



Lacunes et propriétés de transports électroniques dans $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$

E. Alleno, G. Maillet, O Rouleau, E. Leroy, C. Godart

Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est
Equipe “Chimie Métallurgique des Terres Rares”
2-8, rue H. Dunant 94320 THIAIS

GDR Thermoélectricité Caen – 28-29 juin 2007

Plan

Introduction: clathrates thermoélectriques

- Structure
- Structure électronique
- Propriétés thermoélectriques
- Relation structure électronique-composition

Résultats: $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$

- Métallurgie
- Lacunes et structures
- Lacunes et propriétés de transport

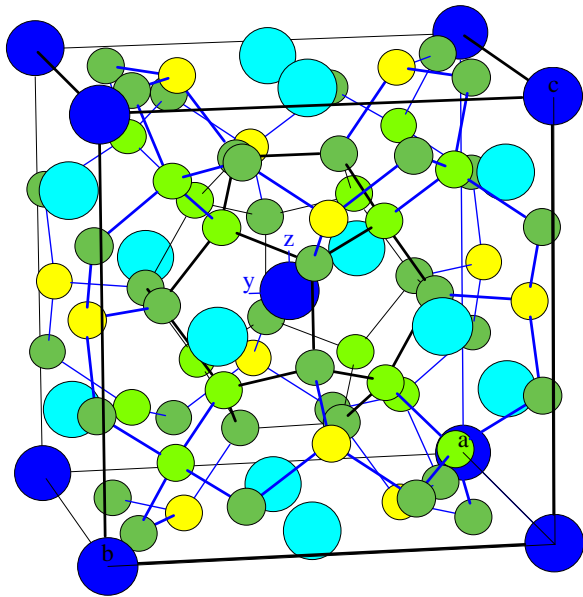
Clathrates de type I: Structure

Clathrates: formés par l'inclusion d'une « molécule » dans les cavités d'un réseau cristallin de nature différente. Ex: $(\text{CH}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_{46}$ $7.3 < x < 8$

Clathrates inorganiques: $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (type I) C. Cros et al. C.R. Acad. Sci. 260 (1965) 4764

$\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ (type II) J.S. Kasper et al. Science 150 (1965) 1713

$\text{A}_8\text{M}_{16}\text{Ge}_{30}$: (A = Sr(II), Ba(II), Eu(II), M = Al, Ga, In): clathrates de type I thermoélectriques



- Pm3n, (N°223), $a = 10.784 \text{ \AA}$, $Z = 1$
- 2 * Ba1 @ dodécaèdre pentagonale
- 6 * Ba2 @ tetrakaidécaèdre (14 faces)
- Réseau cubique de colonnes de tetrakaidécaèdre

- Ge/Ga tetracoordinnés (sp^3)
- Ge/Ga sur 3 sites (6c, 16i, 24k)
- Ga \rightarrow 6c > 24k > 16i

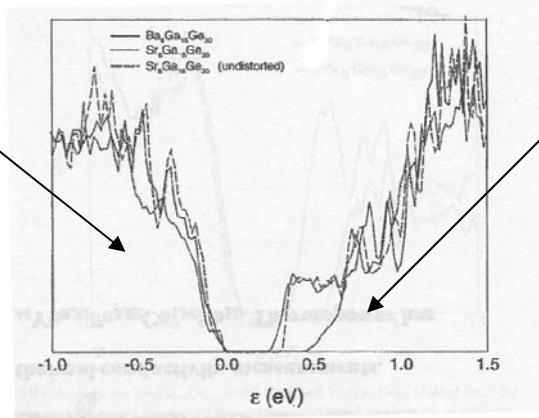
- $d(\text{Ba1-Ge}) = 3.45 \text{ \AA}$, $d(\text{Ba2-Ge}) = 3.63 \text{ \AA}$
- $B_{\text{th}}(\text{Ba1}) = 0.6 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{th}}(\text{Ba2}) = 1.7 \text{ \AA}^2$ + désordre
- Conductivité thermique: $\lambda = 1.5 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300K

Structure électronique et propriétés thermoélectriques

$A_8M_{16}Ge_{30}$: (A = Sr, Ba, Eu; M = Al, Ga, In, X = Si, Ge, Sn): semi-conducteurs

états covalents
sp $Ga_{16}Ge_{30}$

Blake et al.
JCP 115 (2001) 8060
Madsen et al.
PRB 68 (2003) 125212



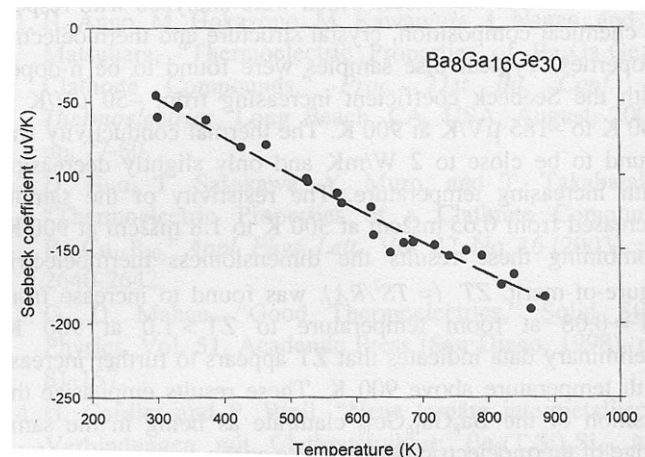
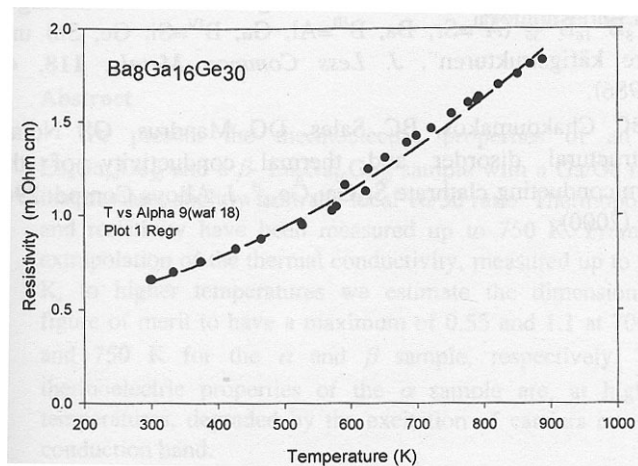
états d A_8 , A = Sr, Ba, Eu

