

Phases de Zintl et thermoélectricité

Franck Gascoin

**Université Montpellier 2
Institut Charles Gerhardt, UMR 5253
Place Eugène Bataillon
34095 Montpellier - France**

G. Jeffrey Snyder

Sossina M. Haile

**California Institute of
Technology**

Susan M. Kauzlarich

Cathy Condron

Shawna Brown

UC DAVIS

Sandra Ottensman

Dan Stark

**Jet Propulsion
Laboratory
SURF program**

DEFINITION

- **Phases de Zintl**

Composés Intermétalliques Polaires

Fait d'éléments dont l'électronégativité diffère beaucoup



Eduard Zintl 1898-1941



2 sous-réseaux distincts

A, AE, RE

p-block (M)



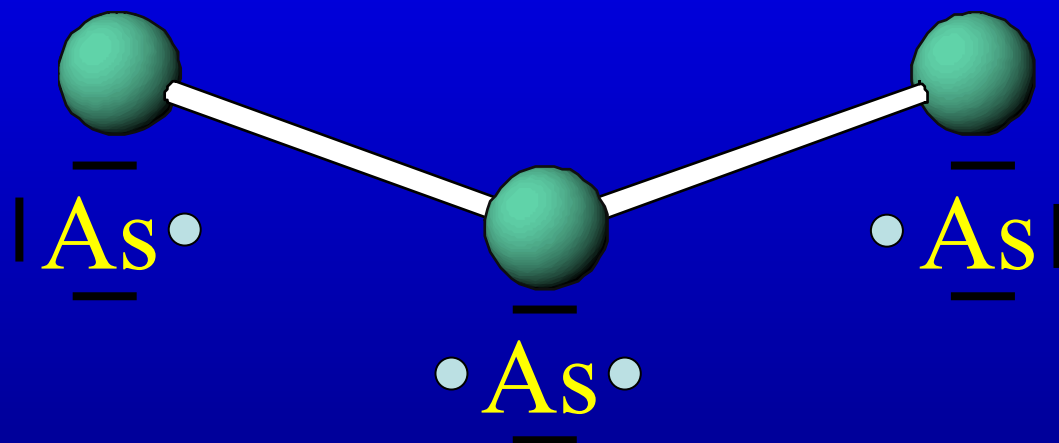
Electron transfer

- **Transfert électronique considéré total**
- **M complètent leur octet en formant des liaisons ou en portant des paires libres**
- **Composés à couches remplies (Closed shell)**

EXEMPLE



(10 e⁻ pour 6 As)



Closed shell
compounds

=

Electronically
balanced



Pas si vite l'ami !!!

transfert e- *considéré* total par ce que cela nous arrange!
(NaCl vs NaSb ou NaPb)

les cations n'ont pas tous la même électropositivité, ils ne "distribuent" donc pas leurs e⁻ de la même façon

 Les propriétés de transport d'une famille de composés (isostructural) vont varier avec la nature du cation

DEFINITION

Propriétés des phases de Zintl

- Température de fusion plus haute que celle de ses constituants
- Chaleur de formation très élevée

