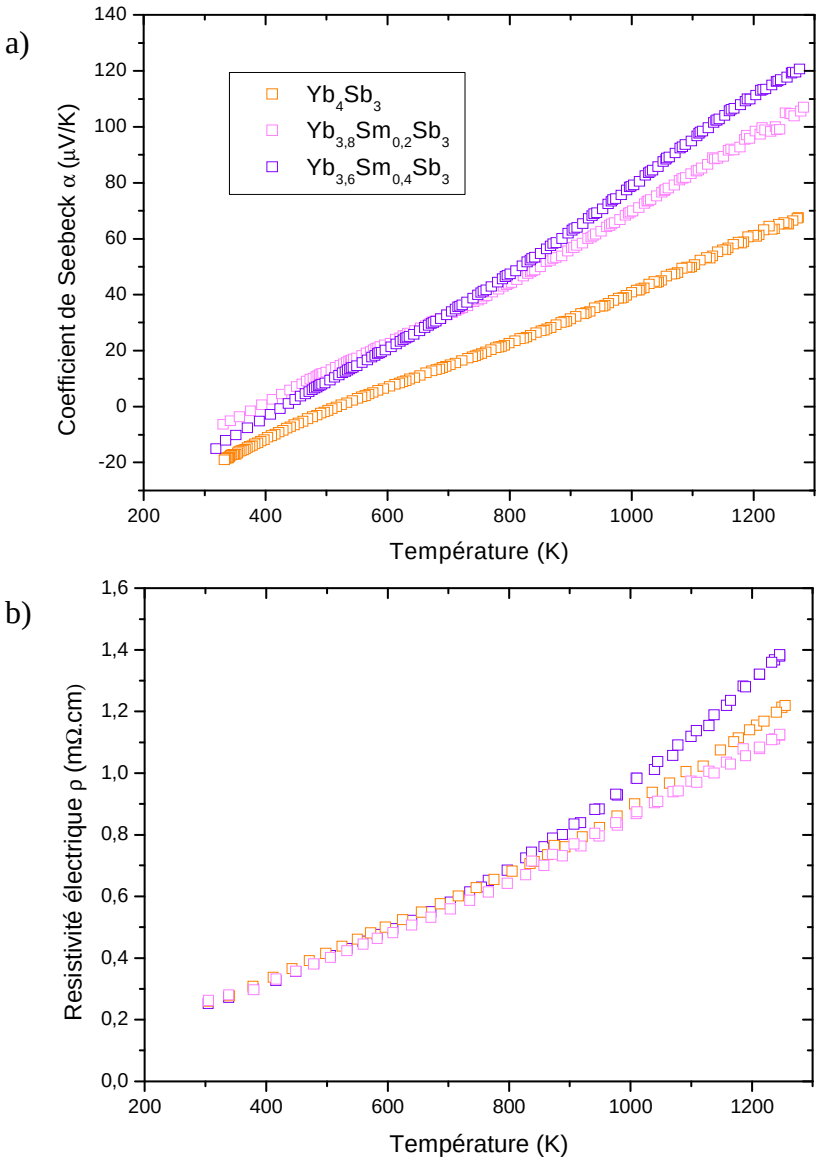


Figure 5. a) Coefficient de Seebeck, b) résistivité électrique des composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ x = 0 - 0,2 - 0 ,4

La résistivité électrique (Figure 6.b) est quant à elle peu affectée par la substitution. Elle reste linéaire et présente des valeurs relativement faibles. Elle augmente légèrement à haute température pour le composé le plus substitué et atteint 1,38mΩ.cm pour x_{Sm} = 0,4 à 1273K en accord avec la diminution de la concentration en porteur de charges.

Le facteur de puissance des deux composés substitués a été comparé à celui de Yb_4Sb_3 Figure 6. Ce facteur atteint 0,011mW.cm^{-1}K^{-2} à haute température soit environ trois fois plus que celui du binaire initial. Il diffère peu d'un composé substitué à l'autre et la tendance de la courbe de facteur de puissance des trois composés

reste la même et le minimum lié a un coefficient de Seebeck nul est déplacé de 520K pour Yb_4Sb_3 à 393 et 453K respectivement pour x_{Sm} = 0,2 et 0,4.

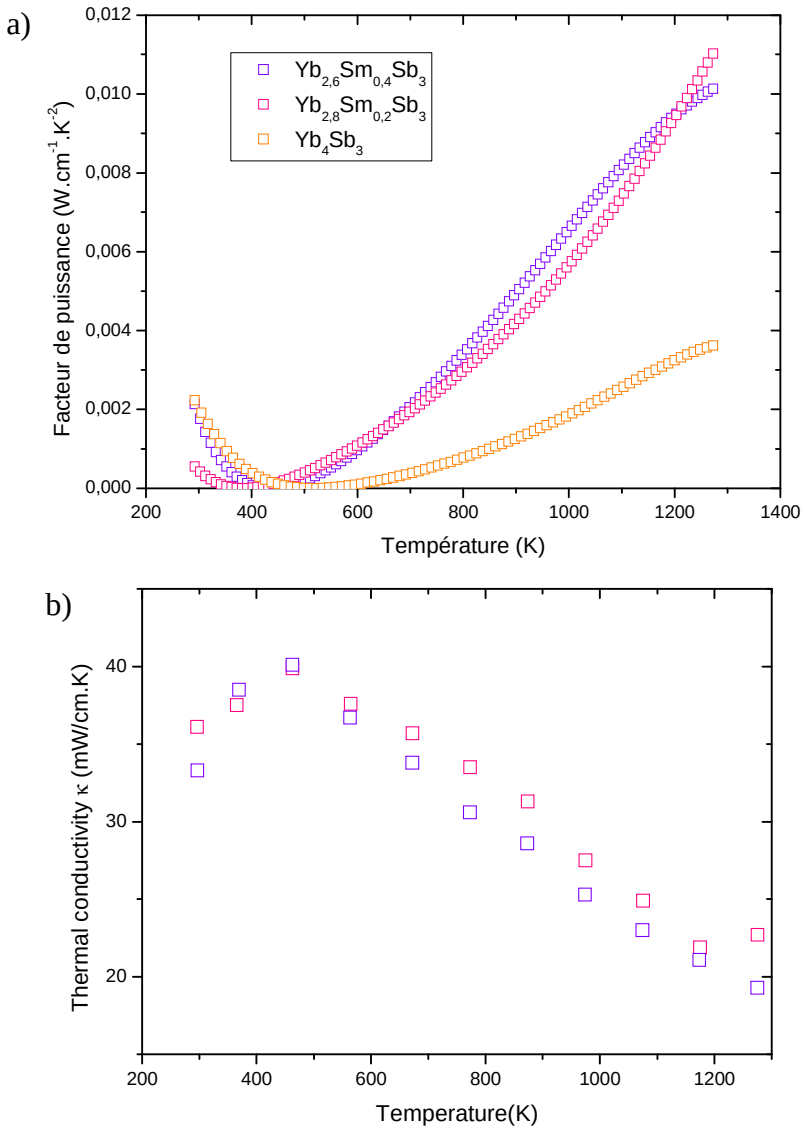


Figure 6. a) Facteur de puissance et b) conductivité thermique des composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ x = 0 - 0,2 - 0,4

La conductivité thermique a été mesurée pour les deux composés substitués (Figure 7.b). Elle est assez faible et tous les composés substitués montrent des variations et des magnitudes similaires. On peut observer un maximum de 40mW/cm.K à 473K puis une diminution linaire de ces valeurs jusqu'à 20-25mW/cm.K à 1273K.

La combinaison de toutes ces mesures nous a permis de déterminer le facteur de mérite ZT (Figure 7.b) en fonction de la température pour ces composés. Du fait de

la similarité de leurs propriétés de transport, les deux composés substitués indique le même comportement avec la même magnitude. ZT augmente de façon monotone avec la température et atteint dans les deux cas un maximum d'environ 0,65 à 1273K.

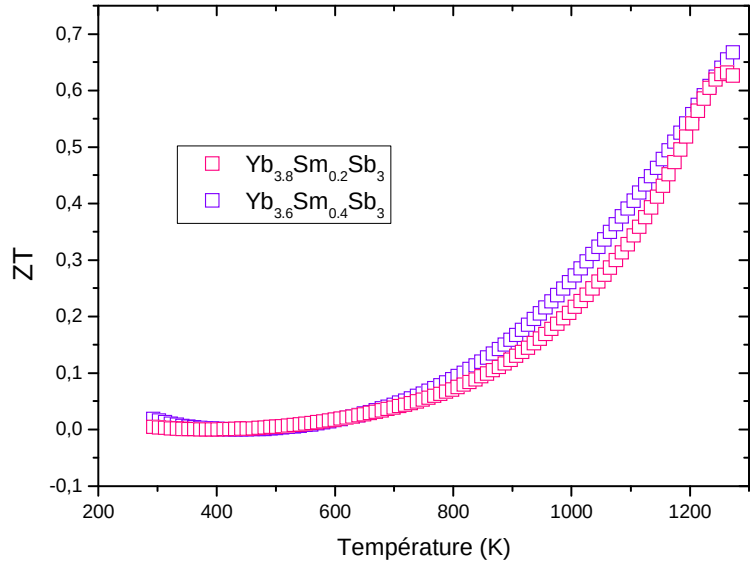


Figure 7. Dépendance en température du facteur de mérite ZT de $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ x = 0,2 - 0,4

III. Conclusions

En accord avec les différentes mesures réalisées par DRX, MEB et SQUID, la substitution de l'ytterbium par le samarium a été possible jusqu'à environ x_{Sm} = 0,5. Au delà de cette composition une phase $Yb_{1-x}Sm_xSb$ de type NaCl se forme. Cette quantité de phases secondaires augmente avec la quantité de samarium et l'on observe des différences de compositions importantes entre les précipités formés pour le matériau le plus substitué.

La valence des deux terres rares présentes dans ces composés est difficilement déterminable mais il semblerait que la concentration en porteur de charge ait été modifiée puisque le coefficient de Seebeck est quasi doublé pour la composition x_{Sm}=0,4. Il semblerait donc qu'une partie du samarium inséré est bien de valence 3+.

Comme suggéré dans le chapitre précédent, la substitution de l'ytterbium par le samarium nous a bien permis d'améliorer les propriétés de transport via la concentration en porteur de charge. Le facteur de puissance est quasi triplé par rapport au binaire initial et le facteur de mérite atteint 0,65 à 1273K.

B. $Yb_{4-x}La_xSb_3$

Nous allons maintenant tenter de substituer l'ytterbium par du lanthane qui présente une valence +3.

I. Synthèse et caractérisation

Les synthèses sont réalisées suivant les mêmes protocoles avec des temps de recuit pouvant varier dans le même sens que ceux des composés substitués précédents.

I.1. DRX

La substitution de l'ytterbium par le lanthane à été réalisée pour les compositions x_{La} = [0 - 1] et l'observation des résultats obtenus par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 2 et Figure 2) nous indique les même tendances que pour les composés au samarium. La substitution a été possible jusqu'à x_{La} = 0,5 et à partir de cette composition, on voit encore une fois apparaître une deuxième phase de type NaCl proche de LaSb et qui pourrait également être une solution solide de type $La_{1-x}Yb_xSb$ dont la nature sera examinée au MEB/EDS. Cette phase est indiquée par des flèches sur les Figures 1 et 2.

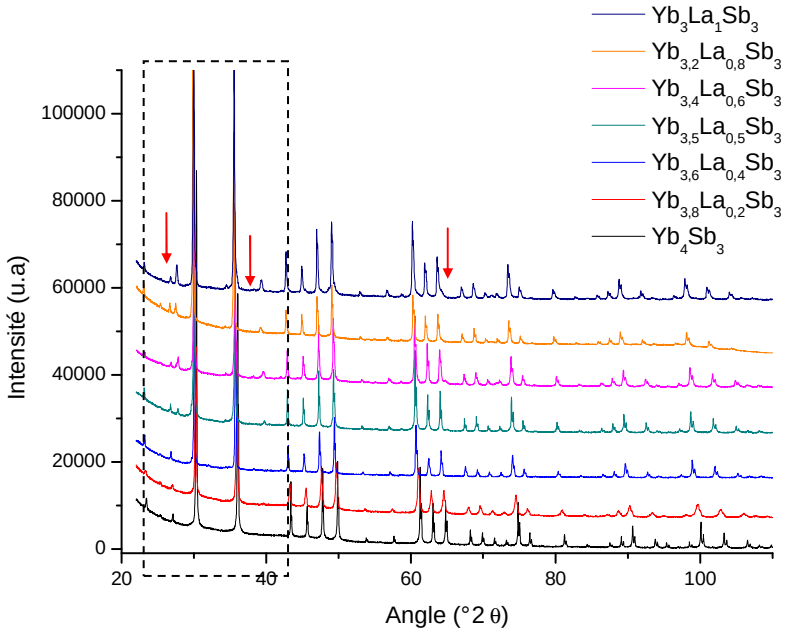


Figure 1. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$ x = [0 – 1].

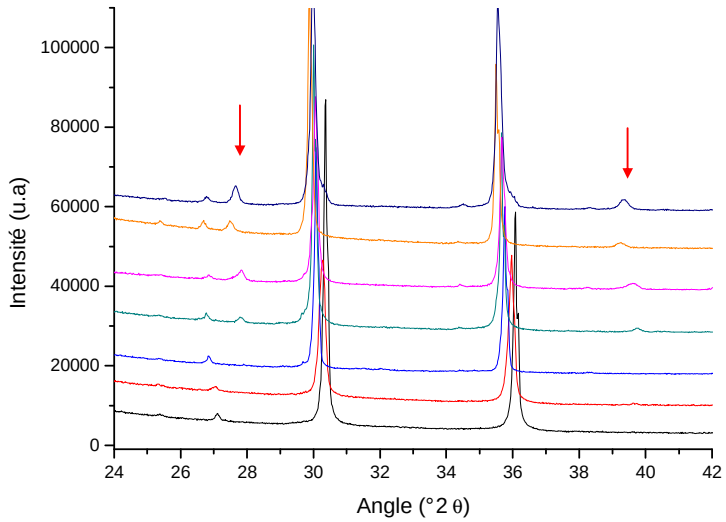


Figure 2. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$ x = [0 – 1] sur la gamme 2θ =24 – 42°.

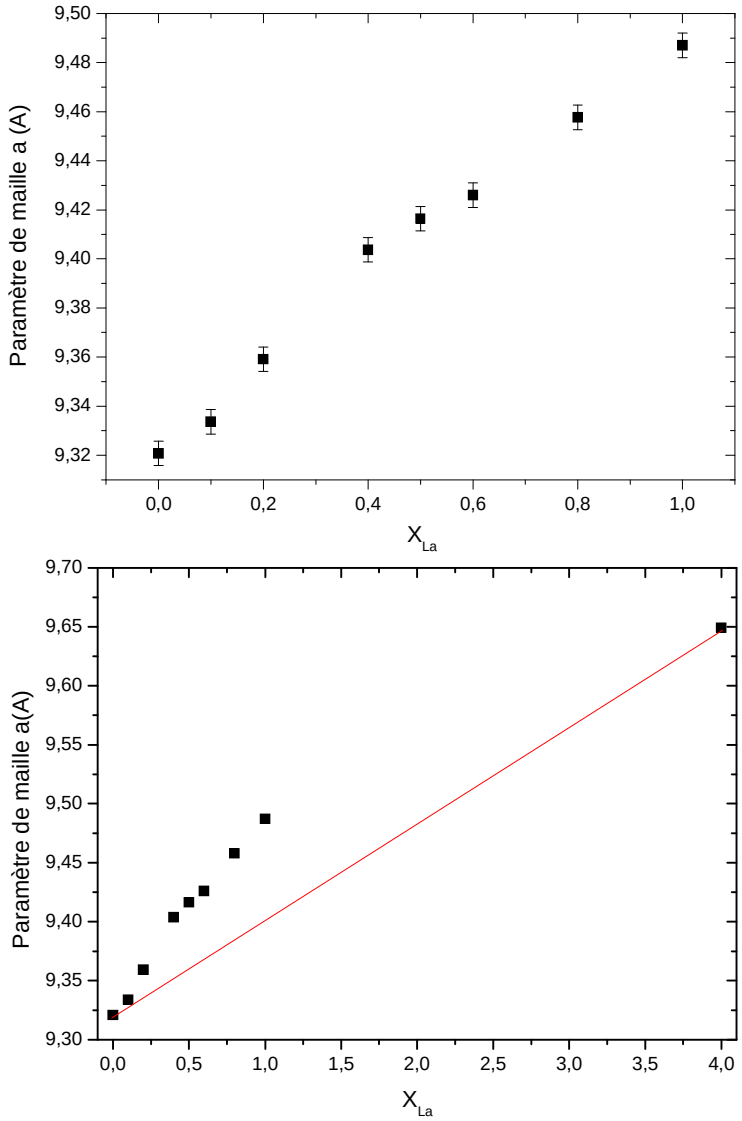


Figure 3. Evolution du paramètre de maille des composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$ affinés par la méthode Rietveld en fonction de x a) x = [0 – 1] b) x = [0 – 1] et 4.

L'évolution du paramètre de maille affiné par la méthode de Rietveld* est tracée en fonction du taux de substitution en lanthane (Figure 3).

Ce paramètre augmente avec le taux de lanthane de façon plus prononcée que pour les composés au samarium. Ce résultat est sans surprise puisque le rayon ionique du lanthane (1,061Å) est plus important que le rayon ionique de l'ytterbium et du samarium. Par contre, à la différence des composés précédents, l'augmentation des valeurs se fait de manière linéaire jusqu'à $x_{La} = 1$ et atteint 9,49Å (±0,005 Å). Ceci indiquent que le lanthane s'est bien substitué à l'ytterbium même pour les composés avec les taux de substitution les plus importants et ce en dépit de la présence d'une deuxième phase. Celle-ci pourrait probablement disparaître en utilisant des temps de recuit plus longs.

On remarquera que ces résultats dévient de l'évolution linéaire attendue entre les deux composés binaires Yb_4Sb_3 et La_4Sb_3 comme pour celle entre Yb_4Sb_3 et Sm_4Sb_3 et en accord avec la valence non entière des terres rares attendue pour ces systèmes qui est due à la présence de lanthane trivalent et d'ytterbium divalent et trivalent†.

Tableau 1. Paramètre de maille, masse molaire et masse volumique des composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$ pour x = [0 - 1].

	% substitution (x_{La})	*a(Å)*	*MM ($g.mol^{-1}$)*	*ρ ($g.cm^{-3}$)*
Monophasé	0% (x=0)	9,32	1057,44	8,67
	2,5% (x=0,1)	9,33	1054,03	8,61
	5% (x=0,2)	9,36	1050,61	8,51
	10% (x=0,4)	9,40	1043,79	8,34
	12,5% (x=0,5)	9,42	1040,37	8,28
Biphasé	15% (x=0,6)	9,43	1036,96	8,22
	20% (x=0,8)	9,46	1030,14	8,09
	25%(x=1)	9,49	1023,31	7,96

Les masses volumiques théoriques des composés ont été calculées et rassemblées dans le Tableau 1. Notons que la masse volumique théorique des composés dont les compositions sont supérieures à $x_{La} = 0,5$ ne prennent pas en compte la présence de

* Cf. Annexes § IV.
† Cf. Chap. V § A.I.1

la phase secondaire $La_{1-x}Yb_xSb$. Comme attendu cette masse volumique diminue lorsque le taux de lanthane augmente.

I.2. MEB

Les images obtenues grâce à l'analyse des électrons rétrodiffusés sont présentées Figure 4. Elles nous indiquent que pour les plus faibles taux de substitution, jusqu'à x_{La} = 0,5, le matériau est monophasé et ne montre pas de trace d'impureté mises à part quelques traces de solution diamantée apparaissant en noir sur les micrographies. En augmentant la proportion de lanthane on peut observer clairement l'apparition d'une deuxième phase en gris foncé sur les images. La proportion de ces phases est d'autant plus importante que le taux de substitution augmente. Notons que pour l'échantillon $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$ aucune phase secondaire n'a été observée alors que celle-ci est identifiable sur les analyses par diffraction des RX. Cette phase doit donc être présente mais en faible quantité.

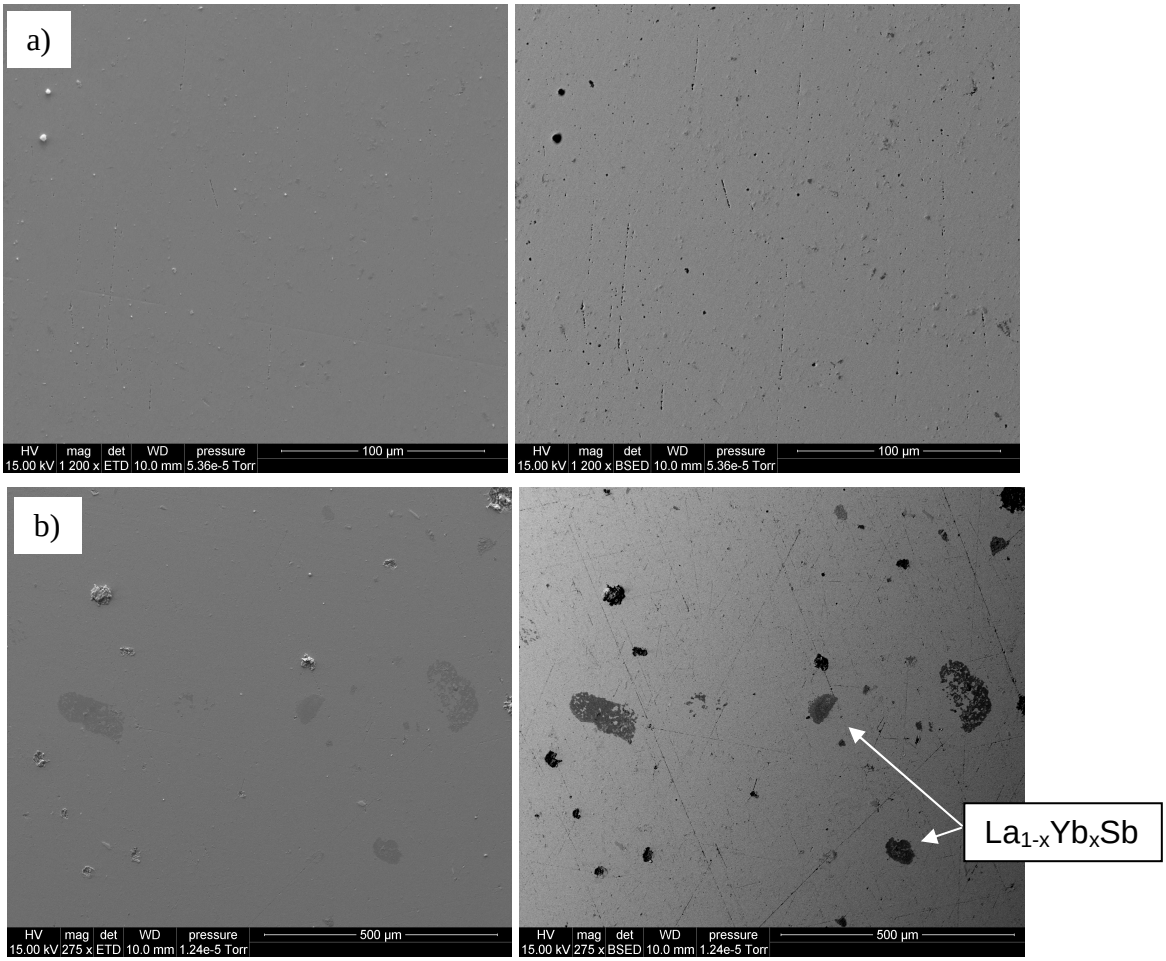


Figure 4. Observation au microscope électronique pour les électrons secondaire à gauche et rétrodiffusés à droite pour les différentes compositions $Yb_{4-x}La_xSb_3$ a) x = 0,5 et b) x=0,6.

Le Tableau 2 rassemble les résultats obtenus par l'analyse de la composition chimique. Ils nous indiquent que la composition réelle de la phase majoritaire de nos échantillons est très proche de la composition nominale en dépit de la formation d'une phase secondaire et ce en bon accord avec les résultats obtenus par diffractions des rayons X.

L'analyse des phases secondaires observées à partir de la composition x_{La}= 0,6 (Tableau 3) indique qu'il s'agit vraisemblablement d'une phase $La_{1-x}Yb_xSb$ dont la composition atomique en ytterbium se trouve dans la plupart des échantillons aux alentours de 10% soit proche du composé $La_{0,8}Yb_{0,2}Sb_3$. Le composé le plus substitué présente des variations de composition plus importantes.

Tableau 2. Evolution de la composition de $Yb_{4-x}La_xSb_3$ x = [0 – 1].

	%massique				% atomique		
	Sb	La	Yb		Sb	La	Yb
Théorique	*34,65*	*1,31*	*64,02*		*42,86*	*1,43*	*55,71*
x_{La} = 0,1	33,35	1,10	65,45		40,13	1,25	58,62
Théorique	*34,76*	*2,64*	*62,58*		*42,85*	*2,85*	*54,28*
x_{La} = 0,2	32,27	2,36	65,36		40,17	2,58	57,24
Théorique	*34,99*	*5,32*	*59,68*		*42,85*	*5,71*	*51,42*
x_{La} = 0,4	34,41	5,34	60,26		42,23	5,74	52,04
Théorique	*35,10*	*6,67*	*58,21*		*42,85*	*7,14*	*50,00*
x_{La} = 0,5	32,88	6,80	60,31		40,44	7,33	52,23
Théorique	*35,22*	*8,03*	*56,73*		*42,85*	*8,57*	*48,57*
x_{La} = 0,6	34,71	8,01	57,35		42,37	8,43	49,20
Théorique	*35,46*	*10,78*	*53,75*		*42,85*	*11,42*	*45,71*
x_{La} = 0,8	36,04	9,99	54,41		43,58	10,12	46,30
Théorique	*35,69*	*13,58*	*50,73*		*42,86*	*14,28*	*42,86*
x_{La} = 1	37,86	12,47	49,67		45,21	13,05	41,74

Finalement la substitution de l'ytterbium par du lanthane semble avoir été possible jusqu'à x_{La} = 1 en accord avec l'augmentation du paramètre de maille et les analyses au MEB. Pourtant, à partir de la composition x_{La} = 0,6, une seconde phase dont la composition est proche de $La_{1-x}Yb_xSb$ se forme et subsiste même après de long temps de recuit.

Nous allons maintenant mesurer et analyser les différentes propriétés magnétiques et de transport électroniques de ces matériaux.

Tableau 3. Composition des phases secondaires présentes dans $Yb_{4-x}La_xSb_3$ x = 0,7 - 0,8 - 1.

	% massique				% atomique		
	Sb	La	Yb		Sb	La	Yb
Théorique LaSb	*46,71*	*53,29*			*50,0*	*50,0*	
Théorique YbSb	*41,3*		*58,7*		*50,0*		*50,0*
$X_{La} = 0,6$	44,94	42,81	12,25		49,35	41,19	9,46
$X_{La} = 0,8$	43,50	41,92	14,58		48,06	40,60	11,34
$X_{La} = 1$	45,37	50,02	4,61		49,07	47,42	3,51
	42,39	39,40	18,21		47,24	38,49	14,28

II. Propriétés magnétiques et de transport électroniques

II.1. Propriétés magnétiques

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$

Le lanthane est toujours trivalent et ne présente donc pas de moment magnétique ($^1S_0$*). La méthode de calcul utilisée précédemment pour les composés substitués au samarium va donc se simplifier pour les composés au lanthane et la valence de l'ytterbium devrait être plus facile à déterminer.

On peut donc estimer la fraction d'ions Yb^{3+} en considérant que la totalité des ions lanthane est insérée en utilisant l'expression :

$$\mu_{eff} = \sqrt{(1-\frac{x}{4}-y)\mu^2_{eff\ (Yb^{2+})} + y\mu^2_{eff\ (Yb^{3+})} + \frac{x}{4}\mu^2_{eff\ (La^{3+})}}$$

où x est la proportion d'ion La^{3+} et y représente la proportion d'ion Yb^{3+}. En remplaçant par les valeurs respectives de μ_{eff} on obtient la même expression que l'on avait pour le système binaire Yb_4Sb_3 :

$$\mu^2_{eff} = (4.54)^2 y$$

Le moment magnétique observé sera uniquement dû à la contribution des ions Yb^{3+}.

II.1.b. Résultats et analyses

La susceptibilité magnétique des composés est relativement peu affectée par l'ajout de lanthane (Figure 5 a et b). Excepté à basse température où elle atteint des

* Cf. Annexes § III.

valeurs jusqu'à 3 ordres de magnitude supérieurs au binaire initial. A plus haute température, la susceptibilité augmente légèrement pour la composition x_{La} = 0,2 puis en augmentant la quantité de lanthane, elle diminue faiblement. La fluctuation de valence indiquée par un maximum de la susceptibilité magnétique autour de 200K est observée jusqu'à x_{La} = 0,4. Au delà, on retrouve un comportement typique paramagnétique de Curie-Weiss et la fluctuation disparaît.

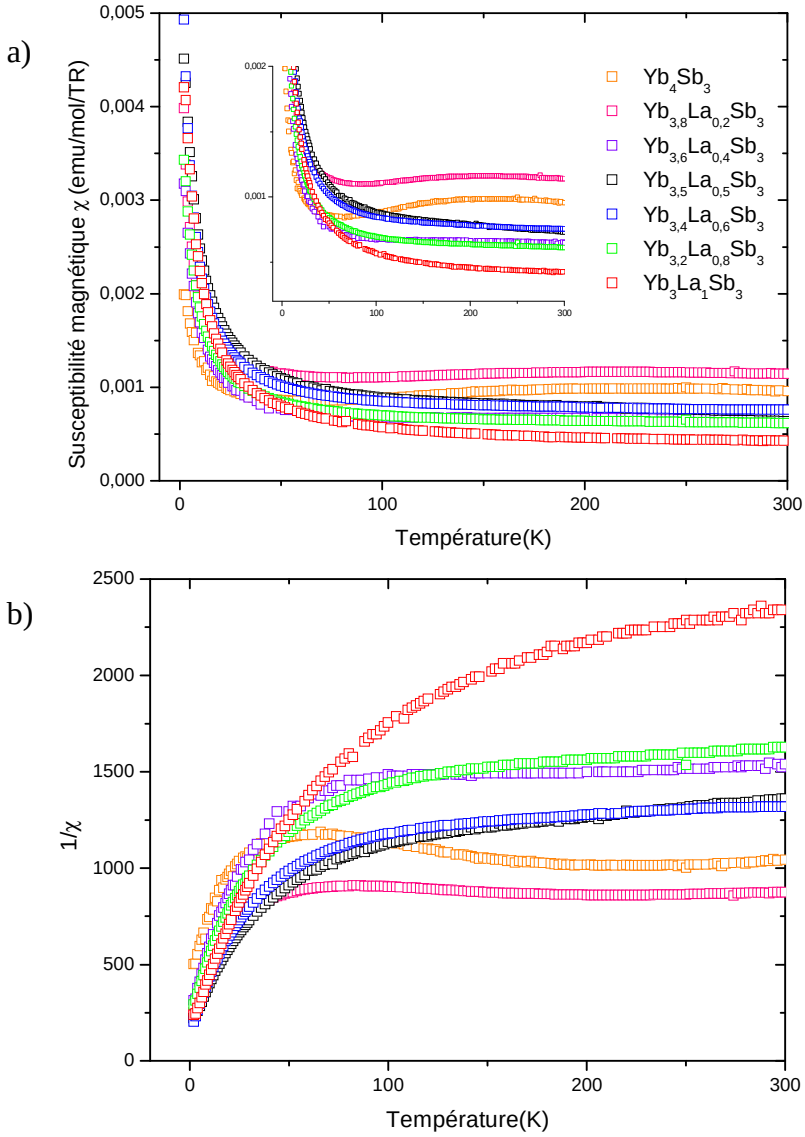


Figure 5. a) Susceptibilité magnétique et b) susceptibilité inverse des composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$ x =[0 - 1]

Les différents paramètres obtenus à partir de la modélisation des données expérimentales par une loi de Curie-Weiss modifiée sont rassemblés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Paramètres obtenus à partir des données de susceptibilité magnétique de $Yb_{4-x}La_xSb_3$ x = [0 – 1]

	% substitution	*μ_{eff} (μ_B/TR)*	*%Yb^{3+}*	*Valence moyenne*
Monophasé	5% (x=0.2)	0,320	0,50	2,055
	10% (x=0.4)	0,377	0,70	2,11
	12,5% (x=0.5)	0,482	1,125	2,14
Biphasé	15% (x=0.6)	0,419	0,85	2,16
	20% (x=0.8)	0,403	0,79	2,21
	25% (x=1)	0,499	1,21	2,26

Pour toutes les compositions étudiées, ces résultats indiquent que la proportion d'ion Yb^{3+} n'est quasiment pas affectée par la quantité d'ion La^{3+} substitué et oscille entre 0,5 et 1,2%. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour le binaire Yb_4Sb_3 en considérant les incertitudes liées à l'analyse et aux approximations réalisées pour les calculs. Il semble donc raisonnable de penser que la proportion en ion Yb^{3+} est quasi constante. Il doit également être pris en compte qu'en augmentant le taux de lanthane, la phase parasite $La_{1-x}Yb_xSb$ qui contient des ions ytterbium trivalents commence à se former et peu contribuer au faible accroissement de la quantité de terres rares magnétiques.

Pour conclure, le composé avec le taux de lanthane le plus important qui a pu être obtenu sans phases secondaires est $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$. Si l'on considère les résultats obtenus associés au formalisme de Zintl on peut estimer que la densité en porteur de charge doit être diminuée et elle peut être estimée approximativement à 1,76 trous par maille élémentaire. Les propriétés de transport devraient donc s'en trouver modifiées.

II.2. Propriétés de transport électroniques

Les propriétés de transport de $Yb_{4-x}La_xSb_3$ (x = 0,1 - 0,2 et 0,5) ont été mesurées en fonction de la température et comparées à celles de Yb_4Sb_3 sur la Figure 7. Tout comme pour le composé $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$, le coefficient de Seebeck (Figure 6.a) reste linaire et augmente avec la quantité de lanthane. Celui de $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$ est positif

dans toute la gamme de température et atteint 120µV/K à 1273K soit environ deux fois plus que celui du composé binaire initial et donc du même ordre que celui de $Yb_{3,6}Sm_{0,4}Sb_3$. Ces résultats confirment que la concentration en porteur de charge a bien augmenté et qu'elle est du même ordre de grandeur que celle de $Yb_{3,6}Sm_{0,4}Sb_3$. Ceci tend à confirmer que le samarium substitué dans les composés précédents est en majorité trivalent.

La résistivité électrique (Figure 6.b) est un peu plus affectée par la substitution au lanthane que pour les composés au samarium. Elle reste linéaire et basse pour de faibles taux de substitution (x_{La} = 0,1 - 0,2). Elle augmente pour le composé le plus substitué jusqu'à 1.51mΩ.cm à 1273K en accord avec la diminution en porteurs de charge.

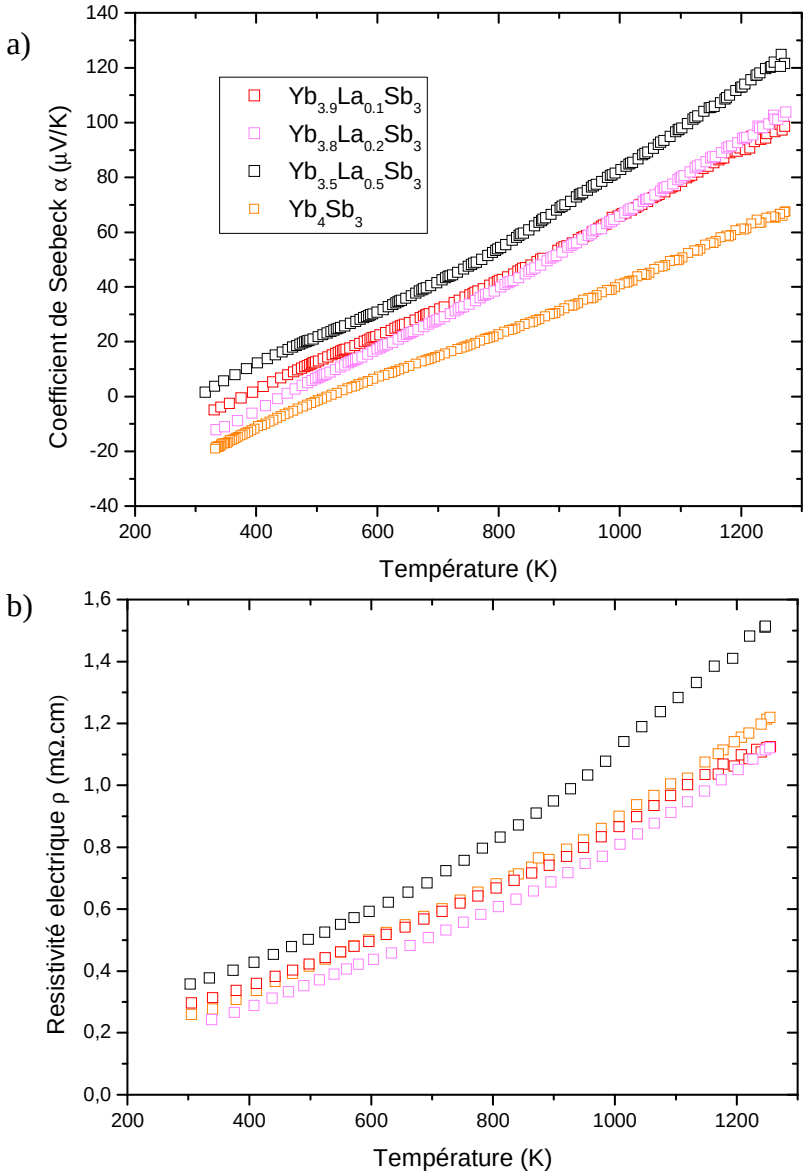


Figure 6. a) Coefficient de Seebeck et b) résistivité électrique des composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$ x = 0 - 0,1 - 0,2 - 0 ,5

Le facteur de puissance de ces composés a été comparé à celui de Yb_4Sb_3 Figure 7.a. Il augmente avec la quantité de lanthane et atteint 0,01mW.cm^{-1}K^{-2} à 1273K ce qui est légèrement plus faible que pour les composés substitués au samarium. La tendance de la courbe montre un minimum à 373 – 453K pour les composés les moins substitués (α = 0). Ce minimum est déplacé à la température ambiante pour x_L = 0,5.

