



HAL
open science

Particularités des oxydes de ruthénium sondées par l'effet Seebeck

Florent Pawula

► **To cite this version:**

Florent Pawula. Particularités des oxydes de ruthénium sondées par l'effet Seebeck. Physique [physics]. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMC225 . tel-02093471v1

HAL Id: tel-02093471

<https://theses.hal.science/tel-02093471v1>

Submitted on 9 Apr 2019 (v1), last revised 9 Apr 2019 (v3)

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Particularités des oxydes de ruthénium sondées par l'effet Seebeck

Présentée et soutenue par
Florent PAWULA

Thèse soutenue publiquement le 08/10/2018
devant le jury composé de

Mme DOROTHÉE COLSON	Chercheur au CEA, CEA-SACLAY, GIF-SUR-YVETTE	Rapporteur du jury
Mme SOPHIE DE BRION	Maître de conférences HDR, Université Grenoble Alpes	Rapporteur du jury
Mme CECILE AUTRET-LAMBERT	Maître de conférences HDR, UNIVERSITE TOURS FRANCOIS RABELAIS	Membre du jury
M. ANTOINE MAIGNAN	Directeur de recherche au CNRS, 14 ENSI de Caen	Président du jury
M. JERNEJ MRAVLJE	Professeur assistant, Université V Ljubljani - Slovenie	Membre du jury
M. DENIS PELLOQUIN	Directeur de recherche au CNRS, 14 ENSI de Caen	Membre du jury
Mme SYLVIE HEBERT	Directeur de recherche au CNRS, 14 ENSI de Caen	Directeur de thèse

Thèse dirigée par **SYLVIE HEBERT**, Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)



PARTICULARITÉS DES OXYDES DE RUTHÉNIUM
SONDÉES PAR EFFET SEEBECK

Florent PAWULA

2015–2018

Il y a une phrase de Sartre qui dit à peu près : "Trois mesures d'une musique, et on est pris..." C'est vrai. Le musicien jouit du privilège inouï de pouvoir faire sentir la beauté d'une ligne mélodique à tous, en quelques secondes. Alors qu'un scientifique ne peut transmettre quelque chose qu'il ressent comme vraiment beau, important, qu'au prix de longues explications.

Extrait de "Les objets fragiles" de Pierre-Gilles de GENNES



Préface

Une des caractéristiques qui discrimine l'espèce humaine du reste du règne animal est sans nul doute sa capacité à transformer, durablement ou non et à différentes échelles, ce qui l'entoure pour son propre salut. De tout temps l'Homme a utilisé les éléments de son environnement. Cela va des outils de silex taillé des premiers hommes, aux arcs composés des fiers cavaliers mongols de Gengis Khan, en passant par l'acier des révolutions industrielles puis maintenant, entre autres, par les matériaux fonctionnels. L'étude des matériaux n'est donc pas un fait contemporain. Nous avons toujours appris à améliorer leurs propriétés. Plus le temps avance, plus nous les modifions à des échelles de temps et d'espace de plus en plus petites. Aujourd'hui, la science possède des outils remarquables tels que la puissance calculatoire de l'informatique, la microélectronique de pointe, la cryogénie ou encore la microscopie électronique pour n'en citer que quelques-uns. Ces avancées technologiques qui ont littéralement révolutionné les sciences nous permettent d'observer et d'exprimer les comportements des matériaux, en étant vigilants sur les hypothèses émises et les approximations faites.

« Nous n'héritons pas de la terre de nos parents, nous l'empruntons à nos enfants » – Antoine de Saint-Exupéry. Le précepte que traduit cette citation devrait résonner dans les esprits de tous et plus encore dans ceux des dirigeants de ce monde. En effet, l'accroissement toujours plus important de la population et l'émergence de nombreux pays exigent une quantité d'énergie titanesque. Les gouvernements répondent principalement à cette demande par des moyens tribaux, polluants et destructeurs, sans grande considération pour l'environnement. Ainsi, depuis plusieurs décennies, l'Homme a dérégulé le climat du caillou sur lequel il vit. Nous vivons une époque où l'humanité doit prouver à elle-même son habileté à vivre sur *sa* planète, ou elle disparaîtra. Il est donc urgent de trouver des solutions pérennes pour les générations futures et la sauvegarde de la biodiversité. Nos modes de production et de consommation n'ont que trop longtemps mis de côté l'écologie et l'économie d'énergie. Depuis bien des années, la recherche s'est orientée dans le développement de matériaux appliqués au domaine de l'énergie, apportant des solutions de plus en plus performantes au stockage, au transport et à la production. Les efforts se concentrent, entre autres, sur les piles à combustible, la fusion nucléaire, les su-

percapaciteurs, etc. Un des handicaps majeurs de nombreuses technologies utilisés en ce moment est la perte de chaleur résiduelle. Cela peut paraître superficiel, mais à l'échelle d'un pays, ces pertes sont colossales. En 2016, les États-Unis ont estimé à 68% la perte globale d'énergie produite sous forme de chaleur résiduelle, en prenant en compte les méthodes de production d'électricité, les résidences, les commerces et les industries [LLNL., 2017]. Pour bien se représenter la chose, cette perte est équivalente à la dépense énergétique de la France pour plus de six ans [Guggemos et al., 2016]. Cela paraît complètement insensé et pourtant c'est bien vrai, en moyenne les deux tiers de l'énergie produite par un pays sont inexploités. Pour ne donner que quelques exemples, il existe des batteries à régénération thermique et des générateurs thermoélectriques (TEG) qui récupèrent la chaleur résiduelle, mais les rendements demeurent relativement faibles, $\sim 17\%$ du cycle de Carnot [Vining, 2009]. Les TEG ne sont établis que dans des niches technologiques, comme l'aérospatiale, compte tenu du coût dispendieux et de la toxicité des matériaux inorganiques qui les composent. Pourtant, ils ont un potentiel immense. Personnellement, je ne pense pas que les TEG "sauveront le monde" comme on dit péjorativement, mais je suis intimement convaincu qu'ils seront une contribution non négligeable parmi une multitude de réponse à la problématique de l'énergie dans son ensemble.

C'est pourquoi j'ai choisi d'étudier la thermoélectricité, tout d'abord en autodidacte après mes cours de master 2 à l'Université de Sherbrooke (Canada), puis à travers les polymères PEDOT : PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrènesulfonate)) en utilisant la simulation durant mon stage de recherche au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire du Pr Armand Soldera dans cette même université, et maintenant depuis 3 ans, au laboratoire de Cristallographie et Matériaux (CRISMAT) à Caen, à travers les céramiques d'oxydes. C'est dans cette vue d'ensemble globale que cette thèse prend place.

Introduction

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique est caractérisée par son facteur de mérite sans dimension

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa}T \quad (1)$$

où S est le coefficient Seebeck, ρ est la résistivité électrique et κ est la conductivité thermique. Plus le ZT est élevé, plus le matériau est performant. Une valeur convenable de facteur de mérite est d'environ 1 et les meilleures familles de matériaux présentent des ZT compris entre 1 et 2. La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques est toujours très active, et la compréhension des paramètres gouvernant le coefficient Seebeck S est d'une importance majeure pour améliorer les performances des matériaux thermoélectriques.

À ce jour, les matériaux les plus performants sont des chalcogénures, en particulier Bi_2Te_3 . Ces matériaux, composés d'anions de soufre (S), de sélénium (Se) ou de tellure (Te), présentent de bonnes propriétés thermoélectriques notamment grâce à une résistivité électrique plus faible, en raison de la nature plus covalente que ionique de leur liaison, et grâce à des conductivités thermiques pouvant être très faibles. Néanmoins, leur composition souvent toxique (surtout séléniure et tellurure), leur instabilité à haute température, leur rareté dans la croûte terrestre (Se : 0.05ppm et Te : 1ppb) et le coût onéreux de ces éléments sont des handicaps quasi prohibitifs au développement technologique à grande échelle.

De ce point de vue, les oxydes de métaux de transition présentent des avantages majeurs puisqu'ils peuvent être composés d'éléments abondants, bon marché, stables à l'air, à l'humidité et en température. L'efficacité des oxydes reste limitée, $ZT \sim 0.5$ en général, principalement à cause de la faible mobilité des porteurs pour les types p et d'une trop forte conductivité thermique pour les types n. L'attrait de ces matériaux réside également dans l'observation de phénomènes physiques originaux. Ainsi, nous savons depuis 1997, suite à la découverte de Na_xCoO_2 [Terasaki et al., 1997], que les oxydes peuvent conjuguer un coefficient Seebeck élevé et une résistivité métallique. Ce matériau de structure de type CdI_2 , c'est-à-dire formé de plans d'octaèdres liés par leurs arêtes, séparés par une couche de cations Na^+ alignés avec les atomes de cobalt, présente un coefficient Seebeck élevé de

$100\mu\text{V.K}^{-1}$, une résistivité métallique de $0.2\text{m}\Omega.\text{cm}$ et une faible conductivité thermique faisant de lui le meilleur oxyde thermoélectrique de type p . Le coefficient Seebeck dépend à la fois d'un terme de transport et d'un terme d'entropie, et c'est la forte influence du terme d'entropie sur S qui explique cette coexistence de métallicité et coefficient Seebeck élevé.

Dans le but de toujours mieux comprendre l'effet Seebeck dans les oxydes, nous avons continué à nous intéresser au cas particulier des oxydes de ruthénium en poursuivant l'étude commencée au laboratoire il y a quelques années sur les pérovskites [Klein et al., 2006] et quadruples pérovskites [Hébert et al., 2015]. Il avait été montré dans ces matériaux que le pouvoir thermoélectrique dépendait principalement de l'entropie associée aux spins du Ru à haute température ($\sim 600 - 700\text{K}$ selon le matériau), les comportements à basse température étant dépendants des mécanismes de transport et du magnétisme. Suite à ce résultat original dans les oxydes (i. e. une valeur commune de S à haute T dans ces différents oxydes de ruthénium), nous souhaitons étudier d'autres oxoruthénates, présentant des états électroniques et magnétiques variés, et étudier le pouvoir thermoélectrique dans ces différentes familles afin de mieux comprendre le rôle du terme de transport et d'entropie sur le coefficient Seebeck.

Ces vingt dernières années, les oxoruthénates sont devenus un sujet attrayant pour les chimistes du solide et les physiciens de la matière condensée grâce à la très vaste gamme de structures [Müller-Buschbaum, 2006] et de propriétés originales [Cava, 2004] que présente cette famille de matériaux. Par exemple, pour n'en citer que quelques-uns, Sr_2RuO_4 , de structure Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ $n = 1$, est un supraconducteur non conventionnel avec un transport en quasi-2D [Ishida et al., 1998], $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ de structure Ruddlesden-Popper d'ordre 3 est métamagnétique et métallique [Xu et al., 2007], et SrRuO_3 , de structure pérovskite, est ferromagnétique mauvais métal [Cao et al., 1997]. Cette diversité des comportements magnétiques s'explique partiellement, de manière empirique et théorique, par la proximité en énergie des ordres ferromagnétiques, antiferromagnétiques et non magnétiques dans les oxydes de ruthénium [Cava, 2004] et le possible compétition entre corrélations électroniques et couplage spin-orbite. Le but de ce travail était d'étudier des oxoruthénates différents des pérovskites et quadruples pérovskites, en particulier en nous focalisant sur des environnements du ruthénium ne correspondant pas à des octaèdres liés par les sommets.

Le premier chapitre présente les notions de physique nécessaires à la compréhension des travaux rédigés. Dans cette partie seront abordées des généralités sur l'effet thermoélectrique, et la modélisation du coefficient Seebeck dans les matériaux classiques et dans les systèmes corrélés, puis ce chapitre se terminera par la présentation d'oxydes de ruthénium et leurs spécificités. Le deuxième chapitre détaille les techniques de synthèse et

l'instrumentation utilisées pour mener à bien ces travaux de thèse. Enfin, trois chapitres sont consacrés à la présentation des résultats de trois études, chacune sur une structure différente : rutile, hexaferrite de type R et hollandite.

Le chapitre 3 présente les résultats de l'étude du RuO_2 de structure rutile relativement simple (comparée à celles des chapitres suivants) composée de chaînes d'octaèdres RuO_6 liés par leurs arêtes, interconnectées par leurs sommets. Le RuO_2 possède une très faible aimantation et son transport est décrit par le modèle de Boltzmann. Ici, le but était de mesurer le coefficient Seebeck dans un matériau à structure cristallographique relativement simple, néanmoins différente de la structure pérovskite, avec un transport a priori sans fortes corrélations électroniques, gouverné par les interactions électron-phonon. De ce fait, cet échantillon peut être une référence.

Le chapitre 4 présente les résultats de l'étude de $(\text{Ba,Sr})\text{M}_{2+x}\text{Ru}_{4-x}\text{O}_{11}$, avec $\text{M} = \text{Co}$, Mn et Fe , de structure hexaferrite de type R. Avec ses trois sites différents, deux sites octaédriques, dont un formant un plan kagomé, et un site bipyramidal, et ses deux métaux de transition, ces hexaferrites permettent l'étude du coefficient Seebeck dans un matériau présentant un comportement métallique associé à une aimantation de type ferromagnétisme doux, due à un magnétisme complexe compte tenu de la structure cristallographique.

Enfin, le chapitre 5 présente les résultats de l'étude de $(\text{Ba,Sr})_x\text{Ru}_{8-y}\text{Cr}_y\text{O}_{16}$, qui a permis de synthétiser deux nouveaux matériaux de structure hollandite. Les hollandites à base de Ru étaient connues métalliques avec un magnétisme de type Pauli. L'introduction de Cr permet de modifier fortement le transport et le magnétisme. Ces composés ($x = 1.5$ et $y = 1.9$) présentent une résistivité de type semiconducteur ($d\rho/dT < 0$), les valeurs de résistivité restant faibles, avec une aimantation du type verre "d'agglomérat" de spins (*cluster glass*). La structure, composée de doubles chaînes d'octaèdres RuO_6 connectés par leurs arêtes interconnectées par leurs sommets, forme un tunnel à section "carrée" accueillant le Ba^{2+} ou le Sr^{2+} . Ces matériaux permettent l'étude du coefficient Seebeck dans un système magnétique désordonné induit par le Cr, et présentant différentes modifications structurales associées à la présence de Ba^{2+} ou Sr^{2+} dans le tunnel.

Enfin, la conclusion générale regroupera les apports de ces travaux à l'étude du coefficient Seebeck dans les oxydes et les perspectives pour de futures études.



Table des matières

Préface	i
Introduction	iv
1 État de l'art et généralités	1
1.1 Généralités sur la thermoélectricité.	2
1.1.1 Les effets thermoélectriques et applications.	2
1.1.2 L'effet Seebeck.	4
1.2 Comportements classiques du coefficient Seebeck.	6
1.2.1 Les métaux.	6
1.2.2 Les semiconducteurs.	8
1.2.3 Phonon-drag	9
1.3 Comportements non conventionnels du coefficient Seebeck.	10
1.3.1 Les systèmes corrélés.	10
1.3.2 Le couplage spin-orbite.	13
1.4 Généralités sur les oxydes.	14
1.5 Les oxydes de ruthénium.	16
1.5.1 Pourquoi le ruthénium ? Pourquoi les oxydes ?	16
1.5.2 Revue sélective des oxoruthénates.	20
1.6 Conclusion.	30
2 Méthodes expérimentales	33
2.1 Synthèse de céramique	33
2.2 Détermination des structures cristallines	36
2.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre	36
2.2.2 Microscopie électronique en transmission	37
2.3 Mesures magnétiques	38
2.3.1 SQUID	38
2.3.2 ACMS	40
2.3.3 VSM	40

2.4	Mesures de transport	41
2.4.1	Résistivité	41
2.4.2	Coefficient Seebeck	42
2.4.3	Transport thermique	43
2.4.4	Mesures hautes températures	47
3	Étude du rutile RuO₂	49
3.1	Motivation & contexte	49
3.2	Synthèse & structure cristalline	52
3.3	Propriétés magnétiques	55
3.4	Propriétés de transport	56
3.4.1	Résistivité	56
3.4.2	Magnétorésistance	59
3.4.3	Coefficient Seebeck	61
3.5	Conclusion	64
4	Étude des hexaferrites de type R AM_{2+x}Ru_{4-x}O₁₁, M = Co, Mn, Fe	67
4.1	Motivation & contexte	67
4.2	Structure cristalline	72
4.3	Propriétés magnétiques	78
4.4	Propriétés de transport	83
4.4.1	Résistivité	83
4.4.2	Coefficient Seebeck	86
4.5	Calculs de la structure de bande	89
4.6	Conclusion	91
5	Étude de hollandites (Ba,Sr)_xRu_{8-y}Cr_yO₁₆	95
5.1	Motivation & contexte	95
5.2	Synthèse & structure cristalline	97
5.3	Propriétés magnétiques	101
5.4	Propriétés de transport	106
5.4.1	Résistivité	106
5.4.2	Magnétorésistance	108
5.4.3	Coefficient Seebeck	109
5.5	Conclusion	111
	Conclusion générale.	111
	Publications	117

Chapitre 1

État de l'art et généralités

Le but de ce chapitre est de rappeler les concepts physiques nécessaires à cette étude, d'établir une large revue des effets thermoélectriques, des matériaux étudiés par la communauté, de la compréhension des mécanismes régissant particulièrement l'effet Seebeck et enfin de préciser les motivations de cette étude.

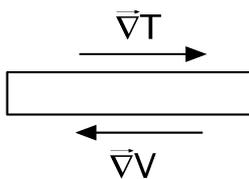
1.1	Généralités sur la thermoélectricité.	2
1.1.1	Les effets thermoélectriques et applications.	2
1.1.2	L'effet Seebeck.	4
1.2	Comportements classiques du coefficient Seebeck.	6
1.2.1	Les métaux.	6
1.2.2	Les semiconducteurs.	8
1.2.3	Phonon-drag	9
1.3	Comportements non conventionnels du coefficient Seebeck.	10
1.3.1	Les systèmes corrélés.	10
1.3.2	Le couplage spin-orbite.	13
1.4	Généralités sur les oxydes.	14
1.5	Les oxydes de ruthénium.	16
1.5.1	Pourquoi le ruthénium ? Pourquoi les oxydes ?	16
1.5.2	Revue sélective des oxoruthénates.	20
1.6	Conclusion.	30

1.1 Généralités sur la thermoélectricité.

1.1.1 Les effets thermoélectriques et applications.

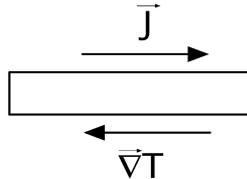
Il existe 6 effets thermoélectriques : les effets Seebeck, Peltier et Thomson et les effets Nernst, Ettingshausen et Righi-Leduc. Ces effets sont schématisés dans la figure ci-après.

1) Seebeck



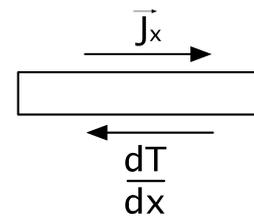
$$S = -\frac{\nabla V}{\nabla T} \quad (1.1)$$

2) Peltier



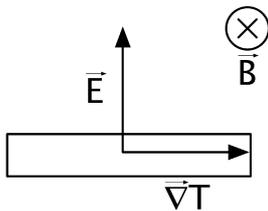
$$\pi = -T \frac{\nabla V}{\nabla T} \quad (1.2)$$

3) Thomson



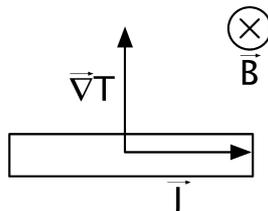
$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (1.3)$$

4) Nernst



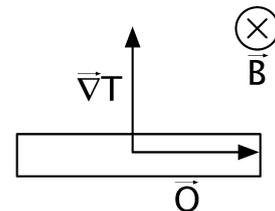
$$N = \frac{\nabla_y V}{\nabla_x T} \quad (1.4)$$

5) Ettingshausen



$$\tilde{P} = \frac{\nabla_y T}{J_x} \quad (1.5)$$

6) Righi-Leduc



$$\tilde{R} = \frac{\nabla_y T}{\nabla_x T} \quad (1.6)$$

L'effet Seebeck a été rapporté pour la première fois par Alessandro Volta en 1794 puis vraisemblablement défini en 1821 par Thomas Johann Seebeck. Il est observé à courant nul lorsqu'une des extrémités d'un matériau est chauffée (cf. 1). Le gradient de température ∇T ainsi établi induit un gradient de concentration de porteurs de charge se traduisant par un gradient de potentiel ∇V entre les extrémités comme illustré figure 1.1.

Ces deux gradients sont liés par le coefficient Seebeck, ici noté S , par la relation

$$\nabla V = -S \nabla T \quad (1.7)$$

L'effet Peltier s'établit dans un matériau soumis à un courant électrique. Il y a production ou absorption de chaleur selon le sens de la densité de courant \vec{J} (cf. 2). Cet effet est caractérisé par le coefficient Peltier π et est lié au coefficient Seebeck S comme démontré par Thomson (qui deviendra Lord Kelvin) par la relation $\pi = ST$.

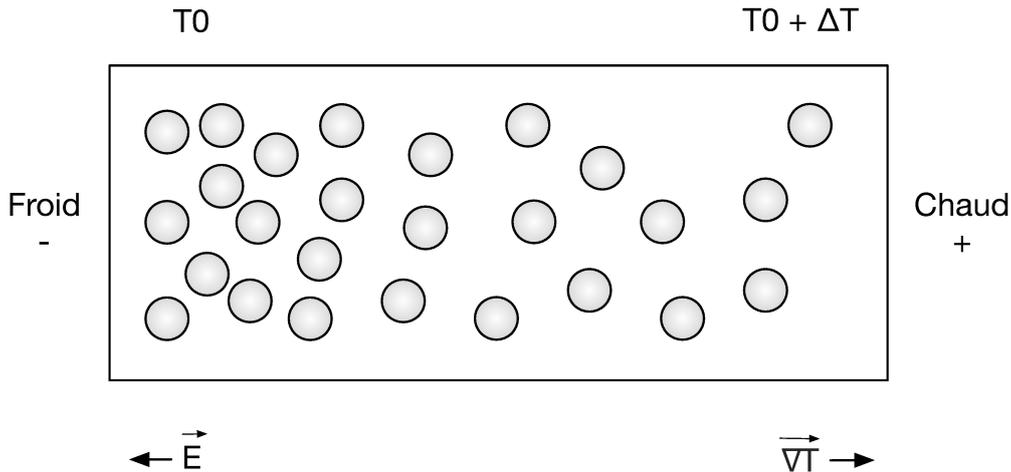


FIGURE 1.1 – Modèle simpliste du phénomène. Les sphères symbolisent les porteurs de charge, ici les électrons. Redessiné de [Chaikin, 1990].

L'effet Thomson est le taux de chaleur induit dans un matériau lors du passage d'un courant soumis à un gradient de température cf. 3). Il est caractérisé par le coefficient Thomson τ selon la relation $\tau = T \frac{dS}{dT}$.

Ces différents effets thermoélectriques impliquent que le coefficient Seebeck est une grandeur matricielle 3×3 dépendante des directions de l'espace. Il est donc possible de réécrire l'équation 1.7 comme étant la composante $S_{xx} = -\frac{\nabla_x V}{\nabla_x T}$ et définir le coefficient Nernst comme $N = S_{xy}$. Cela implique également que selon la structure cristallographique du matériau considéré, S peut être anisotrope.

Si l'échantillon est polyphasé, il a été établi empiriquement et par $S = \frac{\sum \rho_i S_i}{\sum \rho_i}$, où ρ_i et S_i sont les composantes de la phase i , que seule la composante la plus métallique est mesurée. Par la suite pour simplifier l'écriture et étant donné que seul le coefficient Seebeck comme défini précédemment a été observé, j'ai utilisé la notation S comme $S \equiv S_{xx}$.

Les applications technologiques

Les effets thermoélectriques sont observés dans les matériaux inorganiques [Rowe, 2006, Gonçalves et Godart, 2014, Hébert et al., 2016], dans les matériaux organiques [Bubnova et Crispin, 2012, Kaiser et Skakalova, 2011], dans les liquides ioniques [Keppner et al., 2015], dans les électrolytes [Chikina et al., 2012] et dans les gaz d'atomes froids [Grenier et al., 2016].

Les applications technologiques des effets thermoélectriques sont en majorité des modules Peltier qui permettent d'établir précisément la température d'un système avec une grande stabilité. On retrouve également les thermocouples qui servent à mesurer la température et les générateurs thermoélectriques qui produisent de l'électricité à partir de

chaleur. Les TEG sont le grand potentiel technologique de la thermoélectricité afin d'apporter une contribution à la réponse de la problématique énergétique globale (cf. Préface), par la récupération de chaleur perdue. Un module ou un générateur est constitué de jambes de matériau de type p et de type n, selon la nature des porteurs majoritaires, assemblés électriquement en série et thermiquement en parallèle (cf. figure 1.2). Si on lui impose un gradient de température le dispositif sera générateur et si on lui impose un courant celui-ci sera module Peltier.

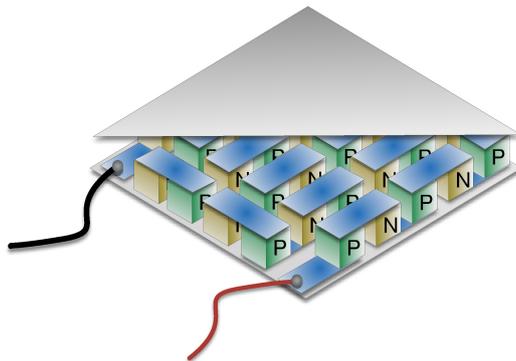


FIGURE 1.2 – Schéma d'un dispositif. Les blocs verts sont les matériaux de type p et les jaunes ceux de type n. En gris les plaques isolatrices en céramique et en bleu les connexions conductrices en cuivre par exemple.

Les générateurs thermoélectriques sont utilisés depuis les années 60-70 dans l'aérospatiale où on les retrouve autour de générateurs à radio-isotope, comme sur les sondes *Pioneer 10 & 11* dont les TEG sont composés de PbTe, ou comme les sondes *Voyager 1 & 2* dont les TEG sont composés de SiGe. Un des avantages des TEG est que l'énergie est générée sans mouvement mécanique, ce qui leur confère une assurance de grande stabilité dans le temps. Il existe également des TEG développés par des constructeurs automobiles pour récupérer la chaleur des gaz d'échappement, mais ceux-ci sont plus de l'ordre du prototype commercial.

1.1.2 L'effet Seebeck.

L'effet Seebeck décrit qualitativement précédemment (cf. 1.1.1) qui mène à $\nabla V = -S\nabla T$ peut être rigoureusement défini à travers la réponse linéaire des densités de courant électrique j^e , thermique j^q et entropique j^s des équations de transport. En thermodynamique à l'équilibre, un changement infinitésimal de l'énergie interne $d\varepsilon$ du système s'exprime par,

$$d\varepsilon = Td\tilde{S} + \mu dN + pd\tilde{V} \quad (1.8)$$

en sachant que d'après la seconde loi de la thermodynamique un changement infinitésimal de chaleur dQ est égale à T fois l'entropie $d\tilde{S}$, avec μ le potentiel électrochimique, N le nombre de particules, p la pression et \tilde{V} le volume. Le terme $pd\tilde{V}$ est nul car indépendant de la génération thermoélectrique c'est-à-dire à volume constant. Le potentiel électrochimique, exprimant la quantité d'énergie nécessaire pour ajouter une particule de charge q au système, se définit comme la somme du potentiel chimique local qui est l'énergie due à la particule, plus l'énergie électrostatique locale $qV(r)$ due à la charge de celle-ci. Le champ électrique E étant l'opposé du gradient du potentiel électrostatique $V(r)$, il se redéfinit par [Ashcroft et Mermin, 1976, Pottier, 2010],

$$E = -\nabla V(r) = -\frac{1}{q}\nabla\mu \quad (1.9)$$

L'équation 1.8 peut se réexprimer sous forme des densités de courant des grandeurs extensives comme,

$$Tj_{\tilde{s}} = j_{\varepsilon} - \mu j_n \quad (1.10)$$

j_{ε} étant la densité de courant d'énergie interne. Dans l'approximation de la réponse linéaire, les densités de courant d'entropie et de particule s'écrivent :

$$j_n = -L_{11}\nabla\mu - L_{12}\nabla T \quad (1.11)$$

$$j_{\tilde{s}} = -L_{21}\nabla\mu - L_{22}\nabla T \quad (1.12)$$

avec L_{ij} les coefficients de Onsager d'une matrice qui lie les densités de courant à leurs variables conjuguées naturelles. Ajoutons qu'ici $L_{12} = L_{21}$ selon la relation de réciprocité de Onsager. Sachant que $j_e = qj_n$ et en rappelant que $j_Q = Tj_{\tilde{s}}$, nous pouvons exprimer ces densités de courant comme suit,

$$j_e = q^2L_{11}E - qL_{12}\nabla T \quad (1.13)$$

$$j_Q = TqL_{21}E - TL_{22}\nabla T \quad (1.14)$$

La mesure du coefficient Seebeck S se faisant à courant nul $j_e = 0$ on en déduit directement que $S = \frac{L_{12}}{qL_{11}}$ et que finalement avec l'équation 3.2 on a,

$$\nabla V = -S\nabla T \quad (1.15)$$

De ces équations de transport, il est également possible de définir la conductivité électrique σ et la conductivité thermique κ . Sachant que $j_e = \sigma E$, depuis l'expression de j_e dans

laquelle $\nabla T = 0$, on obtient $\sigma = q^2 L_{11}$. Pour la conductivité thermique, sachant la loi de Fourier $j_Q = -\kappa \nabla T$ et que la densité de courant de particule $j_n = 0$ implique que $j_e = 0$ également, il en résulte que $E = \frac{L_{12}}{qL_{11}} \nabla T$ et en réinjectant dans l'expression de la densité de courant de chaleur j_Q on obtient que $\kappa = T(L_{22} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}})$. Les équations de transport peuvent se réécrire,

$$\vec{j}_e = \sigma \vec{E} - \alpha \vec{\nabla} T \quad (1.16)$$

$$\vec{j}_Q = \alpha T \vec{E} - \kappa \vec{\nabla} T \quad (1.17)$$

Afin d'avoir une vision plus intuitive de la notion d'entropie, il est intéressant de réexprimer sa densité de courant en fonction des grandeurs définies aux paragraphes précédents.

$$j_{\tilde{s}} = S j_e - \kappa \frac{\nabla T}{T} \quad (1.18)$$

Cette relation exprime les composantes électroniques et thermiques à l'entropie. Le terme thermique est dû à la loi de Fourier. Le terme électronique n'est autre que la contribution thermoélectrique à l'entropie caractérisée par S d'où la définition du coefficient Seebeck comme étant une mesure directe de l'entropie par porteur de charge.

Remarque : Dans l'équation 1.10, l'expression de la seconde loi de la thermodynamique utilisée $Td\tilde{S} = dQ$ est cohérente pour un système fermé à processus réversible, donc irréel, mais ici suffisante pour illustrer la justification de l'équation $\nabla V = -S\nabla T$. En réalité, les transferts de chaleur sont des processus irréversibles et donc $Td\tilde{S} > dQ$.

Le coefficient Seebeck est dépendant du système étudié. Il est décrit en détail dans les sections 1.2 et 1.3.

1.2 Comportements classiques du coefficient Seebeck.

1.2.1 Les métaux.

Modèle à une bande.

La description du transport dans les métaux est basée sur l'approximation du gaz d'électrons libres dans le modèle de Sommerfeld. Celui-ci repose sur la distribution de Fermi-Dirac exprimant la probabilité d'avoir n particules dans l'état d'énergie ε à la température T comme,

$$n = \frac{g}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (1.19)$$

où g est le nombre d'états possédant cette énergie (dégénérescence), μ est le potentiel chimique, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ est la constante de Boltzmann, le coefficient Seebeck est alors proportionnel à la température. Si l'on considère les contributions des diffusions sur le coefficient Seebeck, on obtient la formule de Mott [Cutler et Mott, 1969]

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left. \frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon = \varepsilon_F} \quad (1.20)$$

avec la conductivité définie comme [Ashcroft et Mermin, 1976],

$$\sigma(\varepsilon) = e^2 \tau(\varepsilon) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) v(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) \quad (1.21)$$

avec \mathbf{k} le vecteur d'onde de électrons, et le temps de diffusion $\tau(\varepsilon) = \tau_0 \varepsilon^r$ dans la limite $T \rightarrow 0K$ [Behnia et al., 2004]. En injectant l'équation 1.21 dans l'équation 1.20 toujours dans l'approximation du gaz d'électron libre, la formule de Mott devient,

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e \varepsilon_F} \left(\frac{3}{2} + r \right) \quad (1.22)$$

Sachant qu'ici l'énergie de Fermi ε_F est liée à la concentration d'électrons n et à la densité d'état à l'énergie de Fermi $N(\varepsilon_F)$ par $N(\varepsilon_F) = \frac{3n}{2\varepsilon_F}$, la précédente équation se réécrit comme,

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \frac{N(\varepsilon_F)}{n} \left(\frac{2r}{3} + 1 \right) \quad (1.23)$$

Cette vision du phénomène n'est pas adaptée à la description quantitative de S dans un métal où il existe différents types de diffusion, par exemple des impuretés, interagissant avec plusieurs types de porteurs de charge. Ici, en présence de différents types de mécanismes de diffusion, le coefficient Seebeck suit la règle de Nordheim-Gorter [Huebener, 1972] qui exprime S comme la somme pondérée par la résistivité ρ des différentes contributions de diffusion i ,

$$S = \frac{\sum_i \rho_i S_i}{\sum_i \rho_i} \quad (1.24)$$

Dans le cas de bande parabolique, en tenant compte des intégrales de transport et dans l'approximation de mécanisme de diffusion indépendant de l'énergie, le coefficient Seebeck se réexprime comme [Snyder et Toberer, 2008, Ohta et al., 2012],

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1.25)$$

Cette approximation a fait ses preuves et est applicable pour les métaux, les semi-métaux et les semiconducteurs dégénérés [Pichanusakorn et Bandaru, 2009] qui, bien évidemment, respectent les hypothèses, par exemple dans les misfits TiS_2 [Wan et al., 2010, Beaumale et al., 2014] ou dans la pseudo-hollandite $\text{Tl}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$ [Takahashi et al., 2013].

Modèle à plusieurs bandes.

Dans un système multibande, le coefficient Seebeck total est la somme des Seebeck de chaque bande i pondéré par leur conductivité respective,

$$S = \frac{\sum_i \sigma_i S_i}{\sum_i \sigma_i} \quad (1.26)$$

où chaque contribution S_i est considérée en un modèle à une bande [Blatt et al., 1976, Behnia, 2015]

1.2.2 Les semiconducteurs.

Les semiconducteurs dégénérés nécessitent d'être décrits par la statistique de Fermi-Dirac. Le coefficient Seebeck des semiconducteurs dégénérés est similaire à celui des métaux, $S \propto T$ et peut être décrit comme tel, contrairement à celui des semiconducteurs qui se comporte à l'inverse, c'est-à-dire $S \propto \frac{1}{T}$. Le coefficient Seebeck se définit selon la nature des porteurs en présence.

Un type de porteurs.

Dans le cas de porteurs thermiquement activés, leur énergie est celle de la bande interdite E_g . La chaleur que porte l'électron est la différence entre son énergie E_g et le potentiel électrochimique μ qui dans ce cas est situé au milieu de la bande interdite et équivalant à l'énergie de Fermi ϵ_F d'où le facteur $E_g/2$ dans [Chaikin, 1990],

$$S = \frac{k_B}{e} \frac{E_g}{2k_B T} \quad (1.27)$$

Deux types de porteurs.

En présence de trous h et d'électrons e en quantité égale, c'est-à-dire dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque, le transport se définit par la moyenne pondérée des résistivités et mène à [Chaikin, 1990],

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{b-1}{b+1} \frac{E_g}{k_B T} + \frac{3}{4} \ln \left(\frac{m_e}{m_h} \right) \right] \quad (1.28)$$

avec $b = \frac{\mu_e}{\mu_h}$ où $\mu_{e,h}$ et $m_{e,h}$ sont respectivement les mobilités et les masses effectives des porteurs.

1.2.3 Phonon-drag

Le phonon-drag est le phénomène d'interaction des porteurs de charge avec les excitations collectives élémentaires des vibrations du réseau atomique, les phonons. Dans un solide cristallin soumis à un gradient de température, la chaleur est transportée du point chaud au point froid par les porteurs de charge et par les phonons, induisant un gradient de concentration de quasi-particules. Cela signifie que la probabilité que les porteurs de charge se déplaçant dans le sens du gradient thermique soient diffusés n'est pas la même que pour ceux se déplaçant dans le sens opposé. Le système doit alors générer un champ électrique pour contrebalancer cet effet. C'est ce champ électrique qui est la contribution phononique S_g au coefficient Seebeck total mesuré S . Dans l'approximation de Debye, pour un métal pur à basse température et en supposant que les phonons peuvent seulement être diffusés par les électrons, et ce, uniquement par les processus normaux N, S s'exprime comme la somme d'un terme de diffusion S_d et du terme de phonon-drag S_g [Blatt et al., 1976]

$$S = aT + \frac{C_L}{3ne} = aT + bT^3 \quad (1.29)$$

quand $T \ll \Theta_D$.

Toujours dans l'approximation de Debye, de l'électron libre et diffusion normale, le coefficient Seebeck S_g s'exprime [Sondheimer, 1956],

$$S_g^N = 3 \frac{k_B}{e} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} \frac{\Lambda_e^{-1}}{\Lambda_e^{-1} + \Lambda_r^{-1}} dx \quad (1.30)$$

où $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, ω étant la fréquence et $\Lambda_{e,r}$ étant le libre parcours moyen des phonons diffusés respectivement par les électrons ou les impuretés. Le rapport de ces libres parcours moyens traduit la probabilité qu'un phonon soit diffusé par un électron plutôt que par une impureté, la diffusion phonon-phonon étant négligée à basse température. Ce ratio

peut être réécrit et S_g^N devient [Blatt et al., 1976],

$$S_g^N = 3 \frac{k_B}{e} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} \frac{1}{[1 + (xT/\phi)^3]} dx \quad (1.31)$$

où ϕ définit une "température de diffusion" dont la valeur est inversement proportionnelle à la concentration d'impuretés. Cette équation montre que $S_g \propto T^3$ quand $T \ll \phi$ et $S_g \propto T$ quand $T \gtrsim \phi$.

Ces deux dernières équations ont été développées pour décrire le comportement du coefficient Seebeck à basse température de métaux alcalins, mais elles sont également valables dans certains oxydes de métal de transition comme PdCoO₂ [Daou et al., 2015].

1.3 Comportements non conventionnels du coefficient Seebeck.

1.3.1 Les systèmes corrélés.

Dans les solides, l'hypothèse de conduction de bande néglige l'interaction de Coulomb entre les porteurs. Cette interaction influence la conduction des électrons tout comme la conduction influence l'interaction. Cette section présente l'influence de ces corrélations électroniques sur le coefficient Seebeck.

Il existe 3 ratios de grandeurs physiques caractérisant ces corrélations.

- Le ratio de Kadowaki-Woods [Kadowaki et Woods, 1986], $R_{KW} = \frac{A}{\gamma^2}$ où A est le pré facteur du terme T^2 de la résistivité ($\rho = \rho_0 + AT^2$) et $\gamma = C_{el}/T$ est le terme électronique de la chaleur spécifique.
- Le ratio sans dimension de Wilson [Wilson, 1975], $R_W = \frac{\pi^2 k_B^2 \chi_0}{3\mu_B^2 \gamma}$ où μ_B et χ_0 sont respectivement le magnéton de Bohr et la susceptibilité de spin de Pauli. Ces ratios ont tout d'abord été décrits pour les systèmes de fermions lourds puis étendus à certains oxydes métalliques, comme Sr₂RuO₄ [Maeno et al., 1997] et Na_xCoO₂ [Li et al., 2004], suite à l'observation de ratios élevés dus à une forte diffusion électron-électron dans ces systèmes.
- Le troisième ratio est le ratio sans dimension q [Behnia et al., 2004], qui provient du rapport de l'expression 1.23 de S et de la chaleur spécifique électronique C_{el}

$$\gamma = \frac{C_{el}}{T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T N(\varepsilon_F) \quad (1.32)$$

Pour un gaz d'électron libre $r = 0$ et q est défini comme,

$$q = \frac{S}{T} \frac{N_{ave}}{\gamma} \quad (1.33)$$

où $N_{av}e = 9.6 \times 10^5 \text{ C.mol}^{-1}$ est le nombre de Faraday. Dans ce cas, $q = \pm 1$ et dans le cas d'un libre parcours moyen indépendant de l'énergie, $r = -1/2$, $q = \pm 2/3$, le signe étant dépendant de la nature des porteurs. Ces valeurs de q sont définies dans l'hypothèse d'un porteur par formule unitaire. Si la densité de porteur est plus élevée, le ratio q sera plus petit et vice versa.

Formule de Heikes généralisée.

La formule de Heikes [Heikes et Ure, 1961] exprime le coefficient Seebeck dans l'hypothèse d'un semiconducteur à bande étroite non magnétique, de conduction électronique par sauts de porteurs de charge et dans la limite $T \rightarrow \infty$. L'expression de S est alors,

$$S = \frac{1}{e} \frac{\delta \tilde{S}}{\delta n} \quad (1.34)$$

où n est le nombre d'électrons et l'entropie \tilde{S} est décrite par la formule de Boltzmann comme $\tilde{S} = k_B \ln(\Omega) + cst$ où Ω représente le nombre de configurations possibles (dégénérescence). Ici sans interactions, n porteurs de charge peuvent occuper N sites sans se repousser et Ω vaut

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.35)$$

puis en utilisant l'approximation de Stirling [$\ln(x!) \simeq x \ln(x) - x$] et en posant la concentration d'électrons $c = \frac{n}{N}$, on obtient la formule de Heikes pour des particules sans spins,

$$S = \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{c}{1-c} \right) \quad (1.36)$$

Si l'on considère des particules avec spin 1/2 comme dans les oxydes de métaux de transition, le nombre de configurations change [Chaikin et Beni, 1976]. En raison du principe d'exclusion de Pauli, deux électrons de même spin ($\uparrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$) ne peuvent occuper le même site sauf s'ils sont de spin opposé ($\uparrow\downarrow$). Avec $n = n_\uparrow + n_\downarrow$, Ω devient,

$$\Omega = \sum_{n_\uparrow=0}^N \frac{N!}{n_\uparrow!(N-n_\uparrow)!} \frac{N!}{n_\downarrow!(N-n_\downarrow)!} \quad (1.37)$$

Et la formule de Heikes étendue à des particules de spin 1/2 sans répulsion entre plus proches voisins se réécrit,

$$S = \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{c}{2-c} \right) \quad (1.38)$$

Si l'on prend en compte les répulsions électron-électron de spin opposé sur un même site, la double occupation de site est interdite et il y a n électrons ayant la possibilité d'occuper N sites, chacun pouvant être de spin \uparrow ou de spin \downarrow . Le nombre de configurations devient alors,

$$\Omega = \frac{2^n N!}{n!(N-n)!} \quad (1.39)$$

Et la formule de Heikes avec répulsion sur site se réécrit,

$$S = \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{2c}{1-c} \right) \quad (1.40)$$

Cette équation peut être étendue à un corps de n électrons et p trous, de dégénérescence de spin respective Γ_e et Γ_p ,

$$S = \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{\Gamma_p}{\Gamma_e} \frac{c}{1-c} \right) \quad (1.41)$$

Dans un matériau, les métaux de transitions sont souvent de valence mixte $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ et donc de spin $S_{n+}/S_{(n+1)+}$ alors la formule de Heikes pour des spins sans dégénérescence orbitalaire vaut [Doumerc, 1994],

$$S = \frac{k_B}{e} \ln \left(\Gamma \frac{c}{1-c} \right) \quad (1.42)$$

où $\Gamma = \frac{2S_{n+1}+1}{2S_n+1}$. La contribution de la dégénérescence orbitalaire provient de la présence de m orbitales proches en énergie autorisant un éventuel saut, inter et intra site, sur l'une d'entre elles. Si Γ_n^m et Γ_n^S sont respectivement la dégénérescence orbitalaire et de spin alors la dégénérescence totale devient $\beta_n = \Gamma_n^S \Gamma_n^m$ [Koshibae et al., 2000] et la formule de Heikes généralisée s'exprime,

$$S = \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n} \frac{c}{1-c} \right) \quad (1.43)$$

Remarque : Les dégénérescences sont dépendantes de l'environnement cationique (site octaédrique, tétraédrique, etc.), de la configuration adoptée (bas spin, haut spin voire spin intermédiaire) et des déformations du site (exemple l'effet Jahn-Teller), qui induisent des levées de dégénérescence. Ces dépendances sont relativement bien illustrée figure 1.3.

Au-delà de la formule de Heikes valable dans la limite $T \rightarrow \infty$, il est très difficile de calculer S dans toute la gamme de température. La formule de Heikes ne considère que le terme d'entropie. Des études théoriques du Pr Sriram Shastry & coll. (Université de

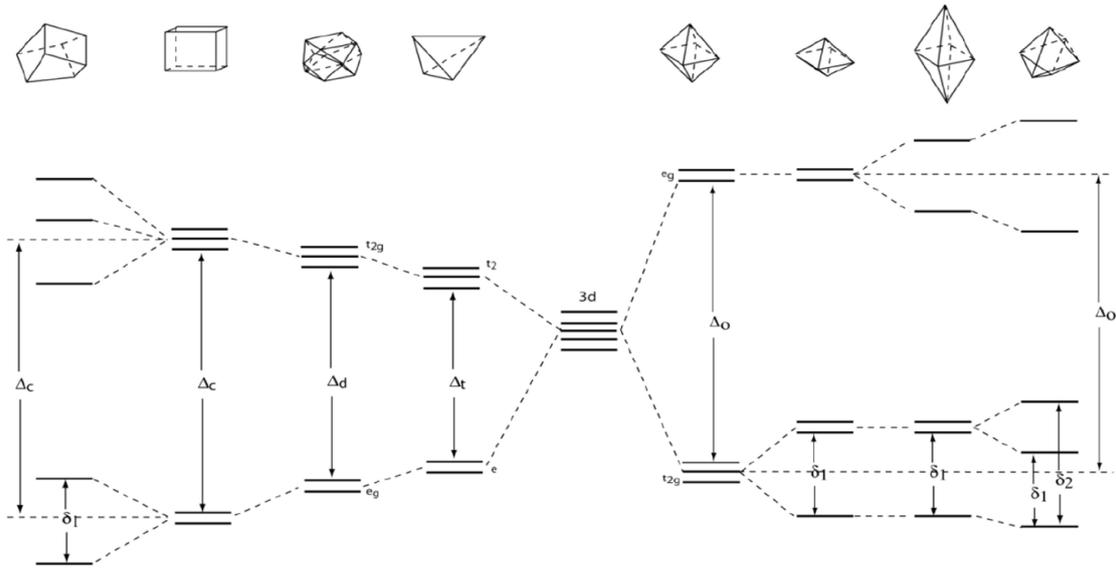


FIGURE 1.3 – Séparation des niveaux d'énergie selon plusieurs coordinations et distorsions. De gauche à droite : cubique distordue, cubique, dodécaèdre, tétraèdre, octaèdre, distorsion trigonale de l'octaèdre, distorsion tétragonale de l'octaèdre et octaèdre fortement distordu, avec les différences en énergie interbandes notées Δ et intrabandes δ . Adapté de [Burns, 1993].

Californie) sur les matériaux fortement corrélés ont montré qu'un calcul plus rigoureux du coefficient Seebeck conduit à la formule de Kelvin $S \sim \frac{d \ln(\mu)}{dT}$ au lieu $S \sim \frac{\mu}{T}$ [Peterson et Shastry, 2010]. De nombreux développements théoriques ont été réalisés ces dernières années pour calculer la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique dans ces matériaux fortement corrélés, notamment par la "Théorie dynamique de champ moyen" [Zlatić et Monnier, 2005, Zlatić et al., 2014, Mravlje et Georges, 2016], en tenant compte des termes d'entropie et de transport [Peterson et Shastry, 2010].

1.3.2 Le couplage spin-orbite.

Dans les oxydes de métaux de transition, les propriétés électroniques d'un matériau dépendent des interactions de Coulomb U , du champ cristallin Δ , du couplage de Hund J , du remplissage des niveaux d'énergies, du couplage spin-orbite (CSO) et des interactions entre ces paramètres selon l'échelle d'énergie de chacun d'entre eux. Dans les oxydes de métaux de transition $3d$, les interactions de Coulomb sont fortes et le CSO est faible, en raison de la faible étendue spatiale des orbitales $3d$. En passant aux métaux de transitions $4d$ et $5d$, l'étendue spatiale des orbitales augmente, diminuant l'interaction de Coulomb U et augmentant le CSO. L'échelle d'énergie de celui-ci peut être du même ordre de grandeur que celles des autres paramètres, pouvant jouer un rôle essentiel sur la nature des propriétés électroniques.

Le couplage spin-orbite décrit l'interaction du spin S avec le mouvement de l'électron, plus précisément avec le moment angulaire orbitalaire L . Dans le cas de particule indépendante et d'une symétrie cubique [Martins et al., 2017], le CSO est décrit par l'hamiltonien d'interaction $H_{SO} = \zeta_{SO}(nl)\mathbf{l}\cdot\mathbf{s}$ où ζ_{SO} est une constante tabulée dépendante de l'orbitale de valence considérée, $3d$, $4d$ ou $5d$ comme montré table 1.1. Comme on le lit dans

$\zeta_{SO}(3d)$			$\zeta_{SO}(4d)$			$\zeta_{SO}(5d)$		
Atome	Z	(eV)	Atome	Z	(eV)	Atome	Z	(eV)
Fe	26	0.050	Ru	44	0.161	Os	76	0.31
Co	27	0.061	Rh	45	0.191	Ir	77	0.40
Cu	28	0.103	Ag	47	0.227	Au	79	0.42

TABLE 1.1 – Valeurs de la constante du couplage spin-orbite de la couche de valence d de plusieurs métaux de transition, extrait de [Martins et al., 2017].

ce tableau, la constante de CSO augmente avec le numéro atomique Z ce qui explique pourquoi le CSO est davantage observé dans les oxydes de métaux de transition $5d$ et $4d$.

L'effet du CSO induit également une séparation des niveaux des d'énergies. Dans le cas d'un site octaédrique en symétrie cubique ($\Delta = 10D_q$), le couplage spin-orbite a pour effet de séparer les orbitales t_{2g} en augmentant l'énergie d'un niveau de $+\zeta_{SO}$ et en baissant l'énergie des deux autres niveaux de $-0.5\zeta_{SO}$.

Ce fait montre que le CSO peut influencer le coefficient Seebeck au moins à haute température, car, comme exprimé par la formule de Heikes, celui-ci est dépendant des dégénérescences orbitales et/ou de spins. Comme suggéré par [Martins et al., 2017], lors du remplissage des niveaux d'énergies, il faut également considérer avec attention le CSO en plus du champ cristallin et des interactions de Coulomb, afin de déterminer les dégénérescences effectives.

1.4 Généralités sur les oxydes.

Dans les oxydes, et particulièrement dans les matériaux de type p, les comportements de transport ne peuvent être décrits par le modèle de Boltzmann. Historiquement, le coefficient Seebeck était utilisé dans les oxydes pour caractériser l'effet du dopage, en particulier dans les supraconducteurs [Obertelli et al., 1992]. Les oxydes pouvant être également corrélés, le pouvoir thermoélectrique a été utilisé pour caractériser ces corrélations, et a été étudié à la suite de prédictions théoriques prédisant des ZT élevés dans ces matériaux.

Les meilleurs matériaux thermoélectriques de type p sont tous liés à la structure de type CdI_2 , comme Na_xCoO_2 et les misfits, constitués de couches d'octaèdres CoO_6 , les Co formant un réseau triangulaire et celui-ci étant en bas spin et en valence mixte Co^{3+} et Co^{4+} . Les type p les plus performants ont généralement une résistivité métallique $\rho \sim \text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ et un coefficient Seebeck $S \sim 100\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ et ont un facteur de mérite globalement dans la gamme $ZT \sim 0.4$.

Contrairement aux types p , les meilleurs matériaux de type n ne sont pas liés à un seul type de structure, par exemple la pérovskite $\text{SrMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ (octaèdres liés par leurs sommets) ou la wurtzite ZnO (tétraèdres liés par leurs sommets). Les type n les plus performants sont des semiconducteurs dégénérés avec un facteur de mérite relativement proche de celui des matériaux de type p .

Plusieurs modèles ont été développés pour exprimer leur pouvoir thermoélectrique (cf. section 1.2 et 1.3). À haute température et pour des porteurs localisés, la formule de Heikes permet de calculer la valeur limite du Seebeck, le terme d'entropie dominant celui du transport. Dans les oxydes de métaux de transition, les métaux sont souvent en valence mixte, induisant une source d'entropie supplémentaire comme souligné par Doumerc [1994]. Cette formule fut ensuite généralisée par Koshibae & coll. [2000] en considérant cette entropie de spin, mais également l'entropie orbitalaire qui dépend du remplissage des orbitales. Un bon exemple représentatif de l'impact de la dégénérescence orbitalaire et de spin est le matériau de type p de structure pérovskite $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ [Pal et al., 2006, Hébert et Maignan, 2010]. Comme montrée figure 1.4, la valeur limite du Seebeck à haute température en fonction de la concentration de Ca peut être parfaitement décrite en tenant compte de ces dégénérescences pour un mélange de $\text{Cr}^{3+} 3d^2$ et $\text{Cr}^{4+} 3d^3$.

Un problème associé à l'utilisation de cette formule est qu'elle décrit également le pouvoir thermoélectrique à haute température dans des systèmes métalliques, comme Na_xCoO_2 ou $(\text{Sr},\text{Ca})\text{RuO}_3$, alors qu'elle n'est valide que pour des systèmes de charges localisées. Ce problème a été traité à partir d'un modèle $t - J$ et de l'approximation de Shastry-Kelvin du coefficient Seebeck $S = -\frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_{N,V}$, qui n'est autre que la dérivée de l'approximation de Heikes ($S = \frac{\mu}{eT}$) où μ est le potentiel chimique. L'approximation de Shastry-Kelvin a permis aux auteurs de trouver un bon accord dans l'estimation du coefficient Seebeck dans une grande partie du diagramme de phase (T , t l'énergie de saut, x le dopage). De plus, grâce à une technique dite de "hautes fréquences", ils ont pu déterminer S avec précision en combinant les termes d'entropie et de transport [Peterson et Shastry, 2010].