- transfert 16 e- A \rightarrow $Ga_{16}Ge_{30}$
- gap calculé = 0.3-0.9 eV selon A

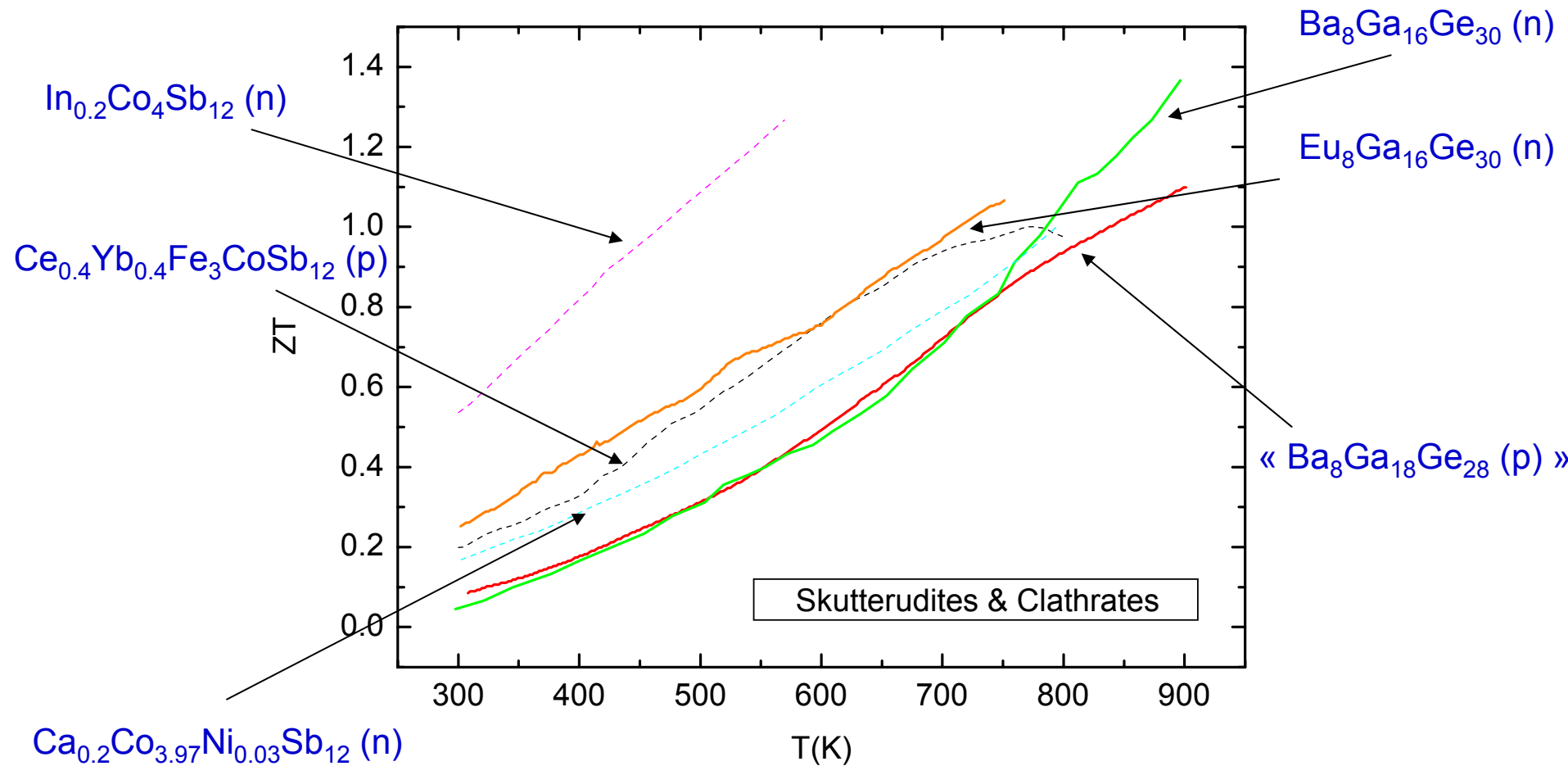
Nolas et al. , APL 73 (1998) 178, ZT = 0.2 à 300K dans $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$

Kuznetsov et al., ICT99 (1999) 177, ZT = 0.7 à 700K (polycristaux) dans $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$

Bertini et al.,
ICT03 (2003) p. 127



Clathrates thermoélectriques: ZT



Des matériaux pour la génération

Composition et structure électronique



- $\text{Ba}^{2+}_8\text{Ga}^{1-}_{16}\text{Ge}^0_{30}$: formellement 16 Ga(III) acceptent les 16 e- donnés par Ba
- règle de l'octet pour Ge/Ga : règle de Zintl
- Excès de Ga >16: type p – déficit de Ga <16: type n
- $\text{Ba}^{2+}_8\text{Ga}^{1-}_x\text{Ge}^0_{46-x-y}[\]^{4-y-}$: $x(\text{Ga}) < 16$, présence de lacunes de Ge; [] accepte 4 e-
- nombre d'électrons libres $n = 16 - 16x - 4y$
- $y = f(x)$?