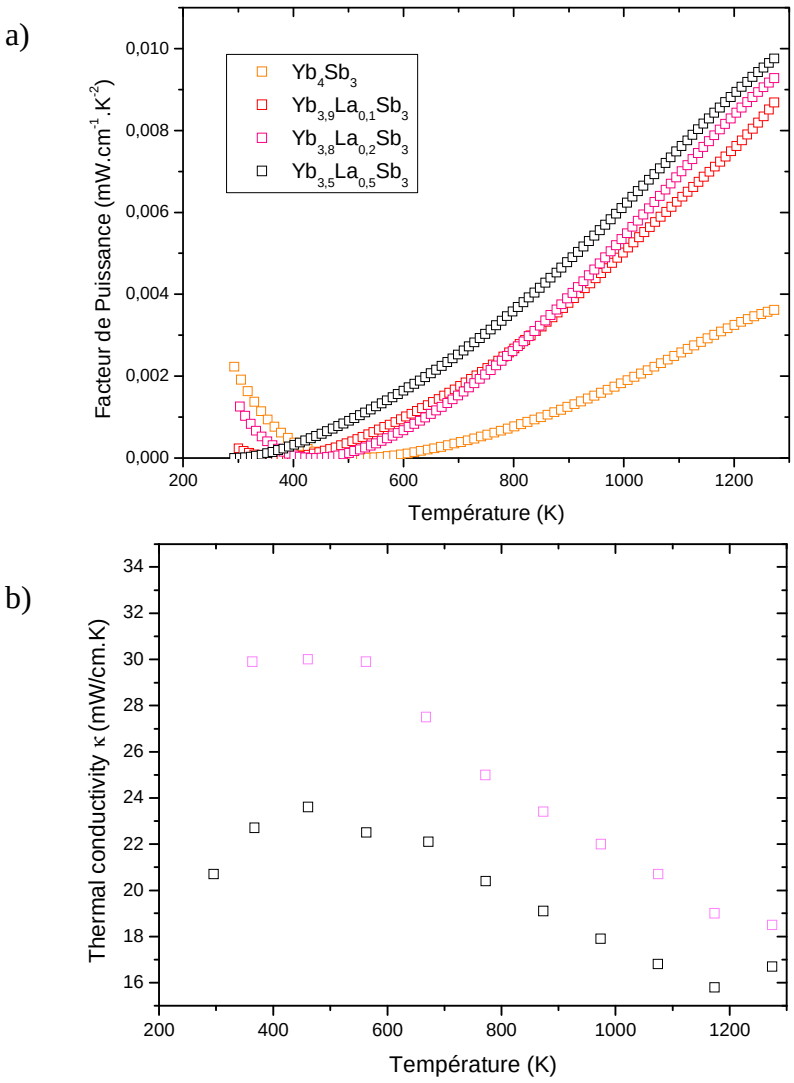


Figure 7. a) facteur de puissance et b) conductivité thermique des composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$ x = 0 - 0,1 - 0,2 - 0 ,5

Les résultats des mesures de conductivité thermique sont présentés Figure 7.b. Les valeurs sont beaucoup plus affectées par la substitution au lanthane que par celle au samarium. A composition égale cette conductivité est plus faible de 10mW/cm.K. La tendance reste la même avec un maximum autour de 473K et une décroissance linéaire jusqu'à 1273K. La conductivité thermique diminue lorsque le taux de

lanthane augmente. Elle atteint un minimum de 16mW/cm.K à 1273K pour le composé le plus substitué. La différence observée entre les deux types de substitution sur ces mesures provient très probablement de la plus importante différence de masse entre l'ytterbium et le lanthane qu'entre l'ytterbium et le samarium, perturbant ainsi plus efficacement le libre parcours moyen des phonons.

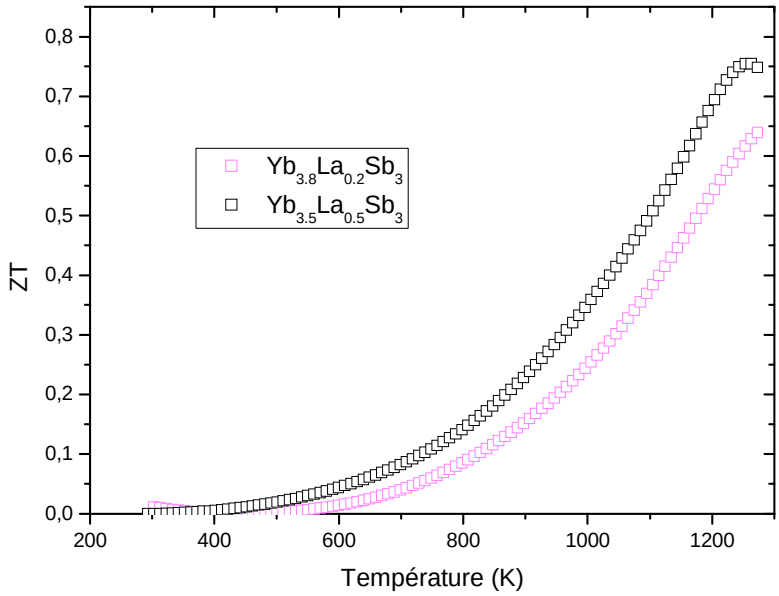


Figure 8. Facteur de mérite des composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$ x = 0,2 - 0 ,5

Le facteur de mérite ZT a enfin été calculé (Figure 8) en fonction de la température. Il présente la même tendance que pour les composés substitués au samarium, mais la diminution de la conductivité thermique étant plus importante, il atteint une valeur de l'ordre de 0,75 à 1273K pour $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$.

III. Conclusions

La substitution de l'ytterbium par le lanthane a été possible jusqu'à x_{La} = 1 en accord avec les analyses des résultats obtenus par diffraction des rayons X et au MEB. Cependant, à partir de x_{La} = 0,5 une phase dont la composition est proche de $La_{1-x}Yb_xSb_3$ se forme. Comme attendu, cette substitution entraîne l'augmentation du coefficient de Seebeck et de la résistivité électrique suggérant ainsi une diminution de la concentration en porteur de charge. Du fait de la différence de masse importante entre l'ytterbium et le lanthane, les valeurs de conductivité thermique sont fortement réduites et le facteur de mérite ZT augmente jusqu'à 0,75 à 1273K pour $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$.

C. $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$

Nous allons maintenant étudier l'effet de la substitution l'ytterbium par du cérium qui peut cette fois ci présenter une valence mixte +3/+4.

I. Synthèse et caractérisation

I.1. DRX

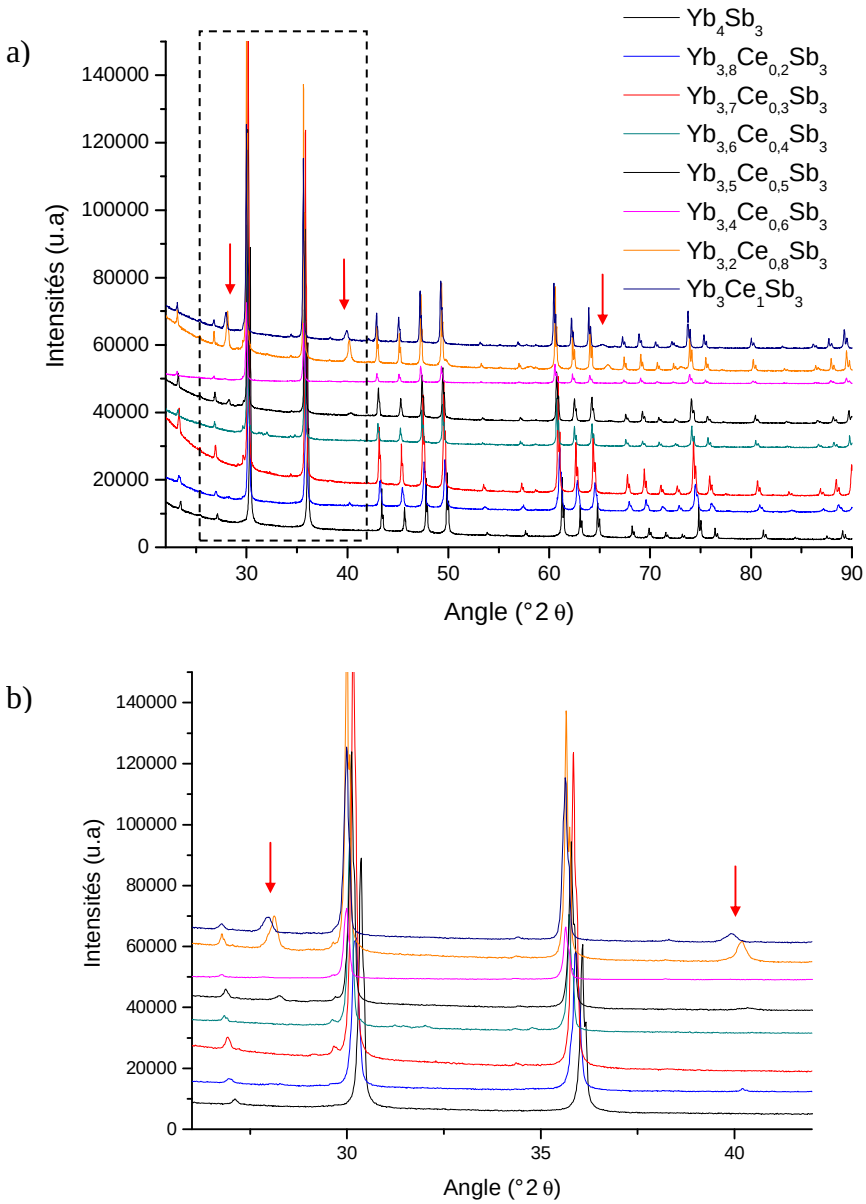


Figure 1. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$ x = [0 – 1] a) dans son intégralité et b) sur la gamme 2θ = 23 – 42°

La substitution de l'ytterbium par le cérium a été réalisée dans la gamme de compositions x = [0 - 1] et comme pour les substitutions précédentes l'observation des résultats obtenus par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 1) nous indique que la substitution ne modifie pas la structure de Yb_4Sb_3 mais cette fois ci, elle semble possible jusqu'à x_{Ce} = 0,7. A partir de cette composition une phase de type $Ce_{1-x}Yb_xSb$ se forme. On remarque cependant que cette phase est présente en très faible quantité pour la composition x_{Ce} = 0,5 alors qu'elle est absente pour x_{Ce} = 0,6. Ceci est probablement dû à un recuit plus efficace sur cette composition.

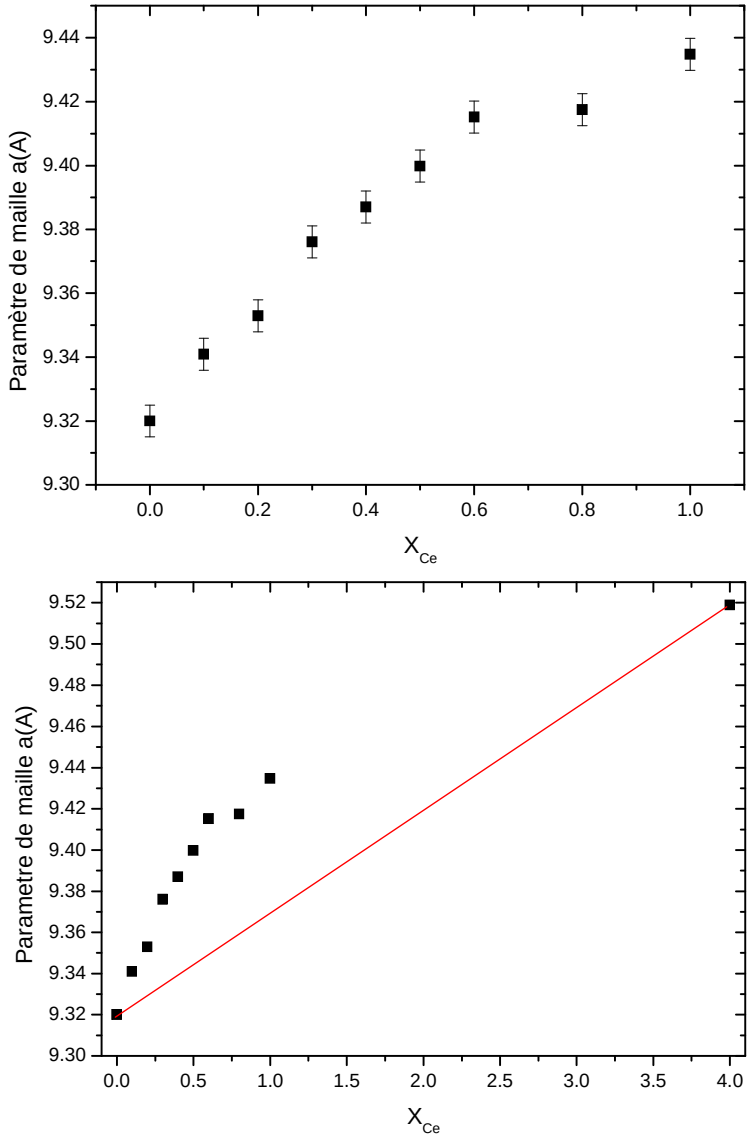


Figure 2. Evolution du paramètre de maille des composés $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$ affinés par la méthode Rietveld en fonction de a) x = [0 – 1] b) x = [0 – 1] et 4.

L'évolution du paramètre de maille affiné par la méthode de Rietveld* est tracée sur la Figure 2 en fonction de la composition en cérium x_{Ce}. Comme on pouvait encore une fois l'attendre, ce paramètre augmente de manière linéaire avec le taux de cérium puisque le rayon ionique des ions Ce^{3+} et Ce^{4+} (1,034 et 0,97Å) est plus important que ceux des ions Yb^{2+} et Yb^{3+}. Cette augmentation est observée jusqu'à x_{Ce} = 0,6. Au delà de cette composition, il continue à augmenter mais dévie d'une ligne droite. Ceci indique que le cérium a continué à se substituer à l'ytterbium mais la formation de la deuxième phase observée aux rayons X empêche une substitution totale.

Un traitement thermique plus long pourrait éventuellement nous mener à une substitution complète. Ces résultats dévient également de l'évolution linéaire attendue entre les deux composés Yb_4Sb_3 et Ce_4Sb_3 indiquant toujours la présence de terres rares à valence mixte comme pour les composés précédents. Les masses volumiques des composés ont été calculées et sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 1. Paramètre de maille, masse molaire et masse volumique des composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ pour x = 0 - 0,2 - 0 ,4 - 0,5 - 0,6.

% substitution (x_{Sm})	*a(Å)*	*MM ($g.mol^{-1}$)*	*ρ ($g.cm^{-3}$)*
0% (x=0)	9,32	1057,44	**8,67**
2,5% (x=0,1)	9,34	1054,15	**8,59**
5% (x=0,2)	9,35	1050,86	**8,53**
7,5% (x=0,3)	9,38	1047,56	**8,44**
10% (x=0,4)	9,39	1044,27	**8,39**
12,5% (x=0,5)	9,40	1040,98	**8,325**
15% (x=0,6)	9,41	1037,51	**8,26**
20% (x=0,8)	9,42	1030,92	**8,20**
25% (x=1)	9,43	1024,34	**8,10**

On notera que les valeurs données pour les compositions x = 0,8 et 1 diffèrent des valeurs attendues puisque ces composés contiennent une deuxième phase.

* Cf. Annexes § IV.

I.2. MEB

Les analyses sont réalisées pour les compositions x_{Ce} = [0,2 – 0,5]. Les images obtenues par l'analyse des électrons rétrodiffusés et secondaires sont rassemblées Figure 3. La présence du cérium dans ces composés implique une réactivité des échantillons encore plus importante vis-à-vis des solutions aqueuses. Les différents rinçages des échantillons entre les étapes de polissage sont donc encore plus limités que pour les échantillons précédents.

On peut voir que pour de faibles taux de substitution, le matériau est bien monophasé et ne montre pas de trace d'impureté jusqu'à la composition x_{Ce} = 0,4. En augmentant la proportion de cérium la deuxième phase attendue $Ce_{1-x}Yb_xSb$ se forme (en gris sur les micrographies) et la composition chimique mesurée dans les différents précipités est proche de $Ce_{0,6}Yb_{0,3}Sb$.

Tableau 2. Evolution de la composition de $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$ x= [0,1 – 1].

	%massique				% atomique		
	Sb	Ce	Yb		Sb	Ce	Yb
Théorique	*34,65*	*1,33*	*64,02*		*42,86*	*1,43*	*55,71*
X_{Ce} = 0,1	34.37	1.27	64.36		42.56	1.36	56.07
Théorique	*34 ,76*	*2,67*	*62,57*		*42,86*	*2,85*	*54,29*
X_{Ce} = 0,2	34.22	2.76	63.02		42.26	2.97	54.77
Théorique	*34,98*	*5,37*	*59,66*		*42,86*	*5,71*	*51,43*
X_{Ce} = 0,4	34.50	5.45	60.06		42.33	5.81	51.86
Théorique	*35.09*	*6.73*	*58.18*		*42.86*	*7.14*	*50,00*
X_{Ce} = 0,5	31.91	6.17	61.92		39.47	6.64	53.90

L'analyse de la composition chimique moyennée sur l'observation de différents échantillons est présentée dans le Tableau 2. Pour le composé biphasé $Yb_{3,5}Ce_{0,5}Sb_3$, les valeurs indiquées concernent uniquement la phase principale. On peut encore une fois voir que la composition expérimentale reste très proche de la composition nominale. Ces résultats confirment donc que la substitution a été possible jusqu'à x_{Ce} = 0,5 malgré la présence d'une phase secondaire et en bon accord avec l'évolution du paramètre de maille. Les matériaux présentant un taux de cérium plus important, n'ont à ce jour pas été densifié et donc la composition chimique n'a pas été vérifiée. Nous ne pourrons donc pas conclure quant à la limite de substitution de l'ytterbium par le cérium.

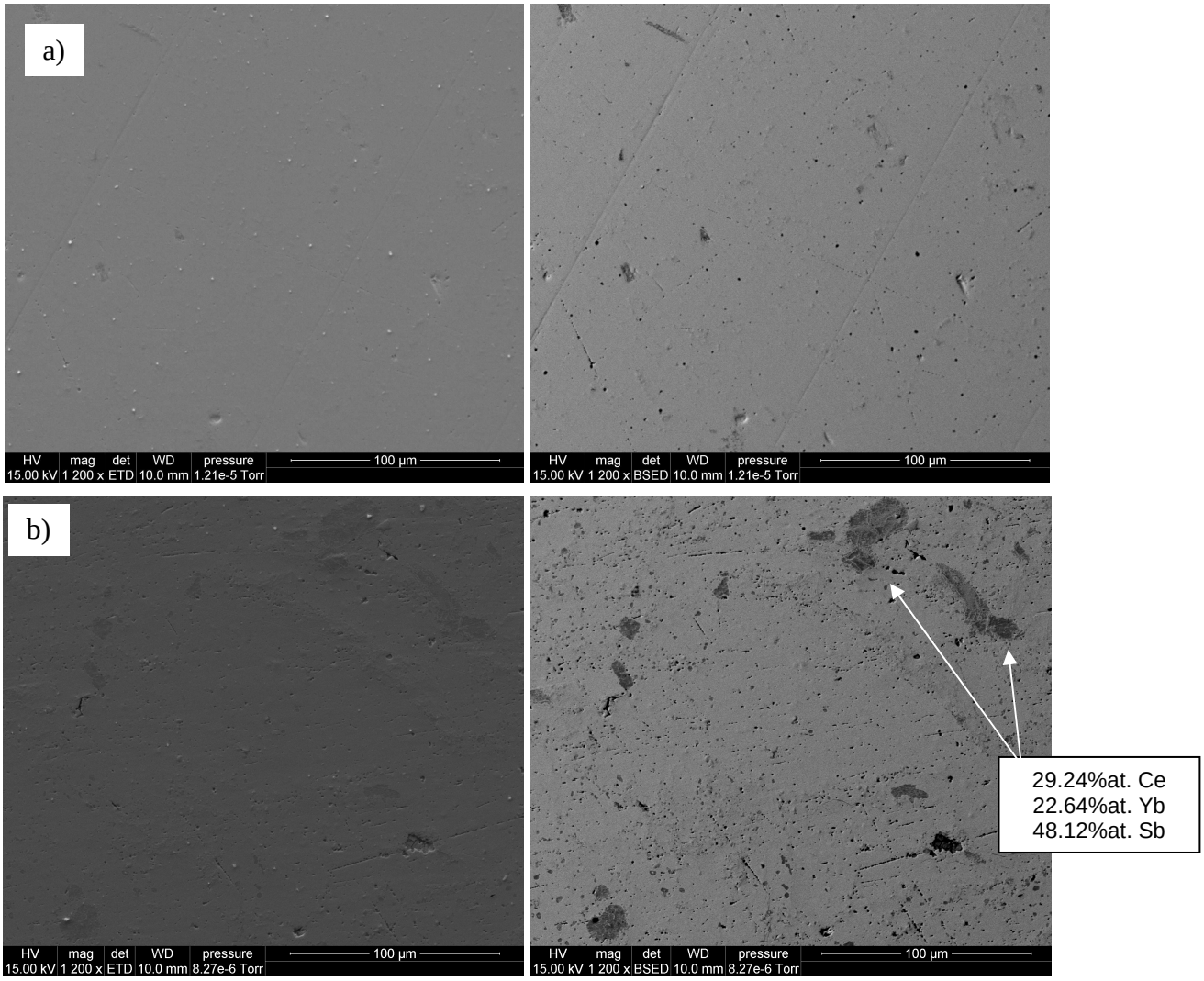


Figure 3. Observation au microscope électronique des électrons secondaires à gauche et rétrodiffusés à droite pour les différentes compositions $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$ a) x= 0,4 et b) x=0,5

II. Propriétés magnétiques et de transport électroniques

II.1. Propriétés magnétiques

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$

Comme nous l'avons déjà expliqué, le cérium, tout comme le samarium peut présenter une valence mixte mais cette fois-ci, l'ion cérium peut être soit trivalent soit tétravalent. L'ion Ce^{4+} ($^1S_0$) n'a pas de moment magnétique effectif alors que celui de

l'ion Ce^{3+} ($^2F_{5/2}$) est d'environ 2,54µB/Ce[*] à 0K. Nous ne pourrons donc qu'estimer la quantité d'ion Yb^{3+} en fonction de la quantité d'ion Ce^{3+}.

Ainsi pour une composition $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$, un site cationique est occupé par (x)/4 ion Ce et donc par (4-x)/4 ion Yb. On peut alors estimer la gamme de fraction de chaque type d'ion en utilisant l'expression :

$$\mu_{eff} = \sqrt{(1-\frac{x}{4}-y)\mu^2_{eff\,(Yb^{2+})} + y\mu^2_{eff\,(Yb^{3+})} + z\mu^2_{eff\,(Ce^{3+})} + (\frac{x}{4}-z)\mu^2_{eff\,(Ce^{4+})}}$$

uù x est la proportion d'ion Ce, y et z représente respectivement la proportion des ions Yb^{3+} et Ce^{3+}. En remplaçant par les valeurs respectives de μ_{eff} on obtient l'expression :

$$\mu^2_{eff} = (4.54)^2 y + (2.54)^2 z$$

qui nous permettra alors d'exprimer la quantité d'Yb^{3+} (y) en fonction de la quantité de Ce^{3+}(z):

$$y = \frac{\mu^2_{eff}}{4{,}54^2} - \frac{2{,}54^2}{4{,}54^2} z = \frac{\mu^2_{eff}}{4{,}54^2} - 0{,}313z$$

Pour déterminer l'ensemble des solutions il suffira d'appliquer les conditions aux limites fixées par les intervalles de composition qui sont z = [0 – (x /4)] et y = [0 – (1-(x/4)].

II.1.b. Résultats et analyses

La susceptibilité magnétique des composés (Figure 4) augmente légèrement avec la composition en cérium indiquant une légère augmentation de la concentration en élément magnétique. A basse température elle augmente de plus de 15 ordres de magnitude pour les composés les plus substitués. La transition d'un composé monophasé à un composé biphasé s'observe cette fois encore sur les mesures de magnétisme à partir du composé $Yb_{3,5}Ce_{0,5}Sb_3$. Cette deuxième phase est facilement remarquable par la présence d'un pic aux alentours de 15K et dont l'amplitude augmente avec le taux de cérium. La littérature nous informe que ce pic est lié à la présence du composé binaire CeSb. En effet ce composé montre un ordre antiferromagnétique à la température de Néel T_N = 16K [2]. Notons cependant que les différentes analyses réalisées nous ont indiqué que la seconde phase présente

[*] Cf. Annexes § III.

dans notre système est de type $Ce_{1-x}Yb_xSb$. Ce composé parasite semble donc présenter un comportement similaire à celui de CeSb.

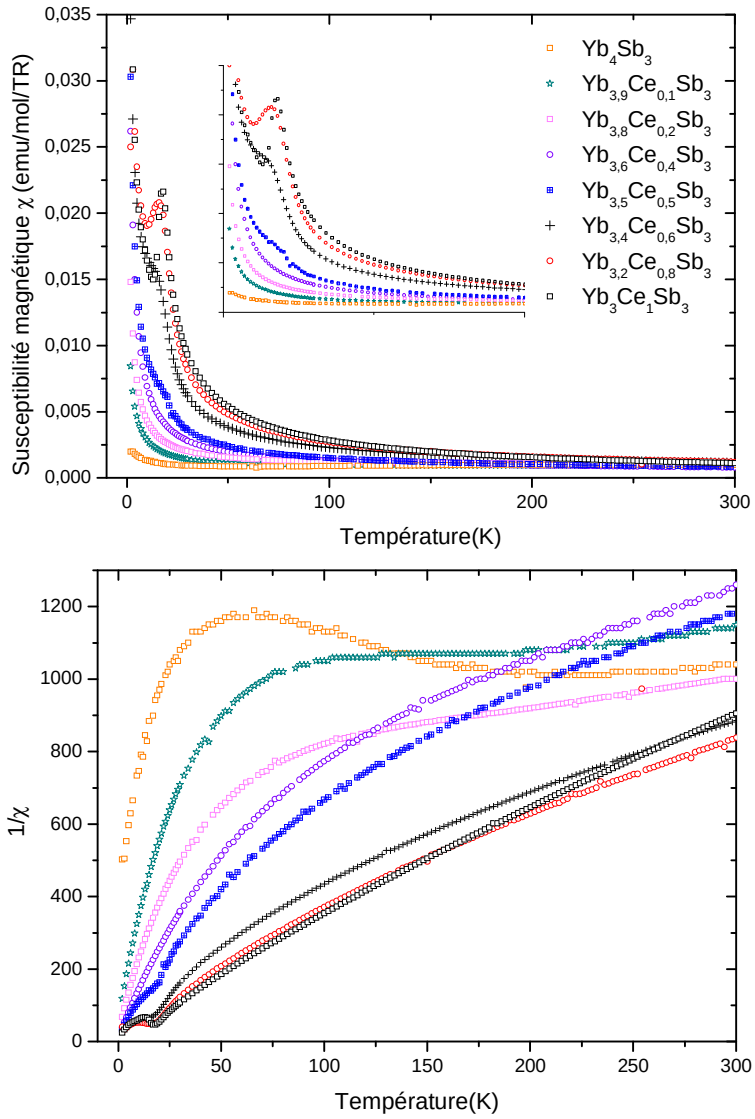


Figure 4. a) Susceptibilité magnétique et b) susceptibilité inverse des composés $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$ x = [0 - 1]

Les différents paramètres obtenus à partir des données expérimentales sont rassemblés dans le Tableau 3. Les résultats sont présentés en indiquant les valeurs obtenues pour une quantité maximum et minimum d'ion Ce^{3+} présent dans le système. La tendance observée est très différentes de celles observées pour les composés précédents. A partir de x_{Ce} = 0,2, ils indiquent que quelque soit la composition en ion Yb^{3+} une certaine quantité d'ion Ce^{4+} est toujours présente dans le système. Nous pouvons ainsi affirmer que le cérium présente une valence mixte pour toutes les compositions étudiées au delà de x_{Ce} = 0,2. La proportion en ion Yb^{3+}

est quant à elle très affectée par la quantité d'ion Ce^{3+} et varie de 0 à 3,56% pour le composé le plus substitué.

Tableau 3. Paramètres obtenus à partir des données de susceptibilité magnétique de $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$ x = [0 – 0,5]

% substitution	μ_{eff} (μ_B/TR)	*% Ce^{3+}*	*%Yb^{2+}*	*%Yb^{3+}*	*Valence moyenne*
2.5%(x=0.1)	0,44	0 2,5	96,54 97,32	0,96 0,18	2,06 2,03
5% (x=0.2)	0,55	0 4,6	93,55 95,00	1,45 0	2,11 2,04
		4,36	94	1	2,05
10% (x=0.4)	0,73	0 8,2	87,4 90	2,6 0	2,22 2,12
		7,94	89	1	2,09
12,5% (x=0.5)	0,86	0 11,48	83,94 87,5	3,56 0	2,29 2,14
		11,14	86,5	1	2,12

Nous avons également considéré la possibilité où la proportion en ion Yb^{3+} n'est pas influencée par la valence du cérium (zone grisées sur le Tableau 3) et reste aux alentours de 1% pour les mêmes raisons que celles exposés précédemment. Cette hypothèse indique la présence des deux valences pour le cérium. Nous remarquerons également que le minimum de la susceptibilité magnétique indiquant la fluctuation de valence n'est observée que pour le composé le moins substitué $Yb_{3,9}Ce_{0,1}Sb_3$.

Finalement quelque soit la proportion des ions Ce^{3+}/Ce^{4+}, la valence moyenne du système augmente avec le taux de cérium et la quantité de porteur de charge devrait diminuer. A composition égale, cette quantité de porteurs diminue de façon plus importante que pour les composés au samarium et au lanthane du fait de la présence de cérium tétravalent.

II.2. Propriétés de transport électroniques

A ce jour, seuls le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique ont été mesurés sur le composé $Yb_{3,7}Ce_{0,3}Sb_4$ et sont représentés Figure 5.

Ces résultats indiquent encore une fois une augmentation du coefficient de Seebeck qui atteint 110µV/K à 1273K en accord avec la diminution de la concentration en porteur de charge précédemment supposée. La conductivité thermique de ce composé présente la même tendance que les composés substitués au samarium et

au lanthane mais sa magnitude est plus faible. En effet les valeurs mesurées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le composé $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$. Or la masse du lanthane est très proche de celle du cérium, donc la différence observée ne peut être due à la modification de la conductivité thermique de réseau. On en déduit donc que la diminution de la conductivité thermique doit être principalement due à la diminution de la conductivité thermique électronique. Ceci pourrait être confirmé par des mesures de résistivité électrique. Celle-ci devrait augmenter avec le taux de cérium.

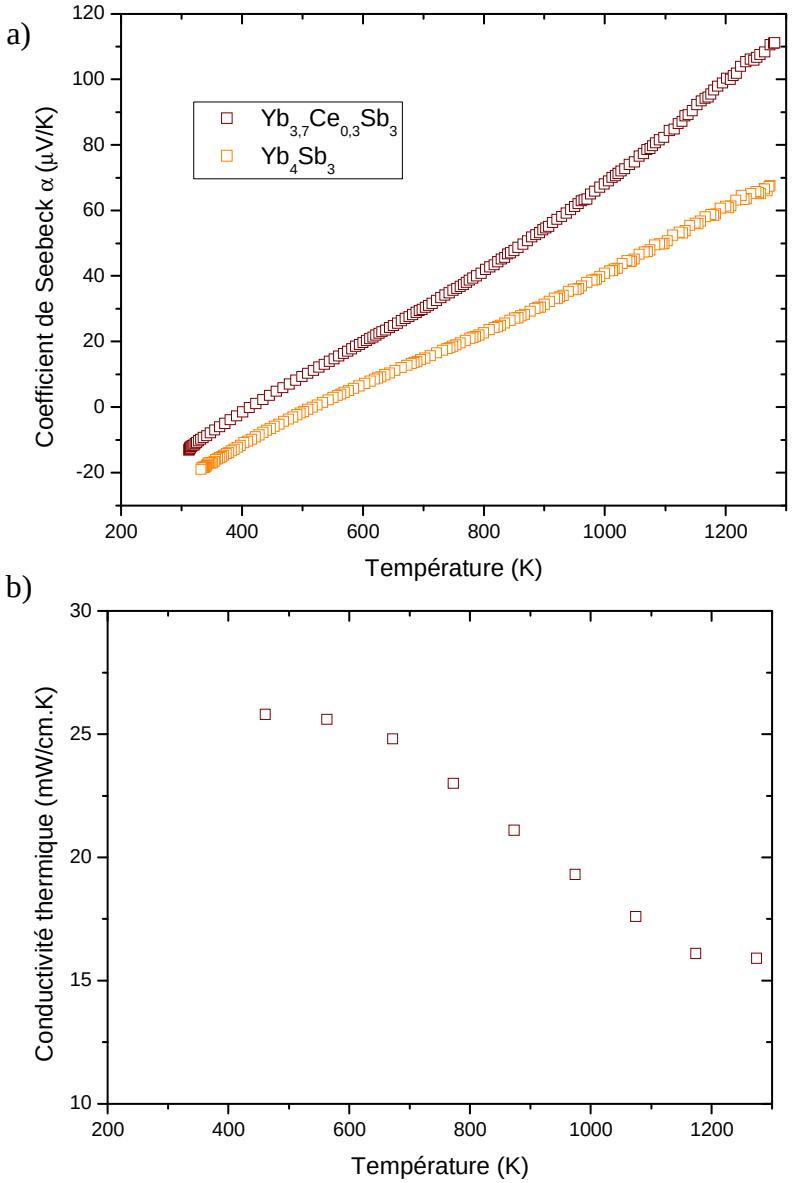


Figure 5. a) Coefficient de Seebeck, b) conductivité thermique de $Yb_{3,7}Ce_{0,3}Sb_3$ en fonction de la température

Finalement, les composés avec des taux de substitution plus important devraient donc présenter de meilleures propriétés thermoélectriques que les composés précédents.

III. Conclusions

De la même manière que pour les précédentes substitutions, le remplacement de l'ytterbium par le cérium semble présenter une limite autour de la composition x_{Ce} = 0,5 - 0,7. Les mesures de susceptibilité magnétique indiquent que quelque soit la quantité d'ions Yb^{3+} présents dans le système, le cérium semble présenter une valence mixte 3+/4+. La valence moyenne des systèmes substitués augmente donc avec la concentration en cérium impliquant une diminution de la concentration en porteurs de charge.

Les propriétés de transport ont donc été modifiées. Le coefficient de Seebeck augmente et la conductivité thermique diminue. Elle est du même ordre de grandeur que celle du composé le plus substitué au lanthane. L'augmentation de la concentration en cérium devrait donc continuer d'améliorer les propriétés de transport.

D. "$Yb_{4-x}Tm_xSb_3$" et $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$

Nous avons cette fois-ci tenté de substituer l'ytterbium par du thulium qui est trivalent et par de l'europium qui montre une valence mixte +2/+3, même si ces éléments ne présentent pas de composé 4-3 de type anti-Th_3P_4 (ou Th_3P_4) dans le système binaire qu'ils forment avec l'antimoine*.

I. Synthèse et caractérisation par DRX

Les résultats obtenus par l'analyse des raies de diffraction des rayons X sur poudre sont présentés Figure 1. Ils indiquent clairement que la substitution de l'ytterbium par du thulium n'a pas été possible. Pour toute composition étudiée, le composé TmSb, indiqué par des flèches sur la Figure 1, est facilement identifiable. Il ne semble pas y avoir de modification du paramètre de maille en fonction du taux de substitution en thulium qui pourrait indiquer la présence de cet élément dans la structure de Yb_4Sb_3. Le binaire TmSb plus stable, se forme pour chaque composition. Nous n'irons donc pas plus loin dans l'analyse de ces matériaux.

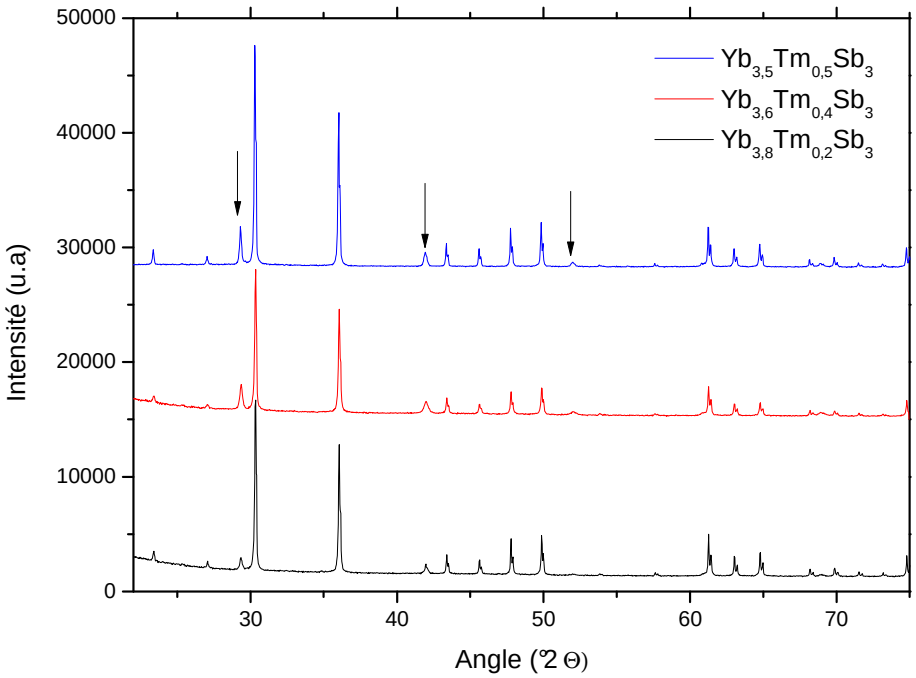


Figure 1. Diffractogramme sur poudre des composés "$Yb_{4-x}Tm_xSb_3$" x = 0,2 - 0,4 - 0,5

* Cf. Chap. II § II.2 et Annexes § II.

En revanche la substitution de l'ytterbium par l'europium (Figure 2) a été possible jusqu'à x_{Eu} = 0,4 même si des phases parasites subsistent pour cette composition. Les pics de diffraction correspondant sont difficilement identifiables du fait de leur faible intensité mais proches de ceux du composé binaire $Eu_{11}Sb_{10}$. Les compositions supérieures n'ont pas encore été étudiées. Le paramètre de maille affiné par la méthode de Rietveld* (Figure 3 et Tableau 1) augmente de manière linéaire avec la concentration en europium et atteint 9,36Å pour le composé le plus substitué.

