

STRUCTURE DES MATERIAUX THERMOELECTRIQUES : CRISTALLOCHIMIE

Michel Pouchard, Professeur Emérite, ICMCB, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac, France

SOMMAIRE

1 – Généralités

2 – Empilements compacts

3 – Diversité des corps simples et des corps composés

3-1- Corps simples

3-2- Corps composés

4 – Principaux matériaux (simple, binaire, ternaire ...) importants en thermoélectricité : aspect structural

4-1- Alliages

4-2- Phases de Zintl

4-3- Matériaux ionocovalents normaux

4-3-1- Les solutions solides $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

4-3-2- CaZn_2Sb_2 et les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$

4-3-3 – Tellurures

4-3-4- Oxydes

5 – Phases de type clathrate

5-1- Macroanions $-$

5-2- Macroanions $+$

5-3- Clathrate de type II

STRUCTURE DES MATERIAUX THERMOELECTRIQUES : CRISTALLOCHIMIE

Michel Pouchard, Professeur Emérite, ICMCB, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac, France

1 - Généralités

La cristallographie repose sur quelques principes de base – discutables parfois – comme :

- i) les atomes (ions) sont représentés par des sphères de rayons R.
- ii) R augmente avec la charge électronique (anions X) et diminue avec la densité des trous (cations A)
- iii) R diminue de gauche à droite du tableau périodique lorsque la charge du noyau augmente
- iv) Dans les composés iono-covalents, le rapport R_A/R_X conditionne la coordinence de A (et de X dans un binaire AX_n)

Pour évaluer le caractère plus ou moins ionique des liaisons d'un composé binaire AX_n – ou d'un ternaire AB_mX_n – on compare soit :

- l'électronégativité de A, χ_A et de X, χ_X
- les intégrales de Coulomb H_{ii} donnant

l'énergie des diverses orbitales atomiques des éléments du tableau périodique.

On utilise préférentiellement l'électronégativité de Mulliken plutôt que celle de Pauling, car elle traduit la formation d'une liaison par mise en commun d'électrons, cession et gain partiels :

$$\chi_M = 0,168 (E_{I1} + AE_1 - 1,23), \quad E_{I1}$$

première énergie d'ionisation, AE_1 première affinité électronique (en eV).

On préfère parfois utiliser l'électronégativité de Mulliken-Jaffé, dérivée de l'énergie de formation d'un ion par rapport à la charge :

$$E = \alpha q + \beta q^2 + \dots$$

$$\chi_{MJ} = \frac{\delta E}{\delta q} = \alpha + 2\beta q$$

La grandeur 2β , dérivée seconde $\frac{\delta^2 E}{\delta q^2}$ est la dureté

de Pearson.

vi) de nombreuses structures de corps simples (métaux) correspondent à des empilements compacts de sphères atomiques. De nombreux composés iono covalents correspondent à des réseaux d'anions analogues à ces empilements – mais de sphères non jointives –, dans les interstices desquels (sites) les cations, de plus petite taille, viennent s'insérer. Seuls les contacts anion-cation sont stabilisants au sens de Coulomb.

2 – Empilements compacts

L'argon solide peut être considéré comme constitué d'atomes sphériques. Son réseau est de type cubique à faces centrées (c.f.c.) (figure 1).

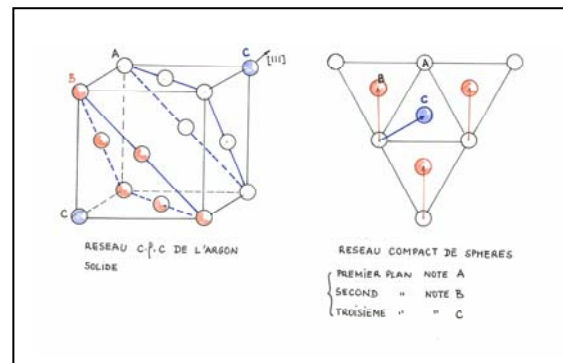


Figure 1

Un tel réseau se décrit par la succession de plans (111) compacts superposés selon [111] avec une séquence dite ABCABC ...

Une séquence plus simple ABABAB correspond à une maille hexagonale compacte (fig. 2).

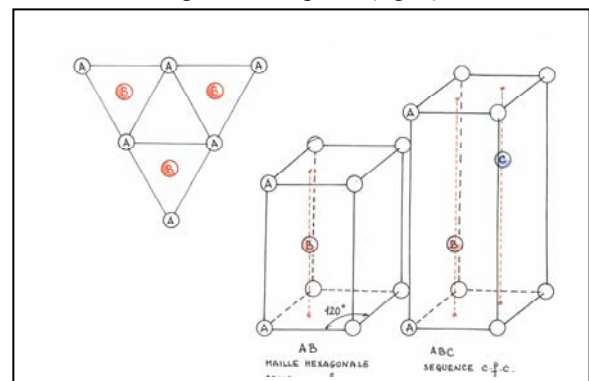


Figure 2

Des séquences intermédiaires peuvent exister avec ou sans ordre.

Entre ces sphères existent des cavités – ou des sites – de symétrie octaédrique et tétraédrique.