		III A		IV A		V A		VI A		VII A		VIII A	
		5	6	7	8	9	10					2	He
		B	C	N	O	F	Ne					4.0026	
		10.81	12.011	14.0067	15.9994	18.9984	20.179						
		13	14	15	16	17	18						
		Al	Si	P	S	Cl	Ar						
		26.98154	28.0855	30.97376	32.06	35.453	39.948						
	I B												
28	29	30	31	32	33	34	35	36					
Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
58.70	63.546	65.38	69.72	72.59	74.9216	78.96	79.904	83.80					
46	47	48	49	50	51	52	53	54					
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
106.4	107.868	112.41	114.82	118.69	121.75	127.60	126.9045	131.30					
78	79	80	81	82	83	84	85	86					
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
195.09	196.9665	200.59	204.37	207.2	208.9804	(209)	(210)	(222)					



- $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x}$ avec M = Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, Pt, Au
- Zn accepte 2 e-, Cu 3 e- et Ni 4 e-
- $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$: Kuhl et al. proposent $y = 4 - x/2$ soit $n = 16 - 8x - 4y = 0 \rightarrow$ tous semi-conducteurs !
- $\text{Ba}_8\text{Cd}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$: $y = 3 - 3x/8$; $n = 4 - x/2$

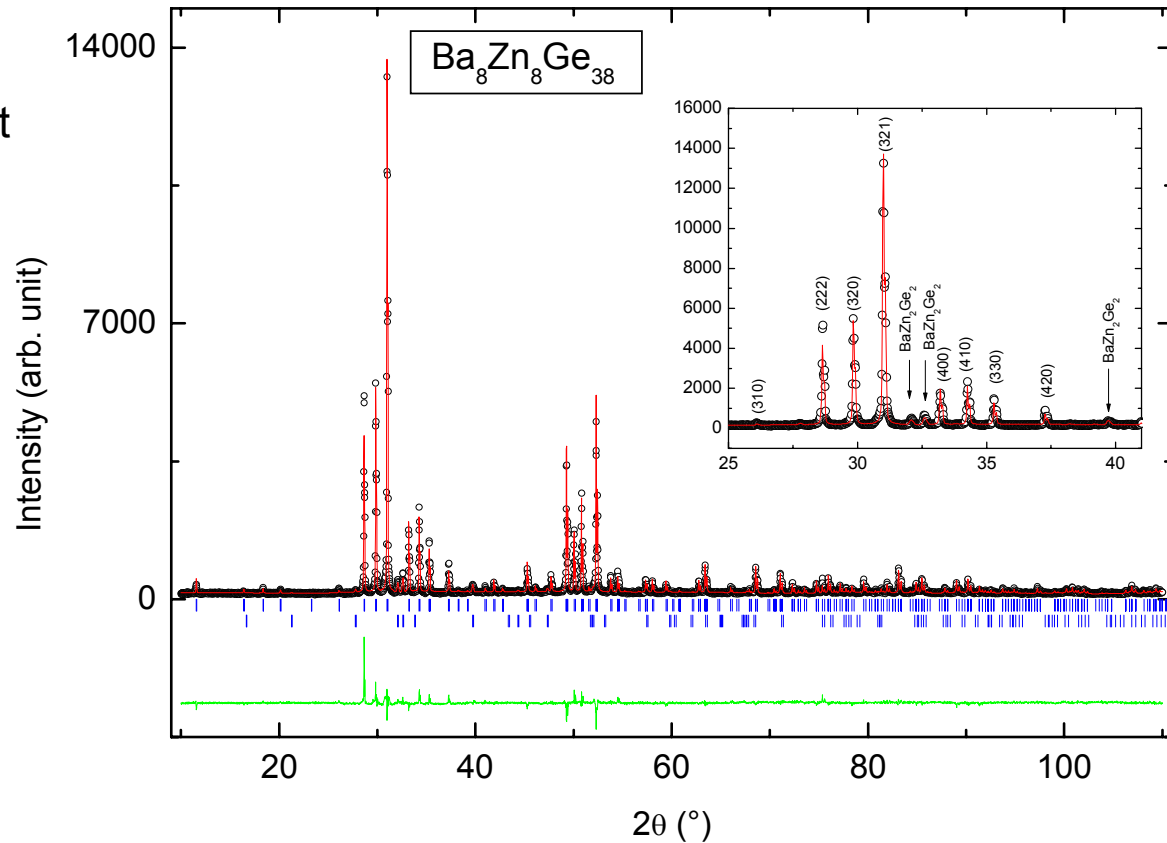
- Cordier et al., J. Less Com. Met. 169 (1991) 291
- Kuhl et al., Z. anorg. allg. Chem 621 (1995) 1
- N. Melnychenko et al., J. Phys. Cond. Mat. 19 (2007) 046203

$\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$: structure

- 1- Ba+Ge four à arc
- 2- Ba-Ge + Zn creuset carbone vitreux
- 3- Recuit à 900°C