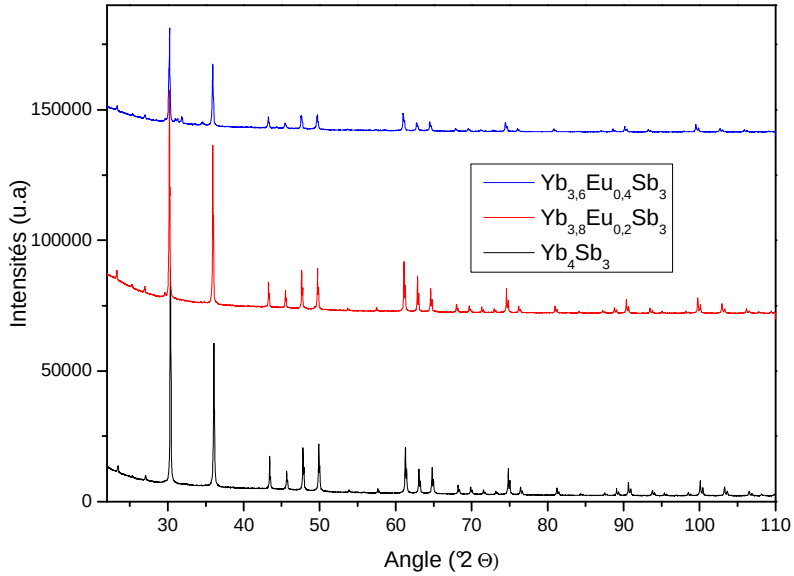


Figure 2. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$ x = 0 - 0,2 - 0,4

Cette fois encore ces résultats sont cohérents avec la différence de rayon ionique entre l'ytterbium et l'europium puisque celui de l'europium, qu'il soit divalent ou trivalent (1,17 et 0,95Å).

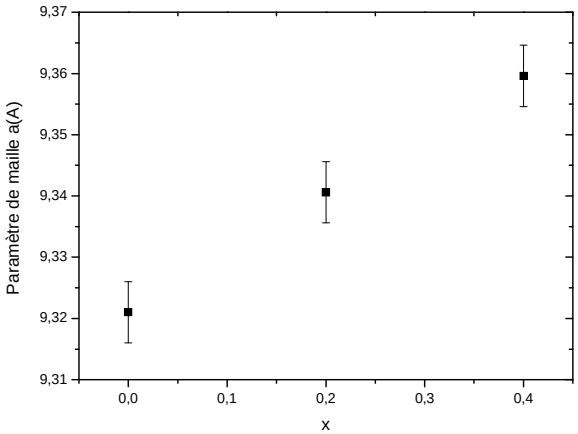


Tableau 1. Calcul de la masse volumique de $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$ pour x = [0 -0 ,4]

% substitution (x_{Sm})	*a(Å)*	*MM ($g.mol^{-1}$)*	*ρ ($g.cm^{-3}$)*
0% (x=0)	9,32	1057,44	8,67
5% (x=0,2)	9,34	1053,22	8,58
10% (x=0,4)	9,36	1049,01	8,50

Figure 3. Evolution du paramètre de maille des composés $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$ en fonction de x (x = [0 - 0 ,4])

* Cf. Annexes § IV.

II. Propriétés magnétique de $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$

II.1. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$

L'europium, tout comme le samarium et le cérium peut présenter deux état d'ionisation +2/+3. Cette fois-ci les calculs nous indiquent que le moment magnétique effectif de l'ion Eu^{3+} ($^7F_0$) est nul alors que celui de l'ion Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$) est égal à 7,94μB/Eu* à 0K. Nous ne pourrons donc qu'estimer la quantité d'ion Yb^{3+} en fonction de la quantité d'ion Eu^{2+}.

Ainsi pour une composition $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$, un site cationique est occupé par (x)/4 ion Eu et par (4-x)/4 ion Yb. On peut alors estimer la gamme de fraction de chaque ion (Yb^{3+} et Eu^{2+}) en utilisant l'expression :

$$\mu_{eff} = \sqrt{(1-\frac{x}{4}-y)\mu^2{}_{eff\,(Yb^{2+})} + y\mu^2{}_{eff\,(Yb^{3+})} + z\mu^2{}_{eff\,(Eu^{2+})} + (\frac{x}{4}-z)\mu^2{}_{eff\,(Eu^{3+})}}$$

où x est la proportion d'ion Eu, y et z représentent respectivement les proportions des ions Yb^{3+} et Eu^{2+}. En remplaçant par les valeurs respectives de μ_{eff} on obtient l'expression :

$$\mu^2{}_{eff} = (4.54)^2 y + (7,94)^2 z$$

qui nous permettra alors d'exprimer la quantité d'ion Yb^{3+} (y) en fonction de la quantité d'ion Eu^{2+}(z):

$$y = \frac{\mu^2{}_{eff}}{4,54^2} - \frac{7,94^2}{4,54^2} z = \frac{\mu^2{}_{eff}}{4,54^2} - 3,058z$$

En appliquant les conditions aux limites qui sont z = [0 – (x/4)] et y = [0 – (1-(x/4))].

II.2. Résultats et analyses

La mesure d'aimantation a été réalisée sur le composé $Yb_{3,8}Eu_{0,2}Sb_3$ et sa susceptibilité magnétique a été comparée à celle de Yb_4Sb_3 sur la Figure 4.

* Cf. Annexes III.

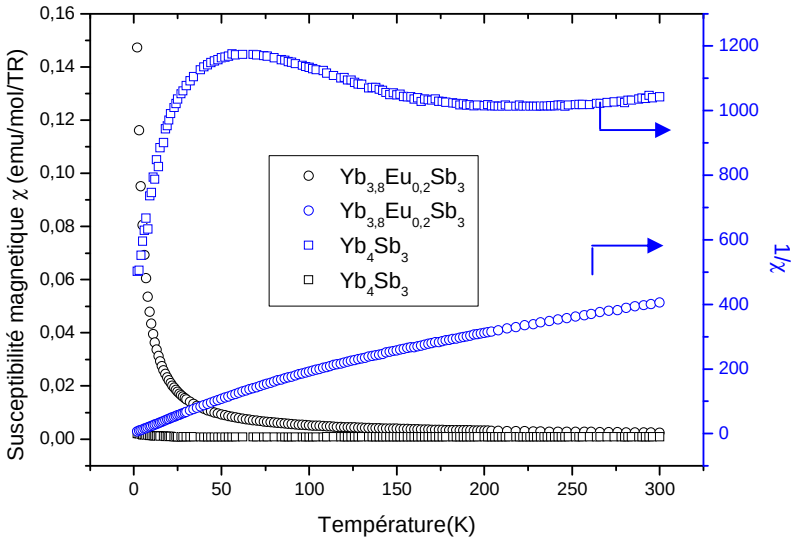


Figure 4. Susceptibilité magnétique et susceptibilité inverse des composés $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$ x = [0 - 0,2]

On remarque que l'ajout d'europium augmente de manière très importante la susceptibilité magnétique notamment à basse température. Elle augmente de 0,002 pour Yb_4Sb_3 à 0,147emu/mol/TR pour $Yb_{3,8}Eu_{0,2}Sb_3$ à 2K. Le maximum de la susceptibilité magnétique indiquant la fluctuation de valence pour le binaire Yb_4Sb_3 disparaît et le comportement de $1/\chi$ se rapproche d'une ligne droite. La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux modélisés par une loi de Curie-Weiss modifiée nous donne un moment effectif de 0,481μ_B/TR. Les résultats obtenus sont rassemblés Tableau 2 et sont présentés en indiquant les valeurs obtenues pour une quantité maximum et minimum d'ion Eu^{2+} présent dans le système.

Tableau 2. Paramètres obtenus à partir des données de susceptibilité magnétique de$Yb_{3,8}Eu_{0,2}Sb_3$

% substitution	*μ_{eff} (μ/TR)*	*% Eu^{2+}*	*%Yb^{3+}*	*Valence moyenne*
5%(x=0,2)	0,481	0 0,37	1,12 0	2,06 2,05

Ils indiquent que quelque soit la quantité d'ions Yb^{3+} une grande majorité des ions europium introduit se trouve dans un état trivalent et leur proportion est supérieure à 4,5%. Si l'on considère que le taux d'ion Yb^{3+} reste constant par rapport aux composés substitués précédents (soit environ 1%) alors, quasiment tous les ions europium devrait se trouver dans l'état 3+. Il semblerait donc qu'une faible quantité d'ion Eu^{2+} soit présente dans le système et que la valeur importante du moment effectif de cet ion contribue fortement à l'augmentation de la susceptibilité magnétique du système. La valence moyenne est légèrement augmentée et du

même ordre que pour les précédents composés pour un même taux de substitution. Ces matériaux devraient donc eux aussi montrer une amélioration des propriétés de transport par rapport au composé initial. Malheureusement les mesures de ses propriétés et les observations microscopiques n'ont pas été encore réalisées sur ces matériaux et les résultats seront présentés à posteriori.

III. Conclusions

La substitution de l'ytterbium par le thulium n'a pas été possible même pour de faibles taux de substitution. La formation du binaire TmSb est dans chaque cas favorisée. L'europium a quant à lui pu être substitué à l'ytterbium jusqu'à $x_{Eu} = 0,4$ même si une faible quantité de phase secondaire persiste. Les compositions supérieures n'ayant pas été encore étudiées nous ne pouvons conclure quant à la limite de substitution de cet élément. Les mesures magnétiques réalisées sur le composé $Yb_{3,8}Eu_{0,2}Sb_3$ indique que la grande majorité des ions europium introduits dans le système se trouve dans l'état 3+ (entre 4,5 et 5%). La valence moyenne de ce composé augmente et le nombre de porteur devrait donc diminuer améliorant ainsi les propriétés de transport. Il reste donc de nombreuses études à réaliser sur ces composés afin de déterminer la limite de substitution et l'influence de l'introduction d'europium sur les propriétés de transport.

E. $Yb_{4-x-y}La_xSm_ySb_3$

Les résultats obtenus pour les composés substitués au samarium et au lanthane étant prometteurs nous avons décidé de pousser l'étude en réalisant une double substitution sur le site de l'ytterbium à même d'introduire un désordre plus important au sein de la structure et qui pourrait réduire la conductivité thermique de réseau.
Nous avons donc cette fois tenté de substituer l'ytterbium à la fois par du lanthane et par du samarium.

I. Synthèse et caractérisation

I.1. DRX

Les synthèses des composés $Yb_{4-x-y}La_xSm_ySb_3$ ont été réalisées sur différentes compositions x_{La} = [0 - 0,4] et y_{Sm} = [0 - 0,4]. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur poudres sont présentés Figure 1.

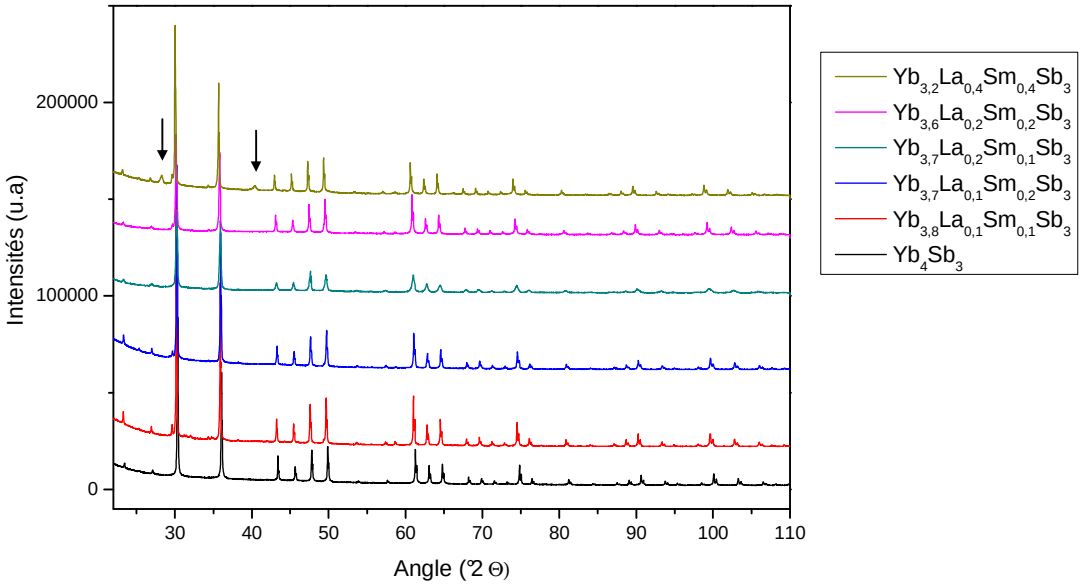


Figure 1. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_{4-x-y}La_xSm_ySb_3$ x et y = [0 – 0,4]

La substitution de l'ytterbium par le lanthane et le samarium a été possible jusqu'à la composition $Yb_{3,6}La_{0,2}Sm_{0,2}Sb_3$. Une phase de type NaCl qui doit probablement être de type $Yb_{1-x-y}La_xSm_ySb_3$, suggérée par les études précédentes, apparaît pour la composition $Yb_{3,2}La_{0,4}Sm_{0,4}Sb_3$.Elle est indiquée par des flèches sur la Figure 1 et sa nature sera examinée au MEB et à l'EDS.

L'évolution du paramètre de maille affiné par la méthode de Rietveld* est tracé en fonction du taux de substitution en lanthane Figure 2.

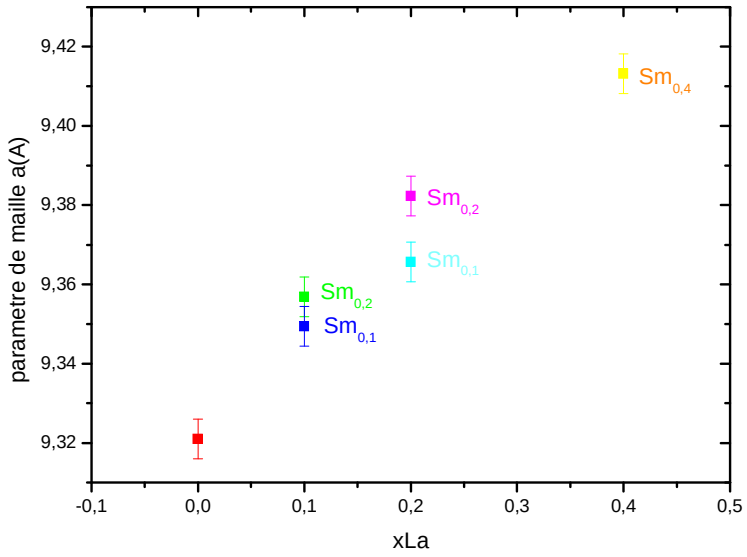


Figure 2. Evolution du paramètre de maille des composés $Yb_{4-x-y}La_xSm_ySb_3$ affinés par la méthode Rietveld en fonction de x_{La} (avec x et y = [0 – 0,4]).

A concentration en samarium constante l'évolution du paramètre de maille semble se faire de manière linéaire. Seule la composition $Yb_{3,2}La_{0,4}Sm_{0,4}Sb_3$ dévie de l'évolution attendue ce qui est très probablement dû à la formation de la phase parasite dont la composition reste à déterminer. D'autres compositions intermédiaires devraient être étudiées pour confirmer cette tendance. La masse volumique théorique des composés monophasés peut alors être calculée et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Paramètre de maille, masse molaire et masse volumique des composés $Yb_{4-x-y}La_xSm_ySb_3$ pour x et y = [0 – 0,2].

% substitution	*a(Å)*	*MM (g.mol^{-1})*	*ρ (g.cm^{-3})*
0% (x=0 y=0)	9,32	1057,44	8,67
5% (x=0,1 y=0,1)	9,36	1051,759	8,53
7,5% (x=0,1 y=0,2)	9,35	1048,346	8,52
7,5% (x=0,2 y=0,1)	9,37	1049,491	8,485
10% (x=0,2 y=0,2)	9,38	1046,078	8,41

* Cf. Annexes § IV.

I.2. MEB

Les compositions des matériaux densifiés ont été vérifiées par microscopie électronique. Celles-ci sont encore une fois très proche des valeurs nominales, excepté pour $Yb_{3,2}La_{0,4}Sm_{0,4}Sb_3$ qui montre des taux légèrement plus faibles de lanthane et de samarium que ceux attendus.

Les micrographies réalisées sur ce composé sont présentés Figure 3. Comme on peut le constater, on observe effectivement la présence de précipités (en gris sur les micrographies) dont la composition est proche de celle des composés $Yb_{1-x-y}La_xSm_ySb$. Les valeurs de x et y mesurées diffèrent de façon importante d'un précipité à l'autre comme nous l'indique le Tableau 2, ceci étant probablement dû au nombre plus important de terre rare dans le système.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par diffraction RX sur poudre et qui indiquaient la formation d'un composé parasite de type NaCl.

Tableau 2.Evolution de la composition de $Yb_{4-x}La_xSm_ySb_3$ x et y = [0,1 – 0,4]

	% massique					% atomique			
	Yb	La	Sm	Sb		Yb	La	Sm	Sb
Théorique	*62,52*	*1,32*	*1,43*	*34,72*		*54,28*	*1,43*	*1,43*	*42,85*
x_{La} = 0,1 y_{Sm}= 0,1	64,75	1,37	1,56	32,18		56,80	1,50	1,58	40 ,12
Théorique	*59,55*	*2,65*	*2,87*	*34,91*		*51,42*	*2,85*	*2,85*	*42,86*
x_{La} = 0,2 y_{Sm}= 0,2	62,74	2,74	2,64	31,87		54,82	2,98	2,66	39,57
Théorique	*53,52*	*5,36*	*5,81*	*35,30*		*45,71*	*5,71*	*5,71*	*42,86*
x_{La} = 0,4 y_{Sm}=0,4	59,73	4,10	4,67	31,50		51,95	4,44	4,68	38,94
Phases secondaires	16,98	34,61	5,33	43,08		13,32	33,83	4,82	48,04
	23,11	13,60	20,81	42,48		18,58	13,62	19,26	48,54

Ces résultats confirment que la substitution de l'ytterbium par du samarium et du lanthane a bien été possible jusqu'à x et y = 0,2 soit 10% de substitution sur le site des terres rares, sans modifier la structure. Ce taux est comparable à celui observé pour les composés monosubstitués qui présentent une limite aux alentours de 10 - 12,5% de substitution sur le site de la terre rare. Des compositions intermédiaires devraient être étudiées afin de déterminer la limite effective de substitution.

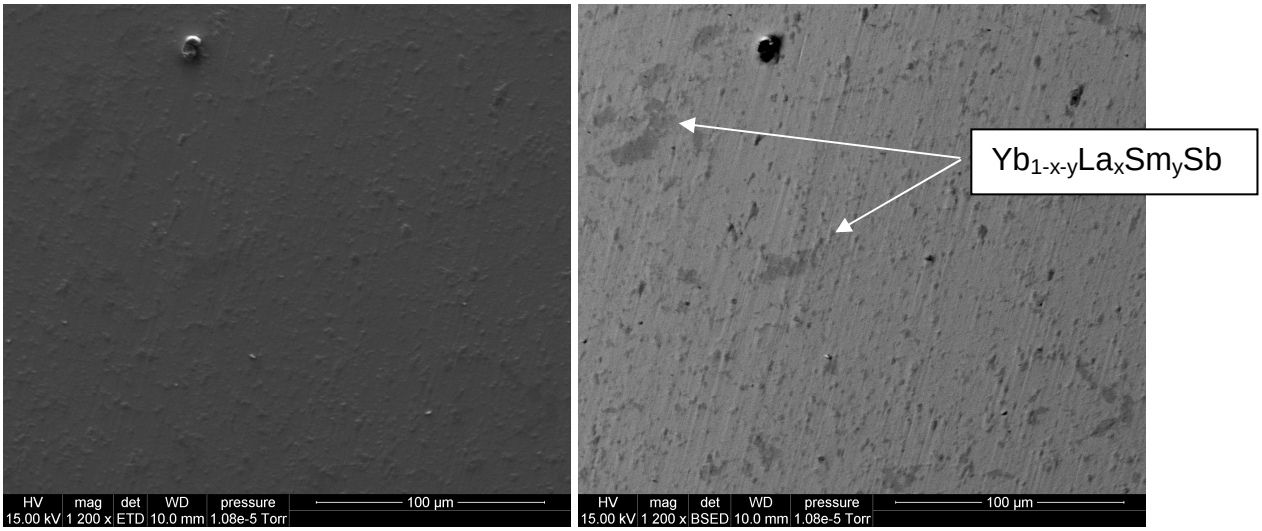


Figure 3. Observation au microscope électronique des électrons secondaires à gauche et rétrodiffusés à droite, du composé "$Yb_{3,2}La_{0,4}Sm_{0,4}Sb_3$"

II. Propriétés magnétiques et de transport électroniques

II.1. Propriétés magnétiques

II.1.a. Méthode générale de calcul pour les composés $Yb_{4-x-y}La_xSm_ySb_3$

Etant donné que les ions La^{3+}, Sm^{2+} et Yb^{2+} ne présentent pas de moment magnétique effectif, les études précédentes nous permettent d'écrire que le moment effectif de ces systèmes peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\mu_{eff} = \sqrt{w\mu^2{}_{eff\,(Yb^{3+})} + z\mu^2{}_{eff\,(Sm^{3+})}}$$

où w et z représentent les proportions respectives des ions Yb^{3+} et Sm^{3+}.

En remplaçant par les valeurs respectives de μ_{eff} on obtient la même expression que l'on avait pour le système $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$:

$$\mu^2{}_{eff} = 4.54^2 w + 0{,}85^2 z$$

et l'on pourra cette fois encore déterminer la quantité d'ion Yb^{3+} (w) en fonction de celle de Sm^{3+} (z):

$$w = \frac{\mu^2{}_{eff}}{4.54^2} - \frac{0.85^2}{4.54^2} z = \frac{\mu^2{}_{eff}}{4.54^2} - 0{,}350z$$

Les variations observées seront donc uniquement fonction de la quantité de ces ions dans le système.

II.1.b. Résultats et analyses

La susceptibilité magnétique a été mesurée sur le composé monophasé $Yb_{3,6}La_{0,2}Sm_{0,2}Sb_3$ et représentée Figure 4. Ce composé ne présente plus la fluctuation de valence observée pour Yb_4Sb_3. On peut voir que, comme pour les composés monosubstitués, la susceptibilité augmente avec le taux de substitution. Elle est de 3 ordres de magnitude supérieure à celle du binaire initial à basse température.

La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux modélisés par une loi de Curie-Weiss modifiée nous donne un moment effectif de 0,618μB/TR. Les différents paramètres obtenus à partir des données expérimentales sont rassemblés dans le Tableau 3 et sont présentés en indiquant les quantités maximum et minimum d'ion Sm^{3+} présents dans le système.

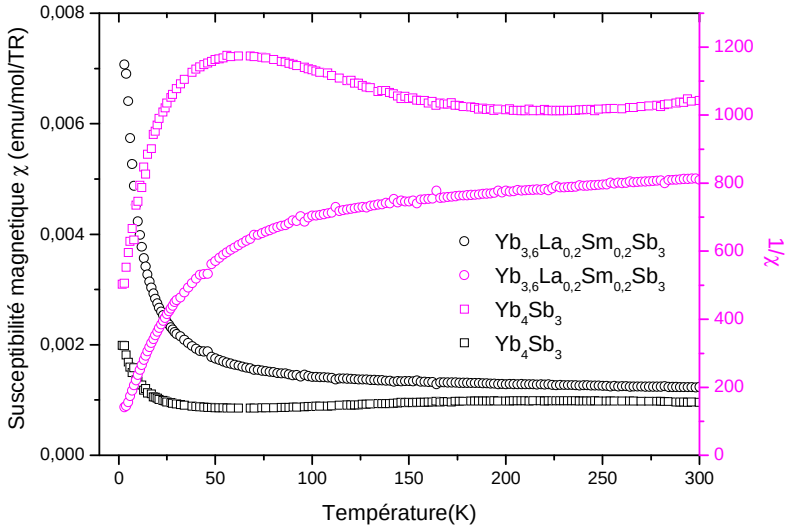


Figure 4. Susceptibilité magnétique et susceptibilité inverse du composé $Yb_{3,6}La_{0,2}Sm_{0,2}Sb_3$

Ces résultats indiquent encore une fois que la proportion en ion Yb^{3+} est peu affectée par la proportion en ion Sm^{3+}. Ils sont également semblables à ceux observés pour les composés monosubstitués au samarium et au lanthane. La valence moyenne augmente et la concentration en porteur de charge doit ici encore être diminuée par rapport au binaire initial ainsi les propriétés de transport devraient s'en trouver modifiées.

Tableau 3. Paramètres obtenus à partir des données de susceptibilité magnétique de $Yb_{3,6}La_{0,2}Sm_{0,2}Sb_3$.

% substitution	*μ_{eff} (μ_B/TR)*	*% Sm^{3+}*	*%Yb^{3+}*	*Valence moyenne*
10% (x=0,2 y=0,2)	0,618	0 5	1,85 1,68	2,07 2,12

II.2. Propriétés de transport électroniques

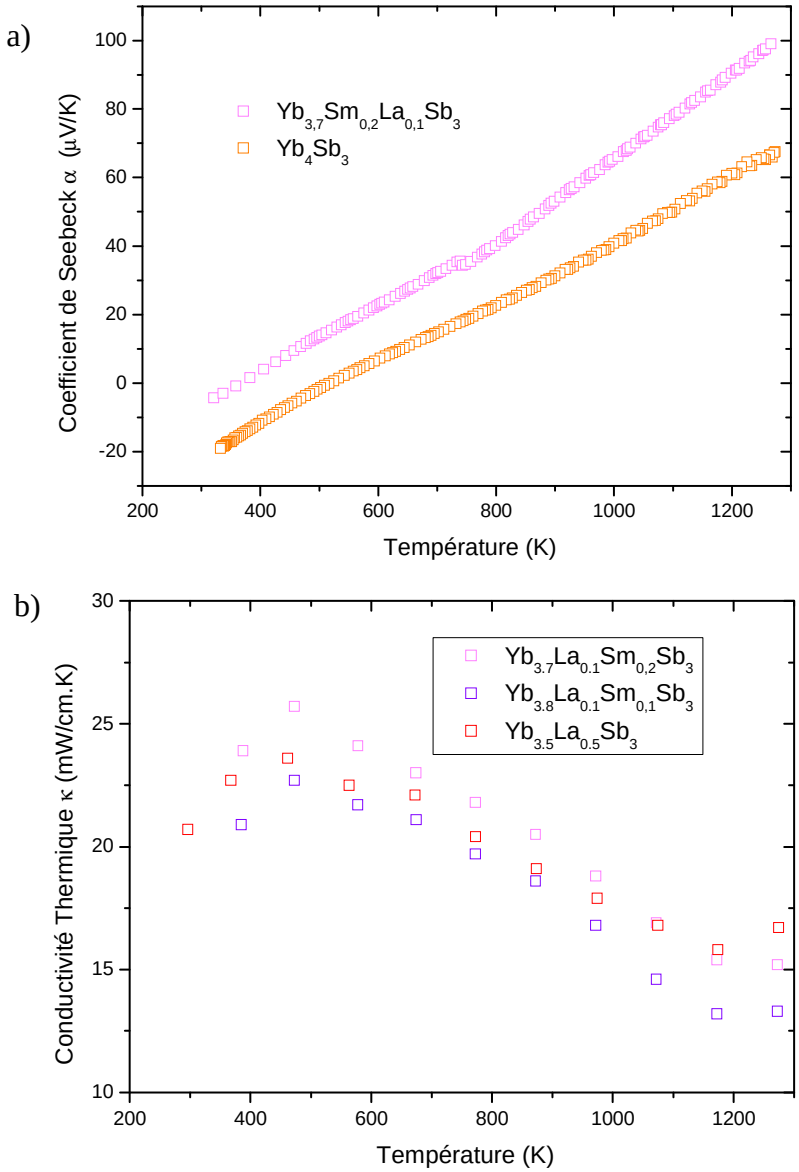


Figure 5. a) Coefficient de Seebeck et b) conductivité thermique $Yb_{4-x-y}La_xSm_ySb_3$ x = 0,1 et y = 0,1 – 0,2

Les propriétés de transport de quelques uns de ces composés ont été étudiées. Le coefficient de Seebeck (Figure 5.a) reste linaire et augmente avec la température pour le composé $Yb_{3.7}La_{0,1}Sm_{0.2}Sb_3$ jusqu'à atteindre 100µV/K à 1273K, soit le même

ordre de grandeur que les composés monosubstitués pour un taux de substitution similaire, indiquant que la concentration en porteur de charge a bien été diminuée.
La conductivité thermique est beaucoup plus affectée par la double substitution de l'ytterbium. En effet comme on peut le voir Figure 5.a la conductivité thermique des deux composés $Yb_{3,8}La_{0,1}Sm_{0,1}Sb_3$ et $Yb_{3,7}La_{0,1}Sm_{0,2}Sb_3$ est du même ordre de grandeur que celles des composés $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$ et $Yb_{3,7}Ce_{0,3}Sb_3$ qui étaient jusqu'à maintenant les composés présentant les plus faibles valeurs. On peut donc envisager que la double substitution augmente le désordre présent sur les sites cationiques et diminue la conductivité thermique de réseau de façon plus importante que pour la monosubstitution.

III. Conclusions

Nous avons cette fois ci doublement substitué l'ytterbium à la fois par du samarium et du lanthane. Cela a été possible jusqu'à 10% de substitution sur le site de la terre rare et cette valeur est comparable à celle obtenue pour les composés monosubstitués.
Les mesures réalisées sur quelques uns de ces composés montrent, comme pour les composés précédents, qu'à taux de substituant équivalent, le coefficient de Seebeck augmente du même ordre de grandeur que pour les composés monosubstitués indiquant une diminution de concentration en porteur de charge en accord avec les mesures magnétiques associées au formalisme de Zintl. Par contre la conductivité thermique est beaucoup plus affectée. Elle est de la même magnitude que celle des composés $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$ et $Yb_{3,7}Ce_{0,3}Sb_3$ qui affichaient jusqu'à maintenant les plus faibles conductivités thermiques. Cette double substitution entraine donc un désordre plus important comme nous l'avions précédemment suggéré qui diminue le libre parcours moyen des phonons.
D'autres compositions doivent être étudiées afin de déterminer la limite de substitution de ces éléments. D'autres mesures des propriétés de transport seront également nécessaires pour calculer le facteur de mérite ZT.

F. Conclusions

Nous avons tenté de substituer l'ytterbium qui est principalement divalent dans Yb_4Sb_3 par d'autres terres rares soit trivalentes telles que le lanthane et le thulium, soit à valences mixtes +2/+3 comme le samarium et l'europium ou +3/+4 comme le cérium, afin de réduire la concentration en porteur de charge, dans le but d'améliorer les propriétés de conduction et obtenir de meilleures propriétés thermoélectriques.
Parmi les terres rares étudiées, seul le thulium ne semble pas s'être substitué à l'ytterbium. Les autres substitutions ont été possibles, et les composés $Yb_{4-x}R'_xSb_3$ (R' = La, Ce, Sm, Eu) ont été étudiés. Dans chaque cas, le taux de substituant montre une limite autour de $x_R = 0,5$, à partir de laquelle une phase parasite de type NaCl dont la composition est proche de $R'_{1-x}Yb_xSb_3$, commence à se former. Dans le cas du lanthane et du cérium, la substitution semble avoir été possible jusqu'à x=1 en dépit de la formation de la phase secondaire. Cette limite n'a pas encore été déterminée pour les composés à l'europium. La quantité de cette phase secondaire augmente avec le taux de substituant. L'évolution du paramètre de maille se fait de manière linéaire avec le taux de substituant mais dévie de la loi de Vegard attendue pour la solution solides formées entre les binaires Yb_4Sb_3 et R'_4Sb_3 et est caractéristique de la valence non entière des terres rares.
Pour les composés $Yb_{4-x}R'_xSb_3$ (R' = Sm, La, Ce) le coefficient de Seebeck et la résistivité électrique augmentent avec le taux de substituant indiquant, en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique, une diminution de la concentration en porteur de charge.

Dans le cas des composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ la présence de la phase parasite semble limiter la substitution de l'ytterbium et le paramètre de maille n'augmente que jusqu'à $x_{Sm} = 0,6$ et reste constant au delà. L'augmentation du coefficient de Seebeck et de la résistivité électrique additionné aux mesures de susceptibilité magnétique suggère qu'une majorité des atomes de samarium introduits sont trivalents. La conductivité thermique est relativement faible et est du même ordre de grandeur pour les deux composés étudiés. Le facteur de mérite obtenu est de l'ordre de 0,65 pour le composé le plus substitué $Yb_{3,6}Sm_{0,4}Sb_3$.

Pour les composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$, le paramètre de maille augmente linéairement avec le taux de lanthane jusqu'à $x_{La} = 1$, indiquant que, malgré la présence de la phase secondaire, le lanthane continue à se substituer à l'ytterbium. La substitution de l'ytterbium par le lanthane induit une diminution de la conductivité thermique en fonction du taux de lanthane. Cette diminution est liée au désordre structural introduit et est plus importante que pour les composés substitués au samarium. Ceci est probablement lié à la différence de masse plus importante entre le lanthane et l'ytterbium qu'entre le samarium et l'ytterbium. Finalement nous obtenons un ZT de l'ordre de 0,75 pour le composé le plus substitué $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$.

L'étude des composés $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$, nous montre que comme dans le cas du lanthane le paramètre de maille augmente jusqu'à $x_{Ce} = 1$ mais dévie d'une ligne droite a partir de $x_{Ce} = 0,6$ indiquant probablement que des temps de recuit plus long sur les composés les plus substitués auraient permis une substitution complète. Les mesures de susceptibilité magnétique nous indiquent que le cérium présente une valence mixte 3+/4+. La conductivité thermique de ces composés est plus faible que celles des précédents indiquant probablement une diminution plus importante de la contribution électronique de la conductivité thermique.

Enfin l'europium a pu être substitué à l'ytterbium jusqu'à $x_{Eu} = 0,4$ et les paramètres de maille augmentent de manière linéaire avec le taux d'europium. Les mesures de susceptibilité magnétique indiquent qu'une majorité d'europium introduit est trivalent. Les propriétés de transport, qui n'ont pour l'instant pas été mesurées devraient encore une fois s'en trouver modifier.

L'ytterbium a enfin été doublement substitué à la fois par du samarium et du lanthane et comme dans le cas des ternaires cela a été possible jusqu'à environ 10% de substitution sur le site de la terre rare. Les mesures réalisées nous indiquent que la valence moyenne des terres rares augmente avec le taux de substitution et que le désordre introduit est plus important que pour les composés monosubstitués. Ainsi le coefficient de Seebeck augmente et la conductivité thermique est fortement diminuée.

G. Références

[1] G. Neumann, R. Pott, J. Rohler, W. Schlabitz, D. Wohlleben and H. Zahel: Valence Instabilities, ed. P. Wachter and H. Boppart , North-Holland, (1982) 87.

[2] M. Escorne, A. Mauger, D. Ravot, et J.C. Achard : J. Phys. C **14** (1981) 1821.

Chapitre VI. Antimoniures d'ytterbium substitués $Yb_4Sb_{3-x}X_x$ (X = Se, Te, As, Bi et I)

A. $Yb_4Sb_{3-x}Te_x$ 154

I. Synthèse et caractérisation par DRX 154

B. $Yb_4Sb_{3-x}Se_x$ 156

I. Synthèse et caractérisation par DRX 156

C. $Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$ 157

II. Synthèse et caractérisation 157

II.1. DRX 157
II.2. MEB 158

III. Propriétés magnétique et de transport 159

III.1. Propriétés magnétiques 159
III.2. Propriétés de transport 161

D. $Yb_4Sb_{3-X}As_x$ 163

I. Synthèse et caractérisation par DRX de $Yb_4Sb_{3-x}As_x$ 163

E. $Yb_4Sb_{3-X}I_x$ 164

I. Synthèse et caractérisation $Yb_4Sb_{3-x}I_x$ 164

I.1. DRX 164
I.2. MEB 165

F. Conclusions 168

G. Références 169

Nous allons maintenant nous intéresser aux substitutions possibles sur le site de l'antimoine. En effet comme nous l'avons expliqué précédemment la substitution de l'antimoine par un élément qui présente plus d'électrons sur ses couches périphériques pourrait, tout comme les substitutions de l'ytterbium par une terre rare trivalente ou à valence mixte, diminuer le nombre de porteurs disponibles pour la conduction et ainsi améliorer les propriétés thermoélectriques du composé binaire initial. Ainsi nous nous sommes d'abord intéressés à la substitution du pnictogène par un chalcogène, comme le sélénium ou le tellure, qui présente un électron supplémentaire sur ses couches périphériques. La limite de substitution étant fixée à x = 1 pour lequel le système devrait devenir isolant si l'on se confère au formalisme de Zintl. Nous avons ensuite poussé l'étude en tentant de substituer l'antimoine par de l'iode qui possède quant à lui deux électrons supplémentaires. La limite de substitution sera cette fois-ci fixée à x = 0,5. Enfin nous regarderons l'effet de la substitution de l'antimoine par d'autres pnictogènes tels que l'arsenic et le bismuth. D'après les études bibliographiques réalisées[*], la valence de l'ytterbium diminue avec la masse du pnictogène. La substitution de l'antimoine par de l'arsenic devrait donc diminuer la concentration en porteur de charge et alors que le bismuth devrait l'augmenter.

A. $Yb_4Sb_{3-x}Te_x$

Nous avons dans un premier temps tenté de substituer l'antimoine par du tellure.

I. Synthèse et caractérisation par DRX

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 1 la substitution de l'antimoine par le tellure ne semble pas en premier abord avoir été possible. Dès la première composition x_{Te} = 0,2 le composé YbTe de type NaCl, qui est le seul composé défini à avoir été identifié dans le système binaire Yb -Te[†], se forme. Il est représenté par des flèches sur la Figure 1. Celui-ci subsiste pour les compositions supérieures et l'intensité des pics de diffraction correspondant à ce composé augmente. Par contre

[*] Cf. Chap. II § III
[†] Cf. Annexes § II.

il est clair qu'une deuxième phase de type Th_3P_4 se forme en augmentant la proportion de tellure.