Caractéristiques des sels



Caractère ionique prononcé



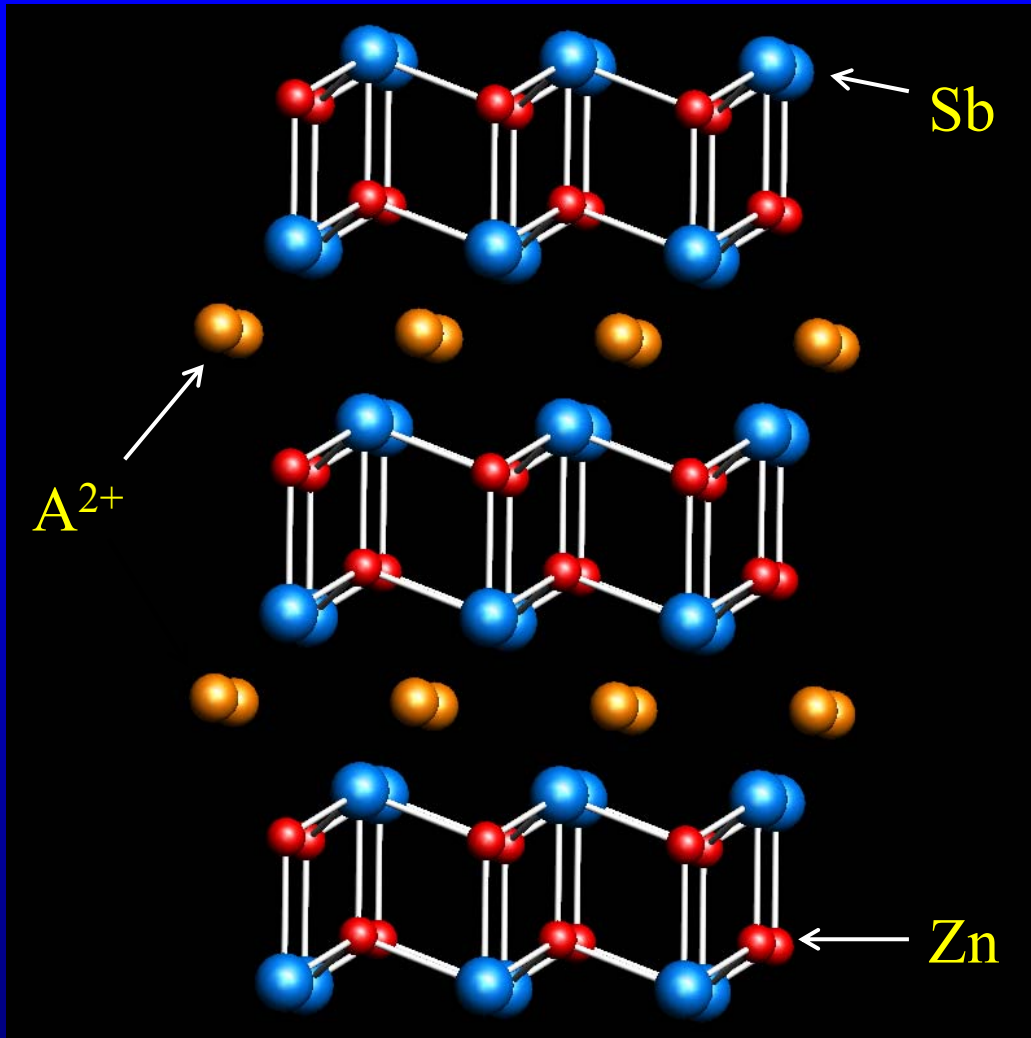
Stabilité thermique accrue



Propriétés des phases de Zintl

- **Faible conductivité malgré un éclat métallique**
- **Semiconducteurs à faible gap**
(placés idéalement entre les métaux et les isolants)
- **Structure de bande plate**
(haut Seebeck, $\alpha = f(\text{DOS})$)
- **Deux sous réseaux disponibles pour ajuster les propriétés de transport**