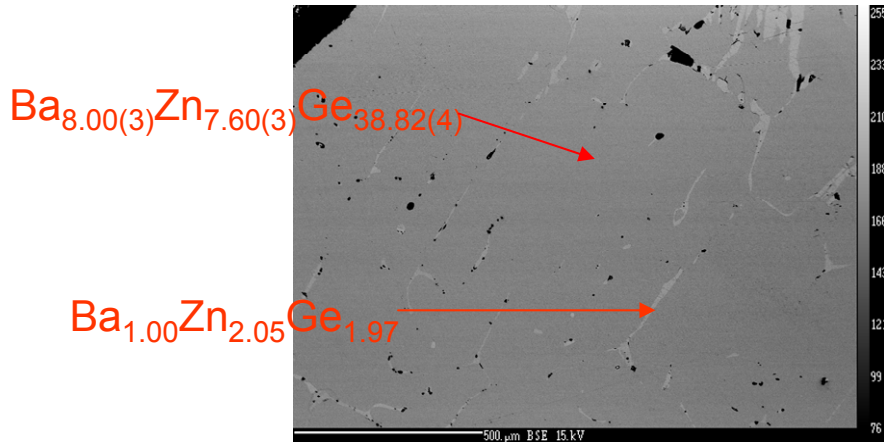


- fusion congruente
- $T_f = 919^\circ\text{C}$
- $a = 10.762 \text{ \AA}$
- 3% BaZn_2Ge_2

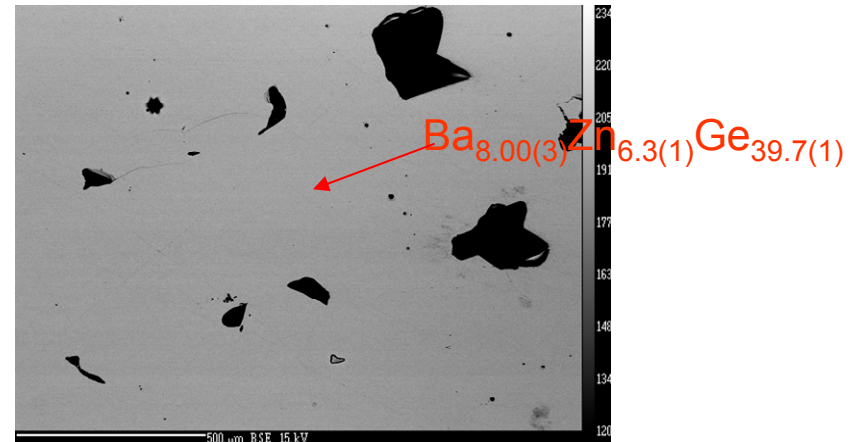


Vérification: $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$ $2 \leq x \leq 8$ cristallisent dans la structure clathrate type I

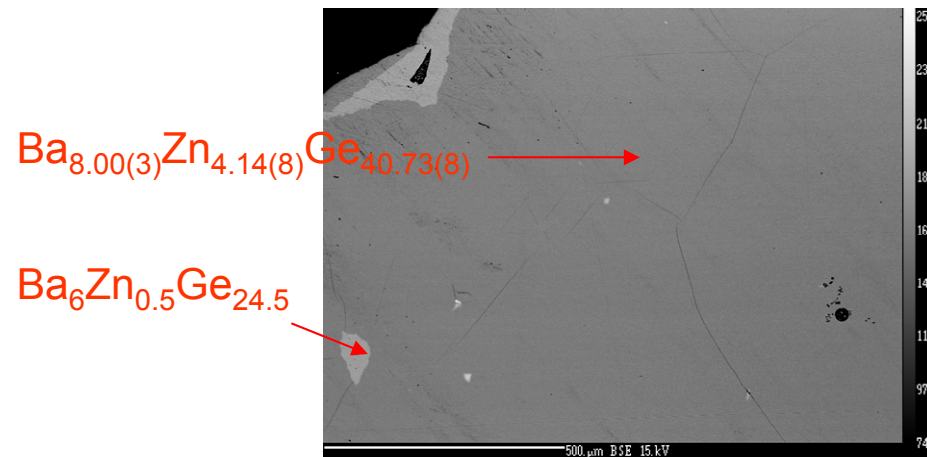
$\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$: métallurgie



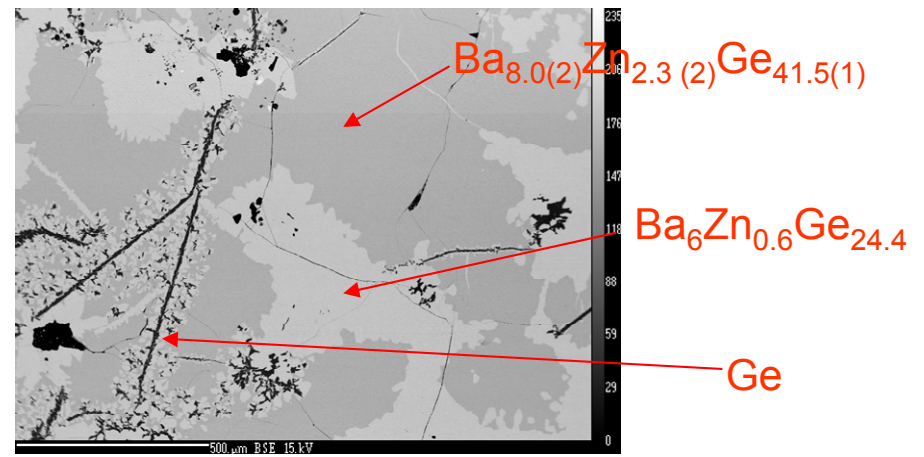
$\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$