À très basse température, Behnia & coll. [2004] ont montré que les matériaux corrélés suivent une loi universelle selon laquelle $\frac{dS}{dT} \propto \gamma$. Ce coefficient γ , qui est la partie

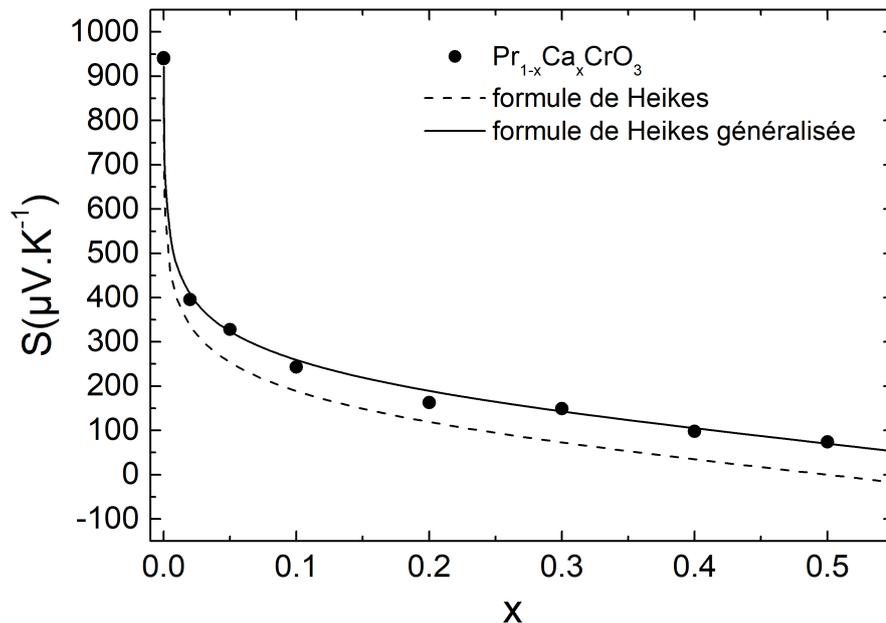


FIGURE 1.4 – Coefficient Seebeck en fonction de la concentration x de Ca de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$. Extrait de [Hébert et Maignan, 2010].

électronique de la chaleur spécifique, est relié à la masse effective des porteurs ($\gamma \propto m^*$) et varie selon la nature du matériau, $\sim 10\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ pour les chalcogénures, $\sim 1000\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ pour les fermions lourds et $\sim 20 - 100\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ pour les oxydes.

Les propriétés électroniques des oxydes de métaux de transition sont fascinantes. Cette section en est l'illustration, comme le montre l'importance de l'entropie de spins et de l'entropie orbitale dans la détermination du coefficient Seebeck haute température. Néanmoins, tout n'est pas compris au sujet du S dans les oxydes de métaux de transition. Par exemple, le pouvoir thermoélectrique des oxydes de ruthénium semble présenter des particularités, comme expliqué dans la section suivante.

1.5 Les oxydes de ruthénium.

1.5.1 Pourquoi le ruthénium ? Pourquoi les oxydes ?

Les oxydes peuvent être constitués d'éléments abondants, sans danger pour l'environnement et peuvent être stables à l'air à haute température. La particularité des oxydes est qu'ils peuvent présenter un coefficient Seebeck élevé tout en conservant un comportement

métallique [Terasaki et al., 1997]. Cette apparente contradiction a fait l'objet de nombreuses études depuis. Les oxydes présentent également des états électroniques corrélés modulables par dopage, substitution et couplage avec le magnétisme intrinsèque, ce qui fait d'eux un vaste terrain de jeu pour les chimistes du solide et les physiciens de la matière condensée. De plus, la coexistence de porteurs de charges localisés et itinérants a été mise en évidence dans certains oxydes. L'influence de cette dualité localisation-itinérance sur le coefficient Seebeck n'est pas claire pour le moment.

Le ruthénium ${}_{44}\text{Ru} : [\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ est un métal de transition situé sous l'élément fer dans le tableau périodique. Dans les oxydes de ruthénium, les orbitales $4d$ de celui-ci et $2p$ de l'oxygène s'hybrident fortement, ce qui implique parfois, la perte du moment magnétique local du métal de transition. Les facteurs déterminant la perte ou non du moment sont encore peu compris [Cava, 2004]. Les électrons de valence $4d$ sont supposés avoir moins tendance à se localiser et par conséquent à affaiblir ce couplage état électronique-structure. Pourtant, comme dans les oxydes de métaux de transition de la couche $3d$ où le couplage est très présent, celui-ci peut être très important dans les oxoruthénates. Ces électrons $4d$ semblent donc être soit itinérants, soit localisés, certains allant jusqu'à les qualifier de schizophrènes [Cava, 2004], d'où l'intérêt de cette étude qui est de surcroît accentuée par la grande diversité des structures [Müller-Buschbaum, 2006] et des propriétés physiques [Cava, 2004] observables dans les ruthénates. Cette famille de matériaux est étudiée avec attention depuis un peu plus de 20 ans suite à la découverte de supraconductivité dans Sr_2RuO_4 [Maeno et al., 1994].

Les fortes corrélations électroniques sont souvent liées à la proximité d'un état isolant de Mott. Il a été démontré depuis peu dans plusieurs systèmes multi orbitales loin d'un état de Mott, comme dans certains oxydes de métal de transition, que les corrélations sont en fait induites par le couplage de Hund [Georges et al., 2013]. Prenons comme modèle un métal de transition en environnement octaédrique dans une symétrie cubique avec $3t_{2g}$ remplies par N électrons et $2e_g$ vides, avec une densité d'état semi-circulaire de demi-largeur D . L'hamiltonien d'interaction s'écrit,

$$H_{int} = (U - 3J) \frac{\hat{N}(\hat{N} - 1)}{2} - 2J\vec{S}^2 - \frac{1}{2}J\vec{L}^2 \quad (1.44)$$

où U est l'interaction intra orbitale, J le couplage de Hund, \hat{N} la charge totale, \vec{S} l'opérateur de spin et \vec{L} l'opérateur de moment angulaire. Le couplage J résulte des règles de Hund qui stipulent que pour la répartition des N électrons dans les orbitales, d'abord le spin S doit être maximisé puis le moment angulaire L et ensuite le couplage de Hund vaut $J = |L - S|$ si les orbitales sont moins que demi remplies ou $J = L + S$ si les orbitales sont plus que demi remplies. Si les orbitales sont demi-remplies alors $L = 0$ donc $J = S$. Dans le cas où $N = 1$, il a été démontré [de' Medici et al., 2011] que le couplage de

Hund diminue les corrélations, induisant un comportement métallique et, au contraire, dans le cas du demi-remplissage les corrélations sont augmentées par J , induisant un état isolant. Dans les autres cas, le couplage de Hund a sur les corrélations une influence à deux visages, dite de Janus (en référence au dieu romain aux deux visages), qui a pour effet d'induire un comportement de mauvais métal.

Pour résumer, un matériau au "remplissage de Janus" loin d'un état de Mott peut présenter des corrélations induites par le couplage de Hund en considérant certains facteurs comme son intensité J/U , l'énergie Δ du champ cristallin ou encore la proximité de phénomène physique comme une singularité de Van Hove (cf. Sr_2RuO_4). Dans un matériau, la symétrie est rarement parfaitement cubique et des distorsions des environnements cationiques sont courantes, mais cette description guide la compréhension des comportements. Le champ cristallin influence le couplage de Hund de façon compétitive. En effet, il favorise le remplissage des orbitales de basses énergies contrairement à J qui tend à égaliser le nombre d'électrons dans chaque orbitale. Dans certains cas, comme LaTiO_3 [Pavarini et al., 2004], le champ cristallin surpasse J , contrairement à d'autres cas, comme BaVS_3 [Lechermann et al., 2005] où le couplage de Hund domine.

Quel est l'impact de couplage de Hund sur le pouvoir thermoélectrique ? En sondant plusieurs oxoruthénates à valence mixte avec le coefficient Seebeck, il a été observé qu'à haute température celui-ci tend vers une même gamme de valeurs, entre $25\mu\text{V.K}^{-1}$ et $35\mu\text{V.K}^{-1}$, et cela malgré des structures, des états électroniques et des états magnétiques différents [Yoshino et al., 1996, Klein et al., 2006, Hébert et al., 2015, Terasaki et al., 2015]. Il a été montré que ces valeurs de coefficient Seebeck correspondent aux valeurs du terme de spin Γ dans la formule de Heikes (équation 1.42) pour des spins dégénérés sans dégénérescence orbitalaire, malgré l'apparente violation de l'hypothèse de départ qui valide cette formule pour des semiconducteurs à bande étroite. Apparente violation, car, à ces hautes températures, le coefficient Seebeck a le même comportement que dans un système localisé, $S(T) \sim \text{constant}$. Par exemple, en admettant une description localisée, non valable physiquement, les pérovskites $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{RuO}_3$ et $\text{SrRu}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ ont respectivement du ruthénium de valence moyenne $\text{Ru}^{3.80+}$ et $\text{Ru}^{4.11+}$. Les termes $\Gamma = \frac{2S_{n+1}+1}{2S_n+1}$ valent donc,

$$\Gamma_{3+/4+} = \frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{2 \times 1 + 1} \quad (1.45) \qquad \Gamma_{4+/5+} = \frac{2 \times 1 + 1}{2 \times \frac{3}{2} + 1} \quad (1.46)$$

Et leur terme de spin de Heikes respectif $S_{spin} = \frac{k_B}{e} \ln(\Gamma)$ vaut,

$$S_{spin}^{3+/4+} = 35\mu\text{V.K}^{-1} \quad (1.47) \qquad S_{spin}^{4+/5+} = 25\mu\text{V.K}^{-1} \quad (1.48)$$

Ces deux valeurs correspondent raisonnablement à celles mesurées expérimentalement Fig.1.5.

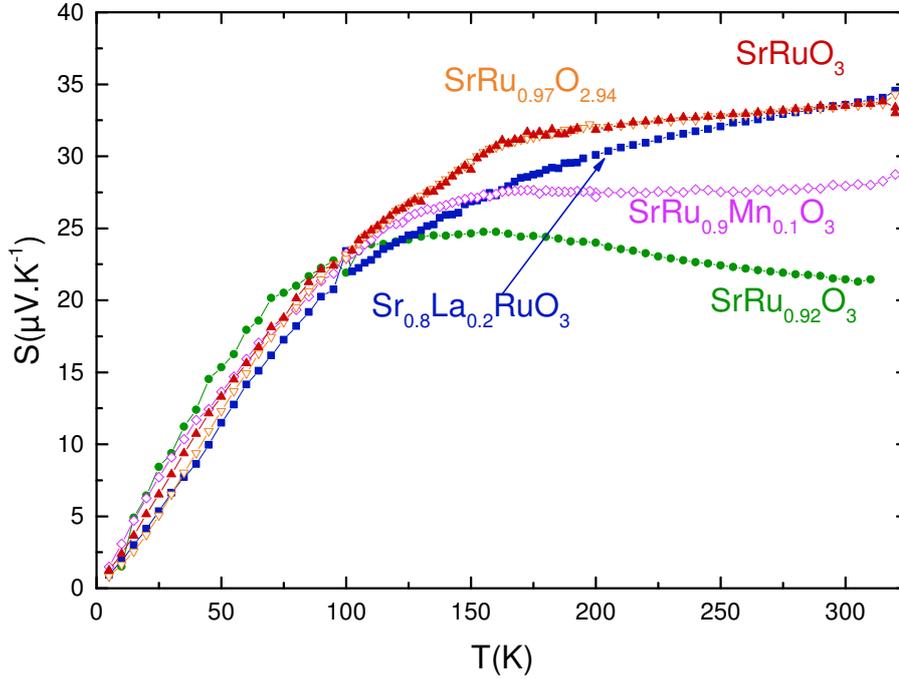


FIGURE 1.5 – Dépendance en température de différentes pérovskites à base de ruthénium. Données extraites de [Klein et al., 2006].

Le problème majeur de cette approche est qu'elle néglige le terme orbitalaire qui divergerait, s'il était pris en compte, en tendant vers la valence entière Ru^{4+} comme dans Sr_2RuO_4 . Dans ce cas, la formule de Heikes devient [Mravlje et Georges, 2016],

$$S = \frac{k_B}{2e} \ln \left(\frac{2S_{n+1} + 1}{2S_{n-1} + 1} \right) \simeq 30 \mu\text{V.K}^{-1} \quad (1.49)$$

où le terme orbitalaire n'apparaît plus. Cette valeur de $30 \mu\text{V.K}^{-1}$ correspond raisonnablement à celle mesurée à température ambiante. Jernej Mravlje et Antoine Georges [2016] ont également démontré que l'entropie des degrés de liberté de spin était gelée jusqu'à $\sim 250\text{K}$ alors que celle des degrés de liberté orbitales est gelée jusqu'à $\sim 1250\text{K}$, caractéristique d'un métal de Hund. À haute température, c'est-à-dire en considérant l'entropie orbitalaire, le Seebeck devrait atteindre $-17.5 \mu\text{V.K}^{-1}$. Mais dans ce cas, qu'en est-il du couplage spin-orbite en présence de corrélations électroniques ? Le CSO favorise le mélange des orbitales, or, dans Sr_2RuO_4 , l'augmentation de masse des électrons est plus importante dans l'orbitale d_{xy} que dans les orbitales d_{xz} et d_{yz} , ce qui est également caractéristique d'un métal de Hund [Kim et al., 2018]. Preuve que le couplage spin-orbite ne domine pas la physique de ce matériau. Ceci valide le calcul théorique du coefficient

Seebeck qui néglige le couplage spin-orbite [Mravlje et Georges, 2016]. Cela étant, le CSO joue tout de même un rôle, car il est plus faible $\sim 0.1eV$, mais pas négligeable devant le couplage de Hund $\sim 0.4eV$.

Les propriétés électroniques de ces oxydes de ruthénium résultent de l'interaction entre le champ cristallin Δ et le couplage de Hund J , ce dernier pouvant induire des corrélations U . La valeur du coefficient Seebeck haute température semble être uniquement liée à l'entropie de spin et le SOC n'a pas d'effet prépondérant sur celui-ci.

1.5.2 Revue sélective des oxoruthénates.

Maintenant que nous avons passé en revue les comportements du coefficient Seebeck, le magnétisme dans les oxydes et que nous avons présenté la raison pour laquelle nous avons étudié les oxydes de ruthénium, regardons la littérature des oxoruthénates les plus connus. Cette section présente différentes structures et caractéristiques physiques d'oxydes de ruthénium dont les paramètres structuraux sont disponibles dans les tables 1.2 et 1.3. Ils sont tous composés d'octaèdres liés par leurs sommets sauf la hollandite qui présente a priori des aspects de basse dimensionnalité par les connexions par arêtes de ses octaèdres selon une direction. Bien que ça ne soit pas le but de cette thèse, il est intéressant de noter que ces systèmes de basse dimensionnalité sont d'un intérêt tout particulier, car la compréhension des interactions électron-électron dans les métaux 1D pourrait remettre en cause la théorie du liquide de Fermi [Cava, 2004].

Sr₂RuO₄, de valence nominale Ru⁴⁺, est formée d'octaèdres RuO₆ liés par leurs sommets (Fig.1.6). Son comportement électronique est quasi bidimensionnel puisque le couplage se fait dans le plan par les liaisons Ru–O–Ru, ce qui est impossible hors du plan à cause du recouvrement orbitalaire des atomes d'oxygène O–O–O [Cava, 2004] avec des distances Ru–Ru=3.871Å et des angles Ru–O–Ru de 90° ou 180° [Müller-Buschbaum et Wilkens, 1990]. C'est un métal de Hund paramagnétique avec un comportement de liquide de Fermi à basse température et supraconducteur à $T_C = 1.5K$. Il possède également des fluctuations incommensurables de spin antiferromagnétique [Sidis et al., 2000] et la masse des porteurs est augmentée d'environ $\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{LDA}} \approx 4$ [Georges et al., 2013] et $\gamma_{exp} = 40.9mJ.mol.Ru^{-1}K^{-2}$ [Nishizaki et al., 1997]. Sr₂RuO₄ est énergétiquement proche des états ferromagnétique, antiferromagnétique et supraconducteur puisqu'il s'ordonne avec un faible dopage en Ti tout comme CaRuO₃ avec 2% Ti [Pucher et al., 2002, Hardy et al., 2006]. Concernant le coefficient Seebeck, celui-ci a été rapporté à $S \sim 29\mu V.K^{-1}$ à 300K [Yoshino et al., 1996] puis à $\sim 4\mu V.K^{-1}$ à 1000K [Keawprak et al., 2008] comme observés figure 1.7. Des mesures sur monocristal sont en cours au laboratoire CRISMAT pour confirmer ce résultat.

Ca₂RuO₄, isostructural à Sr₂RuO₄, a ses octaèdres pivotés et inclinés [Braden et al.,

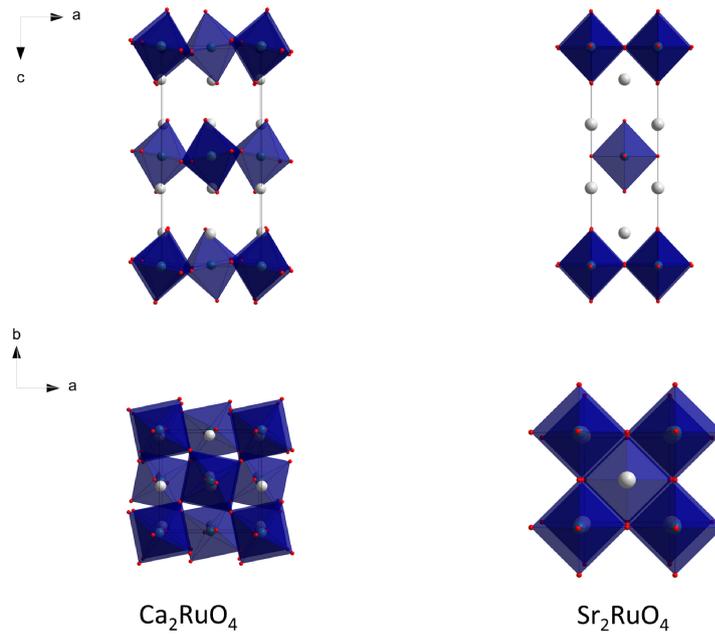


FIGURE 1.6 – Structures cristallines orientées en $[001]$ et $[010]$ des pérovskites Sr_2RuO_4 et Ca_2RuO_4 . Extraites de [Müller-Buschbaum et Wilkens, 1990] et [Braden et al., 1998] respectivement.

1998](Fig.1.6). Cette distorsion, favorisée par la petite taille du calcium, induit un état isolant de Mott vers 365K [Nakatsuji et Maeno, 2000] mais lorsqu’il est substitué par 10% de Sr, la structure relâche la distorsion et le matériau devient métallique [Friedt et al., 2001]. Ca_2RuO_4 subit également une distorsion structurale à son passage dans l’état antiferromagnétique à $T_N = 110\text{K}$. Comparé à son isomorphe au strontium, il possède une très faible capacité calorifique électronique de $\gamma_{exp} = 4\text{mJ.mol.Ru}^{-1}\text{K}^{-2}$ [Cao et al., 1997]. Ca_2RuO_4 est le seul oxoruthénate isolant [Georges et al., 2013]. En tant qu’isolant, ce matériau possède un coefficient Seebeck très élevé de presque $900\mu\text{V.K}^{-1}$ à 175K et diminue rapidement pour atteindre $\sim 425\mu\text{V.K}^{-1}$ à 300K puis $\sim 85\mu\text{V.K}^{-1}$ à 350K (cf. figure 1.7).

SrRuO₃ est un métal ferromagnétique itinérant avec une température de Curie de $T_C = 160\text{K}$, une aimantation de $\mu_s = 1.6\mu_B.\text{Ru}^{-1}$ [Klein et al., 1996] et une résistivité non saturante à haute température. Sa structure, composée d’octaèdres inclinés liés par leurs sommets (Fig.1.8), subit des transitions en température, à 820K d’orthorhombique $Pbnm$ ($d_{\text{Ru-Ru}}=3.934\text{Å}$) à tétragonal $I4/mcm$ puis à 950K ($d_{\text{Ru-Ru}}=3.952\text{Å}$) à cubique $Pm3m$ ($d_{\text{Ru-Ru}}=3.956\text{Å}$) [Kennedy et Hunter, 1998]. Il se comporte en liquide de Fermi à $T < 15\text{K}$ et la masse des porteurs est augmentée d’environ $\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{LDA}} \approx 4$ avec une capacité calorifique électronique expérimentale de $\gamma_{exp} \approx 30\text{mJ.mol.Ru}^{-1}\text{K}^{-2}$ qui augmente jusqu’à $43\text{mJ.mol.Ru}^{-1}\text{K}^{-2}$ par substitution de sodium en site strontium ($x=0.19$) [Tomeš

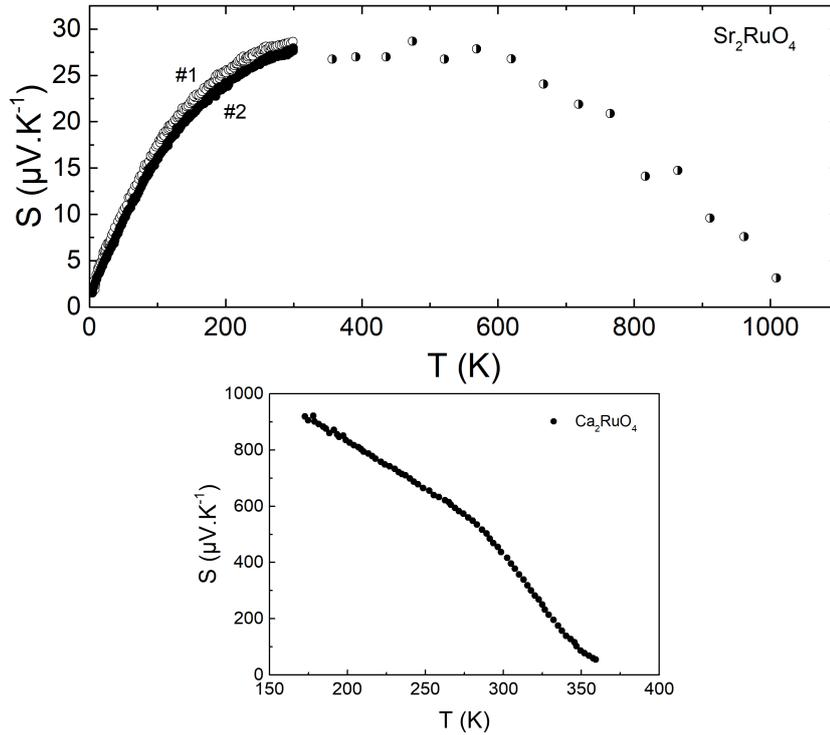


FIGURE 1.7 – Dépendance en température du coefficient Seebeck de Sr_2RuO_4 . Les données basses températures ($T < 300\text{K}$) de 2 échantillons sont extraites de [Yoshino et al., 1996], les données hautes températures ($T > 300\text{K}$) sont extraites de [Keawprak et al., 2009]. Celles de Ca_2RuO_4 sont extraites de [Nishina et al., 2017].

et al., 2010]. Comme présenté à la figure 1.5 de la section précédente, le coefficient Seebeck de SrRuO_3 est linéaire à basse température avec une pente relativement raide puis présente une "cassure" à la T_C et devient linéaire et quasi indépendant de la température atteignant $\sim 32\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$.

CaRuO₃, comme Sr_2RuO_4 et Ca_2RuO_4 , est plus distordu que SrRuO_3 induisant un état métallique paramagnétique proche de l'état ferromagnétique, car un dopage de 2% en Ti le rend ferromagnétique [Cava, 2004]. Un état verre de spins est induit par substitution de Ru par Co jusqu'à 30% [Bréard et al., 2007]. Un comportement de non-liquide de Fermi induit par la proximité d'un point quantique critique a été rapporté dans des monocristaux et sa capacité calorifique électronique vaut $\gamma \approx 71\text{mJ}\cdot\text{mol}\cdot\text{Ru}^{-1}\text{K}^{-2}$ [Cao et al., 2008]. Le coefficient Seebeck de CaRuO_3 est très similaire à celui de SrRuO_3 avec une pente raide à basse température et une gamme de valeurs haute température de 30 à 35 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ atteinte dès 300K

ACu₃Ru₄O₁₂ quadruples pérovskites avec $\text{A}=\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}$ et La , sont paramagnétique [Kobayashi et al., 2004, Hébert et al., 2015]. Leurs résistivités sont métalliques en $\rho_0 + AT^2$ et reste de l'ordre du $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ sur une gamme de 900K faisant d'eux des

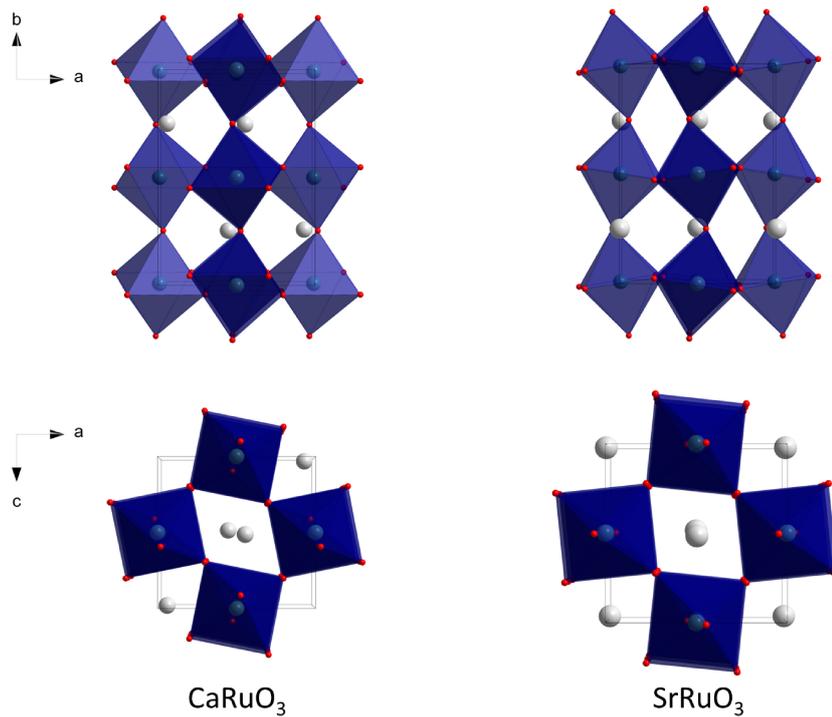


FIGURE 1.8 – Structures cristallines orientées en $[001]$ et $[010]$ des pérovskites SrRuO_3 et CaRuO_3 . Extraites de [Jones et al., 1989] et [Bensch et al., 1990] respectivement.

mauvais métaux. Leurs structures sont très proches de celles des pérovskites ABO_3 sauf qu'ici le site A est composé de ACu_3 et que les atomes de cuivre sont dans des polyèdres quasi plan CuO_4 . De Na^+ à La^{3+} , la valence formelle du ruthénium change de $\text{Ru}^{4.25+}$ à $\text{Ru}^{3.75+}$. L'évolution de la résistivité à 300K est décroissante de 45 à $2.5\text{m}\Omega.\text{cm}$ et le coefficient de Sommerfeld γ est croissant de 75 à $136 \text{ mJ}/\text{f.u.}\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ [Tanaka et al., 2009]. Pour les quatre quadruples pérovskites le ratio de Kadowaki-Woods est de l'ordre de quelques $\mu\Omega.\text{cm}.\text{mol}^2.\text{K}^2.\text{J}^{-2}$ suggérant l'existence de corrélations électroniques. Le coefficient Seebeck de ces matériaux est présenté figure 1.9. Les courbes $S(T)$ présentent un comportement différent à basse température dont la raideur de la pente est liée à la nature de A [Hébert et al., 2015], mais à haute température le comportement semble devenir commun dès 300K et les valeurs atteignent 28.5 à $32.5 \mu\text{V}.\text{K}^{-1}$ à 850K .

BaRuO_3 est une pérovskite hexagonale qui est définie selon le nombre de couches c qui compose sa maille élémentaire, $4c$, $6c$ ou $9c$, les phases les plus rapportées étant la "4 couches" et la "9 couches" (Fig.1.11). La $9c$ est composée de 3 fois 3 octaèdres RuO_6 liés par une face formant des blocs Ru_3O_{12} liés par leurs sommets. La $4c$ est composée de 2 fois 2 octaèdres RuO_6 liés par une face formant des blocs Ru_2O_9 liés par leurs sommets [Hong et Sleight, 1997]. Elles sont paramagnétiques métalliques, mais la $9c$ présente une localisation à basse température alors que la $4c$ se comporte en liquide de Fermi [Rijssenbeek et al.,

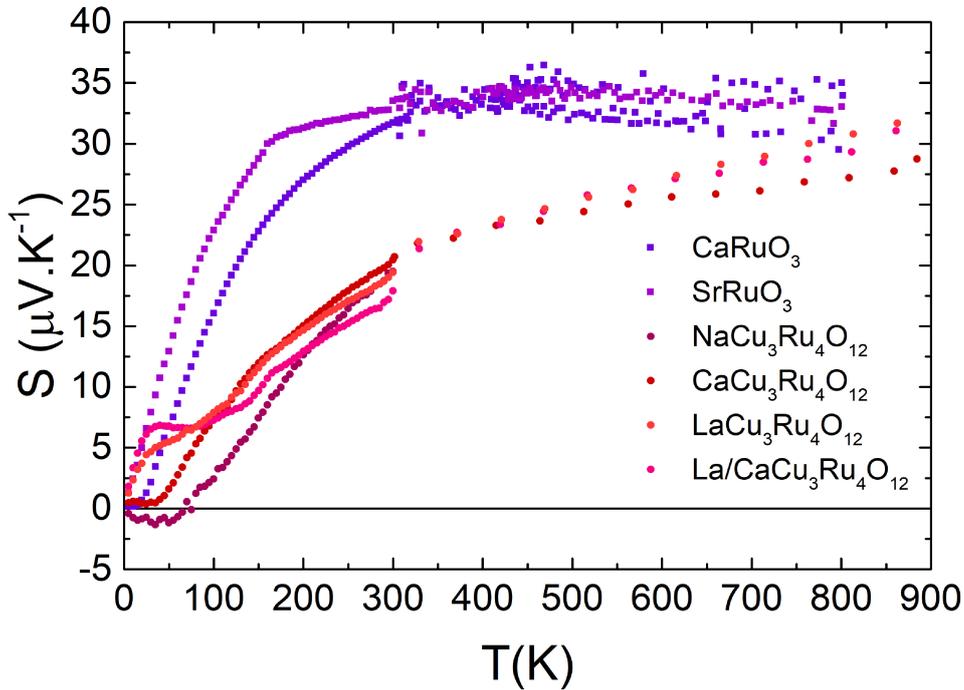


FIGURE 1.9 – Dépendance en température de pérovskites et de quadruples pérovskites extraites respectivement de [Klein et al., 2006] et [Hébert et al., 2015] .

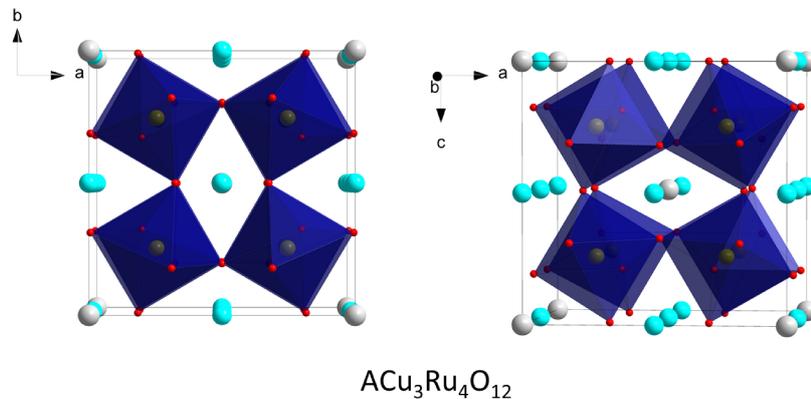


FIGURE 1.10 – Structures cristallines orientées en [001] et en perspective des quadruples pérovskites $ACu_3Ru_4O_{12}$ avec les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de Cu en turquoise, les atomes A en blanc et les Ru en marron dans les octaèdres.

1999]. Les capacités calorifiques électroniques sont estimées à $\gamma \approx 30 mJ.mol.Ru^{-1}K^{-2}$ pour la 9c et à $\gamma \approx 50 mJ.mol.Ru^{-1}K^{-2}$ pour la 4c [Cava, 2004]. Le coefficient Seebeck de la 9c est rapporté dans la gamme de 30 à 35 $\mu V.K^{-1}$ entre 400K et 1000K [Keawprak et al., 2009].

$Sr_3Ru_2O_7$ est composé de bicouches de plans d'octaèdres RuO_6 liés par leurs sommets,

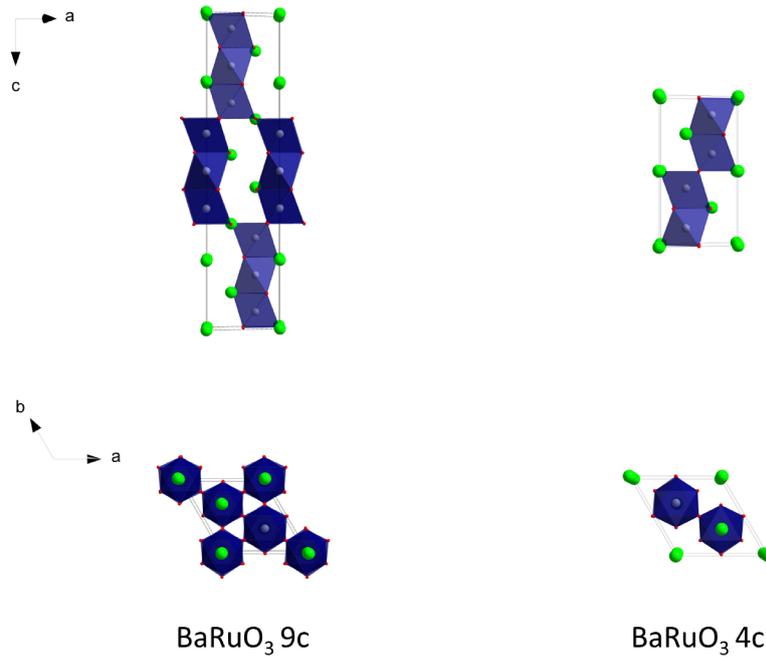


FIGURE 1.11 – Structures cristallines orientées en $[001]$ et $[010]$ des pérovskites BaRuO₃ 4c et 9c. Extraites de [Hong et Sleight, 1997] et [Donohue et al., 1965] respectivement.

espacées par un octaèdre RuO₆ (Fig.1.12). C’est un métal paramagnétique qui possède une transition métamagnétique induisant un ordre ferromagnétique sous un champ $>5\text{T}$ [Perry et al., 2001] et il présente plusieurs points quantiques critiques à très basse température [Grigera, 2001] dont un nouveau rapporté récemment [Sun et al., 2018]. Son comportement électronique est décrit comme dominé par les fluctuations magnétiques [Liu et al., 2001]. Il se comporte en liquide de Fermi à $T < 7\text{K}$ et la masse des porteurs est augmentée d’environ $\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{LDA}} \approx 10$ [Georges et al., 2013]. Aucun calcul ou mesure de coefficient Seebeck n’a été trouvé dans la littérature.

Ca₃Ru₂O₇, isostructural à Sr₃Ru₂O₇ (Fig.1.12), est antiferromagnétique à $T_N = 56\text{K}$ et subit une réorientation de spin vers 7T. Il possède également une transition du premier ordre métal-isolant à $T_{MI}=48\text{K}$ en diminuant la température [Yoshida et al., 2005]. La capacité calorifique électronique varie d’un facteur 20 selon l’étude, $\gamma \approx 44\text{mJ.mol.Ru}^{-1}\text{K}^{-2}$ [McCall et al., 2003] ou $\gamma \approx 1.7\text{mJ.mol.Ru}^{-1}\text{K}^{-2}$ [Yoshida et al., 2005]. Une mesure du coefficient Seebeck sur monocristal montre une transition bien marquée à la T_N et une anisotropie de celui-ci, S atteignant à 280K $75\mu\text{V.K}^{-1}$ et $4\mu\text{V.K}^{-1}$ respectivement quand $\Delta T \parallel$ au plan ab et $\Delta T \parallel$ à l’axe c [Iwata et al., 2007]. Ce résultat est à relativiser par l’absence d’information sur la qualité chimique et cristallographique dans cet article.

Ba_{1.33}Ru₈O₁₆ est une hollandite tétragonale formée de doubles chaînes d’octaèdres RuO₆ liés par leurs arêtes, liées entre elles par les sommets, formant un tunnel de 2×2

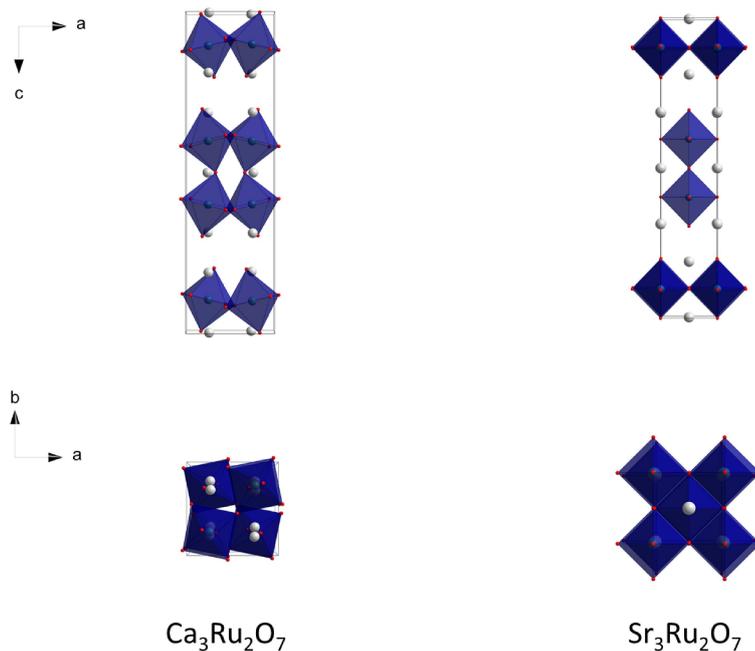


FIGURE 1.12 – Structures cristallines orientées en $[001]$ et $[010]$ des pérovskites $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Extraites de [Huang et al., 1998] et [Yoshida et al., 2005] respectivement.

octaèdres dans lequel se loge le barium (Fig.1.13). Changer la quantité de Ba permet de

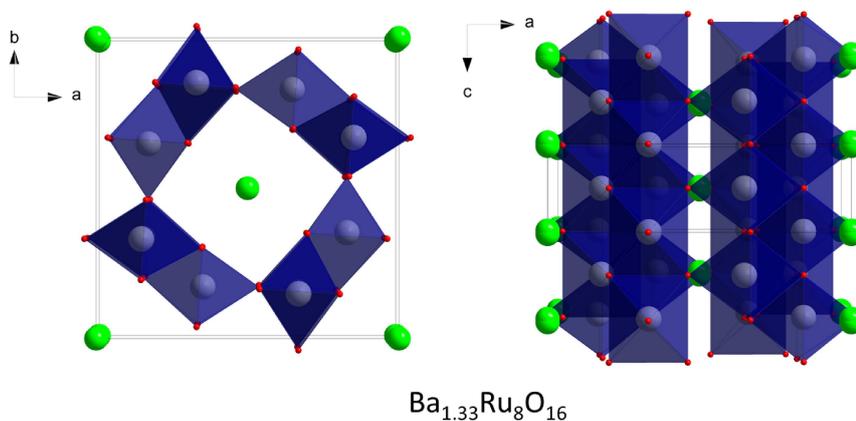


FIGURE 1.13 – Structures cristallines orientées en $[001]$ et $[010]$ de la hollandite $\text{Ba}_{1.33}\text{Ru}_8\text{O}_{16}$. Extraites de [Torardi, 1985].

modifier la valence du ruthénium. Ce composé, tout comme $\text{K}_2\text{Ru}_8\text{O}_{16}$, est métallique avec un comportement quasi-1D. $\text{Ba}_{1.33}\text{Ru}_8\text{O}_{16}$ est métallique le long des chaînes jusqu'à 300K alors que perpendiculairement à ces chaînes, une transition métal à semiconducteur apparaît à 210K . Une transition quantique de phase métallique à faiblement localisée, induite par le champ magnétique, est observée vers 2K [Mao et al., 2003]. Le coefficient

Seebeck de KRu_4O_8 sur monocristal $\Delta T \parallel c$ présente un comportement peu commun avec une dépendance en T^2 à basse température comme présenté figure 1.14. À haute température, $S \parallel$ atteint $\sim 30\mu\text{V.K}^{-1}$ [Kobayashi, 2009].

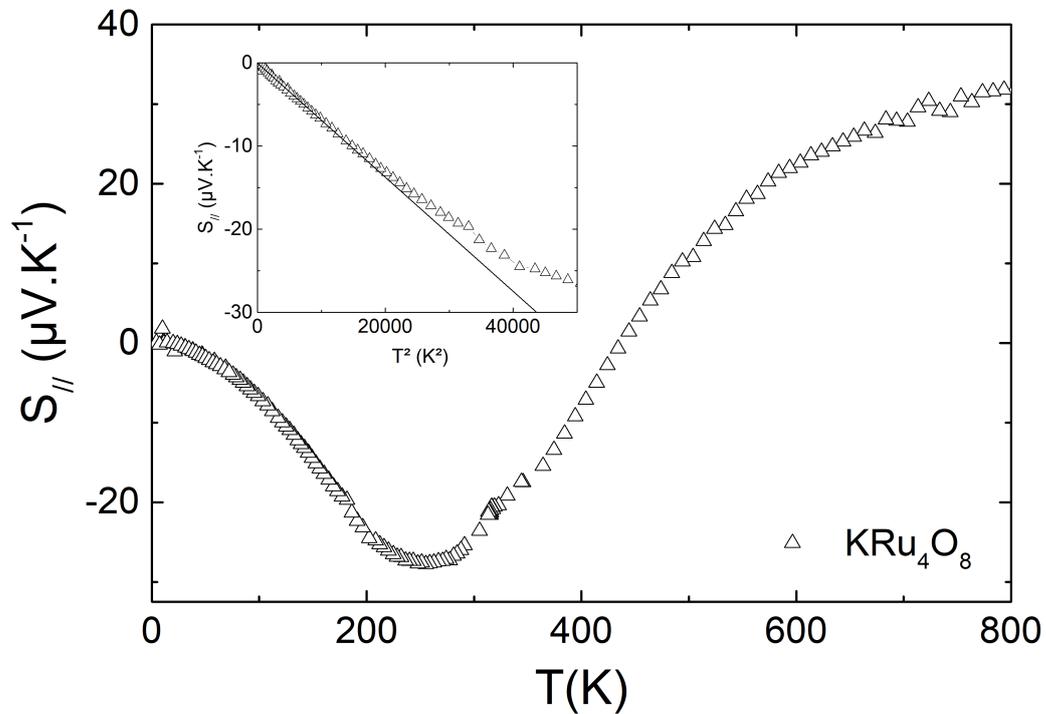


FIGURE 1.14 – Dépendance en température du coefficient Seebeck de KRu_4O_8 avec en encart la dépendance en T^2 . Données transmises par Dr Wataru Kobayashi de l'Université de Tsukuba [Kobayashi, 2009].

Cette courte revue reflète la grande diversité des propriétés physiques des oxydes de ruthénium.

	Sr ₂ RuO ₄	Ca ₂ RuO ₄	SrRuO ₃	CaRuO ₃	NaCu ₃ Ru ₄ O ₁₂	CaCu ₃ Ru ₄ O ₁₂	LaCu ₃ Ru ₄ O ₁₂
Z	2	4	4	4	2	2	2
Groupe d'espace	I4/mmm	Pbca	Pbnm	Pnma	Im $\bar{3}$	Im $\bar{3}$	Im $\bar{3}$
a (Å)	3.871(1)	5.4097(3)	5.5670(1)	5.52238(16)	7.38489(2)	7.41871(2)	7.47800(2)
b (Å)	//	5.4924(4)	5.5304(1)	7.6626(2)	//	//	//
c (Å)	12.702(4)	11.9613(6)	7.8446(2)	5.35991(15)	//	//	//
α (°)	90	90	90	90	90	90	90
β (°)	//	//	//	//	//	//	//
γ (°)	//	//	//	//	//	//	//
V (Å ³)	190.33	355.40	241.52	226.81	402.75	408.21	418.17
Valence Ru ^x	4+	4+	4+	4+	4.25+	4+	3.75+
Ru–O–Ru (°)	180	151.85(14)	162.75(6)	149.978(9)	140.1(4)	139.0(4)	139.5(5)
Ru–O–Ru (°)	//	//	162.791(1)	149.0(1)	//	//	//
Ru–Ru (Å)	3.871(1)	3.8546(2)	3.9235(0)	3.8464(5)	3.69245(1)	3.70936(1)	3.73900(1)
Ru–Ru (Å)	//	//	3.9223(1)	3.8245(10)	//	//	//

TABLE 1.2 – Paramètres structuraux des oxydes de ruthénium et quelques distances et angles sélectionnés. Les incertitudes entre parenthèses concernent les derniers chiffres. Références : de gauche à droite, [Müller-Buschbaum et Wilkens, 1990], [Braden et al., 1998], [Jones et al., 1989], [Kobayashi et al., 1994] et [Ebbinghaus et al., 2002] pour les trois quadruples pérovskites.

	BaRuO ₃	Sr ₃ Ru ₂ O ₇	Ca ₃ Ru ₂ O ₇	Ba _{1.33} Ru ₈ O ₁₆
Z	4	2	4	3
Groupe d'espace	P63/mmc	I4/mmm	Bb21m	P4/n
a (Å)	5.729(1)	3.89010(9)	5.3781(2)	9.838(1)
b (Å)	//	//	5.5227(2)	//
c (Å)	9.500(1)	20.7186(6)	19.5872(8)	9.368(1)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	//	//	//	//
γ (°)	120	//	//	//
V (Å ³)	270.03	313.53	581.77	906.69
Valence Ru ^x	4+	4+	4+	3.67+
Ru–O–Ru (°)	180.0(2)	179.146(81)	150.54(33)	93.0(5)
Ru–O–Ru (°)	78.8(8)	179.991	150.11(33)	125.73(56)
Ru–Ru (Å)	3.9272(49)	3.8901(1)	3.8514(82)	3.0021(44)
Ru–Ru (Å)	2.5510(65)	4.0484(29)	3.8861(55)	3.5504(39)

TABLE 1.3 – Paramètres structuraux des oxydes de ruthénium et quelques distances et angles sélectionnés. Les incertitudes entre parenthèses concernent les derniers chiffres. Références : de gauche à droite [Hong et Sleight, 1997], [Huang et al., 1998], [Yoshida et al., 2005], [Torardi, 1985].

1.6 Conclusion.

Dans ce chapitre, des généralités ont été présentées sur les effets thermoélectriques et leurs applications. Les modèles décrivant le coefficient Seebeck dans des métaux ou des semiconducteurs ont tout d'abord été présentés, avant de décrire l'impact des corrélations électroniques sur le coefficient Seebeck. Nous nous sommes ensuite focalisés sur les oxydes de ruthénium, tant d'un point de vue de cristallographie avec une revue des différentes structures cristallographiques d'oxoruthénates que pour présenter les particularités des propriétés électroniques et magnétiques induites par le ruthénium, et son fort couplage de Hund.

Au laboratoire, les oxoruthénates les plus étudiés ont été les pérovskites SrRuO_3 et CaRuO_3 , et les quadruples pérovskites $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ avec $A=\text{Na}$, Ca , $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}$ et La . Outre la présence de ruthénium dans ces matériaux, leur point commun est leur structure composée d'octaèdres RuO_6 liés par leurs sommets dans les trois directions de l'espace. SrRuO_3 (Ru^{4+}) avec une distance $\text{Ru-Ru} \sim 3.923 \text{ \AA}$ et un angle de 162.8° est ferromagnétique itinérant, la métallicité étant non conventionnelle (pas de saturation à haute température, et un comportement en T^2 à basse température). CaRuO_3 (Ru^{4+}) avec une distance $\text{Ru-Ru} = 3.83 \text{ \AA}$ et un angle de 149.5° est métallique paramagnétique, car les plus fortes rotations des octaèdres empêchent la mise en place du ferromagnétisme. Les quadruples pérovskites $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ avec $A=\text{Na}^+$, Ca^{2+} , $\text{Ca}_{0.5}^{2+}\text{La}_{0.5}^{3+}$ et La^{3+} impliquant une valence formelle de ruthénium de respectivement 4.25, 4, 3.87 et 3.75 avec une distance moyenne $\text{Ru-Ru} = 3.7 \text{ \AA}$ et un angle moyen de 139.5° sont toutes des mauvais métaux présentant un paramagnétisme de type Pauli. Pour tous ces matériaux, le coefficient Seebeck est croissant à basse température, positif, avec des dépendances en température différentes, mais tendent tous de façon remarquable vers une valeur de S à haute T proche de 25 à $35 \mu\text{V.K}^{-1}$. Ces valeurs correspondent à celles déduites de la formule de Heikes en ne tenant compte que des degrés de liberté de spins, c'est-à-dire en considérant que les degrés de liberté orbitaux sont gelés. Dans le cas de Sr_2RuO_4 , les calculs ont confirmé que les degrés de liberté orbitaux ne devraient dominer qu'à beaucoup plus haute température [Mravlje et Georges, 2016].

Dans les autres familles d'oxydes, par exemple des pérovskites $\text{R}_{1-x}^{3+}\text{A}_x^{2+}\text{MO}_{3-\delta}$ avec $M=\text{Co}$, Mn ou Cr , il est très rare d'observer une dispersion aussi faible du coefficient Seebeck en fonction du dopage ou de la structure cristallographique. Les exemples d'oxydes de ruthénium cités précédemment concernent tous des pérovskites avec des octaèdres liés par les sommets, avec des corrélations électroniques relativement importantes, en particulier pour SrRuO_3 . Le but de ce travail est d'étudier d'autres types d'oxydes de ruthénium, possédant des structures cristallographiques très différentes, des propriétés électroniques et magnétiques variées afin de poursuivre l'étude du coefficient Seebeck dans

les oxydes de ruthénium, et mieux comprendre le lien entre ces différents paramètres.

Nous avons conservé la symétrie locale octaédrique du ruthénium, en nous éloignant des connexions sommets-sommets pour des connexions arêtes-arêtes ou faces-faces. Dans les chapitres suivants, les ruthénates étudiés sont le RuO_2 de structure rutile présentant un magnétisme a priori de type Pauli et un transport métallique de type Bloch-Grüneisen dominé par les interactions électron-phonon ; les ruthénates de structure hexaferrites de type R $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$, $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ ferromagnétiques et mauvais métaux et $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ ferromagnétique et légèrement semiconducteur ; et enfin, deux nouvelles phases à structures hollandites, synthétisées dans le cadre de cette thèse, $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ et $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, présentant un transport localisé induit par le Cr avec une susceptibilité de type Curie-Weiss. Les structures des matériaux étudiés sont brièvement présentées ci-après.

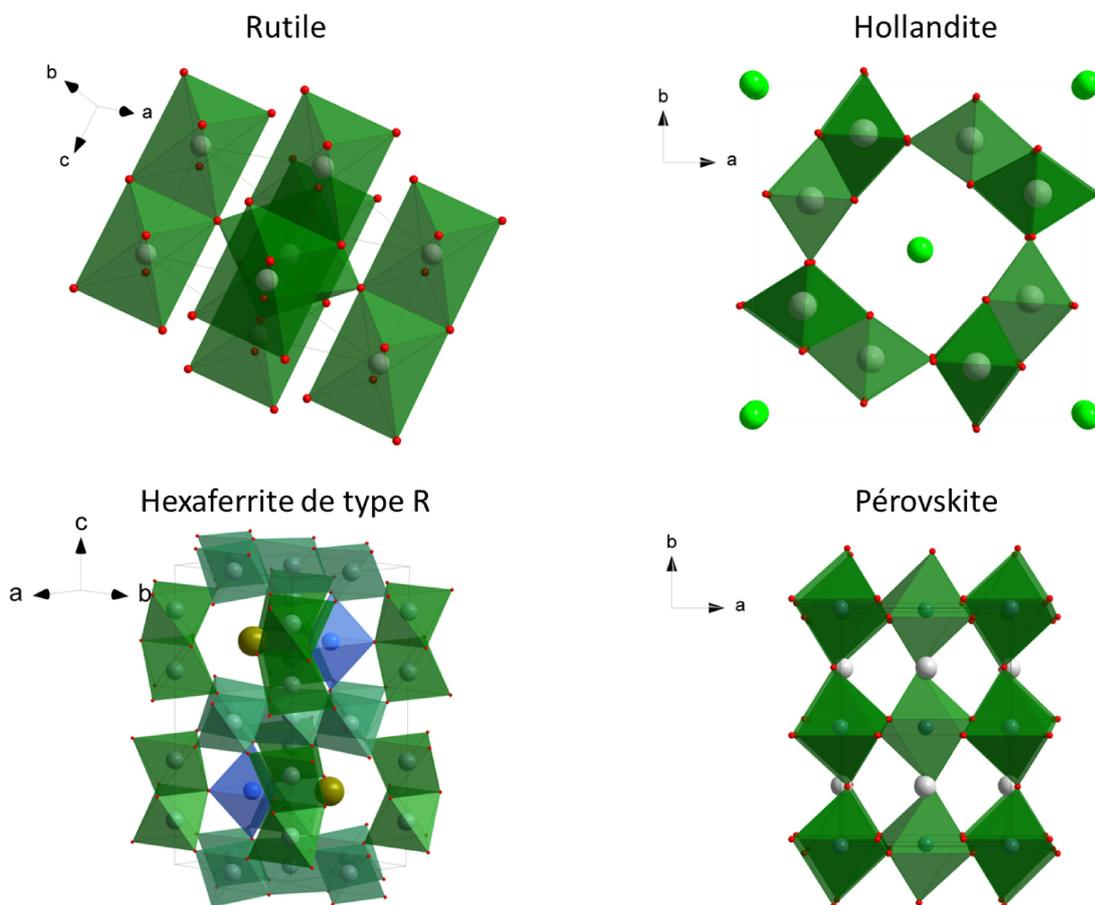


FIGURE 1.15 – Structures cristallines des matériaux étudiés dans les chapitres suivants.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Ce chapitre est une revue générale des techniques et des outils utilisés pour ces travaux de thèse. La première section est dédiée à la synthèse des échantillons, la seconde présente les moyens mis en œuvre pour déterminer les structures cristallines et enfin, les deux dernières sections expliquent les protocoles de caractérisation des propriétés magnétiques et de transport.