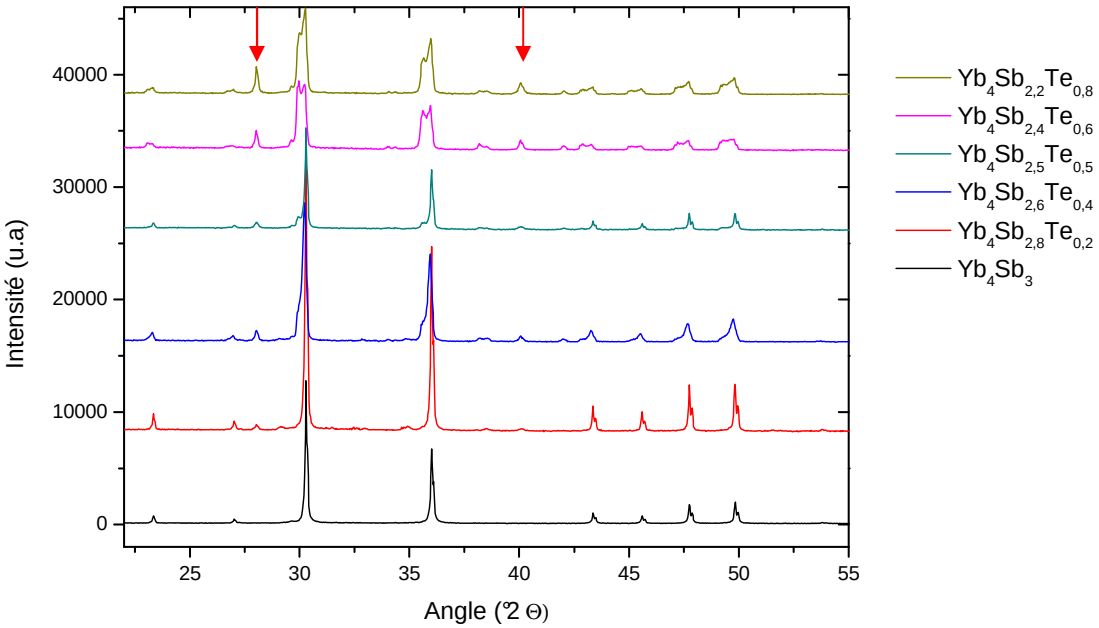


Figure 1. Diffractogramme sur poudre des composés "$Yb_4Sb_{3-x}Te_x$" x = [0 – 1]

Cette phase apparaît d'abord sous la forme d'un adossement à la base gauche des pics de Yb_4Sb_3, puis en augmentant la concentration en tellure, on voit nettement un dédoublement des pics indiquant la présence d'une deuxième phase de type Th_3P_4. Le composé ou la solution solide formée ne fait pas parti des systèmes binaires Yb-Te, Sb-Te et Yb-Sb. Il ne devrait pas non plus faire partie du système ternaire Yb-Sb-Te puisque les seuls composés répertoriés actuellement sont $YbSb_2Te_4$ et $YbSb_4Te_7$ [1] qui ont tous deux été déterminés récemment comme étant du type tetradymite (*R*-3*m*, n°166) tout comme leurs analogues $PbSb_2Te_4$ et $PbSb_4Te_7$. On pourrait alors imaginer que le tellure a effectivement été substitué à l'antimoine. Cependant l'angle 2θ de cette deuxième phase diminue par rapport au binaire initial, donc le paramètre de maille augmente, ce qui semble incompatible avec cette hypothèse puisque le rayon ionique de l'ion Te^{2-} (2,21Å) est inferieur à celui de l'ion Sb^{3-} (2,45Å) et implique une contraction de la maille. Néanmoins, cette situation nous rappelle celle observée dans le cas des solutions solides $Yb_4As_{3-x}Se_x$* (r_{As2-} = 2,22Å et r_{Se3-} = 1,98Å). Dans ce cas-ci, l'augmentation du paramètre de maille avait été attribuée à une augmentation de la concentration en ion Yb^{2+}. Cette possibilité est

* Cf. Chap. II § III.2.c

donc envisageable dans notre cas bien que la quantité initiale d'ion Yb^{2+} dans Yb_4Sb_3 soit déjà très importante*.

Quoiqu'il en soit, la méthode de synthèse doit être modifiée afin d'obtenir des solutions monophasées qui pourrait nous permettre de conclure cette étude. De ce fait à ce jour, aucune mesure physique n'a été réalisée sur ce système.

B. $Yb_4Sb_{3-x}Se_x$

Les synthèses réalisées avec le tellure étant peu concluantes, nous avons alors tenté de substituer l'antimoine par du sélénium.

I. Synthèse et caractérisation par DRX

Les résultats obtenus (Figure 2) sont encore moins concluant qu'avec le tellure. En effet on peut voir que dès les premières compositions, la cristallisation du composé binaire YbSe† est favorisée et l'on retrouve des traces de sélénium n'ayant pas réagi. Nous pouvons donc conclure que le sélénium ne s'est pas substitué à l'antimoine dans Yb_4Sb_3 et à la différence des composés précédents, aucune autre phase de type Th_3P_4 n'est mise en évidence.

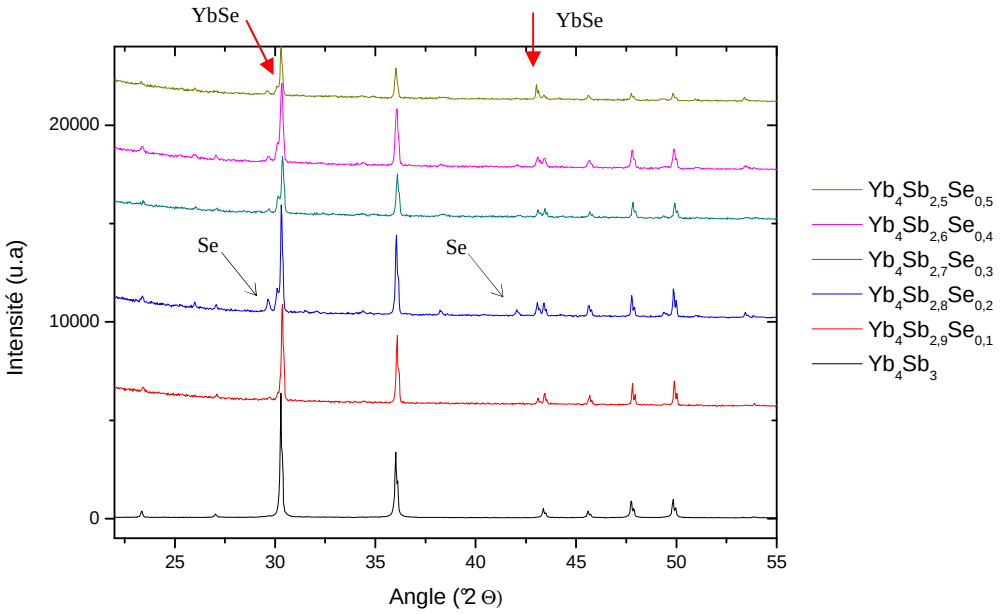


Figure 2. Diffractogramme sur poudre des composés "$Yb_4Sb_{3-x}Se_x$" x = [0 – 0,5]

* Cf. Chap. IV § II.2
† Cf. Annexes § II.

C. $Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$

Comme la substitution de l'antimoine par un chalcogène a été infructueuse, nous avons tenté de le substituer par du bismuth et de l'arsenic qui présentent la même structure électronique des couches périphériques, de manière à vérifier la substituabilité de l'antimoine dans la structure de Yb_4Sb_3. Nous regarderons dans ce cas, l'influence de la substitution sur les propriétés de transport.

II. Synthèse et caractérisation

II.1. DRX

Nous pouvons constater sur les diffractogrammes présentés sur la Figure 3 que la substitution de l'antimoine par du bismuth a été possible jusqu'à x_{Bi} = 1 sans qu'aucune phase secondaire ne soit détectée aux rayons X.

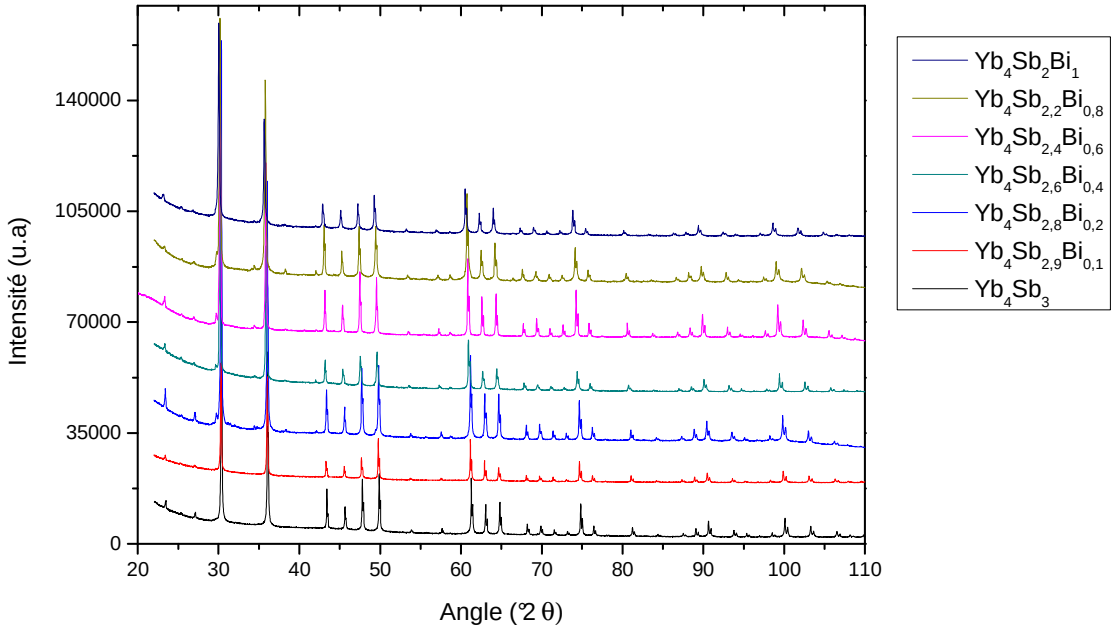


Figure 3. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$ x = [0 – 1]

L'évolution des paramètres de maille affinés par la méthode de Rietveld* est présentée sur la Figure 4. Comme on peut le constater, ce paramètre augmente de manière linéaire avec la concentration en bismuth x_{Bi} et atteint 9,425Å (±0,005Å)

* Cf. Annexes § IV.

pour x_{Bi} = 1. Ces résultats correspondent à ceux attendus puisque le rayon ionique du bismuth est plus important que celui l'antimoine.

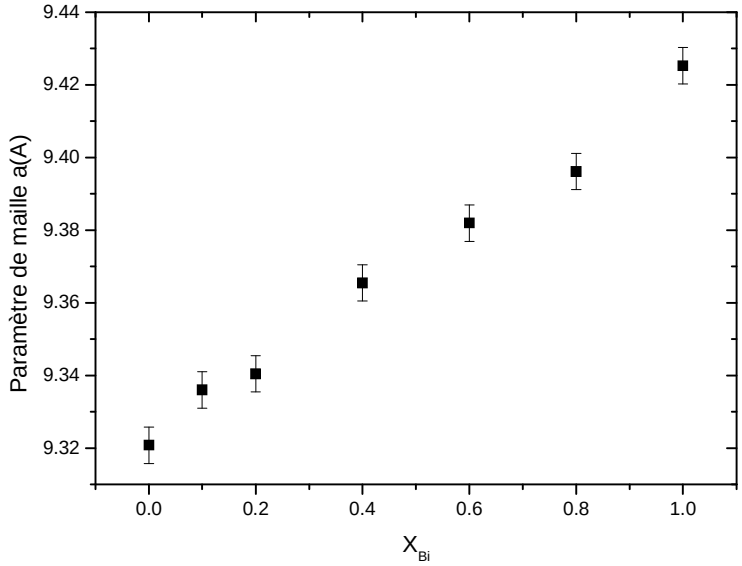


Figure 4. Evolution du paramètre de maille de "$Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$" x = [0 – 1]

Les résultats obtenus par DRX nous indiquent que le bismuth s'est bien substitué à l'antimoine dans toute la gamme de composition étudiée. La pureté des phases obtenues va maintenant être vérifiée au MEB.

II.2. MEB

L'analyse chimique des matériaux compactés a été réalisée sur différentes compositions. On peut voir sur les images obtenues à partir de l'analyse des électrons rétrodiffusés (Figure 5), que les composés sont monophasés jusqu'à la composition la plus riche en bismuth.

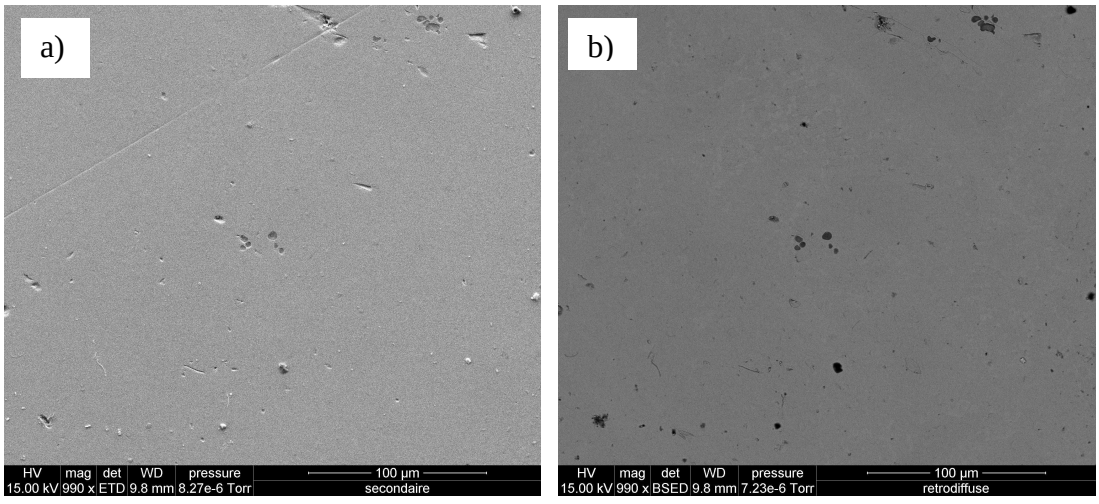


Figure 5. Observation au MEB a) des électrons secondaires b) rétrodiffusés du composé $Yb_4Sb_2Bi_1$

Les résultats obtenus pour l'analyse chimique des materiaux sont presentés dans le Tableau 1. On peut encore une fois voir que la composition réelle moyenne des échantillons est très proche de la composition nominale. On remarque cependant que le composé le plus riche en substituant montre un taux de bismuth et d'antimoine légèrement plus faible que celui attendu, au profit du taux en ytterbium.

Tableau 1. Evolution de la composition de $Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$ x= [0,1 – 1].

	% massique				% atomique		
	Sb	Yb	Bi		Sb	Yb	Bi
Théorique	*31,71*	*64,39*	*3,88*		*40,0*	*57,14*	*2,85*
x_{Bi} = 0,2	29,51	67,09	3,39		37,50	59,99	2,51
Théorique	*28,98*	*63,36*	*7,65*		*37,14*	*57,14*	*5,71*
x_{Bi} = 0,4	28,18	64,37	7,44		36,22	58,21	5,57
Théorique	*26,33*	*62,37*	*11,29*		*34,28*	*57,14*	*8,57*
x_{Bi} = 0,6	22,18	67,25	10,57		29,32	62,55	8,14
Théorique	*23,76*	*61,40*	*14,83*		*31,42*	*57,14*	*11,42*
x_{Bi} = 0,8	23,20	61,45	15,35		30,78	57,35	11,86
Théorique	*21,27*	*60,47*	*18,25*		*28,57*	*57,14*	*14,28*
x_{Bi} = 1	17,00	66,09	16,91		23,17	63,40	13,43

En accord avec les resultats obtenus par DRX et les analyses réalisées au MEB, il apparait que le bismuth s'est très bien substitué à l'antimoine et ce jusqu'à des taux plus élevées que lors des substitutions sur le site de la terre rare. Ceci est probablement dû au fait que ces deux élements possèdent la même structure électronique sur leurs couches periphériques.

III. Propriétés magnétique et de transport

III.1. Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique des composés a été tracée en fonction de la température sur la Figure 6. On peut encore une fois observer que celle-ci est très peu affectée par la quantité de bismuth. On peut néanmoins voir une légère augmentation à basse température lorsque la quantité de bismuth et qui est très faible comparée à celles observées lors des substitutions sur le site de l'ytterbium.

Elle est au maximum deux fois plus importante pour le composé le plus substitué. On observe ensuite une légère diminution à plus haute température.

La méthode de calcul utilisée dans le cas suivant est la même celle utilisée pour Yb_4Sb_3 soit :

$$\mu^2{}_{eff} = (4.54)^2 y$$

où y correspond à la fraction d'ion Yb^{3+} présent dans le système. Le moment magnétique observé est uniquement dû à la contribution de ces ions.

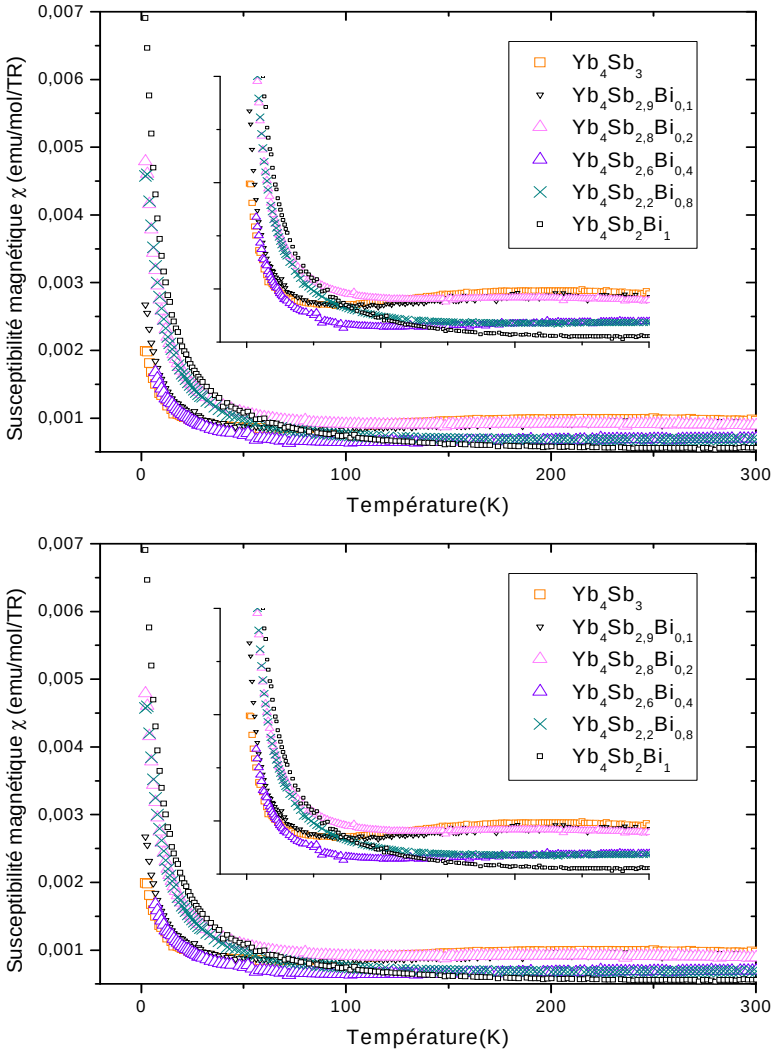


Figure 6. a) Susceptibilité magnétique et b) susceptibilité inverse des composés $Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$ x = [0,1 - 1]

Les valeurs données sur le Tableau 2 nous indiquent que la quantité d'ions Yb^{3+} augmente légèrement avec la quantité de bismuth et atteint un maximum d'environ 2% dans le cas de $Yb_4Sb_2Bi_1$. La prise en compte des erreurs dues aux analyse et aux approximations réalisées lors des calculs nous permettent encore une fois de dire que la valence de l'ytterbium est quasi constante et de l'ordre de 1%.

Tableau 2. Paramètres obtenus à partir des données de susceptibilité magnétique de

% substitution	μ_{eff} (μ_B/TR)	$\%Yb^{3+}$	*Valence moyenne*
2,5%(x=0,1)	0,327	0,52	2,005
5% (x=0,2)	0,496	1,194	2,012
10% (x=0,4)	0,337	0,55	2,000
20% (x=0,8)	0,548	1,457	2,015
25% (x=1)	0,617	1,847	2,018

On remarquera également que ces résultats sont plutôt en accord avec ceux attendus. Nous avons vu précédemment* que la valence de l'ytterbium diminue lorsque la masse du pnictogène augmente. Par substitution de l'antimoine par du bismuth on devrait donc voir la valence de l'ytterbium diminuer, comme dans le cas des composés $Yb_4As_{4-x}Sb_x$ [2 - 3]. Mais la quantité d'ion Yb^{3+} étant déjà très faible dans le composé binaire initial il semble difficile de pouvoir effectivement observer cette diminution.

S'il y a une modification de la valence de l'ytterbium augmente cela devrait s'observer sur les mesures des propriétés de transport.

III.2. Propriétés de transport

Les mesures du coefficient de Seebeck et de la résistivité ont été présentés Figure 7. Comme on peut le voir, le coefficient α est relativement peu affecté par la substitution, il augmente légèrement pour le composé $Yb_4Sb_{2,8}Bi_{0,2}$ pour lequel il atteint 90µV/K. Pour les compositions supérieures x_{Bi} = 0,3 - 0,6, α augmente légèrement à basse température mais devient plus faible que x_{Bi} = 0,2 à plus haute température il atteint alors un maximum entre 75 et 80µV/K.

La résistivité électrique (Figure 7.b) quant à elle, diminue lorsque la quantité de bismuth augmente. A 1273K elle est de l'ordre de 1mΩ.cm quelque soit le taux de substitution.

Finalement, le facteur de puissance a été calculé pour deux des composés substitués au bismuth x_{Bi} = 0,2 et 0,6. Ce facteur est multiplié par deux à haute température par rapport au binaire initial pour x_{Bi} = 0,2. Puis il diminue à des valeurs intermédiaires pour le composé le plus substitué.

* Cf. Chap. II § II.2

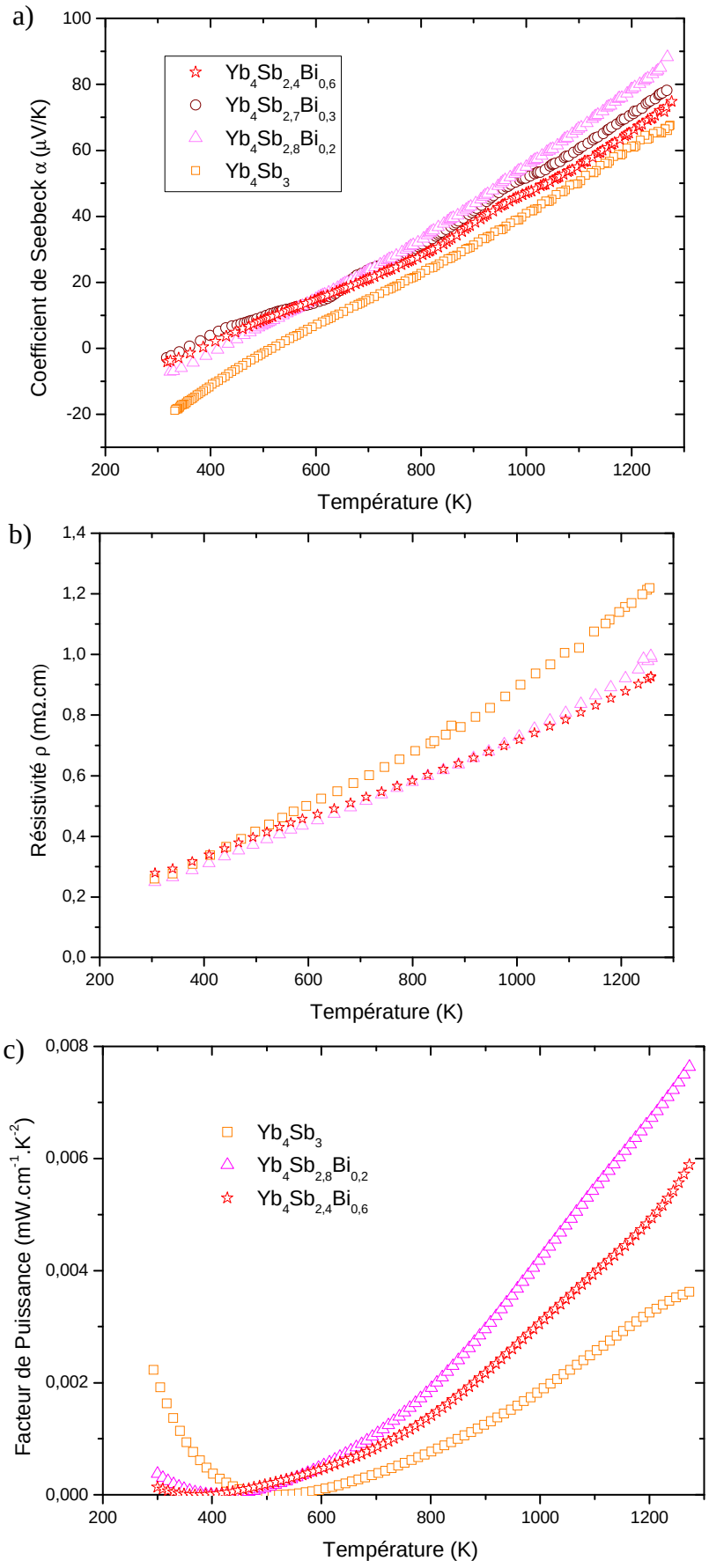


Figure 7. a) Coefficient de Seebeck, b) résistivité électrique et c) facteur de puissance $Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$ x = [0,2 – 0,3 – 0,6]

Le résultat final est difficile à interpréter. En effet les mesures de susceptibilité magnétiques nous indiquent une légère augmentation de la valence moyenne de l'ytterbium, alors que la littérature nous signale une diminution de celle-ci avec la masse du pnictogène.

Ensuite les mesures des propriétés de transport nous montrent d'abord une augmentation du coefficient de Seebeck pour le composé $x_{Bi} = 0,2$ confirmant alors la diminution de la concentration en porteur de charge suggérée par les mesures de susceptibilité magnétique. Cependant, ce coefficient diminue quand la quantité de bismuth augmente, tout en restant supérieure à celle de Yb_4Sb_3. D'un autre coté la diminution de la résistivité électrique implique une augmentation de la concentration en porteur de charge en complet désaccord avec les précédentes mesures.

De plus amples études devrait donc être réalisées sur ces composés.

D. $Yb_4Sb_{3-X}As_x$

Nous avons cette fois-ci tenté de substituer l'antimoine par un autre pnictogène.

I. Synthèse et caractérisation par DRX de $Yb_4Sb_{3-x}As_x$

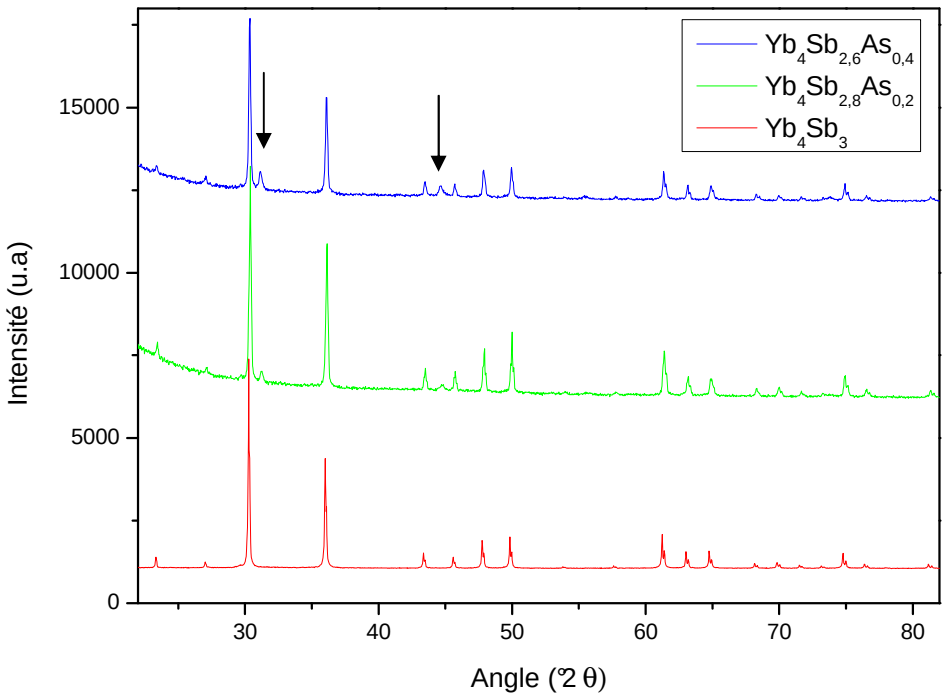


Figure 8. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_4Sb_{3-x}As_x$ x = [0 – 0,4]

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur poudre sont présentés Figure 8. Ils indiquent que cette substitution n'a pas été possible pour toutes les compositions étudiées, alors qu'inversement, la substitution de l'arsenic dans Yb_4As_3 été possible jusqu'à $Yb_4As_{1,08}Sb_{1,92}$ [4]. Ceci implique donc que la méthode de synthèse utilisée ici n'est pas propice à la substitution désirée. En effet on peut voir que dès les premières compositions, la cristallisation du composé binaire YbAs* (indiquée par des flèches sur la Figure 8) est favorisée. Nous pouvons donc conclure que l'arsenic ne s'est pas substitué à l'antimoine dans Yb_4Sb_3.

E. $Yb_4Sb_{3-X}I_x$

Pour terminer, nous avons tenté de substituer l'antimoine par de l'iode qui comme nous l'avons mentionné précédemment, présente 2 électrons de plus sur ses couches périphériques.

I. Synthèse et caractérisation $Yb_4Sb_{3-x}I_x$

I.1. DRX

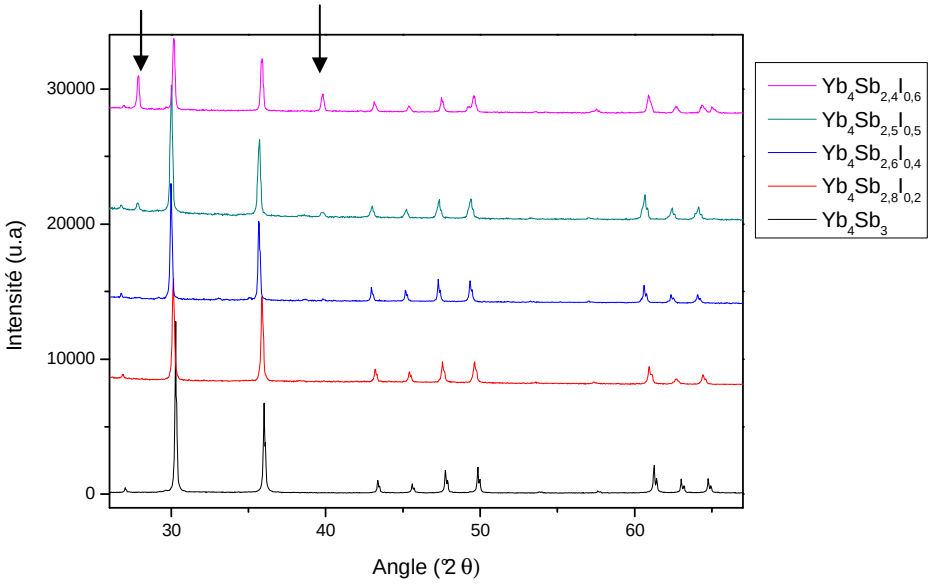


Figure 9. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_4Sb_{3-x}I_x$ x = [0 – 0,5]

* Cf. Chap. II § III.4

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur poudre sont présentés sur la Figure 9 . Il semble que la substitution de l'antimoine par de l'iode a été possible jusqu'à $x_I = 0,4$ sans qu'aucune phase secondaire ne soit détectée aux rayons X. Au delà de cette composition une deuxième phase de type NaCl se forme. La nature de cette phase est difficilement déterminable aux rayons X puisqu'aucun composé binaire de type NaCl n'a été déterminé jusqu'à maintenant dans les diagrammes de phases de Yb-I et I-Sb.

L'évolution des paramètres de maille affinés par la méthode de Rietveld* est présentée sur la Figure 10 pour les matériaux monophasés. Comme on peut le constater, ce paramètre augmente de manière linéaire avec la concentration en iode et atteint 9,39Å pour $x_{Bi} = 0,4$. Ces résultats correspondent à ceux attendus puisque le rayon ionique de l'iode est plus important que celui l'antimoine.

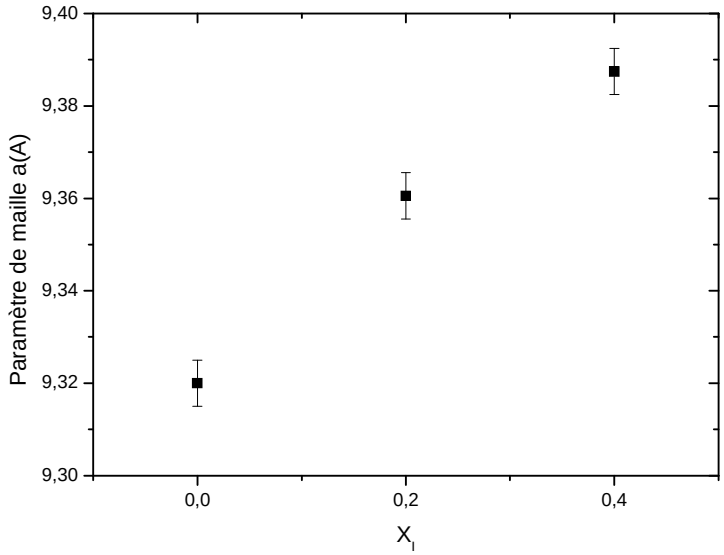


Figure 10. Evolution du paramètre de maille de $Yb_4Sb_{3-x}I_x$ x = [0 – 0,4]

I.2. MEB

L'analyse chimique des matériaux compactés a été réalisée sur différentes compositions allant de $x_I = 0,1$ à $x_I = 0,4$. On peut constater sur la Figure 11 qu'une dégradation importante de la surface des échantillons a eu lieu avant les analyses. En effet, les matériaux densifiés sont réactifs à l'air et particulièrement réactifs à l'humidité. Ainsi, les dégradations observées sont principalement dues à la présence d'eau lors des étapes de polissage.

* Cf. Annexes § IV.

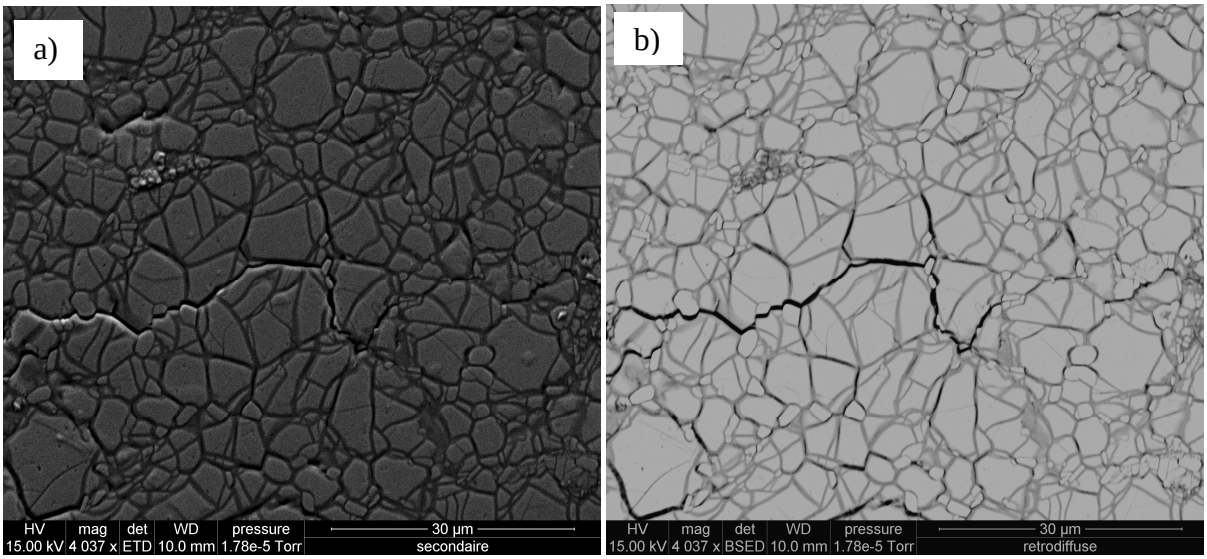


Figure 11. Observation au MEB a) des électrons secondaires et b) rétrodiffusés du composé $Yb_4Sb_{2,6}I_{0,4}$

Nous avons néanmoins pu réaliser des analyses chimiques sur ces composés jusqu'à x_I = 0,4. Au delà de cette composition, le matériau est tellement réactif qu'il se dégrade rapidement et quasi complètement au contact de l'eau et les analyses chimiques ne sont pas réalisables. Par conséquent nous ne pourront pas déterminer la nature de la phase secondaire observée au DRX pour les composés les plus riches en iode. On peut tout de même voir sur les images obtenues à partir de l'analyse des électrons rétrodiffusés, que les composés sont monophasés jusqu'à la composition la plus riche en iode x_I = 0,4. Les résultats obtenus pour l'analyse chimique sont presentés dans le Tableau 3. On peut encore une fois voir que la composition moyenne des échantillons en surface est très proche de la composition nominale.

Tableau 3. Evolution de la composition de $Yb_4Sb_{3-x}I_x$ x= [0,1 – 0,4].

	% massique				% atomique		
	Sb	I	Yb		Sb	I	Yb
Théorique	*33,37*	*1,19*	*65,42*		*41,42*	*1,42*	*57,14*
x_I = 0,1	30,00	2,55	67,45		37,54	3,06	59,40
Théorique	*31,04*	*3,59*	*65,36*		*38,57*	*4,28*	*57,14*
x_I = 0,3	27,34	4,09	68,57		34,38	4,94	60,68
Théorique	*29,87*	*4,79*	*65,33*		*37,14*	*5,71*	*57,14*
x_I = 0,4	27,03	4,49	68,48		33,99	5,41	60,60

En accord avec les resultats obtenus par DRX et les analyses réalisées au MEB, il apparait que l'iode s'est très bien substitué à l'antimoine jusqu'à $x_I = 0,4$.

Mais la substitution de cet éléments augmente la réactivité des échatillons vis à vis de l'air et de l'humidité rendant les analyses difficiles et limitant la potentielle utilisation de ces materiaux en thermoélectricité. Des études supplémentaires restent tout de même à faire car il serait interessant de voir l'influence de cette substitution sur les propriétés de transport.

F. Conclusions

Dans cette deuxième partie nous avons tenté de substituer l'antimoine qui accepte trois électrons supplémentaires sur ses couches périphériques par des chalcogène (Se,Te) qui n'en acceptent que deux, par de l'iode qui n'en accepte qu'un seul afin de réduire la concentration en porteur de charge. Nous avons également tenté de substituer l'antimoine par d'autres pnictogènes tels que le bismuth et l'arsenic qui présentent la même configuration électronique des couches périphériques.

La substitution de l'antimoine par du sélénium ou du tellure, n'a pas pu être réalisée. Dans le cas de $Yb_4Sb_{3-x}Se_x$ la substitution n'a clairement pas été possible et les résultats obtenus par DRX nous indiquent la présence du composé binaire YbSe même à de faibles de taux de substitution.

Dans celui de $Yb_4Sb_{3-x}Te_x$, le composé binaire parasite YbTe se forme également, mais on voit apparaître une autre phase de type anti-Th_3P_4 en augmentant le taux de tellure. Cette phase n'a pour l'instant pu être identifiée. Il pourrait s'agir du composé souhaité mais de plus amples études seront nécessaires pour conclure sur la nature chimique de cette phase.

Par contre, la substitution de l'antimoine par de l'iode a été réalisable jusqu'au composé $Yb_4Sb_{3,6}I_{0,4}$. Cependant l'insertion d'iode dans la structure rend ces matériaux réactifs au contact de l'air et de l'humidité limitant leurs potentielles utilisations en tant que matériau thermoélectrique. Les mesures de leurs propriétés de transport n'ont pas encore été réalisées.

Pour finir, la substitution de l'antimoine par de l'arsenic a été impossible puisque le composé binaire YbAs se forme même à de faibles taux de substitution. Mais elle a été totalement réalisable dans toute la gamme de composition étudiée pour le bismuth.