Un réseau compact formé de n sphères comporte n sites octaédriques et 2n sites tétraédriques (fig. 3).

3 – Diversité des corps simples et des corps composés

3-1- Corps simples

On a tendance à appeler métaux tous les éléments jusqu'à la colonne XI. Ils cristallisent généralement

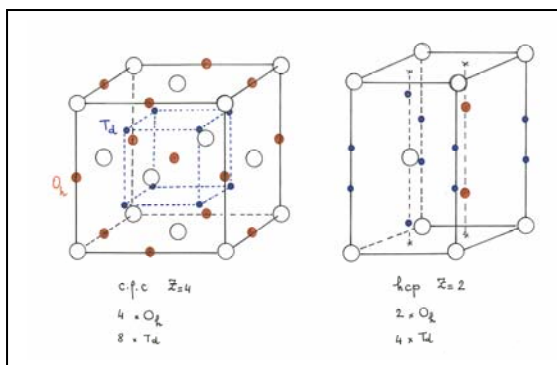


Figure 3 : Sites octaédriques (O_h) et tétraédriques (T_d) des mailles c.f.c. et h.c.p.

dans des réseaux compacts isotropes. Klemm appelle métamétaux, ceux des colonnes XII et XIII (sauf Al), car leur structure est plus distordue et donne parfois l'impression de liaisons dirigées.

Suivent les semi conducteurs (éléments légers) et les semi métaux (éléments plus lourds) de la colonne XIV à la colonne XV, puis viennent les non métaux dont les structures à liaisons covalentes dirigées vont avec des dimensionnalités décroissantes de 3D, 2D, 1D à 0D, typiquement le diamant, l'arsenic, le sélénium et les halogènes (figure 4).

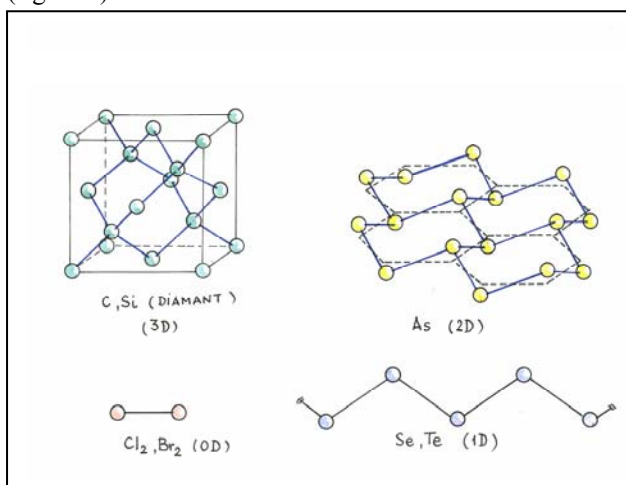


Figure 4 : Structures de quelques corps simples 3D, 2D, 1D et 0D

3-2- Corps composés

Formés d'atomes de taille et d'électronégativité différentes, ils pourront prendre des aspects structuraux très variés.

- $\Delta\chi_{AB}$ important, c'est le domaine des composés essentiellement ioniques (fluorures, oxydes) dont le caractère covalent croît lorsque $\Delta\chi_{AB}$ diminue. Parallèlement, l'accroissement de taille de l'anion entraîne l'apparition d'une polarisation (déformation) associée à un moment dipolaire qui favorise la basse dimensionnalité (assymétrie), c'est le cas des sélénures et tellures.

- $\Delta\chi_{AB}$ faible, par exemple entre métaux, c'est le domaine des alliages métalliques. A droite du tableau périodique, ce sont les semi-conducteurs III-V, voire II-VI isoélectroniques du silicium
- $\Delta\chi_{AB}$ intermédiaire. On voit se superposer à la structure métallique des ensembles anioniques polymérisés (0D, 1D, 2D, voire 3D) analogues à ceux des corps simples.

Schématiquement, le non métal – ou semi conducteur – n'est plus suffisamment électronégatif pour prendre au métal le nombre d'électrons qui lui permet d'obtenir sa couche complète à 18 électrons. Il se contente de lui en prendre seulement un - parfois deux -. Ce faisant $X^0 + e^- \rightarrow X^-$ et l'anion X^- est isoélectronique de l'élément voisin qui le suit dans la classification périodique, soit $Z \rightarrow Z+1$. C'est la notion de pseudo-atome définie par Zintl et Klemm dans les années trente. A l'état solide, ce pseudo atome présente un réseau 0D, 1D, 2D ou même 3D. L'anion X^- va donc donner cette même charpente mais cette fois chargée -1.

Le cas du silicium est particulièrement explicite :

- avec le magnésium, très électropositif, Si peut obtenir ses 4 électrons supplémentaires pour une structure à 18 électrons ; Mg_2Si présente la structure fluorine où Si-IV occupe un site volumineux de coordinence 8 (figure 5)
- avec le baryum par exemple, Si ne peut plus prendre qu'un électron (Si^-), ce qui le rend électriquement analogue au phosphore dont la structure moléculaire P_4 (phosphore blanc) est bien connue. Si^- va donc donner l'oligomère $(Si_4)^{4-}$ qui va former un siliciure ionique $Ba_2^{2+}(Si_4)^{4-}$.
- avec le calcium, Si devient Si^- également et polymérise en un réseau 2D analogue à celui de l'arsenic (colonne XV).