2.1 Synthèse de céramique	33
2.2 Détermination des structures cristallines	36
2.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre	36
2.2.2 Microscopie électronique en transmission	37
2.3 Mesures magnétiques	38
2.3.1 SQUID	38
2.3.2 ACMS	40
2.3.3 VSM	40
2.4 Mesures de transport	41
2.4.1 Résistivité	41
2.4.2 Coefficient Seebeck	42
2.4.3 Transport thermique	43
2.4.4 Mesures hautes températures	47

2.1 Synthèse de céramique

Toutes les synthèses réalisées ont été des réactions à l'état solide. Cette technique consiste à broyer les précurseurs en poudre en proportion stœchiométrique dans un mortier en agate pendant 15 minutes. Cette poudre est mise en forme de barreau de dimension

approximative $2 \times 2 \times 10\text{mm}^3$, à l'aide d'une presse uniaxiale d'environ 1t.cm^{-2} . Les barreaux sont ensuite insérés dans un doigt d'alumine qui est lui-même inséré dans un tube en quartz, qui sera scellé à la flamme, sous un vide primaire de l'ordre de 10^{-3}mbar . Le tube scellé est introduit dans un four pendant plusieurs dizaines d'heures et à des températures pouvant atteindre 1350°C , selon les matériaux désirés. À la fin du cycle de chauffage, le tube scellé est délicatement brisé, les barreaux sont précautionneusement extraits du doigt et analysés par diffraction des rayons X sur poudre.

Dans certains cas, lorsque les précurseurs sont sensibles à l'air, c'est-à-dire à l'humidité et aux éléments le composant (oxygène, azote et molécule organique volatile), le processus avant scellage décrit ci-dessus s'effectue dans une boîte à gant où l'atmosphère y est confinée et contrôlée.

Pour chaque synthèse, si l'analyse qualitative des diffractogrammes de rayons X révèle un matériau polyphasé, les barreaux subissent un nouveau cycle de broyage, pressage, scellage, frittage jusqu'à obtention de la seule phase voulue ou échec de celle-ci (environ 4 essais au maximum). Les conditions de synthèse des matériaux présentés sont listées Fig.2.1.

Remarque : Pour chaque matériau synthétisé par voie céramique, des synthèses monocristallines ont également été réalisées. Malheureusement, seul le RuO_2 monocristallin a été synthétisé avec succès. Cette synthèse est décrite au Chapitre 3.

Formulation nominale	Précurseurs	Cycle de température	Atmosphère
RuO_2	$\text{RuO}_2/\text{Rhodoviol}$		air
$\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$	BaO/SrO RuO_2 $\text{CoO}_{1.32}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ $/\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Co}/\text{Cr}/\text{Fe}$		vide primaire
$\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$	BaO RuO_2 MnO		vide primaire
$\text{Ba}_{1.33}\text{Mn}_{2.67}\text{Ru}_{4.33}\text{O}_{16}$	BaO RuO_2 Mn_2O_3		vide primaire
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$	La_2O_3 SrCO_3 $\text{MnO}_2/\text{RuO}_2$ Rh_2O_3	 +décarbonation 1000°C pendant 12h	air
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_3$	La_2O_3 IrO_2 Mn_2O_3 SrO		vide primaire

TABLE 2.1 – Liste des procédures de synthèse. Les précurseurs sous forme de poudre ont été broyés dans un mortier en agate pendant environ 15 minutes puis pressés sous forme de barreau avant de subir le traitement thermique.

2.2 Détermination des structures cristallines

2.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Les structures cristallines moyennes de tous les échantillons polycristallins ont été déterminées par diffraction des rayons X sur poudre. Les données ont été acquises par deux diffractomètres X'PERT Pro PANalytical (Philips) en configuration deux cercles équipés d'un goniomètre θ - θ et de détecteurs rapides (X'Ceerator pour l'un et PIXCEL pour l'autre). Chaque machine a son anticathode, l'une au cuivre (Cu $\lambda_{K\alpha 1} = 1.540598$ Å, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.544426$ Å) et l'autre au cobalt (Co $\lambda_{K\alpha 1} = 1.78901$ Å, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.7929$ Å). Comme mentionné à la section précédente, un suivi de synthèse est effectué par reconnaissance de phase à partir de l'analyse des diffractogrammes à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus s'appuyant sur deux bases de données, la Crystallographic Open Database [Chateigner et al., 2003, Gražulis et al., 2009] et la PDF2. Les données sont ensuite affinées par la méthode Le Bail [Le Bail, 2005] puis Rietveld [Rietveld, 1969] grâce au logiciel FULLPROF [Rodríguez-Carvajal, 1993] et au module WinPlotr [Roissnel et Rodríguez-Carvajal, 2001], en utilisant la fonction Pseudo-Voigt $PV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$ dont les deux termes représentent respectivement les contributions lorentzienne et gaussienne. Ces méthodes permettent de déterminer la structure cristalline de nos matériaux à travers des paramètres pertinents à nos études, entre autres les paramètres de maille, la position des atomes et les occupations atomiques par site avec des incertitudes maximums de l'ordre de 10^{-4} Å, 10^{-3} Å et 10^{-2} atome respectivement. Dans certains cas, une étude de l'évolution de ces paramètres en température a été effectuée par l'ajout d'une chambre Anton Paar TTK450 sur le diffractomètre qui permet une acquisition des données sur la gamme $-180^{\circ}C$ à $450^{\circ}C$ et sous atmosphère contrôlée (vide primaire, argon, azote, air). L'analyse des données de diffraction consiste à comparer un modèle théorique avec le diffractogramme expérimental en affinant les paramètres pour que la différence entre les deux soit minimale. Dans tous les cas, les affinements ont été réalisés sous FULLPROF suivant cette procédure :

- Ajustement du zéro ;
- Ajustement du fond continu après sélection manuelle des points ;
- Affinement des paramètres de maille a , b , c , α , β , γ ;
- Affinement du profil des pics U , V , W avec la fonction Pseudo-Voigt ;
- Ajustement du facteur de forme ;
- Ajustement du facteur d'échelle ;
- Affinement des positions atomiques ;
- Affinement des taux d'occupation ;
- Affinement de l'agitation thermique ;

- Ajustement de l'asymétrie ;
- Ajustement des facteurs d'orientation préférentielle si nécessaire.

La fiabilité de l'affinement est déterminée à travers le facteur de Bragg R_{Bragg} et le facteur χ^2 . Plus leur valeur est faible, meilleure est la qualité de l'affinement. Lorsque ceux-ci sont inférieurs à 10, on estime l'affinement globalement correct. Ces facteurs sont définis via les relations :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{i=0}^N |I_{obs,i} - I_{calc,i}|}{\sum_{i=0}^N |I_{obs,i}|} \quad (2.1)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=0}^N W |F_{obs,i}^2 - F_{calc,i}^2|^2}{N - P + C} \quad (2.2)$$

où $I_{obs,calc,i}$ ($F_{obs,calc,i}$) est l'intensité (facteur de structure) observée ou calculée de la réflexion i et $N - P + C$ définit le nombre de degrés de liberté de l'affinement, N étant le nombre de points du diffractogramme expérimental, P étant le nombre de paramètres affinés et C étant le nombre de contraintes entre les paramètres affinés.

2.2.2 Microscopie électronique en transmission

Les études réalisées sont le fruit d'une collaboration avec un microscopiste du laboratoire, Denis Pelloquin (Directeur de Recherche au CNRS). Ces études permettent l'analyse de la composition chimique et de la structure cristalline, respectivement accessible par spectroscopie d'émission de photon X (EDX) et par diffraction électronique (ED). Les clichés ont été enregistrés sur un microscope 2010 JEOL sous une tension de 200kV autorisant un tilt maximum de 60°. Les images HAADF (*High-Angle Annular Dark Field*) ont été réalisées sur un microscope ARM 200F *cold* FEG JEOL sous une tension de 200kV avec double correction d'aberration et équipé d'un détecteur EDX CENTURIO et d'un spectromètre Dual Eels. L'imagerie haute résolution a été réalisée sur un G2UT30 Tecnai travaillant sous une tension de 300kV avec une constante d'aberration sphérique de 0,7. Ces images résolues atomiquement permettent l'observation de défauts comme des lacunes, des défauts d'empilement, des superstructures, etc. Afin d'interpréter ces images, des simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel JEMS [Stadelmann, 1987]. Ces sondes étant très locales, les relevés ont été répétés pour s'assurer de la pertinence des observations. Il est à noter que les observations microscopiques sont complémentaires à l'analyse des diffractogrammes de rayons X et permettent ainsi d'élaborer un modèle structural fiable.

2.3 Mesures magnétiques

Les comportements magnétiques des matériaux ont été sondés, en fonction de la température et d'un champ magnétique appliqué, par différents systèmes de mesure à savoir un Système de Mesure de Propriétés Magnétiques muni d'une bobine supraconductrice (MPMS-5S[®], SQUID[®], Quantum Design), un Système de Mesure en Courant Alternatif (ACMS, Quantum Design) et un Magnétomètre à Echantillon Vibrant (VSM, Quantum Design); les deux derniers étant des options s'installant sur un Système de Mesure de Propriété Physique (PPMS[®], Quantum Design). Les protocoles de mesures utilisés sont décrits dans les sous-sections suivantes.

2.3.1 SQUID

Ce système permet d'établir des températures entre $1.8K$ et $400K$ jusqu'à un champ magnétique continu appliqué maximal de $5T$ avec des incertitudes respectives de $1.5 \times 10^{-2}K$ et $\sim 1Oe$. La gamme de mesure d'aimantation est de $\sim 10^{-6}emu$ à $\sim 10emu$ avec une incertitude égale à l'écart type dépendant du nombre de mesures par point. Le magnétomètre est composé d'une bobine supraconductrice plongée dans l'hélium liquide, responsable du champ continu et d'une bobine de détection SQUID[®] (Superconducting Quantum Interference Device). L'échantillon est déplacé pas à pas longitudinalement à l'axe des bobines, engendrant une variation du flux magnétique ϕ induisant une force électromotrice e [loi de Faraday : $e = -d\phi/dt$] dans la bobine de détection. Ce signal est ensuite redirigé en flux pour être lu par le MPMS[®]. Le SQUID[®] permet également de travailler en AC ou en DC. Selon la forme du matériau, poudre, barreau ou monocristal, la procédure de préparation diffère. Dans le premier cas, une gélule est utilisée pour contenir la poudre tassée. Dans le deuxième cas, le barreau est enveloppé dans un morceau de papier. Dans le troisième cas, le monocristal est délicatement posé sur une goutte de graisse à vide en prenant particulièrement soin de l'orientation des axes cristallographiques. Dans tous les cas, les préparations sont installées au centre d'une paille en plastique. Tous les échantillons ont été préalablement pesés puis centrés à $100K$ sous le champ rémanent de la bobine lorsque leur aimantation propre est assez élevée, c'est-à-dire de l'ordre de $10^{-5}emu$ puisque le signal du support est de l'ordre de $10^{-6}emu$ à cette température. Dans le cas contraire, un champ est appliqué dans le but d'exalter le signal de leur aimantation.

L'échantillon est refroidi sans champ jusqu'à $2K$ où un champ magnétique H est appliqué. L'aimantation est mesurée en réchauffant l'échantillon (*zero field cooled - zfc*). Une fois à la température maximale désirée, la mesure est stoppée et l'échantillon refroidi sous champ. La mesure reprend à basse température en réchauffant le matériau (*field cooled warming - fcw*). On définit ensuite la susceptibilité magnétique χ (en $emu.mol^{-1}.Oe^{-1}$)

qui est proportionnelle à l'aimantation brute mesurée μ (en *emu*) comme,

$$\chi(T) = \frac{\mu(T)M}{mH} \quad (2.3)$$

Avec la masse m (en *g*), la masse molaire M (en *g.mol*⁻¹) et le champ magnétique H (en *Oe*). Il est également utile de tracer l'inverse de la susceptibilité magnétique $\chi^{-1} = f(T)$ dans le but d'établir si le comportement est de type Curie-Weiss puisque celui-ci est proportionnel à la température,

$$\chi^{-1}(T) = \frac{T - \theta_W}{C} \quad (2.4)$$

où θ_W est la température de Curie-Weiss en *K* et C est la constante de Curie en *K.mol.Oe.emu*⁻¹. L'analyse de la constante de Curie peut être délicate et limitée, en particulier par la présence d'impuretés magnétiques qui, selon l'intensité de son signal, masqueraient ou modifieraient l'aimantation mesurée, ou encore par les nombreuses incertitudes sur les sites cristallographiques comme la mixité cationique, les valences ou les configurations orbitales qui sont un frein dans la détermination théorique des moments effectifs. De la constante de Curie il est possible d'extraire le moment magnétique effectif porté par atome contribuant selon,

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3k_B C}{\mu_0 N} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

avec μ_{eff} en magnéton de Bohr (μ_B) par atome ; N étant le nombre d'atomes magnétiques contribuant à l'aimantation. Le magnéton de Bohr est une constante physique définie par $\mu_B \equiv \frac{\hbar q_e}{2m_e} \approx 927.4 \times 10^{-23} emu$ où \hbar est la constante réduite de Planck, q_e la charge élémentaire de l'électron et m_e sa masse.

Avec ce système l'aimantation est également sondée en fonction du champ magnétique appliqué à une température fixe. La mesure de l'aimantation est effectuée tout en modifiant la valeur du champ pas à pas. Si l'échantillon doit être sondé en champ à différentes températures, dans le cas d'un comportement ferro- ferri- ou antiferromagnétique, une attention particulière est portée à le démagnétiser thermiquement, c'est-à-dire en établissant un palier sans champ à une température supérieure à celle de sa transition, et cela entre chaque mesure. L'aimantation est ensuite calculée selon,

$$M(H) = \frac{M_{mol}(H)}{\mu_B N_A} \quad (2.6)$$

Où $M(H)$ est en μ_B par formule chimique nominale ou formule unitaire (*f.u.*), $M_{mol}(H) = \mu(H)/M$ et N_A est le nombre d'Avogadro.

2.3.2 ACMS

Ce système versatile de mesure en champ alternatif est une option installée sur un PPMS. Il est utilisé dans une gamme de température entre $1.9K$ et $350K$ et de champ magnétique continu appliqué de $-14T$ à $14T$ avec des incertitudes respectives de $5 \times 10^{-3}K$ et 0.01% dans la zone de mesure. Ce dispositif est composé d'une bobine excitatrice, permettant de générer un champ alternatif de $\pm 2 \times 10^{-3}Oe$ à $\pm 10Oe$ à une fréquence allant de $10Hz$ à $10kHz$, et d'une bobine de détection. Il est également possible de générer un champ continu (DC) d'où la versatilité de cette option. La mesure suit le même principe que le SQUID® et la préparation d'échantillon est identique. Le matériau est déplacé en continu longitudinalement à l'axe des bobines, engendrant une variation du flux magnétique induisant une force électromotrice dans la bobine de détection. La vitesse de déplacement étant de $100cm.s^{-1}$, elle réduit les composantes dépendantes du temps et permet de moyennner de nombreuses mesures par point augmentant ainsi la précision. La gamme de mesure d'aimantation est de $2.5 \times 10^{-5}emu$ à $\sim 5emu$, avec une incertitude égale à l'écart type dépendant du nombre de mesures par point, et une sensibilité de $2 \times 10^{-8}emu$.

En mode DC, la procédure d'exploitation des données est identique à celle de la sous-section précédente. En mode AC, ce n'est pas l'aimantation μ en tant que telle qui est analysée, mais la variation locale d'aimantation $d\mu$ induite par le champ AC h . La susceptibilité AC est donc,

$$\chi_{ac}(T) = \frac{d\mu(T)}{dh} \quad (2.7)$$

2.3.3 VSM

Ce magnétomètre à échantillon vibrant est une option installée sur un PPMS. Il est utilisé dans une gamme de température entre $1.9K$ et $400K$ et de champ magnétique continu appliqué de $-14T$ à $14T$ avec des incertitudes respectives de $5 \times 10^{-3}K$ et 0.01% . Il est composé d'une bobine excitatrice de $40Hz$ et d'une bobine de détection permettant de mesurer en AC/DC. Il est basé sur le même principe que celui décrit précédemment hormis le fait que le déplacement est ici une oscillation de 1 à $3mm$. La gamme de mesure est de 10^{-5} à $\sim 10emu$ avec une incertitude égale à l'écart type dépendant du nombre de mesures par point. L'avantage du VSM (modèle 525) est qu'il permet de travailler à haute température jusqu'à $1000 \pm 2K$ par l'adaptation d'un four (modèle P527). Ici l'échantillon est collé sur un support en zircone dans lequel se trouve la résistance chauffante. L'ensemble est ensuite emballé d'une feuille de cuivre pour faciliter une thermalisation homogène. La gamme de mesure est de quelques 10^{-5} à $\sim 10emu$ avec une incertitude égale à l'écart

type dépendant du nombre de mesures par point et une sensibilité inférieure à $10^{-6}emu$.

2.4 Mesures de transport

Les comportements de transport thermoélectrique, coefficient Seebeck, résistivité électrique et conductivité thermique, des composés ont été mesurés en fonction de la température ($\leq 400K$) et du champ magnétique sur PPMS avec les options résistivité, transport thermique (TTO), avec un dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique (TEP) développé au laboratoire et pour les hautes températures ($\geq 350K$) avec un système de mesure de coefficient Seebeck et résistivité (ZEM-3, ULVAC). Les détails des mesures sont décrits dans les sous-sections suivantes.

2.4.1 Résistivité

La résistivité des échantillons est mesurée par la méthode "4 pointes" dont le principe physique est la loi d'Ohm $\Delta V = RI$ avec R la résistance du matériau (cf. figure 2.1). Cette méthode permet de s'affranchir des résistances de contact et en PPMS, le courant

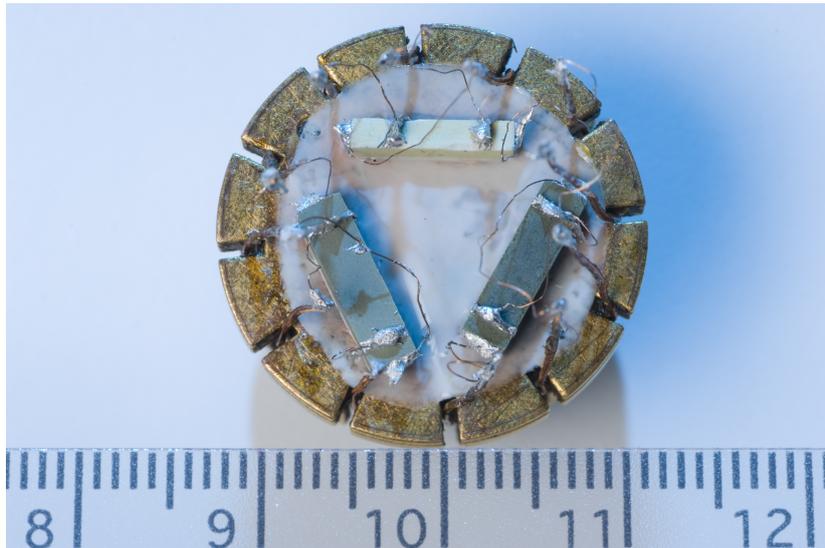


FIGURE 2.1 – Photographie du support de résistivité avec trois échantillons en mesure 4 pointes ©F.Janin.

alternatif permet de s'affranchir des effets thermoélectriques aux contacts. Le principe de cette technique consiste en la circulation d'un courant électrique I le long de l'échantillon, puis à la mesure de la différence de potentiel (ΔV) rapporté à la section S et à la distance l entre les contacts de la prise de potentiel.

$$\rho(T, H) = R(T, H) \frac{S}{l} = \frac{\Delta V(T, H) S}{I l} \quad (2.8)$$

Ici les contacts sont à base d'indium, déposés à l'aide d'une sonde à ultrason. Les mesures sont pratiquées dans un PPMS dans la gamme de température $1.8K \leq T \leq 400K$. En PPMS, le courant maximal est de $5mA$ avec une précision de $4\mu\Omega$ et la résistance maximale est de $4M\Omega$. Pour observer l'influence du champ magnétique dans un barreau, la configuration $\vec{B} \perp \vec{J}$ a été utilisée où \vec{B} et \vec{J} sont les grandeurs vectorielles de l'induction magnétique et de la densité de courant électrique. Ce changement de configuration permet de discriminer la part de la résistivité imputable à la force magnétique $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$ agissant sur un porteur de charge q et de vitesse \vec{v} [Taillet et al., 2015].

2.4.2 Coefficient Seebeck

Module pouvoir thermoélectrique

Ce dispositif TEP, développé au laboratoire par le Dr Jiří Hejtmánek (de l'Institut de Physique de l'académie des sciences tchèque), permet de mesurer conjointement le coefficient Seebeck et la conductivité thermique (cf. figure 2.2. Il s'installe dans un PPMS, sous haut vide ($\sim 10^{-9}mbar$) dans une gamme de températures de $1.8K \leq T \leq 390K$. Le TEP est constitué d'une résistance chauffante de $3.25k\Omega$ servant à établir par effet Joule $P = RI^2$ un gradient thermique $\Delta T \sim 1K$ dans l'échantillon, et de deux thermocouples de chromel constantan servant à calculer le $\Delta T = T_{Chaud} - T_{froid}$. La différence de potentiel $\Delta V(T, H)$ induite par l'effet Seebeck dans l'échantillon est prise entre la potence (point froid) et la résistance (point chaud). L'effet Seebeck est ensuite calculé,

$$S(T, H) = S_{thermocouples}(T, H) + \frac{\Delta V(T, H)}{\Delta T} \quad (2.9)$$

où $S_{thermocouples}(T, H)$ est la composante des thermocouples. L'échantillon de forme parallélépipédique $2 \times 2 \times 10mm^3$ est collé au puits de chaleur (potence) au vernis général électrique (GE), les thermocouples sont soudés sur des contacts à l'indium faisant le périmètre de la section de l'échantillon pour assurer un relevé homogène et la résistance chauffante est collée au vernis GE au bout de l'échantillon. Ce vernis est un isolant électrique et un conducteur thermique. Un capot encapsule le dispositif pour atténuer les pertes thermiques par convection et radiation, cette dernière étant négligeable en dessous de $150K$. Les incertitudes de la mesure sont $< 1 \times 10^{-2}K$ et de $\pm 0.5\mu V.K^{-1}$.

Module à conduite de chaleur calibrée

Ce dispositif utilisé en PPMS a été développé au laboratoire par le Dr Ramzy Daou. Il est appelé *calibrated heat pipe* dans la littérature [Allen et al., 1994] et se compose d'un fil de chromel de $0.3mm$ de diamètre comme conduite de chaleur qui fait partie d'un thermocouple différentiel dont les références sont des fils fins de constantan ($\varnothing = 25\mu m$).

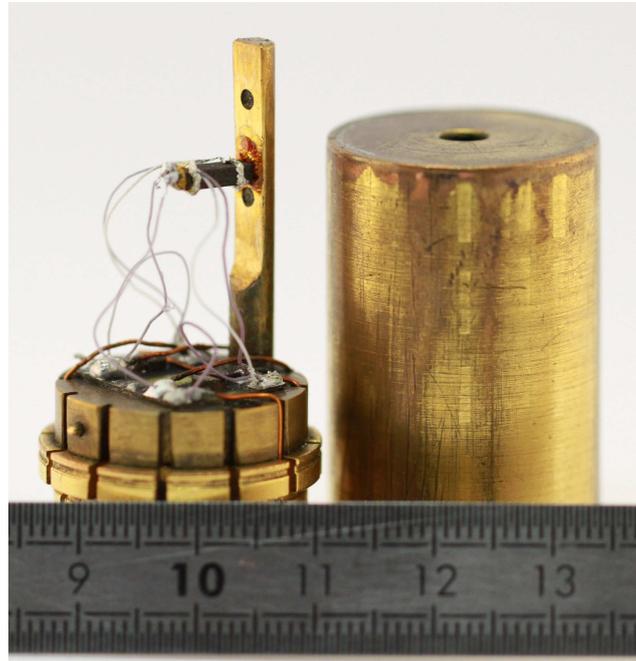


FIGURE 2.2 – Photographie du support de mesure TEP ©*Florent Pawula*.

Un thermocouple supplémentaire fixé sur la conduite permet d'obtenir la température de celle-ci ainsi que sa différence. Les contacts sont réalisés à la laque d'argent DuPont® 4929N. Contraint par le nombre de connexions disponible en PPMS, ce montage n'utilise qu'une seule conduite de chaleur calibrée entre la chaufferette et l'échantillon, contrairement à Allen & coll. [1994]. La conduite a été calibrée par deux mesures différentes, une mesure de diffusivité thermique et une mesure de chaleur spécifique.

Ce module est plus précis que le module de TEP et permet également de mesurer le coefficient Seebeck de petits objets comme les monocristaux. La précision accrue de cette technique provient principalement de l'utilisation d'électronique plus performante (des nanovoltmètres dix fois plus précis).

2.4.3 Transport thermique

L'option transport thermique (TTO) du PPMS permet de mesurer simultanément le coefficient Seebeck, la résistivité et la conductivité thermique, dans la gamme de température de $1.9K \leq T \leq 390K$. Le TTO fonctionne également sur les principes du TEP et



FIGURE 2.3 – Photographie du support à conduction de chaleur calibrée ©*Florent Pawula*.

de la méthode 4 pointes, mais en courant alternatif cf. Fig.2.4. La principale différence

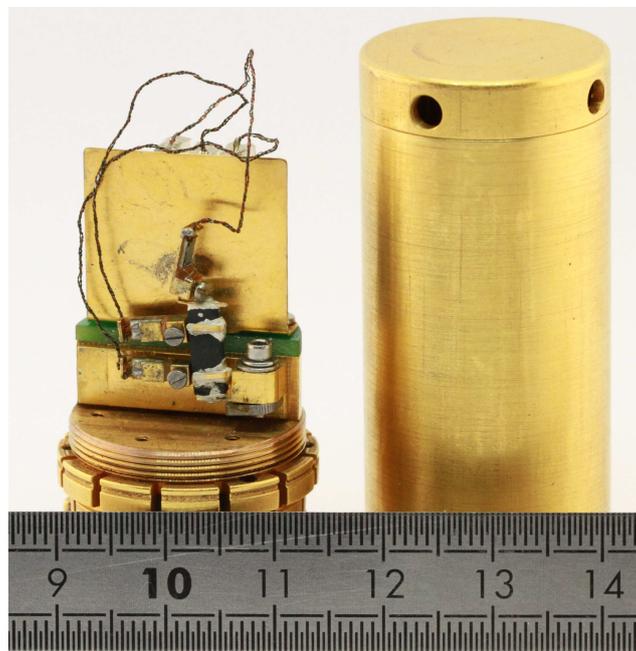


FIGURE 2.4 – Photographie du support de mesure TTO ©*Florent Pawula*.

est que les contacts sont en cuivre, collés à l'époxy argent et que ceux-ci sont vissés aux thermocouples et à la résistance chauffante de $2.2k\Omega$ via des sabots. Les précisions sont de l'ordre de 5% pour le Seebeck dans la gamme $1\mu V.K^{-1} \leq S \leq 10^6\mu V.K^{-1}$. La précision de la conductivité thermique, liée à celle de la conductance K par $\kappa = K \times L/S$ où L est la longueur de l'échantillon et S sa section, dépend de la gamme de température comme décrit dans la table 2.2. Le TTO mesure par période variable $\leq 1430s$ avec une rampe

Gamme (K)	Incertitude ($\mu W.K^{-1}$)
< 15	± 2
$15 < T < 200$	± 20
$200 < T < 300$	± 500
> 300	± 1000

TABLE 2.2 – Incertitudes de la conductance thermique K selon la gamme de température.

continue en température de $0.25K.min^{-1}$ contrairement au TEP qui est stabilisé à chaque température. Plusieurs corrections sont appliquées aux mesures dans le but de pallier le Seebeck des fils et les pertes de chaleur. Ces fils sont en manganin (84% Cu, 12% Mn et 4% Ni) et leur signal est inférieur à $1\mu V/K^{-1}$ sur toute la gamme de température sondée. Les pertes thermiques sont principalement dues à la conduction dans les contacts et les sabots, et à la radiation proportionnelle à l'aire A de l'échantillon.

Les corrections sont calculées à partir de l'hypothèse que la totalité de la puissance P émise par la résistance chauffante est transmise à l'échantillon. Elles sont modélisées par les relations suivantes,

$$K_{sabots}(T) = aT + bT^2 + cT^3 \quad (2.10)$$

$$P_{rad}(T) = \sigma\varepsilon \left(\frac{A}{2}\right) (T_{chaud}^4 - T_{froid}^4) \quad (2.11)$$

$$K(T) = \frac{RI^2 - P_{rad}}{\Delta T} - K_{sabots}(T) \quad (2.12)$$

Où a , b et c sont des constantes, $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} Wm^{-2}K^{-4}$ est la constante de Stefan-Boltzmann, ε est l'émissivité infrarouge et le facteur $1/2$ provient de l'hypothèse que la moitié de l'échantillon irradie puisqu'il est supposé qu'une seule moitié est strictement chaude et l'autre strictement froide.

Concrètement, les propriétés de l'échantillon sont calculées par un algorithme en mo-

délinant le $\Delta T, V = f(t)$ mesuré Fig.2.5.

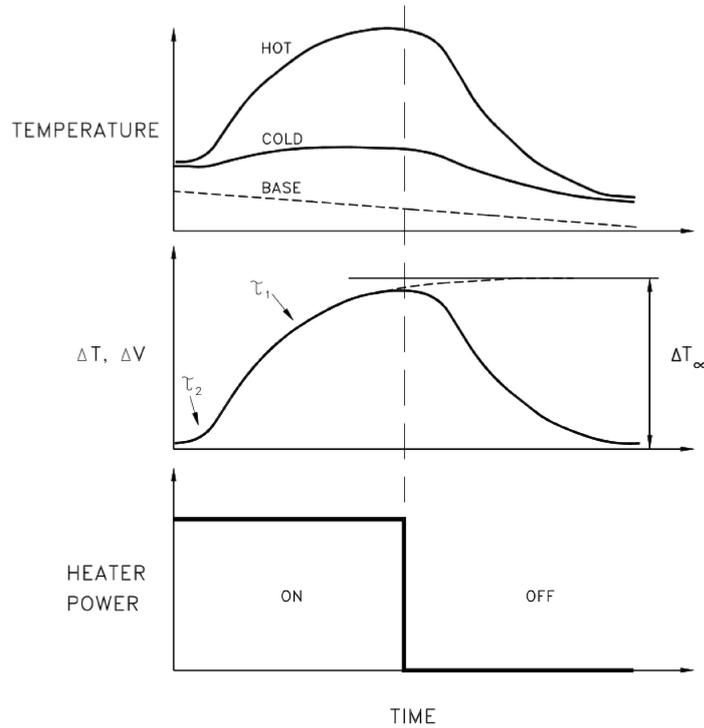


FIGURE 2.5 – Impulsion de chaleur et réponse en température et potentiel des thermomètres chaud et froid idéalement. En haut, températures relevées en fonction du temps. Au centre, ΔT et ΔV correspondant où sont indiquées les constantes de temps thermique τ_1 et τ_2 avec l'estimation asymptotique de la différence en température ΔT_∞ . En bas, puissance dissipée par la résistance pendant et après l'impulsion. Extrait du manuel d'utilisation.

Pour cela, un modèle thermique empirique "2- τ " est utilisé pour déterminer ΔT_∞ et ΔV_∞ puisque la conductivité thermique κ , le coefficient Seebeck S et la résistivité électrique ρ sont définis pour un échantillon de longueur L et de section s comme

$$\kappa = \frac{s}{L} \frac{R_{chauffage} I^2 - pertes}{\Delta T_\infty} \quad (2.13)$$

$$S = \frac{\Delta V_\infty}{\Delta T_\infty} - S_{manganin} \quad (2.14)$$

$$\rho = R_{\text{échantillon}} \frac{s}{L} \quad (2.15)$$

et que ΔT_∞ et ΔV_∞ sont définies comme

$$\Delta T_{\text{modèle}} = \Delta T_\infty \left(1 - \frac{\tau_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} - \tau_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}}{\tau_1 - \tau_2} \right) \quad (2.16)$$

$$\Delta V_{\text{modèle}} = \Delta V_{\infty} \left(1 - \frac{\tau_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} \pm \tau_2' e^{-\frac{t}{\tau_2'}}}{\tau_1 - \tau_2'} \right) + bt + c \quad (2.17)$$

où τ_1 et τ_1 sont respectivement les temps de diffusion thermique dus à l'échantillon et aux contacts, b représente la dérive linéaire du potentiel, qui prend en compte les potentiels induits thermiquement dans les fils et la (faible) dérive de l'électronique, et c représente le décalage.

La fiabilité de la mesure est contrôlée à travers les paramètres résumés table 2.3.

Paramètre	Définition
<i>Period ratio</i>	$\frac{\text{Period}}{\tau_1} > 8 \forall T$
<i>Temp. Rise</i>	$\frac{T_{\text{cible}}}{T_{\text{absolue}}} \sim 3\%$
Conductance thermique	$\frac{R_{\text{chauffage}} I^2}{\Delta T_{\infty}} < 20 \text{mW.K}^{-1}$

TABLE 2.3 – Listes des paramètres de fiabilité. La valeur 8 du ratio s'est empiriquement révélée être le minimum nécessaire pour que l'algorithme converge vers un résultat correct. *Temp. Rise* est l'augmentation de T_{chaud} divisée par la température moyenne pendant l'impulsion. Ces valeurs de la conductance thermique et de *Temp. Rise* assurent une impulsion de chaleur adéquate.

2.4.4 Mesures hautes températures

Le ZEM3 permet de mesurer des échantillons volumiques d'environ $1.5 \times 1.5 \times 8 \text{mm}^3$ dans la gamme de température $350\text{K} \leq T \leq 1273\text{K}$ sous une légère pression d'hélium. Il est à noter qu'il n'est pas équipé de bobine rendant impossible toute investigation de l'influence du champ magnétique à ces températures. Ce système fonctionne également sur la méthode 4 pointes pour la mesure de la résistivité et sur le même principe que le TEP pour la mesure du coefficient Seebeck. La différence principale est que les thermocouples sont en contact mécanique avec l'échantillon. En ZEM, la résistance maximale mesurable est de l'ordre du $k\Omega$ pour une incertitude de 8% et de 6% pour le coefficient Seebeck. Ces incertitudes de mesures sont extraites d'un *round robin* [Alleno et al., 2015] effectué en 2015.

Pour les petits objets comme les monocristaux, un système haute température a été développé au laboratoire par le Dr Ramzy Daou. Il permet de mesurer le coefficient Seebeck en PPMS grâce à un chauffage local qui est un bobinage de fils de platine fin enduit de ciment Zircar® à base de zircone (figure 2.6). Les contacts sont réalisés à la laque d'argent DuPont® 4929N et les fils sont en argent ($\varnothing = 25\mu\text{m}$). Il fonctionne sur le même principe que le TEP et autorise une mesure dans la gamme 300K à 800K environ,

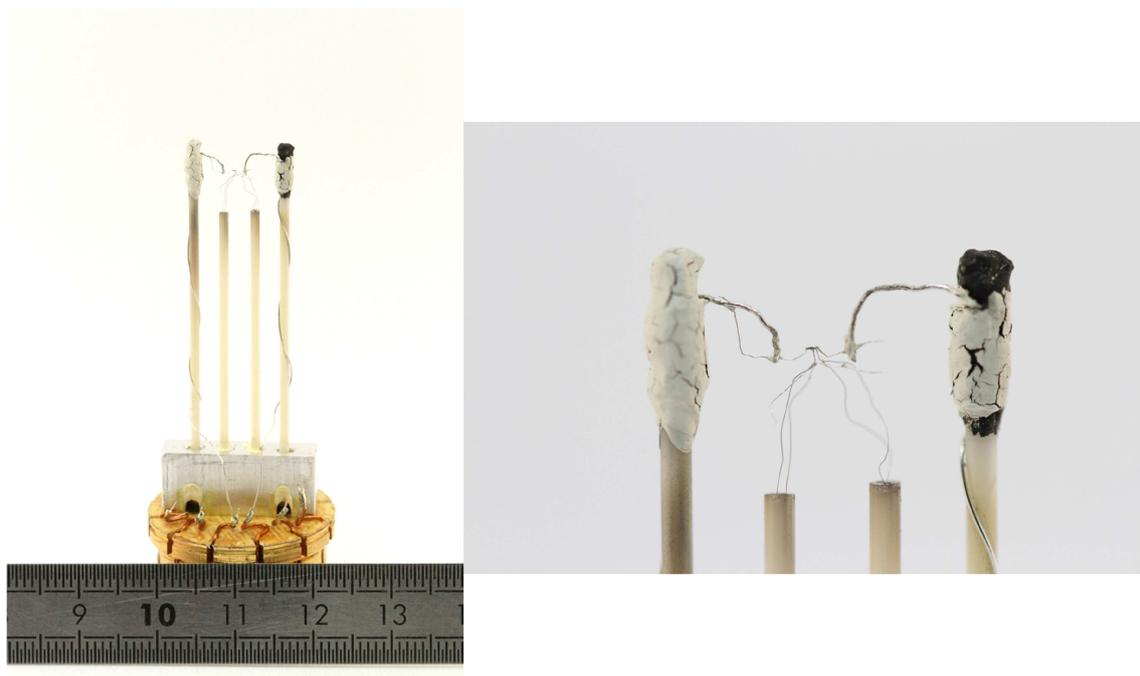


FIGURE 2.6 – Photographie du support de mesure haute température pour petits objets
©Florent Pawula.

avec une incertitude similaire au ZEM3 si les thermocouples sont contactés directement sur l'échantillon. Si des fils d'argent sont nécessaires pour déporter les contacts, alors une erreur supplémentaire est ajoutée et il est très difficile de la quantifier.

Chapitre 3

Étude du rutile RuO_2

3.1	Motivation & contexte	49
3.2	Synthèse & structure cristalline	52
3.3	Propriétés magnétiques	55
3.4	Propriétés de transport	56
3.4.1	Résistivité	56
3.4.2	Magnétorésistance	59
3.4.3	Coefficient Seebeck	61
3.5	Conclusion	64

3.1 Motivation & contexte

RuO_2 est un oxyde utilisé dans de nombreuses applications en lien avec l'énergie, en tant qu'électrode, grâce à sa très bonne conductivité électrique, dans les supercondensateurs, les batteries, les piles à combustible, et pour ses propriétés catalytiques remarquables [Over, 2012].

Le rutile RuO_2 est composé de chaînes d'octaèdres RuO_6 liés par leurs arêtes, le long de l'axe c , interconnectées par leurs sommets (cf. figure 3.1 gauche). Sa structure, de groupe d'espace $P42/mnm$, est tétragonale, et les octaèdres des chaînes sont allongés selon l'axe c (cf. figure 3.1 droite).

La configuration électronique du ruthénium en site octaédrique est $\text{Ru}^{4+} (4d^4) t_{2g}^4 e_g^0$. Avec cette structure relativement simple, ce matériau, présentant une aimantation très faible, métallique et sans fortes corrélations électroniques est souvent utilisé comme composé de référence, en comparaison avec les autres oxydes de ruthénium tels que SrRuO_3 ou CaRuO_3 [Mukuda et al., 1999], bien que dans ces pérovskites les connexions entre octaèdres RuO_6 se font par les sommets. L'étude de RuO_2 menée ici a pour but d'étudier le

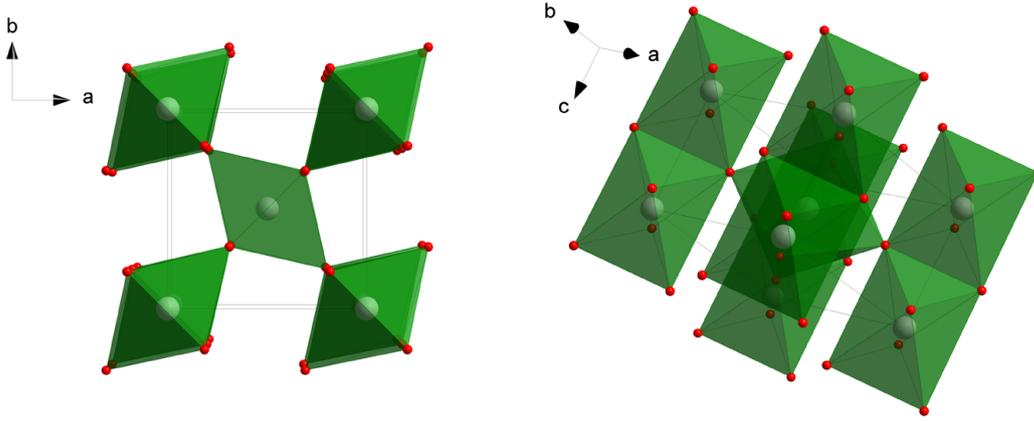


FIGURE 3.1 – Structure rutile tétragonale de groupe d'espace $P42/mnm$ avec à gauche le plan [001] et à droite le plan [111] illustrant les connexions intrachaînes par les arêtes, les connexions interchaînes par les sommets et l'élongation des octaèdres selon l'axe c .

coefficient Seebeck dans un oxyde de ruthénium où les corrélations électroniques semblent ne jouer qu'un rôle mineur et où le transport est décrit par le modèle de Boltzmann, dominé par les interactions électron-phonon [Ryden et al., 1968, Ryden et al., 1970, Glassford et Chelikowsky, 1993].

La résistivité du monocristal a été mesurée [Ryden et al., 1968, Ryden et al., 1970], et calculée [Glassford et Chelikowsky, 1994] comme isotrope malgré l'anisotropie de la structure cristalline $c/a \sim 0.7$, avec une valeur moyenne à $300K$ de $35.2\mu\Omega.cm$ [Ryden et al., 1970]. Le comportement de la dépendance en température de la résistivité obéit à une somme de quatre termes, $\rho(T) = \rho_0 + \rho_{BG}(T) + \rho_E(T) + AT^2$ où ρ_0 est la $\rho(T \rightarrow 0)$, $\rho_{BG}(T)$ est la fonction de Bloch-Grüneisen Eq. 3.1, $\rho_E(T)$ est la fonction d'Einstein Eq. 3.2 et une fonction en T^2 négligeable aux températures inférieures à plusieurs centaines de Kelvin [Lin et al., 2004]. Ces trois fonctions représentent respectivement l'influence de l'interaction électron-phonon acoustique, électron-phonon optique et électron-électron [Glassford et Chelikowsky, 1994].

$$\rho_{BG}(T) = \frac{32\pi^2}{\Omega_p} \lambda_{BG} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^5 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.1)$$

$$\rho_E(T) = \frac{8\pi^2}{\hbar\Omega_p^2} k_B T \lambda_E \left(\frac{\frac{\theta_E}{2T}}{\sinh\left(\frac{\theta_E}{2T}\right)} \right)^2 \quad (3.2)$$

avec la température de Debye $\theta_D = 409K$ et la température d'Einstein $\theta_E = 787K$ extraites de [Glassford et Chelikowsky, 1994], λ_{BG} et λ_E étant respectivement les contributions des phonons acoustiques et optiques, Ω_p la fréquence plasma, k_B la constante de

Boltzmann et \hbar la constante réduite de Planck.

Dans [Passenheim et McCollum, 1969], la capacité calorifique suit $C_p = \alpha T^{-2} + \beta T^3 + \gamma T$, ces trois composantes représentant respectivement les contributions des quadrupoles nucléaires, des phonons et des électrons. Le coefficient de Sommerfeld γ vaut $5.77 mJ.mol^{-1}.K^{-1}$ et du terme en T^3 est extrait la température de Debye moyenne $\Theta_D = 637K$ alors que Ryden & coll. [1968] ont rapporté $\Theta_D \sim 900K$.

La magnétorésistance du RuO_2 rutile monocristallin est de l'ordre de $\sim 100\%$ à basse température ($< 30K$), une valeur très élevée pour un métal, et elle suit la règle de Kohler pour les températures inférieures à $30K$ [Lin et al., 2004].

Le RuO_2 rutile est souvent rapporté comme étant "non-magnétique" [Mukuda et al., 1999] ou suivant le paramagnétisme de Pauli [Ryden et Lawson, 1970]. Très récemment, les propriétés magnétiques de RuO_2 ont été étudiées par diffraction de neutrons polarisés [Berlijn et al., 2017]. Ces auteurs ont mis en évidence une distorsion structurale apparaissant à $T < 900K$, ainsi que l'existence d'un faible moment magnétique persistant à $300K$, associé à un ordre antiferromagnétique avec $T_N > 300K$. RuO_2 serait donc un des rares oxydes présentant une transition antiferromagnétique à haute température, comme dans $SrTcO_3$. Les calculs de DFT+U confirment l'existence de cet état antiferromagnétique.

Dans ce même article a été calculée la dépendance en énergie de la densité d'états qui est présentée figure 3.2. Pour rappel, la configuration électronique du Ru^{4+} bas spin est $t_{2g}^4 e_g^0$. Les auteurs ont pris pour convention une rotation de 45° selon z du repère habituel, changeant la dénomination des t_{2g} $4d_{xy}$, $4d_{xz}$ et $4d_{yz}$ en $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{xz}$ et $4d_{yz}$, et des e_g $4d_{z^2}$ et $4d_{x^2-y^2}$ en $4d_{z^2}$ et $4d_{xy}$. Chacune des trois orbitales dégénérées t_{2g} $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{xz}$ et $4d_{yz}$ est alors respectivement pleine, demi-pleine et demi-pleine, les e_g $4d_{z^2}$ et $4d_{xy}$ étant vides. Cette configuration est confirmée par la figure 3.2 où aucune contribution au niveau de Fermi des orbitales e_g (courbe bleue) n'est observée et où une très faible contribution de l'orbitale pleine est observée (courbe rouge). De ce calcul résulte que la principale contribution au transport provient des orbitales t_{2g} $4d_{xz}$ et $4d_{yz}$ du ruthénium. Les calculs de la structure de bande confirment que pour décrire les propriétés de RuO_2 , un simple modèle à une bande ne devrait pas fonctionner, la surface de Fermi étant beaucoup plus complexe comme présenté sur la figure 3.3 extraite de [Berlijn et al., 2017].

Enfin, signalons que RuO_2 a également été étudié par la communauté travaillant sur les isolants et semi-métaux topologiques, du fait de son fort couplage spin-orbite, et à la suite de la découverte d'un effet Hall de spin dans IrO_2 [Fujiwara et al., 2013]. La structure de bande de RuO_2 a été recalculée [Sun et al., 2017], mettant en évidence l'existence de "lignes de Dirac nodales" selon deux directions de la zone de Brillouin. RuO_2 pourrait donc être un bon candidat pour l'étude de l'effet Hall de spin.

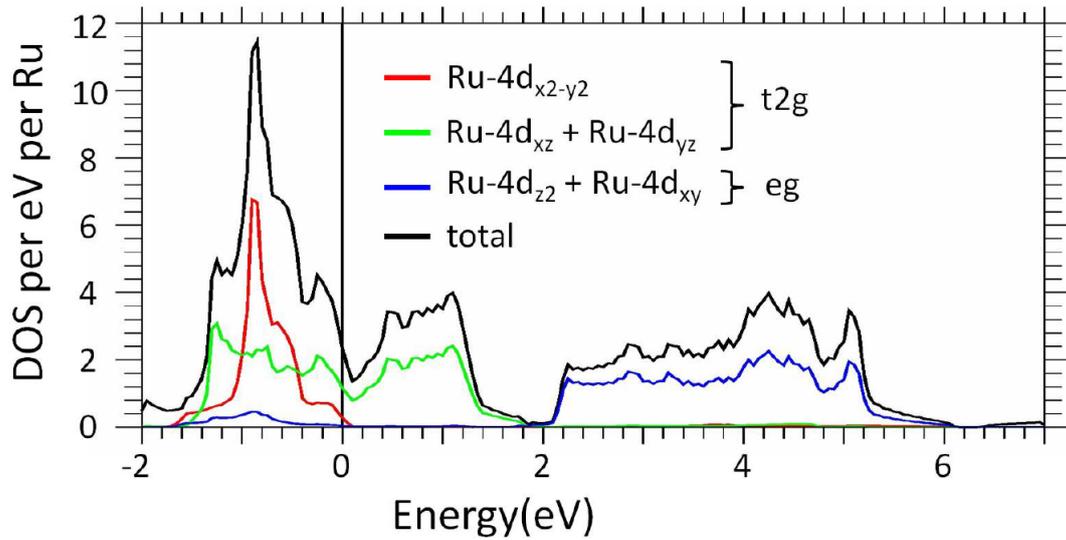


FIGURE 3.2 – Densité d'états résolue en orbitales extraite du *Supplemental Material* de [Berlijn et al., 2017].

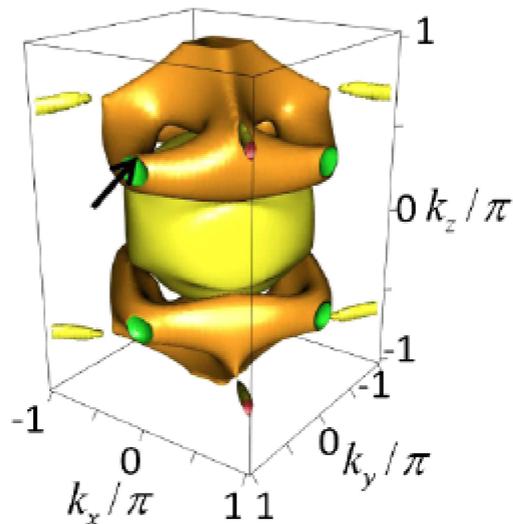


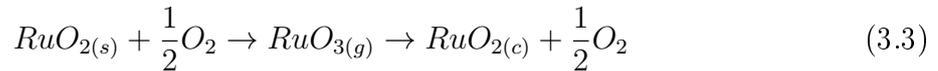
FIGURE 3.3 – Surface de Fermi extraite de [Berlijn et al., 2017]

3.2 Synthèse & structure cristalline

Afin d'étudier le coefficient Seebeck du RuO₂, des échantillons polycristallins et des monocristaux ont été synthétisés. Les échantillons polycristallins ont été mis en forme à partir de poudre commerciale (Chempur® 99.9%) comme décrit au chapitre 2 section 2.1.

Les monocristaux ont été synthétisés par la technique de transport vapeur par flux de

dioxygène [Huang et al., 1982]. Pour cela, un tube en mullite a été inséré dans un four tubulaire sous flux. Un creuset d'alumine contenant 5g de poudre de RuO_2 commerciale a été introduit au premier tiers de la longueur du tube. Le flux est réglé à $2\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ le temps d'atteindre la température de synthèse, c'est-à-dire 24h jusqu'à 1350°C au centre du four, puis à $60\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ pendant 12 jours. La synthèse suit l'équation de réaction :



où les indices s , g et c indiquent respectivement l'état de la matière solide, gaz et monocristallin. Ainsi, les cristaux croissent dans le dernier tiers du tube où la température est plus basse. Les monocristaux obtenus ont une forme allongée comme visible sur le cliché de la figure 3.4.



FIGURE 3.4 – Photographie d'un monocristal de RuO_2 contacté avec des fils d'argent de $25\mu\text{m}$ de diamètre. Les dimensions de cet échantillon, $\sim 300 \times \sim 50 \times \sim 50\mu\text{m}^3$, sont représentatives de celles des monocristaux les plus gros. ©Florent Pawula

Les diffractogrammes des rayons X de la poudre commerciale et de la poudre des barreaux obtenus après mise en forme ne présentent aucune différence, confirmant la phase rutilé et que la procédure de mise en forme de l'échantillon préserve la nature et la structure du RuO_2 . La comparaison des diffractogrammes du polycristal et de celui d'une poudre obtenue par broyage de plusieurs monocristaux (cf. figure 3.5) valide la nature monophasée des deux échantillons, les pics de diffraction s'indexant dans la phase rutilé RuO_2 . Cependant, les intensités de certains pics $[\text{hk}0]$ et $[\text{hkl}]$, montre la présence d'effets d'orientation préférentielle dans le monocristal, comme observé figure 3.5. Les paramètres de maille calculés de l'affinement Le Bail des diffractogrammes, basé sur un modèle tétragonal du groupe d'espace n°136 $\text{P}42/\text{mnm}$, sont $a = 4.4920(1)\text{Å}$ et $c = 3.1039(1)\text{Å}$ pour le polycristal, $a = 4.4908(2)\text{Å}$ et $c = 3.1063(1)\text{Å}$ pour le monocristal, ce qui est relativement proche de $a = 4.4911(8)\text{Å}$ et $c = 3.1065(3)\text{Å}$ rapporté par [Over, 2012] pour un polycristal.

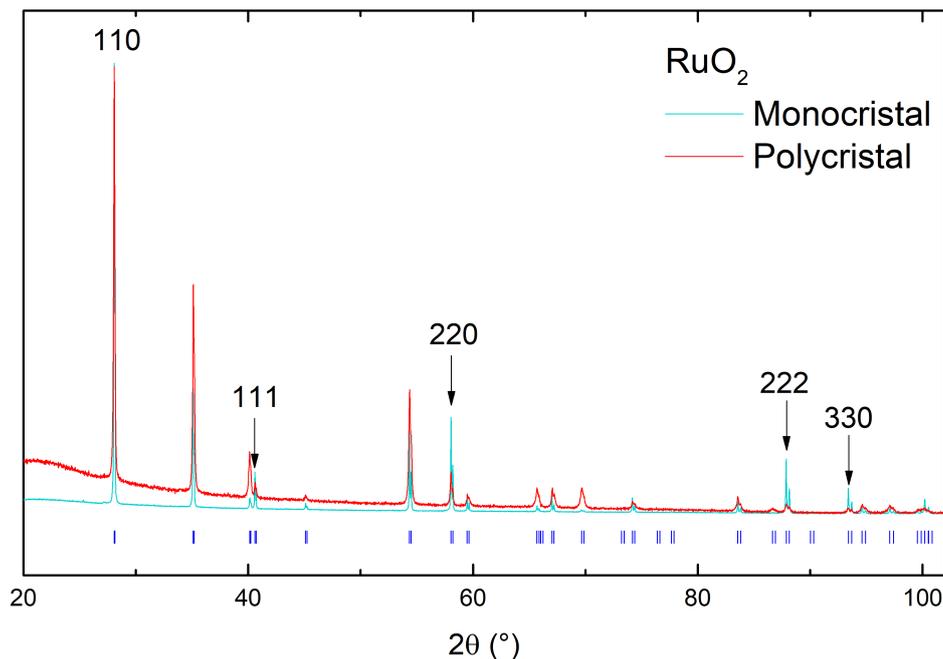


FIGURE 3.5 – Diffractogrammes du monocrystal de RuO_2 et du polycrystal de RuO_2 (intensité normalisée à l'intensité de la réflexion 110 du monocrystal) avec les positions des réflexions de Bragg (tirets bleus).