$\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Ge}_{40}$



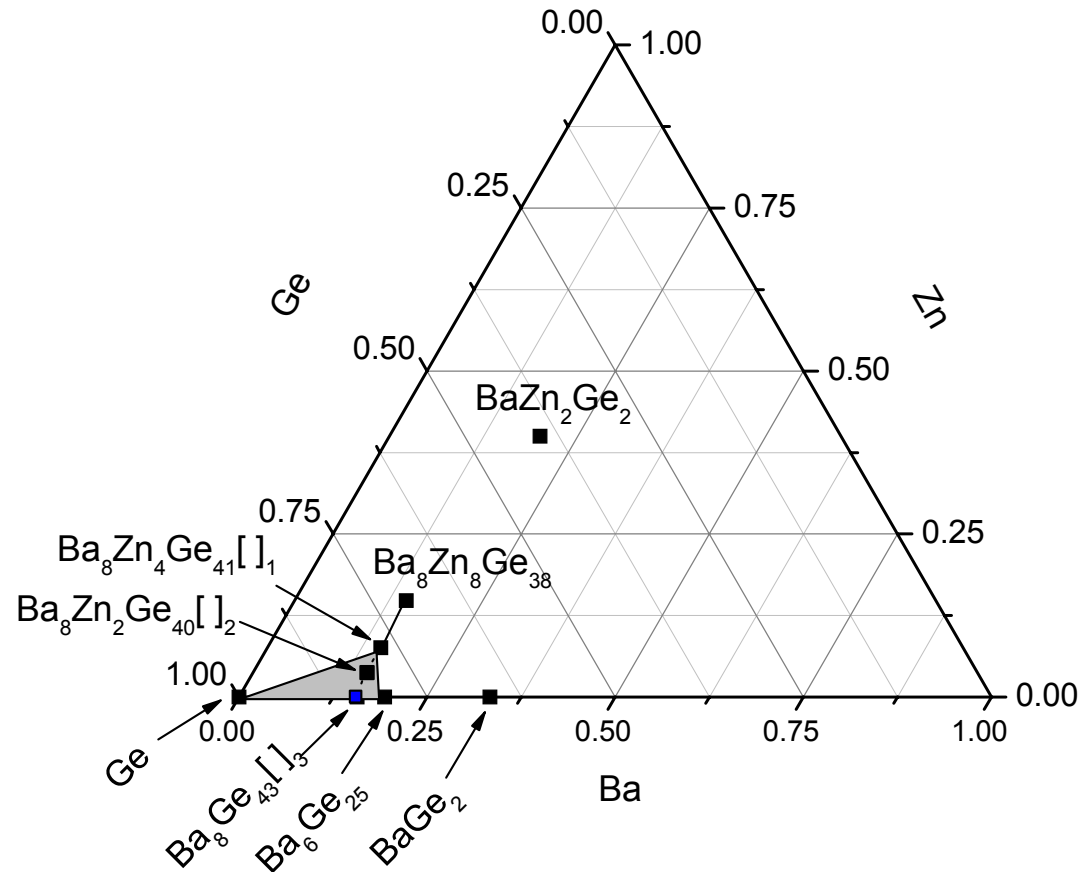
$\text{Ba}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{42}$



$\text{Ba}_8\text{Zn}_2\text{Ge}_{41}$

$\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$: presque monphasé pour $x \geq 4$

$\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$: métallurgie



Domaine polyphasé pour $x < 4$

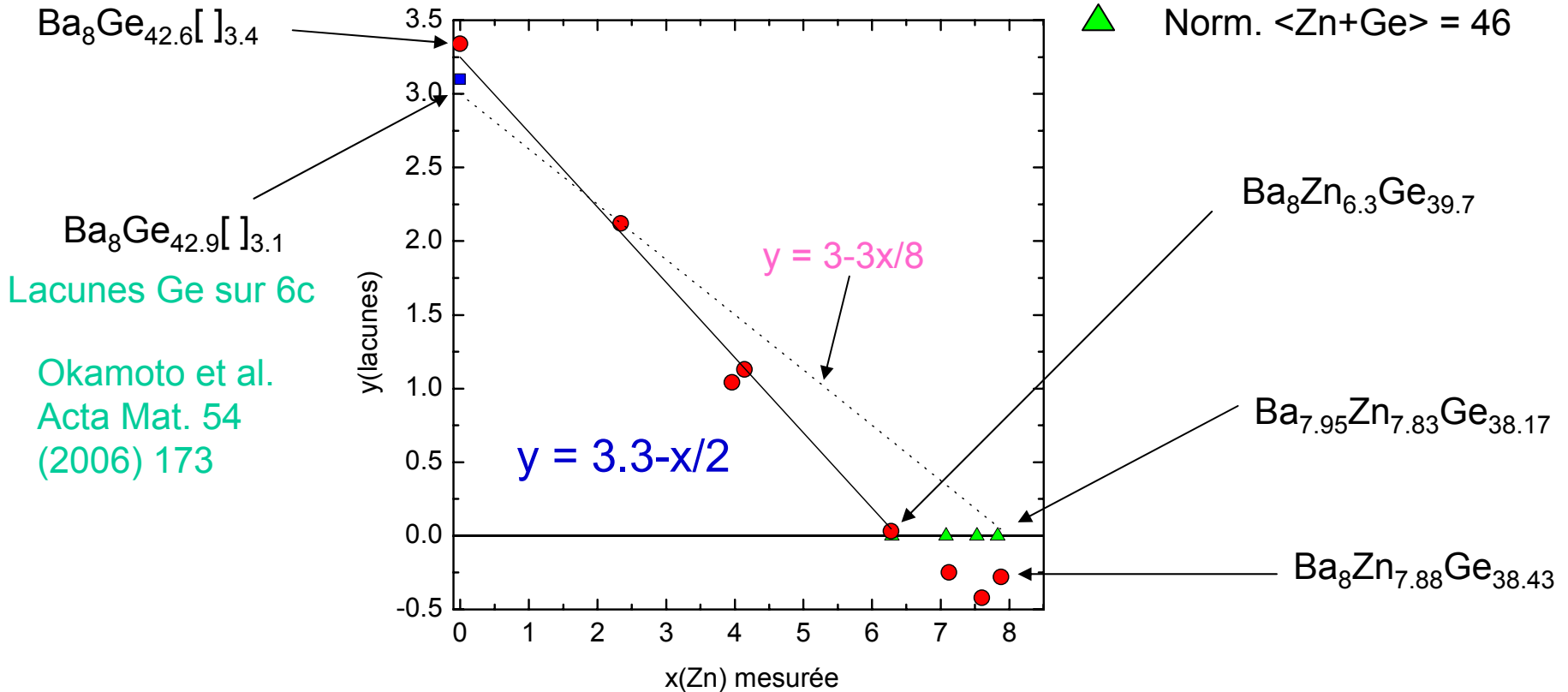
$\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$ existent au moins pour $2 \leq x \leq 8$