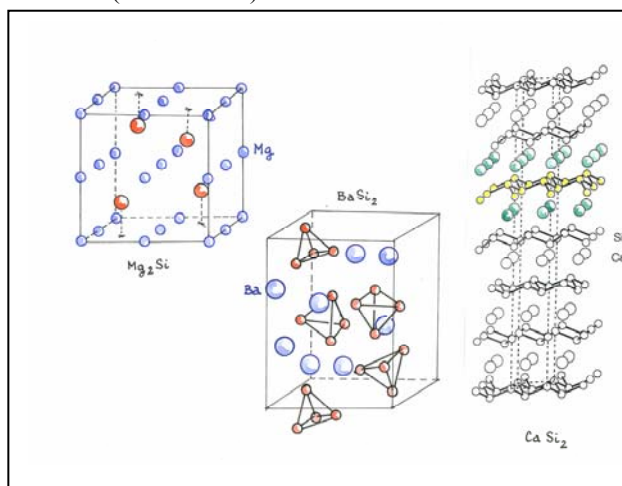


Figure 5 : Structures de quelques siliciures métalliques, normaux (Mg_2Si) et à anions de Zintl ($BaSi_2$ et $CaSi_2$)

Le travail pionnier de Zintl (1932) concerne le thallure de sodium $NaTl$ (Tl élément de la colonne XIII). Une description ionique donne Na^+Tl^- . Tl^- est

isoélectronique de la colonne XIV comme le silicium. Il va donc polymériser dans un réseau diamant (double c.f.c. interpénétré), formant une charpente anionique 3D dans laquelle vont se placer les ions Na^+ , formant eux aussi, un double réseau c.f.c. (cependant, à la différence des premiers, les ions Na^+ ne sont pas en contact ...) (figure 6).

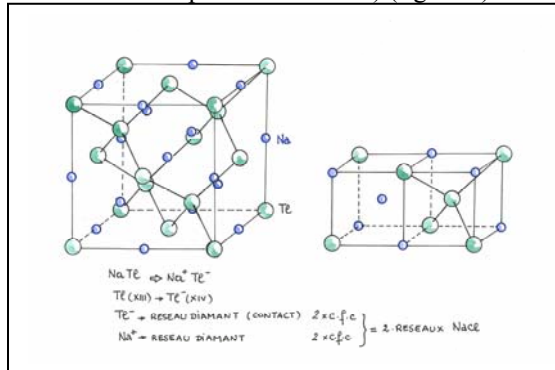


Figure 6 : La première phase de Zintl

4 - Principaux matériaux (simple, binaire, ternaire ...) importants en thermoélectricité : aspect structural

4-1 Alliages

Un ordre est obtenu entre atomes métalliques lorsque (i) la différence de taille entre métaux est notable ou (et) (ii) la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ est importante. C'est le cas d'alliages comme YbAl_3 ou CaPd_3 qui cristallisent dans la forme ordonnée de CuAu_3 (c.f.c.), que l'on pourrait aussi décrire comme une perovskite $\text{A} \square \text{X}_3$ (pour ABX_3) (figure 7).

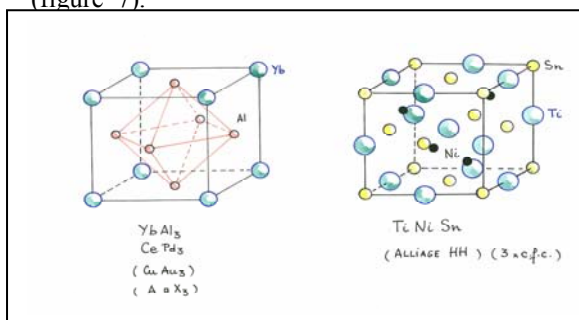


Figure 7

TiNiSn est initialement un semi conducteur à faible gap (0,3 eV) et ses bandes étroites (3d) conduisent à des m^* élevées.

Certains siliciures MSi_2 comme CoSi_2 peuvent être également rangés dans cette catégorie dans la mesure où leur structure fluorine ne présente pas de distorsion structurale notable (réseau cubique simple de Si dont la moitié des sites de coordinence 8 est occupée par les atomes de cobalt) (figure 8).

Le siliciure $\text{FeSi}_2 \beta$ comporte quelques distances Si-Si courtes (2.45 Å) caractéristiques de liaisons Si-Si. On s'approcherait ainsi du domaine des phases de Zintl.

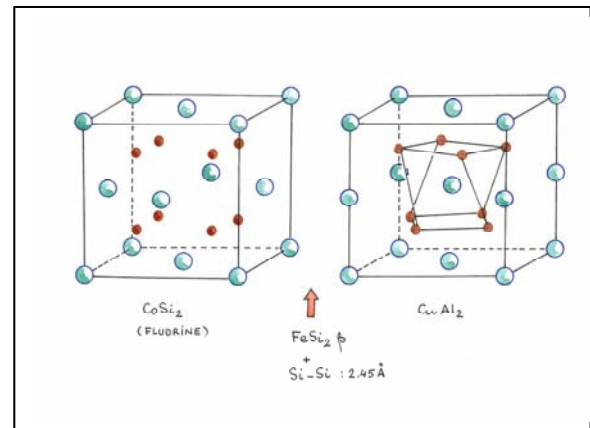


Figure 8 : Structure de $\text{FeSi}_2 \beta$ intermédiaire entre celles de CoSi_2 et CuAl_2 .