L'analyse des images de microscopie en transmission et des clichés de diffraction électronique du monocrystal confirme le groupe d'espace et les paramètres de maille comme observé figure 3.6 pour les axes de zones [111] et [101]. Cependant, pour l'échantillon de RuO_2 polycristallin, les images MET et la diffraction électronique révèlent des grains nanométriques avec l'apparition d'anneaux sur le cliché d'ED (cf. figure 3.7 gauche). La taille moyenne de ces grains est grossièrement de 20nm. La structure semble néanmoins être en accord avec celle attendue comme suggérée par la diffraction électronique réalisée sur une nanocristallite à droite de la figure 3.7.

En conclusion, l'analyse des diffractions de rayons X sur poudre, des images MET et ED confirme que ces deux échantillons sont de structure rutile de groupe d'espace $P4_2/mnm$ et révèle également la nature nanométrique du RuO_2 polycristallin.

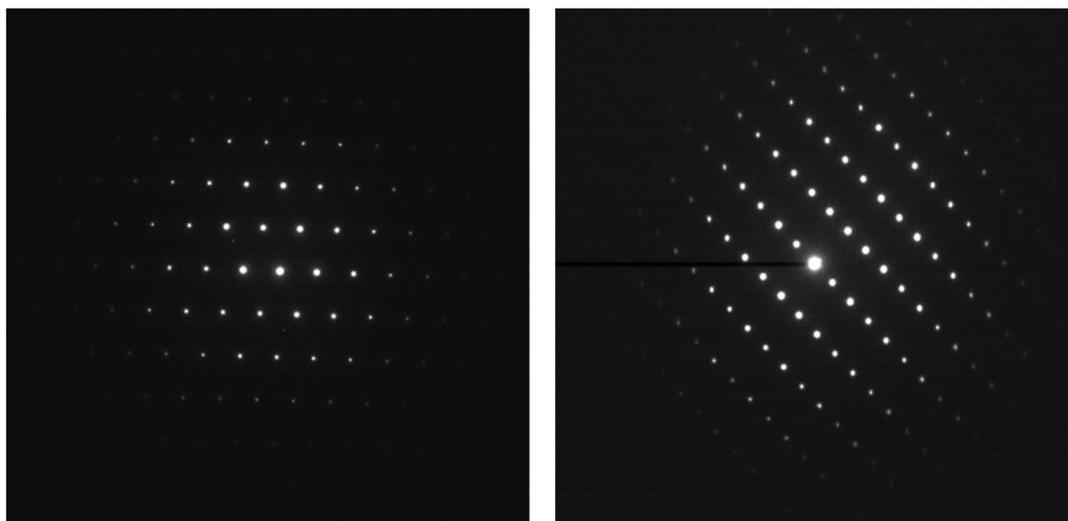


FIGURE 3.6 – Images de diffractions électroniques des plans [111] à gauche et [101] à droite du monocristal de RuO_2 .

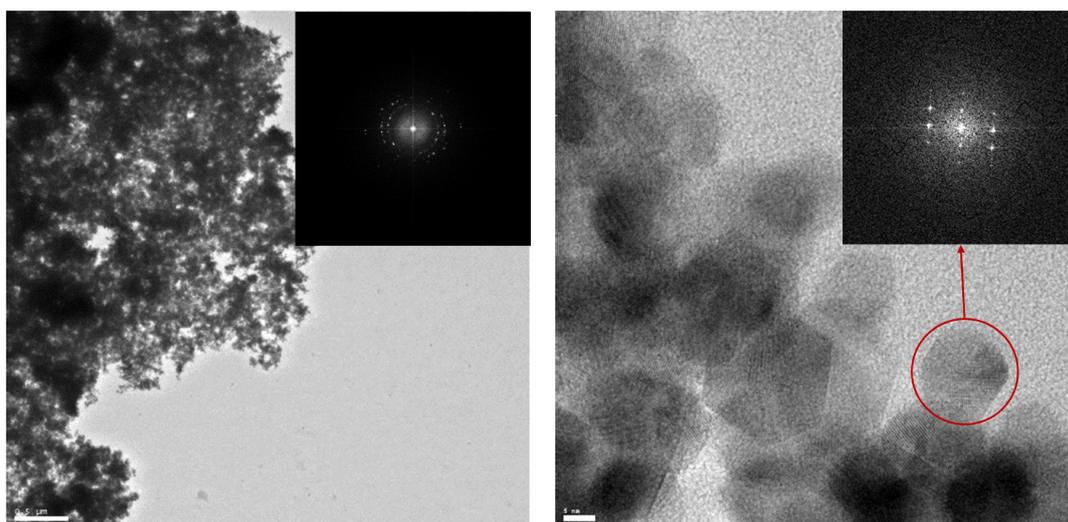


FIGURE 3.7 – Images MET avec images de diffractions électroniques en insert du polycristal de RuO_2 . L'échelle en bas de l'image de gauche représente $0.5\mu\text{m}$ et celle de l'image de droite représente 5nm .

3.3 Propriétés magnétiques

Dans cette section seront présentées les analyses des propriétés magnétiques et de transport du RuO_2 rutile polycristallin et monocristallin, ainsi que la comparaison entre ces deux formes.

La susceptibilité magnétique en température sous un champ DC de 1T du polycristal est présentée figure 3.8. Cette $\chi(T)$, de l'ordre de $10^{-4} \text{emu.mol}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ montre une faible dépendance thermique dans la gamme de température $T \gtrsim 50\text{K}$, contrairement à la gamme $5\text{K} < T \lesssim 50\text{K}$ qui présente une augmentation prononcée.

La susceptibilité des monocristaux n'a pas pu être mesurée à cause de la faible quantité synthétisée.

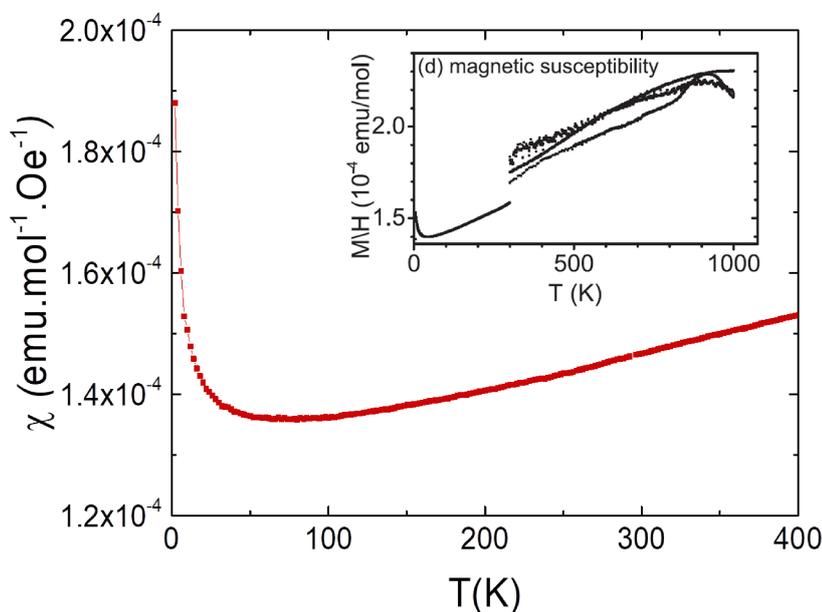


FIGURE 3.8 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique sous un champ DC de 1T. En encart la $\chi(T)$ extraite de [Berlijn et al., 2017].

La $\chi(T)$ du polycristal est très similaire aux données présentes dans la littérature avec ce même comportement, c'est-à-dire le même ordre de grandeur ($\sim 1.5 \times 10^{-4} \text{emu.mol}^{-1}$), le minimum vers 50K et la "remontée" basse température. Cependant, il a été rapporté très récemment que ce comportement serait plutôt antiferromagnétique sur une large gamme de température jusqu'à 800K, avec une $T_N \geq 300K$ relativement élevée [Berlijn et al., 2017]. Les mesures de susceptibilité du polycristal, cohérentes avec les données de la littérature, ne permettent pas de valider l'existence de cet état antiferromagnétique. Compte tenu de la faible valeur du moment magnétique, il est très difficile de faire des mesures à haute température sur les polycristaux ou les monocristaux pour étudier cette transition magnétique.

3.4 Propriétés de transport

3.4.1 Résistivité

La dépendance en température de la résistivité $\rho(T)$ est présentée figure 3.9. La résistivité est de l'ordre de plusieurs centaines de $\mu\Omega.cm$, ce qui est à peu près un ordre de

grandeur plus élevée que dans les monocristaux dans la gamme de température sondée [Lin et al., 2004, Ryden et al., 1970]. $\rho(T)$ est quasi indépendante de la température dans la gamme $T \lesssim 50K$ puis devient linéaire jusqu'à $\sim 450K$ avant de tendre vers une saturation à plus haute température.

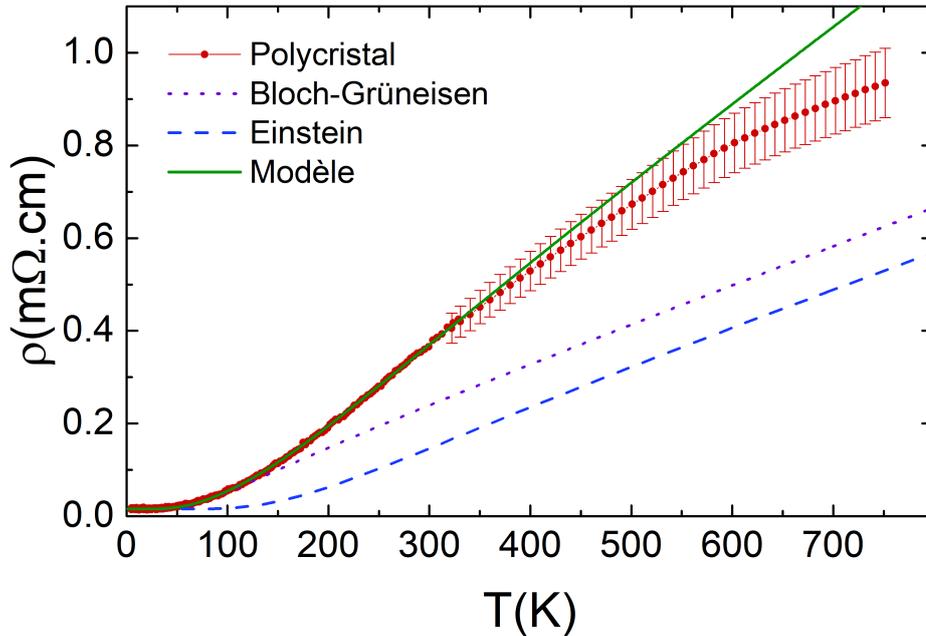


FIGURE 3.9 – Dépendance en température de la résistivité électrique composée d'un terme de Bloch-Grüneisen (en violet) et d'un terme d'Einstein (en bleu).

Contrairement au comportement résistif insaturé des monocristaux dans la littérature qui nécessite l'ajout d'un troisième terme exprimant la diffusion électron-électron (AT^2) à haute température [Glassford et Chelikowsky, 1994], ici aucune amélioration du modèle n'a été observée en ajoutant ce terme. Le modèle ne considérant que les interactions électron-phonon $\rho(T) = \rho_0 + \rho_{BG}(T) + \rho_E(T)$ (ligne verte) est en accord avec les données expérimentales jusqu'à $450K$ environ, aux incertitudes près, puis la résistivité tend à saturer. L'origine de cette saturation n'est pas encore comprise. Cela pourrait être le signe d'un changement de stoechiométrie .

En figure 3.10 est présentée la dépendance thermique de la résistance $R(T)$ du monocristal de RuO_2 entre $5K$ et $250K$, en encart en haut à gauche de $300K$ à $800K$ et en encart en bas à droite sont présentées les résistances normalisées du polycristal et du monocristal. Cette résistance est peu dépendante de la température jusqu'à $50K$ puis devient linéaire jusqu'à $250K$. Dans l'encart on observe que la résistance n'est plus vraiment linéaire à haute température. Comme on peut le voir, les valeurs de résistance à haute

température (encart) sont plus petites que les basses températures. L'origine de ce fait provient très probablement du remplacement d'un des contacts entre les deux mesures.

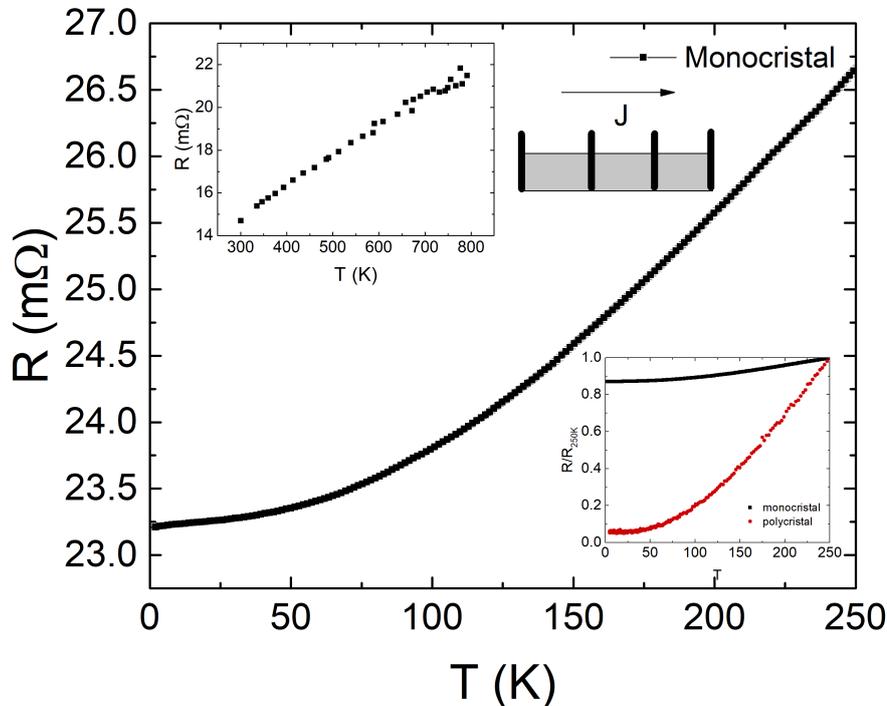


FIGURE 3.10 – Résistance en température $R(T)$ du monocrystal de RuO_2 . En encart, la résistance à haute température. Le schéma représente la configuration de mesure : densité de courant parallèle à la longueur du cristal.

La $R(T)$ suit dans son ensemble le même comportement que celui du polycristal sauf qu'ici la saturation est moins prononcée et se produit à plus haute température, vers $\sim 700\text{K}$. Néanmoins, comme montrée dans l'encart en bas à droite, la dépendance en température de la résistance du monocrystal est bien plus faible que celle du polycristal. Il est à noter que l'origine de la saturation est difficilement discutable entre les deux échantillons puisque les mesures ont été collectées sur deux systèmes différents, avec le ZEM3 pour le polycristal et avec le système haute température développé par le Dr Ramzy Daou pour le monocrystal.

La résistivité de cet échantillon n'est pas présentée étant donné la très grande incertitude résultant de l'imprécision des mesures des dimensions de ces petits objets fragiles. Cela étant, en supposant une incertitude de 20% sur les dimensions, la résistivité à 300K vaut $68\mu\Omega.cm$ avec une incertitude de 60% environ. Pour le moment, il n'a pas été possible de connaître précisément l'orientation cristallographique de ce cristal pour cette mesure. Cependant, Ryden & coll. [1970] n'ont mesuré aucune anisotropie jusqu'à 1000K et cette valeur de $68\mu\Omega.cm$ est du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature

qui est de $\sim 35\mu\Omega.cm$ [Ryden et al., 1968, Ryden et al., 1970, Huang et al., 1982, Glassford et Chelikowsky, 1994].

3.4.2 Magnétorésistance

La magnétorésistance (MR) $\Delta R(H)/R_0$ du polycristal de RuO_2 a été mesurée à plusieurs températures et sous 9T ou 14T, dans deux configurations, comme présentée figure 3.11. Les symboles pleins représentent les données en configuration où l'induction magnétique \vec{B} est perpendiculaire à la densité de courant \vec{J} , et les symboles vides représentent les données en configuration $\vec{B} \parallel \vec{J}$. Le changement de configuration permet de discriminer la part de la MR imputable à la force magnétique $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$, q et v étant la charge électrique et sa vitesse.

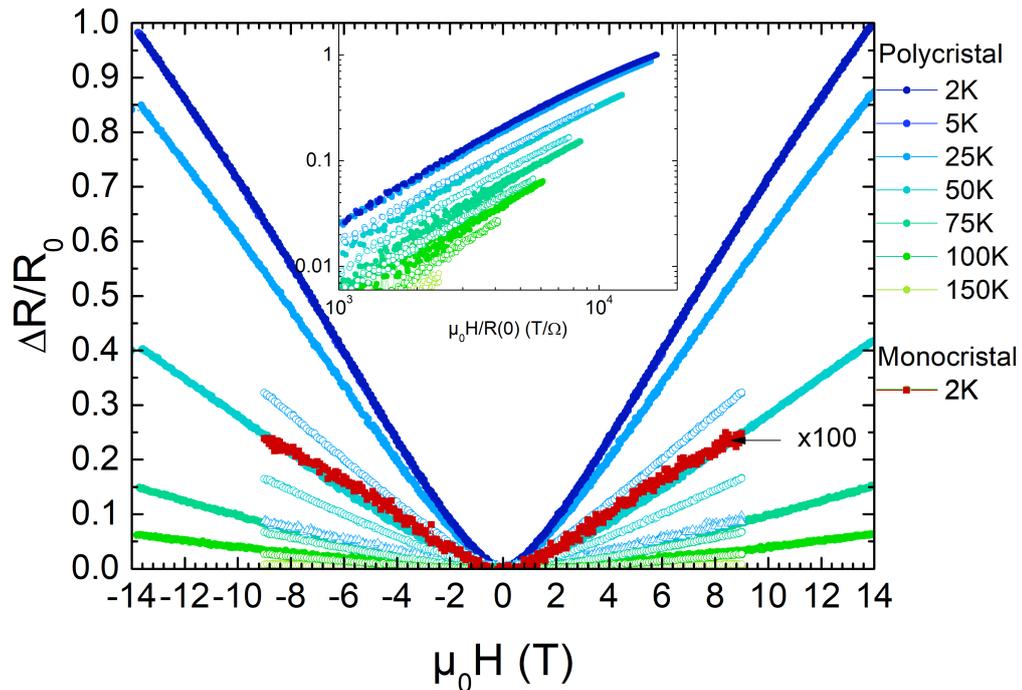


FIGURE 3.11 – Dépendance en champ de la résistivité à plusieurs températures. L'encart est un graphe de Kholer exprimant la magnétorésistance en fonction de $\mu_0 H/R_0$. Symboles pleins : $\vec{B} \perp \vec{J}$, symboles vides : $\vec{B} \parallel \vec{J}$. Carrés rouges pleins, MR du monocristal avec un facteur d'échelle de 100. Triangles bleus vides, l'échantillon polycristallin 2 à 25K.

La magnétorésistance est positive et atteint un maximum de 100% à 5K sous 14T quand $\vec{B} \perp \vec{J}$ puis s'atténue fortement vers 150K. À 25K sous 9T la MR vaut 55% et 32% respectivement quand $\vec{B} \perp \vec{J}$ puis $\vec{B} \parallel \vec{J}$. Dans cette dernière configuration et dans les mêmes conditions, un deuxième échantillon a été mesuré, comme indiqué sur la figure 3.11 (triangles bleus) à 25K, pour lequel la MR n'atteint que 9%. On observe

également que, quand $\vec{B} \perp \vec{J}$, la magnétorésistance se comporte en $B^{3/2}$ quand $\mu_0 H < 3T$ et devient linéaire quand $\mu_0 H > 10T$, comme illustrée figure 3.12. Comme décrit

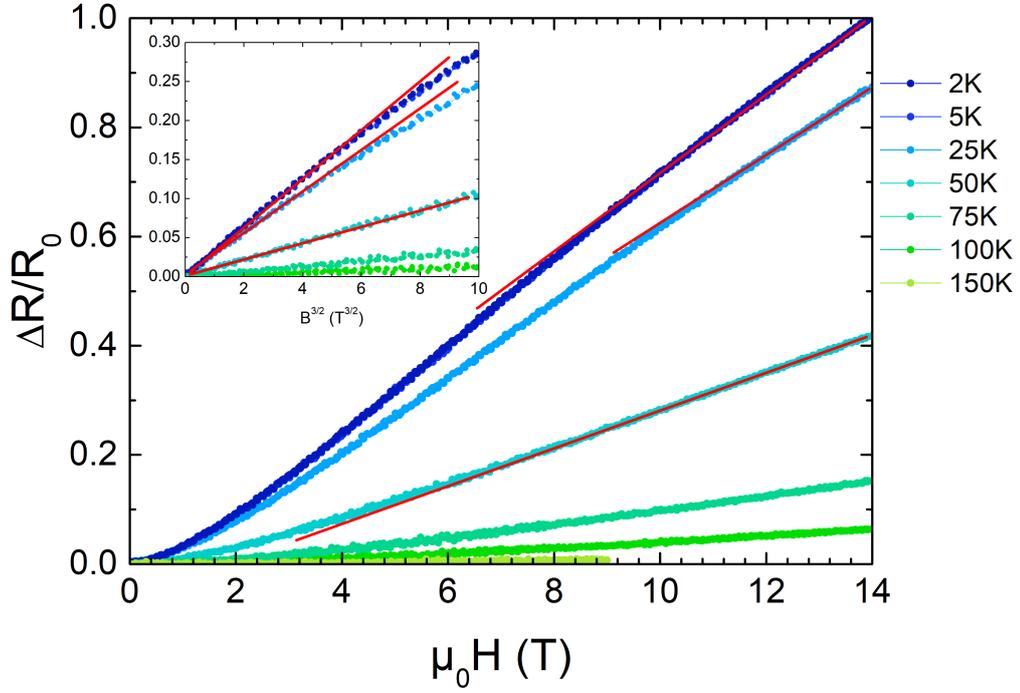


FIGURE 3.12 – Dépendance en champ de la résistivité en configuration $\vec{B} \perp \vec{J}$ à plusieurs températures. L’encart montre la dépendance en $B^{3/2}$.

dans la littérature [Lin et al., 2004], la MR suit la règle de Kohler comme présenté dans l’encart de la figure 3.11 où les courbes à $T < 25K$ se superposent.

En rouge sur la figure 3.11 est présentée la magnétorésistance du monocristal. Celle-ci est positive et extrêmement faible, la valeur maximale relevée étant 0.25% à 2K sous 9T, en contraste flagrant avec la MR des polycristaux. Ce résultat est extrêmement surprenant. En effet, dans l’article de Lin & coll. [2004], la MR très élevée avait été mesurée sur des monocristaux également. Aucune précision n’avait été apportée dans cet article sur la structure cristallographique de ces monocristaux ou sur l’orientation utilisée pour la mesure. Dans notre cas, compte tenu de la taille des monocristaux, il est malheureusement impossible d’effectuer des mesures dans une autre configuration, pour confirmer ou non cette absence de MR. L’étude sur polycristaux montre cependant clairement que la MR doit fortement dépendre du désordre puisque celle-ci est dépendante de l’échantillon mesuré.

Le comportement suivant la règle de Kohler signifie, d’après la théorie semi-classique du transport de Boltzmann, qu’il y a un seul type de porteur de charge et un unique temps de diffusion à la surface de Fermi [McKenzie et al., 1998], comme précédemment

observé par Lin & coll. [2004]. Lorsque l'on compare les deux configurations entre elles, on observe que $\Delta R/R_0(\vec{B} \perp \vec{J}) \simeq 1.7\Delta R/R_0(\vec{B} \parallel \vec{J})$ à température et champs équivalents, révélant qu'un peu moins de la moitié de la MR provient de la force magnétique. Ceci est assez surprenant considérant la nature polycristalline de l'échantillon en supposant une taille de grain homogène et une distribution statistique de leur orientation.

Si la distribution de courant était vraiment homogène dans ce polycristal (la résistivité étant rapportée isotrope), cela signifierait que les MR d'origine orbitalaire ou d'origine magnétique auraient une contribution équivalente. Une autre contribution importante pourrait être l'existence d'une MR intergrain, induite par la présence d'un nombre important de joints de grain. La MR très élevée du polycristal ne peut être imputée à la faible masse effective des porteurs de charge puisque $\frac{m^*}{m} = 1.4$ [Glassford et Chelikowsky, 1993], bien qu'elle soit tout de même plus faible que dans d'autres oxydes de ruthénium comme SrRuO_3 ou Sr_2RuO_4 par exemple ($\frac{m^*}{m} = 4$). Par conséquent, cette forte MR pourrait provenir d'une mobilité accrue des électrons ou encore être induite par effet tunnel aux joints de grain.

Bien qu'il ne soit pas l'objet principal de ce chapitre, le monocristal est néanmoins très intéressant et nous a permis de comparer les propriétés du polycristal, par exemple la nette différence de magnétorésistance. Cette grande différence observée entre les valeurs de MR sur monocristal et polycristal ainsi qu'avec les données de la littérature suggèrent un comportement particulier du monocristal. Même si les diffractions de rayons X et électroniques confirment la structure cristallographique, la présence d'une non stoechiométrie, et donc de défauts, doit être vérifiée afin de poursuivre l'analyse. De nouvelles synthèses de monocristaux seront effectuées pour continuer ce travail.

3.4.3 Coefficient Seebeck

La dépendance en température du coefficient Seebeck du polycristal ou du monocristal de RuO_2 n'a, à notre connaissance, jamais été rapportée. $S(T)$ du polycristal est présentée en rouge figure 3.13. À basse température, S est positif et linéaire jusqu'à $50K$ environ puis présente un large pic à $115K$. Vers $400K$, le coefficient Seebeck est proche de $0\mu V.K^{-1}$, devenant même légèrement négatif puis retrouve la linéarité jusqu'à $750K$, atteignant $\sim 5.5\mu V.K^{-1}$.

Sur la même figure est présentée en turquoise le $S(T)$ du monocristal de RuO_2 . Le coefficient Seebeck est positif dans toute la gamme de température sondée et est linéaire à $T > 250K$, atteignant $\sim 15\mu V.K^{-1}$. À basse température, la courbe augmente continuellement avec une inflexion à $\sim 65K$.

Les coefficients Seebeck sont positifs, en accord avec la pente négative de la densité d'état à l'énergie de Fermi [Glassford et Chelikowsky, 1993, Behnia et al., 2004] puisque

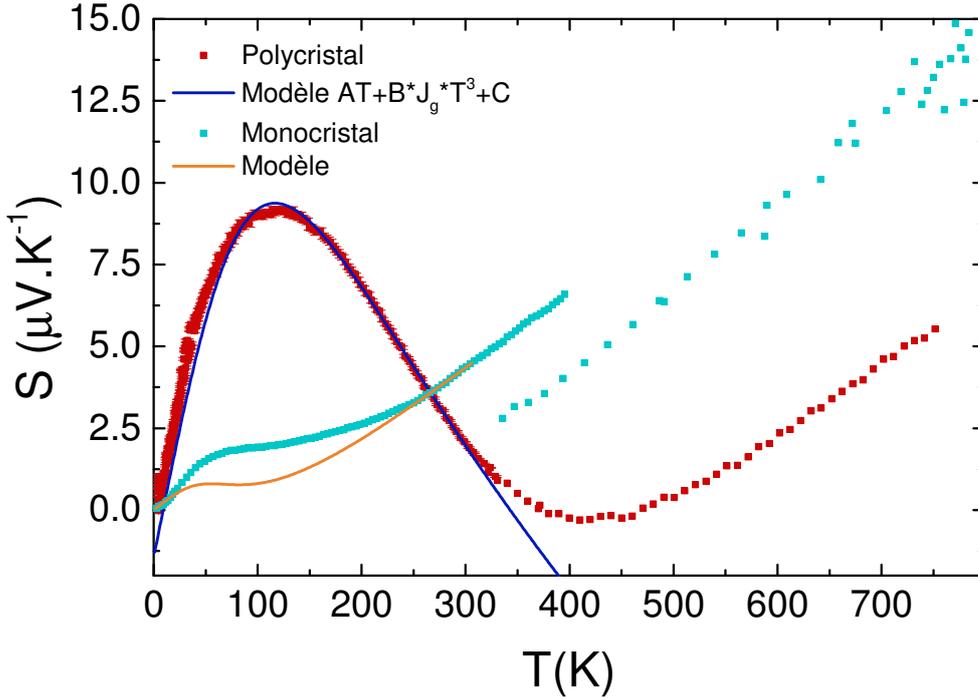


FIGURE 3.13 – Dépendance en température du coefficient Seebeck S composée d'un pic de phonon-drag (en bleu) et d'un terme linéaire diffusif (en vert).

$S \propto -\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$ dans le modèle métallique à une seule bande, vraisemblablement trop simple compte tenu de la structure de bande. Dans l'échantillon polycristallin, le coefficient Seebeck présente un pic relativement élevé à $T \sim 110K$. Les mesures de résistivité ont montré le rôle important joué par les interactions électron-phonon dans cette gamme de température, et l'existence de ce pic est donc à rapprocher d'un possible effet de phonon-drag, qui peut induire un pic à $\sim \theta_D/n$ où ~ 5 [Blatt et al., 1976]. Ici, θ_D étant égale à 409K, le pic correspond donc à $\sim \theta_D/4$ en bon accord avec la théorie. Pour rendre compte de cette contribution du phonon-drag, la courbe $S(T)$ du polycristal a été analysée en tenant compte d'un terme de diffusion linéaire S_d et d'un terme de phonon-drag, S_g^N , avec :

$$S_g^N(T) = \frac{3k_B}{e} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2} \frac{\Lambda_e^{-1}}{\Lambda_e^{-1} + \Lambda_r^{-1}} dx \quad (3.4)$$

avec $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, ω étant la fréquence et $\Lambda_{e,r}$ étant le libre parcours moyen des phonons diffusés respectivement par les électrons ou les impuretés. Le pic de phonon-drag peut être relativement bien modélisé par une somme de fonctions en T et T^3 suivant l'équation $AT + BJ_g T^3 + C$ avec les constantes $A = 0.16 \mu V.K^{-2}$, $B = -8.8 \mu V.K^{-4}$ et $C = -1.45 \mu V.K^{-1}$, et J_g l'intégrale de $S_g^N(T)$ en considérant l'hypothèse brute que le ratio, noté $b = \frac{\Lambda_e^{-1}}{\Lambda_e^{-1} + \Lambda_r^{-1}}$, est indépendant de la température. La constante B vaut donc :

$$B = -b \frac{3k_B}{e} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (3.5)$$

En imposant $\theta_D = 409K$ on obtient que $b = 2.33 \times 10^6 K$. Plusieurs mesures sur trois échantillons différents ont révélé une dispersion du sommet du pic qui s'étale de $115K$ à $140K$ et de $7.3\mu V.K^{-1}$ à $9.2\mu V.K^{-1}$ comme observée sur la figure 3.14, révélant une possible influence du désordre, en bon accord avec la MR qui montrait également une dépendance au désordre, avec des valeurs plus faibles à champs et température équivalents pour l'échantillon 2.

Des mesures en champ magnétique ont été effectuées et aucun changement significatif du coefficient Seebeck n'a été observé par rapport aux mesures à champ nul, comme illustré par l'échantillon 2 (en rouge) sur la figure 3.14.

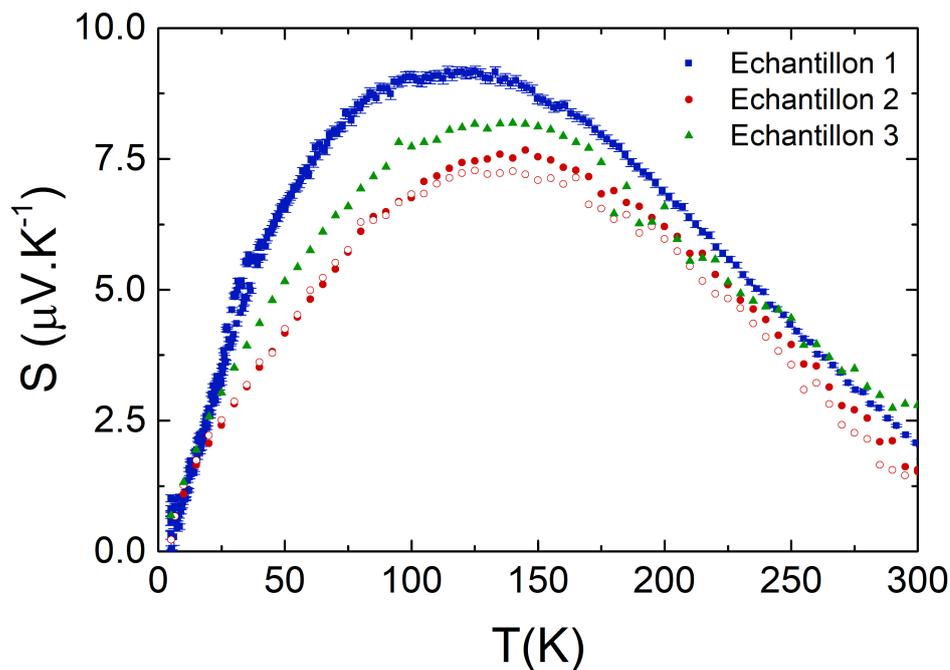


FIGURE 3.14 – Coefficient Seebeck en température $< 300K$ de trois échantillons polycristallins avec une mesure sous 9T (ronds rouges ouverts).

Le comportement du coefficient Seebeck du monocristal suit globalement celui des polycristaux avec un pic de phonon nettement affaibli et à plus basse température. Il atteint $\sim 2\mu V.K^{-1}$ vers $50K$, et une gamme linéaire de pente quasi identique mais avec des valeurs plus élevées atteignant $\sim 15\mu V.K^{-1}$ vers $800K$. La forte atténuation du pic à basse température est surprenante, car le phénomène de phonon-drag devrait être renforcé dans l'échantillon le moins désordonné, c'est-à-dire le monocristal. Par exemple, dans

une comparaison des pouvoirs thermoélectriques de monocristaux de différentes tailles et polycristaux de FeSb₂ [Takahashi et al., 2016], les auteurs ont observé la quasi-disparition du pic de phonon-drag dans ces derniers. Ainsi, cette mesure met à nouveau en évidence la possible existence de désordre finalement plus marqué dans le cristal.

Cependant, le résultat principal est que les coefficients directeurs p des pentes à haute température sont relativement élevés, ce qui est cohérent avec une bande très large, et similaire, $p_{poly} = 21.9 \pm 2 nV.K^{-2}$ et $p_{mono} = 25.5 \pm 10 nV.K^{-2}$. Dans le modèle de l'électron libre dans un métal, $S(T) = \frac{\pi^2 k_B^2}{2e\varepsilon_F(0)} T$ [Kasap, 1997], ce qui permet d'estimer les valeurs des énergies de Fermi $\varepsilon_F(0)$ à $1.68 eV$ et $1.44 eV$ respectivement pour le polycristal et le monocristal, en bon accord avec $\varepsilon_F(0) = 1.46 eV$ rapporté précédemment [Xu et al., 1989].

Dans un modèle d'électron libre, en considérant un système simple à une bande, l'énergie de Fermi s'exprime $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ où k_F est le vecteur d'onde des électrons à la surface de Fermi [Ashcroft et Mermin, 1976]. En considérant que la masse effective des électrons de RuO₂ est $m^* = 1.4m$ et que $\varepsilon_F \sim 1.5 eV$ et sachant que la densité de porteur de charge $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$, nous obtenons $n = 1.38 \times 10^{22} cm^{-3}$ ce qui est de l'ordre des concentrations de porteur communément observé dans les oxydes métalliques [Wang et al., 2012].

Des valeurs de k_F et de la concentration de porteurs, nous pouvons également calculer le libre parcours moyen des électrons par l'expression $l = \tau v_F$ où $\tau = \frac{m^*}{\rho n e^2}$ est le temps caractéristique de diffusion et $v_F = \left(\frac{2\varepsilon_F}{m^*}\right)^{1/2}$ est la vitesse des électrons au niveau de Fermi. Pour le polycristal, en prenant $\rho_{300K} = 4 \times 10^{-6} \Omega.m$, nous obtenons le libre parcours moyen $l \sim 55 nm$. Malgré la violation des hypothèses pour RuO₂, le libre parcours moyen est très proche de la taille des cristallites du polycristal qui est de quelques dizaine de nm , comme visible sur le cliché de microscopie (cf. figure 3.7). Par conséquent, la saturation à de la résistivité à $600K$ pourrait être liée à la taille des grains.

3.5 Conclusion

D'après les mesures sur polycristal, le transport du RuO₂ est métallique comme illustrée par la pente positive de la résistivité, par la linéarité du coefficient Seebeck et les faibles valeurs de celui-ci, caractéristique d'un métal.

Pour la forme polycristalline, le composé est dominé par les phonons comme révélés par les analyses de la résistivité suivant Bloch-Grüneisen et celles du pouvoir thermoélectrique avec le pic vers $\sim 130K$. Le RuO₂ est également sensible au désordre comme observé à travers la dispersion du pic de phonon de $S(T)$ et par la forte magnétorésistance dépendante de l'échantillon. Les valeurs du coefficient Seebeck à haute température sont plus faibles que la valeur d'entropie de spin attendue de $30 \mu V.K^{-1}$ pour Ru⁴⁺ $4d^4 t_{2g}^4 e_g^0$. En supposant que S reste linéaire avec le même coefficient directeur à plus haute tem-

pérature, les $30\mu V.K^{-1}$ seraient atteints vers $\sim 1400K$ pour le monocristal et $\sim 1870K$ pour le polycristal, bien au-delà de la température de fusion ($\sim 1200K$).

L'étude du monocristal de RuO_2 nécessite d'être approfondie, notamment en déterminant les axes cristallographiques afin d'affiner l'étude du transport. Le phonon-drag bien plus faible que dans le polycristal pourrait s'expliquer par des impuretés. Classiquement, le phonon-drag doit en effet être maximisé dans un monocristal plus ordonné. Une hypothèse est que le cristal présente un écart à la stoechiométrie responsable de cette différence de phonon-drag, de coefficient Seebeck à haute température et de magnétorésistance. Pour mieux comprendre ces observations, de nouvelles synthèses sont nécessaires pour discuter ce point. Qui plus est, cela permettra d'augmenter la statistique de mesure, qui est relativement faible ici due à la petitesse des échantillons, et probablement d'obtenir des monocristaux plus gros et en plus grand nombre.

Le point essentiel est que pour ces deux matériaux, les valeurs de ε_F sont proches et élevées. Avec cette structure rutile, la connexion unidirectionnelle par arêtes le long des rubans rutiles, responsable des distances Ru–Ru plus courtes que dans les pérovskites et dérivés nommés précédemment, favorise cette métallicité. Cette étude a donc montré que des oxydes de ruthénium faiblement corrélés présentent des valeurs de coefficient Seebeck plus faibles que celles rapportées dans $SrRuO_3$, $CaRuO_3$ ou les quadruples pérovskites $CaCu_3Ru_4O_{12}$, et que le transport peut être dominé à basse T par les phonons, contrairement à ces oxydes plus fortement corrélés.

Chapitre 4

Étude des hexaferrites de type R

$AM_{2+x}Ru_{4-x}O_{11}$, $M = Co, Mn, Fe$

4.1	Motivation & contexte	67
4.2	Structure cristalline	72
4.3	Propriétés magnétiques	78
4.4	Propriétés de transport	83
4.4.1	Résistivité	83
4.4.2	Coefficient Seebeck	86
4.5	Calculs de la structure de bande	89
4.6	Conclusion	91

4.1 Motivation & contexte

Le premier ferrite hexagonale a été découvert dans les années 1950. Depuis, les études sur ces matériaux ont augmenté de façon exponentielle et il y a peu, la famille des hexaferrites comptait plus 70 membres de 9 types différents [Pullar, 2012]. Leurs applications technologiques, principalement basées sur l'exploitation de leurs propriétés magnétiques, sont comme aimant permanent dans des dispositifs électroniques ou encore dans les mémoires magnétiques pour le stockage de données. Les différents types d'hexaferrites sont nommés en fonction de leur structure décrite à partir des blocs élémentaires S, R et T décrit dans [Pullar, 2012]. Les types R font partie de cette grande famille et tirent leur nom du fait que leurs structures sont décrites par deux blocs R. Jusqu'en 2006, seul l'hexaferrite de type R à base du ruthénium $BaFe_2Ru_4O_{11}$ était rapporté [Verdoes et al., 1987]. Cet hexaferrite hexagonal est constitué de plans d'octaèdres $M(2)O_6$ liés par leurs arêtes,

interconnectés par deux sites octaédriques liés par une face $M(1)_2O_9$, par un site bipyramide trigonale $M(3)O_5$ et par un site anticuboctaédrique AO_{12} (cf. FIG. 4.1 gauche). Il est important de noter que les atomes du plan d'octaèdres $[001]$ forment un réseau kagomé (cf. FIG. 4.1 droite). Cette structure peut être de trois groupes d'espaces différents, centrosymétrique $P6_3/mmc$, non centrosymétrique $P6_3mc$ induit par la séparation de la bipyramide en tétraèdres [Posen et al., 2010] ou centrosymétrique $P6_3/m$ induit par la dimérisation de ruthénium dans le kagomé [Shlyk et al., 2012a, Shlyk et al., 2012b, Shlyk et al., 2017].

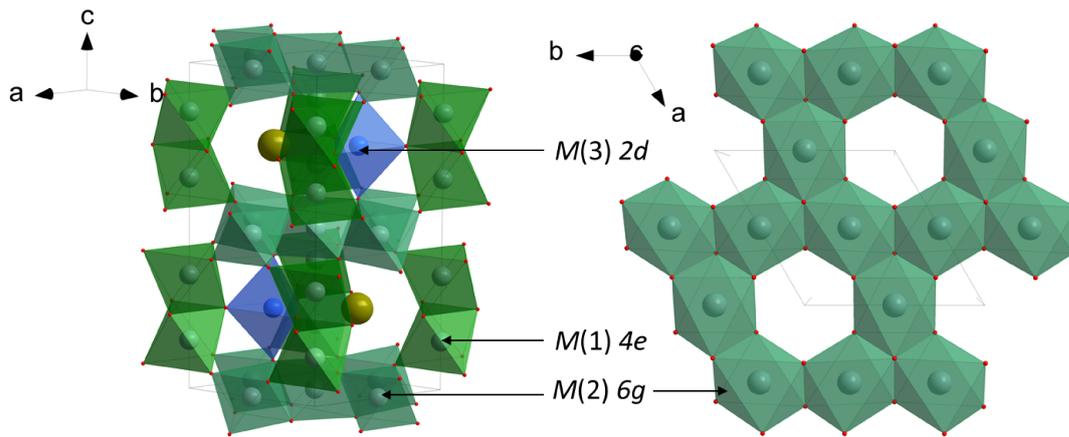


FIGURE 4.1 – Structure hexaferrite de type R $AM_{2\pm x}Ru_{4\mp x}O_{11}$ de groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec en ocre l'alcalino-terreux A, en bleu les sites $2d$ bipyramides trigonales $M(3)O_5$, en vert les sites $4e$ doubles octaèdres liés par une face $M(1)_2O_9$ et en vert de gris les sites $6g$ octaédriques $M(2)O_6$ liés par leurs arêtes formant des plans kagomé comme illustrés à droite dans le plan $[001]$.

Il est à noter que d'autres hexaferrites isotypes de métal de transition sont connus comme les dérivés de "magnéto plombites" $(K, Na, Sr, Pb)V_6O_{11}$ [Kanke, 1999, Kato et al., 2001a], qui présentent plusieurs transitions structurales et magnétiques en température.

Les matériaux de composition $AM_{2\pm x}Ru_{4\mp x}O_{11}$ peuvent adopter de nombreux éléments et présentent donc des propriétés diverses selon la nature et les proportions des atomes qui les composent comme résumé table 4.1. Parmi ces hexaferrites, seuls $(Ba, Sr)Fe_{2\pm x}Ru_{4\mp x}O_{11}$ et $SrCo_2Ru_4O_{11}$ ont un comportement semi-conducteur $\frac{d\rho}{dT} < 0$ à bande interdite étroite. Tous les autres sont métalliques avec $\frac{d\rho}{dT} > 0$. Quoiqu'il en soit, leur résistivité montre une faible variation en température (FIG 4.2) et est de l'ordre de quelques $m\Omega.cm$. Pour une composition proche de $AM_2Ru_4O_{11}$, la distribution des éléments dans la structure est de généralement 100% de cations M ($3d$) dans le site bipyramide trigonale $2d$ $M(3)O_5$ et d'une mixité M/Ru dans les deux autres sites $4e$ $M(1)O_6$ et $6g$ $M(2)O_6$, tout en étant majoritairement occupés par le ruthénium. Concernant le site bipyramidal, seule une publication fait échos de $\sim 4\%$ de ruthénium en son sein, déterminé par affinement de données de

diffraction neutronique dans un hexaferrite de composition nominale $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ [Foo et al., 2006].

Pour $M=\text{Fe}$, les composés de formule $(\text{Ba,Sr})\text{Fe}_{2\pm x}\text{Ru}_{4\mp x}\text{O}_{11}$ sont ferro/ferrimagnétiques semiconducteurs à bande interdite étroite pour toutes les compositions rapportées $0.52 < x < 1.47$, avec un comportement activé thermiquement en $\rho = \rho_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}}$ vers $T \sim 180\text{K}$, où E_a est l'énergie d'activation et varie de la dizaine à quelques dizaines de meV selon x . Cette énergie, tout comme la température de Curie T_C , augmente avec la proportion de fer alors que l'anisotropie magnétique diminue, révélant un lien subtil entre les propriétés de transport et les propriétés magnétiques [Shlyk et al., 2008a]. Structuralement, il semble que la longueur de l'axe c soit seulement sensible au ratio Fe/Ru dans les sites doubles octaèdres $M(1) 4e$ induisant une compression des octaèdres $M(2)\text{O}_6 6g$ des plans kagomé selon $[001]$ [Niewa et al., 2010]. En comparant le semiconducteur ferro/ferrimagnétique $\text{BaFe}_{2\pm x}\text{Ru}_{4\mp x}\text{O}_{11}$ avec $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ et $\text{BaCuRu}_5\text{O}_{11}$, il a été observé que le remplacement de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ par Co^{2+} ou Cu^{2+} instaure un comportement métallique ferromagnétique ou métallique non magnétique [Foo et al., 2006, Niewa et al., 2010, Nemrava et al., 2018]. Un autre phénomène remarquable en remplaçant Fe^{2+} par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ est la réorientation de l'axe de facile aimantation, approximativement aligné dans les plans kagomé (ab) pour le composé au cobalt, à dirigé selon l'axe c pour le composé au fer [Shlyk et al., 2010d].

Dans les hexaferrites au cobalt, le remplacement du barium par le strontium change le transport de métallique à semiconducteur, tout en conservant le ferromagnétisme, mais en augmentant la T_C , indiquant que la largeur de bande du premier est plus grande que celle du second [Pato-Doldán et al., 2011]. D'après [Shlyk et al., 2008a] la différence de comportement proviendrait de la plus forte hybridation entre le $\text{Co}^{2+} 3d^7$ et $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{5+} 4d^5/4d^3$ par super-échange via les orbitales $2p$ des oxygènes O^{2-} ce qui engendre une largeur de bande de conduction plus importante comparativement à un hexaferrite à base de $\text{Fe}^{2+} 3d^6$ qui possède un électron de moins. En remplaçant le ruthénium par du titane Ti^{4+} , dans un hexaferrite tout $3d$, c'est-à-dire avec des orbitales un peu moins étendues, le transport électronique évolue d'un comportement de semiconducteur à bande interdite large à totalement isolant selon la proportion Fe/Ti. La différence de comportement des hexaferrites contenant du ruthénium $4d$ et des hexaferrites tous $3d$ s'explique également par la plus forte hybridation des ruthéniums avec les métaux $3d$ via les oxygènes [Shlyk et al., 2010d].

Les hexaferrites au manganèse $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ sont des mauvais métaux ferromagnétiques doux tout comme $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ (cf. figure 4.3). Ils ont une concentration de porteurs de charge d'environ 10^{20}cm^{-3} , ce qui est un ordre de grandeur plus petit que celle de $\text{SrNiRu}_5\text{O}_{11}$, indiquant que la densité d'état au niveau de Fermi diminue lorsque le

	Groupe d'espace	Z	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Magnétisme	Résistivité
BaLiRu ₅ O ₁₁ *	$P6_3/mmc$	2	5.8114(2)	13.7895(5)	403.29	Paramagnétique	Métal
BaMn ₂ Ru ₄ O ₁₁	//	//	5.8878(2)	13.5538(4)	406.91	Ferromagnétique doux	Métal "pauvre"
BaFe ₂ Ru ₄ O ₁₁	//	//	5.867(1)	13.489(5)	402.11	Ferro/ferrimagnétique	Semiconducteur
SrFe ₂ Ru ₄ O ₁₁ **	//	//	5.8517(2)	13.3171(4)	394.91	//	//
BaCo ₂ Ru ₄ O ₁₁	//	//	5.8411(3)	13.4875(8)	398.52	Ferromagnétique	Métal "pauvre"
SrCo ₂ Ru ₄ O ₁₁	//	//	5.81392(8)	13.2576(4)	388.09	Ferromagnétique doux	Semiconducteur
SrNiRu ₅ O ₁₁	$P6_3/m$	8	11.7374(2)	13.2088(4)	1575.93	Antiferromagnétique	Métal, NLF
BaCuRu ₅ O ₁₁ *	$P6_3/mmc$	2	5.84453(17)	13.8099(4)	408.53	Paramagnétique	Métal "pauvre"
BaZnRu ₅ O ₁₁	$P6_3/m$	8	11.7411(2)	13.6842(4)	1633.68	Paramagnétique	Semi-métal, NLF
SrZnRu ₅ O ₁₁	//	//	11.7271(2)	13.4246(4)	1598.87	∅	∅

TABLE 4.1 – Liste des hexaferrites de type R $AM_{2\pm x}Ru_{4\mp x}O_{11}$. * dénote la présence d'impuretés. ** SrFe_{2.54}Ru_{3.46}O₁₁. NLF : non-liquide de Fermi. Références : Li, Cu : [Foo et al., 2006] Mn : [Foo et al., 2006, Shlyk et al., 2010c, Shlyk et al., 2010b]; Co : [Foo et al., 2006, Schüpp-Niewa et al., 2007, Shlyk et al., 2008a, Shlyk et al., 2008b, Shlyk et al., 2010d, Pato-Doldán et al., 2011]; Fe : [Schüpp-Niewa et al., 2007, Shlyk et al., 2008a, Shlyk et al., 2008b, Niewa et al., 2010, Shlyk et al., 2010d, Shlyk et al., 2010a]; Ni : [Shlyk et al., 2017]; Zn : [Shlyk et al., 2012a, Shlyk et al., 2012b].

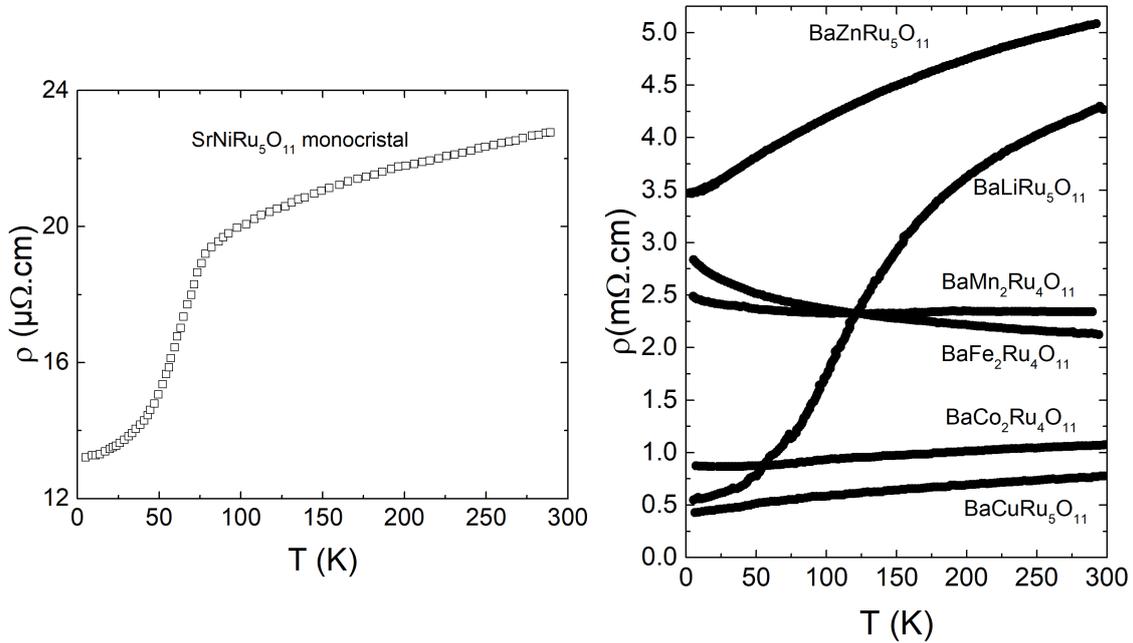


FIGURE 4.2 – Résistivités des hexaferrites $AM_{2\pm x}Ru_{4\mp x}O_{11}$. Données extraites de [Foo et al., 2006, Shlyk et al., 2012a, Shlyk et al., 2017].

nickel est remplacé par le cobalt ou le manganèse [Shlyk et al., 2017]. Le comportement des électrons dans les hexaferrites au Ni est plus itinérant dû à leur plus grande concentration, mais probablement aussi à la réduction du désordre, puisque le nickel est en site $2d$ uniquement.

Les ruthénates cristallisant dans la structure hexaferrite de type R, avec leurs trois sites différents, leurs liaisons par arêtes ou par faces et leurs deux cations de métal de transition, permettent donc l'étude du coefficient Seebeck dans un système qui diffère fortement d'un système d'octaèdres liés par leur sommet dans les trois directions de l'espace, et qui présentent un magnétisme différent. Comme on peut le lire, de nombreux composés sont référencés dans la littérature, mais la présente étude traite de BaMn₂Ru₄O₁₁, BaCo₂Ru₄O₁₁ et SrFe₂Ru₄O₁₁. Ces composés ont été sélectionnés en raison de leurs propriétés globalement métalliques et ferromagnétiques doux. Les sections suivantes présentent les résultats obtenus dans le cadre de la thèse : structures cristallines, propriétés magnétiques et propriétés de transport.