Pour $Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$, les mesures des propriétés de transport nous montrent que le coefficient de Seebeck est très peu modifié par la substitution de l'antimoine, il augmente légèrement pour le composé $Yb_4Sb_{2,8}Bi_{0,2}$ puis reste du même ordre de grandeur que celui de Yb_4Sb_3 pour les compositions supérieures. Ces resultats sont en accord avec les mesures de susceptibilité magnétiques qui indiquent que la valence de l'ytterbium est très peu affectée par l'ajout de bismuth. D'un autre coté la résistivité électrique diminue indiquant une augmentation de la concentration en

porteur de charge avec le taux de bismuth en accord avec les précédentes études réalisées qui indiquent que la valence de l'ytterbium diminue avec la masse du pnictogène. Des études approfondies devraient donc être réalisées pour conclure sur ce système.

G. Références

[1] A.S. Guloy, F. Gascoin, A. Chamoire, J.-C. Tédenac et G. J. Snyder : Phys. Stat. Sol. (RRL) **6** (2007) 265.

[2] H. Aoki, A. Ochiai, T. Suzuki, R. Helfrich et F. Steglich: Physica. B **230-232** (1997) 698.

[3] A. Ochiai, E. Hotta, Y. Haga, T. Suzuki et O. Nakamura: J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 1249.

[4] A. Ochiai, H. Aoki et T. Suzuki : JJAP Series **11** (1998) 117.

Conclusions et Perspectives

A. Conclusions générales

Les composés binaires La_4Sb_3, Ce_4Sb_3, Sm_4Sb_3 et Yb_4Sb_3, ont été synthétisés par réaction à haute température et cristallisent dans le type structural anti-Th_3P_4. Les mesures des propriétés de transport réalisées sur les poudres monocristallines densifiées par SPS nous indiquent que trois de ces composés présentent une conduction de type n, suggérée par un coefficient de Seebeck négatif et faible. Seul Yb_4Sb_3 indique un comportement de type p de 250 à 1000℃ où il atteint 70µV/K. Les recherches se sont donc focalisées sur ce composé qui présente les propriétés les plus intéressantes pour des applications thermoélectriques.
Les différentes mesures réalisées sur ce composé additionnées au formalisme de Zintl nous permettent de dire que Yb_4Sb_3 montre un comportement de semimétal ou de semiconducteur fortement dégénéré dont la conduction est assurée par les trous qui sont d'ailleurs en concentration trop importante.

Nous avons donc dans un premier temps tenté de substituer l'ytterbium qui est principalement divalent dans notre composé par d'autre terre-rares soit trivalentes telles que le lanthane et le thulium, soit à valences mixtes +2/+3 comme le samarium et l'europium ou +3/+4 comme le cérium, afin de réduire la concentration en porteur de charge. Ceci dans le but d'améliorer les propriétés de conduction et obtenir de meilleures propriétés thermoélectriques.
Exceptés les composés substitués au thulium, toutes les autres substitutions ont pu être réalisées, et les composés $Yb_{4-x}R'_xSb_3$ (R' = La, Ce, Sm, Eu) ont été étudiés. Dans tous les cas, le taux de substituant montre une limite, autour de x_R = 0,5, à partir de laquelle une phase parasite qui a pu être identifiée, grâce aux analyses de DRX et au MEB, comme étant de type NaCl et dont la composition est proche de celle de $R'_{1-x}Yb_xSb_3$, commence à se former. Cette limite n'a pas encore été

confirmée pour les composés à l'europium. Quoiqu'il en soit, la quantité de cette phase secondaire augmente avec le taux de substituant. L'évolution du paramètre de maille se fait de manière linéaire avec le taux de substituant mais dévie de la loi de Vegard attendue pour la solution solides formées entre les binaires Yb_4Sb_3 et R'_4Sb_3 et est caractéristique de la valence non entière des terre-rares.

Dans le cas des composés $Yb_{4-x}La_xSb_3$, le paramètre de maille augmente linéairement avec le taux de lanthane jusqu'à $x_{La} = 1$, indiquant que, malgré la présence de la phase secondaire citée ci-dessus, le lanthane continue à se substituer à l'ytterbium. Les mesures des propriétés de transport électroniques nous indiquent que le coefficient de Seebeck et la résistivité électrique augmentent avec le taux de substituant suggérant que la concentration en porteurs de charge a bien été diminuée. Cette diminution est également suggérée par les mesures de susceptibilité magnétique qui indiquent une augmentation de la valence moyenne atomes de terre-rare et donc une diminution du nombre de trous. La substitution de l'ytterbium induit également une diminution de la conductivité thermique en fonction du taux de lanthane liée au désordre structural introduit. Finalement nous obtenons un ZT de l'ordre de 0,75 pour le composé le plus substitué $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$.

Pour les composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$ la présence de la phase parasite semble limiter la substitution de l'ytterbium et le paramètre de maille n'augmente que jusqu'à $x_{Sm} = 0,6$ puis est constant au delà. Comme dans le cas des composés au lanthane, l'augmentation du coefficient de Seebeck et de la résistivité électrique suggèrent une diminution du nombre de porteur, indiquant alors qu'une majorité des atomes de samarium introduits est trivalente. La conductivité thermique reste faible mais du fait de la différence de masse moins importante entre l'ytterbium et le samarium qu'entre l'ytterbium et le lanthane, elle est plus importante que pour les composés au lanthane. Le facteur de mérite obtenu est de l'ordre de 0,65 pour le composé $Yb_{3,6}Sm_{0,4}Sb_3$.

L'étude des composés $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$, nous montre que comme dans le cas du lanthane le paramètre de maille augmente jusqu'à $x_{Ce} = 1$ mais dévie d'une ligne droite indiquant probablement que des temps de recuit plus long auraient permis une substitution complète. Les mesures de susceptibilité magnétique nous indiquent que le cérium présente une valence mixte 3+/4+. Comme attendu, les propriétés de transport ont été modifiées. Les mesures réalisées sur le composé $Yb_{3,7}Ce_{0,3}Sb_3$ nous montrent que le coefficient de Seebeck augmente et la conductivité thermique

est plus faible que pour les précédents composés substitués indiquant probablement une diminution plus importante de la contribution électronique de la conductivité thermique.

Enfin les composés $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$ n'ont été synthétisés que jusqu'à $x_{Eu} = 0,4$ et les paramètres de maille augmentent de manière linéaire. Les mesures de susceptibilité magnétique indiquent qu'une majorité d'europium introduit est trivalente. Les propriétés de transport, qui n'ont pour l'instant pas été mesurées devraient encore une fois s'en trouver modifiées.

Nous avons ensuite poussé cette étude en tentant de doublement substituer l'ytterbium par du samarium et du lanthane. Comme dans le cas des ternaires cela a été possible jusqu'à environ 10% de substitution sur le site de la terre rare. Les mesures réalisées nous indiquent que la valence moyenne des terre-rares augmente et que le désordre introduit est plus important que pour les composés monosubstitués. Ainsi le coefficient de Seebeck augmente et la conductivité thermique est fortement diminuée.

Dans une deuxième partie nous avons tenté de substituer l'antimoine qui accepte trois électrons supplémentaires sur ses couches périphériques par des chalcogène (Se, Te) qui n'en acceptent que deux, par de l'iode qui n'en accepte qu'un seul afin de réduire la concentration en porteur de charge. Nous avons également tenté de substituer l'antimoine par d'autres pnictogènes tels que le bismuth et l'arsenic qui présentent la même configuration électronique.

Dans le cas de la substitution par des chalcogènes, les composés $Yb_4Sb_{3-x}Te_x$ et $Yb_4Sb_{3-x}Se_x$, n'ont pas pu être réalisés ou clairement identifiés. Dans le cas de $Yb_4Sb_{3-x}Se_x$ la substitution n'a clairement pas été possible et les résultats obtenus par DRX nous indiquent la présence du composé binaire YbSe même à de faibles de taux de substitution.

Dans celui de $Yb_4Sb_{3-x}Te_x$, le binaire de type NaCl se forme également, mais en augmentant le taux de tellure, on voit apparaître une autre phase de type anti-Th_3P_4 qui n'a pas pu être identifiée pour l'instant. Il pourrait s'agir du composé souhaité mais de plus amples études seront nécessaires pour conclure sur la nature chimique de cette phase.

La substitution à l'iode a été réalisable jusqu'au composé $Yb_4Sb_{3,6}I_{0,4}$, et cet élément s'est bien intégré à la structure en accord avec les analyses réalisées. Cependant

ces matériaux se dégradent au contact de l'air et de l'humidité rendant leurs utilisations en tant que matériau thermoélectrique difficile. Les mesures de leurs propriétés de transport n'ont pas encore été réalisées.

Pour finir, la substitution de l'antimoine par un autre pnictogène a été impossible dans le cas de l'arsenic puisque le composé binaire YbAs se forme même à de faibles taux de substitution, mais totalement réalisable dans toute la gamme de composition étudiée pour le bismuth.

Pour $Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$, les mesures des propriétés de transport nous montrent que le coefficient de Seebeck est très peu modifié par la substitution de l'antimoine, il augmente légèrement pour le composé $Yb_4Sb_{2,8}Bi_{0,2}$ puis reste du même ordre de grandeur que celui de Yb_4Sb_3 pour les compositions supérieures en accord avec les mesures de susceptibilités magnétiques qui indiquent que la valence de l'ytterbium est très peu affectée par l'ajout de bismuth. D'un autre coté la résistivité électrique diminue indiquant une augmentation de la concentration en porteur de charge. Des études approfondies devraient donc être réalisées pour conclure sur ce système.

Au terme de cette étude il apparaît donc que la substitution de l'ytterbium par une terre rare trivalente ou à valence mixte a été possible et en accord avec le formalisme de Zintl, elle nous a permis de réduire la concentration en porteur de charge du système augmentant ainsi le coefficient de Seebeck. Le désordre introduit sur le site de la terre rare permet également de réduire la conductivité thermique *via* la diminution de la conductivité thermique de réseau excepté dans le cas de $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$ où il semble également que la contribution électronique soit modifiée. Ces substitutions nous permettent d'obtenir un ZT maximum de 0,75 pour le composé $Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$. L'antimoine a également pu être substitué par du bismuth et de l'iode et éventuellement par du tellure.

De plus amples études seront nécessaires pour conclure sur le comportement de certains de ces matériaux notamment pour les systèmes $Yb_4Sb_{1-x}Bi_x$. Les méthodes de synthèses restent à améliorer dans le cas de taux de substitution importants ou pour conclure sur possibilité de substituer l'antimoine dans "$Yb_4Sb_{3-x}Te_x$".

D'autres types de substitutions ainsi que la possibilité de remplir partiellement les sites interstitiels de la structure anti-Th_3P_4 sont à l'étude. On peut également envisager la possibilité d'étudier d'autres systèmes binaires. C'est ce que nous allons développer pour terminer ce travail.

B. Perspectives

D'autres types de substitutions peuvent être envisagés sur le système Yb_4Sb_3. Il existe en effet un grand nombre de terre-rares trivalentes, notamment parmi les lanthanides, et qui pourraient se substituer sur le site de l'ytterbium comme l'erbium, l'holmium, le dysprosium, le terbium, le gadolinium, le néodyme ou encore le praséodyme. De plus, à la différence du thulium tous ces éléments forment des composés binaires de type anti-Th_3P_4 avec l'antimoine et devraient pouvoir former des solutions solides avec Yb_4Sb_3[*]. On pourrait également envisager de substituer le cation par du thorium qui est tétravalent même si ce dernier à plutôt tendance à cristalliser dans le type inverse de celui étudié.

Les possibilités de substitutions sur le site de l'antimoine sont un peu plus limitées, puisque la concentration en porteur de charge ne peut être réduite qu'en utilisant des éléments dont les couches de valence présentent des électrons supplémentaires, c'est-à-dire soit des chalcogènes soit des halogènes. Des efforts doivent donc être faits sur la technique de synthèse utilisée afin de réussir à substituer l'antimoine particulièrement par le tellure.

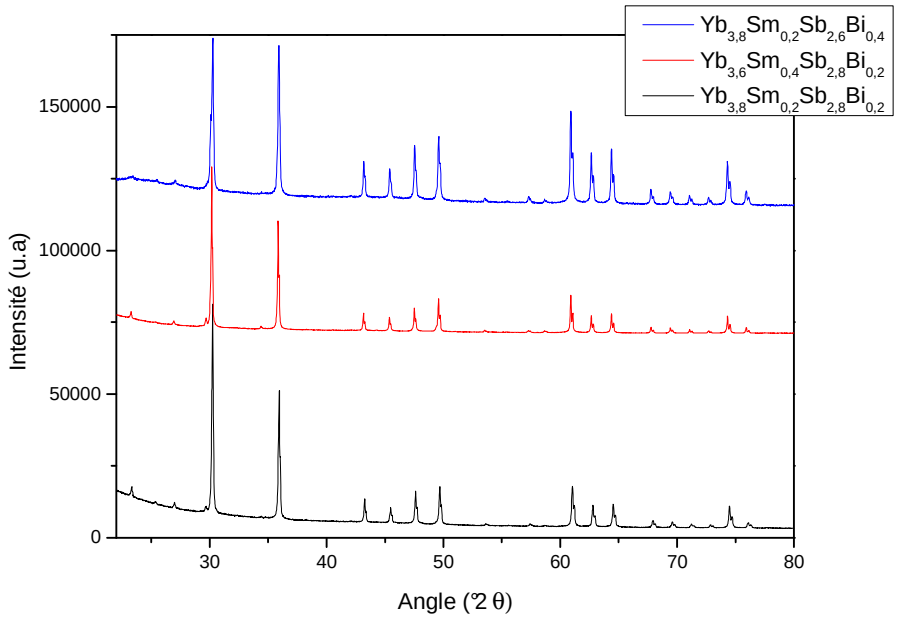


Figure 1. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_{3-y}Bi_y$ x et y = [0,2 – 0,4]

[*] Cf. Annexes § I.

La double substitution réalisée sur le site de l'ytterbium à la fois par du lanthane et du samarium nous a permis de réduire de manière importante la conductivité thermique notamment *via* la contribution de réseau. Cela nous laisse donc penser que d'autres substitutions multiples auraient des effets positifs sur les propriétés de transport. Ceci peut être effectué soit sur le site du cation, soit sur le site de l'anion soit sur les deux à la fois.

Quelques exemples sont donnés sur les Figure 1 eFigure 2. Les composés $Yb_{4-x}Sm_xSb_{3-y}Bi_y$ x et y = [0,2 – 0,4] et $Yb_{3,6}La_{0,4}Sb_{2,9}Bi_{0,1}$ ont pu être synthétisés sans qu'aucune phase secondaire ne soit détectée.

Pour le composé triplement substitué $Yb_{3,2}La_{0,4}Sm_{0,4}Sb_{2,9}Bi_{0,1}$, il s'est formé une petite quantité de phase secondaire de type NaCl dont la composition reste à déterminer. Ce résultat semble normal puisque le taux de substitution, ici de 20% sur le site de la terre rare, est plus important que sur les composés monosubstitués sur lesquels nous avons déterminé un taux maximum de l'ordre de 10 à 12,5%.

Ces résultats confirment donc la grande flexibilité de la structure puisqu'il a été possible de substituer jusqu'à trois éléments différents dans la structure. Le désordre introduit devrait donc réduire la conductivité thermique de ces matériaux et si le coefficient de Seebeck et la résistivité ne sont que peu affectés par rapport aux composés substitués $Yb_{3,6}Sm_{0,4}Sb_3$ et $Yb_{3,6}La_{0,5}Sb_3$, le facteur de mérite ZT devrait augmenter.

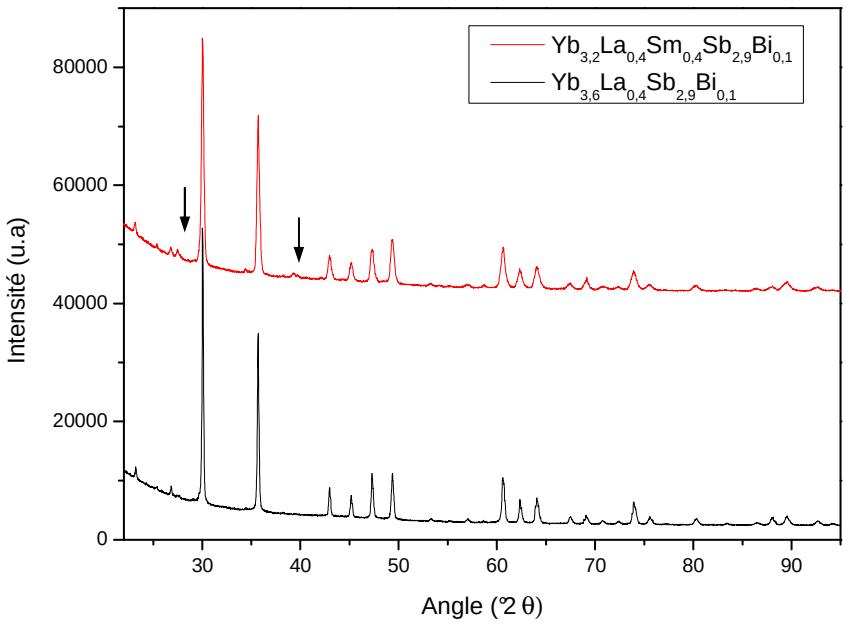


Figure 2. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_{3,6}La_{0,4}Sb_{2,9}Bi_{0,1}$ et $Yb_{3,2}La_{0,4}Sm_{0,4}Sb_{2,9}Bi_{0,1}$ la → correspond à la phase parasite de type NaCl

Parmi les autres perspectives d'amélioration du composé Yb_4Sb_3, il y a également la possibilité de partiellement insérer des éléments dans les sites vacants de la structure Th_3P_4. Ceci permettant d'introduire encore une fois un désordre suffisamment important à même de réduire la conductivité thermique de réseau et améliorer les propriétés thermoélectriques. Notons que ces versions remplies de la structure n'existe que pour le type Th_3P_4 formant ainsi le type $Y_3Au_3Sb_4$, alors qu'aucun composé cristallisant dans la version remplie de la structure inverse n'a été rapportée ("$Y_4Au_3Sb_3$"). Nous avons décidé d'étudier les deux compositions possibles en utilisant du cuivre et du cobalt pour remplir les sites vacants.

Dans le cas des composés du cuivre (Figure 3), quelque soit la composition étudiée, on se trouve en présence d'un mélange Yb_4Sb_3 – YbCuSb ainsi que d'autres phases secondaires dont la nature semble être identique dans les deux cas. Ainsi soit l'insertion a été possible mais présente une limite inférieure à 3 atomes par unité formulaire, soit elle n'est pas possible et implique la formation de phases secondaires. Une étude plus précise sera nécessaire pour conclure.

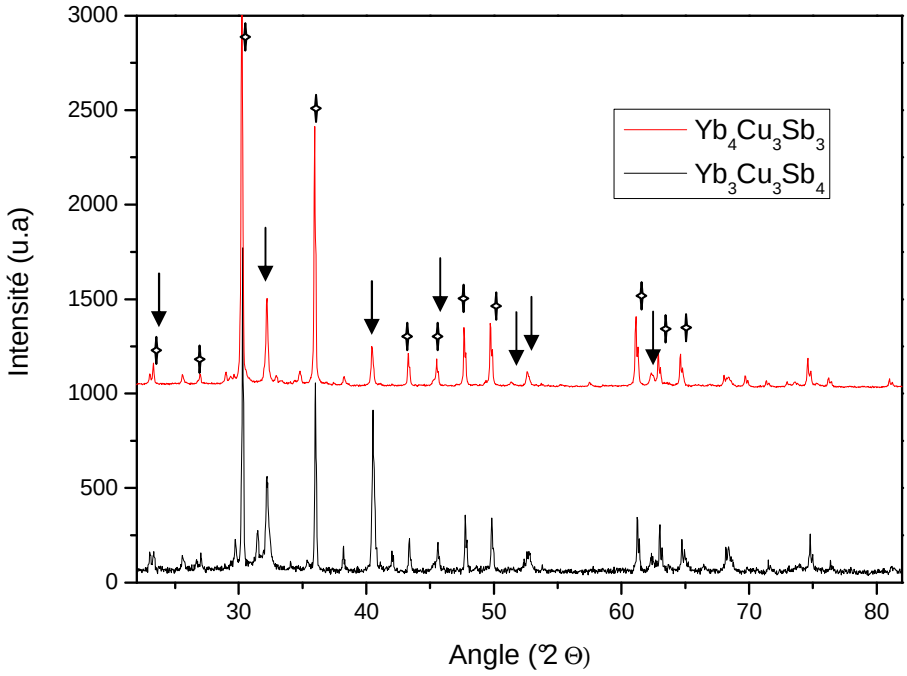


Figure 3. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_3Cu_3Sb_4$ et $Yb_4Cu_3Sb_3$ les → correspondent au composé YbCuSb, les ↟ au composé Yb_4Sb_3

Dans le cas des composés au cobalt (Figure 4), la composition nominale $Yb_3Co_3Sb_4$ ne nous conduit pas au composé monophasé. Il semble que l'on soit en présence

d'un mélange de Yb_4Sb_3 et de $CoSb_3$. Par contre l'analyse du composé $Yb_4Co_3Sb_3$ semble indiquer que le cobalt à complètement été intégré dans la structure puisque les pics observés sont uniquement liés à la présence de la structure de type Th_3P_4. Une étude plus précise sera nécessaire pour conclure sur la composition chimique exacte du composé synthétisé.

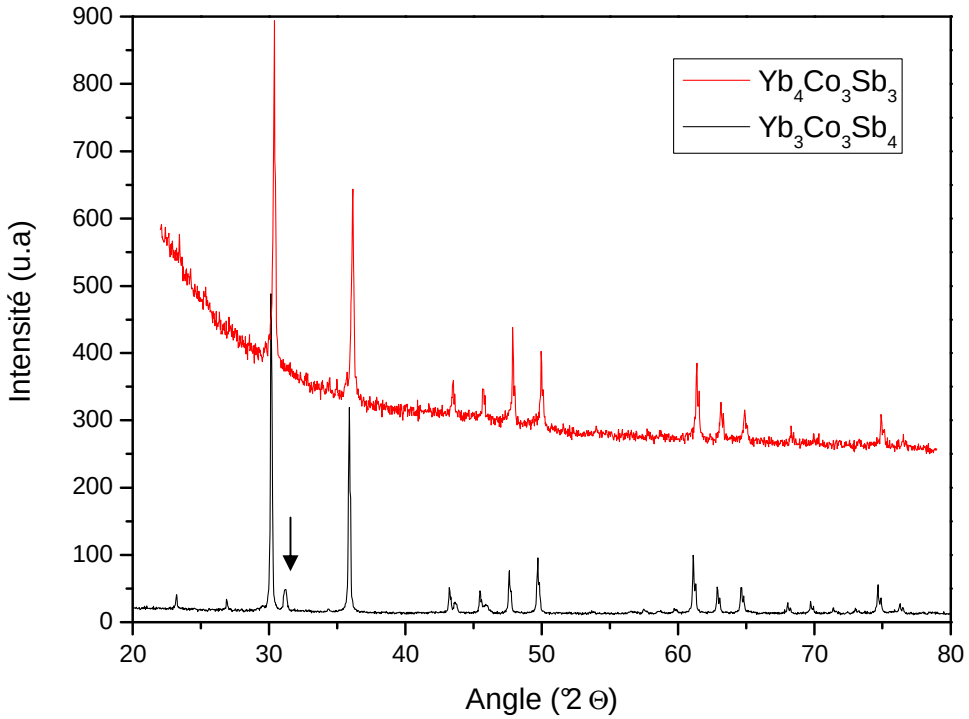


Figure 4. Diffractogramme sur poudre des composés $Yb_3Co_3Sb_4$ et $Yb_4Co_3Sb_3$ la →correspond au composé $CoSb_3$

D'autres essais pourraient être réalisés avec d'autres métaux de transition tels que le nickel, l'argent ou encore le titane.

Il existe donc encore une multitude de combinaison à explorer pour améliorer les propriétés de transport de Yb_4Sb_3.

Les autres composés binaires de type anti-Th_3P_4 à avoir été étudiés, Sm_4Sb_3, La_4Sb_3 et Ce_4Sb_3, présentent comme nous l'avons déjà dit une conduction dominée par les électrons puisqu'ils affichent un coefficient de Seebeck négatif sur toute la gamme de température étudiée. Ceci est lié au caractère trivalent dominant des ions samarium et lanthane et au caractère tri et tétravalent du cérium. Si l'on considère que la totalité des ions de terres rares sont trivalents, et que l'on se réfère au formalisme de

Zintl, on peut dire qu'il existe dans la structure 3 électrons délocalisés par unité formulaire et la formule de ces composés peut être écrite en termes de valence ionique $(R^{3+})_4(Sb^{3-})_3(e^-)_3$. Si l'on veut améliorer les propriétés de transport de ces matériaux il faudra, tout comme dans le cas de Yb_4Sb_3, diminuer la quantité de porteurs de charge. Ceci pourra se faire soit par la substitution de la terre rare trivalente par une autre terre rare divalente ou à valence mixte telle que l'ytterbium, qui comme nous l'avons vu est principalement divalent dans Yb_4Sb_3. Soit par la substitution de l'antimoine par un élément qui présente moins d'électrons sur ses couches périphériques. C'est-à-dire soit les éléments de la colonne du carbone qui en possèdent un de moins, soit de la colonne du bore qui en possède deux de moins.

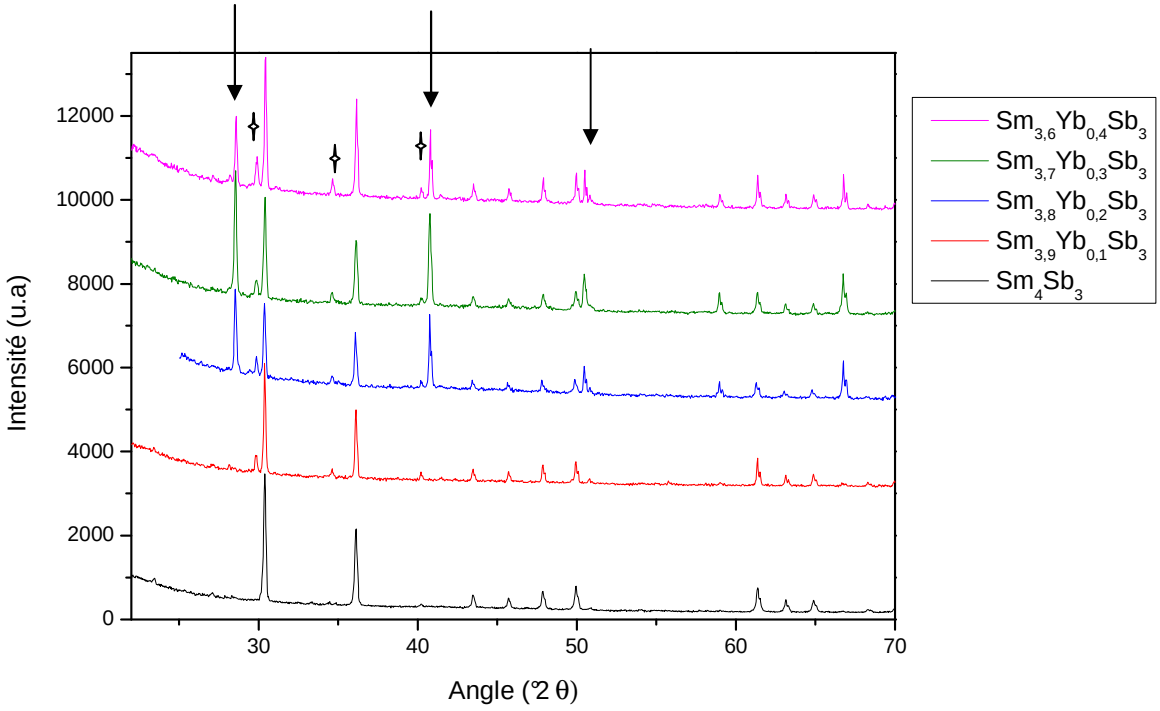


Figure 5. Diffractogramme sur poudre des composés $Sm_{4-x}Yb_xSb_3$ x = [0 - 0,4] les → correspondent au composé SmSb et les ↓ au composé non identifié

C'est ce que nous avons tenté de réaliser sur Sm_4Sb_3 et La_4Sb_3. Mais les résultats préliminaires, présentés ci-dessous, ne sont, à ce jour, pas satisfaisants. En effet, en tentant de substituer l'ytterbium au samarium, nous voyons apparaître aux analyses RX (Figure 5), une deuxième phase qui est très proche de SmSb même à de faibles taux de substitution. Cette phase est indiquée par des flèches sur la Figure 5. Contrairement aux composés de l'ytterbium qui formaient des phases de type

$Sm_{1-x}Yb_xSb$, celle-ci ne semble pas contenir d'ytterbium. Notons également qu'il est difficile de dire si l'insertion d'ytterbium conduit à la formation du composé Yb_4Sb_3 car ses pics de diffraction sont quasi superposables à ceux de Sm_4Sb_3. Mais étant donné la formation du binaire SmSb, il y a de fortes chances que Yb_4Sb_3 se soit formé. Nous noterons également la présence d'une troisième phase qui n'a pu être identifiée. Elle est indiquée par des étoiles sur la Figure 5. Finalement la substitution du samarium par de l'ytterbium ne semble pas avoir été possible dans Sm_4Sb_3. Ce résultat est surprenant puisque l'inverse avait été possible dans Yb_4Sb_3.

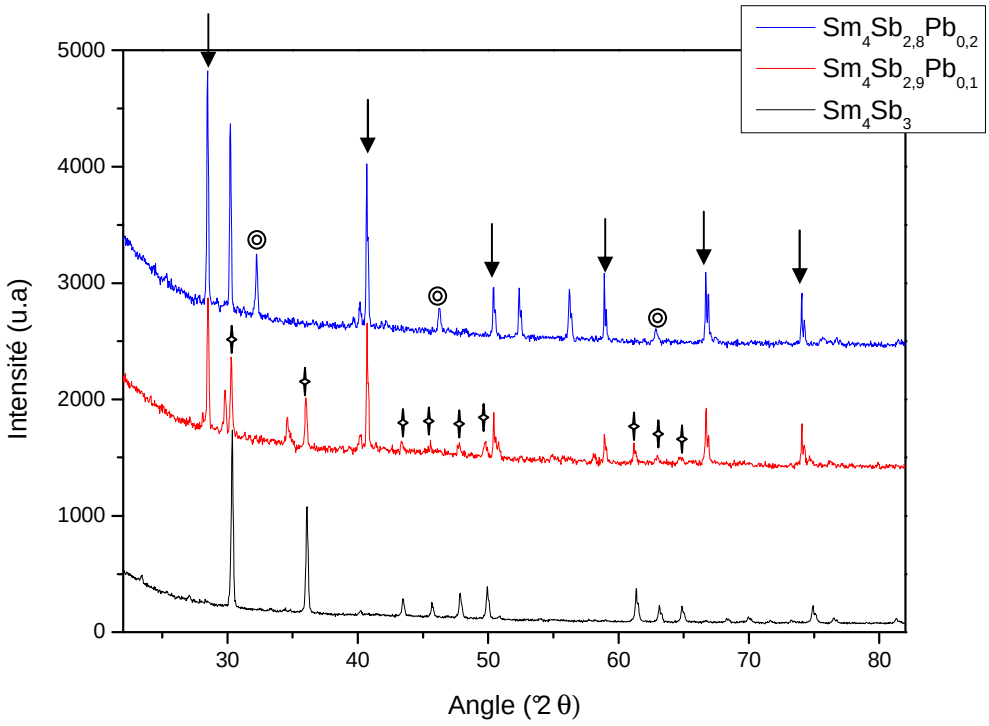


Figure 6. Diffractogramme sur poudre des composés $Sm_4Sb_{3-x}Pb_x$ x = [0 - 0,2].
les → correspondent au composé SmSb, les ↓ au composé Sm_4Sb_3 et les ◎ au composé $Pb_{0,65}Sb_{0,35}$

Nous avons ensuite tenté de substituer l'antimoine par du plomb, mais les résultats (Figure 6) indiquent rapidement la formation d'une seconde phase. Pour "$Yb_4Sb_{2,9}Pb_{0,1}$", les pics liés au composé Sm_4Sb_3 (représentés par une étoile sur les diffractogrammes) sont encore présents mais leurs intensités diminuent au profit des pics du composé SmSb (représentés par des flèches sur les diffractogrammes). Une troisième phase est également présente mais sa nature n'a pour l'instant pas pu être déterminée. En augmentant la quantité de plomb jusqu'à $x_{Pb} = 0,2$, la phase de type Th_3P_4 à complètement disparue, laissant place aux composés SmSb et $Pb_{0,65}Sb_{0,35}$

ou $Pb_{0,5}Sb_{0,5}$[*]. Une troisième phase dont la nature structurale est différente de la précédente n'a encore une fois pas pu être identifiée. Quoiqu'il en soit le plomb n'a pu être substitué à l'antimoine dans la structure anti-Th_3P_4.

La substitution de l'antimoine par du plomb a également été tentée sur La_4Sb_3, mais encore une fois les résultats (Figure 7) indiquent la formation d'une seconde phase. Pour x_{Pb} = 0,2, le composé LaSb se développe au profit de La_4Sb_3. D'autres phases, encore une fois non déterminées, apparaissent également. En augmentant le taux de plomb, le composé LaSb est fortement majoritaire. Il reste quelques traces de La_4Sb_3. Il semble donc que le plomb n'a pas pu être substitué à l'antimoine dans La_4Sb_3. Sa présence induit le développement du composé LaSb, mais les résultats ne nous permettent pas de dire où le plomb s'est inséré.

Les premiers essais de substitution réalisés sur les composés La_4Sb_3 et Sm_4Sb_3 ont été infructueux, mais d'autres essais devraient être effectués pour tenter de substituer l'antimoine par de l'étain ou de l'indium, ou le lanthane par de l'ytterbium. De même que la possibilité de substituer le cérium ou l'antimoine dans Ce_4Sb_3 par ces autres éléments devrait être étudiée.

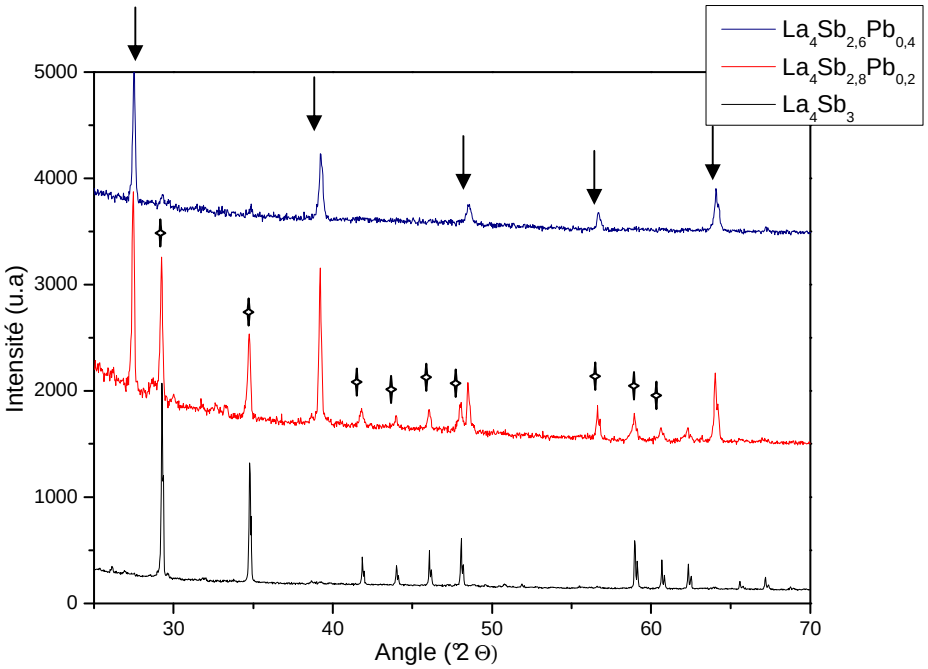


Figure 7. Diffractogramme sur poudre des composés $La_4Sb_{3-x}Pb_x$ x= [0 - 0,4] les → correspondent au composé LaSb, les ↟ au composé La_4Sb_3

[*] G.C. Borromee, B.C. Giessen et N.J. Grant, J. Chem. Phys, **48** (1968) 1905 et V.F. Degtyareva, S.A. Ivakhnenko, E.G. Ponyatovskii et V.I Rashchupkin, Sov. Phys. Solid State, **20** (1978) 238

Du fait de la difficulté d'obtenir des taux de substitution importants sur le système Yb_4Sb_3 ou de la difficulté de substituer certains éléments tels que le tellure ou le sélénium, il est important de tester de nouvelles méthodes de synthèse. C'est pourquoi nous proposons d'utiliser la mécanosynthèse qui est une méthode relativement facile à mettre en œuvre et qui permet la synthèse rapide d'une quantité importante de matériaux facilitant alors le passage à une fabrication industrielle.

La mécanosynthèse est définie comme un procédé de synthèse de matériau par broyage des éléments purs ou pré-alliés dans un broyeur haute énergie, équipé de bol et de billes. Cette synthèse peut être effectuée à sec ou en présence d'un agent de contrôle liquide.

Dans notre cas, le type de broyeur utilisé est un broyeur planétaire Pulverisette 5 Classic line de Fritsch. Les bols sont fixés en position satellitaire et tournent à une vitesse donnée. Ils sont montés sur un plateau tournant en sens inverse à une vitesse différente (Figure 8 et Figure 9).

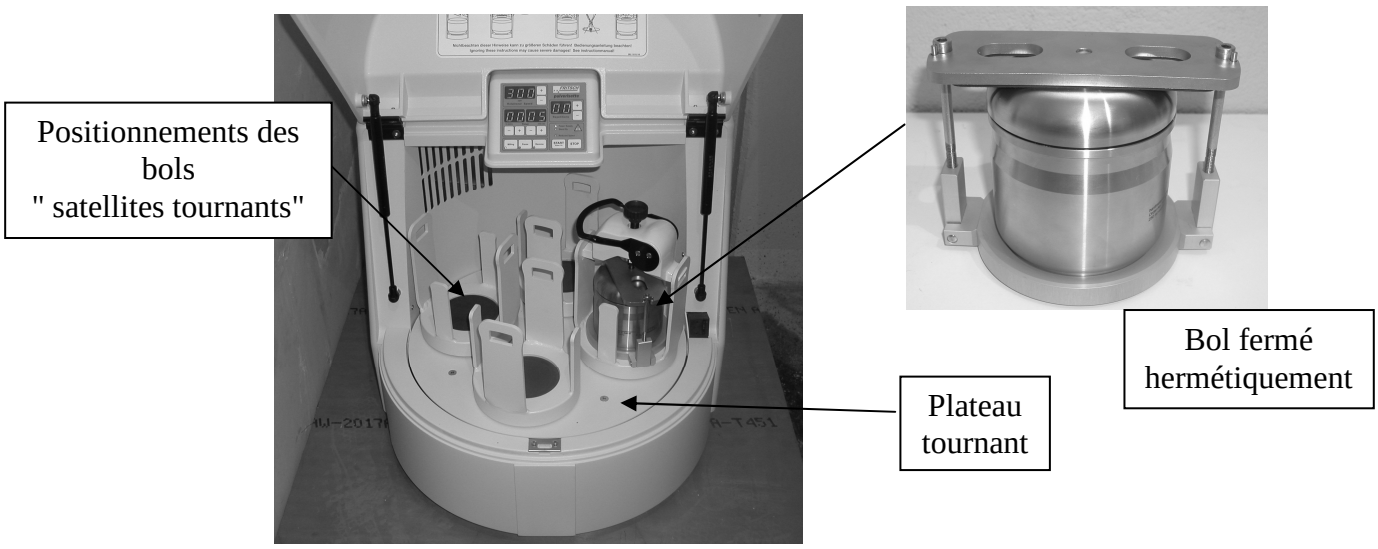


Figure 8. Broyeur planétaire Pulverisette 5 Classic line de Fritsh avec 4 supports de bol et système de serrage hermétique

Les billes présentes dans le bol, subissent deux types de mouvement : soit elles roulent et restent plaquées sur la paroi du réacteur, soit elles roulent et sont projetées sur la paroi opposée lorsque la force centrifuge créée par la rotation du plateau devient supérieure à la rotation du bol. Frictions et collisions frontales sont alors possibles mais dans la plupart des cas, la friction est privilégiée. Les frictions ou

les chocs provoqués par les billes sur la matière vont entraîner la formation du composé souhaité, sans apport de chaleur.