4-2 Phases de Zintl

- La skutterudite CoAs_3 ou CoP_3 est typiquement une phase de Zintl.

Le cobalt étant au degré d'oxydation +III, en site $\sim \text{Oh}$ et à spin faible, $S=0$, As^- est un pseudo atome de type XVI. Comme le soufre il peut former deux liaisons dans divers types de cycles (S_6 , S_8 ...). As^- donne un groupement $(\text{As}_4)^+$, par basculement coopératif des octaèdres CoAs_6 d'une structure initialement type ReO_3 (figure 9). La maille cubique est de paramètre double, et comporte donc 8 motifs. Sur les 8 centres de ces mailles, vides dans ReO_3 , 6 sont occupés par les carrés $(\text{As}_4)^+$, deux sont disponibles pour accueillir des gros cations – susceptibles de « rattling » - grâce à une substitution couplée :

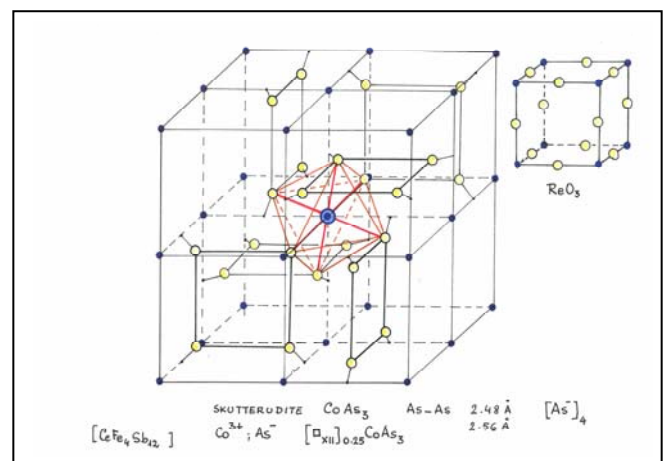
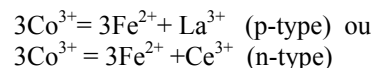


Figure 9 : De ReO_3 à CoAs_3 , basculement des octaèdres MX_6 et formation d'anions de Zintl $(\text{As}_4)^+$.

- D'autres composés sont intermédiaires entre composés iono-covalents normaux (CICN) et phase de Zintl-Klemm (PZK), par exemple le binaire $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ ou $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$. La structure, complexe comporte à la fois des anions normaux (à 18 électrons) Sb^{3-} , mais aussi des cycles carrés comme dans CoAs_3 (Sb_4^{4-}) et des haltères (Sb_2^{4-}). Dans ce cas Sb^{2-} correspond à un pseudo atome non plus de la colonne 16, mais de la colonne 17, comme le chlore, qui donne des molécules diatomiques Cl_2 (figure 10).

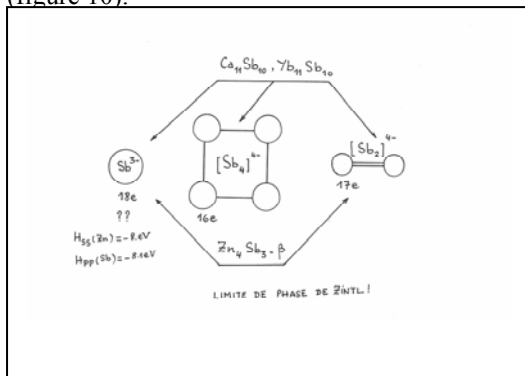


Figure 10

- Dans le cas de l'antimoniure de zinc, type $\text{Zn}_4\text{Sb}_3\text{-}\beta$, de telles paires (Sb_2)⁴⁻ sont également présentes au sein de larges tunnels formés d'atomes de zinc, mais l'essentiel des Sb est sous la forme anionique normale Sb^{3-} (figure 11).

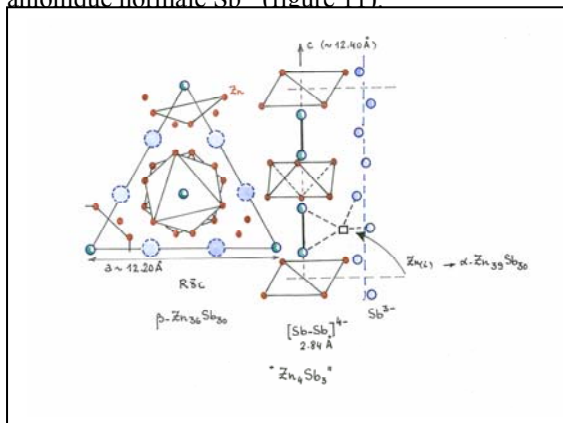


Figure 11

- L'antimoniure de molybdène Mo_3Sb_7 cristallise dans le type structural Ir_3Ge_7 et présente là encore des anions normaux Sb^{3-} et des anions de Zintl (haltères) (Sb_2)⁴⁻, dans un rapport 3:2. La fluctuation de valence du molybdène, de même que la substitution Sb/Te permettent d'ajuster les propriétés électroniques.