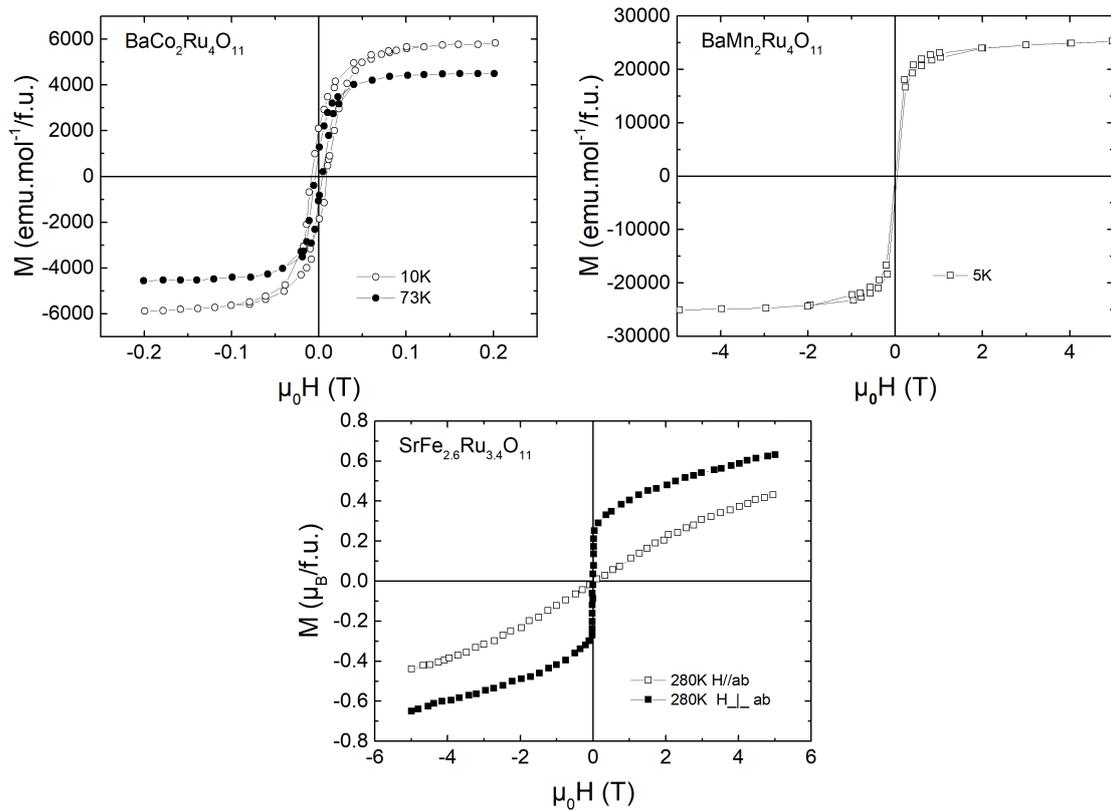


FIGURE 4.3 – Aimantations en champ des hexaferrites $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ et $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$, données extraites de [Foo et al., 2006], et $\text{SrFe}_{2.6}\text{Ru}_{3.4}\text{O}_{11}$, données extraites de [Shlyk et al., 2008b].

4.2 Structure cristalline

Les échantillons polycristallins de $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$, $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ & $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ ont été synthétisés par réaction à l'état solide comme décrit à la section 2.1. Les structures cristallines de ces matériaux ont été conjointement analysées à partir de diffractogrammes de rayons X sur poudre et d'analyses cristallographiques par microscopie électronique en transmission (cf. section 2.2). Les diffractogrammes (FIG. 4.4) montrent que seul $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ est monophasé. Malgré les différents recuits, la présence de la phase secondaire de pérovskite BaRuO_3 est observée dans $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ tandis que du Fe métallique et de l'oxyde de fer Fe_4O_5 sont observées dans $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$. De nombreux essais de synthèse ont été réalisés afin d'améliorer la pureté de ces matériaux, mais les résultats n'ont pas été concluants.

D'après les facteurs de qualité issus de l'analyse Rietveld, les trois spectres correspondent bien à la phase hexagonale de groupe d'espace centro symétrique n°194 $P6_3/mmc$, en accord avec la littérature. L'empilement est confirmé par les images enregistrées sur $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ en mode STEM-champ sombre/champ clair et par la superposition des

simulations calculées à partir des positions atomiques issues des affinements (FIG. 4.5). Dans ces images de microscopie, le contraste est proportionnel au numéro atomique Z . En champ sombre, plus la masse de l'atome est élevée plus il apparaît blanc et inversement en champ clair.

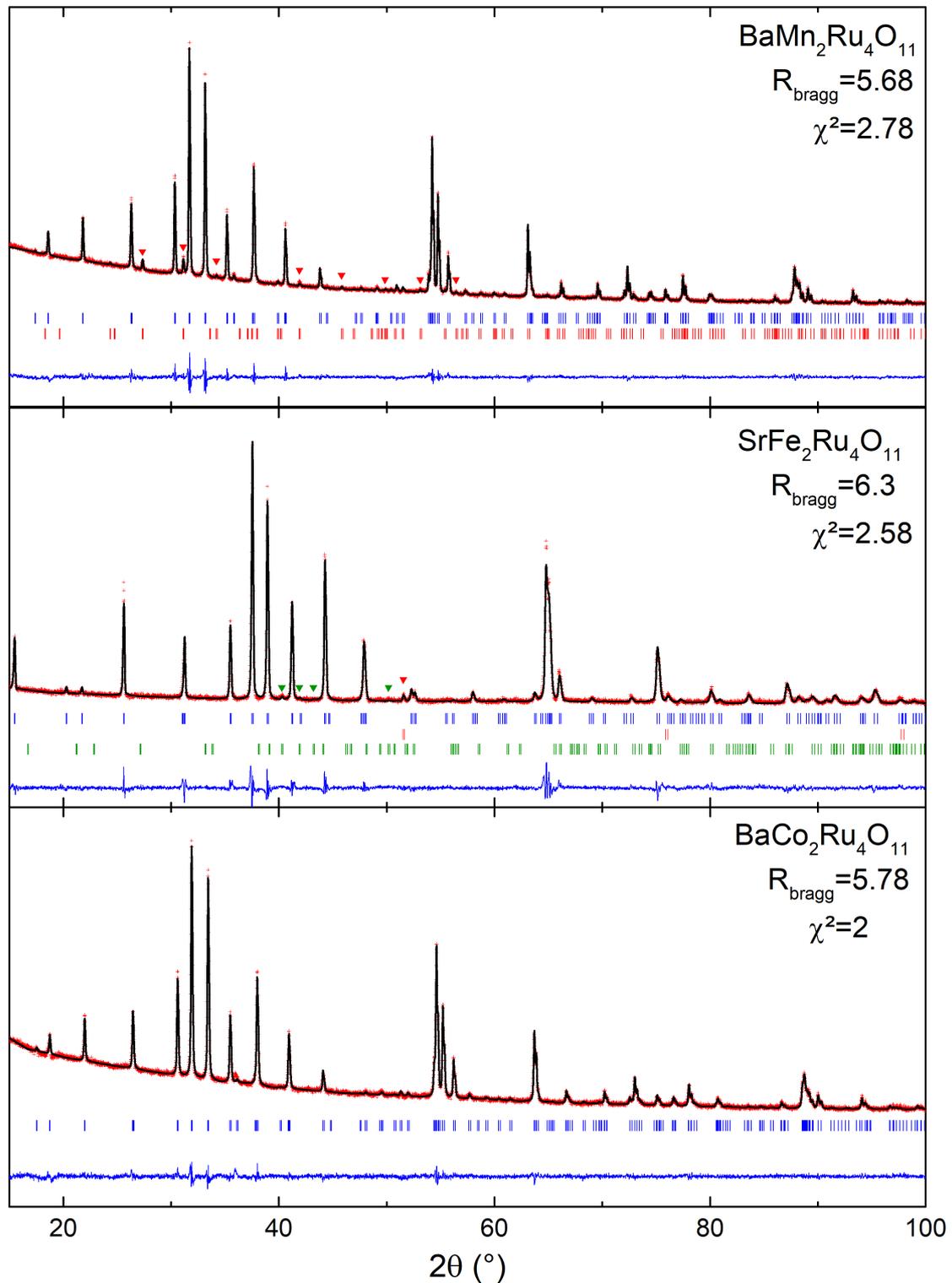


FIGURE 4.4 – Affinements Rietveld de $BaMn_2Ru_4O_{11}$ (en haut), $SrFe_2Ru_4O_{11}$ (milieu) et $BaCo_2Ru_4O_{11}$ (en bas) avec leurs facteurs de qualité respectifs. Les croix rouges sont les données expérimentales, les lignes noires sont les affinements calculés et les lignes bleues représentent la différence entre les deux. À noter la présence d'impureté $BaRuO_3$ (triangles rouges) dans $BaMn_2Ru_4O_{11}$, et de Fe (triangles rouges) et Fe_4O_5 (triangles verts) dans $SrFe_2Ru_4O_{11}$.

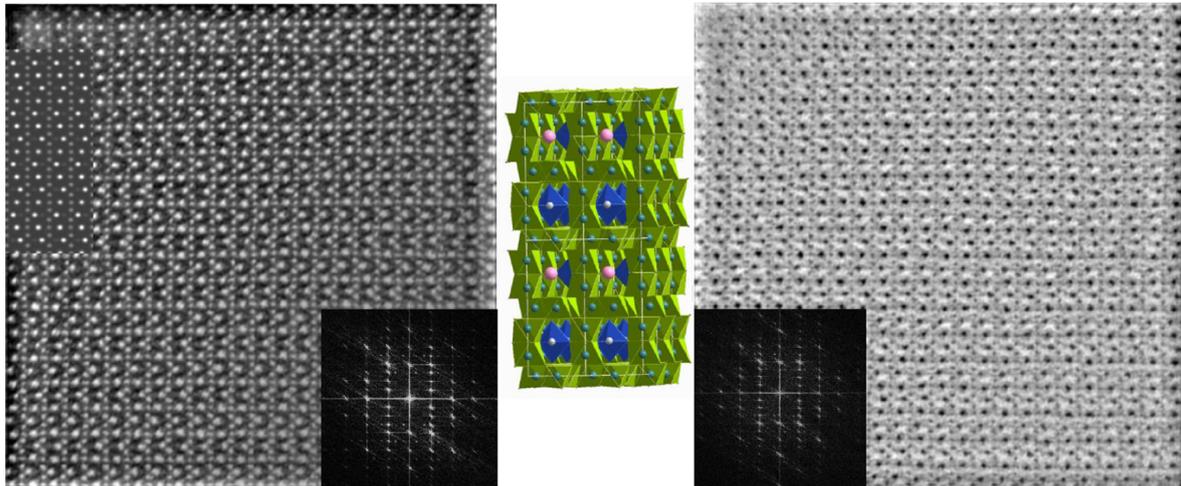


FIGURE 4.5 – Modèle cristallin (milieu) et images STEM de $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ dans le plan $[110]$ en champ sombre (à gauche) avec sa transformée de Fourier rapide (en bas) et une simulation (en haut à gauche) ; et en champ clair (à droite) avec sa transformée de Fourier rapide (en bas).

Dans certains hexaferrites de type R, une réduction de symétrie de $P6_3/mmc$ à $P6_3/m$ ou à $P6_3mc$ a été observée. Aucun indice qu'un tel phénomène soit établi dans les hexaferrites étudiés n'a pu être détecté. Les paramètres de maille déduits de l'affinement Rietveld sont $a = 5.88815(3)\text{Å}$ et $c = 13.54884(10)\text{Å}$ pour $BaMn_2Ru_4O_{11}$, $a = 5.84033(13)\text{Å}$ et $c = 13.47571(34)\text{Å}$ pour $BaCo_2Ru_4O_{11}$, et $a = 5.86915(6)\text{Å}$ et $c = 13.28815(23)\text{Å}$ pour $SrFe_2Ru_4O_{11}$. Ces paramètres sont en accord avec ceux disponibles dans la littérature pour des compositions similaires [Niewa et al., 2010, Shlyk et al., 2010d, Foo et al., 2006]. À partir des occupations extraites de l'affinement Rietveld (FIG. 4.2), les compositions cationiques suivantes ont été obtenues $Ba_{0.92}Co_{2.56}Ru_{3.44}$, $Ba_{0.93}Mn_{2.46}Ru_{3.54}$ et $Sr_{0.99}Fe_{2.90}Ru_{3.10}$.

		$Ba_{0.93}Mn_{2.46}Ru_{3.54}O_{11}$		$Ba_{0.92}Co_{2.56}Ru_{3.44}O_{11}$		$Sr_{0.99}Fe_{2.90}Ru_{3.10}O_{11}$	
site	atom	occ.(%)	atom	occ.(%)	atom	occ.(%)	
$2a$	Ba	93(1)	Ba	92(1)	Sr	99(1)	
$4e$	Mn1	22(2)	Co1	24(2)	Fe1	44(2)	
	Ru1	78(2)	Ru1	76(2)	Ru1	56(2)	
$6g$	Mn2	34(1)	Co2	36(1)	Fe2	34(2)	
	Ru2	66(1)	Ru2	64(1)	Ru2	66(2)	
$2d$	Mn3	100	Co3	100	Fe3	100	

TABLE 4.2 – Occupations atomiques par site extraites de l'affinement Rietveld avec incertitudes entre parenthèses.

Pendant ces affinements, le site bipyramide trigonale $M(3) 2d$ a été autorisé à accueillir du Ru, mais cela a toujours mené à une occupation négative. Nous avons donc conclu que ce site était complètement occupé par le métal de transition $3d$. Il est à noter que dans la littérature, la quantité d'alcalino-terreux (Ba ou Sr) n'est pas discutée et est toujours fixée à 1. Ici, excepté pour l'hexaferrite au Sr, un léger déficit est trouvé.

TABLE 4.3 – Sélection d'angles ($^{\circ}$) et de distances (\AA) interatomiques pour les trois hexa-ferrites avec incertitudes entre parenthèses. $M(1)$, $M(2)$, $M(3)$ correspondent respectivement aux cations M dans les sites $4e$ (octaèdres liés par une face M_2O_9), $6g$ (octaèdres liés par leurs arêtes, kagomé MO_6) et $2d$ (bipyramide trigonale MO_5).

	BaMn ₂ Ru ₄ O ₁₁	BaCo ₂ Ru ₄ O ₁₁	SrFe ₂ Ru ₄ O ₁₁
A–O(1)×6	2.829(7)	2.786(9)	2.755(9)
A–O(2)×6	2.742(19)	2.925(8)	2.939(19)
$M(1)$ –O(1)×3	2.102(8)	2.036(9)	1.919(10)
$M(1)$ –O(2)×3	2.029(8)	2.015(7)	2.017(12)
$M(1)$ – $M(1)$	2.730(2)	2.673(4)	2.616(3)
$M(1)$ – $M(2)$	3.5717(9)	3.5568(10)	3.5598(12)
$M(1)$ – $M(3)$	3.6634(6)	3.6261(6)	3.6328(8)
O(1)– $M(1)$ –O(1)	99.2(5)	99.6(6)	100.9(10)
O(1)– $M(1)$ –O(2)	164.7(7)	166.6(8)	166.7(10)
O(1)– $M(1)$ –O(2)	85.4(6)	89.0(6)	87.5(8)
O(2)– $M(1)$ –O(2)	79.7(6)	80.8(5)	82.5(8)
$M(2)$ –O(1)×4	1.924(10)	1.953(12)	2.037(10)
$M(2)$ –O(3)×2	2.081(9)	2.018(7)	2.030(10)
$M(2)$ – $M(2)$	2.94408(1)	2.91948(2)	2.93507(6)
$M(2)$ – $M(2)$	3.7898(6)	3.7663(0)	3.7297(1)
O(1)– $M(2)$ –O(1)	88.6(7)	88.7(8)	88.8(7)
O(1)– $M(2)$ –O(1)	180.0(10)	180.0(11)	180.0(11)
O(1)– $M(2)$ –O(1)	91.4(6)	91.3(7)	91.2(9)
O(1)– $M(2)$ –O(3)	94.9(6)	94.7(6)	92.4(7)
O(1)– $M(2)$ –O(3)	85.1(7)	85.3(7)	87.6(8)
O(3)– $M(2)$ –O(3)	179.9(7)	180.0(6)	180.0(8)
$M(3)$ –O(2)×3	1.925(18)	1.863(10)	1.854(15)
$M(3)$ –O(3)×2	2.187(15)	2.258(12)	2.05(19)
O(2)– $M(3)$ –O(2)	120.0(11)	120.0(7))	120.0(17)
O(2)– $M(3)$ –O(3)	90.0(9)	90.0(6)	90.0(12)
O(3)– $M(3)$ –O(3)	180.0(12)	180.0(10)	180.0(15)

4.3 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des trois hexaferrites ont été mesurées dans la gamme de température de $5K$ à $400K$ et en champ jusqu'à $14T$.

La dépendance thermique de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ est présentée figure 4.6, à gauche dans $100Oe$ pour $BaMn_2Ru_4O_{11}$ et $BaCo_2Ru_4O_{11}$, et à droite dans $25kOe$ pour $SrFe_2Ru_4O_{11}$, où les symboles vides correspondent aux courbes zfc et les pleins aux fcw. $BaMn_2Ru_4O_{11}$ présente un maximum vers $70K$ et une séparation entre la zfc et la fcw jusqu'à la transition vers $175K$. Comme ce dernier, dans $BaCo_2Ru_4O_{11}$ la zfc et la fcw sont séparées à basse température et se superposent à la transition vers $110K$. La susceptibilité de $SrFe_2Ru_4O_{11}$ est différente des autres, avec une transition vers $\sim 200K$. Il est à noter qu'elle a été mesurée sous un fort champ de $2.5T$ du fait du champ coercitif plus élevé (cf. figure 4.8). La zfc et la fcw sont proches l'une de l'autre et se recoupent véritablement au point d'inflexion vers $\sim 200K$. On aperçoit également un maximum sur la zfc à $10K$.

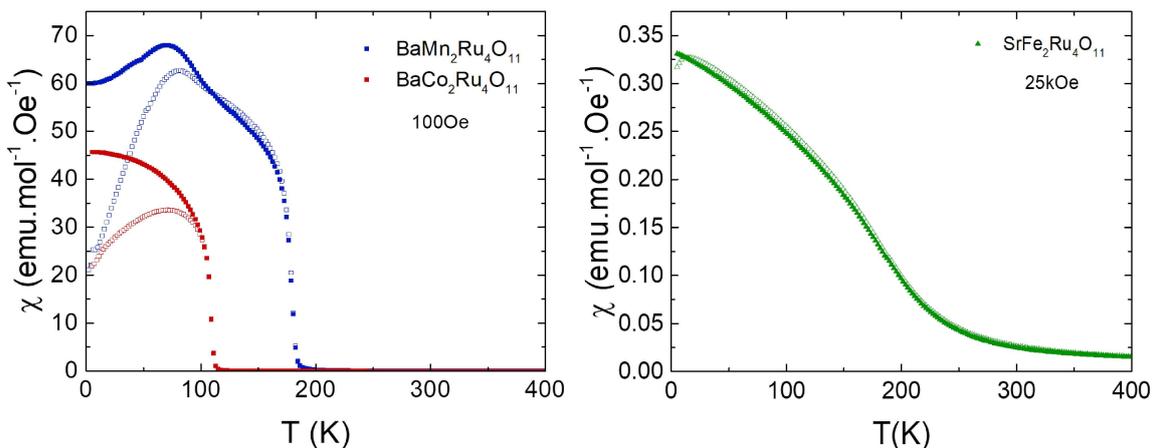


FIGURE 4.6 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique DC sous un champ de $100Oe$ pour les hexaferrites au cobalt et au manganèse (à gauche), et sous un champ de $25000Oe$ pour l'hexaferrite au fer (à droite). Les formes ouvertes sont les zfc et les pleines sont les fcw.

La dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique $\chi^{-1}(T)$ des trois hexaferrites est présentée figure 4.7 dans un champ de $100Oe$ pour les hexaferrites au cobalt et au manganèse (à gauche), et dans un champ de $25000Oe$ pour l'hexaferrite au fer (à droite), où les symboles ouverts correspondent aux courbes zfc et les pleins aux fcw. La $\chi^{-1}(T)$ de $BaCo_2Ru_4O_{11}$ augmente de façon non linéaire avec la température depuis $110K$ jusqu'à atteindre $137mol.Oe.emu^{-1}$ à $400K$. $BaMn_2Ru_4O_{11}$ est proche de la loi de Curie-Weiss avec une augmentation quasi linéaire avec la température depuis $175K$. La $\chi^{-1}(T)$

de $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ augmente également, mais sur toute la gamme de température, atteignant $65 \text{ mol.Oe.emu}^{-1}$ à 400K . On observe également un point d'inflexion vers 200K .

Ces courbes révèlent un comportement de type Curie-Weiss avec $T_C \sim 175\text{K}$ et $\theta_{CW} = 178\text{K} \pm 2\text{K}$ pour $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$, $T_C \sim 110\text{K}$ pour $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ et $T_C \sim 200\text{K}$ pour $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$. La non-linéarité à $T > T_C$ de l'hexaferrite au Co et de l'hexaferrite au Fe empêchent la détermination de la température de Curie-Weiss θ_{CW} .

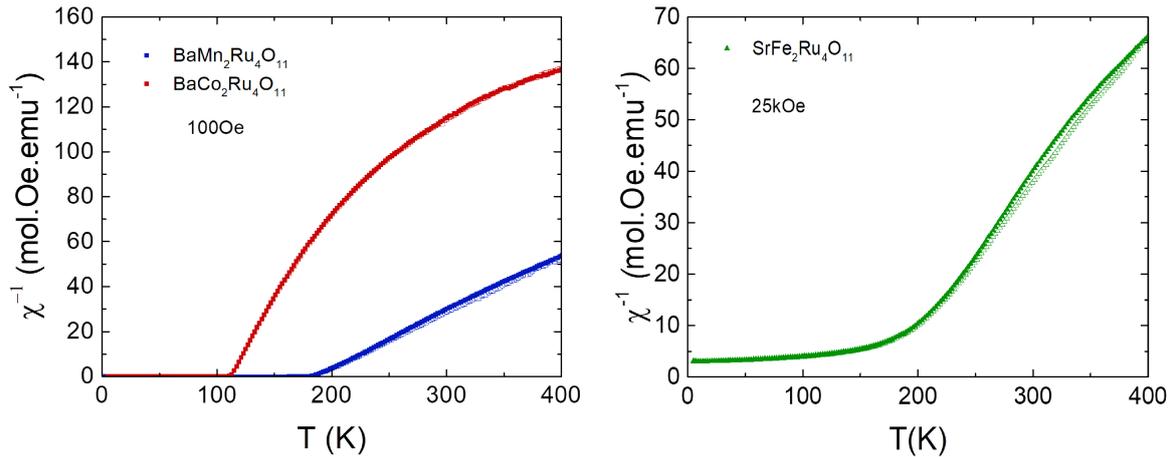


FIGURE 4.7 – Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique DC sous un champ de 100Oe pour les hexaferrites au cobalt et au manganèse (à gauche), et sous un champ de 25000Oe pour l'hexaferrite au fer (à droite). Les formes ouvertes sont les zfc et les pleines sont les fcw.

Dans le cas de monocristaux de $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$, la $\chi^{-1}(T)$ sous 500Oe avec $H \parallel c$ suit la loi de Curie-Weiss modifié à $T > 150\text{K}$ [Schüpp-Niewa et al., 2007] et dans le cas de polycristaux, il a été rapporté un comportement suivant la loi de Curie-Weiss sous 1T [Pato-Doldán et al., 2011, Foo et al., 2006]. Une analyse quantitative est cependant difficile à réaliser compte tenu du nombre d'approximations qui seraient nécessaires dû au nombre de sites, à la proportion M/Ru de chaque site, à l'état de valence de chaque cation sur chaque site et à la configuration de spin de chaque cation sur chaque site (spin bas, spin haut voire spin intermédiaire).

La dépendance en champ de l'aimantation à 5K est présentée en figure 4.8. L'aimantation des hexaferrites au Co et au Mn présente une hystérèse très étroite avec une forte augmentation de l'aimantation à bas champ, atteignant respectivement $\sim 1.5\mu_B/f.u.$ et $\sim 5\mu_B/f.u.$ à 5T, sans saturation jusqu'à 14T (cf. figure 4.9 droite). Contrairement à ces deux hexaferrites, $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ possède une hystérèse large, atteignant $\sim 2.9\mu_B/f.u.$ à 5T, et présente un accident à champ nul vers $\pm 2\mu_B/f.u.$ et un second plus marqué sur la courbe de première aimantation à 1T et $1\mu_B/f.u.$.

Ces accidents peuvent être liés à la présence de phase secondaire et il est difficile de

comparer l'aimantation de $SrFe_2Ru_4O_{11}$ avec la littérature puisqu'aucune mesure basse température n'est rapportée pour cet hexaferrite au fer. L'étroitesse des hystérèses de $BaCo_2Ru_4O_{11}$ et de $BaMn_2Ru_4O_{11}$, visible sur les courbes d'aimantation à bas champs figure 4.9 gauche, est définie par la valeur des champs coercitifs de respectivement $H_C = 68Oe$ et $H_C = 85Oe$. Ces très faibles valeurs et l'augmentation rapide de l'aimantation à bas champs est caractéristique de ferromagnétisme doux, tandis qu'une hystérèse très large $H_C \sim 19000Oe$ pour $SrFe_2Ru_4O_{11}$ est caractéristique du ferromagnétisme dur, mais cette dernière pourrait être induite par la présence des impuretés.

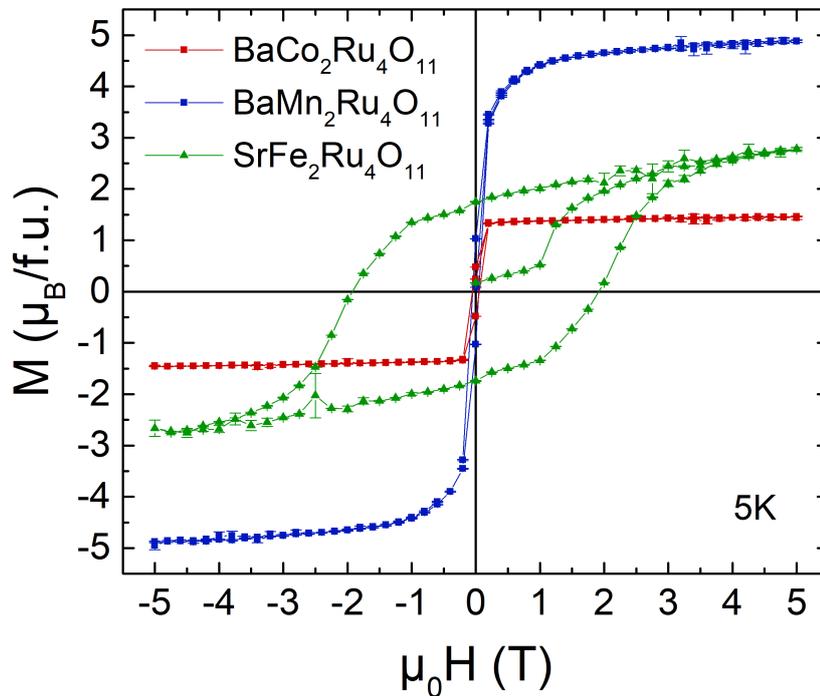


FIGURE 4.8 – Dépendance en champ de l'aimantation à 5K.

La structure magnétique moyenne de ces composés a été résolue par diffraction neutronique dans [Foo et al., 2006] pour l'hexaferrite au manganèse $BaMn_2Ru_4O_{11}$ et dans [Shlyk et al., 2010d] pour les hexaferrites au cobalt $BaCo_{1.68}Ru_{4.32}O_{11}$ et au fer $SrFe_{2.96}Ru_{3.04}O_{11}$, tous synthétisés sous forme de polycristaux. Il est à noter que nos composés ont des compositions chimiques légèrement différentes de celles des matériaux étudiés par diffraction neutronique. La structure magnétique moyenne à 10K de $BaCo_{1.68}Ru_{4.32}O_{11}$ est présentée figure 4.10. Cette structure a été affinée en supposant qu'il n'y a pas de lacune en barium malgré la présence d'une impureté non identifiée, et que le cobalt occupe totalement les plans kagomé $6g$ et les bipyramides trigonales $2d$, c'est-à-dire que seul le Co participe à l'aimantation. Le résultat est que les spins des ions cobalt s'ordonnent ferromagnétique-

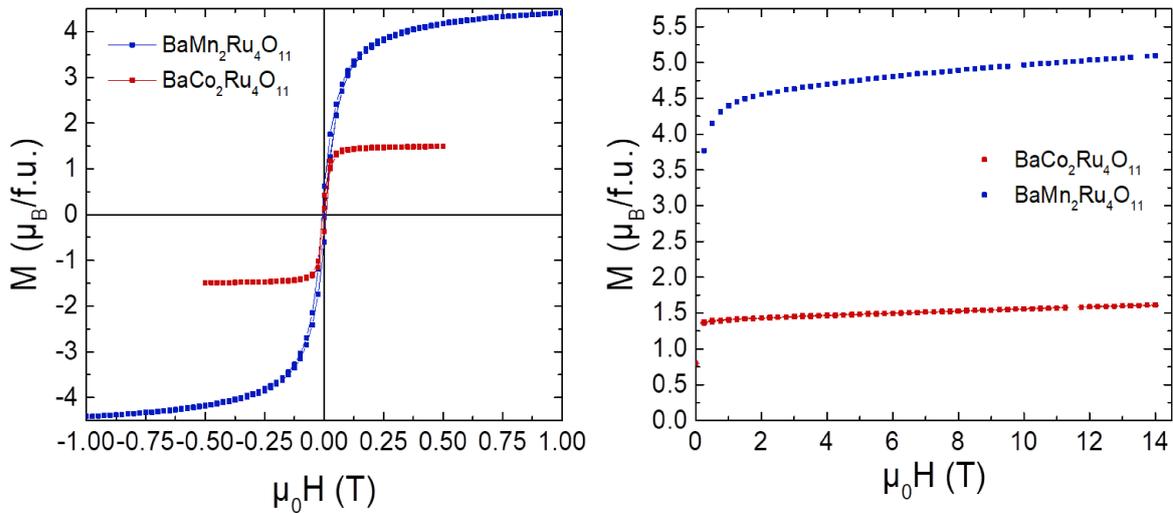


FIGURE 4.9 – $T = 5K$. À gauche, aimantation à bas champ. À droite, aimantation en champ jusqu'à 14T.

ment en site bipyramides $2d$ avec un moment $M_z = 0.5(2)\mu_B$ et antiferromagnétiquement à 120° dans les plans kagomé avec $M_z = 0(0)\mu_B$, $M_x = 3.1(2)\mu_B$, $M_y = 6.3(5)\mu_B$ et un moment total $M_{tot} = 5.4(4)\mu_B$. Comme suggéré par les auteurs, ceci est une structure moyenne puisque dans les faits, les plans kagomé ne contiennent que 21% de Co pour le matériau sondé de composition $\text{BaCo}_{1.68}\text{Ru}_{4.32}\text{O}_{11}$. Il est donc très peu probable que cette configuration de spin antiferromagnétique soit continue à l'échelle macroscopique.

La structure magnétique de l'hexaferrite au manganèse $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ est relativement similaire à celle de l'hexaferrite au cobalt, comme observé sur la figure 4.11 a) extraite de [Foo et al., 2006]. Dans le modèle de la structure magnétique utilisé par les auteurs, de groupe d'espace $P6_3/m m'c'$, les sites $4e$ et $2d$ peuvent porter un moment M_z selon c et les sites $6g$ des plans kagomé peuvent porter un moment avec trois composantes selon M_x , $M_y = 2M_x$ et M_z . Foo & coll. ont également conclu que l'intensité des moments magnétiques est dominée par ceux du métal de transition $3d$, ici Mn^{3+} , étant donné la rapide diminution angulaire du facteur de forme et les faibles moments attendus des Ru^{3+} et Ru^{4+} . Le résultat est que les spins des manganèses s'ordonnent ferromagnétiquement en site bipyramides $2d$ avec un moment $M_z = 3.59(7)\mu_B$, et la composante selon c des sites $6g$ des plans kagomé porte un moment total $M_z = 1.8(3)\mu_B$. Les deux autres composantes dans ces plans s'ordonnent antiferromagnétiquement à 120° $M_x = -1.24(8)\mu_B$. Signalons que les sites $4e$ ne portent pas de moment ce qui peut être dû à la faible quantité de Mn dans ce site (17.0(5)%). Dans ce cas également il est peu probable que dans ces plans l'ordre antiferromagnétique soit continu puisqu'ils ne contiennent que 23.9(4)% de Mn (cf. figure 4.11 a)).

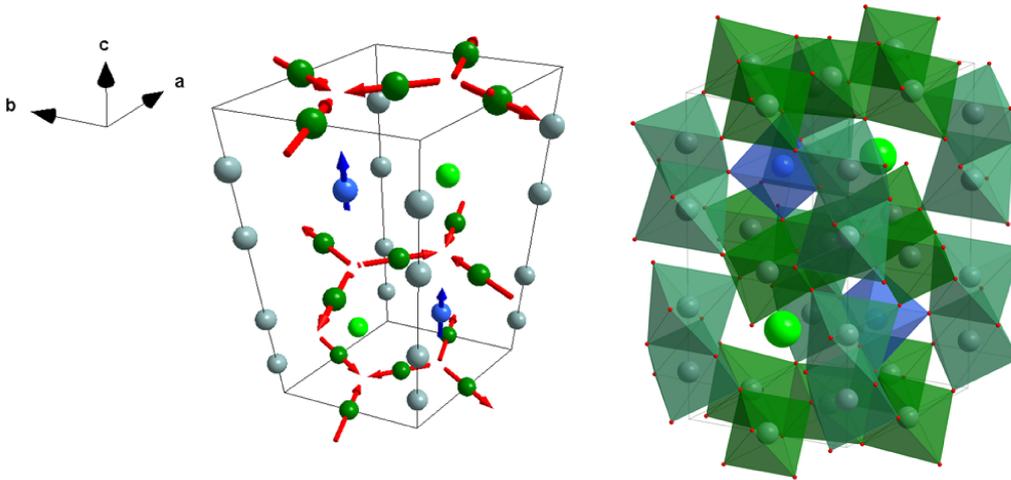


FIGURE 4.10 – Structure magnétique moyenne déduite d’une étude de diffraction neutronique à $10K$ de $BaCo_{1.68}Ru_{4.32}O_{11}$, redessiné de [Shlyk et al., 2010d]. En vert fluo les atomes de barium ; en bleu, les sites $2d$ bipyramides trigonales ; en gris, les sites $4e$ octaèdres liés par une face et en vert foncé les sites $6g$ kagomé octaèdres liés par leurs arêtes. Les flèches bleues illustrent l’agencement ferromagnétique des sites $2d$ et les flèches rouges illustrent l’agencement antiferromagnétique à 120° des sites des plans kagomé.

La structure magnétique de l’hexaferrite au fer $SrFe_{2.96}Ru_{3.04}O_{11}$ à $1.5K$ est également rapportée et présentée figure 4.11 b) extraite de [Shlyk et al., 2010d]). Bien qu’elle conserve le modèle de symétrie $P6_3/m m'c'$, elle est néanmoins différente des deux précédentes. Les différences principales sont que le site $4e$ porte un moment dû au ratio plus élevé M/Ru et que les moments magnétiques sont tous orientés selon l’axe c avec des valeurs $M_z = -3.6(2)\mu_B$ pour le site $2d$, $M_z = -1.3(1)\mu_B$ pour le site $6g$ et $M_z = 2.4(1)\mu_B$ pour le site $4e$. Aucun signe d’un arrangement antiferromagnétique n’est rapporté dans les plans kagomé. Par conséquent, ce composé est ferrimagnétique.

En conclusion, la comparaison des susceptibilités magnétiques en température et des aimantations en champ avec la littérature montre les mêmes propriétés magnétiques, confirmant que le comportement de nos phases est bien celui des hexaferrites de type R, malgré la présence d’impuretés pour deux d’entre eux. En raison de ses hypothèses brutes, mais nécessaires, l’analyse de la diffraction neutronique rapportée dans la littérature illustre une compréhension incomplète du magnétisme complexe de ces phases.

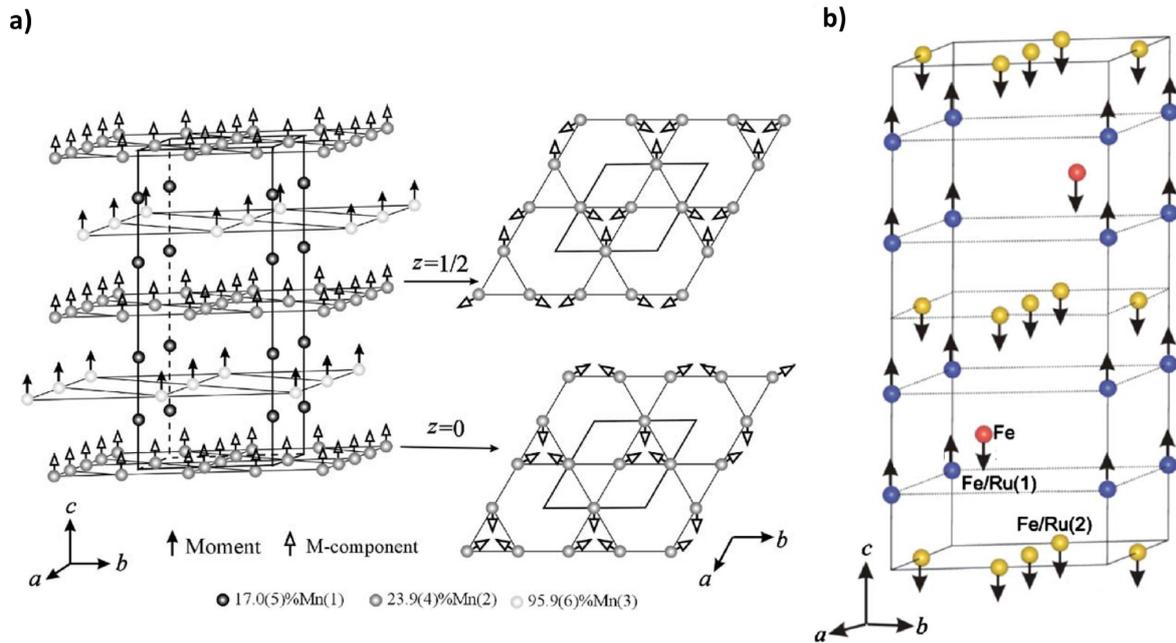


FIGURE 4.11 – **a)** : Structure magnétique moyenne déduite d’une étude de diffraction neutronique à 3.6K de $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$, extraite de [Foo et al., 2006]. En blanc, les atomes de Mn en sites $2d$ bipyramides trigonales ; en noire, ceux en sites $4e$ octaèdres liés par une face et en gris ceux en sites $6g$ kagomé octaèdres liés par leurs arêtes. Les flèches noires illustrent l’orientation des moments en sites $2d$ tandis que les flèches blanches illustrent les composantes des moments en sites $6g$, agencés antiferromagnétiquement à 120° dans les plans kagomé. Les moments en sites $4e$ ne s’ordonnent pas. **b)** : Structure magnétique moyenne déduite d’une étude de diffraction neutronique à 1.5K de $\text{SrFe}_{2.96}\text{Ru}_{3.04}\text{O}_{11}$, extraite de [Shlyk et al., 2010d]. En rouge, les atomes de fer en sites $2d$; en bleu, ceux en sites $4e$ et en jaune ceux en sites $6g$. Les flèches illustrent l’orientation des moments. Chaque site est ordonné ferromagnétiquement par rapport à lui même. Les sites $2d$ et $6g$ sont ordonnés ferromagnétiquement entre eux et antiferromagnétiquement avec le site $4e$.

4.4 Propriétés de transport

Les propriétés de transport ont été sondées en champ $0\text{T} < \mu_0 H < 9\text{T}$ et en température dans la gamme $5\text{K} < T < 600\text{K}$ pour la résistivité électrique et dans la gamme $5\text{K} < T < 750\text{K}$ pour le coefficient Seebeck.

4.4.1 Résistivité

La dépendance en température des résistivités des hexaferrites est présentée figure 4.12. Ces trois composés ont un comportement différent. La résistivité de $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ est plutôt métallique étant donné les valeurs de l’ordre de $\sim 2\text{m}\Omega.\text{cm}$ et peu dépendante de la température avec une variation d’environ $0.3\text{m}\Omega.\text{cm}$ sur la gamme de 595K sondée.

On observe également un accident à la T_C , bien visible sur la courbe de dérivée première (cf. encart figure 4.12), un changement de signe du coefficient directeur vers $350K$ et une légère "remontée" à basse température. La résistivité de $BaMn_2Ru_4O_{11}$ présente également une faible dépendance en température sur $595K$ avec une variation de $1.1m\Omega.cm$ et des valeurs de l'ordre de $\sim 5m\Omega.cm$. Elle est légèrement localisée à basse température et possède aussi un accident à la T_C comme observé sur la courbe de dérivée première (cf. encart, figure 4.12). $SrFe_2Ru_4O_{11}$ se comporte comme un semiconducteur ($\frac{d\rho}{dT} < 0$), mais avec une localisation à basse température relativement faible et des valeurs de résistivité faibles de l'ordre de $\sim 15m\Omega.cm$ à basse température. Comme les deux autres hexaferrites, elle possède un accident à la T_C (cf. encart figure 4.12).

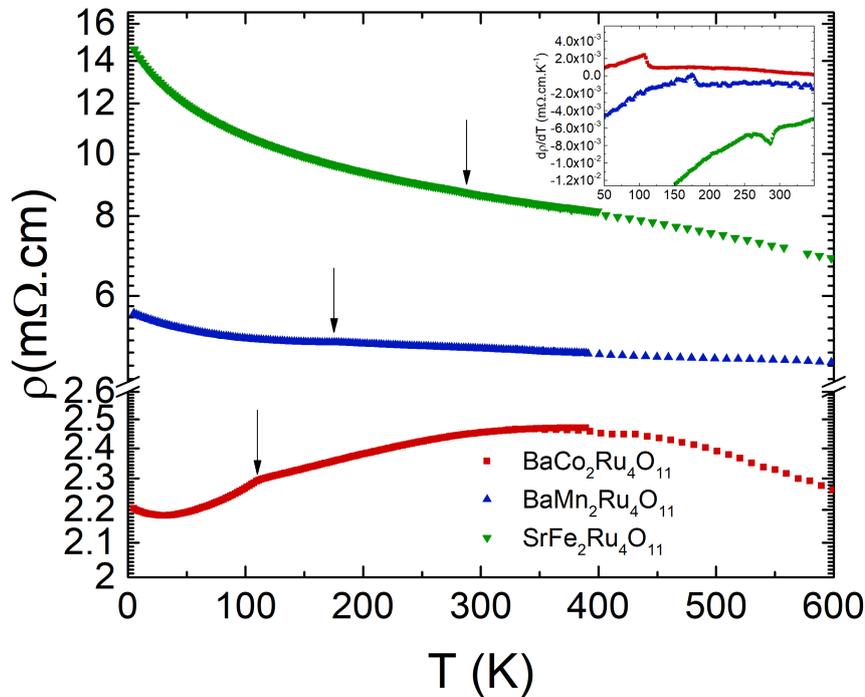


FIGURE 4.12 – Dépendance en température de la résistivité. Les flèches indiquent les températures remarquables associées aux transitions magnétiques comme observées sur les courbes de dérivées premières en encart.

Comme rapporté par Foo & coll. [2006], les résistivités de $BaCo_2Ru_4O_{11}$ et $BaMn_2Ru_4O_{11}$ varient très peu sur une gamme de $595K$ avec une magnitude de l'ordre de quelques $m\Omega.cm$ révélant un comportement de mauvais métal avec de faibles localisations observées à basse température, contrairement à la résistivité de $SrFe_2Ru_4O_{11}$ qui est caractéristique d'un comportement localisé. Il a été proposé que la différence entre les résistivités des hexaferrites au cobalt et au fer provienne du fait que l'électron supplémentaire de $BaCo_2Ru_4O_{11}$ comble la bande interdite de $SrFe_2Ru_4O_{11}$ [Schüpp-Niewa et al., 2007].

Dans les trois cas, l'influence des transitions magnétiques n'a que peu d'impact, mais est néanmoins visible par des accidents aux alentours de leurs T_C respectives. L'hexaferrite au fer suit également un comportement activé thermiquement $\rho = \rho_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}}$ dans deux gammes de température $200K < T < 280K$ et $500K < T < 660K$, comme présenté figure 4.13 à gauche, avec respectivement $E_a = 3.59meV$, $\rho_0 = 1.01\Omega.cm$ et $E_a = 16.9meV$, $\rho_0 = 1.00\Omega.cm$. Ces énergies d'activation sont proches de celles rapportées, de l'ordre de la dizaine de meV [Shlyk et al., 2008a, Shlyk et al., 2008b].

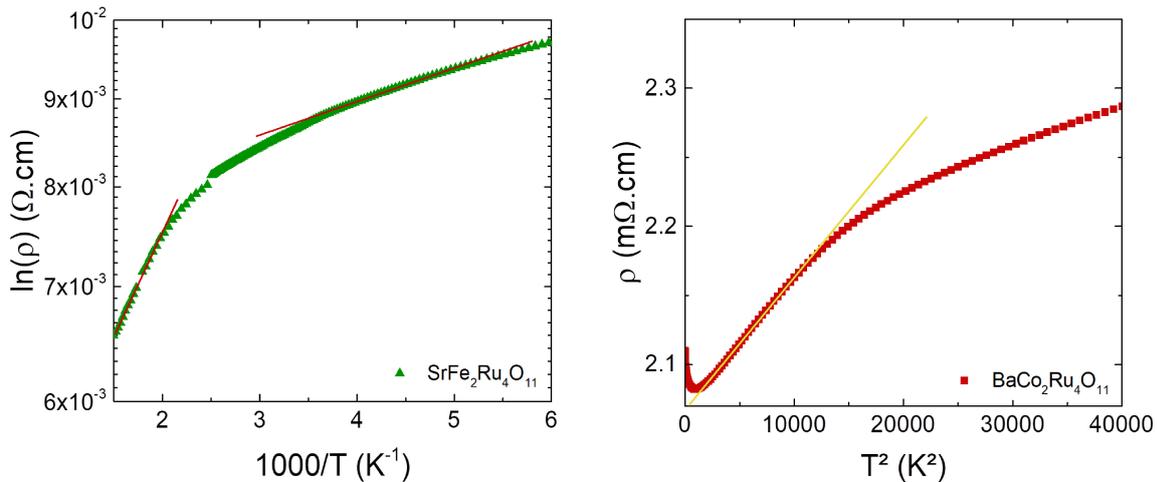


FIGURE 4.13 – À gauche, comportement d'activation thermique de la résistivité de $SrFe_2Ru_4O_{11}$ dans la gamme $\sim 670K$ à $\sim 150K$. À droite, comportement en $AT^2 + \rho_0$ entre $\sim 50K$ à $\sim 90K$ de $BaCo_2Ru_4O_{11}$.

Dans $BaCo_2Ru_4O_{11}$, un changement de régime est observé vers $350K$ pour ce composé semimétallique, ce qui est inédit dans les hexaferrites de type R. Un comportement en T^2 est également observé à $T < T_C$ entre $50K$ et $90K$, suivant $\rho = AT^2 + \rho_0$ avec $A = 9.95(2) \times 10^{-9}\Omega.cm.K^{-2}$ et $\rho_0 = 2.11(1)\Omega.cm$ comme présenté figure 4.13 à droite. Dans un article de 2017, Shlyk & coll. ont mentionné que le coefficient de Sommerfeld extrait de la variation en température de la capacité calorifique à basse température de l'hexaferrite $BaCo_2Ru_4O_{11}$ était $\gamma = 120mJ.mol^{-1}K^{-2}$, sans toutefois présenter la courbe correspondante. Cela nous permet de calculer le ratio de Kadowaki-Woods $A/\gamma^2 = 0.67\mu\Omega.cm.mol^2.K^2.J^{-2}$. Celui-ci est 4 ordres de grandeur plus élevés que la valeur empirique attendue pour un système corrélé. Remettre à l'échelle le coefficient de Sommerfeld par rapport au volume de la maille n'a pas apporté d'amélioration notable contrairement à certains oxydes corrélés [Hussey, 2005]. Compte tenu de la gamme de températures concernée ici (relativement haute T), ce résultat n'est pas surprenant. La dépendance quadratique en température de la résistivité peut être également liée à celle d'un métal présentant des fluctuations magnétiques [Ueda et Moriya, 1975], comme

observée précédemment dans CoS_2 [Wang et al., 2004], ou comme dans le métal ferromagnétique CrO_2 qui possède également un facteur A très élevé possiblement dû aux interactions électron-magnon [Suzuki et Tedrow, 1998, Anwar et Aarts, 2013].

Dans ce métal ferromagnétique, les valeurs de magnétorésistance restent très faibles, tout comme dans les deux autres hexaferrites au Mn et au Fe, confirmant la faible influence du magnétisme sur le transport. Les courbes de MR maximales sont présentées figure 4.14, où l'on peut observer pour chaque hexaferrite les valeurs maximales, dans 9T, atteignent seulement -0.74% à $25K$ pour $BaMn_2Ru_4O_{11}$, -0.67% à $110K$ pour $BaCo_2Ru_4O_{11}$ et -0.40% à $5K$ pour $SrFe_2Ru_4O_{11}$.

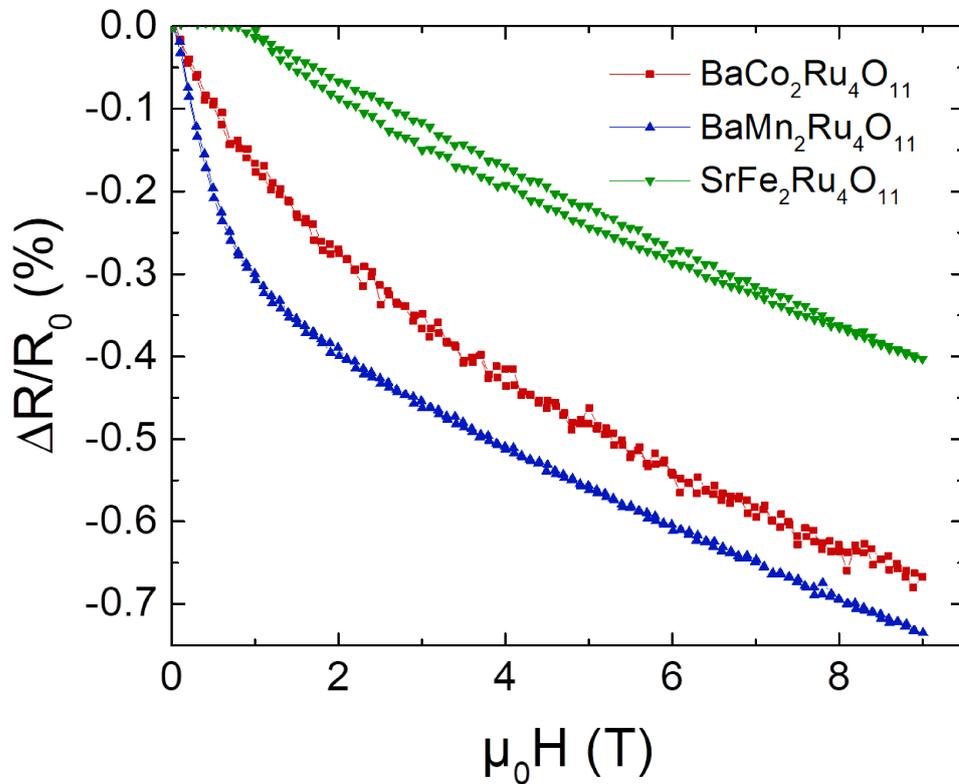


FIGURE 4.14 – Magnétorésistance maximale à $110K$ pour $BaCo_2Ru_4O_{11}$, à $25K$ pour $BaMn_2Ru_4O_{11}$ et à $5K$ pour $SrFe_2Ru_4O_{11}$.

4.4.2 Coefficient Seebeck

Les coefficients Seebeck en fonction de la température $S(T)$ des trois échantillons sont présentés figure 5.13. Le comportement de S de $BaMn_2Ru_4O_{11}$ est linéaire et positif de $\sim 100K$ à $750K$, atteignant $\sim 22.5\mu V.K^{-1}$. Aux températures $< 100K$, S est quasi nul, tout comme celui de l'hexaferrite au cobalt, comme présenté dans l'encart. À $T > 100K$,

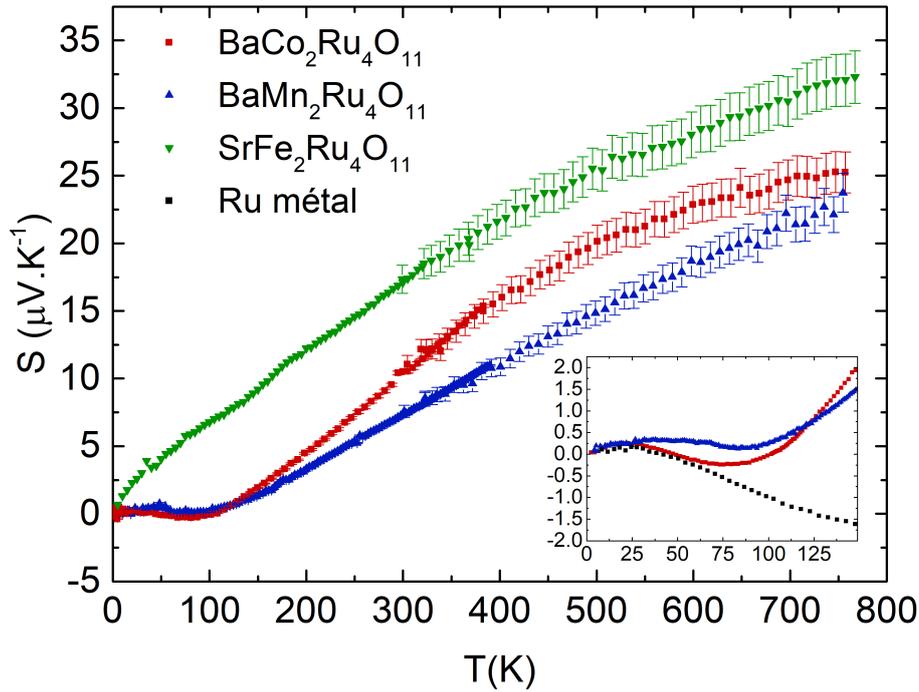


FIGURE 4.15 – Dépendance en température du coefficient Seebeck entre 2K et 750K. En encart, coefficient Seebeck basse température avec celui du ruthénium métallique.

le S de $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ est linéaire jusqu'à 350K environ puis diverge de cette linéarité pour atteindre $\sim 25\mu\text{V.K}^{-1}$ à 750K . Contrairement aux deux autres hexaferrites, le coefficient Seebeck de $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ n'est pas proche de $0\mu\text{V.K}^{-1}$ à $T < 100\text{K}$ mais augmente sur toute la gamme de température, atteignant $\sim 32.5\mu\text{V.K}^{-1}$ à 750K .