Exemple de CaZn_2Sb_2 et YbZn_2Sb_2



Ca^{2+} et Yb^{2+} sont
de même taille

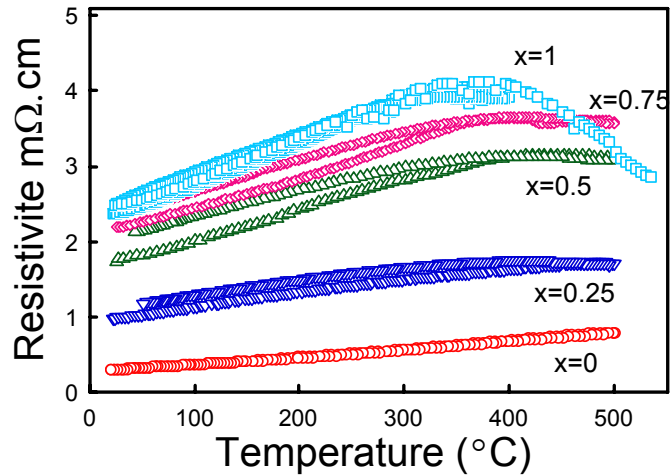
Seule différence:
nature chimique

Exemple de CaZn_2Sb_2 et YbZn_2Sb_2

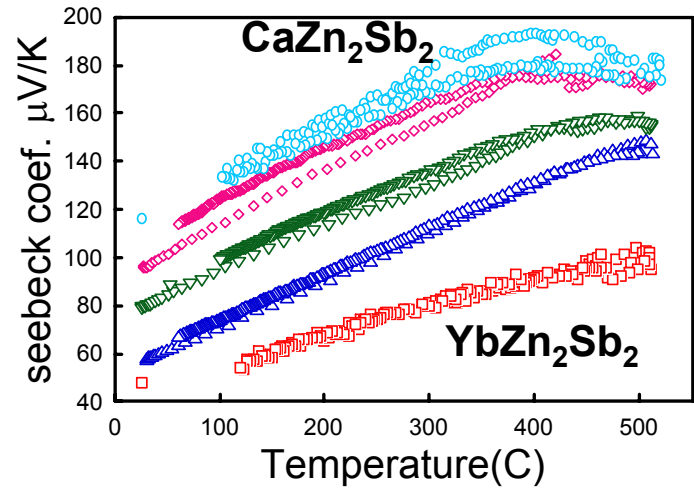
@ RT	CaZn_2Sb_2	YbZn_2Sb_2
Carrier Conc (10^{19}cm^{-3})	3.1	15
Seebeck	120 $\mu\text{V}/\text{K}$	48 $\mu\text{V}/\text{K}$
Resistivité	2.37 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	0.32 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$
Conductivité Thermique	26 mW/cmK	42.5 mW/cmK

Solution Solide $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$

@ RT	Ca	$\text{Ca}_{0.75}\text{Yb}_{0.25}$	$\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}$	$\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}$	Yb
Carrier Conc. (10^{19}cm^{-3})	3.1	5.7	6.4	8.9	15
Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	120	96	79	58	48
Resistivité ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	2.37	2.19	1.76	0.97	0.32
Conduct. Thermique (mW/cmK)	26	15.3	13.4	16.4	42.5

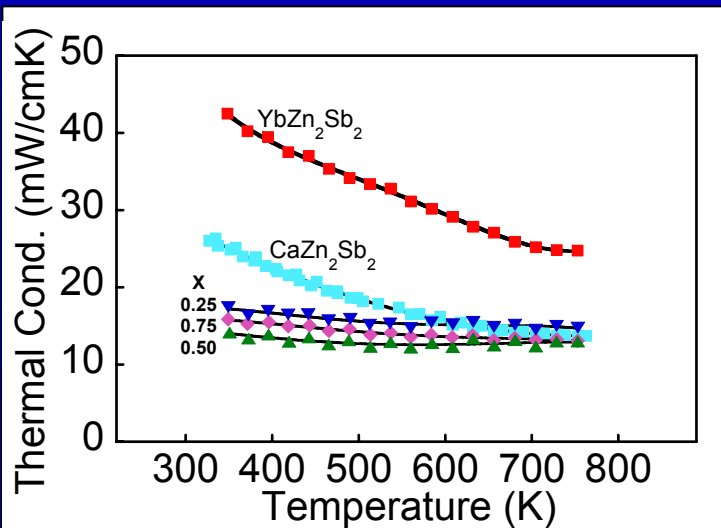


Resistivité

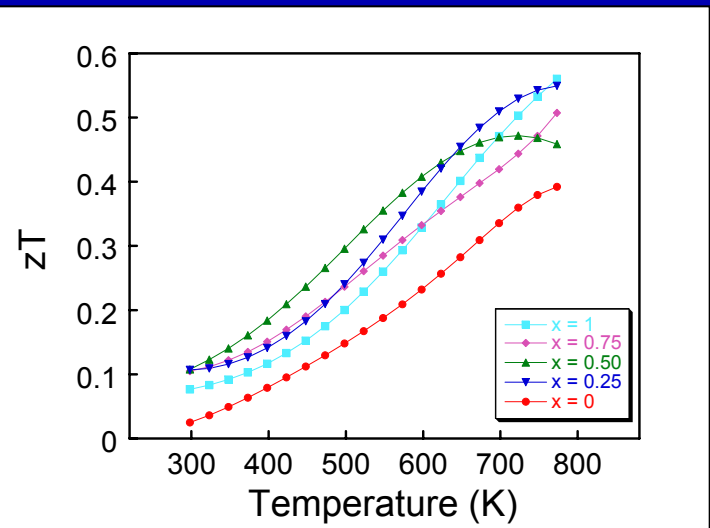


Seebeck

Conductivité Thermique



ZT



Solution Solid $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$

- Rationalisation "Zintl like"