La structure peut se décrire comme formée d'emboîtement, de type «poupées russes» de polyèdres successifs (figure 12) :

- un octaèdre Mo_6
- un cube de 8 haltères (Sb_2)⁴⁻ de directions [111]
- une cage de type sodalite, c'est-à-dire d'un octaèdre tronqué de $24 \times \frac{1}{2}(\text{Sb}^{3-})$

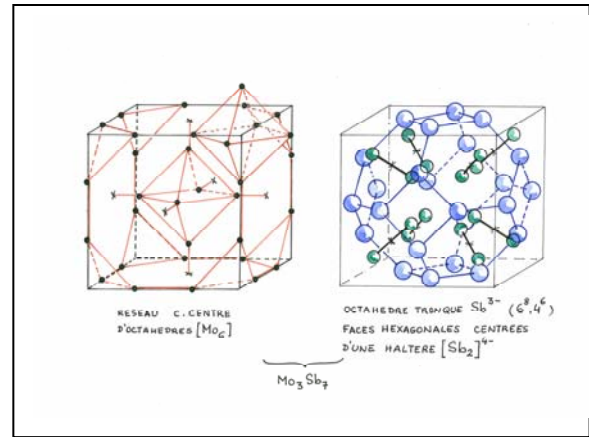


Figure 12

- un cube tronqué de $24 \times \frac{1}{4}$ atomes de Mo. Celui ci forme avec l'octaèdre Mo_6 central, un réseau 3D cubique centré voisin de celui des borures (mais cubique simple) dans la série KB_6 , CaB_6 , LaB_6

- L'antimoniure ternaire $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (isotype de $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$) présente également une structure très complexe présentant des anions $[\text{MnSb}_4]^{9-}$ tétraédriques ainsi que des groupements linéaires (Sb_3)⁷⁻ en plus des anions simples Sb^{3-} . Si les anions (MnSb_4)⁹⁻ ne correspondent pas (tout comme (AlSb_4)⁹⁻), à un anion de Zintl ($(\text{Al}^{3+}(\text{Sb}^{3-})_4)^{9-}$), l'anion linéaire (Sb_3)⁷⁻ correspond lui à une liaison Sb-Sb délocalisée sur les trois atomes, à la façon de l'ion isoélectronique I_3^- à 22 électrons (figure 13).

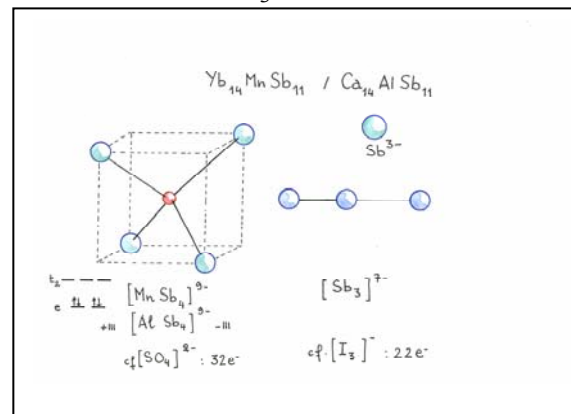


Figure 13

- L'antimoniure de fer FeSb_2 cristallise dans le type structural FeAs_2 de la marcassite (autre variété allotropique du sulfure FeS_2 en plus de la pyrite bien connue) (figure 14).

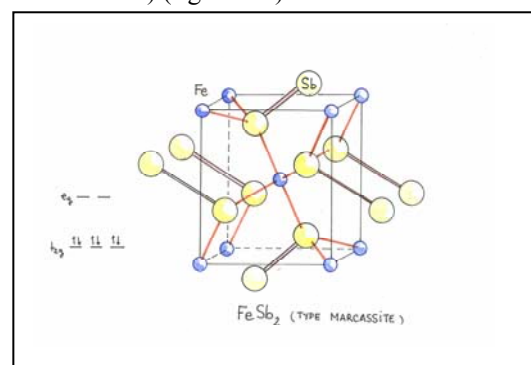


Figure 14

Elle est caractérisée par les classiques groupements Sb_2 en haltère. Une attribution +II de la valence du fer donne Sb^{\cdot} , soit un pseudo atome de la colonne XVI, donnant généralement des cycles à n atomes $(-X)_n$. Cependant, une entité bimoléculaire à 12 électrons de valence peut exister grâce à une double liaison de type $\bar{Sb} = Sb^{\cdot}$.

Pour clore cette partie dédiée plus spécialement aux phases de Zintl-Klemm, il faut rappeler que ces fragments anioniques $(X_n)^{p-}$ peuvent aussi s'interpréter par un simple mécanisme de transfert de bande entre le haut de la bande des chalcogènes (à caractère antiliant chalcogène-chalcogène et non liant chalcogène-métal) vers des états vides du métal si ceux-ci sont plus stables. Les trous formés en haut de bande peuvent soit conduire à un métal p, soit se condenser dans les états encore plus antiliants des paires X_2 (figure 15). Cette vision a été largement développée par l'Ecole de Jean Rouxel à Nantes.