Le coefficient Seebeck de $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ a été rapporté précédemment dans la gamme de température $80\text{K} < T < 450\text{K}$ [Pato-Doldán et al., 2011]. Nos mesures présentées ici sont en bon accord avec les leurs. Dans les trois échantillons les valeurs de S positives suggèrent les trous comme porteurs majoritaires, contrairement à la mesure d'effet Hall dans un hexaferrite au cobalt qui montre un coefficient de Hall associé à des électrons [Shlyk et al., 2008b], ce qui est en accord avec les calculs théoriques (cf. section suivante). L'influence du magnétisme et des transitions est invisible contrairement au coefficient Seebeck de la pérovskite SrRuO_3 qui opère un changement de pente à sa $T_C \sim 150\text{K}$. À haute température, S atteint la gamme de $\sim 25\mu\text{V.K}^{-1}$ à $\sim 35\mu\text{V.K}^{-1}$. Ces valeurs sont à nouveau proches de celles atteintes dans les autres oxydes de ruthénium. La transition entre l'état métallique de $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ et l'état plus localisé de $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ n'a finalement que peu d'influence sur le coefficient Seebeck. Les valeurs sont légèrement plus élevées dans le cas de $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ dans toute la gamme de température, pour lequel ρ est légèrement plus élevée, mais les différences de coefficient Seebeck restent faibles.

De la très faible influence du magnétisme sur le transport et des études de diffraction neutronique de Foo & coll. [2006] et de Shlyk & coll. [2010d], nous concluons également que le magnétisme provient majoritairement du site $2d$ bipyramide trigonale, contenant uniquement le métal de transition $3d$, et qu'il est découplé du transport. Malgré la proportion non négligeable d'au moins 1 métal de transition $3d$ pour 2 Ru dans ces matériaux, la valeur du coefficient Seebeck à haute température semble provenir uniquement du ruthénium et ses ligands oxygène. À travers la formule de Kelvin

$$S = \frac{d\mu}{dT}|_n = \frac{d\zeta}{dn}|_T \quad (4.1)$$

où μ , ζ , n étant respectivement le potentiel chimique, l'entropie et la densité de porteur, nous pouvons proposer une interprétation. Puisque le magnétisme est induit seulement par les spins des métaux de transition $3d$, nous supposons que ces électrons sont localisés et ne participent pas au transport, au moins à haute température. Cela signifie que la concentration de porteur n de l'équation ci-dessus est celle des électrons provenant uniquement du ruthénium et que, par conséquent, l'entropie des métaux de transition $3d$ est indépendante de la densité de porteur et donc que la dérivée correspondante est nulle. Il ne reste alors plus que la dérivée de l'entropie par rapport à la concentration de porteur du ruthénium dans la formule de Kelvin. Cela signifierait que le coefficient Seebeck n'exprime que l'entropie du ruthénium.

Un autre phénomène intéressant dans le comportement des coefficients Seebeck de ces hexaferrites est, dans le cas de BaCo₂Ru₄O₁₁ et BaMn₂Ru₄O₁₁, la dépendance en température quasi nulle et proche de $0 \mu V.K^{-1}$ sur la large gamme $T < 100K$, correspondant respectivement à $\sim 0.91T_C$ et $\sim 0.56T_C$. Cela pourrait s'expliquer par un effet de compensation, c'est-à-dire lorsqu'il y a autant de trous que d'électrons dans le matériau et des masses effectives équivalentes. Néanmoins, compte tenu des très faibles valeurs, cela pourrait aussi être le signe d'une conduction métallique à travers le réseau ruthénium via les sites octaédriques liés par une face, où la distance Ru–Ru est similaire à celle dans le métal, et/ou via les sites liés par une arête (kagomé) comme dans le métal RuO₂ sans phonon-drag. Ce phénomène est inédit dans la famille des oxydes de ruthénium, mais similaire aux valeurs du ruthénium métallique de la littérature vers $100K$ [Rowe, 1995].

À notre connaissance, aucune mesure basse température du pouvoir thermoélectrique du ruthénium métallique n'a été rapportée. Pour explorer un peu plus ce phénomène, nous avons donc mesuré un échantillon de ruthénium métallique, mis en forme au sein du laboratoire à partir de poudre de métal de Ru (Alfa Aesar 99.9%, -325 mesh) à l'aide d'un four à arc. Celui-ci cristallise en une structure hexagonale, de même groupe d'espace $P6_3/mmc$ que les hexaferrites de type R, et ses paramètres de maille élémentaire sont $a = b = 2.7092(1)\text{Å}$ et $c = 4.2887(1)\text{Å}$ avec une distance Ru–Ru d'environ 2.67Å . Le

coefficient Seebeck du ruthénium métallique a été mesuré dans la gamme $8K < T < 150K$, comme présenté dans l'encart de la figure 5.13 avec ceux des hexaferrites $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ et $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$. Sur ce graphique on observe que le S du métal de Ru et le S de $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ suivent le même comportement avec le maximum vers $25K$ et des valeurs quasi identiques à $T < 50K$, et que les trois coefficients Seebeck se superposent à $T < 25K$.

Le coefficient Seebeck à basse température dans $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ et $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ semble donc bien refléter le comportement typique du Ru métallique. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, associé à des distances Ru–Ru très faibles qui peuvent provenir du réseau kagomé ou des octaèdres liés par les faces, le calcul de la structure de bandes est essentiel.

4.5 Calculs de la structure de bande

Afin de modéliser les propriétés de ces hexaferrites, des calculs de structure de bande ont été effectués par le Dr Igor Mazin du *Naval Research Laboratory* à Washington. Les calculs ont été effectués par la méthode d'onde plane linéaire augmentée, contenue dans le logiciel WIEN2k, sur le matériau $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ en supposant les plans kagomé ordonnés et composés de $\text{Ru}(1)_2\text{Co}(1)$, les sites $4e$ liés par une face contenant du $\text{Ru}(2)_2$ et enfin $\text{Co}(2)$ en site $2d$ bipyramide trigonale.

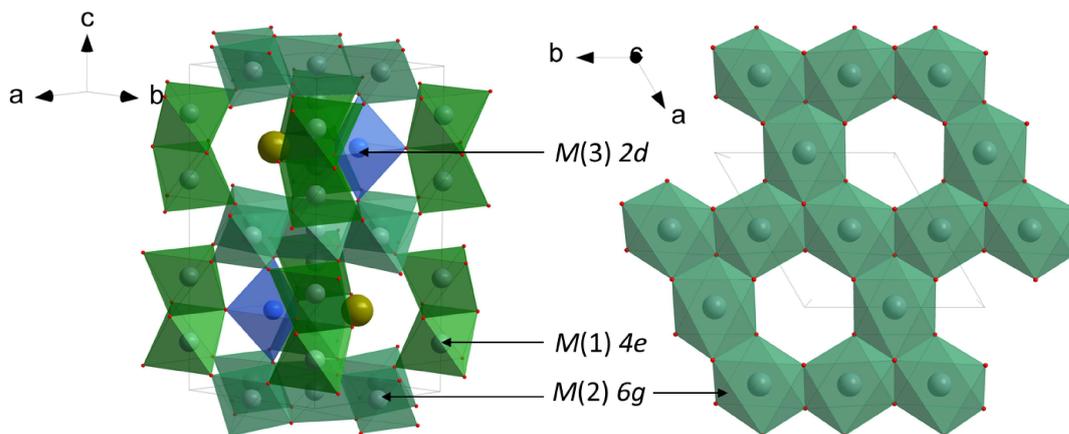


FIGURE 4.16 – Structure hexaferrite de type R $\text{AM}_{2\pm x}\text{Ru}_{4\mp x}\text{O}_{11}$ de groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec en ocre l'alcalino-terreux A, en bleu les sites $2d$ bipyramides trigonales $M(3)\text{O}_5$, en vert les sites $4e$ doubles octaèdres liés par une face $M(1)_2\text{O}_9$ et en vert de gris les sites $6g$ octaédriques $M(2)\text{O}_6$ liés par leurs arêtes formant des plans kagomé comme illustrés à droite dans le plan $[001]$.

La figure 4.17 présente la densité d'états électroniques en spin polarisé de $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ montrant le comportement métallique de ce matériau dont les contributions principales au

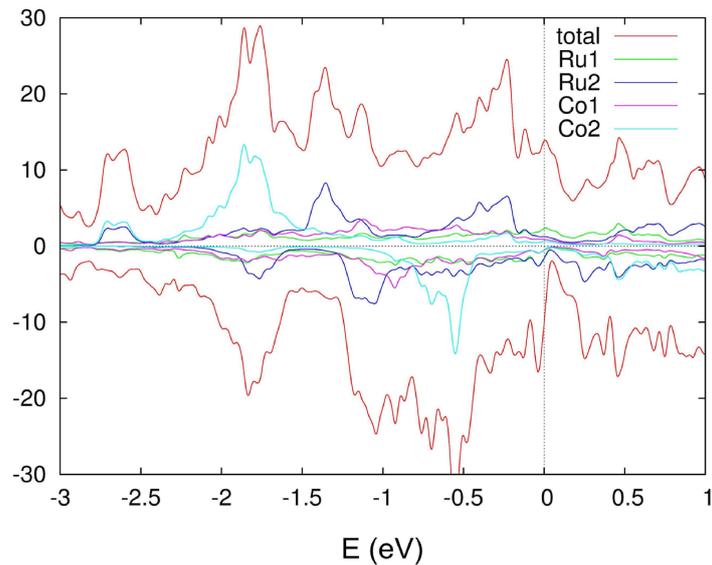


FIGURE 4.17 – Dépendance en énergie (eV) de la densité d'état électronique en spin polarisé de $BaCo_2Ru_4O_{11}$ projetée sur les sphères atomiques individuelles (unité arbitraire) de $BaCo_2Ru_4O_{11}$.

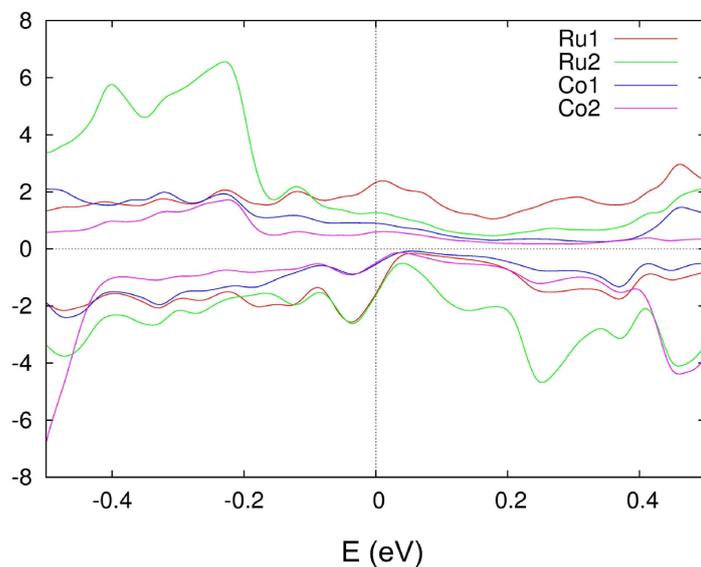


FIGURE 4.18 – Agrandissement de la figure 4.17 au niveau de Fermi.

niveau de Fermi sont celles du Ru(1) (kagomé), et du Ru(2) (octaèdres liés par les faces), le Co ne jouant qu'un rôle mineur. Les valences cationiques extraites du calcul sont $Ru^{4+} 4d^4$ et $Co^{2+} 3d^7$. Les atomes de ruthénium des plans kagomé sont très peu polarisés alors que les octaèdres liés par une face présentent un faible moment de $\sim 0.3\mu_B/Ru$. Le Co

des plans ne possède aucun moment magnétique, en totale opposition à celui en site $2d$ qui porte un fort moment de $2\mu_B/Co$, en bon accord avec les mesures présentées figure 4.8. Le magnétisme provient principalement du Co, en état haut spin $t_{2g}^5 e_g^2$, ($S = 3/2$), la valeur de moment étant réduite par hybridation à $\sim 1\mu_B$. Dans les site $4e$, le Ru porte un faible moment de $\sim 0.3\mu_B$, alors que le ruthénium ne porte aucun moment dans les plans kagomé, ce qui reste incompris. Ces valeurs calculées sont en bon accord avec la valeur expérimentale de $\sim 1.5\mu_B$ à $5K$ et $14T$.

Le magnétisme est donc dominé par le cobalt alors que le transport est dominé par les orbitales du ruthénium. Ce découplage permet de comprendre les faibles valeurs de magnéto-résistance, et le peu d'impact du magnétisme sur le transport. À partir de ces résultats, il sera intéressant de calculer les fonctions de transport pour déterminer le terme de transport du coefficient Seebeck et déterminer plus précisément l'origine de cette valeur quasi-nulle de S .

La surface de Fermi des spins \downarrow est relativement simple avec une bande de trous et une densité de porteurs d'environ $10^{21}cm^{-3}$. À l'inverse, la surface de Fermi des spins \uparrow est complexe avec 4 bandes, 2 bandes de trous et 2 bandes d'électrons, rendant difficile l'extraction d'une concentration de porteurs.

4.6 Conclusion

Les hexaferrites de type R $BaCo_2Ru_4O_{11}$, $BaMn_2Ru_4O_{11}$ et $SrFe_2Ru_4O_{11}$ montrent une évolution intéressante du comportement résistif, de métallique ($\frac{d\rho}{dT} > 0$) pour le Co, à légèrement semiconducteur ($\frac{d\rho}{dT} < 0$) pour le Mn, puis enfin, à plus fortement localisé pour le Fe. Il est à noter que le composé au fer diffère par le strontium et par le ratio Fe/Ru $Sr_{0.99}Mn_{2.90}Ru_{3.10}O_{11}$, comparé aux deux autres hexaferrites $Ba_{0.92}Mn_{2.46}Ru_{3.54}O_{11}$ et $Ba_{0.92}Co_{2.56}Ru_{3.44}O_{11}$.

Le magnétisme de ces composés est dominé par le métal de transition $3d$ en site $2d$ (bipyramide trigonale) comme précédemment rapporté et confirmé par la modélisation pour l'hexaferrite au Co. Dans ce dernier, l'étude théorique valide la domination du magnétisme par le Co en site $2d$ et révèle un transport dominé par les orbitales du Ru principalement dans les plans kagomé. Il est important de remarquer également que, d'après la littérature, les structures magnétiques sont à priori très différentes entre Co, Mn et Fe, avec l'existence de moments orientés à 120° dans le plan kagomé dans le cas du Co et Mn contrairement au Fe.

Le transport est découplé du magnétisme, comme le montrent les très faibles MR maximales, $\sim -0.7\%$ Mn, Co et -0.4% Fe, sous un champ de $9T$, ce qui est supporté par les calculs de Igor Mazin. L'impact de ce type de magnétisme sur le coefficient Seebeck, en

particulier le lien éventuel avec la valeur quasi nulle de S , reste à déterminer. À $T > 100K$, le coefficient Seebeck, dominé par l'entropie, suit globalement le même le comportement dans les trois hexaferrites et atteint les valeurs caractéristiques des oxydes de ruthénium à haute température ($\sim 25\mu V.K^{-1}$ Mn, Co et $32.5\mu V.K^{-1}$ Fe).

Le comportement inédit du coefficient Seebeck très proche de $0\mu V.K^{-1}$ à $T < 100K$ et sa similarité avec le métal de ruthénium illustrent le rôle prépondérant du ruthénium dans les hexaferrites au Mn et au Co, et une physique du transport peu commune. En effet, de la valeur du coefficient de Sommerfeld, il est possible de calculer le rapport $q = \frac{SN_{ave}}{T\gamma}$ sans dimension à $5K$ donnant $q = 0.15$ dans le cas de BaCo₂Ru₄O₁₁, ce qui ne concorde pas avec la "ligne universelle" de $S/T = f(\gamma)$ comme présentée figure 4.19. Ce désaccord avec

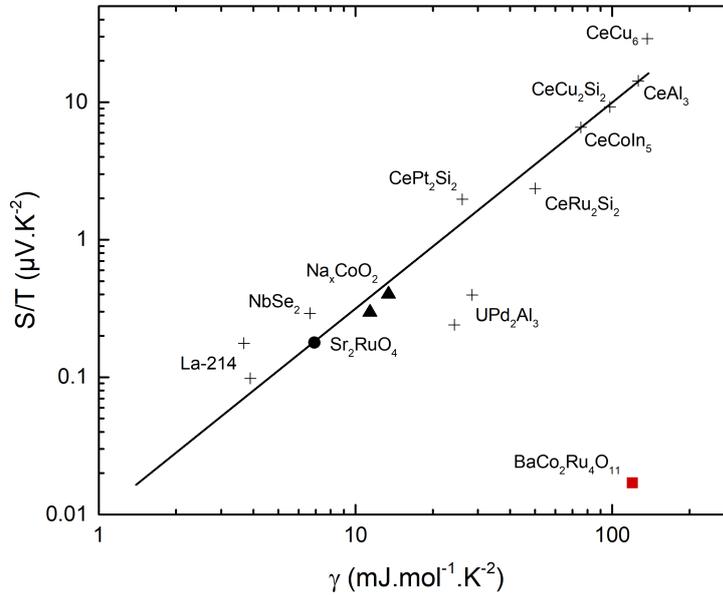


FIGURE 4.19 – S/T en fonction du coefficient de Sommerfeld γ avec la droite noire représentant $\gamma/(eN_{av})$. Les données représentées par les croix, les triangles et le rond noir sont extraites de [Behnia et al., 2004].

la ligne de Behnia-Jaccard-Flouquet pourrait provenir de la température relativement trop élevée à laquelle nous calculons q , puisque celui-ci n'est valide que dans l'hypothèse $T \rightarrow 0K$, ou cela pourrait également provenir d'un γ à renormaliser par le nombre de ruthénium par exemple. Cependant, il est peu plausible que l'un ou l'autre soit la raison de ce désaccord puisqu'il est peu probable que γ ou S/T soit augmenté d'un facteur 100 selon ces deux aspects.

C'est pourquoi cette différence avec les comportements de fermions lourds et de systèmes fortement corrélés illustre le transport exotique de ces matériaux à ces basses tempé-

ratures. En ce qui concerne les deux autres hexaferrites, des mesures de chaleur spécifique sont nécessaires pour discuter ce point. Nous supposons que ce phénomène exotique à basse température provient des plans kagomé majoritairement composés de ruthénium, $\sim 65\%$ selon l'analyse Rietveld des diffractogrammes de rayons X, et plus précisément des distances Ru–Ru $\sim 2.9\text{\AA}$ qui se rapprochent de celles du métal de ruthénium $\sim 2.7\text{\AA}$. La valeur $S \sim 0\mu V.K^{-1}$ sur une grande gamme de $T \sim 100K$ est remarquable et reste à expliquer. Il faut à présent calculer le coefficient Seebeck à partir de la densité d'état électronique afin de mieux comprendre le rôle des orbitales du Ru des plans kagomé sur le pouvoir thermoélectrique et comprendre comment cette structure permet d'obtenir une valeur de S équivalente à celle du Ru métallique.

Chapitre 5

Étude de hollandites

$(\text{Ba}, \text{Sr})_x \text{Ru}_{8-y} \text{Cr}_y \text{O}_{16}$

5.1	Motivation & contexte	95
5.2	Synthèse & structure cristalline	97
5.3	Propriétés magnétiques	101
5.4	Propriétés de transport	106
5.4.1	Résistivité	106
5.4.2	Magnétorésistance	108
5.4.3	Coefficient Seebeck	109
5.5	Conclusion	111

5.1 Motivation & contexte

Parmi les oxydes, l'attractivité de la structure hollandite $A_x M_8 O_{16}$ composée de rubans d'octaèdres RuO_6 , est liée à sa structure de tunnel. Celles-ci sont très étudiées au CRISMAT, par exemple $\text{Pb}_{1,6} \text{V}_8 \text{O}_{16}$ [Maignan et al., 2010], $\text{Ba}_x \text{Rh}_8 \text{O}_{16}$ [Pautrat et Kobayashi, 2010], $\text{K}_2 \text{Ru}_8 \text{O}_{16}$ [Kobayashi, 2009] ou encore $\text{Ba}_{1,33} \text{Sb}_{2,66} \text{Al}_{5,33} \text{O}_{16}$ [Letrouit et al., 2011]. La structure hollandite est composée de doubles chaînes d'octaèdres MO_6 liés par leurs arêtes (les rubans), liées entre elles par leurs sommets formant un tunnel où se situe le cation A ou de petites molécules comme l'eau (cf. FIG. 5.1 gauche). La quantité et la nature des éléments dans le tunnel sont variables, ce qui permet de modifier la valence des cations M . Selon l'axe c , ces cations forment une double chaîne liée à d'autres (cf. FIG. 5.1 droite), ce qui explique les mécanismes de transport de basse dimensionnalité et la forte anisotropie dans ces matériaux. Selon la nature du métal de transition M dans les rubans,

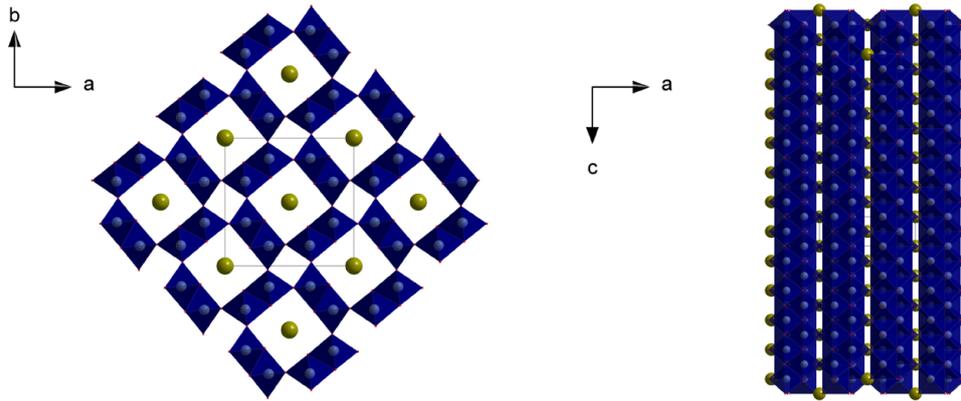


FIGURE 5.1 – Structure hollandite $A_xM_8O_{16}$ tétragonale de groupe d'espace $I4/m$ à gauche le plan $[001]$ et à droite le plan $[010]$ illustrant le lien par les arêtes des octaèdres et par les sommets entre les chaînes.

ce caractère de basse dimensionnalité engendre des propriétés originales, par exemple des transitions de spin-Peierls induites par une mise en ordre orbitalaire et magnétique, comme dans $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ [Hasegawa et al., 2009, Toriyama et al., 2011, Nakao et al., 2012]. Ces structures sont également étudiées pour leurs potentielles applications en tant que matériaux d'électrodes et matériaux de stockage de déchets nucléaires, dus à la conductivité ionique des cations dans le tunnel [Bursill et Smith, 1987, Isobe et al., 2006]. Beaucoup de matériaux à structure hollandite $A_xM_8O_{16}$ avec $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Cs}, \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$ et $M = \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Ti}$ ont été rapportées [Okada et al., 1978, Torardi, 1985, Bursill et Smith, 1987, Zandbergen et al., 1987, Nistor et al., 1994, Plaisier et al., 2001, Ozawa et al., 2006, Isobe et al., 2006, Hasegawa et al., 2009, Toriyama et al., 2011, Nakao et al., 2012]. Leurs propriétés électroniques et magnétiques sont très sensibles à l'état d'oxydation des métaux de transition, à la quantité et aux effets de désordre et de modulations induits par la position du cation A^{n+} dans le tunnel comme observé dans $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ où une mise en ordre des charges et des orbitales s'établit à basse température [Kato et al., 2001b, Waki et al., 2005, Ishige et al., 2011]. Dans le cas de charges localisées, le magnétisme est dépendant d'interactions complexes entre les différentes constantes d'échanges magnétiques, comme échange direct ou superéchange, intra rubans et inter rubans [Mandal et al., 2014, Larson et al., 2015], qui peuvent générer des comportements de verre de spins [Crespo et al., 2013], comme dans $\alpha\text{-K}_{0.15}\text{MnO}_2$ [Barudžija et al., 2016].

Concernant les hollandites à base de ruthénium, $\text{BaRu}_6\text{O}_{12}$ a été étudié en détails dû à son comportement faiblement localisé à basse température attribué à une possible transition de phase quantique très sensible au désordre [Mao et al., 2003]. L'étude de KRu_4O_8 révèle un comportement métallique, une magnétorésistance positive, avec un caractère quasi unidimensionnel du transport confirmé par des calculs de LDA + U [Toriyama

et al., 2012]. Le coefficient Seebeck possède un minimum à basse température, une dépendance en T^2 et un changement de signe, associés au caractère quasi 1D du transport, mais est néanmoins dominé à haute température par l'entropie de charges localisées [Kobayashi, 2009]. La valeur de S est très proche de celles observées à haute température dans d'autres oxoruthénates métalliques comme dans les pérovskites et quadruples pérovskites [Klein et al., 2006, Hébert et al., 2015], interrogeant encore une fois sur le rôle de l'entropie dans les oxydes de ruthénium. À partir de ces hollandites métalliques au Ru, les propriétés peuvent être modulées en introduisant des charges localisées. Une occupation mixte Cr/Ru dans les sites des rubans de composition $\text{BaCr}_2\text{Ru}_6\text{O}_{12}$ a déjà été rapportée [Cadée et Prodan, 1979]. Dans ce chapitre, nous présentons deux nouvelles hollandites mixtes $\text{A}_x\text{Cr}_{1.9}\text{Ru}_{6.1}\text{O}_{16}$ avec $\text{A}=\text{Ba}^{2+}$ ou Sr^{2+} dans le tunnel. En plus de l'effet du désordre sur les propriétés magnétiques et de transport, induit par la mixité cationique Cr/Ru, substituer Ba^{2+} pour Sr^{2+} diminue le rayon ionique, démontrant l'influence du volume de la maille.

5.2 Synthèse & structure cristalline

Des échantillons polycristallins de compositions nominales $\text{Ba}_{1.33}\text{Ru}_{5.33}\text{Cr}_{2.67}\text{O}_{16}$ et $\text{Sr}_{1.33}\text{Ru}_{5.33}\text{Cr}_{2.67}\text{O}_{16}$ ont été synthétisés par réaction à l'état solide comme décrit à la section 2.1. Comme dans les chapitres précédents, les structures cristallines de ces matériaux ont été conjointement analysées à partir de diffractogrammes de rayons X sur poudre et d'analyses cristallographiques par microscopie électronique en transmission. Les diffractogrammes des deux hollandites (figure 5.2) correspondent bien à une maille tétragonale ($9.8 \times 9.8 \times 3 \text{ \AA}^3$) et de groupe d'espace centro symétrique $I4/m$, communément établi dans les structures de type hollandite bien que quelques réflexions de faibles intensités ne soient pas indexées. Ce modèle structural est confirmé par l'étude de microscopie électronique comme montré dans l'image haute résolution 5.3 gauche, orientée selon [001]. Les analyses de composition chimique par EDS couplé à l'HRTEM mènent aux compositions cationiques suivantes : $\text{Sr}_{1.4(1)}\text{Ru}_{6.1(6)}\text{Cr}_{1.8(2)}$ et $\text{Ba}_{1.5(1)}\text{Ru}_{6.1(6)}\text{Cr}_{1.9(2)}\text{O}$, sur la base d'une formulation hollandite classique $\text{A}_x\text{M}_8\text{O}_{16}$. Pour l'échantillon au barium, une étude complémentaire de diffraction électronique a été effectuée par précession des électrons en mode tomographie. Ce mode rend possible la reconstruction de la structure et valide la maille tétragonale de type I de dimensions moyennes $9.8 \times 9.8 \times 3 \text{ \AA}^3$ sans superstructure contrairement à la hollandite $\text{BaCr}_2\text{Ru}_6\text{O}_{12}$ de M. C. Cadée et A. Prodan [1979] qui présente un triplement du petit axe c . Des conclusions similaires sont établies pour l'échantillon au strontium pour lequel aucune distorsion monoclinique n'est détectée, en opposition à de précédents résultats [Zandbergen et al., 1987]. Les deux hollandites pré-

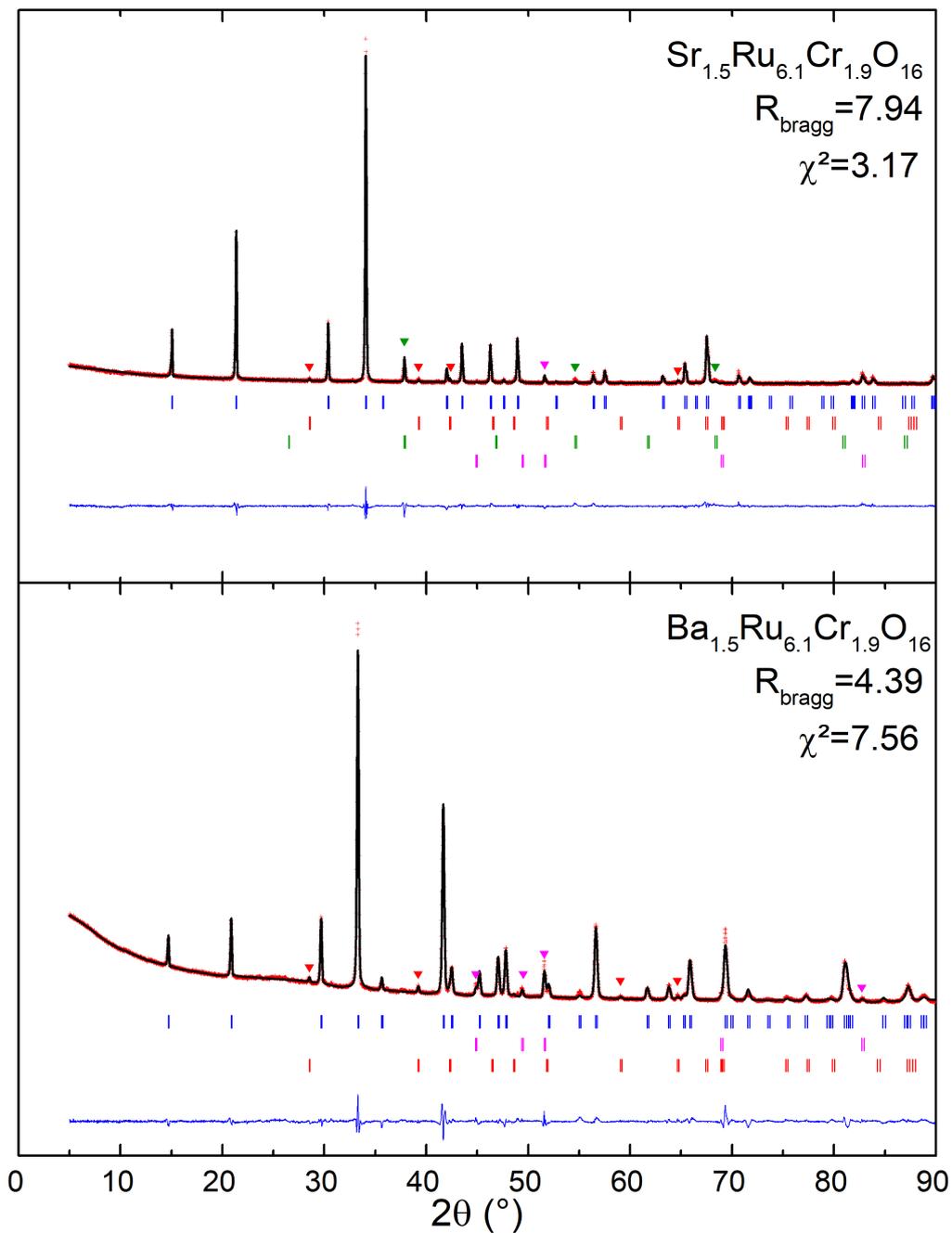


FIGURE 5.2 – Affinements Rietveld de $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ et $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ avec leurs facteurs de qualité respectifs. Les croix rouges sont les données expérimentales, les lignes noires sont les affinements calculés et les lignes bleues représentent la différence entre les deux. À noter la présence d'impureté Cr_2O_3 (triangles rouges), Ru (triangles roses) et de SrRuO_3 (triangles verts).

sentent néanmoins des traînées diffuses le long de la direction c^* comme observée sur la figure 5.3 droite. Ces dernières sont souvent rapportées dans les hollandites et associées à

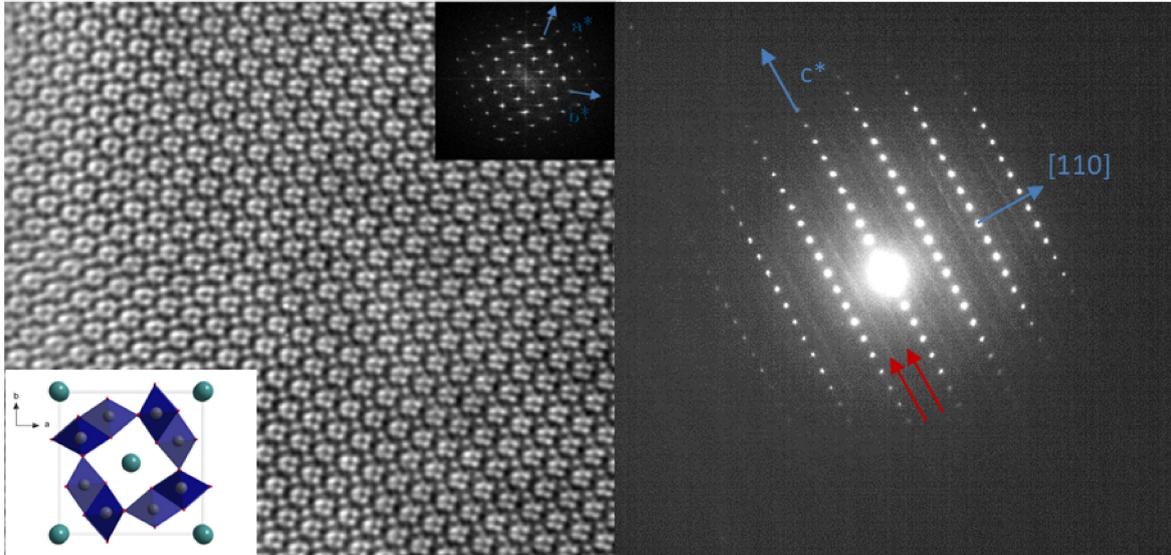


FIGURE 5.3 – À gauche, image haute résolution expérimentale orientée en $[001]$ avec sa transformée de Fourier rapide en encart. Les points brillants représentent les colonnes de cations. À droite, diffractogramme électronique expérimentale orienté en $[1\bar{1}0]$. Les traînées diffuses sont indiquées par les flèches rouges. Ces deux images ont été enregistrées sur $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$.

l'occupation modulée de l'élément A dans le tunnel [Zandbergen et al., 1987]. Cette étude combinée de diffraction électronique et d'EDS a permis de détecter quelques impuretés en faible quantité, la plus présente étant Cr_2O_3 (environ 5%). Cette observation est en accord avec la présence de réflexions non indexées sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre (figure 5.2). En utilisant un modèle structural moyen $I4/m$ ($9.8 \times 9.8 \times 3 \text{ \AA}^3$), isostructural à $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ [Tamada et al., 1996], qui ne prend pas en compte les traînées diffuses, et en fixant les occupations des oxygènes à 8, les affinements Rietveld mènent aux compositions chimiques $\text{Sr}_{1.54(1)}\text{Cr}_{1.90(11)}\text{Ru}_{6.10(11)}\text{O}_{16}$ et $\text{Ba}_{1.45(1)}\text{Cr}_{1.87(12)}\text{Ru}_{6.13(12)}\text{O}_{16}$. En considérant l'incertitude de l'EDS et les valeurs similaires de compositions entre l'analyse et l'affinement, nous considérons que les compositions chimiques approximatives sont $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ et $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$.

Les données structurales extraites des affinements Rietveld sont résumées dans les tables 5.1 et 5.2. Comme attendu selon la taille du cation, pour $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, des paramètres de maille et un volume plus grands sont observés avec $a = 9.87504(5)\text{\AA}$, $c = 3.06085(3)\text{\AA}$, $V = 298,4831(4)\text{\AA}^3$ et $a = 9.6593(2)\text{\AA}$, $c = 3.0588(2)\text{\AA}$, $V = 285,392(2)\text{\AA}^3$ pour $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$. Néanmoins, cette augmentation est anisotrope, avec environ $+0.2\text{\AA}$ pour le paramètre a alors que le paramètre c est presque inchangé ($+0.002\text{\AA}$), soit un ratio de changement égal à 100. Cette modification anisotrope est également observée

dans les distances des liaisons M–M. Selon l'axe c M–M n'est que très peu augmenté (+0.021Å) alors que l'autre distance M–M est augmentée de +0.143Å. Comme présenté dans la table 5.1 et en haut de la figure 5.4, on peut lire que les deux distances M–O(1) sont plus impactées que les autres. Les angles sont également modifiés, pour $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ un des deux angles M–O(1)–M=100.1° alors que pour $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ un des deux angles M–O(1)–M=104.0°, et un des deux M–O(2)–M diminue de 92.1° à 86.9°. Concomitamment, la géométrie de la section du tunnel (cf. figure 5.4 en bas) est décrite par un angle de 83.0° dans le cas du strontium et par un angle de 88.3° pour le barium. Cela indique que la structure devient plus régulière pour la hollandite au barium comme observée sur la section du tunnel dans la figure 5.4 en bas à droite.

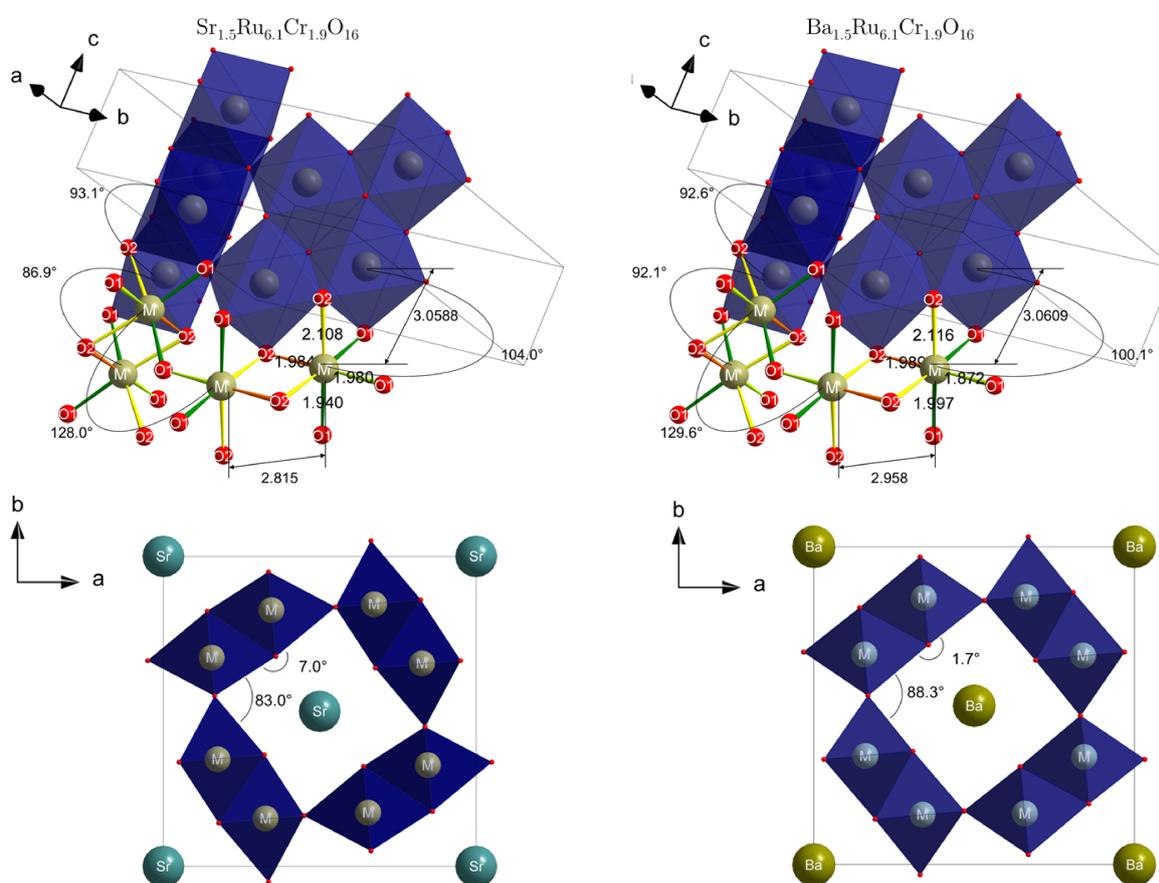


FIGURE 5.4 – En haut, angles et distances sélectionnés de la table 5.2. En bas, projection de la section du tunnel avec les angles remarquables de la géométrie de celle-ci.

	Sr	Ba	Sr	Ba	Sr	Ba	Sr	Ba
	x		y		z		Occ.	
A	0	0	0	0	0	0	1.54(1)	1.45(1)
Cr	0.1547(2)	0.1577(3)	0.6734(2)	0.6612(3)	0	0	1.90(11)	1.87(12)
Ru	0.1547(2)	0.1577(3)	0.6734(2)	0.6612(3)	0	0	6.10(11)	6.13(12)
O(1)	0.0501(7)	0.032(1)	0.3363(5)	0.3313(8)	0	0	8	8
O(2)	0.3228(8)	0.308(1)	0.3510(8)	0.3568(8)	0	0	8	8

TABLE 5.1 – Paramètres atomiques des deux hollandites extraites des affinements Rietveld avec incertitudes entre parenthèses.

	$\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$	$\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$
A–O(1)×8	2.815(8)	2.664(6)
<i>M</i> –O(1)	1.87(1)	1.980(7)
<i>M</i> –O(1)×2	1.997(5)	1.940(3)
<i>M</i> –O(2)	1.99(1)	1.984(8)
<i>M</i> –O(2)×2	2.116(6)	2.108(5)
<i>M</i> – <i>M</i>	2.958(4)	2.815(2)
<i>M</i> – <i>M</i>	3.0609(0)	3.0588(2)
<i>M</i> –O(1)– <i>M</i>	100.1(2)	104.0(2)
<i>M</i> –O(1)– <i>M</i> ×2	129.6(4)	128.0(3)
<i>M</i> –O(2)– <i>M</i>	92.6(3)	93.1(3)
<i>M</i> –O(2)– <i>M</i> ×2	92.1(3)	86.9(3)
O(1)– <i>M</i> –O(1)	94.6(6)	90.9(4)
O(1)– <i>M</i> –O(2)	84.5(6)	88.0(4)
O(1)– <i>M</i> –O(2)	176.2(5)	178.4(7)
O(1)– <i>M</i> –O(2)	83.6(5)	81.5(4)
O(2)– <i>M</i> –O(2)	87.9(6)	93.1(5)

TABLE 5.2 – Sélection d’angles (°) et de distances (Å) interatomiques pour les deux hollandites avec incertitudes entre parenthèses. *M* réfère aux cations Cr et Ru.

5.3 Propriétés magnétiques

La dépendance en température des susceptibilités magnétiques des deux hollandites sous un champ DC de 100Oe est présentée figure 5.5. Les valeurs de ces susceptibilités

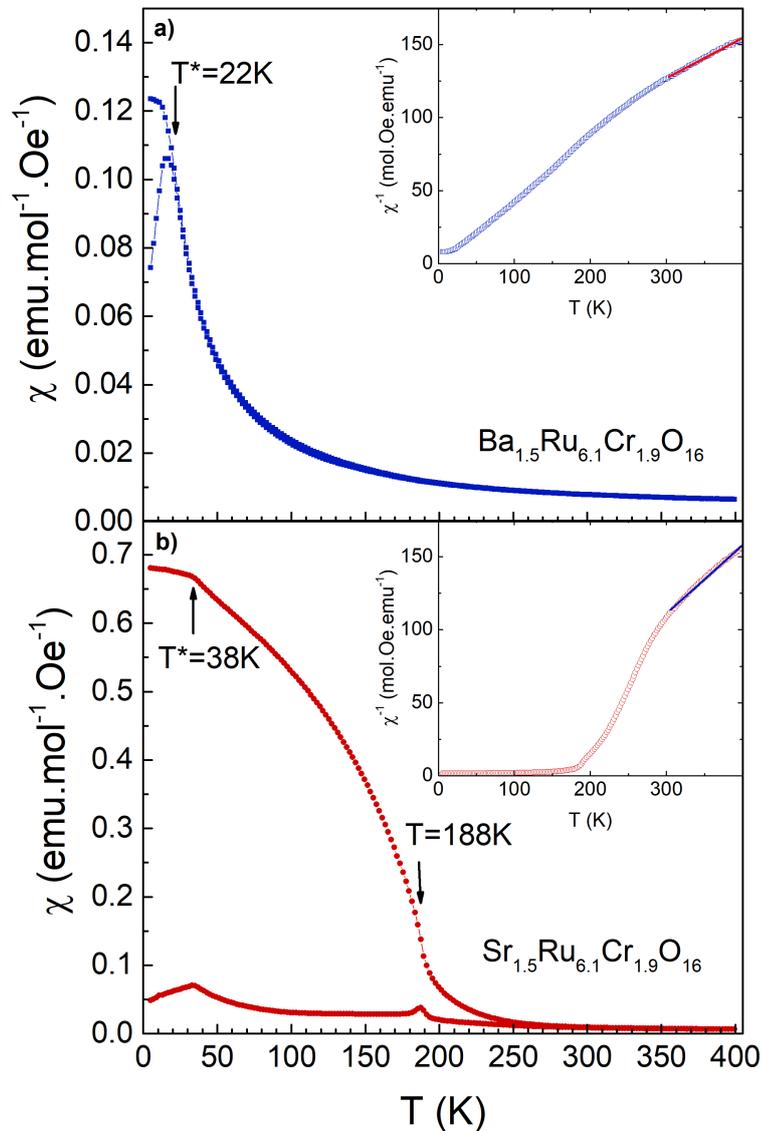


FIGURE 5.5 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique des deux hollandites sous un champ DC de 100Oe. Les températures caractéristiques sont définies comme les points d’inflexion.

sont plus élevées d’un facteur 1000 environ que celles observées dans les hollandites tout ruthénium dans lesquelles un magnétisme de Pauli est établi [Mao et al., 2003, Kobayashi, 2009]. Dans $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, la courbe de la $\chi(T)$ est caractéristique d’un comportement de verre de spins avec un maximum sur la zfc vers $T^* = 22\text{K}$. La susceptibilité est plus élevée dans $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ avec une séparation entre les zfc et fcw observée vers 250K , une transition à $T = 188\text{K}$ et un maximum vers $T^* = 38\text{K}$.

Les inverses des susceptibilités magnétiques en fonction de la température sont présentés en encart de la figure 5.5. L'analyse de la partie linéaire moyenne entre $300K$ et $400K$ mène aux températures de Curie-Weiss $\theta_{CW} = -142K$ pour $Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$ et $\theta_{CW} = 21K$ pour $Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$. Cette analyse doit être considérée avec précaution puisqu'une déviation de la linéarité est clairement visible en dessous de $300K$. Ce fait pourrait être dû au caractère de basse dimensionnalité de la structure hollandite ou à la présence de l'impureté Cr_2O_3 , dont la température de transition est comprise entre $290K \lesssim T_N \lesssim 310K$ selon la nature particulière ou massive [Tobia et al., 2008]. En tout état de cause, cela empêche la détermination des moments effectifs.

La dépendance en champ de l'aimantation est présentée figure 5.6.

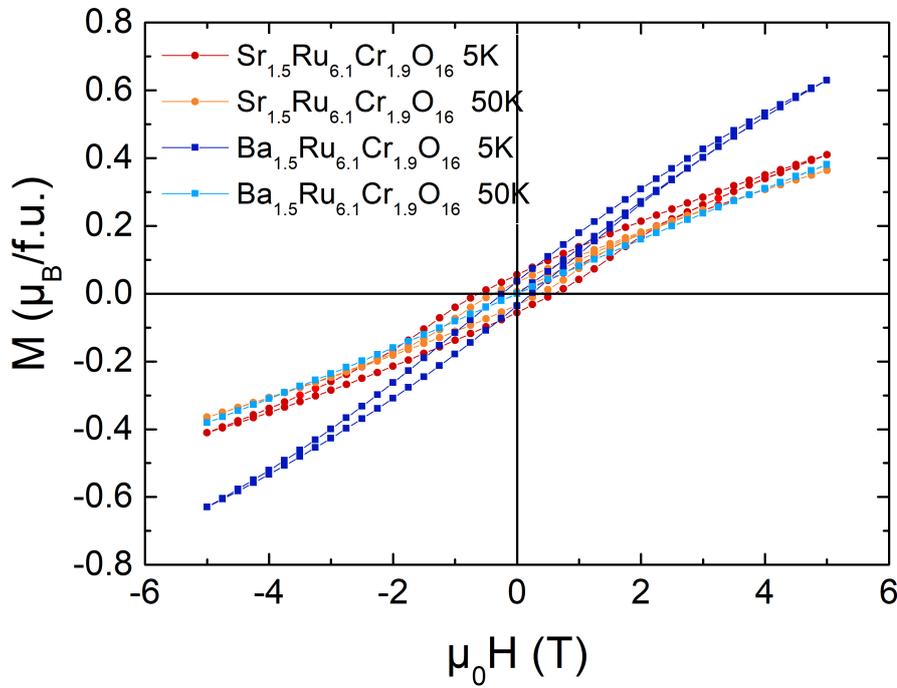


FIGURE 5.6 – Dépendance en champ de l'aimantation des deux hollandites à 5K et 50K.

Aux champs magnétiques élevés, les valeurs des moments sont proches avec $M=0.63\mu_B/f.u.$ et $M=0.41\mu_B/f.u.$ respectivement pour $Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$ et $Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$ à $5K$ et $5T$. À cette température, le champ coercitif de $Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$ est plus large avec $\mu_0 H_c = 0.6T$, comparé à celui de $Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$ qui vaut $0.2T$. Les moments mesurés à forts champs sont très faibles comparés à la valeur à saturation de $18\mu_B/f.u.$ estimée en considérant $Cr^{3+} t_{2g}^3$ et $Ru^{4+} t_{2g}^4$, montrant que même si les interactions ferromagnétiques sont renforcées dans le cas de la hollandite au Sr, l'hystérèse avec de petites valeurs de moments et l'existence d'un champ coercitif sont en accord avec un état antiferromagnétique incliné.

À cause de la présence des maxima à basse température sur les courbes de susceptibilité (figure 5.5), la possible existence d'un comportement de verre de spins a été étudiée. La figure 5.7 présente la susceptibilité magnétique AC des deux hollandites, mesurée à différentes fréquences dans la gamme de 1Hz à 10kHz. Dans les deux échantillons, la

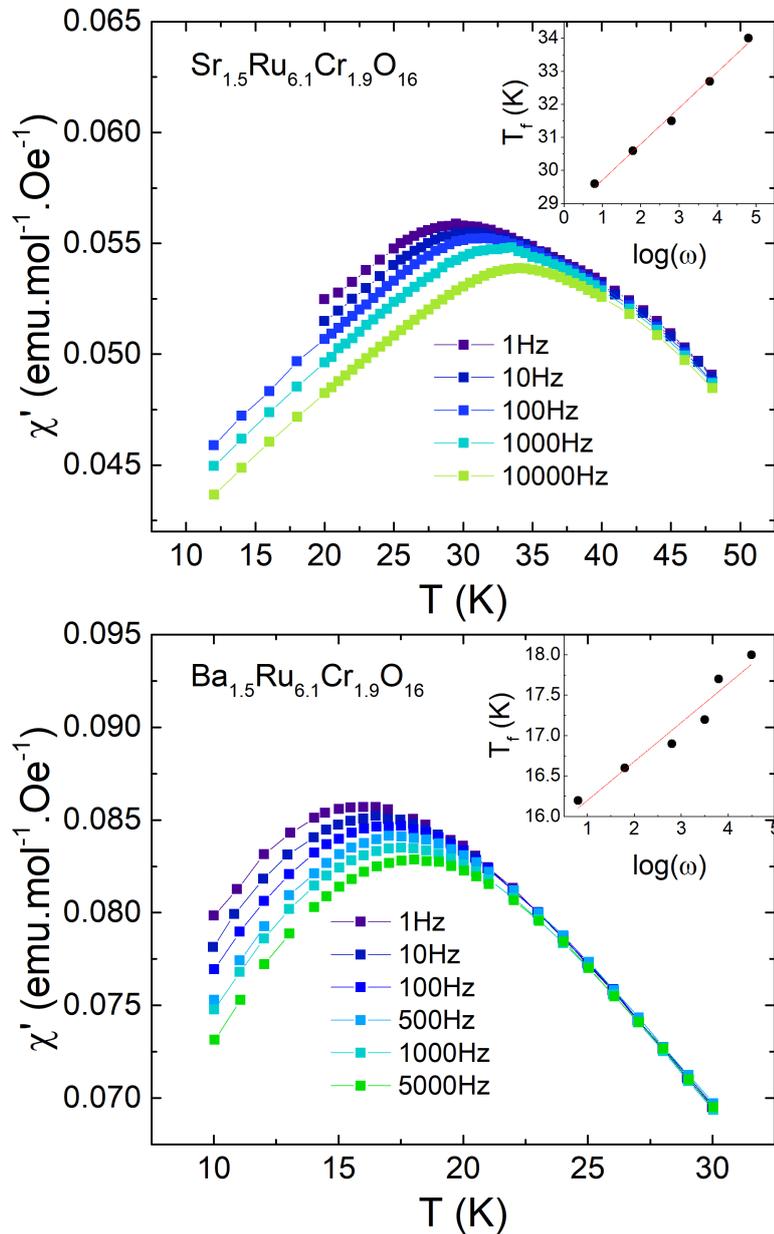


FIGURE 5.7 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique AC des deux hollandites sous différentes fréquences. En encart sont tracées les T_f définies comme les maxima en fonction $\omega = 2\pi \times \text{frequency}$ pour la détermination de δf (cf. texte).

dynamique de spins est avérée avec la dépendance en fréquence de la susceptibilité. L'effet est légèrement plus prononcé dans $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ que dans $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ et

est caractérisé par

$$\delta f = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \ln(\omega)} \quad (5.1)$$

ce qui correspond aux coefficients directeurs des droites en encarts de la figure 5.7. Les valeurs de δf obtenues sont 0.037(2) et 0.033(4), respectivement pour $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ et $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, dans la gamme 0.03-0.06 caractéristique des verres d'agglomérats de spins [Mydosh, 1993]. Ceci valide l'existence du comportement de verres d'agglomérats de spins dans les deux hollandites, avec des agglomérats magnétiques légèrement plus grands dans $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, étant donné la valeur de δf supérieure, que dans $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$. Puisque les champs coercitifs valent 0.2T et 0.6T, la susceptibilité magnétique AC a également été vérifiée sous 0.5T pour $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ et la dépendance en fréquence reste la même. Si le comportement de verre d'agglomérats de spins est véritable, alors les deux échantillons doivent présenter des effets de relaxation et de vieillissement. Ces effets ont bien été observés comme montré figure 5.8 dans le cas de $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$.