Ba₈Zn_xGe_{46-x-y}[]_y: lacunes

$$y = 46 - \langle \text{Zn} \rangle - \langle \text{Ge} \rangle$$

● Norm. $\langle \text{Ba} \rangle = 8$

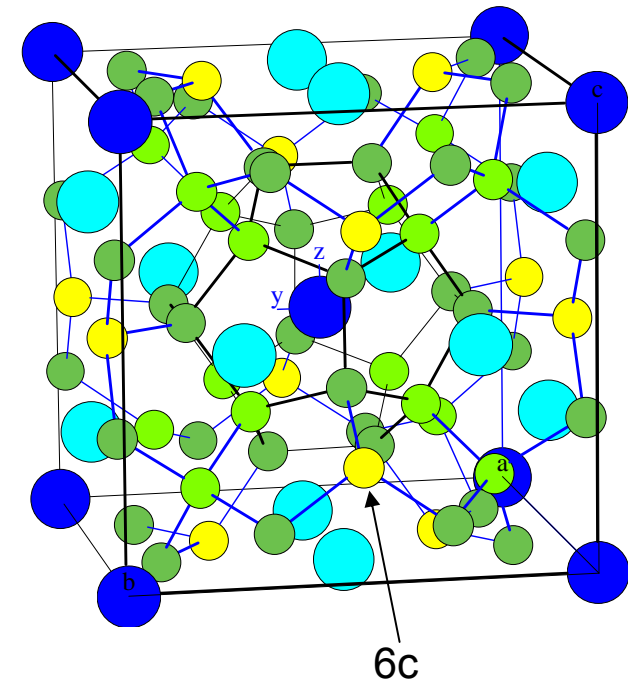
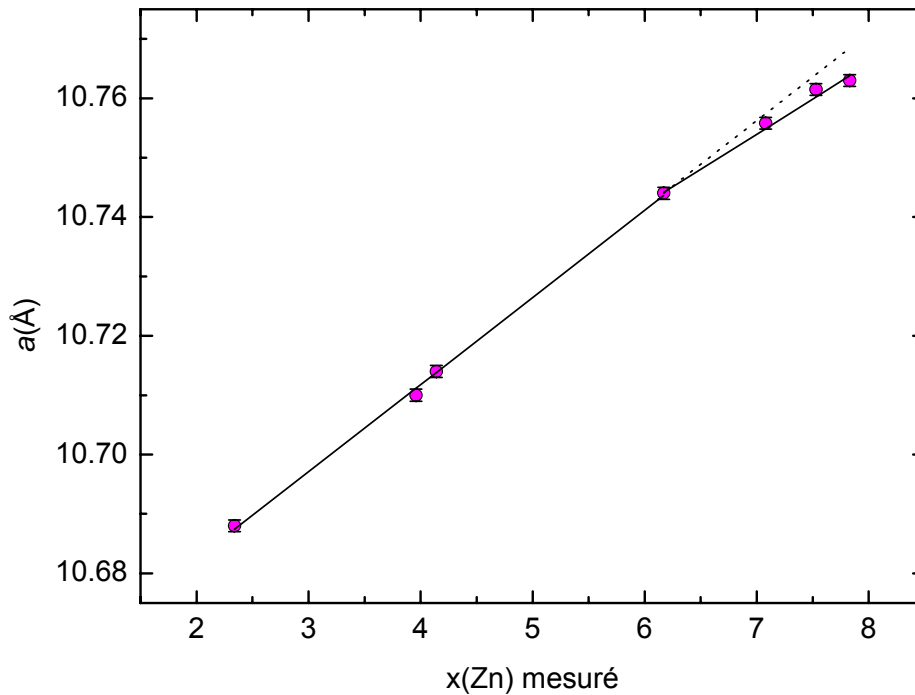
▲ Norm. $\langle \text{Zn} + \text{Ge} \rangle = 46$