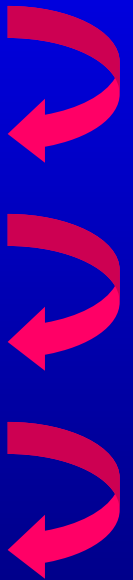
Type-p : porteurs de charge = trous

Ca plus électropositif que Yb

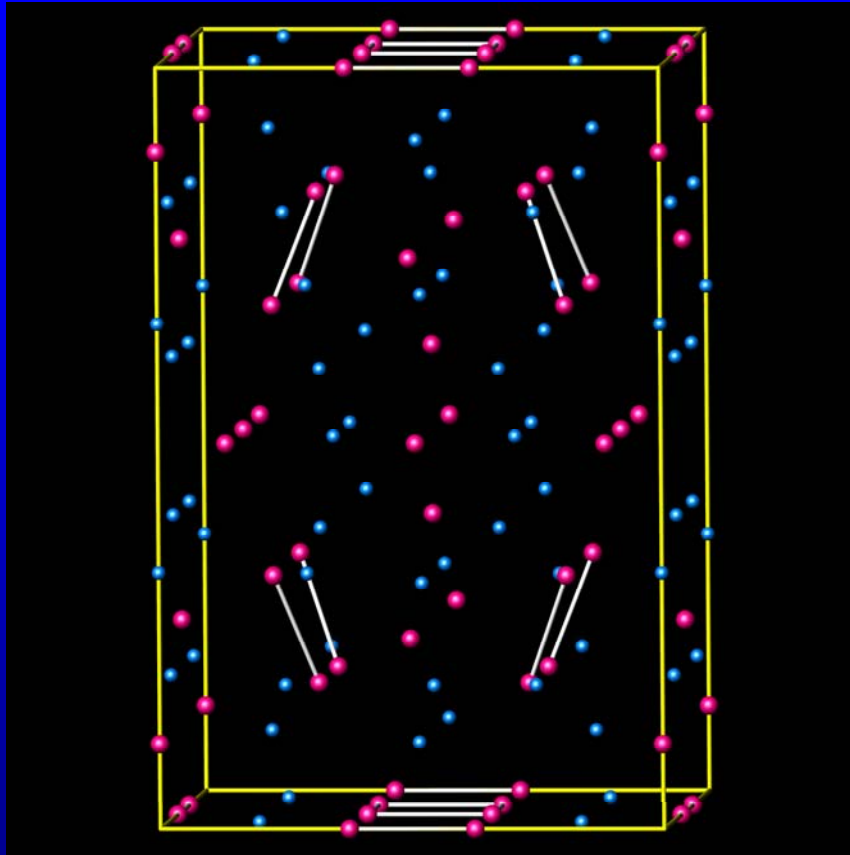
Ca procure plus d'électrons donc moins de trous

Ca riche = + faible concentration de porteur de charge

Ca riche = + haut Seebeck et + haute résistivité



Exemple $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ et $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$