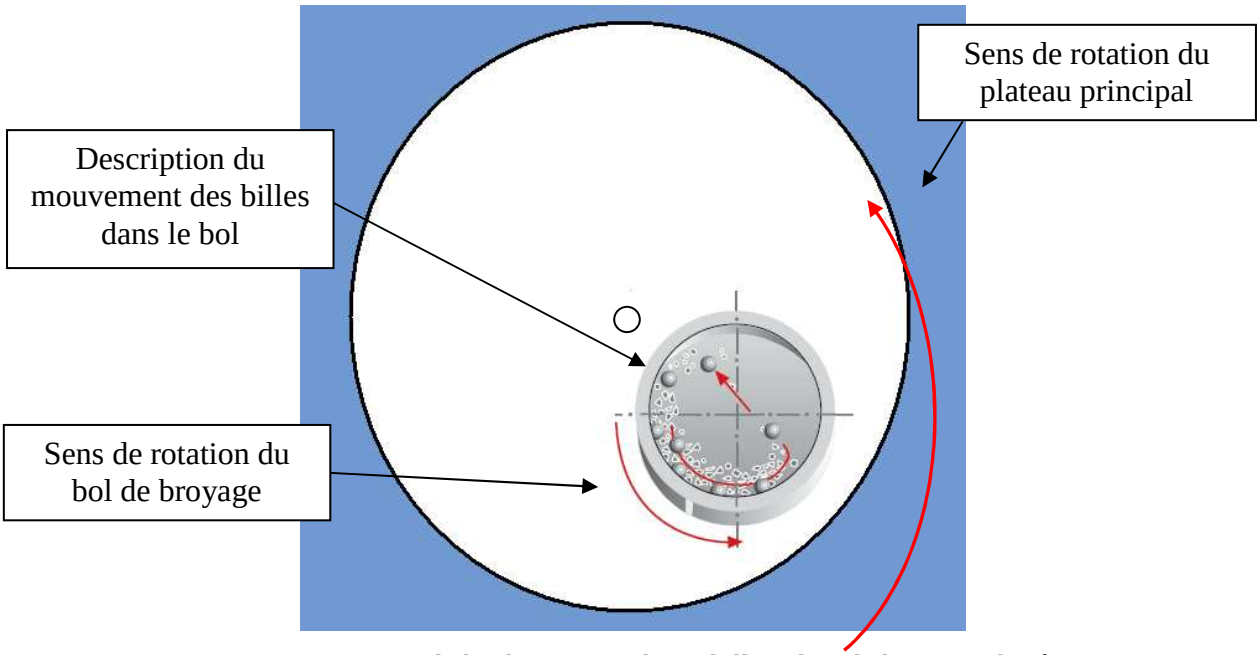


Figure 9. Mouvement de la charge (poudre et billes) dans le broyeur planétaire

Dans notre cas, le procédé de synthèse est réalisé par voie humide en utilisant comme agent de contrôle du n-hexane (C_6H_{14}, 95% PA-ACS).

La réaction est effectuée dans un bol en acier inoxydable de 80mL dans lequel les matériaux purs sont introduits en quantités stœchiométriques directement en boite à gant. La synthèse est réalisée sur 10g de produit auxquels on additionne 25 billes en acier afin d'obtenir un ratio bille/poudre (pbr) de l'ordre de 10/1. Les bols sont ensuite fermés hermétiquement. Après cette étape 10ml de fluide sont introduits en sac à gant afin de conserver une atmosphère inerte dans le réacteur. L'ensemble est enfin introduit dans le système de broyage et la réaction est lancée avec une vitesse de rotation de 250tr/min.

Cette technique a été appliquée à la synthèse du composé binaire Yb_4Sb_3. Durant la réaction, le système est arrêté à différents temps de broyage afin de suivre l'avancement réactionnel. Le bol est introduit en boite à gant et une petite quantité de la poudre obtenue est prélevée afin d'être analysée aux RX. Le reste est réintroduit dans le système de broyage pour continuer la réaction. Les résultats obtenus par DRX sont présentés Figure 10.

Entre 30min et 1h de broyage, on est en présence d'un mélange d'antimoine et de $YbSb_2$. Ce composé binaire est le plus riche en antimoine du système Yb-Sb.

L'ytterbium diffuse donc dans l'antimoine et $YbSb_2$ est le premier composé à se former. De 30 min à 1h, l'antimoine disparaît au profit du binaire $YbSb_2$. Entre 2h et 3h de réaction, $YbSb_2$ tend à disparaitre au profit de Yb_5Sb_3 ou $Yb_{11}Sb_{10}$. La nature exacte de ce deuxième composé est difficilement déterminable du fait du faible nombre de pics de diffraction observables et de la largeur importante des pics principaux. Quoiqu'il en soit l'ytterbium et l'antimoine continuent leurs inter-diffusions et la composition des phases présentes se rapproche de celle de Yb_4Sb_3.

Après 4h de réaction le composé souhaité Yb_4Sb_3 commence à se former au profit des composés Yb_5Sb_3 ou $Yb_{11}Sb_{10}$. Enfin après 5h, Yb_4Sb_3 a bien été formé et semble être la seule phase présente dans le système. En continuant la réaction au delà de ce temps, il n'y a plus aucunes modifications du système. La réaction est donc bien terminée.

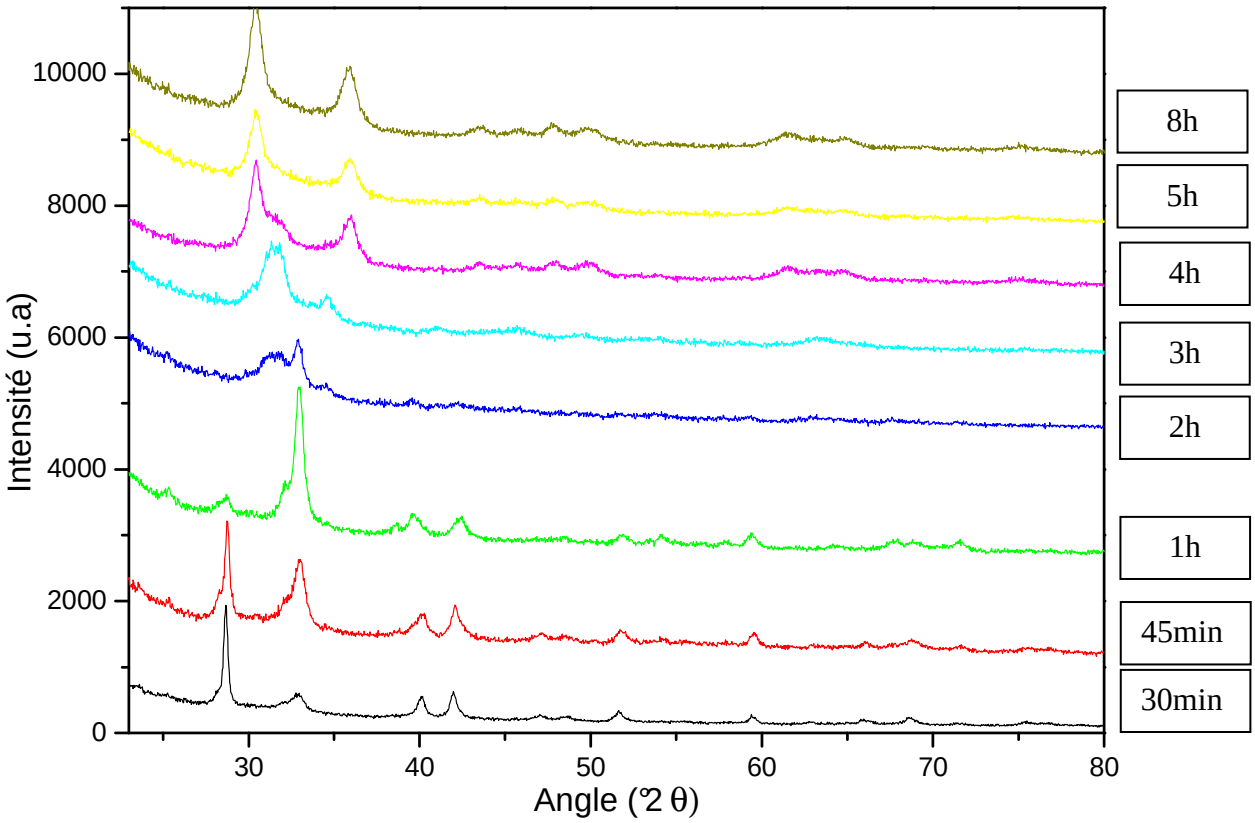


Figure 10. Diffractogramme de poudres de Yb_4Sb_3 pour différents temps de broyage

La poudre obtenue après mécanosynthèse devra être recuite afin d'obtenir une meilleur cristallinité et ainsi confirmer qu'il n'existe aucune phase secondaire. Il s'avère donc que cette technique de synthèse est une méthode de choix pour la fabrication de Yb_4Sb_3. Elle pourra ainsi être appliquée aux autres binaires étudiés

ainsi qu'aux différents matériaux substitués que nous avons étudiés et pourrait éventuellement nous permettre d'obtenir des taux de substitution plus importants que ceux obtenus par synthèse à haute température. Elle pourrait également nous permettre de réaliser certaines substitutions qui n'ont pas été possible à haute température tels que la substitution du tellure ou du sélénium à l'antimonide dans Yb_4Sb_3.

Les possibilités qu'engendre ce travail sont donc très nombreuses et sont liées à la très grande flexibilité de la structure. D'abord les propriétés de transport de Yb_4Sb_3 peuvent encore être améliorées via des doubles voire des triples substitutions sur le site de l'ytterbium, de l'antimoine ou des deux. Ensuite les autres antimoniures binaires étudiés peuvent eux aussi voir leurs propriétés de transport améliorées par d'autres types de substitutions. Enfin la possibilité de remplir les sites vacants de ces structures offre également une autre voix d'amélioration.

Enfin les résultats préliminaires obtenus par mécanosynthèse sont encourageants et cette méthode pourrait nous permettre soit d'obtenir des taux de substitution plus important sur les composés étudiés, soit de réussir à substituer des éléments qui n'ont pas pu être introduits dans la structure par synthèse à haute température. De plus cette technique permet d'obtenir des résultats dans des laps de temps plus courts et à des échelles plus importantes.

Références

Chapitre I.

[1] J. G. Stockholm, ''Energies portables : Autonomie et intégration dans l'environnement humain'', (2002) (Cachan, France) 35.

[2] T. J. Seebeck: "Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperature-differenz" Abhandlung der Deutschen Akademie der Wissenschaftern zu Berlin (1822) 265.

[3] J. C. Peltier : Annales de chimie, **56** (1834) 371.

[4] W. Thomson: Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **16** (1851) 91.

[5] E. Altenkirch: Phys. Zeit., **12** (1911) 920.

[6] M. Telkes: "The efficiency of thermoelectric generators". Int. J. Appl. Phys. **18** (1947) 1116.

[7] B. Lenoir J.-P. Michenaud et A. Dauscher : "Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : théorie, matériaux et applications ", édité par S. Hébert, B. Lenoir et C. Simon, (2009) 3.

[8] http://www.thermoelectrics.caltech.edu (08/12/09)

[9] G. A. Slack: "CRC Handbook of thermoelectrics", edité par Rowe D.M., CRC Press, Boca Raton (1995) 407.

[10] C.B. Vining: Nature Materials **8** (2009) 83.

[11] T.C. Harman, M.P.Walsh, B.E. Laforge et G.W Turner: J. Electron. Mater. **34**, (2005) L19–L22.

[12] R. Venkatasubramanian, E. Silvola, T. Colpitts et B. O'Quinn : Nature **413** (2001) 597.

[13] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis et M. G. Kanatzidis : Science **303** (2004) 818.

[14] B. Poudel, Q. Hao, Y. MA, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen et Z. Ren: Science **320** (2008) 634.

Chapitre II.

[1] K. Meisel: Z. Anorg. Allg. Chem. **240** (1939) 300.

[2] D. Hohnke et E. Parthé : Acta Cryst. **21** (1966) 435.

[3] M. O'Keeffe et S. Anderson: Acta Cryst. A **33** (1977) 914.

[4] V. N. Antonov, A. N. Yaresko, A. Ya. Perlov, P. Thalmeier, P. Fulde, P. M. Oppeneer et H. Eschrig: Phys. Rev. B **58** (1998) 9752.

[5] B.J. Beaudry, K.A. Gschneider Jr.: CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, edited by D.M. Rowe, Boca Raton (1995) 339.

[6] L.R. Danielson, M.N. Alexander, C. Vining, R.A. Lockwood et C. Wood: "7th International Conference on Thermoelectrics", edited by K.R. Rao, Arlington (Texas) (1988) 71.

[7] A. May, J. Snyder et J.-P. Fleurial: "Space Technology and Applications International Forum" edited by M. S. El-Genk (2008) 672.

Et A. May, J.-P Fleurial et J. Snyder : Phys. Rev. B **78** (2008) 125205.

[8] F.M. Ryan, I.N. Greenberg, F.L. Carter et R.C. Miller : J. Appl. Phys. **33** (1962) 864.

[9] S.M. Taher et J.B. Gruber: Mater. Res. Bull. **16** (1981) 1407.

[10] T. Takeshita, K.A. Gschneider Jr. et B.J. Beaudry: J. Appl. Phys. **57** (1985) 4633.

[11] C. Wood, A. Lockwood, J. Parker, A. Zoltan, D. Zoltan, L.R. Danielson et V. Raag: J. Appl. Phys. **58** (1985) 1542.

[12] C. Wood: Rep. Prog. Phys. **51** (1988) 459.

[13] M. Ohta, H. Yuan, S. Hirai, Y. Yajima, T. Nishimura et K. Shimakage: J. Alloys Comp. **451** (2008) 627.

[14] M. Cutler, J. F. Leavy et R. L. Fitzpatrick: Phys. Rev. A **133** (1964) 1143.

[15] M. Cutler et J. F. Leavy: Phys. Rev. A **133** (1964) 1153.

[16] M. Cutler, R. L. Fitzpatrick et J. F. Leavy: J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 319.

[17] V. P. Zhuze, V. M. Sergeeva, et O. A. Golikova: Sov. Phys. Solid State **11** (1970) 2071.

[18] G. G. Gadzhiez, S. M. Ismailov, K. K. Abdullaev, M. M. Khamidov et Z. M. Omarov: High Temp. **39** (2001) 407.

[19] B. S. Swinnea, H. Steinfink et L.R. Danielson: J. Appl. Cryst. **20** (1987) 102.

[20] K.A. Jr Gschneidner, J.F. Nakahara, B.J. Beaudry et T. Takeshita: Mater. Res. Symp. Proc. **97** (1987) 359.

[21] F. Holtzberg et S. Methfessel : J. Appl. Phys. **37** (1966) 1433.

[22] K. Baba, H. Ishii, I. Yamaguchi,O. Nakamura et T. Takeda : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **151** (1989) 289.

[23] A.V. Morozkin, R. Nirmala et A.K. Nigam : J. Alloys Comp. **450** (2008) 131.

[24] J.A. Alonso, J.X Boucherle, J. Rossat-Mignod et J. Schweitzer : J. Magn. Magn. Mater. **103** (1992) 179.

[25] H. Aoki, A. Ochiai, T. Suzuki, R. Helfrich et F. Steglich: Physica B **230-232** (1997) 698.

[26] G. Borzone, R. Ferro, N. Parodi et A. Saccone : Gazz. Chim. Ital. **125** (1995) 263.

[27] E. Bucher, A.S Cooper, D. Jaccard et J. Sierro: “Valence Instabilities and Related Narrow Band Gap Phenomena” ed. P.D. Park (Plenum Press, New York), (1977) 529.

[28] C.E. Price et I.H. Warren: J. Electrochem. Soc. **112** (1965) 510.

[29] P. J. Markowski, Z. Henkie et A. Wojakowski: Solid State Commun. **32** (1979) 1119.

[30] V. Vijayakumar, S. N. Vaidya, E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta et R. Vijayaraghavan: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 19 et errata J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1981) P2037A.

[31] V. Shubha et T. G. Ramesh : Solid State Commun. **63** (1987) 779.

[32] F. Hulliger et O. Vogt : Solid State Commun. **8** (1970) 771.

[33] S. Sportouch et M.G. Kanatzidis : J. Sol. State Chem. **162** (2001) 158.

[34] V.H. Tran, Z. Bukowski, J. Stępień-Damm, A.J. Zaleski, D. Badurski, R. Gorzelniak, Cz. Sułkowski et R. Troć : J. Phys.: Condens. Matter. **17** (2005), 3597.

[35] R. Skolozdra, M. Baran, A. Horyn, A. Szewczyk, Yu. Gorelenko, H. Szymczak et R. Szymczak : Acta Phys. Pol. A **102** (2002) 429.

[36] K. Fess, W. Kaefer, Ch. Turner, K. Friemelt, Ch. Kloc et E. Bucher : J. Appl. Phys. **83** (1998) 2568.

[37] R.V. Skolozdra, P.S. Salamakha, A.L. Ganzjuk et O.I. Bodak : Inorg. Mater (Transl of Neorg. Mater.) **29** (1993) 26.

[38] C. D. W. Jones, K. A. Regan et F. J. DiSalvo: Phys. Rev. B **60** (1999) 5282.

[39] D. Young, K. Mastronardi, P. Khalifah, C.-C. Wang, R.J. Cava et A.P. Ramirez: Appl. Phys Lett. **74** (1999) 3999.

[40] C. D. W. Jones, K. A. Regan et F. J. DiSalvo : Phys. Rev. B **58** (1999) 16061.

[41] K. Katoh et M. Kasaya : Physica B **186-188** (1993) 428.

[42] M. Kasaya, K. Katoh et K. Takegahara : Solid State Commun. **78** (1991) 797.

[43] G. Aeppli et Z. Fisk : Comments Condens. Matter Phys. **16** (1992) 155

[44] R.J. Gambino: J. Less-Common Met. **12** (1967) 344

[45] T. K. Hatwar, R. M. Nayak, B. D. Padalia, M. N. Ghatikar, E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta et R. Vijayaraghavan: Solid State Commun. **34** (1980) 617.

[46] A. Ochiai, S. Nakai, A. Oyamada, T. Suzuki et T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **47- 48** (1985) 570.

[47] A. Ochiai, T. Suzuki et T. Kasuya : J. Magn. Magn. Mater. **52** (1985) 13.

[48] K. Neumaier, K. Andres et H.R. Ott : Physica B & C **108** (1981) 1343.

[49] A. Jayaraman, R.G. Maines et E. Bucher : Solid State Commun. **27** (1978) 709.

[50] H. Aoki, A. Ochiai, T. Suzuki : Physica B **259-261** (1999) 349.

[51] V. N. Antonov, B.N. Harmon et A. N. Yaresko : Phys. Rev. B **72** (2005) 085119-1.

[52] Gschneider K.A. Jr.: J. Less-Common Met. **17** (1969) 13.

[53] J.Q. Li, X.W. Feng, J.L. Liang, Y.X. Jian, F.S. Liu: J. Alloys Comp. **439** (2007) 143–145.

[54] http://www.udel.edu/chem/white/HHMI3/Summer07/ChemAbst07.html (08/12/2009)

[55] A. Ochiai, T. Suzuki et T. Kasuya : J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 4129.

[56] H. Aoki, T. Suzuki et A. Ochiai : résultats non publiés.

[57] A. Ochiai, H. Aoki, T. Suzuki, R. Helfrich et F. Steglich: Physica B **230-232** (1997) 708.

[58] H. Eschrig, V.N. Antonov, A.N. Yaresko, A. Ya. Perlov, P. Thalmeier, P. Fulde et P.M. Oppeneer: Physica B **259-261** (1999) 267.

[59] A. Ochiai, E. Hotta, Y. Haga, T. Suzuki et O. Nakamura: J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 1249.

[60] B. Schmidt, H. Aoki, T. Cichorek, J. Custers, P. Gegenwart, M. Kohgi, M. Lang, C. Langhammer, A. Ochiai, S. Paschen, F. Steglich, T. Suzuki, P. Thalmeier, B. Wand et A. Yaresko: Physica B **300** (2001) 121.

[61] M. Kohgi, K. Iwasa, A. Ochiai, T. Suzuki, J.-M. Mignot, B. Gillon, A. Gukasov, J. Schweizer, K. Kakurai, M. Nishi, A. Dönni et T. Osakabe: Physica B **230-232** (1997) 638.

[62] P. Bonville, A. Ochiai, T. Suzuki et E. Vincent : J. Phys. I **4** (1994) 595.

[63] T. Goto, Y. Nemoto, S. Nakamura, A. Ochiai et T. Suzuki: Physica B **230-232** (1997) 702.

[64] M. Rams, K. Krolas, K. Tomala, A. Ochiai et T. Suzuki : Hyp. Interact. **97-98** (1996) 125.

[65] M. Kohgi, K. Iwasa, J.-M. Mignot, A. Ochiai et T. Suzuki : Phys. Rev. B **56** (1997) R11388.

[66] H. Aoki, A. Ochiai, M. Oshikawa et K. Uda: Physica B **281-282** (2000) 465.

[67] Y. Okunuki: M.Sc. Thesis, University of Tokyo, Japon (1993).

[68] N. Môri, Y. Okayama, Y. Okunuki, Y. Haga, T. Suzuki et A. Ochiai: Physica B **199-200** (1994) 548.

[69] N. Môri, H. Takahashi, Y. Sekine, A. Ochiai, Y. Haga, T. Suzuki, T. Kashiwakura, S. Nakai et M. Nomura: Physica B **230-232** (1997) 630.

[70] Y. Okunuki, N. Mori, A. Ochiai, Y. Haga et T. Suzuki : J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 533.

[71] A. Sanchez, S. Paschen, B. Wand, H. Aoki, A. Ochiai et F. Steglich: J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) e703.

[72] O. Nakamura, A. Oyamada, A. Ochiai, S. Kunii, T. Takeda, T. Suzuki et T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **76-77** (1988) 293.

[73] A. Ochiai, H. Aoki et T. Suzuki : JJAP Series **11** (1998) 117.

[74] H. Aoki: Ph.D Thesis, Tohoku University, Japon (2000).

[75] A. Ochiai, H. Aoki et T. Suzuki : Physica B **259-261** (1999) 277

[76] T. Cichorek, H. Aoki, P. Gegenwart, M. Lang, A. Ochiai et F. Steglich: Physica B **312-313** (2002) 370.

[77] M.Shirakawa, Hi.Aoki, Ha.Aoki et A Ochiai: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2893.

[78] H. Harima: Physica B **259-261** (1999) 273.

[79] A. Ochiai, K. Takeuchi, N. Niitsuma, T. Suzuki et T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **63-64** (1987) 618.

[80] S. Ono, J.G. Despault, L.D. Calvert et J.B. Taylor: J. Less-Common Met. **22** (1970) 51.

[81] E.J. Cho, J.-S. Chung,S.-J. Oh, S; Suga, M. Taniguchi, A. Kakizaki, A. Fujimori, H. Kato, T. Miyahara, T. Suzuki et T. Kasuya: Phys. Rev. B **47** (1993) 3933.

[82] S. Suga, S. Ogawa, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Kakizaki, T. Ishii, A. Fujimori, S.-J. Oh, H. Kato, T. Miyahara, A. Ochiai, T. Suzuki et T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 4534.

[83] F. Hulliger: Mater. Res. Bull. **14** (1979) 33

[84] V. Vijayakumar, S.N. Vaidya, E.V. Sampathkumaran, L.C. Gupta et R. Vijayaraghavan: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 19 + errata J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1981) 2037

[85] T. Mori, K. Soda, M. Yamamoto, H. Namatame, A. Ochiai, T. Suzuki, T. Kasuya et S. Suga: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 1465

[86] M. Shirakawa, M. Ona, H. Aoki, A. Ochiai et H. Harima: Acta Phys. Polon. B **34** (2003) 1157.

[87] D.X. Li, A. Oyamada, K. Hashi, Y. Haga, T. Matsumura, H. Shida, T. Suzuki, T. Kasuya, A. Dönni et F. Hulliger: J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 1169 .

[88] H. G. von Schnering, M. Wittmann et K. Peters: Z. Kristallogr., New Cryst. Struct. **213** (1998) 465.

[89] P.G. Rustamov, T.M. Il'yasov, A.I. Mamedov, et F.M. Sadygov: Zh. Neorg. Khim, **32** (1987) 158 (in Russian).

[90] E. A. Leon-Escamilla, W.-M. Hurng, E.S. Peterson et J.D. Corbett: Inorg. Chem. **36** (1997) 703.

[91] R.E. Bodnar et H. Steinfink : Inorg. Chem. **6** (1967) 327.

[92] H.L. Clark, H.D. Simpson et H. Steinfink : Inorg. Chem**. 9** (1970) 1962.

[93] G.D. Brunton et H. Steinfink : Inorg. Chem. **10** (1971) 2301.

[94] T.F. Maksudova, P.G. Rustamov et O.M. Aliev: J. Less-Common Met. **109** (1985) L19.

Chapitre III.

[1] C. Estournès, Techniques de l'ingénieur **IN56**/1 (2006)

[2] The Rietveld Method, Ed R.A. Young, Oxford University Press (1993).
Rietveld H.M "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" J. Appl. cryst.: **2** (1969) 65.
J. Rodriguez-Carvajal, Physica B: **192** (1993) 55.

[4] C. Wood, D. Zoltan et G. Stapfer : Rev. Sci. Instrum.: **56** (1985) 5.

[5] L.J. Van der Pauw, Philips Res. Rep.: **13** (1958) 1.

[6] J.A. McCormack et J.-P. Fleurial : "Modern Perspectives on Thermoelectrics and Related Materials", MRS Symp. Proc. **234**, Materials Research Society, (Pittsburgh, PA) (1991)135.

[7] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler et G.L. Abbott, J. Appl. Phys.: **32** (1961)1679.

[8] C.B Vining, A. Zoltan et J.W Vandersande: Int. J. Thermophys. **10** (1989) 259.

Chapitre IV.

[1] R.E. Bodnar et H. Steinfink : Inorg. Chem. **6** (1967) 327.

[2] E. Bucher, A.S Cooper, D. Jaccard et J. Sierro: Valence Instabilities and related narrow bandgap phenomena, ed. P.D. Park, plenum Press, New York, (1977) 529.

[3] R.J. Gambino: J. Less-Common Met. **12** (1967) 344.

[4] G. Borzone, A. Borsese, A. Saccone et R. Ferro: J. Less-Common Met. **65** (1979) 253.

[5] D. Hohnke et E. Parthé : Acta Cryst. **21** (1966) 435.

[6] F. Hulliger et H.R. Ott: J. Less-Common Met. **55** (1977) 103.

[7] A. Ochiai, T. Suzuki et T. Kasuya : J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 4129.

[8] A. Ochiai, K. Takeuchi, N. Niitsuma, T. Suzuki et T. Kasuya : J. Magn. Magn. Mater. **63-64** (1987) 618.

[9] S. Suga, S. Ogawa, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Kakizaki, T. Ishii, A. Fujimori, S.-J. Oh, H. Kato, T. Miyahara, A. Ochiai, T. Suzuki et T. Kasuya : J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 4534.

[10] L.R. Danielson, M.N. Alexander, C. Vining, R.A. Lockwood et C. Wood: 7th international conference on Thermoelectric Energy Conversion, Arlington (Texas) 71.

Chapitre V.

[1] G. Neumann, R. Pott, J. Rohler, W. Schlabitz, D. Wohlleben and H. Zahel: Valence Instabilities, ed. P. Wachter and H. Boppart , North-Holland, (1982) 87.

[2] M. Escorne, A. Mauger, D. Ravot, et J.C. Achard : J. Phys. C **14** (1981) 1821.

Chapitre VI.

[1] A.S. Guloy, F. Gascoin, A. Chamoire, J.-C. Tédenac et G. J. Snyder : Phys. Stat. Sol. (RRL) **6** (2007) 265.

[2] H. Aoki, A. Ochiai, T. Suzuki, R. Helfrich et F. Steglich: Physica. B **230-232** (1997) 698.

[3] A. Ochiai, E. Hotta, Y. Haga, T. Suzuki et O. Nakamura: J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 1249.

[4] A. Ochiai, H. Aoki et T. Suzuki : JJAP Series **11** (1998) 117.

Annexes

I. Les composés binaires de type Th_3P_4 ou anti-Th_3P_4

Le tableau ci-dessous rassemble les différents composés binaires répertoriés à ce jour cristallisant dans le type structural Th_3P_4 ou anti-Th_3P_4.

Tableau 1. Tableau récapitulatif des composés binaires de type Th_3P_4 ou anti-Th_3P_4

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
C																				U_2C_3				
Ge		La_4Ge_3		Pr_4Ge_3																				
Sn							Sm_4Sn_3																	
Pb		La_4Pb_3																						
P								Eu_3P_2										Th_3P_4	Pa_3P_4	U_3P_4				
As		La_4As_3	Ce_4As_3	Pr_4As_3				Eu_4As_3 Eu_3As_2							Yb_4As_3			Th_3As_4	Pa_3As_4	U_3As_4	Np_3As_4			
Sb	Y_4Sb_3	La_4Sb_3	Ce_4Sb_3	Pr_4Sb_3	Nd_4Sb_3		Sm_4Sb_3		Gd_4Sb_3	Tb_4Sb_3	Dy_4Sb_3	Ho_4Sb_3	Er_4Sb_3		Yb_4Sb_3			Th_3Sb_4	Pa_3Sb_4	U_3Sb_4			Am_4Sb_3	
Bi		La_4Bi_3	Ce_4Bi_3	Pr_4Bi_3	Nd_4Bi_3		Sm_4Bi_3	Eu_4Bi_3	Gd_4Bi_3	Tb_4Bi_3					Yb_4Bi_3			Th_3Bi_4		U_3Bi_4				
S	Y_2S_3	La_2S_3 La_3S_4	Ce_2S_3 Ce_3S_4	Pr_3S_4	Nd_2S_3 Nd_3S_4		Sm_2S_3 Sm_3S_4	Eu_3S_4	Gd_2S_3 Gd_3S_4	Tb_2S_3	Dy_2S_3 Dy_3S_4	Ho_2S_3	Er_2S_3	Tm_2S_3	Yb_2S_3	Lu_2S_3	Ac_2S_3					Pu_2S_3	Am_2S_3	Cm_2S_3
Se	Y_2Se_3	La_2Se_3	Ce_2Se_3 Ce_3Se_4	Pr_2Se_3 Pr_3Se_4	Nd_2Se_3 Nd_3Se_4		Sm_2Se_3 Sm_3Se_4		Gd_2Se_3 Gd_3Se_4	Tb_3Se_4	Dy_3Se_4	Ho_2Se_3	Er_2Se_3	Tm_2Se_3	Yb_2Se_3	Lu_2Se_3				U_3Se_4	Np_2Se_3 Np_3Se_4	Pu_2Se_3	Am_3Se_4	Cm_2Se_3
Te		La_2Te_3 La_3Te_4	Ce_2Te_4 Ce_3Te_4	Pr_3Te_4	Nd_3Te_4		Sm_2Te_3 Sm_3Te_4													U_3Te_4	Np_2Te_3 Np_3Te_4	Pu_2Te_3	Am_3Te_4	
		La_4Rh_3																						

Plus quelques binaires Ti_4As_3,Ti_4P_3, Sr_3P_2, Ba_3P_2, Cs_2O_3,Rb_2O_3 Sc_4C_3

II. Calcul des moments effectifs théoriques des cations de terres rares en fonction des nombres quantiques S, L et J.

II.1. Description de la configuration électronique $^{(2S+1)}L_J$

S est le nombre quantique de spin total et 2S+1 est la multiplicité du spin. L est le nombre quantique orbitalaire total. Pour L = 0, 1, 2, 3, 4, 5 correspondent respectivement les orbitales S, P, D, F ,G, H. J est le nombre quantique du moment angulaire total. Si les niveaux électroniques sont tous pleins alors le terme est $^1S_0$

L'état d'un électron dans un atome peut être décrit, par les quatre nombres quantiques . n est le nombre quantique principal, l est le nombre quantique secondaire, m_l est le nombre quantique magnétique et ms le nombre quantique de spin. Si l'on considère les électrons de la couche 4f des terres rares, alors l = 3 (l = 2 pour les couches d, l = 1 pour les p et l =0 pour les s)

n = l + 1 = 4

m_l = [-l - l] = -3, -2, -1, 0, 1, 2 ,3

ms= configuration de spin up/down = -1/2 ou 1/2

En remplissant les couches électronique suivant le principe d'exclusion de Pauli et en commençant par la plus forte valeur de m_l que l'on rempli par les valeurs maximales de m_l (+1/2)

Alors $S \equiv \sum m_s (\pm 1/2))$ ou $S = ne \times 1/2$ (avec ne le nombre d'électron célibataire) et

$L \equiv \sum m_l$

Enfin le nombre J est défini tel que si la couche externe est :

→ remplie à moins de la moitié J = |L - S|

→ remplie à moins de la moitié J = |L + S|

→ remplie à moitié L=0 et J=S

II.2. Le moment effectif théorique μ_{eff}

Tableau 2. Calcul des états électroniques et des moments effectifs théoriques pour ions de terre rares à l'état fondamental (0K) et comparaison avec le moment magnétique effectif expérimental :

Configuration electronique e la couche externe	**Désignation de l'ion**	**Etat électronique**	**g**	**Moment effectif calculé (en µB)**	**Moment effectif expérimental (en µB)**
$6s^0 4f^0 5d^0$	La^{3+}	$^1S_0$	-	0	0
$6s^0 4f^1 5d^0$	Ce^{3+}	$^2F_{5/2}$	0,857	2,535	2,5-2,8 2,3-2,5
$6s^0 4f^0 5d^0$	Ce^{4+}	$^1S_0$	-	0	
$6s^0 4f^2$	Pr^{3+}	$^3H_4$	0,8	3,58	3,2-3,6 3,4-3,6
$6s^0 4f^3$	Nd^{3+}	$^4I_{9/2}$	0,73	3,62	3,2-3,6 3,5-3,6
$6s^0 4f^4$	Pm^{3+}	$^5I_4$	0,6	2,68	-
$6s^0\ 4f^6$	Sm^{2+}	$^7F_0$	-	0	0
$6s^0\ 4f^5$	Sm^{3+}	$^6H_{5/2}$	0,286	0,845	1,3-1,5 1,4-1,7
$6s^0 4f^6$	Eu^{3+}	$^7F_0$	-	0	3,1-3,4 3,3-3,5
$6s^0 4f^7$	Eu^{2+}	$^8S_{7/2}$	2,0	7,94	7
$6s^0 4f^7$	Gd^{3+}	$^8S_{7/2}$	2,0	7,94	7,9-8,1 7,9-8,0
$6s^0 4f^8$	Tb^{3+}	$^7F_6$	1,5	9,72	9,2-9,7 9,5-9,8
$6s^0 4f^9$	Dy^{3+}	$^6H_{15/2}$	1,33	10,65	10,1-10,6 10,4-10,6
$6s^0 4f^{10}$	Ho^{3+}	$^5I_8$	1,25	10,61	10,0-10,5 10,4-10,7
$6s^0 4f^{11}$	Er^{3+}	$^4I_{15/2}$	1,2	9,58	9,2-9,6 9,4-9,6
$6s^0 4f^{12}$	Tm^{3+}	$^3H_6$	1,17	7,56	7,0-7,3 7,1-7,6
$4s^0 4f^{14}$	Yb^{2+}	$^1S_0$		0	
$4s^0 4f^{13}$	Yb^{3+}	$^2F_{7/2}$		4	4
			1,143	4,536	4,3-4,6 4,3-4,9
$6s^0 4f^{14} 5d^0$	Lu^{3+}	$^1S_0$	-	0	0

Le moment effectif théorique μ_{eff} des ions de terre rare est donné par :

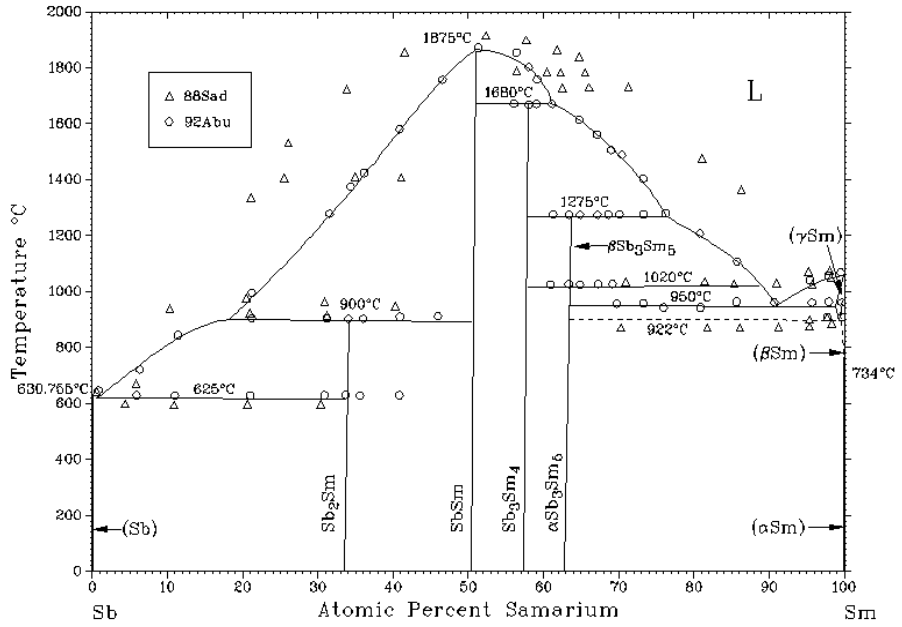
$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \text{ avec g (facteur de Landé)}$$

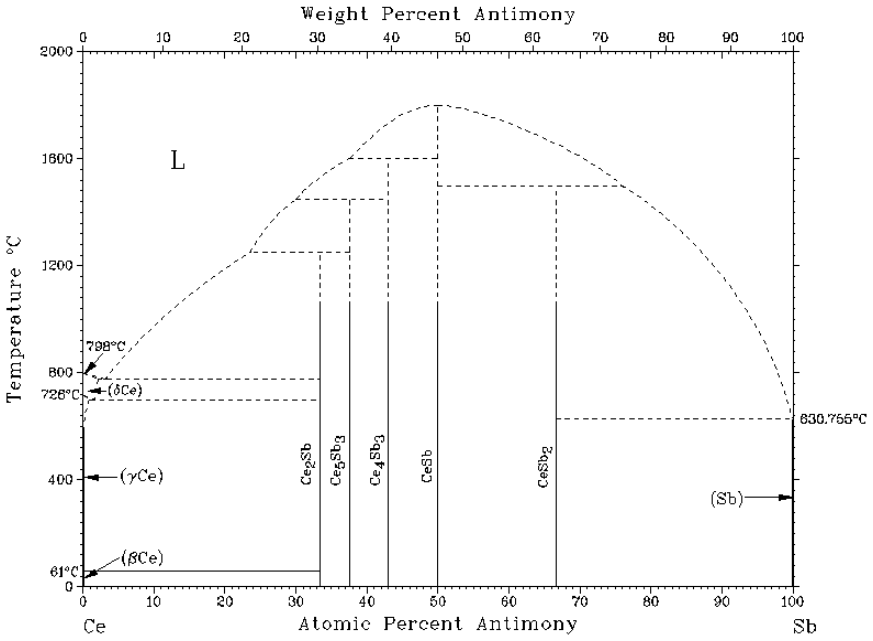
$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

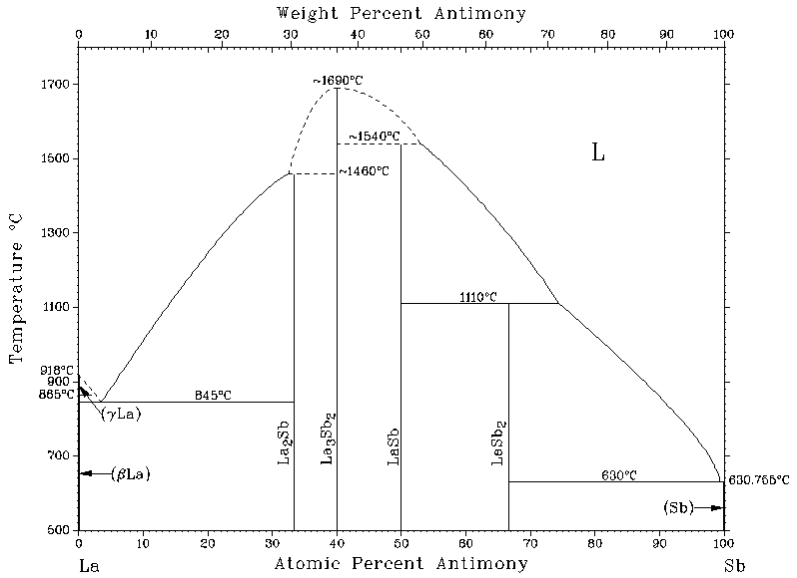
Les calculs différents paramètres et du moment effectif théorique des différents ions de terre rares sont rassemblés dans le Tableau 2 . Ils sont comparés aux moments magnétiques expérimentalement mesurés pour ces ions.