$y \sim 0$ pour $x(\text{Zn}) = 6 \longrightarrow$ Zn rempli le site 6c

Sous-stoechiométrie en Ba pour $x(\text{Zn}) > 6$: lacunes Ba

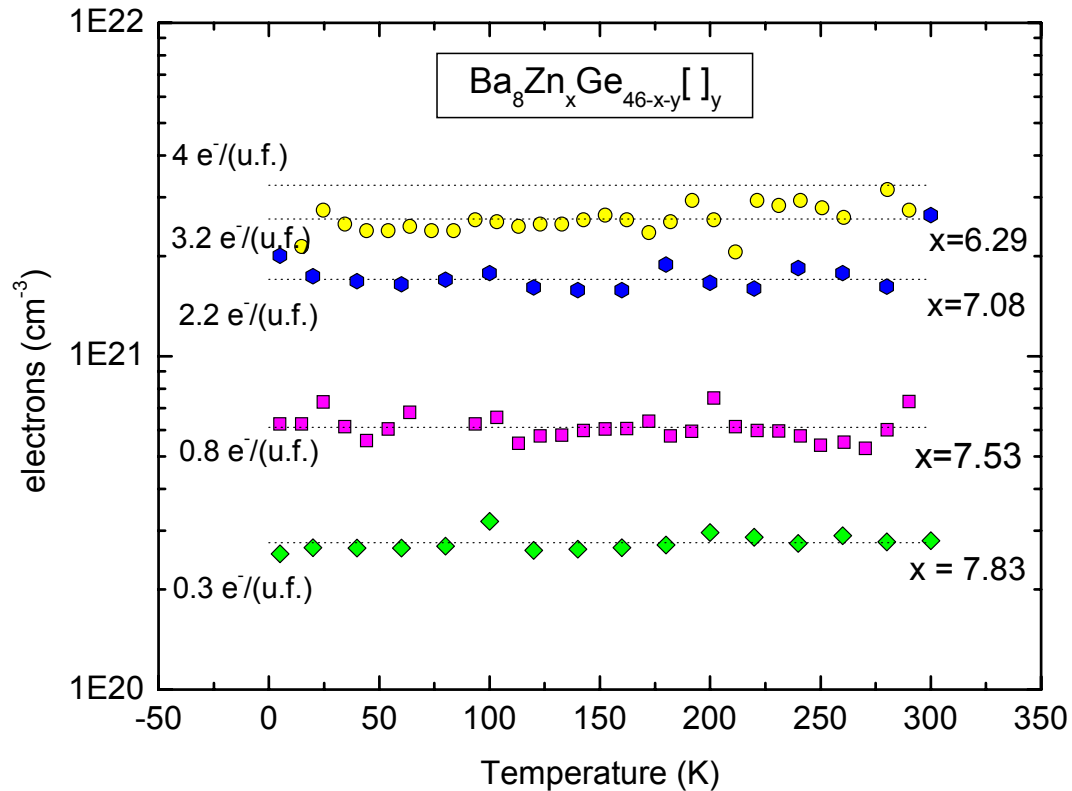
$\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$: site 6c



- remplissage préférentiel site 6c: effet sur a faible mais visible
- 6c: sur les hexagones des tétrakaïdécaèdres
- Zn préfère Ba2 à Ba1 ($x = 6$, Ba1-Ge16i = 3.43 Å, Ba2-Zn = 3.80 Å)

$\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$: effet Hall

PPMS, van der Pauw, $3 \times 3 \times 0.4 \text{ mm}^3$, $R_H = \text{épaisseur} \cdot \Delta R / \Delta B$ avec $0 < B < 5 \text{ Tesla}$



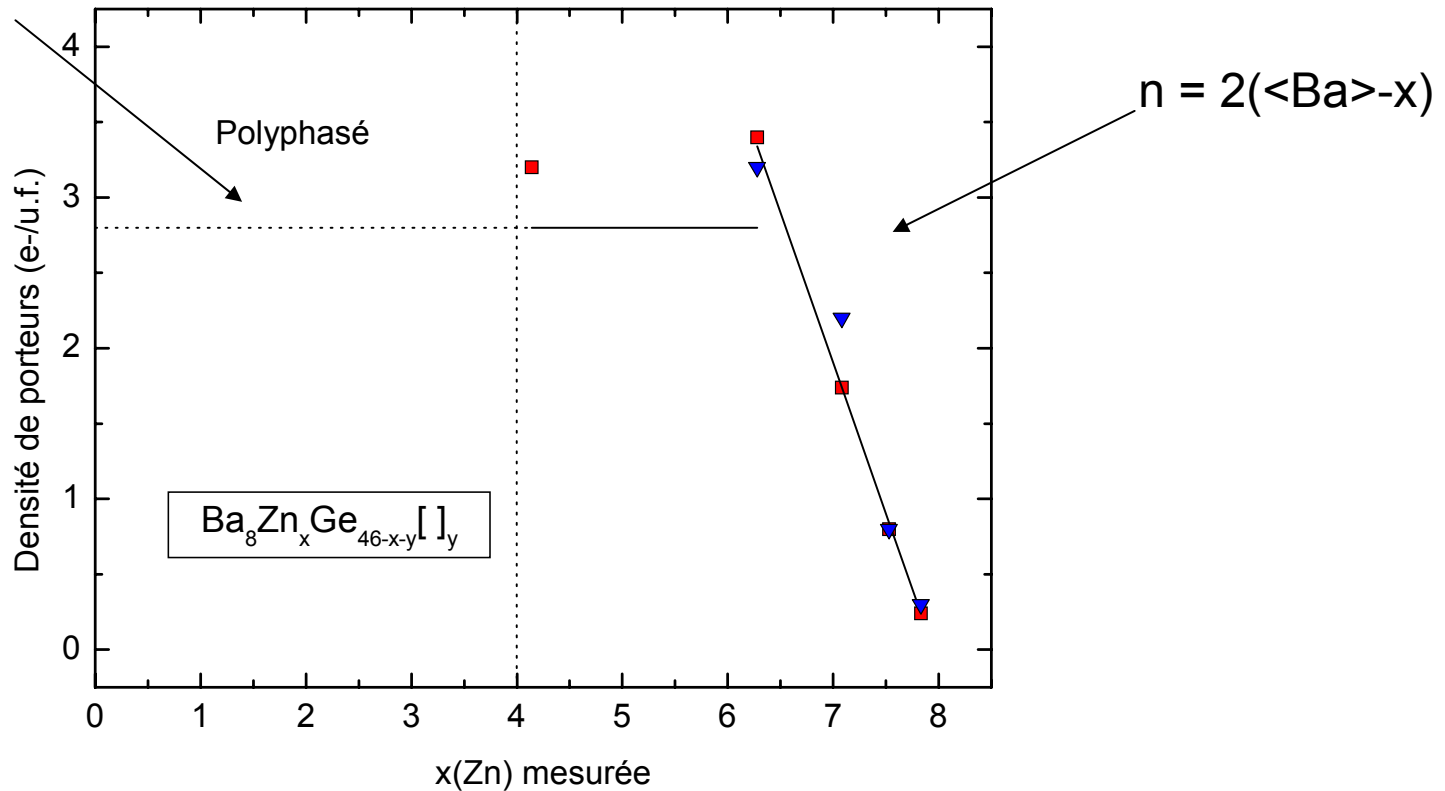
Bonne corrélation entre $x(\text{Zn})$ et n mesuré