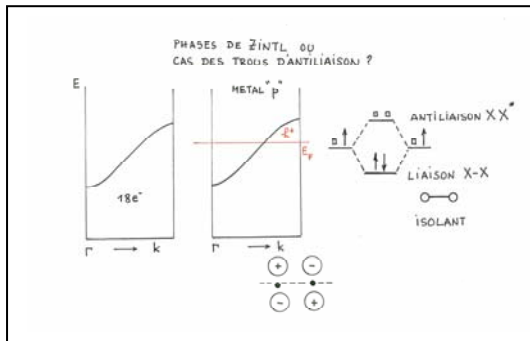


Figure 15

4 - 3 Matériaux inocovalents normaux

Nous passerons en revue les matériaux par covalence décroissante.

4-3-1 Les solutions solides $Si_{1-x}Ge_x$

Le désordre limite la conductivité thermique. Les compositions étudiées (Si et Ge sont miscibles en toutes proportions) pour des applications haute température (1200K) sont voisines d'un rapport 2 :1. leur structure bien connue est de type diamant, c'est-à-dire formée par l'imbrication de deux réseaux c.f.c. comme dans la blende ZnS où l'on ferait $Zn = S = Si$.

4-3-2 $CaZn_2Sb_2$ et les solutions solides $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$

Il s'agit d'une structure à feuillets doubles $(ZnSb)^{\cdot}$ alternant avec des plans d'ions Ca^{2+} ou Yb^{3+} (dopant). Le zinc y présente un environnement tétraédrique classique $ZnSb_4$, alors que l'antimoine Sb^{3-} présente une coordination quatre très particulière. Sb^{3-} forme un double feuillet compact dont les sites tétraédriques internes sont occupés par les zinc. Les ions Ca^{2+} assurent la cohésion des feuillets (figure 16).

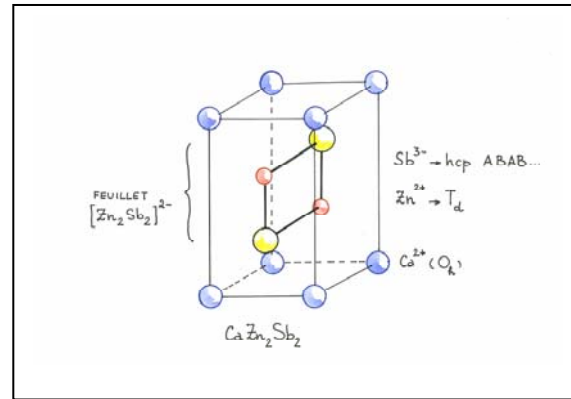


Figure 16

4-3-3 Tellurures

• $PbTe$, $SnTe$, de structure type $NaCl$ (2 c.f.c. imbriqués) conduisent à de nombreuses solutions solides, destinées à diminuer κ .

Par exemple $Pb_{1-2x}Ag_xSb_xTe$ (LAST $x \sim 0,10$) (ou $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$ ($x \sim 0,20$) de structure voisine.

• Plusieurs composés comme Tl_9BiTe_6 ou $Tl_8Pb_2Te_6$ dérivent du tellure de thallium de valence mixte Tl_5Te_3 , soit $Tl_8^+(Tl^+Tl^{3+})Te_6^{2-}$.

Cette structure quadratique de Tl_9BiTe_6 peut se décrire comme formée de feuillets $(BiTl)Te_4$ analogues aux plans carrés CuO_2 des oxydes cuprates HTC, alternant avec des feuillets de type anti-fluorine (Tl_2Te) et de formulation Tl_8Te_2 (figure 17).



A noter que les tellures du feuillet antifuorine sont apicaux des cations du feuillet perovskite et permettent de décrire le composé sur la base d'un réseau ReO_3 allongé de type $(Bi, Tl)Te_6$, le gros cation central de la perovskite ABX_3 étant remplacé par les doubles feuillets $(Tl_4)_2$.

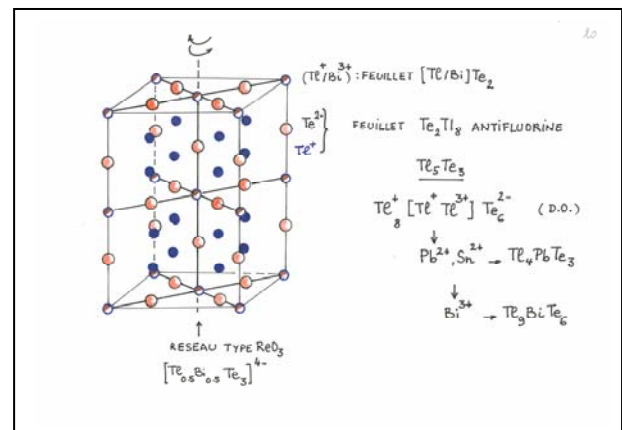


Figure 17 : Tl_5Te_3 ou un réseau perovskite ABX_3 ($X = Te^{2-}$, $B = Tl^+$, Tl^{3+} et A remplacé par un double feuillet cubique simple de Tl^+).