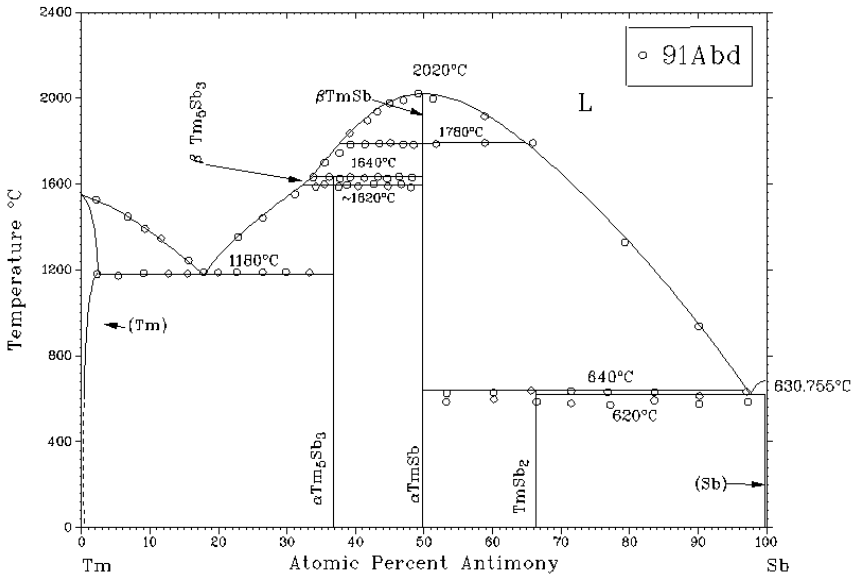
III. Diagrammes d'équilibre de phase binaire des différents systèmes étudiés

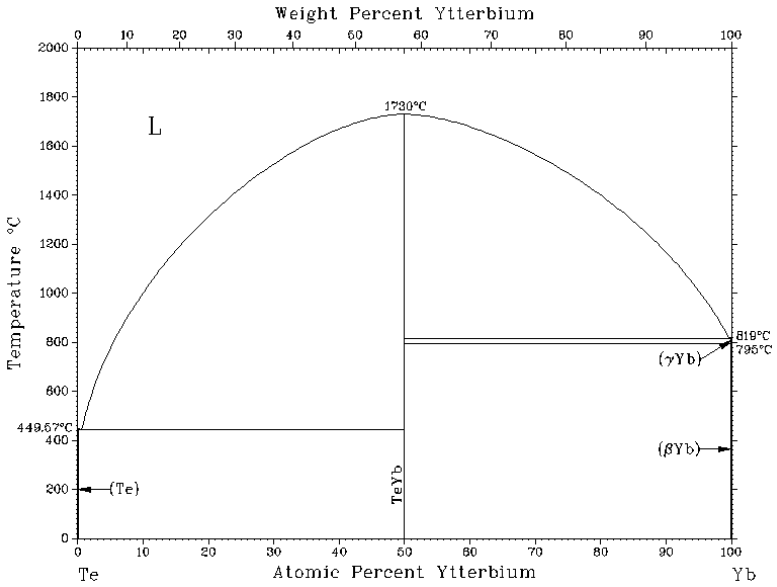
Les différents diagrammes d'équilibre de phases thermodynamique intervenant dans cette étude sont rassemblés ci- dessous. Seuls les diagrammes des systèmes Eu-Sb, I-Sb et YbI, n'ont pas été déterminés.

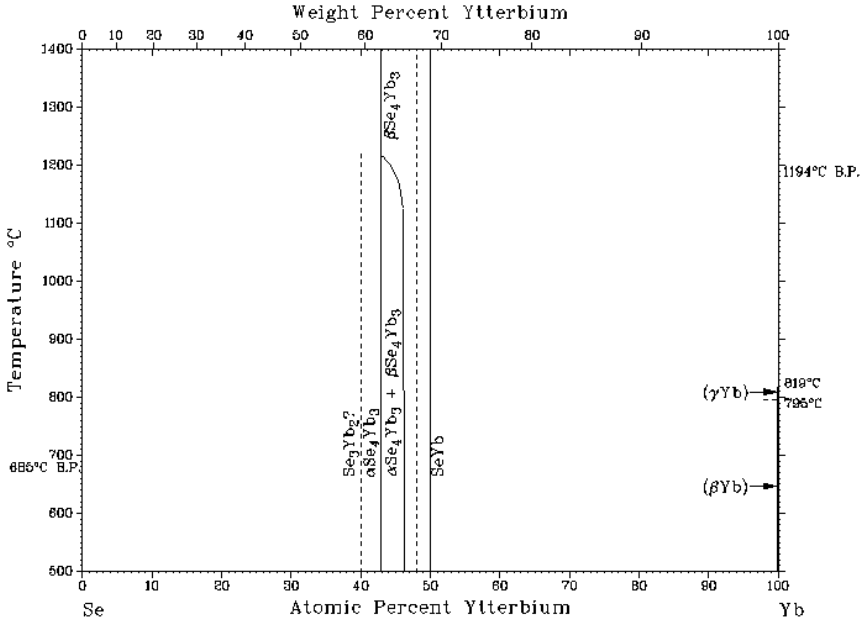


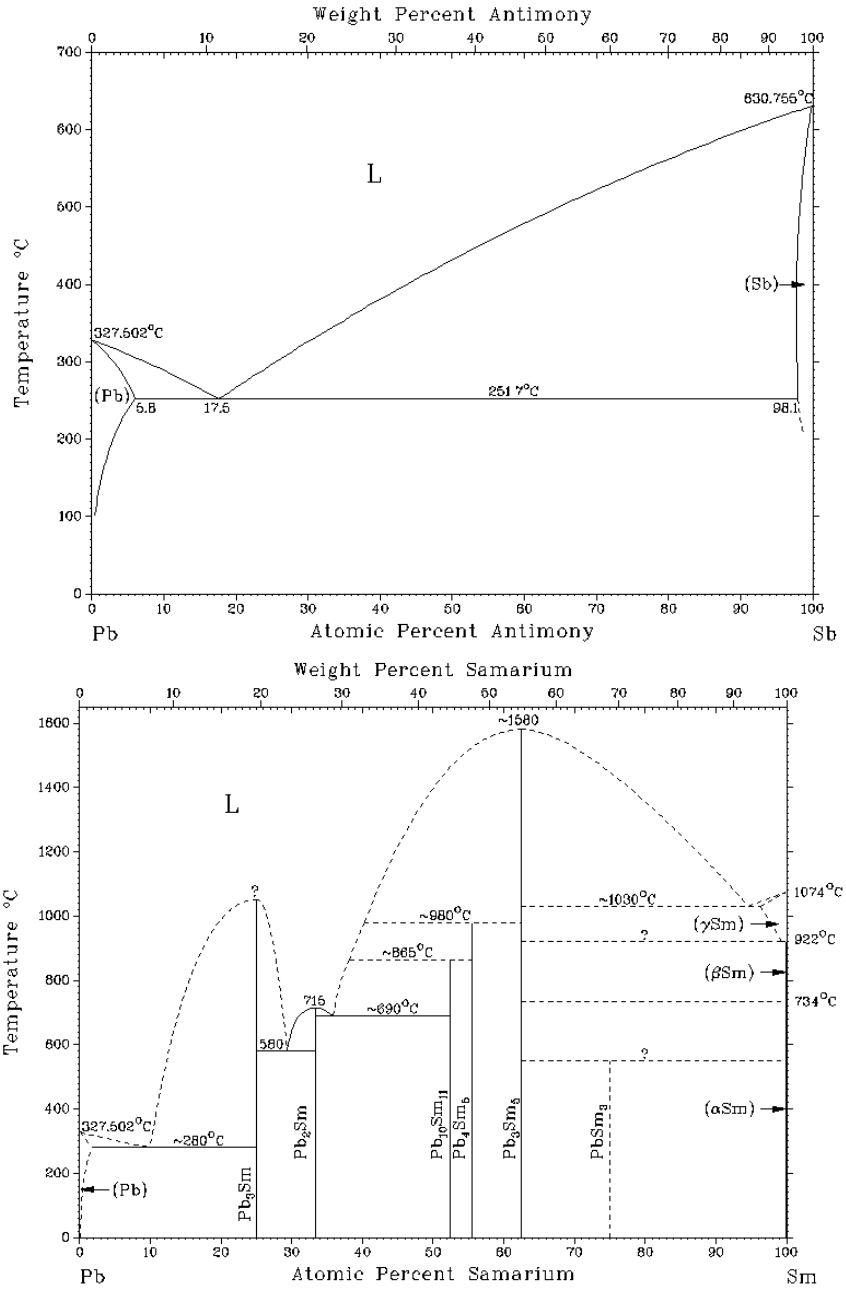

Weight Percent Antimony
Temperature °C
L
798°C
728°C
(δCe)
(γCe)
(βCe)
61°C
Ce2Sb
Ce5Sb3
Ce4Sb3
CeSb
CeSb2
630.755°C
(Sb)
Ce
Atomic Percent Antimony
Sb

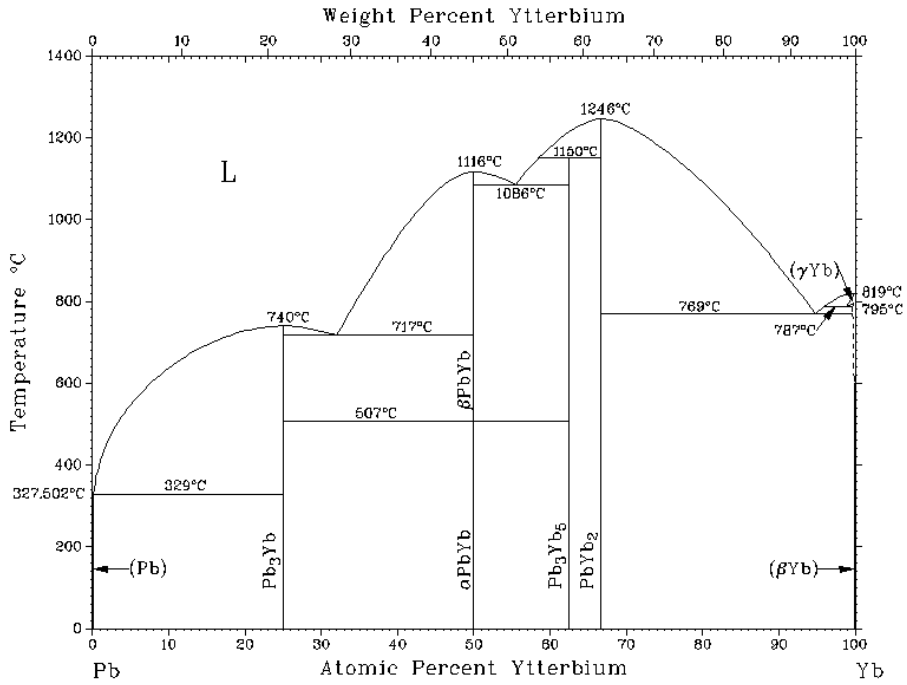

Weight Percent Antimony
Temperature °C
~1690°C
~1540°C
~1460°C
L
1110°C
918°C
900
865°C
845°C
(γLa)
(βLa)
La2Sb
La3Sb2
LaSb
LaSb2
630°C
630.755°C
(Sb)
La
Atomic Percent Antimony
Sb


91Abd
Temperature °C
2020°C
βTmSb
β Tm5Sb3
L
1760°C
1640°C
~1620°C
1180°C
(Tm)
640°C
620°C
630.755°C
αTm5Sb3
αTmSb
TmSb2
(Sb)
Tm
Atomic Percent Antimony
Sb


Weight Percent Ytterbium
Temperature °C
L
1730°C
819°C
795°C
(γYb)
449.67°C
(βYb)
(Te)
TeYb
Te
Atomic Percent Ytterbium
Yb


Weight Percent Ytterbium
Temperature °C
βSe4Yb3
1194°C B.P.
(γYb)
819°C
795°C
(βYb)
Se7Yb2?
αSe4Yb3
αSe4Yb3 + βSe4Yb3
SeYb
685°C B.P.
Se
Atomic Percent Ytterbium
Yb


Weight Percent Antimony
Temperature °C
L
630.755°C
(Sb)
327.502°C
(Pb)
5.8
17.5
251.7°C
98.1
Pb
Atomic Percent Antimony
Sb
Weight Percent Samarium
Temperature °C
L
~1580
~1030°C
1074°C
(γSm)
922°C
~980°C
~865°C
(βSm)
734°C
715
~690°C
580?
327.502°C
~280°C
(Pb)
Pb3Sm
Pb2Sm
Pb10Sm11
Pb4Sm5
Pb3Sm5
PbSm3
(αSm)
Pb
Atomic Percent Samarium
Sm



IV. Affinements

Les différents résultats obtenus par affinement des diffractogrammes de poudres des différents composés substitués sont rassemblés ci-dessous.

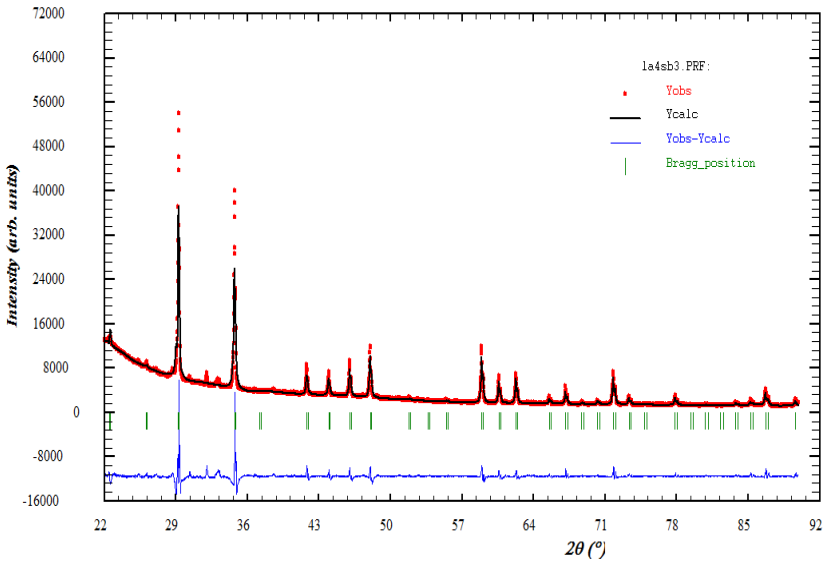
IV.1. Binaires

La_4Sb_3

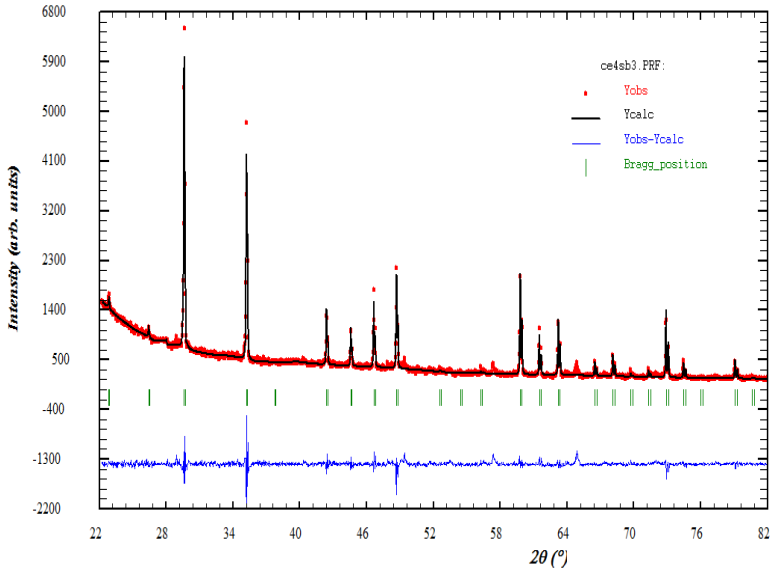
Phase1_I-43d

R_F = 2,63
R_B = 2,54
R_p = 5,06
R_{wp} = 8,48
R_e = 1,65
χ^2 = 26,5

a = 9,653



Ce_4Sb_3



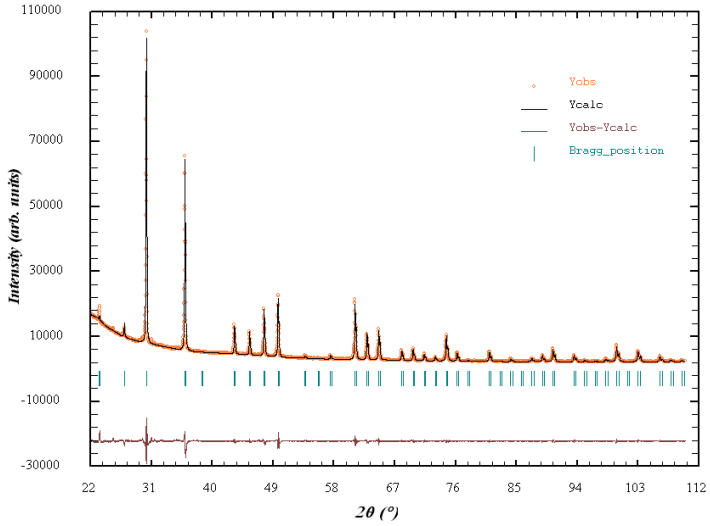
Phase1_I-43d

R_F = 2,73
R_B = 1,92
R_p = 5,73
R_{wp} = 8,37
R_e = 4,71
χ^2 = 3,16

a = 9,527

IV.2. $Yb_{4-x}Sm_xSb_3$

$Yb_{3,8}Sm_{0,2}Sb_3$



Phase1_I-43d

R_F = 0,967
R_B = 1,48
R_p = 2,69
R_{wp} = 3,98
R_e = 1,46
χ^2 = 7,45

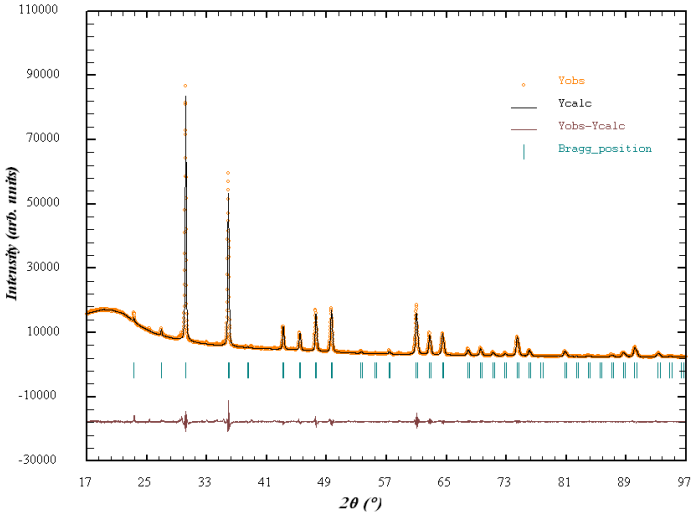
a = 9,338

$Yb_{3,6}Sm_{0,4}Sb_3$

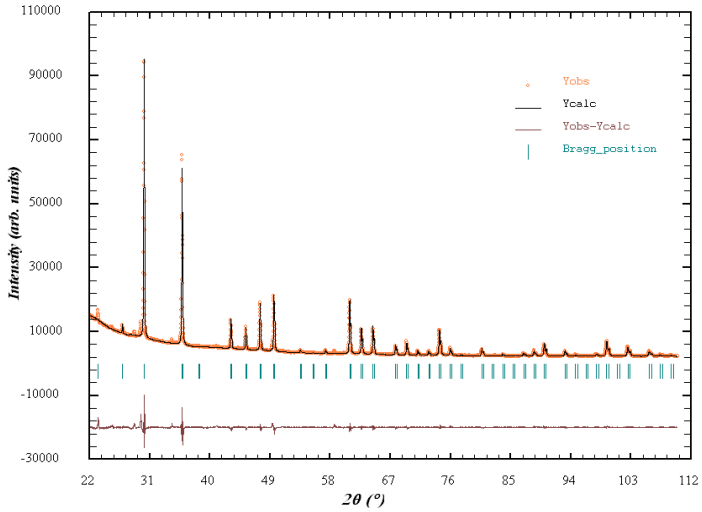
Phase1_I-43d

R_F = 0,904
R_B = 0,847
R_p = 2,56
R_{wp} = 3,88
R_e = 1,38
χ^2 = 8,22

a = 9,361



$Yb_{3,5}Sm_{0,5}Sb_3$



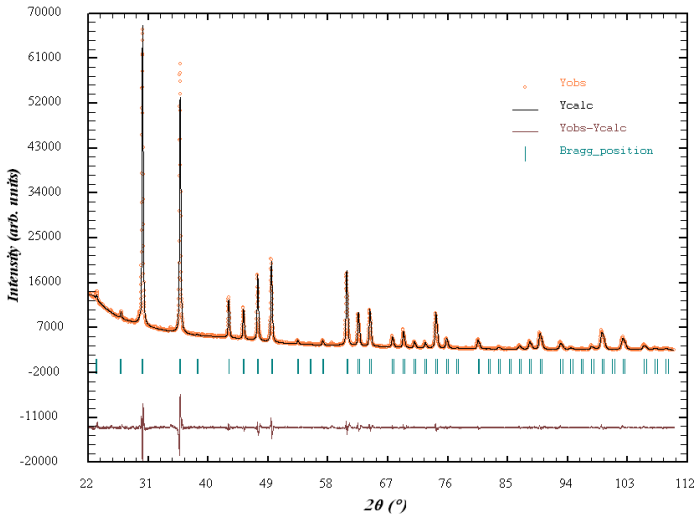
R_F = 1,62
R_B = 1,54
R_p = 2,60
R_{wp} = 3,97
R_e = 1,45
χ^2 = 7,46

a = 9,369

$Yb_{3,48}Sm_{0,6}Sb_3$

R_F = 1,39
R_B = 0,923
R_p = 2,66
R_{wp} = 4,07
R_e = 1,41
χ^2 = 8,34

a = 9,386



$Yb_{3,2}Sm_{0,8}Sb_3$

Phase1_I-43d

R_F = 1,22
R_B = 1,97
R_p = 3,00
R_{wp} = 4,93
R_e = 1,44
χ^2 = 11,9

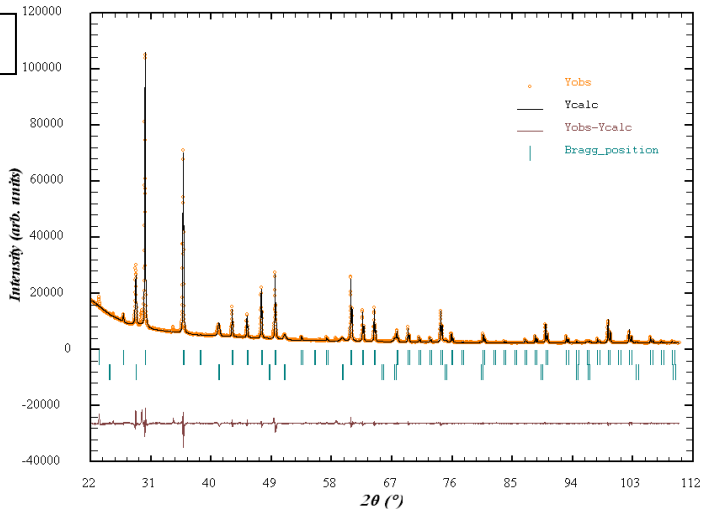
a = 9,376

Phase2_Fm3m

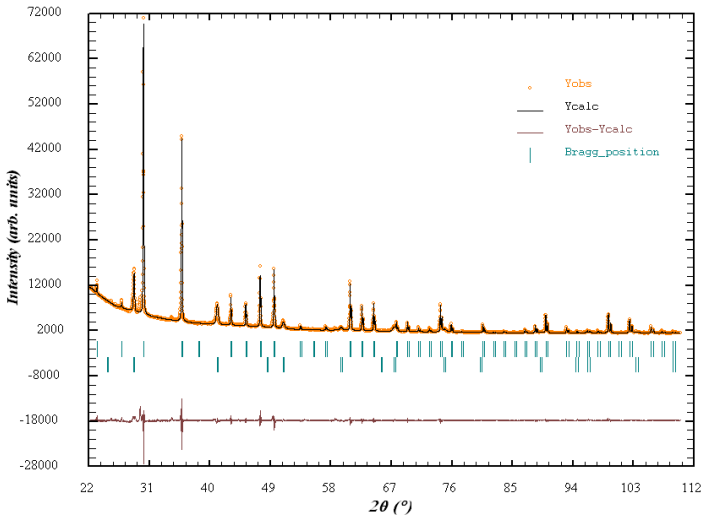
R_F = 0,638
R_B = 0,862
R_p = 3,00
R_{wp} = 4,93
R_e = 1,44
χ^2 = 11,9

a = 6,207

a_{SmSb}=6,271



Yb_3SmSb_3

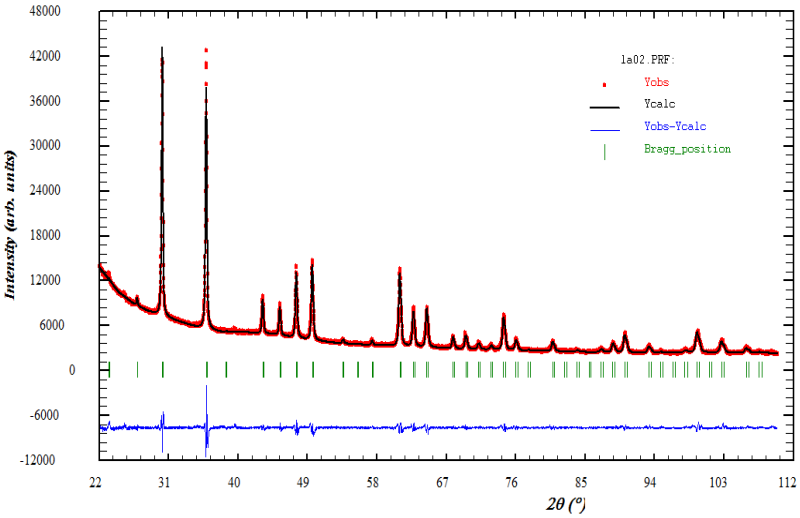


Phase1_I-43d	Phase2_Fm3m
R_F = 1,64 R_B = 1,82 R_p = 3,21 R_{wp} = 5,14 R_e = 1,77 χ^2 = 8,48	R_F = 1,16 R_B = 1,24 R_p = 3,21 R_{wp} = 5,14 R_e = 1,77 χ^2 = 8,48
a = 9,376	a = 6,210

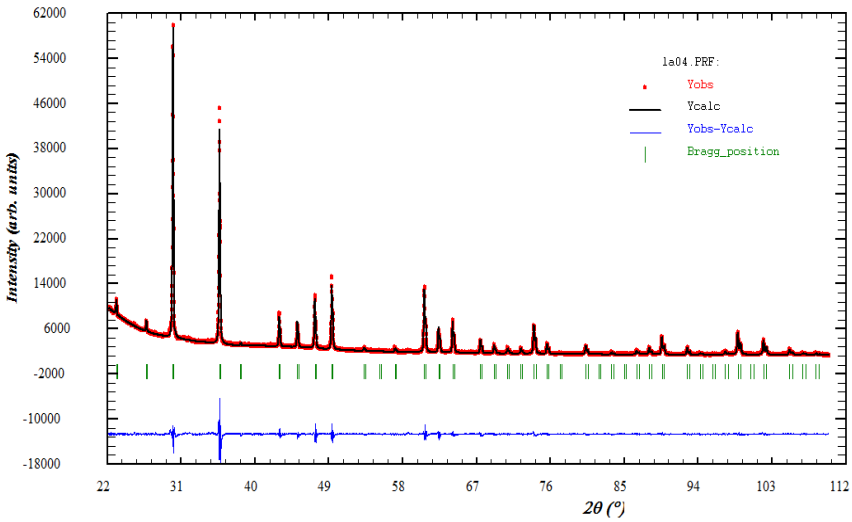
IV.3. $Yb_{4-x}La_xSb_3$

$Yb_{3,8}La_{0,2}Sb_3$

Phase1_I-43d
R_F = 0,944 R_B = 1,11 R_p = 2,33 R_{wp} = 3,43 R_e = 1,48 χ^2 = 5,35
a = 9,359



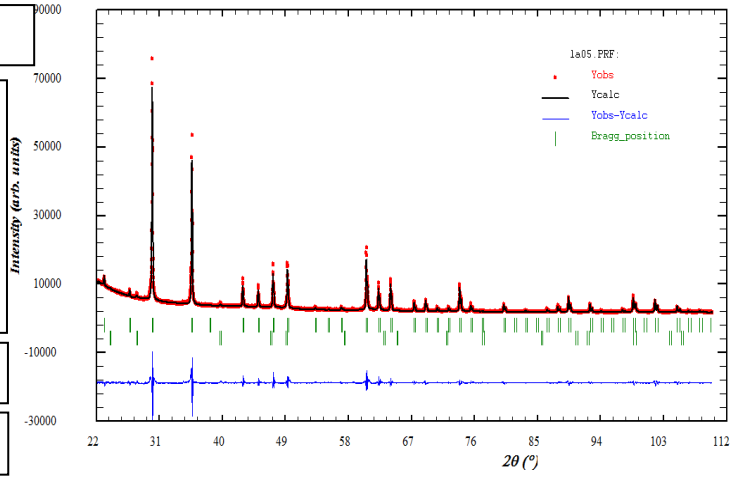
$Yb_{3,6}La_{0,4}Sb_3$



Phase1_I-43d
R_F = 1,99 R_B = 2,10 R_p = 3,07 R_{wp} = 4,76 R_e = 1,88 χ^2 = 6,39
a = 9,404

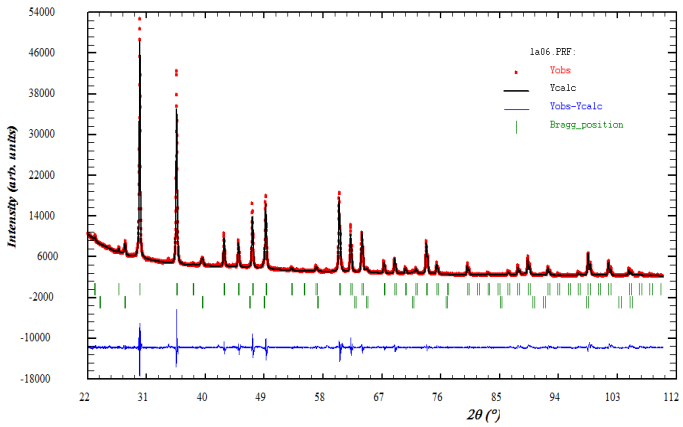
$Yb_{3,5}La_{0,5}Sb_3$

Phase1_I-43d	Phase2_Fm3m
R_F = 1,37 R_B = 1,86 R_p = 4,05 R_{wp} = 4,07 R_e = 1,71 χ^2 = 7,55	R_F = 1,73 R_B = 2,89 R_p = 4,05 R_{wp} = 4,07 R_e = 1,71 χ^2 = 7,55
a = 9,416	a = 6,420
	a_{LaSb}= 6,49



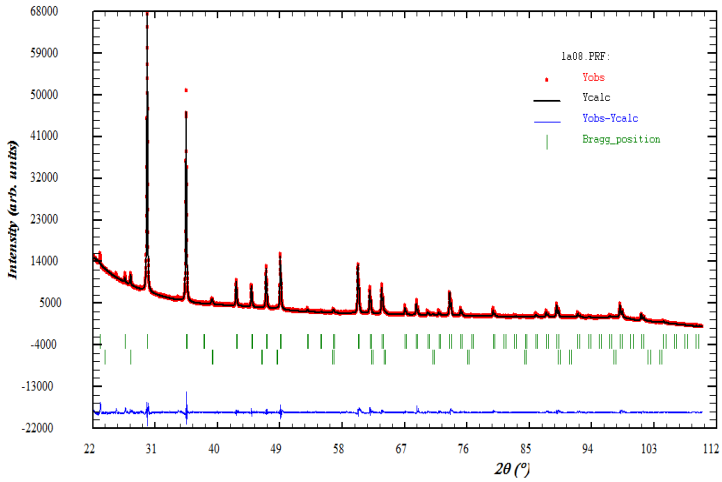
$Yb_{3,4}La_{0,6}Sb_3$

Phase1_I-43d	Phase2_Fm3m
R_F = 2,23 R_B = 2,03 R_p = 3,09 R_{wp} = 4,76 R_e = 1,57 χ^2 = 9,23	R_F = 1,20 R_B = 1,02 R_p = 3,09 R_{wp} = 4,76 R_e = 1,57 χ^2 = 9,23
a = 9,427	a = 6,430
	a_{LaSb}= 6,49



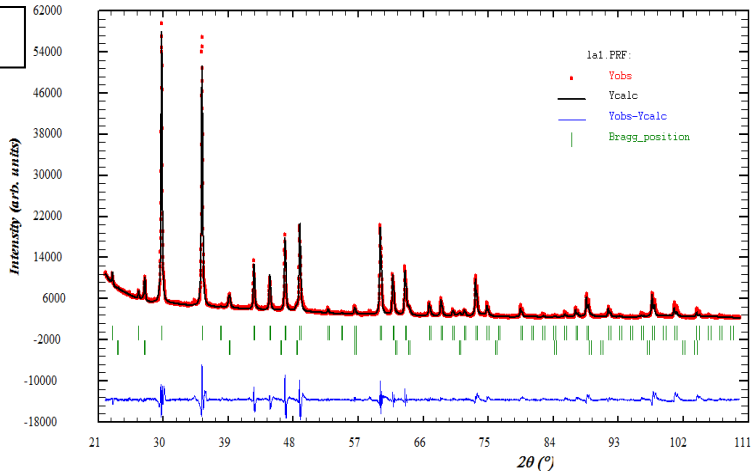
$Yb_{3,2}La_{0,8}Sb_3$

Phase1_I-43d	Phase2_Fm3m
R_F = 1,30 R_B = 2,02 R_p = 2,40 R_{wp} = 3,57 R_e = 1,59 χ^2 = 5,06	R_F = 1,30 R_B = 2,30 R_p = 2,40 R_{wp} = 3,57 R_e = 1,59 χ^2 = 5,06
a = 9,458	a = 6,494
	a_{LaSb}= 6,49



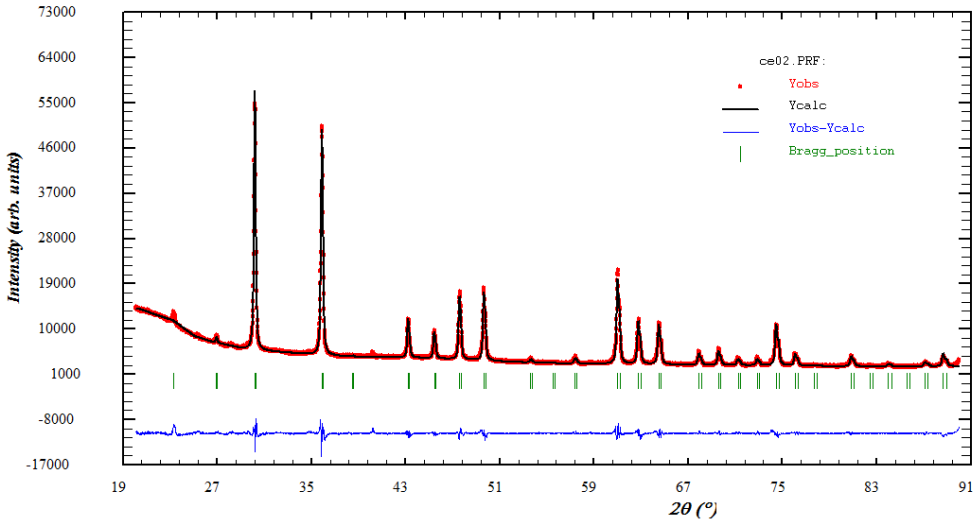
Yb_3LaSb_3

Phase1_I-43d	Phase2_Fm3m
R_F = 4,40 R_B = 3,04 R_p = 4,90 R_{wp} = 4,43 R_e = 1,54 χ^2 = 8,25	R_F = 1,27 R_B = 1,61 R_p = 4,90 R_{wp} = 4,43 R_e = 1,54 χ^2 = 8,25
a = 9,487	a = 6,504
	a_{LaSb}= 6,49