0D structure

Dimères $(\text{Sb}_2)^{4-}$

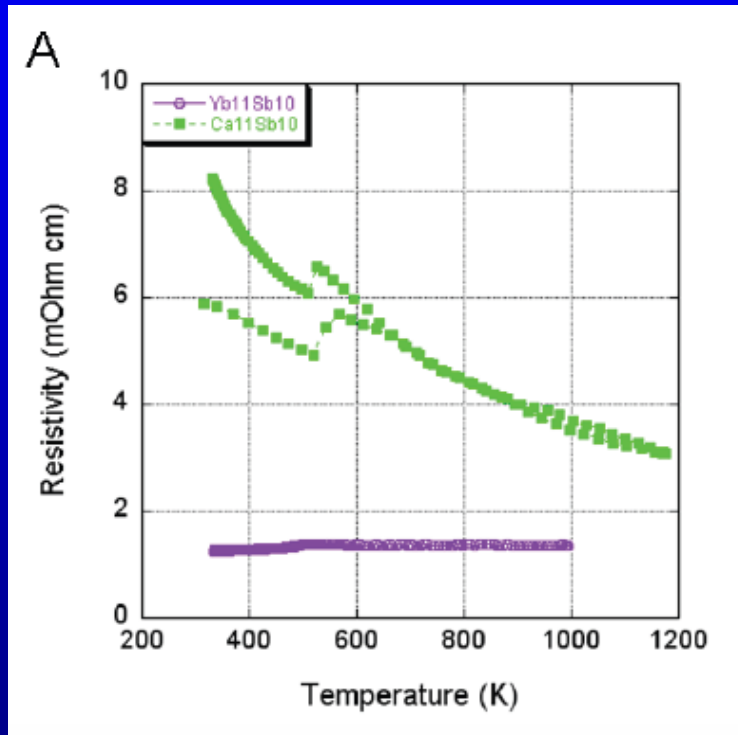
carrés $(\text{Sb}_4)^{4-}$

Sb^{3-} isolés

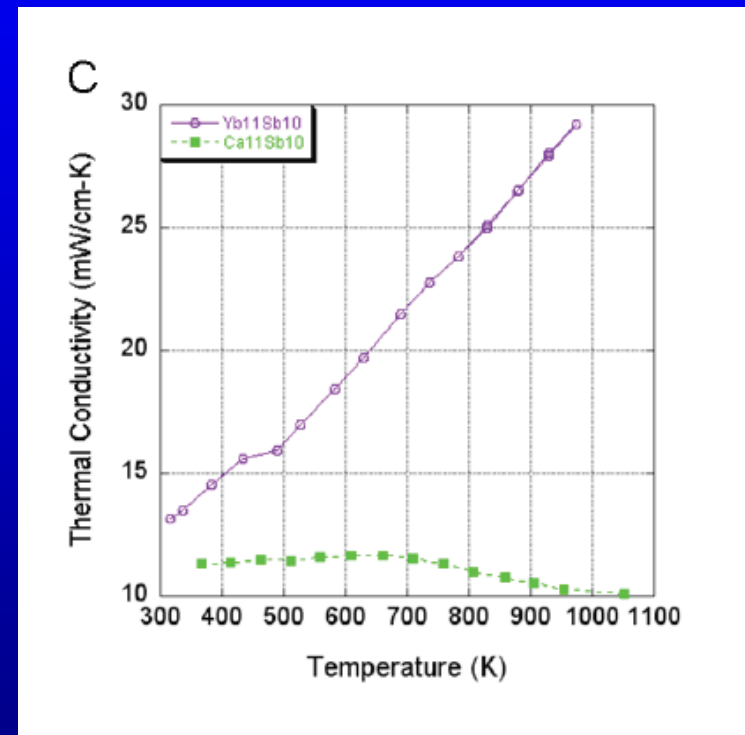


Metallic $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$ vs Semiconducting $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$