$\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$: effet Hall et composition

$$n = 2(\langle \text{Ba} \rangle - x) - 4y$$

$$y = 3.3 - x/2$$

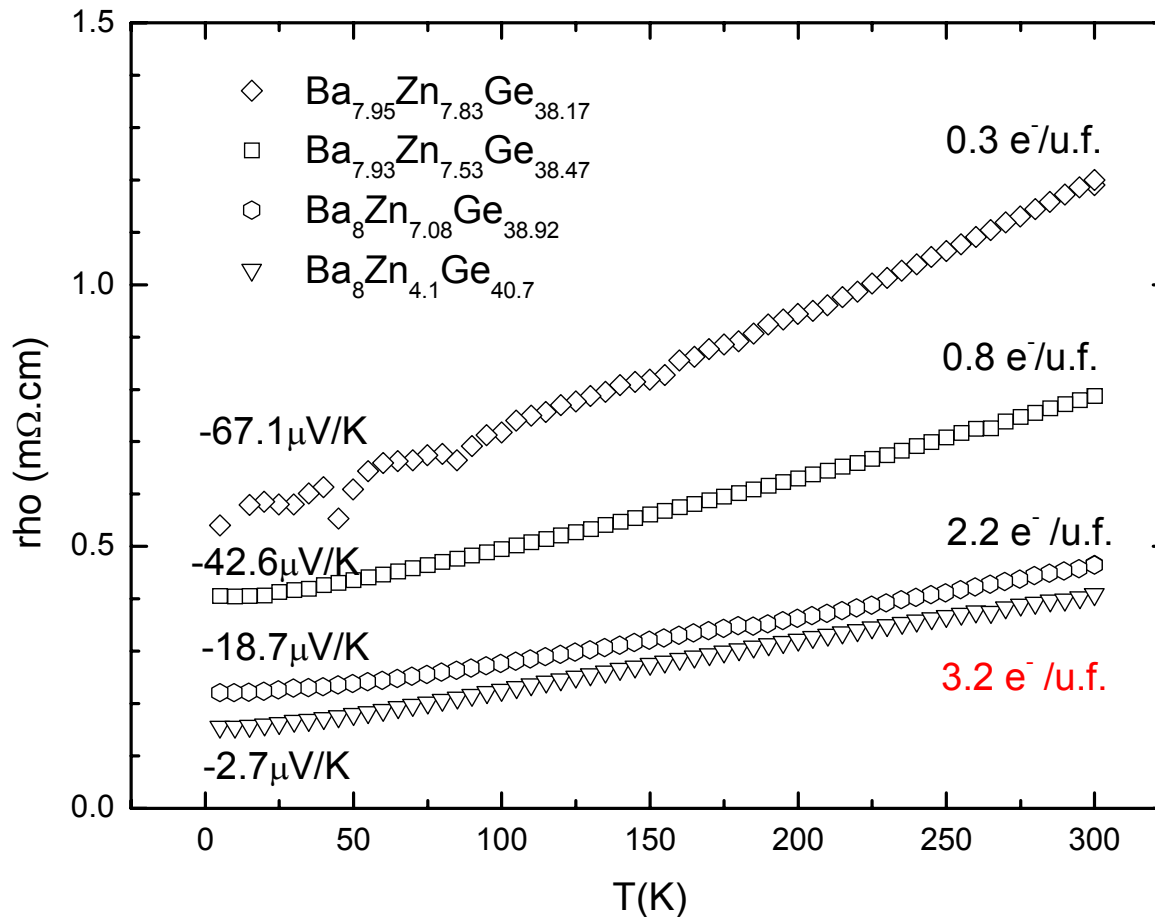
$$n = 2.8 \text{ e}^-/(\text{u.f.})$$



Pour $4 < x < 6$, effet Hall à faire !

Pour $x > 6$, $n = 2(\langle \text{Ba} \rangle - x)$ bon accord mesures - modèle

Ba₈Zn_xGe_{46-x-y}[]_y: transport électronique



semiconduteur
dégénéré

mauvais métal

Si $\lambda = 1.5 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, $ZT(300\text{K}) = 0.07$ pour Ba_{7.95}Zn_{7.83}Ge_{38.17}
 $ZT(300\text{K}) = 0.09$ pour Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ (JAP 87 (2000) 7871)

$\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$: conclusions

- $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}[\]_y$ existent au moins pour $2 \leq x \leq 8$
- $y([\]) = 3.3 - x/2$ pour $x < 6$ et $y([\]) = 0$ pour $x > 6$
- Très probablement lacunes Ba pour $x > 6$
- Remplissage site 6c par Zn
- Densité électronique bien décrite par $n = 2\langle \text{Ba} \rangle - 2x$
- $ZT = 0.07$ à 300K