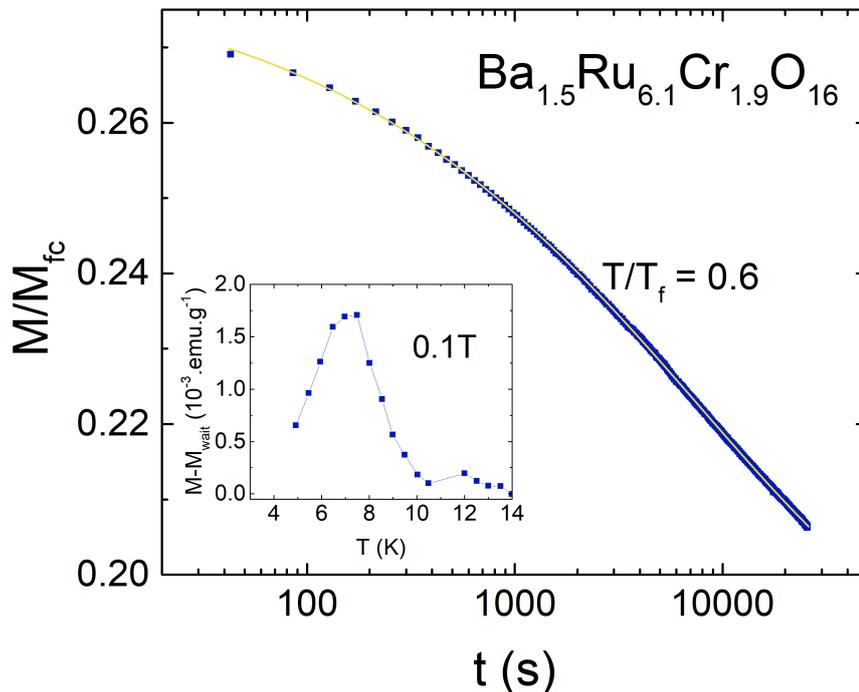


FIGURE 5.8 – Relaxation de l'aimantation de $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ à $T/T_f = 0.6$, après une fc sous 100Oe avec un temps d'attente de $t_w = 100\text{min}$ avant de couper le champ. Le modèle est représenté par la ligne continue jaune.

Ces mesures de relaxation nécessitent un protocole précis. D'abord, l'échantillon est refroidi sous un champ de 100Oe jusqu'à T/T_g souhaité, puis un temps d'attente $t_w =$

100min est établi avant d'arrêter le champ et de mesurer $M(t)$. Comme représenté par les lignes jaunes sur la figure 5.8, l'aimantation diminue en fonction du temps avec une dépendance logarithmique suivant

$$\frac{M}{M_{fcw}} = a + b \times e^{-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^{1-n}} \quad (5.2)$$

avec a et b des paramètres dépendants de T et t_w , mesurant respectivement la composante ferromagnétique et la composante verre de spin. τ_p une constante de temps également dépendante de T et t_w , et n est une constante dépendante de T uniquement. Les paramètres calculés des affinements des courbes de relaxation sont $a = 0.1882(2)$, $b = 0.0919(3)$, $\tau_p = 7950(49)$ et $n = 0.593(2)$. Le rapport $\frac{b}{a}$, ici égal à 49%, montre que la composante verre de spins domine la part ferromagnétique non relaxante. En encart de la figure 5.8 est présenté le vieillissement de l'aimantation de $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$. Comme pour les mesures de relaxation, les mesures de vieillissement répondent à un protocole précis. Le principe du vieillissement est la comparaison entre une aimantation zfc classique et une aimantation zfc avec un temps d'attente à une température dans la phase verre de spins ou d'agglomérat de spins. Les zfc ont donc été mesurées sous un champ DC de $1000Oe$, directement après le refroidissement ou après un temps d'attente $t_w = 120min$ à $7.5K$. La dépendance en température de la différence entre les deux courbes (encart figure 5.8) montre un maximum à $7.5K$ comme attendu pour un verre de spins ou un verre d'agglomérat de spins [Mydosh, 1993].

Pour résumer, les propriétés magnétiques de ces hollandites sont interprétées comme étant un comportement de verre d'agglomérat de spin, dû à la présence d'îlots magnétiques dans la structure, induite par près de 25% de Cr dans les sites octaédriques. Comme décrit dans [Crespo et al., 2013, Larson et al., 2015], l'existence d'un verre de spin résulte d'une compétition complexe entre au moins trois termes d'échanges magnétiques. La sensibilité de cet état vitreux est bien reflétée ici par les deux comportements bien distincts entre la transition de paramagnétique vers agglomérats de spins pour $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, et les transitions de paramagnétique vers un possible état ordonné vers agglomérats de spins.

5.4 Propriétés de transport

5.4.1 Résistivité

La dépendance thermique des résistivités des deux hollandites, présentée figure 5.9, montre un comportement localisé avec un coefficient directeur $d\rho/dT < 0$ dans toute la gamme de température sondée de $5K < T < 700K$, et des valeurs relativement faibles de $0.01\Omega.cm$ à $2\Omega.cm$. Ces comportements localisés sont complètement différents des résis-

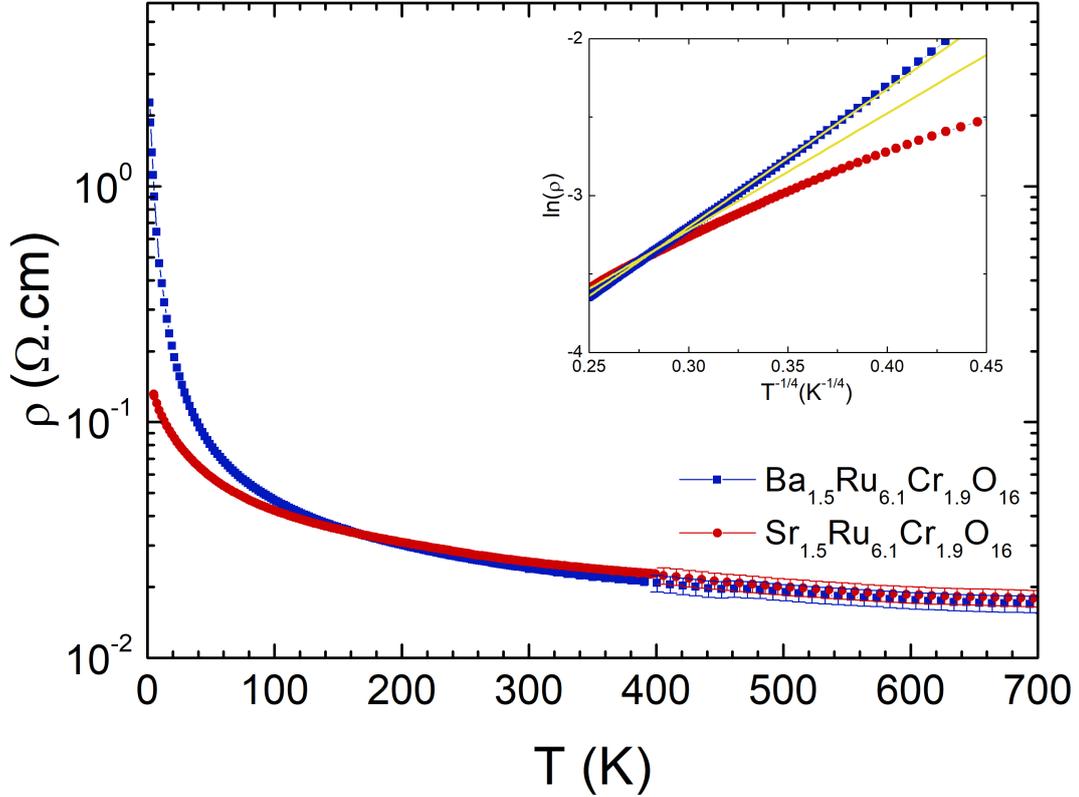


FIGURE 5.9 – Dépendance en température de la résistivité des deux hollandites révélant un comportement semiconducteur. L’encart exprime le mécanisme de VRH.

tivités métalliques observées dans $\text{BaRu}_6\text{O}_{12}$ [Mao et al., 2003] ou KRu_4O_8 [Kobayashi, 2009], avec $\rho_{300K} = 0.2\text{m}\Omega.\text{cm}$ et $0.1\text{m}\Omega.\text{cm}$ dans la direction la plus conductrice, c’est-à-dire le long des rubans, et un ratio de résistivité résiduelle RRR respectivement d’environ ~ 2.6 – 11.3 ou 96 . Avec les hollandites mixtes Cr/Ru, les résistivités sont plus élevées à basse température dans $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ que dans $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, c’est-à-dire dans le matériau présentant une unique transition magnétique vers un état d’agglomérat de verre de spins à $T^* = 22\text{K}$. À haute température, au-dessus de 200K , les deux courbes se recouvrent et atteignent une valeur commune de $18\text{m}\Omega.\text{cm}$ à 700K .

Dans $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, comme observé dans l’encart de la figure 5.9, la résistivité entre 400K et 40K est modélisée par le saut à distance variable (VRH pour *Variable Range Hopping*) s’exprimant

$$\rho = \rho_0 e^{(T_0/T)^{1/4}} \quad (5.3)$$

avec $T_0 = 6000\text{K}$, en accord avec un comportement dominé par le désordre pour $T > 40\text{K} \sim 2T^*$. Dans $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, les données peuvent être modélisées par le VRH

au-dessus de $\sim 200\text{K}$ avec $T_0 = 3160\text{K}$. Dans les deux hollandites, l'augmentation des interactions magnétiques quand T tend vers T^* pour $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ ou vers la température de transition $T = 188\text{K}$ pour $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, modifie le régime de VRH.

5.4.2 Magnéto-résistance

Pour ces hollandites, les transitions magnétiques n'ont aucun impact sur les courbes $\rho(T)$. Cependant, les propriétés de magnéto-résistance montrent que la résistivité est affectée par le champ magnétique. Comme le montre la figure 5.10, dans ces hollandites à basse température, une magnéto-résistance négative est observée, contrairement à celle faiblement positive de KRu_4O_8 [Kobayashi, 2009], avec une valeur élevée de -18.6% obtenue dans $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ à 5K et 9T. En revanche, les valeurs de MR sont plus faibles dans $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ plus conducteur, atteignant seulement -4% à 5K et 9T. Les valeurs élevées et négatives de MR observées à basse température sont plutôt uniques parmi les hollandites et en contraste net avec les MR positives et petites observées dans la KRu_4O_8 métallique [Kobayashi, 2009]. La MR apparaît à $\sim 40\text{K}$ dans $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, lorsque le régime de transport VRH disparaît quand T diminue. La création d'agglomérats magnétiques autour du Cr est à l'origine de cette magnéto-résistance.

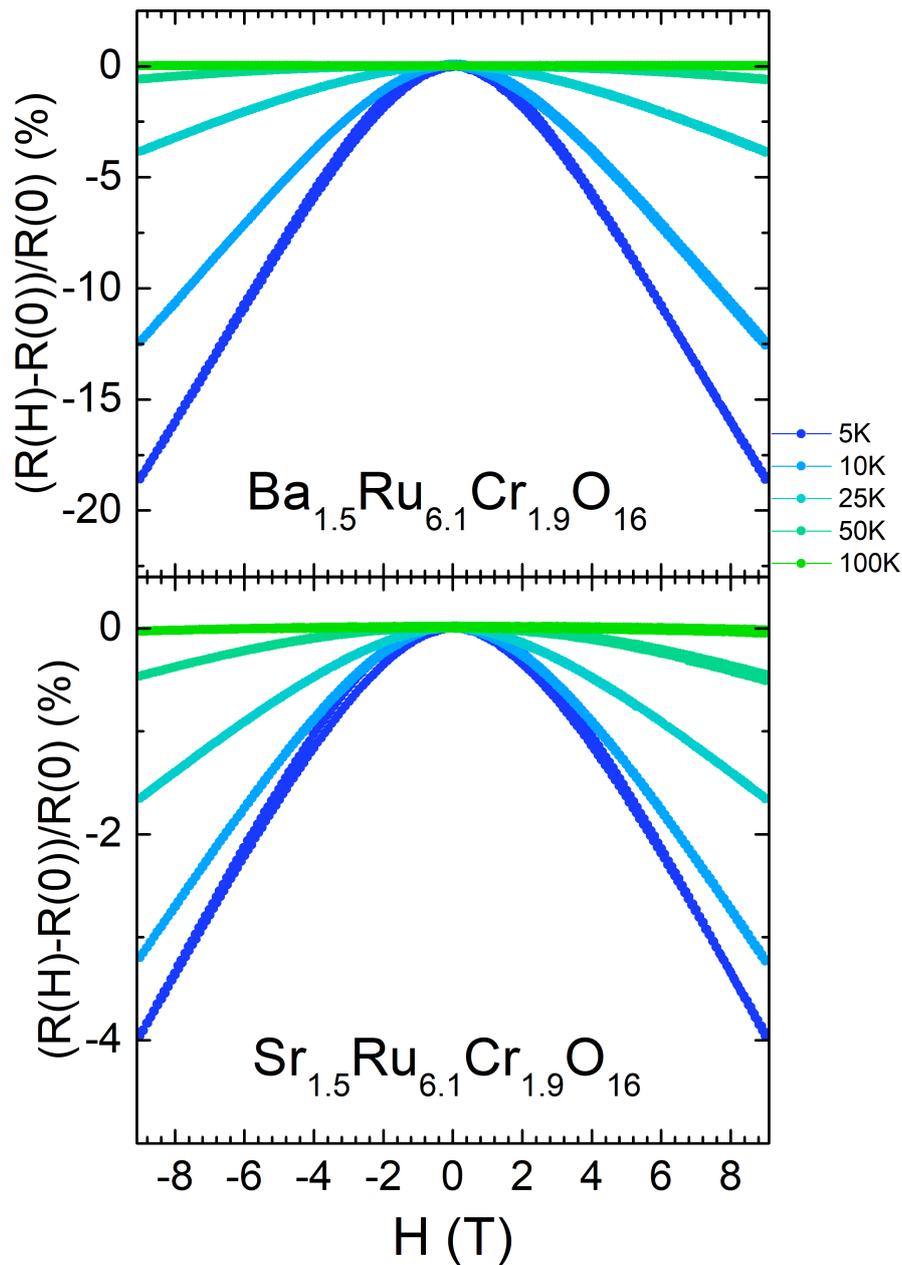


FIGURE 5.10 – Magnétorésistance des deux hollandites avec la dépendance en T^2 à 5K en encart.

5.4.3 Coefficient Seebeck

Dans la figure 5.11, la dépendance en température des coefficients Seebeck jusqu'à $\sim 800K$ est présentée. La comparaison de ces mesures avec le coefficient Seebeck de KRu_4O_8 est très instructive. Dans cette hollandite métallique, S tend vers une valeur proche de $32\mu\text{V.K}^{-1}$ à haute T et présente un comportement complexe avec un minimum à $\sim 250K$ et un changement de signe à $400K$. Avec la substitution au Cr, le minimum de

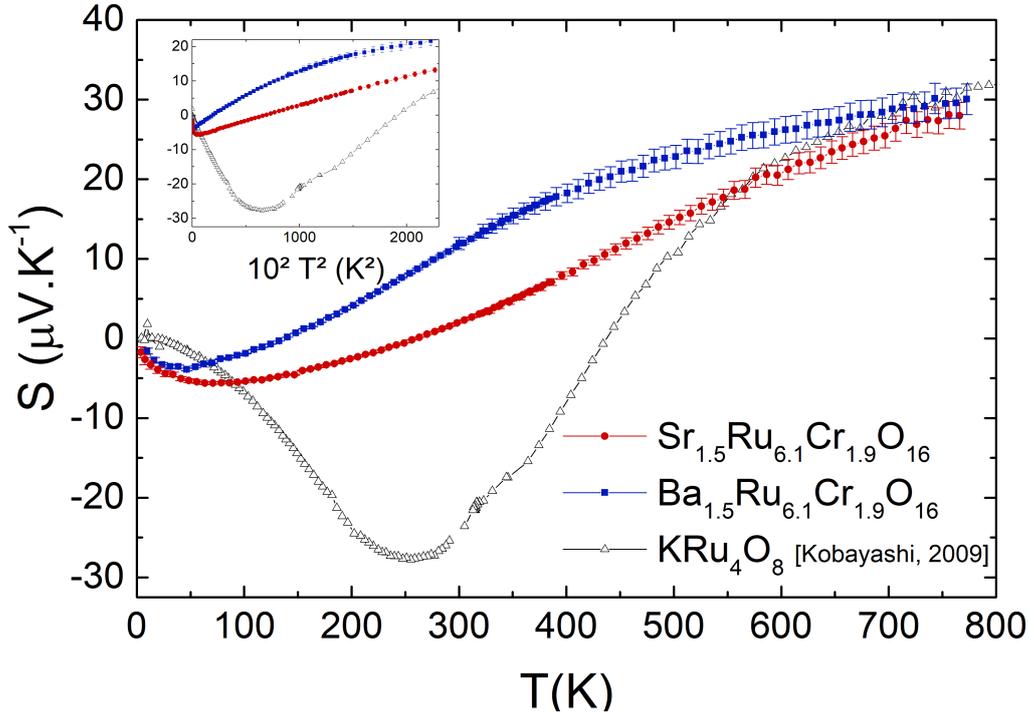


FIGURE 5.11 – Dépendance en température du coefficient Seebeck des deux hollandites sans champ (formes pleines) et sous 9T (formes vides). L'encart montre la dépendance en T^2 .

S disparaît et est remplacé par des valeurs plus faibles en valeur absolue. Le coefficient Seebeck est observé pour la hollandite $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, présentant le transport le plus localisé. Pour ces deux hollandites, un changement de signe du pouvoir thermoélectrique est également observé, et le minimum de S est décalé vers les plus basses températures quand la localisation augmente. De façon remarquable, elles atteignent toutes deux des valeurs similaires de $27\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 800K . Dans le cas des ruthénates, des valeurs similaires ont déjà été observées dans les pérovskites ou les quadruples pérovskites [Klein et al., 2006, Hébert et al., 2015], suggérant que le coefficient Seebeck mesuré ici reflète principalement le réseau ruthénium.

En outre, comme suggéré précédemment dans [Kobayashi, 2009], une dépendance similaire en T^2 du coefficient Seebeck est observée dans une large gamme de T ($125\text{K} < T < 370\text{K}$) pour $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ et dans une gamme plus petite de ($75\text{K} < T < 185\text{K}$) pour $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, comme montré dans l'encart de la figure 5.11. Pour cette hollandite métallique, le minimum, le changement de signe et la non-linéarité de S quand $T \rightarrow 0\text{K}$ ont été attribués à la nature unidimensionnelle de ces hollandites [Zemljič et Prelovšek, 2005]. Pour analyser plus encore ce coefficient de transport, des calculs détaillés de la structure de bande de ces hollandites sont nécessaires.

La principale conclusion de l'étude est que des valeurs de coefficient Seebeck très similaires sont obtenues dans des hollandites métalliques et semi-conductrices, avec une dépendance thermique révélant des comportements similaires, un comportement non linéaire, un changement de signe et un minimum à basse température et la même valeur de saturation à haute T . La différence principale est que, en raison du désordre et de la localisation, le minimum est déplacé à des températures beaucoup plus basses, $25 - 50K$ dans la présente étude par rapport à $250K$ pour KRu_4O_8 . De plus, substituer Sr^{2+} par Ba^{2+} renforce la localisation dans $Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$, favorisant l'augmentation plus "rapide" de S dans $Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$.

5.5 Conclusion

L'introduction de Cr dans une hollandite métallique tout Ru conduit à des modifications drastiques des propriétés magnétiques et de transport. Une susceptibilité de Pauli et un comportement métallique ont été observés dans $BaRu_6O_{12}$ [Mao et al., 2003] et dans KRu_4O_8 [Kobayashi, 2009], mais avec une occupation mixte Cr/Ru du site M, les susceptibilités et résistivités sont fortement modifiées en raison de la présence de porteurs localisés, induisant un comportement d'agglomérat de spins et une résistivité de saut à distance variable à haute température. Comme discuté dans les hollandites [Crespo et al., 2013], les chemins d'échanges magnétiques complexes engendrés par la nature de la structure cristallographique conduisent à un comportement vitreux de l'aimantation avec des effets de relaxation. La comparaison des structures de $Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$ et de $Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$ montre que la modification des dimensions de la section du tunnel ($a = b = +0.2\text{\AA}$) a une influence drastique sur les propriétés magnétiques et par conséquent sur les propriétés de transport. La création des agglomérats magnétiques dans les doubles chaînes $(RuO_6)_2$ créé par l'occupation mixte Cr/Ru est supposé être à l'origine de la magnétorésistance négative observée dans le régime d'agglomérat de verre de spins.

Les valeurs de coefficient Seebeck à haute température sont très proches de celles habituellement observées dans les oxoruthénates, mais plutôt faibles pour des composés caractérisés par des porteurs localisés, montrant que ce coefficient de transport est dominé par la contribution des orbitales de Ru au niveau de Fermi. La comparaison de ces deux hollandites avec la hollandite métallique KRu_4O_8 [Kobayashi, 2009] montre que la localisation tend à supprimer le minimum et que la valeur haute température est atteinte plus "rapidement" dans le cas de $Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$, due à la réduction du terme de transport.

Conclusion générale

Dans cette thèse, différents oxydes de ruthénium ont été étudiés afin d'approfondir l'étude du coefficient Seebeck dans ces oxydes, coefficient qui présente la particularité d'être dominé par l'entropie de spin à haute température dans le cas de SrRuO_3 [Klein et al., 2006], Sr_2RuO_4 [Mravlje et Georges, 2016] ou les quadruples pérovskites [Hébert et al., 2015]. Nous avons choisi différents oxydes présentant des comportements magnétiques et électroniques variés, afin de fortement modifier le transport et étudier l'impact de ces modifications sur le coefficient Seebeck.

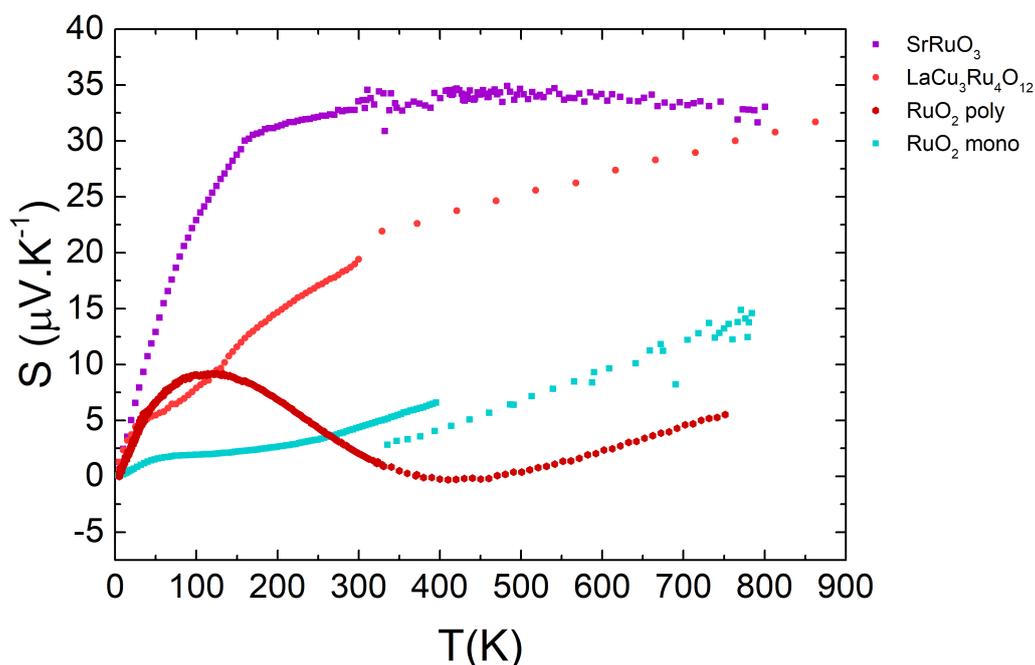


FIGURE 5.12 – Dépendance en température des coefficients Seebeck.

Le coefficient Seebeck de RuO_2 de structure rutile, constituée de chaînes de RuO_6 lié par les arêtes, interconnectées par les sommets, est bien plus faible dans ce système a priori faiblement corrélé, à transport de type Boltzmann dominé par les interactions électron-phonon, que dans des systèmes fortement corrélés comme la pérovskite SrRuO_3

ou la quadruple pérovskite $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$. Sous forme de polycristaux, l'impact de ces interactions est flagrant avec un pic atteignant presque $10\mu\text{V.K}^{-1}$ vers 100K . Les valeurs de ε_F extraites à la fois du monocristal ou du polycristal sont élevées $\sim 1.4\text{--}1.7\text{eV}$, en accord avec la littérature, montrant bien que dans ces rutiles à bande beaucoup plus larges que les pérovskites, le coefficient Seebeck présente un comportement linéaire, comme attendu pour un métal, sans signe de saturation jusqu'à 800K . L'étude menée conjointement sur le cristal et le polycristal a révélé une influence surprenante du désordre sur le transport (disparition du phonon-drag et de la MR dans le cristal) et une étude plus détaillée des propriétés de transport du cristal doit à présent être effectuée.

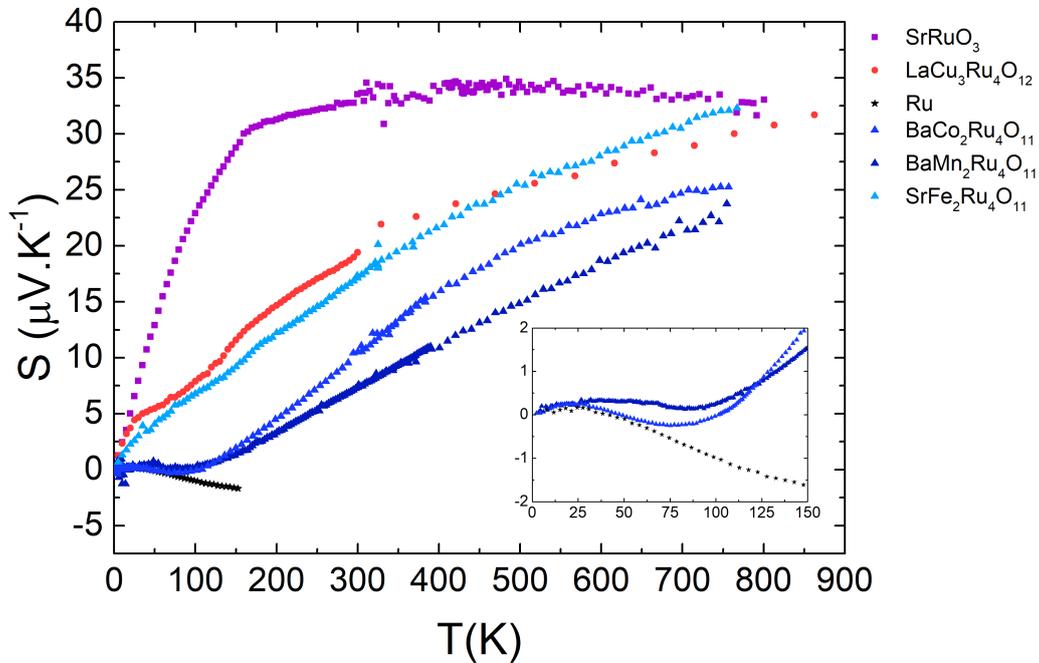


FIGURE 5.13 – Dépendance en température des coefficients Seebeck..

Les hexaferrites de type R ferromagnétiques doux et mauvais métaux, $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ et $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$, présentent un coefficient Seebeck intéressant avec, à basse température, une valeur proche de $\sim 0\mu\text{V.K}$ sur une large gamme de $T < 100\text{K}$, et à haute température, une valeur caractéristique des oxoruthénates de $25\mu\text{V.K}^{-1}$ à $35\mu\text{V.K}^{-1}$. Le comportement à basse température du coefficient Seebeck est très similaire à celui du ruthénium métallique. Le coefficient Seebeck étant quasi-nul, la valeur de S/γ devient très faible, différente de celles rapportées par K. Behnia et coll. [2004] pour un γ de cette ordre de grandeur. Nous supposons que cette valeur quasi-nulle est induite par les distances Ru–Ru des plans kagomés relativement courtes ($\sim 2.9\text{\AA}$) et proches de celle des distances interatomiques

dans le métal de ruthénium ($\sim 2.7\text{\AA}$).

Dans ce matériau, le magnétisme provient du Co (ou du Mn), comme montré par le calcul de la densité d'états, alors que le transport est dominé par les orbitales du Ru des plans de type kagomé. Le coefficient Seebeck doit à présent être calculé à partir de la densité d'états afin de le comparer aux valeurs mesurées pour le Ru métallique, pour établir plus précisément comment les orbitales de ce plan kagomé pourraient conduire à un comportement équivalent à celui du Ru métallique.

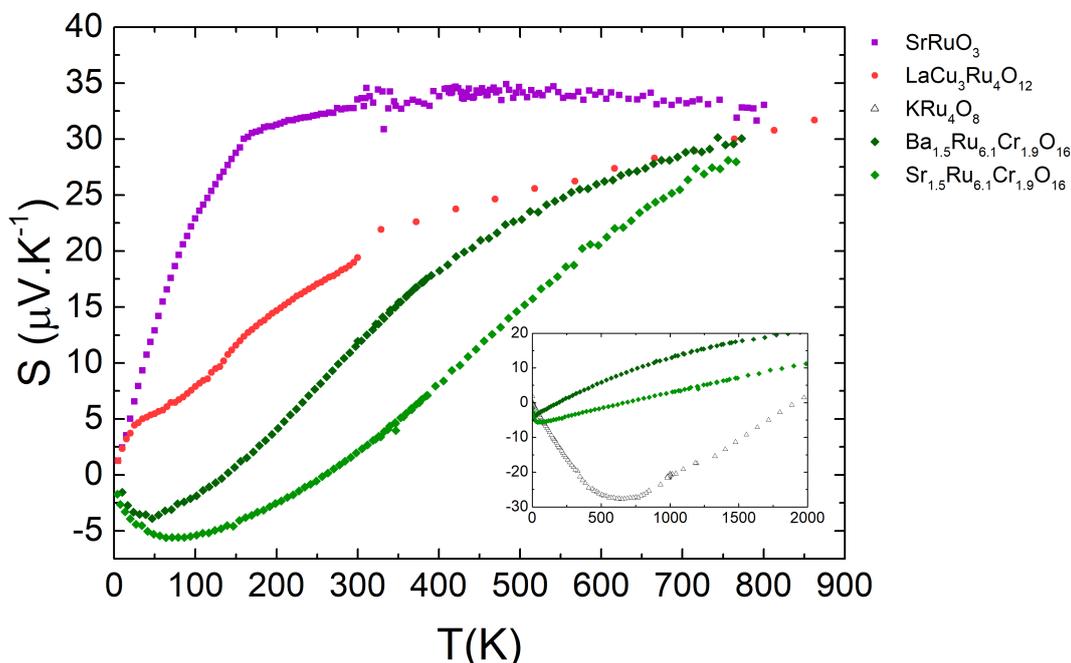


FIGURE 5.14 – Dépendance en température des coefficients Seebeck..

Enfin, deux nouvelles hollandites ont été synthétisées dans le système $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ et $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, avec $A = \text{Ba}^{2+}$ et Sr^{2+} , $x = 1.5$ et $y = 1.9$. Les hollandites au ruthénium précédemment étudiées montraient un comportement métallique et un magnétisme de type Pauli. L'introduction de Cr, permet d'induire une localisation des charges et de modifier fortement les échanges magnétiques conduisant à la formation d'îlots magnétiques désordonnés. La résistivité des hollandites est fortement augmentée, d'un facteur ~ 100 à 300K , par rapport aux hollandites avec $y = 0$, et présente une pente $d\rho/dT < 0$ sur toute la gamme de température sondée. De la magnéto-résistance est induite par la création de ces agglomérats magnétiques désordonnés. Le coefficient Seebeck à basse température présente un minimum, un changement de signe aux températures intermédiaires et des valeurs typiques des oxydes de ruthénium à haute température. La structure cris-

tallographique hollandite, avec son caractère de basse dimensionnalité, est supposé être à l'origine des tendances du comportement du pouvoir thermoélectrique, que sont la divergence à la linéarité, le minimum et le changement de signe, comme observé précédemment dans la hollandite métallique Pauli KRu_4O_8 [Kobayashi, 2009]. Dans cette dernière le minimum est beaucoup plus prononcé et fortement décalé à plus haute température $\sim 250\text{K}$, révélant que l'introduction de près de 25% de Cr induisant la localisation a pour effet d'atténuer considérablement ce minimum et de le déplacer de presque 200K vers les basses températures. La hollandite au potassium atteint également les valeurs hautes températures caractéristiques des oxydes de ruthénium, mais à plus haute température que dans $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ et $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$, montrant que la localisation a diminué le terme de transport, laissant plus rapidement libre court au terme d'entropie.

Cette thèse montre ainsi que le comportement du coefficient Seebeck d'oxydes de ruthénium à structures principalement constituées d'octaèdres RuO_6 majoritairement liés par leurs arêtes ne semble pas affecter les valeurs hautes températures caractéristiques des oxoruthénates. Cela va même plus loin, si l'on compare la pérovskite SrRuO_3 (RuO_6 lié par les sommets) ferromagnétique métallique, la quadruple pérovskite $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (RuO_6 lié par les sommets) métallique Pauli, les hexaferrites de type R $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ et $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ (RuO_6 lié par les arêtes, formant des plans kagomé, et RuO_6 liés par une face) ferromagnétiques doux mauvais métaux, et les deux nouvelles hollandites $\text{Sr}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ et $\text{Ba}_{1.5}\text{Ru}_{6.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{16}$ (doubles chaînes de RuO_6 lié par les arêtes, interconnectées par les sommets) avec agglomérats de spins localisés, malgré toutes leurs différences, de structures, de propriétés de transport et d'aimantation, leurs coefficients Seebeck à haute température atteignent tout de même les valeurs entropiques de spin, caractéristiques des oxoruthénates de $25\mu\text{V.K}^{-1}$ à $35\mu\text{V.K}^{-1}$. Cela suggère que les degrés de liberté orbitale semblent toujours « gelés » à ces températures et qu'ils pourraient devenir non négligeables à encore plus haute température.

Au-delà du coefficient Seebeck, de nombreux résultats restent à comprendre. Il faut approfondir l'étude de RuO_2 , notamment la magnétorésistance et la disparition du phonon-drag sur la $S(T)$, ce qui nécessite la synthèse de monocristaux plus gros et de l'analyse précise de leur stoechiométrie. Il serait intéressant de continuer les calculs théoriques des hexaferrites de type R à partir de la densité d'état électronique pour statuer sur le magnétisme et la disparition des moments des atomes du kagomé. Calculer la fonction de transport pour obtenir le coefficient Seebeck serait également très utile pour confirmer ou infirmer le possible rôle métallique des ruthénium dans ces plans. Des calculs théoriques seraient également profitables concernant la forme des $S(T)$ des hollandites pour

déterminer, entre autre, l'origine du comportement en T^2 . Il est nécessaire d'approfondir l'étude des autres propriétés, en particulier la magnétorésistance des hollandites où des effets dynamiques pourraient être observés dus à la nature vitreuse de l'aimantation.

Plus globalement, déterminer les états de valence du ruthénium par spectroscopie en pertes d'énergie des électrons est essentielle pour comparer les possibles effets de dopage dans ces matériaux. Le ruthenium possédant une large gamme de valence de Ru^{3+} à Ru^{7+} , il serait intéressant de sonder des matériaux constitués de Ru à valence éloignée de Ru^{4+} par effet Seebeck pour observer, entre autres, l'évolution de sa valeur haute température et si celle-ci est également dominée par l'entropie de spin. De la même façon, afin de déterminer si cette domination est inhérente à la géométrie octaédrique du cation ruthénium, sonder des matériaux totalement constitués par exemple de sites tétraédriques pourrait répondre à cette question. Pour discuter plus précisément des corrélations, des mesures de chaleurs spécifiques sont nécessaires. Grâce à elles, nous pourrions calculer le coefficient de Sommerfeld γ afin d'estimer le lien basse température avec le coefficient Seebeck $S \propto \gamma T$ et de le confronter à la "ligne universelle" de Behnia-Jaccard-Flouquet.

Enfin, l'aspect singulier du ruthénium lié à l'équilibre subtile entre les corrélations, la largeur de bande, le couplage de Hund et de spin-orbite dans ces différents oxydes demeure surprenant. Estimer le couplage spin-orbite ζ_{SO} et son influence sur le pouvoir thermoélectrique est également à prévoir. Cela pourrait être fait par substitution partielle du ruthénium $\zeta_{SO}(\text{Ru}) = 0.161\text{eV}$ par exemple par de l'iridium $\zeta_{SO}(\text{Ir}) = 0.40\text{eV}$ ou du rhodium $\zeta_{SO}(\text{Rh}) = 0.191\text{eV}$.

Publications et communications

Publications soumises

Anisotropic thermal transport in magnetic intercalates Fe_xTiS_2 , F. Pawula, R. Daou, S. Hébert, A. Maignan, A. Subedi, Y. Kakefuda, N. Kawamoto, T. Baba et T. Mori. Soumise à *Physical Review B* (juillet 2018).

Dans le cadre d'un stage de recherche de deux mois effectué pendant ma thèse, au *National Institute of Materials Science* (NIMS Tsukuba Japon) dans l'équipe du professeur Takao Mori, j'ai étudié les propriétés de transport de plusieurs hollandites $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$, $x = 1.6, 1.8$, et $\text{Ba}_{1.2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, synthétisées au Crismat et densifiées par SPS au NIMS. Dans le même temps, avec le Dr Yohei Kakefuda, nous avons développé une méthode de mesure de diffusivité thermique sur monocristal par thermoréfectance picoseconde. Cet article présente les résultats obtenus sur les monocristaux Fe_xTiS_2 , $x = 0, 0.5, 0.1, 0.2$, synthétisés au Crismat.

Two new magnetic hollandites $\text{A}_x\text{Ru}_{8-y}\text{Cr}_y\text{O}_{16}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) : magnetoresistance and thermopower, F. Pawula, S. Hébert, D. Pelloquin et A. Maignan. Soumise à *Journal of Materials Chemistry C* (août 2018).

Communications

- July 2018 : **Présentation orale (internationale)** : International and European Conference of Thermoelectricity (ICT & ECT 2018), Caen, FRANCE. *The Seebeck coefficient in some Ru oxides : The example of hollandites* – F. Pawula, S. Hébert, D. Pelloquin & A. Maignan.
- December 2017 : **Présentation orale (nationale)** : Groupement d'Intérêt Scientifique Thermoélectricité (GIS), Montpellier, FRANCE. *The Seebeck Coefficient in Oxoruthenates* – F. Pawula, S. Hébert, D. Pelloquin & A. Maignan.
- October 2017 : **Présentation orale (internationale)** : Research workshop on

Spin, Charge and Energy Currents in Novel Materials, Hvar island, CROATIA. *The Seebeck Coefficient in Low Dimensional Ru Oxides* – F. Pawula, S. Hébert, D. Pelloquin & A. Maignan.

- Juin 2017 : **Poster (régional)** : Electron Microscopy Workshop, Advanced Materials Research Institute (IRMA), Rouen, FRANCE. *The Seebeck Coefficient in Ru-ferrite Oxides*–F. Pawula, S. Hébert, D. Pelloquin & A. Maignan.
- August 2017 : **Poster (international)** : International Union of Materials Research Societies – International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM) Kyoto, JAPAN. *Microscopic thermal conductivity analysis of two-dimensional single crystals* – Y. Kakefuda, T. Baba, N. Kawamoto, F. Pawula, R. Daou, S. Hebert, A. Maignan, M. Mitome, D. Golberg & T. Mori.

Bibliographie

- [Allen et al., 1994] Allen, P. B., Du, X., Mihaly, L., et Forro, L. (1994). Thermal conductivity of insulating $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$ and superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$: Failure of the phonon-gas picture. *Phys. Rev. B*, 49(13) :9073–9079.
- [Alleno et al., 2015] Alleno, E., Bérardan, D., Byl, C., Candolfi, C., Daou, R., Decourt, R., Guilmeau, E., Hébert, S., Hejtmanek, J., Lenoir, B., Masschelein, P., Ohorodnichuk, V., Pollet, M., Populoh, S., Ravot, D., Rouleau, O., et Soulier, M. (2015). Invited Article : A round robin test of the uncertainty on the measurement of the thermoelectric dimensionless figure of merit of $\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{Sb}_3$. *Rev. Sci. Instrum.*, 86(1) :011301.
- [Anwar et Aarts, 2013] Anwar, M. S. et Aarts, J. (2013). Anomalous transport in half-metallic ferromagnetic CrO_2 . *Phys. Rev. B*, 88(8) :085123.
- [Ashcroft et Mermin, 1976] Ashcroft, N. W. et Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Brooks/Cole.
- [Barudžija et al., 2016] Barudžija, T., Kusigerski, V., Cvjetičanin, N., Šorgić, S., Perović, M., et Mitrić, M. (2016). Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesized $\beta\text{-MnO}_2$ and $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ nanorods. *J. Alloys Comp.*, 665 :261–270.
- [Beaumale et al., 2014] Beaumale, M., Barbier, T., Bréard, Y., Hébert, S., Kinemuchi, Y., et Guilmeau, E. (2014). Thermoelectric properties in the series $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}_2$. *J. Appl. Phys.*, 115(4) :043704.
- [Behnia, 2015] Behnia, K. (2015). *Fundamentals of Thermoelectricity*. Oxford University Press.
- [Behnia et al., 2004] Behnia, K., Jaccard, D., et Flouquet, J. (2004). On the thermoelectricity of correlated electrons in the zero-temperature limit. *J. Phys. Condens. Matter*, 16(28) :5187–5198.
- [Bensch et al., 1990] Bensch, W., Schmalle, H. W., et Reller, A. (1990). Structure and thermochemical reactivity of CaRuO_3 and SrRuO_3 . *Solid State Ion.*, 43 :171–177.
- [Berlijn et al., 2017] Berlijn, T., Snijders, P.-C., Delaire, O., Zhou, H.-D., Maier, T.-A., Cao, H.-B., Chi, S.-X., Matsuda, M., Wang, Y., Koehler, M.-R., Kent, P.-R.-C., et

- Weitering, H.-H. (2017). Itinerant Antiferromagnetism in RuO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 118(7) :077201.
- [Blatt et al., 1976] Blatt, F. J., Schroeder, P. A., Foiles, C. L., et Greig, D. (1976). *Thermoelectric Power of Metals*. Springer US, Boston, MA.
- [Braden et al., 1998] Braden, M., André, G., Nakatsuji, S., et Maeno, Y. (1998). Crystal and magnetic structure of Ca₂RuO₄ : Magnetoelastic coupling and the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 58(2) :847–861.
- [Bréard et al., 2007] Bréard, Y., Hardy, V., Raveau, B., Maignan, A., Lin, H.-J., Jang, L.-Y., Hsieh, H. H., et Chen, C. T. (2007). Spin-glass state induced by cobalt substitution in CaRuO₃. *J. Phys. Condens. Matter*, 19(21) :216212.
- [Bubnova et Crispin, 2012] Bubnova, O. et Crispin, X. (2012). Towards polymer-based organic thermoelectric generators. *Energy Environ. Sci.*, 5 :9345–9362.
- [Burns, 1993] Burns, R. G. (1993). *Mineralogical applications of crystal field theory*. Number 5 in Cambridge topics in mineral physics and chemistry. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2^e edition. OCLC : 26974845.
- [Bursill et Smith, 1987] Bursill, L. A. et Smith, D. J. (1987). Electron Irradiation Effects in (Cs,Ba)-Hollandites. *J. Solid State Chem.*, 69 :343.
- [Cadée et Prodan, 1979] Cadée, M. C. et Prodan, A. (1979). Tripling of the short axis in the hollandite structure. *Mat. Res. Bull.*, 14(5) :613–618.
- [Cao et al., 2008] Cao, G., Korneta, O., Chikara, S., DeLong, L., et Schlottmann, P. (2008). Non-Fermi-liquid behavior in single-crystal CaRuO₃ : Comparison to ferromagnetic SrRuO₃. *Solid State Comm.*, 148(7-8) :305–309.
- [Cao et al., 1997] Cao, G., McCall, S., Shepard, M., Crow, J. E., et Guertin, R. P. (1997). Magnetic and transport properties of single-crystal Ca₂RuO₄ : Relationship to superconducting Sr₂RuO₄. *Phys. Rev. B*, 56 :R2916.
- [Cava, 2004] Cava, R. J. (2004). Schizophrenic electrons in ruthenium-based oxides. *Dalton Trans.*, (19) :2979–2987.
- [Chaikin, 1990] Chaikin, P. M. (1990). An Introduction to Thermopower for Those Who Might Want to Use It to Study Organic Conductors and Superconductors. In Kresin, V. Z. et Little, W. A., editors, *Organic Superconductivity*, pages 101–115. Springer US, Boston, MA.
- [Chaikin et Beni, 1976] Chaikin, P. M. et Beni, G. (1976). Thermopower in the correlated hopping regime. *Phys. Rev. B*, 13(2) :647–651.
- [Chateigner et al., 2003] Chateigner, D., Chen, X., Ciriotti, M., Downs, R., et Grazulis, S. (2003). *Crystallographic Open Database*.

- [Chikina et al., 2012] Chikina, I., Shikin, V., et Varlamov, A. A. (2012). Seebeck effect in electrolytes. *Phys. Rev. E*, 86(1) :011505–1.
- [Crespo et al., 2013] Crespo, Y., Andreanov, A., et Seriani, N. (2013). Competing antiferromagnetic and spin-glass phases in a hollandite structure. *Phys. Rev. B*, 88(1) :014202.
- [Cutler et Mott, 1969] Cutler, M. et Mott, N. F. (1969). Observation of anderson localization in an electron gas. *Phys. Rev.*, 181(3) :1336–1340.
- [Daou et al., 2015] Daou, R., Frésard, R., Hébert, S., et Maignan, A. (2015). Large anisotropic thermal conductivity of the intrinsically two-dimensional metallic oxide PdCoO₂. *Phys. Rev. B*, 91(4) :041113.
- [de' Medici et al., 2011] de' Medici, L., Mravlje, J., et Georges, A. (2011). Janus-faced influence of Hund's rule coupling in strongly correlated materials. *Phys. Rev. Lett.*, 107(25) :256401.
- [Donohue et al., 1965] Donohue, P. C., Katz, L., et Ward, R. (1965). The Crystal Structure of Barium Ruthenium Oxide and Related Compounds. *Inorg. Chem.*, 4(3) :306–310.
- [Doumerc, 1994] Doumerc, J. (1994). Thermoelectric power for carriers in localized states : A generalization of heikes and chaikin-beni formulae. *J. Solid State Chem.*, 110 :419.
- [Ebbinghaus et al., 2002] Ebbinghaus, S., Weidenkaff, A., et Cava, R. (2002). Structural Investigations of ACu₃Ru₄O₁₂ (A=Na, Ca, Sr, La, Nd) - A Comparison between XRD-Rietveld and EXAFS Results. *J. Solid State Chem.*, 167(1) :126–136.
- [Foo et al., 2006] Foo, M. L., Huang, Q., Lynn, J. W., Lee, W.-L., Klimczuk, T., Hagemann, I. S., Ong, N. P., et Cava, R. J. (2006). Synthesis, structure and physical properties of Ru ferrites : BaMRu₅O₁₁ (M=Li and Cu) and BaM₂Ru₄O₁₁ (M =Mn, Fe and Co). *J. Solid State Chem.*, 179(2) :563–572.
- [Friedt et al., 2001] Friedt, O., Braden, M., André, G., Adelman, P., Nakatsuji, S., et Maeno, Y. (2001). Structural and magnetic aspects of the metal-insulator transition in Ca_{2-x}Sr_xRuO₄. *Phys. Rev. B*, 63(17) :174432.
- [Fujiwara et al., 2013] Fujiwara, K., Fukuma, Y., Matsuno, J., Idzuchi, H., Niimi, Y., Otani, Y., et Takagi, H. (2013). 5d iridium oxide as a material for spin-current detection. *Nat. Comm.*, 4(1) :3893.
- [Georges et al., 2013] Georges, A., de' Medici, L., et Mravlje, J. (2013). Strong Correlations from Hund's Coupling. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 4(1) :137–178.
- [Glassford et Chelikowsky, 1994] Glassford, K. M. et Chelikowsky, J. R. (1994). Electron transport properties in RuO₂ rutile. *Phys. Rev. B*, 49(11) :7107.

- [Glassford et Chelikowsky, 1993] Glassford, K. M. et Chelikowsky, R. (1993). Electronic and structural properties of RuO₂. *Phys. Rev. B*, 47 :1732.
- [Gonçalves et Godart, 2014] Gonçalves, A. P. et Godart, C. (2014). New promising bulk thermoelectrics : intermetallics, pnictides and chalcogenides. *Eur. Phys. J. B*, 87(2) :42.
- [Gražulis et al., 2009] Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. F. T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., et Le Bail, A. (2009). Crystallography open database - an open-access collection of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 42(4) :726–729.
- [Grenier et al., 2016] Grenier, C., Kollath, C., et Georges, A. (2016). Thermoelectric transport and peltier cooling of cold atomic gases. *C. R. Phys.*, 17(10) :1161–1174.
- [Grigera, 2001] Grigera, S. A. (2001). Magnetic Field-Tuned Quantum Criticality in the Metallic Ruthenate Sr₃Ru₂O₇. *Science*, 294(5541) :329–332.
- [Guggemos et al., 2016] Guggemos, F., Cavaud, D., Coltier, Y., Lauerjat, J., E., M., et Mombel, D. (2016). Bilan énergétique de la france métropolitaine en 2016. *Data Lab. commissariat général au développement durable*, page 4.
- [Hardy et al., 2006] Hardy, V., Raveau, B., Retoux, R., Barrier, N., et Maignan, A. (2006). Nature of the ferromagnetism induced by nonmagnetic substitutions on the Ru site of CaRuO₃. *Phys. Rev. B*, 73(9) :094418.
- [Hasegawa et al., 2009] Hasegawa, K., Isobe, M., Yamauchi, T., Ueda, H., Yamaura, J.-I., Gotou, H., Yagi, T., Sato, H., et Ueda, Y. (2009). Discovery of Ferromagnetic Half–Metal–to–Insulator Transition in K₂Cr₈O₁₆. *Phys. Rev. Lett.*, 103(14) :146403.
- [Hébert et al., 2016] Hébert, S., Berthebaud, D., Daou, R., Bréard, Y., Pelloquin, D., Guilmeau, E., Gascoin, F., Lebedev, O., et Maignan, A. (2016). Searching for new thermoelectric materials : some examples among oxides, sulfides and selenides. *J. Phys. Condens. Matter*, 28(1) :013001.
- [Hébert et al., 2015] Hébert, S., Daou, R., et Maignan, A. (2015). Thermopower in the quadruple perovskite ruthenates. *Phys. Rev. B*, 91(4) :045106.
- [Hébert et Maignan, 2010] Hébert, S. et Maignan, A. (2010). Thermoelectric Oxides. In Bruce, D. W., O’Hare, D., et Walton, R. I., editors, *Functional Oxides*, pages 203–255. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- [Heikes et Ure, 1961] Heikes, R. R. et Ure, R. W. (1961). *Thermoelectricity : Science and Engineering*. New York : Interscience Publishers.
- [Hong et Sleight, 1997] Hong, S. et Sleight, A. W. (1997). Crystal Structure of 4H BaRuO₃ : High Pressure Phase Prepared at Ambient Pressure. *J. Solid State Chem.*, 128 :251–255.

- [Huang et al., 1998] Huang, Q., Lynn, J. W., Erwin, R. W., Jarupatrakorn, J., et Cava, R. J. (1998). Oxygen displacements and search for magnetic order in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, 58(13) :8515–8521.
- [Huang et al., 1982] Huang, Y. S., Park, H. L., et H., P. F. (1982). Growth and characterization of RuO_2 single crystals. *Mat. Res. Bull.*, 17 :1305–1312.
- [Huebener, 1972] Huebener, R. P. (1972). Thermoelectricity in Metals and Alloys. volume 27 of *Solid State Physics*, pages 63–134. Academic Press.
- [Hussey, 2005] Hussey, N. E. (2005). Non-generality of the Kadowaki-Woods Ratio in Correlated Oxides. *J. Phys. Soc. Jpn*, 74(4) :1107–1110.
- [Ishida et al., 1998] Ishida, K., Mukuda, H., Kitaoka, Y., Asayama, K., Mao, Z. Q., Mori, Y., et Maeno, Y. (1998). Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 identified by ^{17}O knight shift. *Nature*, 396 :658.
- [Ishige et al., 2011] Ishige, Y., Sudayama, T., Wakisaka, Y., Mizokawa, T., Wadati, H., Sawatzky, G. A., Regier, T. Z., Isobe, M., et Ueda, Y. (2011). Interplay between Mott physics and Peierls physics in hollandite-type vanadates with a metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 83(12) :125112.
- [Isobe et al., 2006] Isobe, M., Koishi, S., Kouno, N., Yamaura, J.-I., Yamauchi, T., Ueda, H., Gotou, H., Yagi, T., et Ueda, Y. (2006). Observation of Metal–Insulator Transition in Hollandite Vanadate, $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$. *J. Phys. Soc. Jpn*, 75(7) :073801.
- [Iwata et al., 2007] Iwata, K., Kosaka, M., Katano, S., Mōri, N., Yoshida, Y., et Shirakawa, N. (2007). Thermopower of double-layered ruthenate. *J. Magn. Magn. Mater.*, 310(2) :1125–1127.
- [Jones et al., 1989] Jones, C. W., Battle, P. D., Lightfoot, P., et Harrison, W. T. A. (1989). The structure of SrRuO_3 by time-of-flight neutron powder diffraction. *Acta Crystallogr. C*, 45(3) :365–367.
- [Kadowaki et Woods, 1986] Kadowaki, K. et Woods, S. B. (1986). Universal Relationship of the Resistivity and Specific Heat in Heavy-Fermion Compounds. *Solid State Comm.*, 58(8) :507.
- [Kaiser et Skakalova, 2011] Kaiser, A. B. et Skakalova, V. (2011). Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene. *Chem. Soc. Rev.*, 40 :3786–3801.
- [Kanke, 1999] Kanke, Y. (1999). KV_6O_{11} : A magnetic metal synthesized at high pressure. *Phys. Rev. B*, 60(6) :3764–3776.
- [Kasap, 1997] Kasap, S. (1997). *Thermoelectric effects in metals : thermocouples. An e-Booklet*.