Resistivité



Conductivité thermique



Même évolution que $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$

Yb₁₄MnSb₁₁

structure 0D

$I4_1/acd$

$a = 16.562(3) \text{ \AA}$

$c = 21.859(2) \text{ \AA}$

$V = 6000 \text{ \AA}^3$

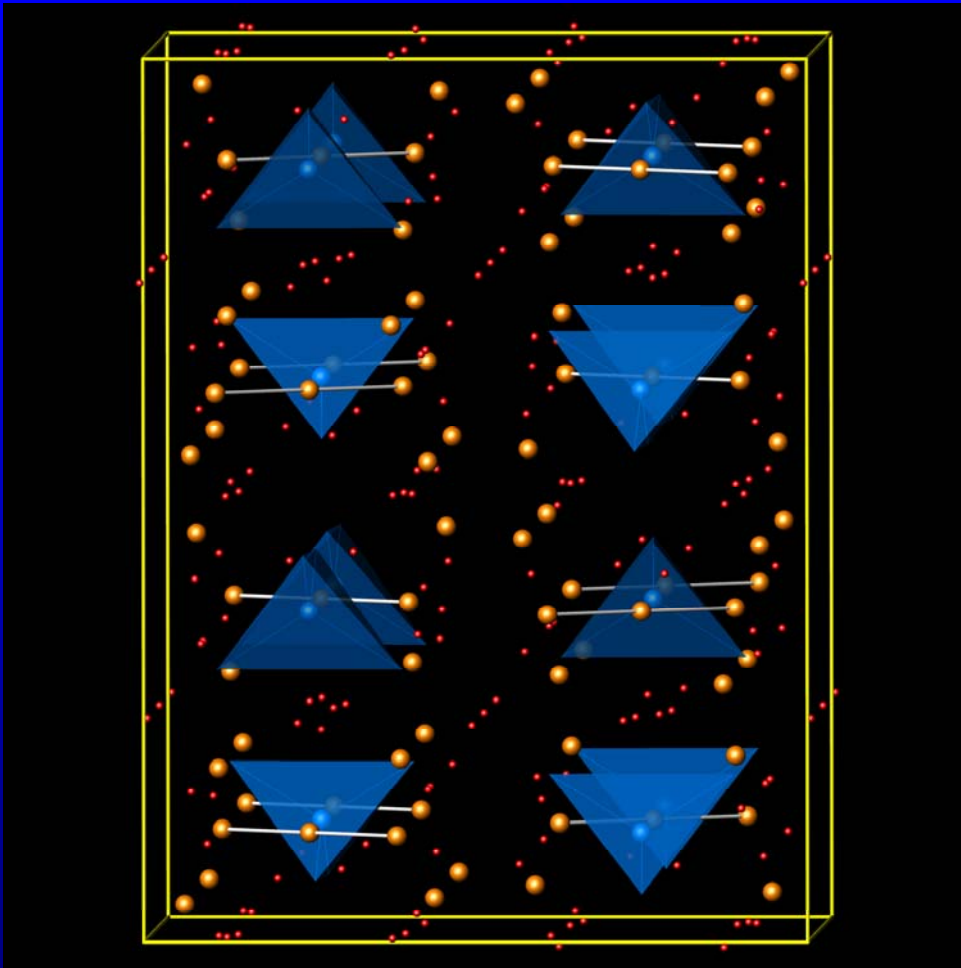
$Z = 8$

$[\text{MnSb}_4]^{10-}$

$[\text{Sb}_3]^{7-}$

4 Sb^{3-}

14 Yb^{2+}



Yb₁₄MnSb₁₁ in focus...

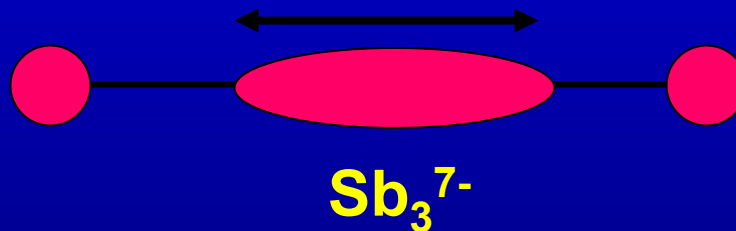
structure 0D avec une maille complexe

6000 Å³

208 atomes/maille

4 différentes briques

Un trimère "hypervalent" très désordonné



Yb²⁺ and Mn²⁺ ...

Yb₁₄MnSb₁₁ in focus...