• De la même manière, la structure de Tl_2SnTe_3 se décrit simplement par des chaînes d'octaèdre $SnTe_6$

à sommets (trans) communs dont la cohésion est assurée par les cations TI^+ .

- Le tellure de bismuth CsBi_4Te_6 est de structure complexe basée sur des blocs de type NaCl d'octaédres BiTe_6 (8×4). Un plan de glissement élimine des Te de ce plan et conduit à des liaisons Bi-Bi, assurant ainsi la continuité du feuillet. Ceux-ci alternent avec des plans d'ions Cs^+ .
- Le tellure Bi_2Te_3 est le matériau de base des thermoéléments. Sa structure hexagonale ($R\bar{3}m$ pour sa maille rhomboédrique) avec $a \sim 3,8 \text{ \AA}$ et $c \sim 30,5 \text{ \AA}$; (figure 18) est une structure à double feuillet. Elle dérive d'une succession de type ABABCBCACA, c'est-à-dire de 9 couches d'ions Te^{2-} . Il s'agit de séquence de type h.c. et c.f.c. selon (c.h.h)₃. Les ions Bi^{3+} occupent toutes les lacunes octaédriques de 2 plans de sites sur 3. On a donc le long de l'axe c la série Bi-Bi-□-Bi-Bi-□-. Le Bi^{3+} , plus chargé que le Pb^{2+} , donc plus polarisant, entraîne ici le passage d'une structure 3D (PbTe) à une structure 2D. L'anisotropie de ce type de structure associée à la forte taille de l'anion entraîne sa polarisation (déformation et moment dipolaire) qui contribue à l'énergie de Coulomb totale.

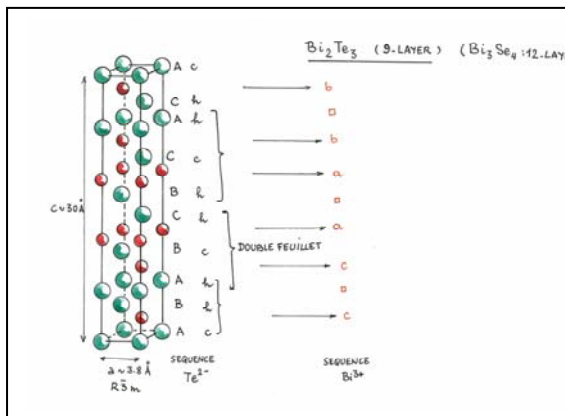


Figure 18 : Bi_2Te_3 , l'archetype des matériaux thermoélectriques formé de feuillets type CdI_2 doubles d'octaédres BiTe_6 .

4-3-4 Oxydes

Il s'agit essentiellement des cobaltites alcalins ACoO_2 (Co^{3+}) et des bronzes oxygénés qui en découlent A_xCoO_2 (valence mixte $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$).

Les oxydes généralement fortement ioniques ne donnent pas facilement de structures 2D, car O^{2-} est peu polarisable.

Les oxydes MO_2 cristallisent, selon la taille de M^{4+} , soit dans la structure fluorine, soit dans la structure rutile. La proximité des cations fortement chargés (ionicté plus valence élevée) est très déstabilisante d'un point de vue coulombien. Dans la fluorine, les cations M^{4+} , volumineux, partagent quatre des douze arêtes du polyèdre de coordination cubique. Dans le rutile, l'octaèdre MO_6 n'a que deux arêtes partagées avec ses voisins. Dans la structure à couche CdI_2 , chaque octaèdre en partage

six. D'où la destabilisation importante dans le cas d'un réseau trop ionique.

Les oxydes lamellaires n'ont donc été découverts que récemment, dans le courant des années soixante-dix, dans le groupe bordelais de Fouassier-Delmas.

Les bronzes Na_xCoO_2 peuvent correspondre à diverses successions de plan d'oxygènes, de type ABAB ou ABCABC. Dans de telles conditions, les ions alcalins ne peuvent occuper, entre les feuillets CoO_2 , que des sites octaédriques. Ces séquences sont appelées O_1 et O_3 (figure 19).

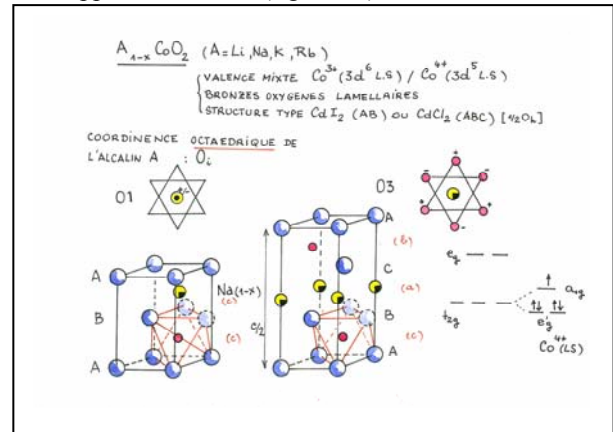


Figure 19

Cependant nous pouvons avoir aussi des séquences de type ABBA ou ABBCA, les atomes de cobalt sont toujours en site octaédrique entre couches de label différent, mais les atomes alcalins s'intercalent alors dans des sites prismatiques entre couches d'oxygènes superposables. En règle générale une taille importante de l'alcalin favorise un site prismatique (figure 20).