- [Kato et al., 2001a] Kato, H., Kato, M., Yoshimura, K., et Kosuge, K. (2001a). Structural and magnetic phase transitions of AV_6O_{11} ($A = Na, Sr, \text{ and } Pb$). *J.Phys. : Condens. Matter*, 13(41) :9311–9333.
- [Kato et al., 2001b] Kato, H., Waki, T., Kato, M., Yoshimura, K., et Kosuge, K. (2001b). Temperature-Induced Metal-Insulator Transition in $Bi_xV_8O_{16}$. *J. Phys. Soc. Jpn*, 70(2) :325–328.
- [Keawprak et al., 2008] Keawprak, N., Tu, R., et Goto, T. (2008). Thermoelectric Properties of Sr-Ru-O Compounds Prepared by Spark Plasma Sintering. *Mater. Trans.*, 49(3) :600–604.
- [Keawprak et al., 2009] Keawprak, N., Tu, R., et Goto, T. (2009). Thermoelectric properties of alkaline earth ruthenates prepared by SPS. *Mater. Sci. Eng. B*, 161(1-3) :71–75.
- [Kennedy et Hunter, 1998] Kennedy, B. J. et Hunter, B. A. (1998). High-temperature phases of $SrRuO_3$. *Phys. Rev. B*, 58(2) :653–658.
- [Keppner et al., 2015] Keppner, H., Uhl, S., Laux, E., Jeandupeux, L., Tschanz, J., et Journot, T. (2015). Ionic liquid-based thermoelectric generator : Links between liquid data and generator characteristics. *Mater. Today*, 2(2) :680–689.
- [Kim et al., 2018] Kim, M., Mravlje, J., Ferrero, M., Parcollet, O., et Georges, A. (2018). Spin-Orbit Coupling and Electronic Correlations in Sr_2RuO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 120(12) :126401.
- [Klein et al., 1996] Klein, L., Dodge, J. S., Ahn, C. H., Snyder, G. J., Geballe, T. H., Beasley, M. R., et Kapitulnik, A. (1996). Anomalous Spin Scattering Effects in the Badly Metallic Itinerant Ferromagnet $SrRuO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 77(13) :2774–2777.
- [Klein et al., 2006] Klein, Y., Hébert, S., Maignan, A., Kolesnik, S., Maxwell, T., et Dabrowski, B. (2006). Insensitivity of the band structure of substituted $SrRuO_3$ as probed by Seebeck coefficient measurements. *Phys. Rev. B*, 73 :052412.
- [Kobayashi et al., 1994] Kobayashi, H., Nagata, M., Kanno, R., et Kawamoto, Y. (1994). Structural Characterization Of The Orthorhombic Perovskites : [$ARuO_3$ ($A = Ca, Sr, La, Pr$)]. *Mat. Res. Bull.*, 29(12) :1271–1280.
- [Kobayashi, 2009] Kobayashi, W. (2009). Transport properties of quasi-one-dimensional KRu_4O_8 . *Phys. Rev. B*, 79(15) :155116.
- [Kobayashi et al., 2004] Kobayashi, W., Terasaki, I., Takeya, J.-I., Tsukada, I., et Ando, Y. (2004). A Novel Heavy-Fermion State in $CaCu_3Ru_4O_{12}$. *J. Phys. Soc. Jpn*, 73(9) :2373–2376.
- [Koshibae et al., 2000] Koshibae, W., Tsutsui, K., et Maekawa, S. (2000). Thermopower in cobalt oxides. *Phys. Rev. B*, 62(11) :6869–6872.

- [Larson et al., 2015] Larson, A. M., Moetakef, P., Gaskell, K., Brown, C. M., King, G., et Rodriguez, E. E. (2015). Inducing Ferrimagnetism in Insulating Hollandite $\text{Ba}_{1.2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$. *Chem. Mater.*, 27(2) :515–525.
- [Le Bail, 2005] Le Bail, A. (2005). Whole powder pattern decomposition methods and applications : A retrospection. *Powder Diffr.*, 20(4) :316–326.
- [Lechermann et al., 2005] Lechermann, F., Biermann, S., et Georges, A. (2005). Importance of Interorbital Charge Transfers for the Metal-to-Insulator Transition of BaVS_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 94(16) :166402.
- [Letrouit et al., 2011] Letrouit, A., Boudin, S., Barrier, N., et Retoux, R. (2011). A new ordered triple hollandite : $\text{Ba}_{1.33}\text{Sb}_{2.66}\text{Al}_{5.33}\text{O}_{16}$. *J. Solid State Chem.*, 184(9) :2398–2404.
- [Li et al., 2004] Li, S. Y., Taillefer, L., Hawthorn, D. G., Tanatar, M. A., Paglione, J., Sutherland, M., Hill, R. W., Wang, C. H., et Chen, X. H. (2004). Giant Electron-Electron Scattering in the Fermi-Liquid State of $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 93(5) :056401.
- [Lin et al., 2004] Lin, J. J., Huang, S. M., Lin, Y. H., Lee, T. C., Liu, H., Zhang, X. X., Chen, R. S., et Huang, Y. S. (2004). Low temperature electrical transport properties of RuO_2 and IrO_2 single crystals. *J. Phys. Condens. Matter*, 16(45) :8035–8041.
- [Liu et al., 2001] Liu, Y., Jin, R., Mao, Z. Q., Nelson, K. D., Haas, M. K., et Cava, R. J. (2001). Electrical transport properties of single-crystal $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$: The possible existence of an antiferromagnetic instability at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 63(17) :174435.
- [LLNL., 2017] LLNL. (2017). Estimated U.S Energy Consumption in 2016. *Lawrence Livermore National Laboratory and Department of Energy*.
- [Maeno et al., 1994] Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K., Nishizaki, S., Fujita, T., Bednorz, J. G., et Lichtenberg, F. (1994). Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature*, 372 :532.
- [Maeno et al., 1997] Maeno, Y., Yoshida, K., Hashimoto, H., Nishizaki, S., Ikeda, S., Nohara, M., Fujita, T., Mackenzie, A. P., Hussey, N. E., Bednorz, J. G., et Lichtenberg, F. (1997). Two-Dimensional Fermi Liquid Behavior of the Superconductor Sr_2RuO_4 . *J. Phys. Soc. Jpn*, 66(5) :1405–1408.
- [Maignan et al., 2010] Maignan, A., Lebedev, O. I., Van Tendeloo, G., Martin, C., et Hébert, S. (2010). Metal to insulator transition in the n-type hollandite vanadate $\text{Pb}_{1.6}\text{V}_8\text{O}_{16}$. *Phys. Rev. B*, 82(3) :035122.
- [Mandal et al., 2014] Mandal, S., Andreanov, A., Crespo, Y., et Seriani, N. (2014). Incommensurate helical spin ground states on the hollandite lattice. *Phys. Rev. B*, 90(10) :104420.

- [Mao et al., 2003] Mao, Z. Q., He, T., Rosario, M. M., Nelson, K. D., Okuno, D., Ueland, B., Deac, I. G., Schiffer, P., Liu, Y., et Cava, R. J. (2003). Quantum Phase Transition in Quasi-One-Dimensional BaRu₆O₁₂. *Phys. Rev. Lett.*, 90(18) :186601.
- [Martins et al., 2017] Martins, C., Aichhorn, M., et Biermann, S. (2017). Coulomb correlations in 4d and 5d oxides from first principles - or how spin-orbit materials choose their effective orbital degeneracies. *J. Phys. Condens. Matter*, 29(26) :263001.
- [McCall et al., 2003] McCall, S., Cao, G., et Crow, J. E. (2003). Impact of magnetic fields on anisotropy in Ca₃Ru₂O₇. *Phys. Rev. B*, 67(9) :094427.
- [McKenzie et al., 1998] McKenzie, R. H., Qualls, J. S., Han, S. Y., et Brooks, J. S. (1998). Violation of Kohler's rule by the magnetoresistance of a quasi-two-dimensional organic metal. *Phys. Rev. B*, 57(19) :11854.
- [Müller-Buschbaum, 2006] Müller-Buschbaum, H. (2006). Zur Kristallchemie der Oxoruthenate. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632 :1625.
- [Müller-Buschbaum et Wilkens, 1990] Müller-Buschbaum, H. et Wilkens, J. (1990). Ein Beitrag über Sr₂RuO₄ und Sr₃Ru₂O₇ Zur Oktaederstreckung von M⁴⁺ in K₂NiF₄- und Sr₃Ti₂O₇-Typ-Verbindungen. *Z. anorg. allg. Chem.*, 591(1) :161–166.
- [Mravlje et Georges, 2016] Mravlje, J. et Georges, A. (2016). Thermopower and Entropy : Lessons from Sr₂RuO₄. *Phys. Rev. Lett.*, 117(3) :036401.
- [Mukuda et al., 1999] Mukuda, H., Ishida, K., Kitaoka, Y., Asayama, K., Kanno, R., et Takano, M. (1999). Spin fluctuations in the ruthenium oxides RuO₂, SrRuO₃, CaRuO₃, and Sr₂ruo₄ probed by Ru NMR. *Phys. Rev. B*, 60(17).
- [Mydosh, 1993] Mydosh, J. A. (1993). *Spin Glasses - An Experimental Introduction*. Taylor & Francis.
- [Nakao et al., 2012] Nakao, A., Yamaki, Y., Nakao, H., Murakami, Y., Hasegawa, K., Isobe, M., et Ueda, Y. (2012). Observation of Structural Change in the Novel Ferromagnetic Metal-Insulator Transition of K₂Cr₈O₁₆. *J. Phys. Soc. Jpn*, 81(5) :054710.
- [Nakatsuji et Maeno, 2000] Nakatsuji, S. et Maeno, Y. (2000). Quasi-Two-Dimensional Mott Transition System Ca_{2-x}Sr_xRuO₄. *Phys. Rev. Lett.*, 84(12) :2666–2669.
- [Nemrava et al., 2018] Nemrava, S., Link, L., Blaschkowski, B., Hu, Z., Liao, S.-C., Lin, H.-J., Chen, C.-T., Chan, T.-S., Tjeng, L. H., et Niewa, R. (2018). Synthesis and Characterization of BaLiRu₅O₁₁, BaCu_{1+x}Ru_{5-x}O₁₁ and BaLi_{1-x}Cu_{x+δ}Ru_{5-δ}O₁₁ : Crystal Structures and Valence States. *Z. Anorg. Allg. Chem.*
- [Niewa et al., 2010] Niewa, R., Shlyk, L., Schüpp-Niewa, B., et De Long, L. E. (2010). Crystal Structures of Ternary Ruthenium Ferrites SrM_{2±x}Ru_{4∓x}O₁₁ with M = Fe, Co and Magnetic and Transport Properties of Al-doped Single Crystals. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 636(2) :331–336.

- [Nishina et al., 2017] Nishina, Y., Okazaki, R., Yasui, Y., Nakamura, F., et Terasaki, I. (2017). Anomalous Thermoelectric Response in an Orbital-Ordered Oxide Near and Far from Equilibrium. *J. Phys. Soc. Jpn*, 86(9) :093707.
- [Nishizaki et al., 1997] Nishizaki, S., Maeno, Y., Farner, S., Ikeda, S., et Fujita, T. (1997). Pairing Symmetry of Superconducting Sr_2RuO_4 from Specific Heat Measurements. *Physica C*, (282) :1413.
- [Nistor et al., 1994] Nistor, L., Van Tendeloo, G., et Amelinckx, S. (1994). Defects and Phase Transition in Monoclinic Natural Hollandite : $\text{Ba}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$. *J. Solid State Chem.*, 109 :152–165.
- [Obertelli et al., 1992] Obertelli, S. D., Cooper, J. R., et Tallon, J. L. (1992). Systematics in the thermoelectric power of high- T_c oxides. *Phys. Rev. B*, 46(22) :14928.
- [Ohta et al., 2012] Ohta, M., Satoh, S., Kuzuya, T., Hirai, S., Kunii, M., et Yamamoto, A. (2012). Thermoelectric properties of prepared by CS_2 sulfurization. *Acta Mater.*, 60(20) :7232–7240.
- [Okada et al., 1978] Okada, H., Kinomura, N., Kume, S., et Koizumi, M. (1978). Syntheses of hollandite type $\text{Rb}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ and $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$. *Mater. Res. Bull.*, 13(10) :1047–1053.
- [Over, 2012] Over, H. (2012). Surface Chemistry of Ruthenium Dioxide in Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis : From Fundamental to Applied Research. *Chem. Rev.*, 112(6) :3356–3426.
- [Ozawa et al., 2006] Ozawa, T., Suzuki, I., et Sato, H. (2006). Structural, Magnetic and Electronic Transport Properties of Novel Hollandite-Type Molybdenum Oxide, $\text{Rb}_{1.5}\text{Mo}_8\text{O}_{16}$. *J. Phys. Soc. Jpn*, 75(1) :014802.
- [Pal et al., 2006] Pal, S., Hébert, S., Yaicle, C., Martin, C., et Maignan, A. (2006). Transport and magnetic properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.0-0.5$) : effect of t_{2g} orbital degeneracy on the thermoelectric power. *Eur. Phys. J. B*, 53(1) :5–9.
- [Passenheim et McCollum, 1969] Passenheim, B. C. et McCollum, D. C. (1969). Heat Capacity of RuO_2 and IrO_2 between 0.54° and 10°K . *J. Chem. Phys.*, 51(1) :320–321.
- [Pato-Doldán et al., 2011] Pato-Doldán, B., Sánchez-Andújar, S., Castro-García, S., et Señarís-Rodríguez, M. (2011). Studies on the power factor of $(\text{Ba,Sr})\text{Co}_{2+x}\text{Ru}_{4-x}\text{O}_{11}$ compounds. *J. Alloys Compd.*, 509 :1529–1533.
- [Pautrat et Kobayashi, 2010] Pautrat, A. et Kobayashi, W. (2010). Dominant role of impurity scattering over crystalline anisotropy for magnetotransport properties in the quasi-one-dimensional hollandite $\text{Ba}_{1.2}\text{Rh}_8\text{O}_{16}$. *Phys. Rev. B*, 82(11) :115113.

- [Pavarini et al., 2004] Pavarini, E., Biermann, S., Poteryaev, A., Lichtenstein, A. I., Georges, A., et Andersen, O. K. (2004). Mott Transition and Suppression of Orbital Fluctuations in Orthorhombic $3d^1$ Perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, 92(17) :176403.
- [Perry et al., 2001] Perry, R. S., Galvin, L. M., Grigera, S. A., Capogna, L., Schofield, A. J., Mackenzie, A. P., Chiao, M., Julian, S. R., Ikeda, S. I., Nakatsuji, S., Maeno, Y., et Pfeleiderer, C. (2001). Metamagnetism and Critical Fluctuations in High Quality Single Crystals of the Bilayer Ruthenate $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, 86(12) :2661–2664.
- [Peterson et Shastry, 2010] Peterson, M. R. et Shastry, B. S. (2010). Kelvin formula for thermopower. *Phys. Rev. B*, 82(19) :195105.
- [Pichanusakorn et Bandaru, 2009] Pichanusakorn, P. et Bandaru, P. R. (2009). The optimal seebeck coefficient for obtaining the maximum power factor in thermoelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 94(22) :223108.
- [Plaisier et al., 2001] Plaisier, J., van Vliet, A., et IJdo, D. (2001). Synthesis, structure and magnetic properties of a new hollandite : $\text{Sr}_{0.75}\text{Rh}_4\text{O}_8$. *J. Alloys Compd.*, 314 :56–61.
- [Posen et al., 2010] Posen, I. D., McQueen, T. M., Williams, A. J., West, D. V., Huang, Q., et Cava, R. J. (2010). Geometric magnetic frustration in the R-type ferrite $\text{SrSn}_2\text{Ga}_{1.3}\text{Cr}_{2.7}\text{O}_{11}$ and the spinel-based chromates. *Phys. Rev. B*, 81(13) :134413.
- [Pottier, 2010] Pottier, N. (2010). *Nonequilibrium Statistical Physics*. Oxford University Press.
- [Pucher et al., 2002] Pucher, K., Hemberger, J., Mayr, F., Fritsch, V., Loidl, A., Scheidt, E.-W., Klimm, S., Horny, R., Horn, S., Ebbinghaus, S. G., Reller, A., et Cava, R. J. (2002). Transport, magnetic, thermodynamic, and optical properties in Ti-doped Sr_2RuO_4 . *Phys. Rev. B*, 65(10) :104523.
- [Pullar, 2012] Pullar, R. C. (2012). Hexagonal ferrites : A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.*, 57(7) :1191–1334.
- [Rietveld, 1969] Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2(2) :65–71.
- [Rijssenbeek et al., 1999] Rijssenbeek, J. T., Jin, R., Zadorozhny, Y., Liu, Y., Batlogg, B., et Cava, R. J. (1999). Electrical and magnetic properties of the two crystallographic forms of BaRuO_3 . *Phys. Rev. B*, 59(7) :4561–4564.
- [Rodríguez-Carvajal, 1993] Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*, 192 :55.
- [Roissnel et Rodríguez-Carvajal, 2001] Roissnel, T. et Rodríguez-Carvajal, J. (2001). WinPLOTR : A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. *Mater. Sci. Forum*, 378-381 :118–123.

- [Rowe, 2006] Rowe, D. M., editor (2006). *Thermoelectrics handbook : macro to nano*. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Fla. OCLC : 266071889.
- [Rowe, 1995] Rowe, D. W. (1995). *Handbook of thermoelectrics*. CRC press book.
- [Ryden et Lawson, 1970] Ryden, W. D. et Lawson, A. W. (1970). Magnetic Susceptibility of IrO₂ and RuO₂. *J. Chem. Phys.*, 52(12) :6058–6061.
- [Ryden et al., 1968] Ryden, W. D., Lawson, A. W., et Sartain, C. C. (1968). Temperature dependence of the resistivity of RuO₂ and IrO₂. *Phys. Lett. A*, 26(5) :209–210.
- [Ryden et al., 1970] Ryden, W. D., Lawson, A. W., et Sartain, C. C. (1970). Electrical Transport Properties of IrO₂ and RuO₂. *Phys. Rev. B*, 1(4) :1494.
- [Schüpp-Niewa et al., 2007] Schüpp-Niewa, B., Shlyk, L., Kryukov, S., De Long, L. E., et Niewa, R. (2007). BaFe_{3.39(5)}Ru_{2.61(5)}O₁₁ and BaCo_{1.85(6)}Ru_{4.15(6)}O₁₁. Preparation, Crystal Structures, and Magnetic and Transport Properties of Quaternary Transition Metal Oxoruthenates. *Z. Naturforsch.*, 62b :753–758.
- [Shlyk et al., 2008a] Shlyk, L., De Long, L. E., Kryukov, S., Schüpp-Niewa, B., et Niewa, R. (2008a). Structural, magnetic, and transport properties of a novel class of ferromagnetic semiconductors : SrM_{2±x}Ru_{4∓x}O₁₁ (M=Fe,Co). *J. Appl. Phy*, 103(7) :07D112.
- [Shlyk et al., 2017] Shlyk, L., De Long, L. E., et Niewa, R. (2017). Structure and physical properties of SrNiRu₅O₁₁ single crystals : An R-type ferrite based on ordered kagome nets. *Phys. Rev. B*, 95(2) :024433.
- [Shlyk et al., 2008b] Shlyk, L., Kryukov, S., Schüpp-Niewa, B., Niewa, R., et De Long, L. E. (2008b). High-Temperature Ferromagnetism and Tunable Semiconductivity of (Ba,Sr)M_{2±x}Ru_{4∓x}O₁₁ (M = Fe, Co) : A New Paradigm for Spintronics. *Adv. Mater.*, 20(7) :1315–1320.
- [Shlyk et al., 2010a] Shlyk, L., Niewa, R., et De Long, L. E. (2010a). Anomalous Hall effect in the high-temperature ferrimagnetic semiconductors BaFe_{2±x}Ru_{4∓x}O₁₁. *Phys. Rev. B*, 82(13) :134432.
- [Shlyk et al., 2010b] Shlyk, L., Parkin, S., et De Long, L. E. (2010b). Complex magnetic order and spin chirality on the Kagomé lattices of BaMn_{2.49}Ru_{3.51}O₁₁ and BaFe_{3.26}Ti_{2.74}O₁₁. *J. Appl. Phys.*, 107(9) :09E109.
- [Shlyk et al., 2010c] Shlyk, L., Parkin, S., et De Long, L. E. (2010c). Successive magnetic transitions of the kagome plane and field-driven chirality in single-crystal BaMn_{2.49}Ru_{3.51}O₁₁. *Phys. Rev. B*, 81(1) :014413.
- [Shlyk et al., 2012a] Shlyk, L., Strobel, S., Rose, E., et Niewa, R. (2012a). BaZnRu₅O₁₁ : Novel compound with frustrated magnetic lattice based on a distorted kagome network. *Solid State Sci.*, 14(2) :281–286.

- [Shlyk et al., 2012b] Shlyk, L., Strobel, S., Schleid, T., et Niewa, R. (2012b). Ruthenate-ferrites $\text{AMRu}_5\text{O}_{11}$ ($A = \text{Sr, Ba}$; $M = \text{Ni, Zn}$) : Distortion of kagome nets via metal–metal bonding. *Z. Kristallogr.*, 227 :545.
- [Shlyk et al., 2010d] Shlyk, L., Ueland, B. G., Lynn, J. W., Huang, Q., De Long, L. E., et Parkin, S. (2010d). Magnetic structure, magnetization, and magnetotransport properties of $(\text{Ba,Sr})\text{M}_{2\pm x}\text{T}_{4\mp x}\text{O}_{11}$ ($M=\text{Fe, Co}$; $T=\text{Ru, Ti}$). *Phys. Rev. B*, 81(18) :184415.
- [Sidis et al., 2000] Sidis, Y., Braden, M., Bourges, P., Hennion, B., NishiZaki, S., Maeno, Y., et Mori, Y. (2000). Inelastic neutron scattering studies on Sr_2RuO_4 . *Physica B*, 281-282 :967–968.
- [Snyder et Toberer, 2008] Snyder, G. J. et Toberer, E. S. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nat. mater.*, 7(2) :105–114.
- [Sondheimer, 1956] Sondheimer, E. H. (1956). Electron-Phonon Equilibrium and the Transport Phenomena in Metals at Low Temperatures. *Can. J. Phys.*, 34(12A) :1246–1255.
- [Stadelmann, 1987] Stadelmann, P. A. (1987). EMS - A Software Package for Electron Diffraction Analysis and HREM Image Simulation in Materials Science. *Ultramicroscopy*, 21 :131–146.
- [Sun et al., 2018] Sun, D., Rost, A. W., Perry, R. S., Mackenzie, A. P., et Brando, M. (2018). Low temperature thermodynamic investigation of the phase diagram of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, 97(11) :115101.
- [Sun et al., 2017] Sun, Y., Zhang, Y., Liu, C.-X., Felser, C., et Yan, B. (2017). Dirac nodal lines and induced spin Hall effect in metallic rutile oxides. *Phys. Rev. B*, 95(23) :235104.
- [Suzuki et Tedrow, 1998] Suzuki, K. et Tedrow, P. M. (1998). Resistivity and magnetotransport in CrO_2 films. *Phys. Rev. B*, 58(17) :11597–11602.
- [Taillet et al., 2015] Taillet, R., Villain, L., et Fevbre, P. (2015). *Dictionnaire de physique*. de boeck, 3^e edition.
- [Takahashi et al., 2016] Takahashi, H., Okazaki, R., Ishiwata, S., Taniguchi, H., Okutani, A., Hagiwara, M., et Terasaki, I. (2016). Colossal Seebeck effect enhanced by quasi-ballistic phonons dragging massive electrons in FeSb_2 . *Nat. Commun.*, 7 :12732.
- [Takahashi et al., 2013] Takahashi, H., Raghavendra, N., Gascoin, F., Pelloquin, D., Hébert, S., et Guilmeau, E. (2013). Transport Properties of an Intermetallic with Pseudo-hollandite Structure as a Potential Thermoelectric Material : The Example of $\text{Tl}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$. *Chem. Mater.*, 25(9) :1809–1815.
- [Tamada et al., 1996] Tamada, O., Yamamoto, N., Mori, T., et Endo, T. (1996). The crystal structure of $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$: The hollandite-type full cationic occupation in a tunnel. *J. Solid State Chem.*, 126(1) :1–6.

- [Tanaka et al., 2009] Tanaka, S., Takatsu, H., Yonezawa, S., et Maeno, Y. (2009). Suppression of the mass enhancement in $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B*, 80(3) :035113.
- [Terasaki et al., 2015] Terasaki, I., Abe, S., Yasui, Y., Okazaki, R., et Taniguchi, H. (2015). Ruthenium oxide as a thermoelectric material : unconventional thermoelectric properties of Li_2RuO_3 . *J. Mater. Chem. C*, 3(40) :10430–10435.
- [Terasaki et al., 1997] Terasaki, I., Sasago, Y., et Uchinokura, K. (1997). Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals. *Phys. Rev. B*, 56(11) :R12685–R12687.
- [Tobia et al., 2008] Tobia, D., Winkler, E., Zysler, R. D., Granada, M., et Troiani, H. E. (2008). Size dependence of the magnetic properties of antiferromagnetic Cr_2O_3 nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 78(10) :104412.
- [Tomeš et al., 2010] Tomeš, P., Knížek, K., Weidenkaff, A., et Hejtmánek, J. (2010). On the physical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{RuO}_3$ ($x=0-0.19$). *Solid State Sci.*, 12(7) :1112–1120.
- [Torardi, 1985] Torardi, C. C. (1985). Synthesis and crystal structure of $\text{BaRu}_6\text{O}_{12}$: An ordered stoichiometric hollandite. *Mat. Res. Bull.*, 20(6) :705–713.
- [Toriyama et al., 2012] Toriyama, T., Konishi, T., et Ohta, Y. (2012). Hollandite ruthenate $\text{K}_2\text{Ru}_8\text{O}_{16}$ as a new Tomonaga-Luttinger-liquid system. *J. Phys. Conf. Ser.*, 400(4) :042063.
- [Toriyama et al., 2011] Toriyama, T., Watanabe, M., Konishi, T., et Ohta, Y. (2011). Quasi-one-dimensional electronic structure of hollandite ruthenate $\text{K}_2\text{Ru}_8\text{O}_{16}$. *Phys. Rev. B*, 83(19) :195101.
- [Ueda et Moriya, 1975] Ueda, K. et Moriya, T. (1975). Contribution of Spin Fluctuations to the Electrical and Thermal Resistivities of Weakly and Nearly Ferromagnetic Metals. *J. Phys. Soc. Jpn*, 39(3) :605.
- [Verdoes et al., 1987] Verdoes, D., Zandbergen, H. W., et IJdo, D. J. W. (1987). Equilibria description of the system $\text{BaO}-\text{RuO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ with less than 55 mol% BaO at 1300°C in platinum capsules ; a crystallographic and leaching study. *Mat. Res. Bull.*, 22 :1.
- [Vining, 2009] Vining, C. B. (2009). An inconvenient truth about thermoelectrics. *Nat. Mater.*, 8(2) :83–85.
- [Waki et al., 2005] Waki, T., Kato, M., et Yoshimura, K. (2005). Observation of spin-singlet state in $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$. *Physica B*, 359-361 :1309–1311.
- [Wan et al., 2010] Wan, C., Wang, Y., Wang, N., et Koumoto, K. (2010). Low-Thermal-Conductivity $(\text{MS})_{1+x}(\text{TiS}_2)_2$ ($M = \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Sn}$) Misfit Layer Compounds for Bulk Thermoelectric Materials. *Materials*, 3(4) :2606–2617.
- [Wang et al., 2004] Wang, L., Chen, T. Y., et Leighton, C. (2004). Spin-dependent band structure effects and measurement of the spin polarization in the candidate half-metal CoS_2 . *Phys. Rev. B*, 69(9).

- [Wang et al., 2012] Wang, L., Clavero, C., Yang, K., Radue, E., Simons, M. T., Novikova, I., et Lukaszew, R. A. (2012). Bulk and surface plasmon polariton excitation in RuO₂ for low-loss plasmonic applications in NIR. *Optics Express*, 20(8) :8618.
- [Wilson, 1975] Wilson, K. G. (1975). The renormalization group : Critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys*, 47(4) :773.
- [Xu et al., 1989] Xu, J., Jarlborg, T., et Freeman, A. (1989). Self-consistent band structure of the rutile dioxides NbO₂, RuO₂, and IrO₂. *Phys. Rev. B*, 40(11) :7939–7947.
- [Xu et al., 2007] Xu, Z., Xu, X., Freitas, R. S., Long, Z., Zhou, M., Fobes, D., Fang, M., Schiffer, P., Mao, Z., et Liu, Y. (2007). Magnetic, electrical transport, and thermoelectric properties of Sr₄Ru₃O₁₀ : Evidence for a field-induced electronic phase transition at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 76 :094405.
- [Yoshida et al., 2005] Yoshida, Y., Ikeda, S.-I., Matsuhata, H., Shirakawa, N., Lee, C. H., et Katano, S. (2005). Crystal and magnetic structure of Ca₃Ru₂O₇. *Phys. Rev. B*, 72(5) :054412.
- [Yoshino et al., 1996] Yoshino, H., Murata, K., Shirakawa, N., Nishihara, Y., Maeno, Y., et Fujita, T. (1996). Thermopower of a Layered Perovskite Superconductor, Sr₂RuO₄. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65(6) :1548–1550.
- [Zandbergen et al., 1987] Zandbergen, H. W., Everstijn, P. L. A., Mijlhoff, F. C., Renes, G. H., et Ijdo, D. J. W. (1987). Composition, constitution and stability of the synthetic hollandites A_xM_{4-2x}N_{2x}O₈, M= Ti, Ge, Ru, Zr, Sn and N= Al, Sc, Cr, Ga, Ru, In and the system (A, Ba)_xTi_yAl_zO₈ with A= Rb, Cs, Sr. *Mater. Res. Bull.*, 22(4) :431–438.
- [Zemljič et Prelovšek, 2005] Zemljič, M. M. et Prelovšek, P. (2005). Thermoelectric power in one-dimensional Hubbard model. *Phys. Rev. B*, 71(8) :085110.
- [Zlatić et al., 2014] Zlatić, V., Boyd, G. R., et Freericks, J. K. (2014). Universal thermopower of bad metals. *Phys. Rev. B*, 89(15) :155101.
- [Zlatić et Monnier, 2005] Zlatić, V. et Monnier, R. (2005). Theory of the thermoelectricity of intermetallic compounds with Ce or Yb ions. *Phys. Rev. B*, 71(16) :165109.

Table des figures

1.1	Modèle simpliste du phénomène. Les sphères symbolisent les porteurs de charge, ici les électrons. Redessiné de [Chaikin, 1990].	3
1.2	Schéma d'un dispositif. Les blocs verts sont les matériaux de type p et les jaunes ceux de type n. En gris les plaques isolatrices en céramique et en bleu les connexions conductrices en cuivre par exemple.	4
1.3	Séparation des niveaux d'énergie selon plusieurs coordinations et distorsions. De gauche à droite : cubique distordue, cubique, dodécaèdre, tétraèdre, octaèdre, distorsion trigonale de l'octaèdre, distorsion tétragonale de l'octaèdre et octaèdre fortement distordu, avec les différences en énergie interbandes notées Δ et intrabandes δ . Adapté de [Burns, 1993].	13
1.4	Coefficient Seebeck en fonction de la concentration x de Ca de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$. Extrait de [Hébert et Maignan, 2010].	16
1.5	Dépendance en température de différentes pérovskites à base de ruthénium. Données extraites de [Klein et al., 2006].	19
1.6	Structures cristallines orientées en [001] et [010] des pérovskites Sr_2RuO_4 et Ca_2RuO_4 . Extraites de [Müller-Buschbaum et Wilkens, 1990] et [Braden et al., 1998] respectivement.	21
1.7	Dépendance en température du coefficient Seebeck de Sr_2RuO_4 . Les données basses températures ($T < 300\text{K}$) de 2 échantillons sont extraites de [Yoshino et al., 1996], les données hautes températures ($T > 300\text{K}$) sont extraites de [Keawprak et al., 2009]. Celles de Ca_2RuO_4 sont extraites de [Nishina et al., 2017].	22
1.8	Structures cristallines orientées en [001] et [010] des pérovskites SrRuO_3 et CaRuO_3 . Extraites de [Jones et al., 1989] et [Bensch et al., 1990] respectivement.	23
1.9	Dépendance en température de pérovskites et de quadruples pérovskites extraites respectivement de [Klein et al., 2006] et [Hébert et al., 2015] . . .	24

1.10	Structures cristallines orientées en [001] et en perspective des quadruples pérovskites $ACu_3Ru_4O_{12}$ avec les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de Cu en turquoise, les atomes A en blanc et les Ru en marron dans les octaèdres.	24
1.11	Structures cristallines orientées en [001] et [010] des pérovskites $BaRuO_3$ 4c et 9c. Extraites de [Hong et Sleight, 1997] et [Donohue et al., 1965] respectivement.	25
1.12	Structures cristallines orientées en [001] et [010] des pérovskites $Sr_3Ru_2O_7$ et $Ca_3Ru_2O_7$. Extraites de [Huang et al., 1998] et [Yoshida et al., 2005] respectivement.	26
1.13	Structures cristallines orientées en [001] et [010] de la hollandite $Ba_{1.33}Ru_8O_{16}$. Extraites de [Torardi, 1985].	26
1.14	Dépendance en température du coefficient Seebeck de KRu_4O_8 avec en encart la dépendance en T^2 . Données transmises par Dr Wataru Kobayashi de l'Université de Tsukuba [Kobayashi, 2009].	27
1.15	Structures cristallines des matériaux étudiés dans les chapitres suivants. . .	31
2.1	Photographie du support de résistivité avec trois échantillons en mesure 4 pointes © <i>F. Janin</i>	41
2.2	Photographie du support de mesure TEP © <i>Florent Pawula</i>	43
2.3	Photographie du support à conduite de chaleur calibrée © <i>Florent Pawula</i>	44
2.4	Photographie du support de mesure TTO © <i>Florent Pawula</i>	44
2.5	Impulsion de chaleur et réponse en température et potentiel des thermomètres chaud et froid idéalement. En haut, températures relevées en fonction du temps. Au centre, ΔT et ΔV correspondant où sont indiquées les constantes de temps thermique τ_1 et τ_2 avec l'estimation asymptotique de la différence en température ΔT_∞ . En bas, puissance dissipée par la résistance pendant et après l'impulsion. Extrait du manuel d'utilisation.	46
2.6	Photographie du support de mesure haute température pour petits objets © <i>Florent Pawula</i>	48
3.1	Structure rutile tétragonale de groupe d'espace $P42/mnm$ avec à gauche le plan [001] et à droite le plan [111] illustrant les connections intr chaînes par les arêtes, les connections inter chaînes par les sommets et l'élongation des octaèdres selon l'axe c	50
3.2	Densité d'états résolue en orbitales extraite du <i>Supplemental Material</i> de [Berlijn et al., 2017].	52
3.3	Surface de Fermi extraite de [Berlijn et al., 2017]	52

3.4	Photographie d'un monocristal de RuO ₂ contacté avec des fils d'argent de 25μm de diamètre. Les dimensions de cet échantillon, ~ 300× ~ 50× ~ 50μm ³ , sont représentatives de celles des monocristaux les plus gros. © <i>Florent Pawula</i>	53
3.5	Diffractogrammes du monocristal de RuO ₂ et du polycristal de RuO ₂ (intensité normalisée à l'intensité de la réflexion 110 du monocristal) avec les positions des réflexions de Bragg (tirets bleus).	54
3.6	Images de diffractions électroniques des plans [111] à gauche et [101] à droite du monocristal de RuO ₂	55
3.7	Images MET avec images de diffractions électroniques en insert du polycristal de RuO ₂ . L'échelle en bas de l'image de gauche représente 0.5μm et celle de l'image de droite représente 5nm.	55
3.8	Dépendance en température de la susceptibilité magnétique sous un champ DC de 1T. En encart la $\chi(T)$ extraite de [Berlijn et al., 2017].	56
3.9	Dépendance en température de la résistivité électrique composée d'un terme de Bloch-Grüneisen (en violet) et d'un terme d'Einstein (en bleu).	57
3.10	Résistance en température R(T) du monocristal de RuO ₂ . En encart, la résistance à haute température. Le schéma représente la configuration de mesure : densité de courant parallèle à la longueur du cristal.	58
3.11	Dépendance en champ de la résistivité à plusieurs températures. L'encart est un graphe de Kohler exprimant la magnétorésistance en fonction de $\mu_0 H/R_0$. Symboles pleins : $\vec{B} \perp \vec{J}$, symboles vides : $\vec{B} \parallel \vec{J}$. Carrés rouges pleins, MR du monocristal avec un facteur d'échelle de 100. Triangles bleus vides, l'échantillon polycristallin 2 à 25K.	59
3.12	Dépendance en champ de la résistivité en configuration $\vec{B} \perp \vec{J}$ à plusieurs températures. L'encart montre la dépendance en $B^{3/2}$	60
3.13	Dépendance en température du coefficient Seebeck S composée d'un pic de phonon-drag (en bleu) et d'un terme linéaire diffusif (en vert).	62
3.14	Coefficient Seebeck en température < 300K de trois échantillons polycristallins avec une mesure sous 9T (ronds rouges ouverts).	63
4.1	Structure hexaferrite de type R AM _{2±x} Ru _{4∓x} O ₁₁ de groupe d'espace P6 ₃ /mmc avec en ocre l'alcalino-terreux A, en bleu les sites 2d bipyramides trigonales M(3)O ₅ , en vert les sites 4e doubles octaèdres liés par une face M(1) ₂ O ₉ et en vert de gris les sites 6g octaédriques M(2)O ₆ liés par leurs arrêtes formant des plans kagomé comme illustrés à droite dans le plan [001].	68
4.2	Résistivités des hexaferrites AM _{2±x} Ru _{4∓x} O ₁₁ . Données extraites de [Foo et al., 2006, Shlyk et al., 2012a, Shlyk et al., 2017].	71

4.3	Aimantations en champ des hexaferrites $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ et $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$, données extraites de [Foo et al., 2006], et $\text{SrFe}_{2.6}\text{Ru}_{3.4}\text{O}_{11}$, données extraites de [Shlyk et al., 2008b].	72
4.4	Affinements Rietveld de $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ (en haut), $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ (milieu) et $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ (en bas) avec leurs facteurs de qualité respectifs. Les croix rouges sont les données expérimentales, les lignes noires sont les affinements calculés et les lignes bleues représentent la différence entre les deux. À noter la présence d'impureté BaRuO_3 (triangles rouges) dans $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$, et de Fe (triangles rouges) et Fe_4O_5 (triangles verts) dans $\text{SrFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$	74
4.5	Modèle cristallin (milieu) et images STEM de $\text{BaMn}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ dans le plan [110] en champ sombre (à gauche) avec sa transformée de Fourier rapide (en bas) et une simulation (en haut à gauche); et en champ clair (à droite) avec sa transformée de Fourier rapide (en bas).	75
4.6	Dépendance en température de la susceptibilité magnétique DC sous un champ de 100Oe pour les hexaferrites au cobalt et au manganèse (à gauche), et sous un champ de 25000Oe pour l'hexaferrite au fer (à droite). Les formes ouvertes sont les zfc et les pleines sont les fcw.	78
4.7	Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique DC sous un champ de 100Oe pour les hexaferrites au cobalt et au manganèse (à gauche), et sous un champ de 25000Oe pour l'hexaferrite au fer (à droite). Les formes ouvertes sont les zfc et les pleines sont les fcw.	79
4.8	Dépendance en champ de l'aimantation à 5K.	80
4.9	$T = 5K$. À gauche, aimantation à bas champ. À droite, aimantation en champ jusqu'à 14T.	81
4.10	Structure magnétique moyenne déduite d'une étude de diffraction neutronique à 10K de $\text{BaCo}_{1.68}\text{Ru}_{4.32}\text{O}_{11}$, redessiné de [Shlyk et al., 2010d]. En vert fluo les atomes de barium; en bleu, les sites $2d$ bipyramides trigonales; en gris, les sites $4e$ octaèdres liés par une face et en vert foncé les sites $6g$ kagomé octaèdres liés par leurs arêtes. Les flèches bleues illustrent l'agencement ferromagnétique des sites $2d$ et les flèches rouges illustrent l'agencement antiferromagnétique à 120° des sites des plans kagomé.	82

4.11	a) : Structure magnétique moyenne déduite d'une étude de diffraction neutronique à $3.6K$ de $BaMn_2Ru_4O_{11}$, extraite de [Foo et al., 2006]. En blanc, les atomes de Mn en sites $2d$ bipyramides trigonales ; en noire, ceux en sites $4e$ octaèdres liés par une face et en gris ceux en sites $6g$ kagomé octaèdres liés par leurs arêtes. Les flèches noires illustrent l'orientation des moments en sites $2d$ tandis que les flèches blanches illustrent les composantes des moments en sites $6g$, agencés antiferromagnétiquement à 120° dans les plans kagomé. Les moments en sites $4e$ ne s'ordonnent pas. b) : Structure magnétique moyenne déduite d'une étude de diffraction neutronique à $1.5K$ de $SrFe_{2.96}Ru_{3.04}O_{11}$, extraite de [Shlyk et al., 2010d]. En rouge, les atomes de fer en sites $2d$; en bleu, ceux en sites $4e$ et en jaune ceux en sites $6g$. Les flèches illustrent l'orientation des moments. Chaque site est ordonné ferromagnétiquement par rapport à lui même. Les sites $2d$ et $6g$ sont ordonnés ferromagnétiquement entre eux et antiferromagnétiquement avec le site $4e$.	83
4.12	Dépendance en température de la résistivité. Les flèches indiquent les températures remarquables associées aux transitions magnétiques comme observées sur les courbes de dérivées premières en encart.	84
4.13	À gauche, comportement d'activation thermique de la résistivité de $SrFe_2Ru_4O_{11}$ dans la gamme $\sim 670K$ à $\sim 150K$. À droite, comportement en $AT^2 + \rho_0$ entre $\sim 50K$ à $\sim 90K$ de $BaCo_2Ru_4O_{11}$	85
4.14	Magnétorésistance maximale à $110K$ pour $BaCo_2Ru_4O_{11}$, à $25K$ pour $BaMn_2Ru_4O_{11}$ et à $5K$ pour $SrFe_2Ru_4O_{11}$	86
4.15	Dépendance en température du coefficient Seebeck entre $2K$ et $750K$. En encart, coefficient Seebeck basse température avec celui du ruthénium métallique.	87
4.16	Structure hexaferrite de type $R AM_{2\pm x}Ru_{4\mp x}O_{11}$ de groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec en ocre l'alcalino-terreux A, en bleu les sites $2d$ bipyramides trigonales $M(3)O_5$, en vert les sites $4e$ doubles octaèdres liés par une face $M(1)_2O_9$ et en vert de gris les sites $6g$ octaédriques $M(2)O_6$ liés par leurs arêtes formant des plans kagomé comme illustrés à droite dans le plan $[001]$	89
4.17	Dépendance en énergie (eV) de la densité d'état électronique en spin polarisé de $BaCo_2Ru_4O_{11}$ projetée sur les sphères atomiques individuelles (unité arbitraire) de $BaCo_2Ru_4O_{11}$	90
4.18	Agrandissement de la figure 4.17 au niveau de Fermi.	90
4.19	S/T en fonction du coefficient de Sommerfeld γ avec la droite noire représentant $\gamma/(eN_{av})$. Les données représentées par les croix, les triangles et le rond noir sont extraites de [Behnia et al., 2004].	92

5.1	Structure hollandite $A_xM_8O_{16}$ tétragonale de groupe d'espace $I4/m$ à gauche le plan $[001]$ et à droite le plan $[010]$ illustrant le lien par les arrêtes des octaèdres et par les sommets entre les chaînes.	96
5.2	Affinements Rietveld de $Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$ et $Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$ avec leurs facteurs de qualité respectifs. Les croix rouges sont les données expérimentales, les lignes noires sont les affinements calculés et les lignes bleues représentent la différence entre les deux. À noter la présence d'impureté Cr_2O_3 (triangles rouges), Ru (triangles roses) et de $SrRuO_3$ (triangles verts). 98	
5.3	À gauche, image haute résolution expérimentale orientée en $[001]$ avec sa transformée de Fourier rapide en encart. Les points brillants représentent les colonnes de cations. À droite, diffractogramme électronique expérimentale orienté en $[1\bar{1}0]$. Les traînées diffuses sont indiquées par les flèches rouges. Ces deux images ont été enregistrées sur $Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$	99
5.4	En haut, angles et distances sélectionnés de la table 5.2. En bas, projection de la section du tunnel avec les angles remarquables de la géométrie de celle-ci.	100
5.5	Dépendance en température de la susceptibilité magnétique des deux hollandites sous un champ DC de 100Oe. Les températures caractéristiques sont définies comme les points d'inflexion.	102
5.6	Dépendance en champ de l'aimantation des deux hollandites à 5K et 50K. 103	
5.7	Dépendance en température de la susceptibilité magnétique AC des deux hollandites sous différentes fréquences. En encart sont tracées les T_f définies comme les maxima en fonction $\omega = 2\pi \times frequency$ pour la détermination de δf (cf. texte).	104
5.8	Relaxation de l'aimantation de $Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O_{16}$ à $T/T_f = 0.6$, après une fc sous 100Oe avec un temps d'attente de $t_w = 100min$ avant de couper le champ. Le modèle est représenté par la ligne continue jaune.	105
5.9	Dépendance en température de la résistivité des deux hollandites révélant un comportement semiconducteur. L'encart exprime le mécanisme de VRH. 107	
5.10	Magnétorésistance des deux hollandites avec la dépendance en T^2 à 5K en encart.	109
5.11	Dépendance en température du coefficient Seebeck des deux hollandites sans champ (formes pleines) et sous 9T (formes vides). L'encart montre la dépendance en T^2	110
5.12	Dépendance en température des coefficients Seebeck.	113
5.13	Dépendance en température des coefficients Seebeck.. . . .	114
5.14	Dépendance en température des coefficients Seebeck.. . . .	115

Liste des tableaux

1.1	Valeurs de la constante du couplage spin-orbite de la couche de valence d de plusieurs métaux de transition, extrait de [Martins et al., 2017].	14
1.2	Paramètres structuraux des oxydes de ruthénium et quelques distances et angles sélectionnés. Les incertitudes entre parenthèses concernent les derniers chiffres. Références : de gauche à droite, [Müller-Buschbaum et Wilkens, 1990], [Braden et al., 1998], [Jones et al., 1989], [Kobayashi et al., 1994] et [Ebbinghaus et al., 2002] pour les trois quadruples pérovskites. . .	28
1.3	Paramètres structuraux des oxydes de ruthénium et quelques distances et angles sélectionnés. Les incertitudes entre parenthèses concernent les derniers chiffres. Références : de gauche à droite [Hong et Sleight, 1997], [Huang et al., 1998], [Yoshida et al., 2005], [Torardi, 1985].	29
2.1	Liste des procédures de synthèse. Les précurseurs sous forme de poudre ont été broyés dans un mortier en agate pendant environ 15 minutes puis pressés sous forme de barreau avant de subir le traitement thermique. . . .	35
2.2	Incertitudes de la conductance thermique K selon la gamme de température.	45
2.3	Listes des paramètres de fiabilité. La valeur 8 du ratio s'est empiriquement révélée être le minimum nécessaire pour que l'algorithme converge vers un résultat correct. <i>Temp. Rise</i> est l'augmentation de T_{chaud} divisée par la température moyenne pendant l'impulsion. Ces valeurs de la conductance thermique et de <i>Temp. Rise</i> assurent une impulsion de chaleur adéquate. .	47
4.1	Liste des hexaferrites de type R $AM_{2\pm x}Ru_{4\mp x}O_{11}$. * dénote la présence d'impuretés. ** $SrFe_{2.54}Ru_{3.46}O_{11}$. NLF : non-liquide de Fermi. Références : Li, Cu : [Foo et al., 2006] Mn : [Foo et al., 2006, Shlyk et al., 2010c, Shlyk et al., 2010b]; Co : [Foo et al., 2006, Schüpp-Niewa et al., 2007, Shlyk et al., 2008a, Shlyk et al., 2008b, Shlyk et al., 2010d, Pato-Doldán et al., 2011]; Fe : [Schüpp-Niewa et al., 2007, Shlyk et al., 2008a, Shlyk et al., 2008b, Niewa et al., 2010, Shlyk et al., 2010d, Shlyk et al., 2010a]; Ni : [Shlyk et al., 2017]; Zn : [Shlyk et al., 2012a, Shlyk et al., 2012b].	70

4.2	Occupations atomiques par site extraites de l'affinement Rietveld avec incertitudes entre parenthèses.	76
4.3	Sélection d'angles ($^{\circ}$) et de distances (\AA) interatomiques pour les trois hexaferrites avec incertitudes entre parenthèses. $M(1)$, $M(2)$, $M(3)$ correspondent respectivement aux cations M dans les sites $4e$ (octaèdres liés par une face M_2O_9), $6g$ (octaèdres liés par leurs arêtes, kagomé MO_6) et $2d$ (bipyramide trigonale MO_5).	77
5.1	Paramètres atomiques des deux hollandites extraites des affinements Rietveld avec incertitudes entre parenthèses.	101
5.2	Sélection d'angles ($^{\circ}$) et de distances (\AA) interatomiques pour les deux hollandites avec incertitudes entre parenthèses. M réfère aux cations Cr et Ru.	101

Dans son ensemble, cette thèse porte sur la synthèse, l'étude structurale et l'étude des propriétés magnétiques et de transport de différentes familles d'oxydes de ruthénium, présentant des comportements électroniques et magnétiques variés, de structure rutile, hexaferrite de type R et hollandite. Le but de ce travail était l'étude des *particularités des oxydes de ruthénium sondées par l'effet Seebeck* dans les matériaux suivants : RuO₂ de structure rutile (chaînes d'octaèdres de RuO₆ liés par leurs arêtes, interconnectées par leurs sommets) à transport de type Boltzmann dominé par les interactions électron-phonon, les hexaferrites de type R BaCo₂Ru₄O₁₁ et BaMn₂Ru₄O₁₁ (octaèdres de RuO₆ liés par les arêtes, formant des plans kagomé, et octaèdres de RuO₆ liés par une face) ferromagnétiques doux et mauvais métaux, et deux nouvelles hollandites Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O₁₆ et Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O₁₆ (doubles chaînes de RuO₆ liés par les arêtes, interconnectées par les sommets) avec agglomérats de spins localisés. La synthèse de ces deux nouvelles hollandites par réaction à l'état solide a permis de mettre en évidence l'existence de magnétorésistance négative dans cette famille de composés. Cette thèse montre que le comportement du coefficient Seebeck S d'oxydes de ruthénium à structures constituées d'octaèdres RuO₆ majoritairement liés par leurs arêtes présente deux comportements différents. À basse T, S dépend fortement de la structure cristallographique et de la structure électronique associée. Par contre, dans la limite haute T, S tend vers une valeur commune indépendamment de la structure comme rapporté ici pour les hexaferrites de type R et les hollandites, et comme observé précédemment dans la pérovskite SrRuO₃ (octaèdres RuO₆ liés par les sommets) ferromagnétique métallique et dans la quadruple pérovskite LaCu₃Ru₄O₁₂ (octaèdres RuO₆ liés par les sommets) métallique présentant un magnétisme de type Pauli. Dans ces hexaferrites de type R BaCo₂Ru₄O₁₁ et BaMn₂Ru₄O₁₁ et dans ces deux nouvelles hollandites Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O₁₆ et Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O₁₆, le coefficient Seebeck à haute température atteint une valeur dominée par l'entropie de spin du ruthénium.

Mots clés : Oxyde de ruthénium, RuO₂, rutile, hexaferrite de type R, hollandite, propriétés magnétiques, magnétorésistance, transport électronique, pouvoir thermo-électrique, coefficient Seebeck, formule de Heikes, entropie de spin.

This thesis deals with the synthesis, the structural study and the magnetic properties and electronic transport studies of different ruthenium oxide families, presenting various magnetic and electronic behaviors, with rutile, R-type hexaferrite and hollandite structures. The goal of this thesis was the study of the *ruthenium oxide peculiarities probed by Seebeck effect* in the following materials : RuO₂ rutile (edge-shared RuO₆ octahedra chains, interconnected by their vertices) with Boltzmann type transport dominated by electron-phonon interactions, BaCo₂Ru₄O₁₁ and BaMn₂Ru₄O₁₁ R-type hexaferrites (edge-shared RuO₆ octahedra, forming kagome planes, and face-shared RuO₆ octahedra) soft ferromagnetic bad metals, and two new hollandites Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O₁₆ and Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O₁₆ (double chains of edge-shared RuO₆ octahedra, interconnected by their vertices) with localized transport and cluster-glass behavior. The synthesis of both new hollandites by solid state reaction allowed us to show the existence of negative magnetoresistance in this compound family. This thesis shows that the behavior of the Seebeck coefficient of ruthenium oxides with structures mainly consisting of edge-shared RuO₆ octahedra presents two different behaviors. At low T, S strongly depends on the crystallographic structure and on the associated electronic structure. On the other hand, in the high T limit, S tends toward a common value independently of the structure as reported here for the R-type hexaferrites and the hollandites and as previously observed in the ferromagnetic metal SrRuO₃ perovskite (apex-shared RuO₆ octahedra) and in the metallic with Pauli-type magnetism quadruple perovskite LaCu₃Ru₄O₁₂ (apex-shared RuO₆ octahedra). In these R-type hexaferrites BaCo₂Ru₄O₁₁ and BaMn₂Ru₄O₁₁ and these two new hollandites Sr_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O₁₆ and Ba_{1.5}Ru_{6.1}Cr_{1.9}O₁₆, the high temperature Seebeck coefficient reaches a value dominated by the Ru spin entropy term.

Keywords : Ruthenium oxides, RuO₂, rutile, R-type hexaferrite, hollandite, magnetic properties, magnetoresistance, electronic transport, thermopower, Seebeck coefficient, Heikes formula, spin entropy.