IV.4. $Yb_{4-x}Ce_xSb_3$

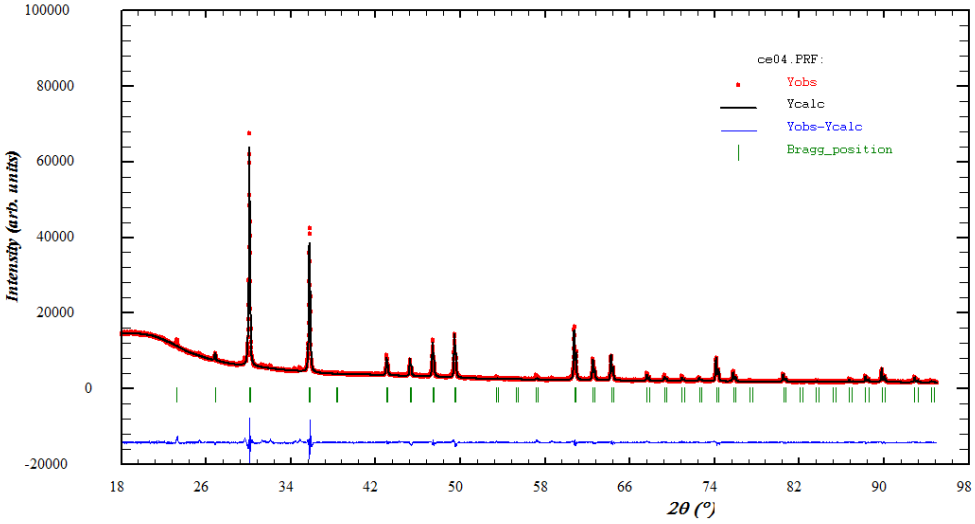
$Yb_{3,8}Ce_{0,2}Sb_3$



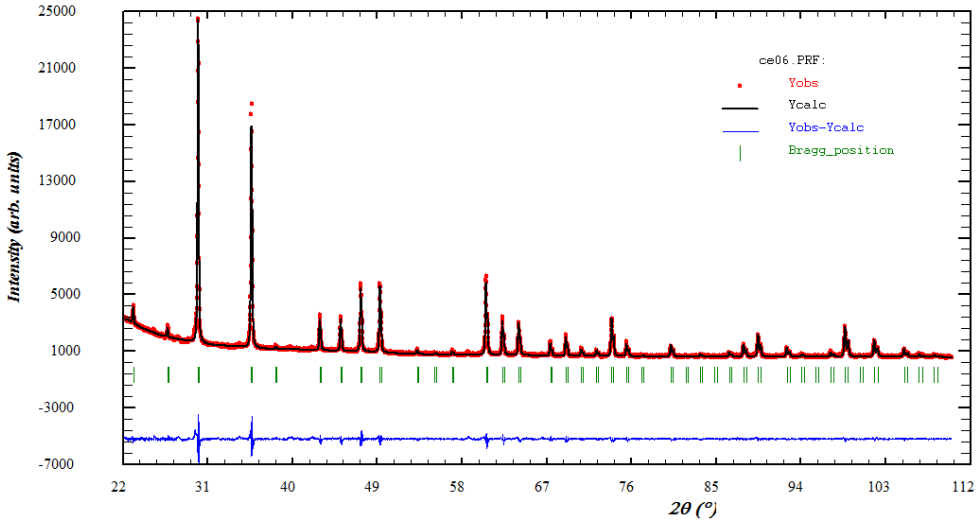
Phase1_I-43d
R_F = 1,07 R_B = 1,03 R_p = 2,60 R_{wp} = 3,87 R_e = 1,40 χ^2 = 7,70
a = 9,353

$Yb_{3,6}Ce_{0,4}Sb_3$

Phase1_I-43d
R_F = 5,64 R_B = 4,07 R_p = 2,37 R_{wp} = 3,62 R_e = 1,47 χ^2 = 6,04
a = 9,387



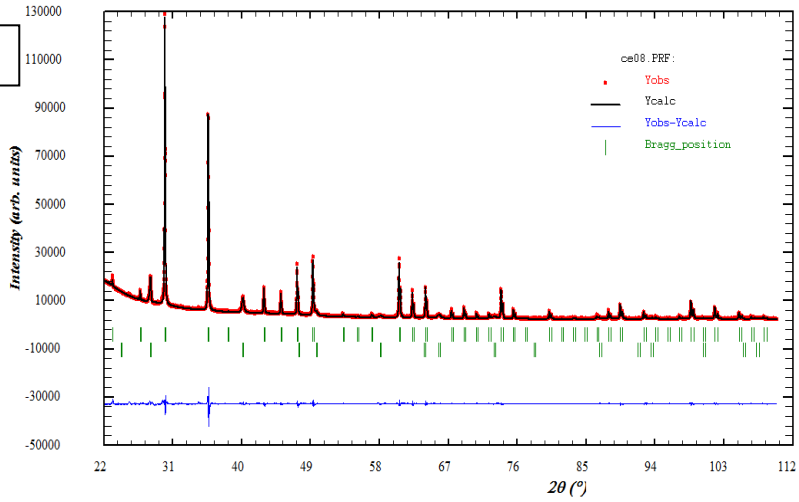
$Yb_{3,4}Ce_{0,6}Sb_3$



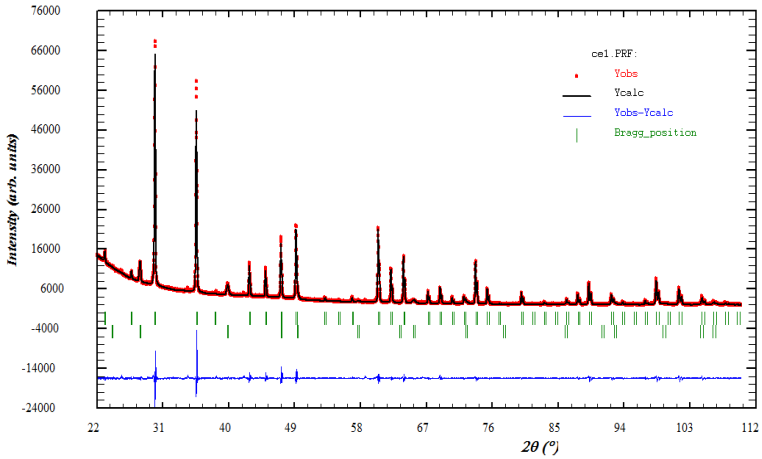
Phase1_I-43d
R_F = 1,17 R_B = 1,28 R_p = 3,90 R_{wp} = 5,19 R_e = 2,98 χ^2 = 3,04
a = 9,415

$Yb_{3,2}Ce_{0,8}Sb_3$

Phase1_I-43d	Phase2_Fm3m
R_F = 0,822 R_B = 1,21 R_p = 2,31 R_{wp} = 3,48 R_e = 1,43 χ^2 = 5,94	R_F = 0,764 R_B = 1,06 R_p = 2,31 R_{wp} = 3,48 R_e = 1,43 χ^2 = 5,94
a = 9,417	a = 6,346
	a_{CeSb}= 6,42



$Yb_3Ce_1Sb_3$



Phase1_I-43d	Phase2_Fm3m
R_F = 1,57 R_B = 1,50 R_p = 2,73 R_{wp} = 4,22 R_e = 1,55 χ^2 = 7,42	R_F = 1,38 R_B = 1,80 R_p = 2,73 R_{wp} = 4,22 R_e = 1,55 χ^2 = 7,42
a = 9,435	a = 6,391
	a_{CeSb}= 6,42

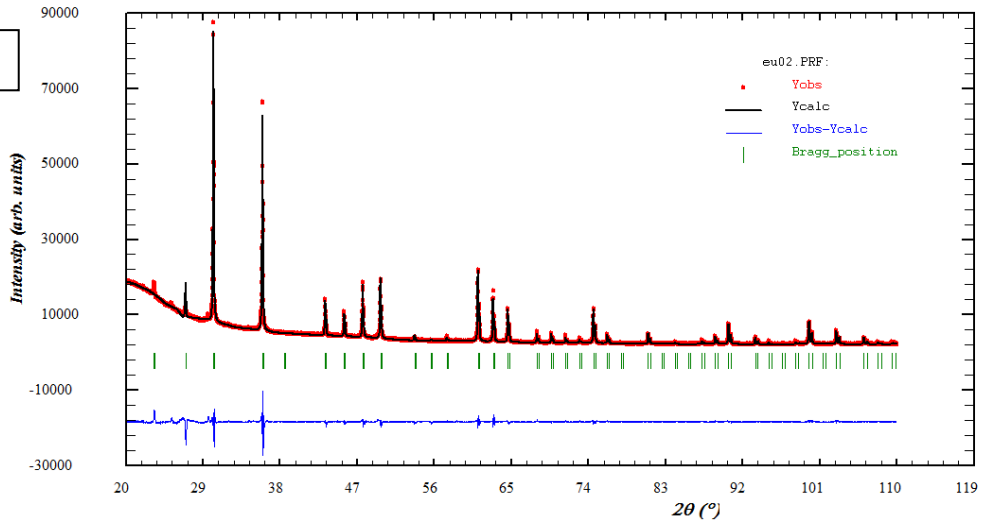
IV.5. $Yb_{4-x}Eu_xSb_3$

$Yb_{3,8}Eu_{0,2}Sb_3$

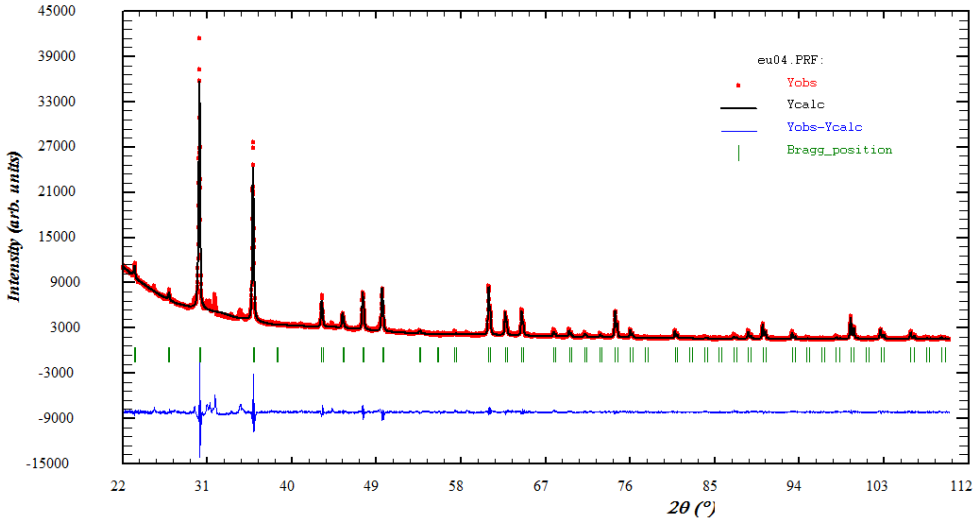
Phase1_I-43d

R_F = 5,69
R_B = 2,50
R_p = 2,72
R_{wp} = 4,60
R_e = 1,45
χ^2 = 10,1

a = 9,340



$Yb_{3,6}Eu_{0,4}Sb_3$



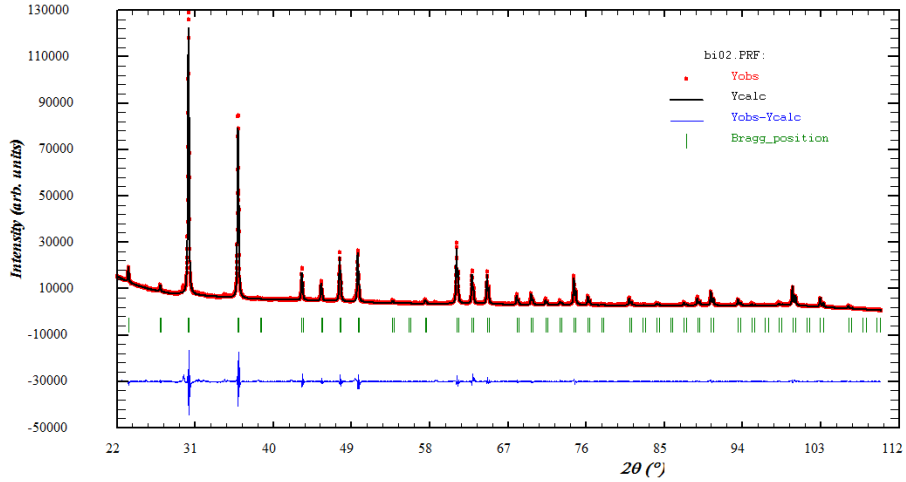
Phase1_I-43d

R_F = 1,29
R_B = 1,02
R_p = 3,10
R_{wp} = 4,69
R_e = 1,82
χ^2 = 6,64

a = 9,360

IV.6. $Yb_4Sb_{3-x}Bi_x$

$Yb_4Sb_{2,8}Bi_{0,2}$



Phase1_I-43d

R_F = 1,51
R_B = 1,50
R_p = 3,25
R_{wp} = 3,99
R_e = 1,40
χ^2 = 8,12

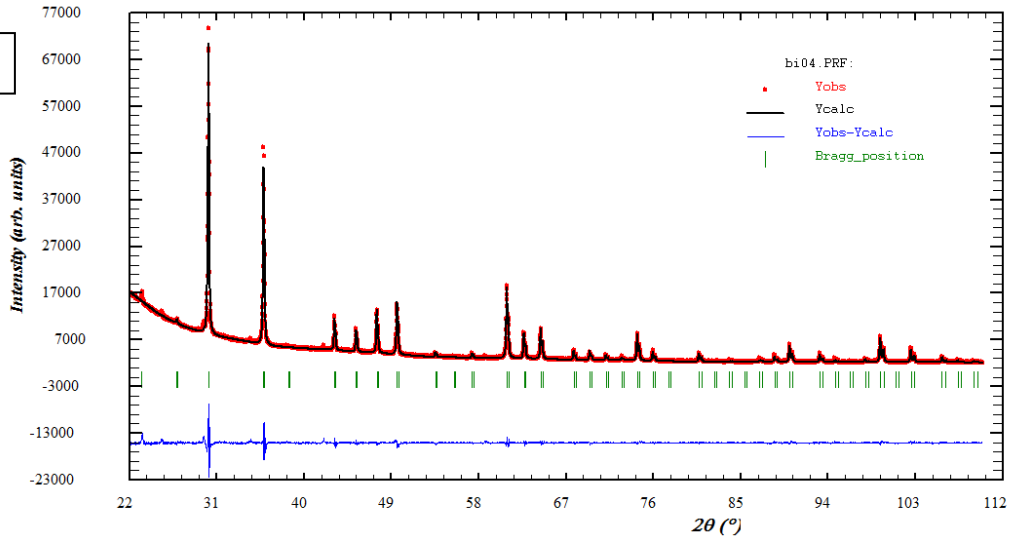
a = 9,340

$Yb_4Sb_{2,6}Bi_{0,4}$

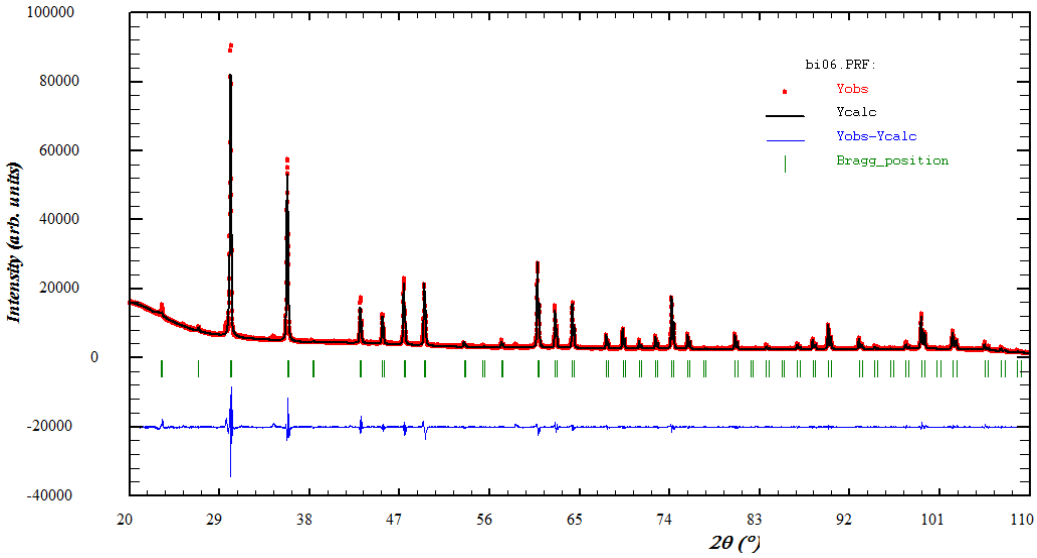
Phase1_I-43d

R_F = 3,82
R_B = 8,46
R_p = 2,29
R_{wp} = 3,39
R_e = 1,48
χ^2 = 5,24

a = 9,366



$Yb_4Sb_{2,4}Bi_{0,6}$



Phase1_I-43d

R_F = 1,92
R_B = 2,56
R_p = 3,27
R_{wp} = 4,29
R_e = 1,48
χ^2 = 8,37

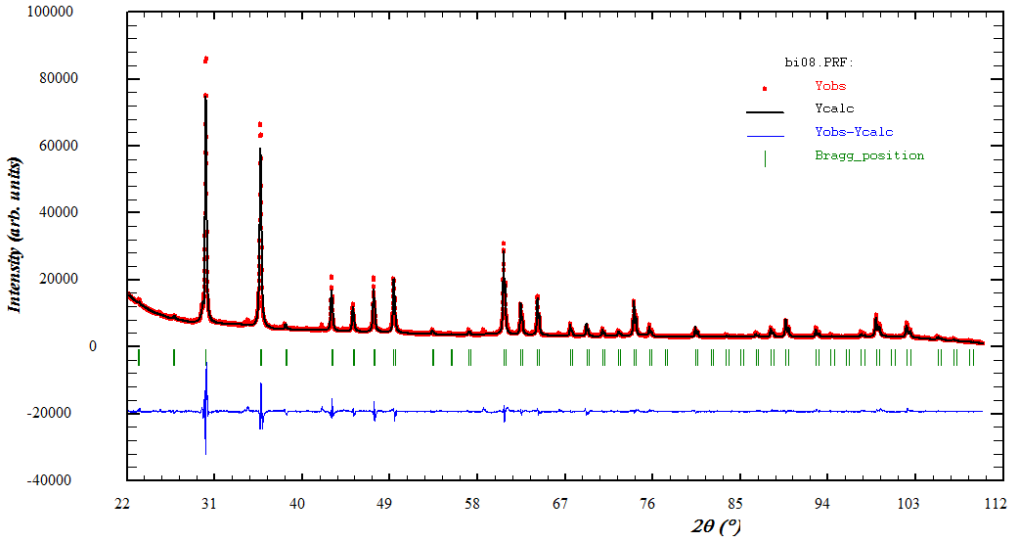
a = 9,382

$Yb_4Sb_{2,2}Bi_{0,8}$

Phase1_I-43d

R_F = 2,16
R_B = 2,12
R_p = 3,83
R_{wp} = 5,07
R_e = 1,41
χ^2 = 12,9

a = 9,396

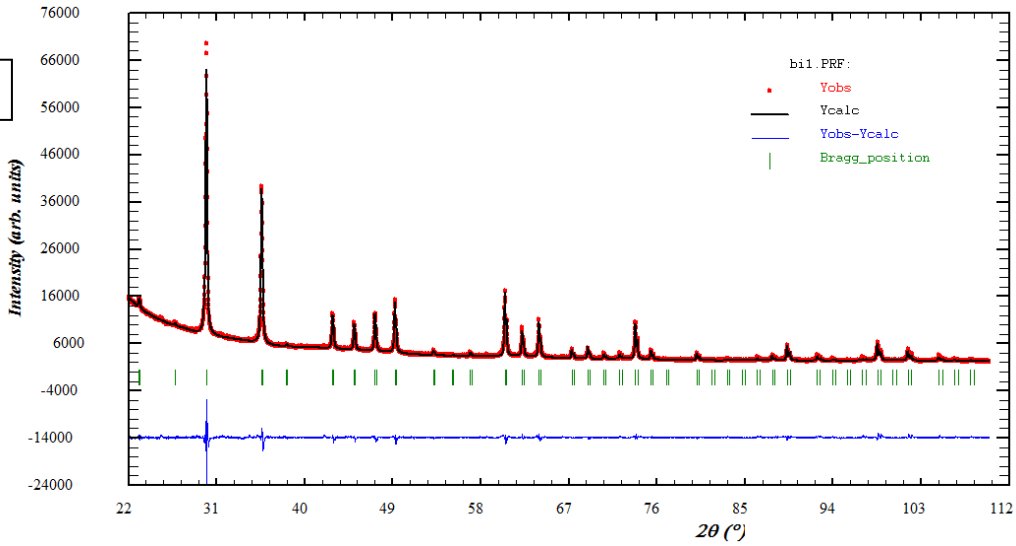


Yb_4Sb_2Bi

Phase1_I-43d

R_F = 1,55
R_B = 1,40
R_p = 2,33
R_{wp} = 3,45
R_e = 1,47
χ^2 = 5,54

a = 9,425



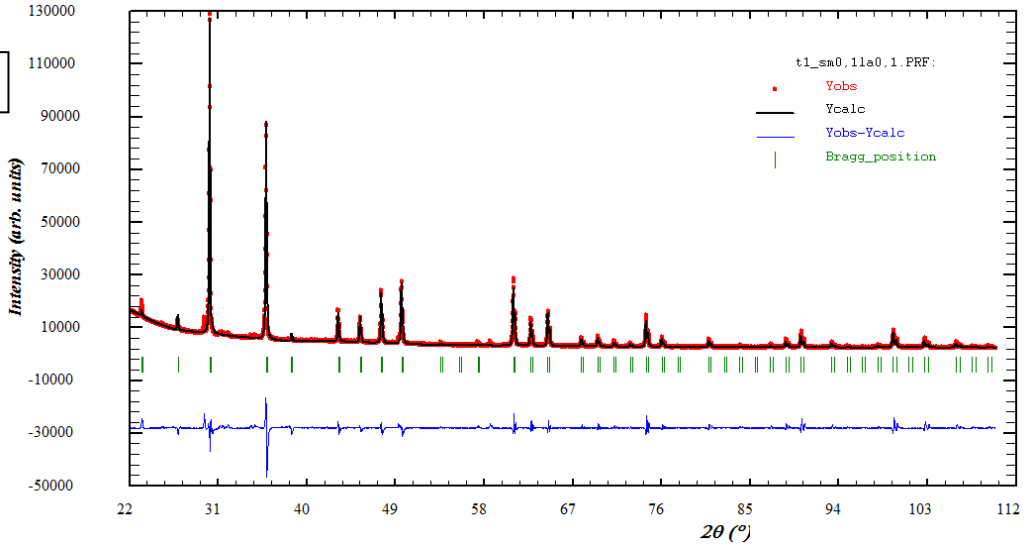
IV.7. $Yb_{4-x}Sm_xLa_ySb_3$

$Yb_{3,8}Sm_{0,1}La_{0,1}Sb_3$

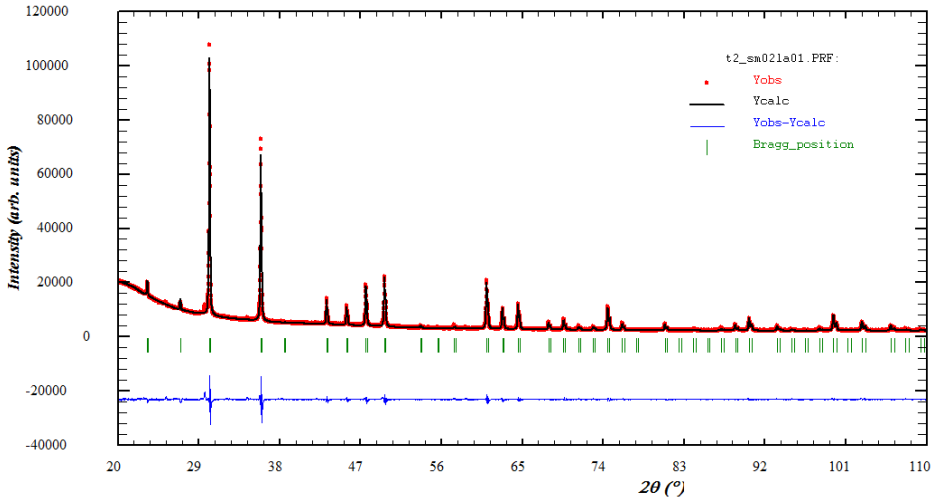
Phase1_I-43d

R_F = 2,16
R_B = 3,22
R_p = 5,49
R_{wp} = 4,65
R_e = 1,44
χ^2 = 10,43

a = 9,357



$Yb_{3,7}Sm_{0,2}La_{0,1}Sb_3$



Phase1_I-43d

R_F = 1,76
R_B = 2,01
R_p = 2,48
R_{wp} = 3,90
R_e = 1,41
χ^2 = 7,60

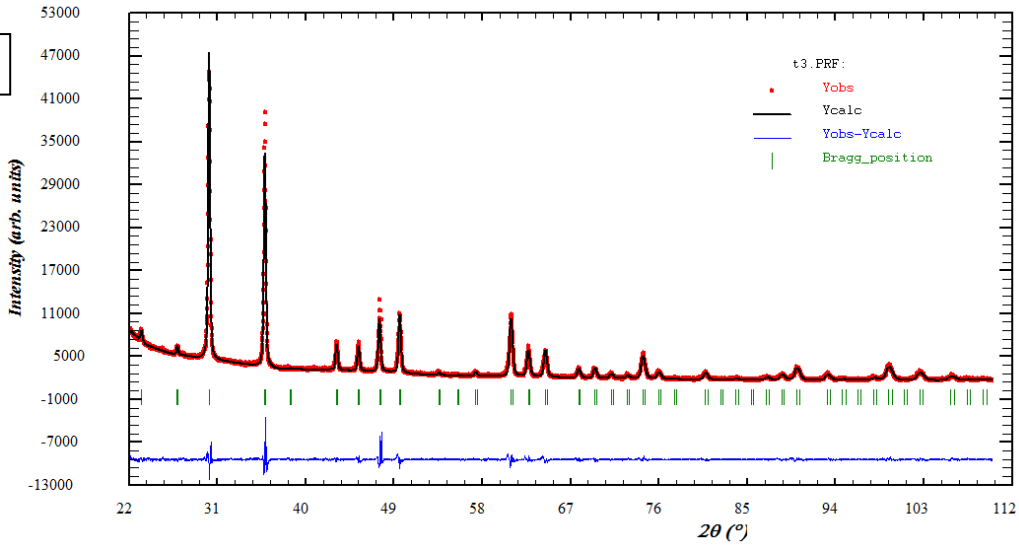
a = 9,349

$Yb_{3,7}Sm_{0,1}La_{0,2}Sb_3$

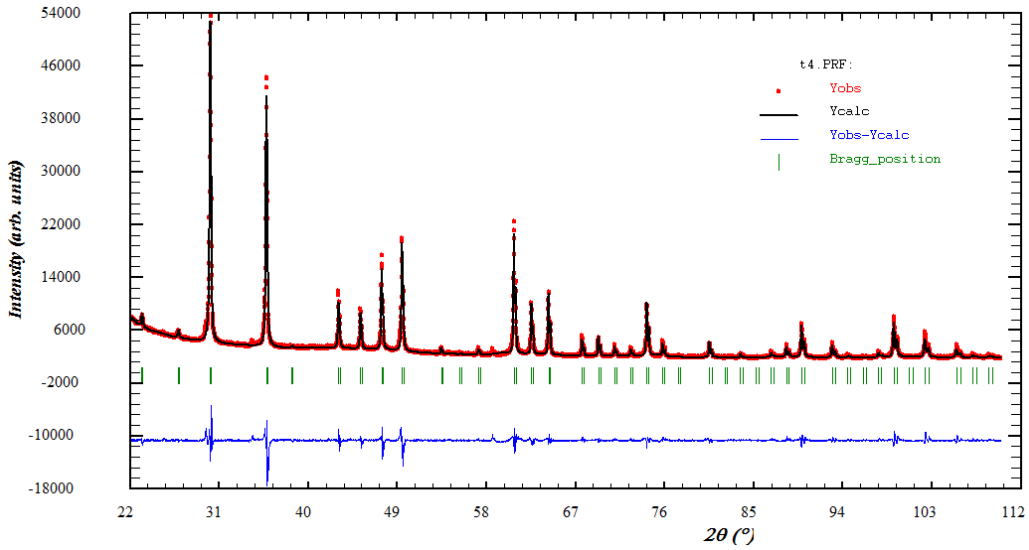
Phase1_I-43d

R_F = 0,896
R_B = 0,986
R_p = 2,75
R_{wp} = 4,02
R_e = 1,78
χ^2 = 5,10

a = 9,366



$Yb_{3,6}Sm_{0,2}La_{0,2}Sb_3$

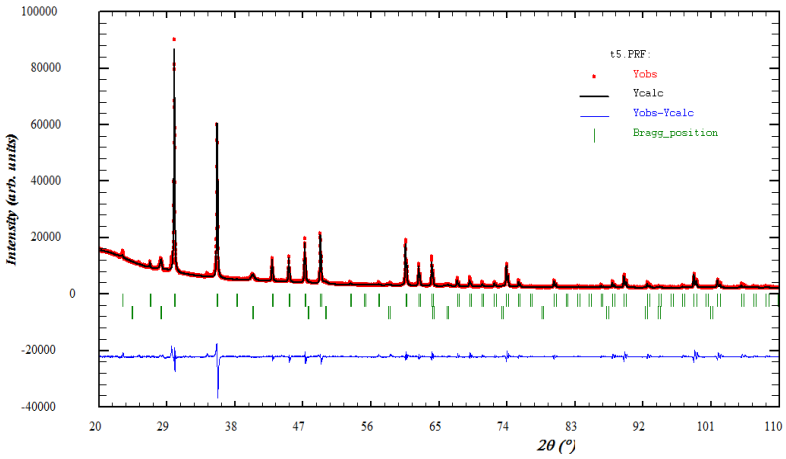


Phase1_I-43d

R_F = 1,72
R_B = 2,56
R_p = 3,95
R_{wp} = 3,27
R_e = 1,74
χ^2 = 3,53

a = 9,382

$Yb_{3,2}Sm_{0,4}La_{0,4}Sb_3$



Phase1_I-43d

R_F = 2,63
R_B = 3,52
R_p = 3,83
R_{wp} = 7,33
R_e = 1,46
χ^2 = 25,3

a = 9,413

Phase2_Fm3m

R_F = 1,83
R_B = 1,79
R_p = 3,83
R_{wp} = 7,33
R_e = 1,46
χ^2 = 25,3

a = 6,320

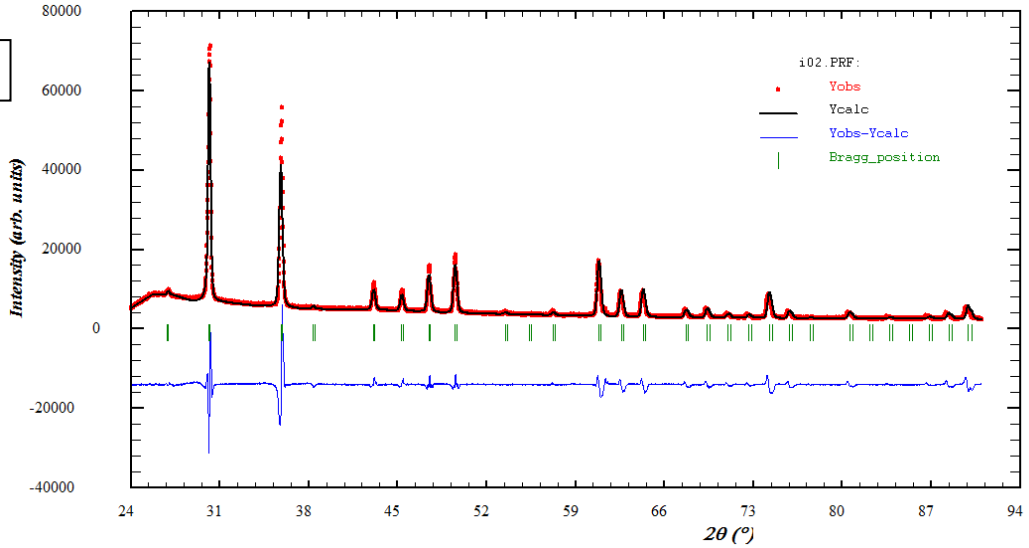
IV.8. $Yb_4Sb_{3-x}I_x$

$Yb_4Sb_{2,8}I_{0,2}$

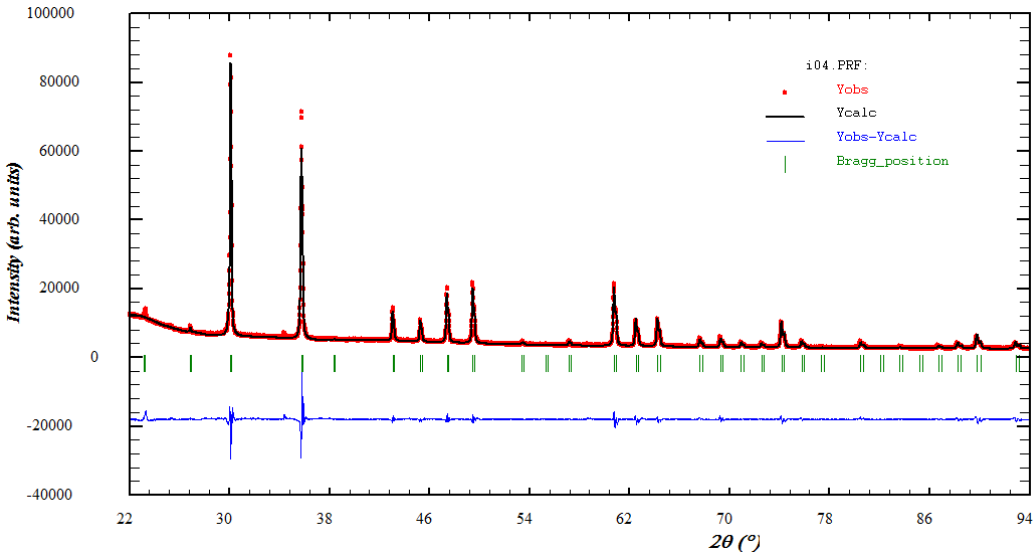
Phase1_I-43d

R_F = 5,49
R_B = 5,11
R_p = 6,41
R_{wp} = 11,6
R_e = 1,39
χ^2 = 68,8

a = 9,360



$Yb_4Sb_{2,6}I_{0,4}$



Phase1_I-43d

R_F = 3,21
R_B = 5,17
R_p = 2,84
R_{wp} = 4,84
R_e = 1,37
χ^2 = 12,6

a = 9,387

Antimoniures complexes de type Th_3P_4 et propriétés thermoélectriques

Complex antimonides with Th_3P_4 structure type and thermoelectric properties

Résumé

Ce travail de thèse concerne l'étude d'antimoniures complexes de type Th_3P_4 et leurs potentiels en tant que matériaux de type p pour la génération thermoélectrique de courant. De tels matériaux sont caractérisés par le facteur de mérite $ZT=\alpha^2T/\rho\kappa$, où α est le coefficient de Seebeck, ρ la résistivité électrique et κ la conductivité thermique. Les composés binaires R_4Sb_3 (R = La, Ce, Sm and Yb), ternaires $Yb_{4-x}R'_xSb_3$ (R'= La, Sm, Ce et Eu) et $Yb_4Sb_{3-y}X_y$ (X=Se, Te, As, Bi et I) ont été synthétisés par réaction à haute température et cristallisent dans le type structural anti-Th_3P_4(*I*-43*d* N°220). Les caractérisations structurales et chimiques ont été réalisées par diffractions des rayons X sur poudre (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à de la spectrométrie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les poudres on été densifiées par frittage flash (SPS) à 1573K sous une pression de 100Mpa. Les propriétés de transport ont été mesurées de la température ambiante jusqu'à 1273K. Elles indiquent que la conduction des composés binaires est dominée par les électrons et présentent un faible coefficient de Seebeck. Seul Yb_4Sb_3 montre un comportement typiquement métallique de type p. Les mesures de susceptibilité magnétiques réalisées sur ce composé indiquent que l'ytterbium est principalement divalent et la substitution de ce dernier par d'autres terres rares trivalentes ainsi que la substitution de l'antimoine par des chalcogènes, nous ont permis d'améliorer les propriétés thermoélectriques à haute température faisant de ces matériaux des éléments prometteurs pour la génération d'électricité par effet thermoélectrique.

Abstract

This thesis concerns the study of complex antimonides with Th_3P_4 structure type and their potential as p-type materials for thermoelectric power generation. Such materials are characterized by the figure of merit $ZT = \alpha^2T/\rho\kappa$, where α is the Seebeck coefficient, ρ the electrical resistivity and κ the thermal conductivity. R_4Sb_3 binary compounds (R = La, Ce, Sm and Yb) and ternary $Yb_{4-x}R'_xSb_3$ (R = La, Sm, Ce and Eu) and $Yb_4Sb_{3-y}X_y$ (X = Se, Te, As, Bi and I) have been synthesized by high temperature reaction and crystallize in the anti-Th_3P_4 structural type (I-43d No. 220). The structural and chemical characterizations were performed by powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with the energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). Powders have been densified by spark plasma sintering (SPS) at 1573K under a pressure 100Mpa. Transport properties were measured from room temperature up to 1273K. They indicate that the conduction of binary compounds is dominated by electrons and show a low Seebeck coefficient. Only Yb_4Sb_3 shows a typical metallic behavior with p-type conduction. Magnetic susceptibility measurements performed on this compound indicates that ytterbium is mainly divalent. So by substituting this element by other trivalent rare earths or by substituting antimony by chalcogens, we have improved high temperature thermoelectric properties thus making these materials promising for thermoelectric generation of electricity.

Mots clés

Conversion thermoélectrique – Propriétés de transports électriques - Antimoniures – Terres rares –intermétalliques - structure Th_3P_4 – conversion d'énergie

Keys words

Thermoelectric conversion – Electric transport properties – antimonides – rare earths – intermetallics - Th_3P_4 structure