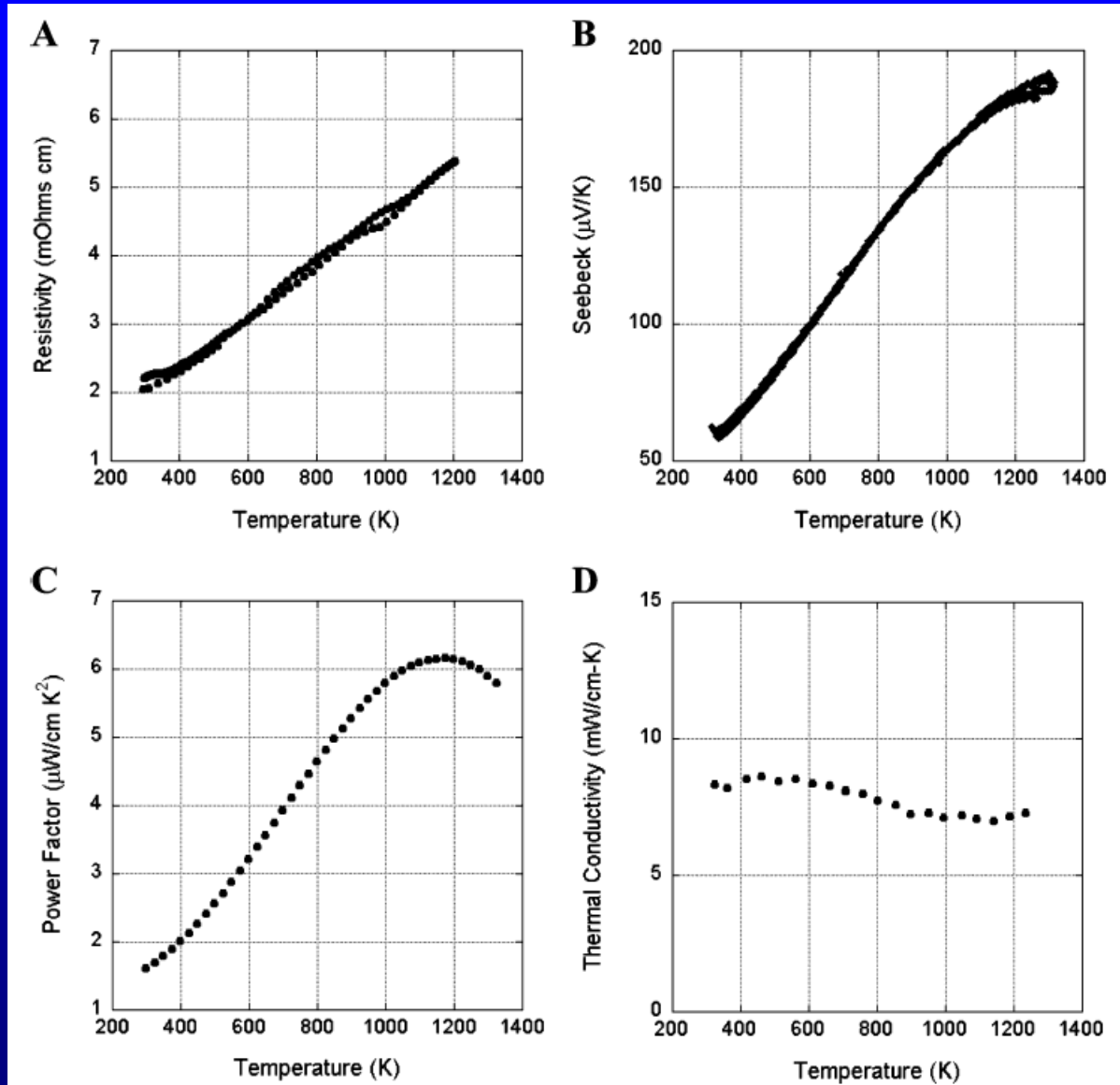
Détail du décompte des charges:



Concentration en porteur de charge $1.3 \cdot 10^{21}$ trous/cm³
(calculée)

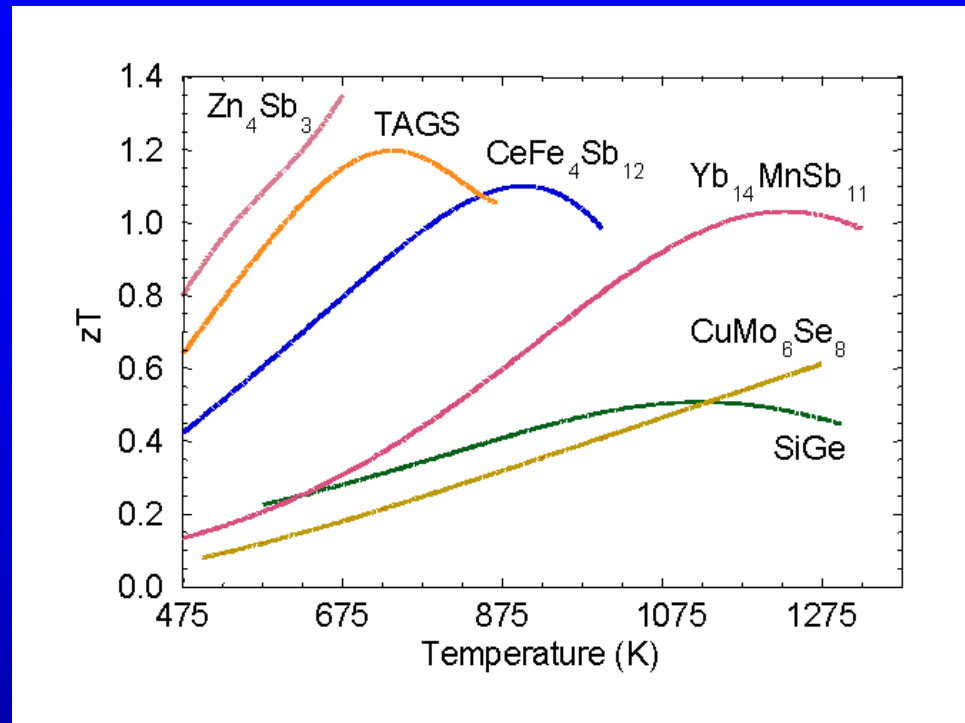
mesurée $1.1(3) \cdot 10^{21}$ trous/cm³

Propriétés de $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$



S. Brown, F. Gascoin, G. J. Snyder, S. M. Kauzlarich *Chemistry of Materials*, 2006, 18, 1873.
U.S. Patent Application Serial No. 11/470, 998

$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$



Deux fois meilleurs que SiGe

Plus compatibles avec les autres matériaux

Optimisation en cours $ZT \approx 1.4$

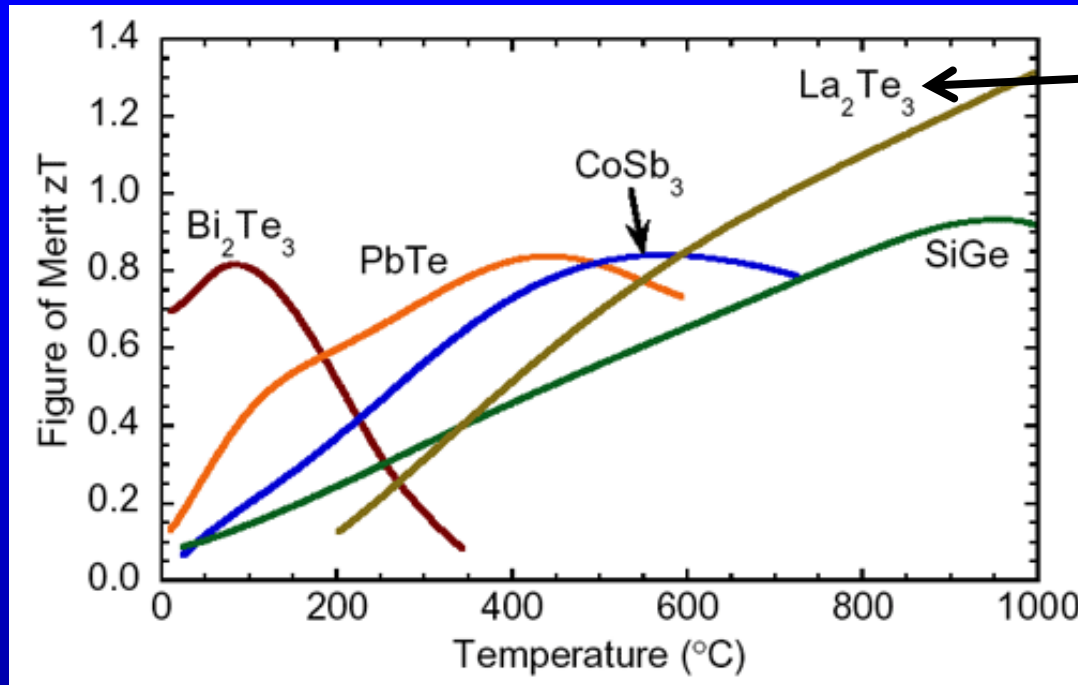
Synthèse quantitative par broyage réactif

En cours de développement pour les prochains RTG

Conclusion

- **Phases de Zintl montrent un vrai potentiel**
 - 1. Richesse et complexité structurale
(*et stabilité*)**
 - 2. Deux sous réseaux distincts à disposition
($\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$ or $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{11}$)**
 - 3. Beaucoup de phases, pas de mesure**

Etat de l'art type-n



$\text{La}_{2+x}\text{Te}_3$
Type Th_3P_4



Audrey Chamoire (thèse 1^{ière} année)

Jean Claude Tedenac, Didier Ravot, Bruno Navarra

Montpellier Automne 2008