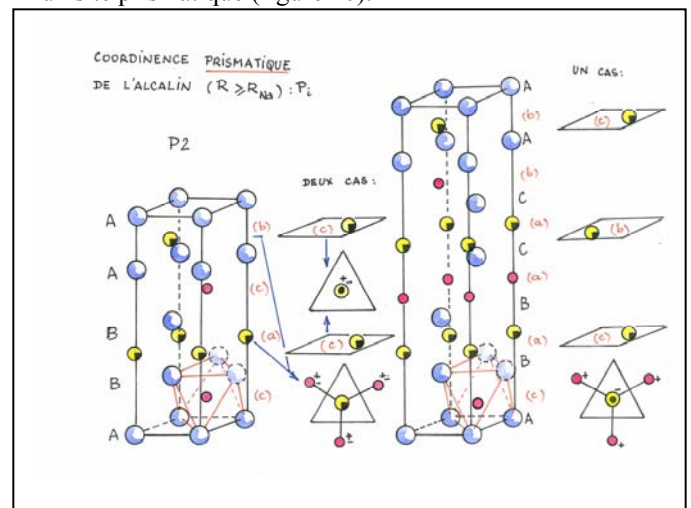


Figure 20

La symétrie du site du cobalt correspond généralement à un aplatissement de l'octaèdre, entraînant une levée de dégénérescence de ses orbitales t_{2g} en un doublet e'_g plus stable et un singulet moins stable a_{1g} . Ceci est important pour décrire la structure électronique des ions Co^{3+} $S = 0$, spin faible et Co^{4+} $S = 1/2$, spin faible (figure 19).

Par ailleurs, la position de l'alcalin (potentiel de Madelung positif et stabilisant) module cet éclatement a_{1g} , e'_g .

• **Oxydes à réseau désaccordé (misfit)**

En 2000 le groupe de Bernard Raveau a montré que les couches hexagonales type CdI_2 de CoO_2 ont un paramètre cristallin voisin de celui d'un réseau carré de type NaCl, par exemple de formulation Ca_2CoO_3 . Un interface est susceptible de se créer exploitant cette périodicité commune. Il y a bien sûr total désaccord de maille dans l'autre direction (figure 21). Il s'en suit des formulations non entières du type $(CoO_2)_x (Ca_2CoO_3)_p$ donnant par exemple des compositions proches de celle de l'oxyde ternaire connu depuis longtemps $Ca_3Co_4O_9$, ou dans le cas de couches NaCl plus épaisses et de composition $(Sr_2Bi_2O_4)_x$, une composition $Bi_2Sr_2Co_2O_y$ voisine de celle du cuprate $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ homologue.

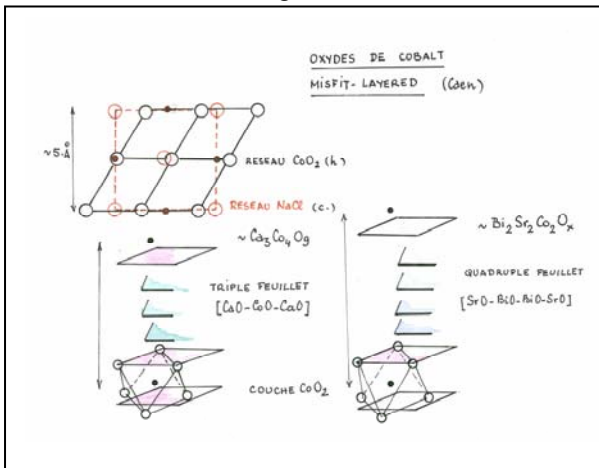


Figure 21

Ces interfaces misfit sont fortement distordues et conduisent souvent à des structures modulées. Ils illustrent bien le concept de crystal hybride ou les feuillets CoO_2 sont à fort pouvoir thermoélectrique et les feuillets NaCl à faible conductivité thermique.

Les phases de Ruddlesden-Popper (SrO) ($SrTiO_3$)_n sont isolantes, mais peuvent être rendues conductrices par dopage (Nb). Elles sont en revanche des interfaces sans misfit entre couches perovskites de n octaèdres d'épaisseur et couche de type NaCl (Sr_2O_2) et correspondent aussi au concept précédent.

5 - Phases de type clathrate

En 1965 notre groupe montrait que le silicium et le germanium pouvaient former des siliciures (ou germaniures) pauvres en métaux alcalins et dont le réseau correspondait à certaines formes nano poreuses de silice (melanophlogite) et au réseau des atomes d'oxygène de deux formes nano poreuses de glace, les hydrates de gaz et les hydrates de liquide,

encore appelées clathrate de type I et de type II respectivement.

Ces phases de symétrie cubique $Pm\bar{3}n$ et $Fd\bar{3}m$ et de paramètre voisin de 10 et de 14 Å présentent des structures complexes construites à partir de polyèdres de type fullerène. (figure 22) Euler avait montré, il y a plusieurs siècles, qu'en remplaçant dans un pavement hexagonal un hexagone par un pentagone on courbe l'espace initialement plan.

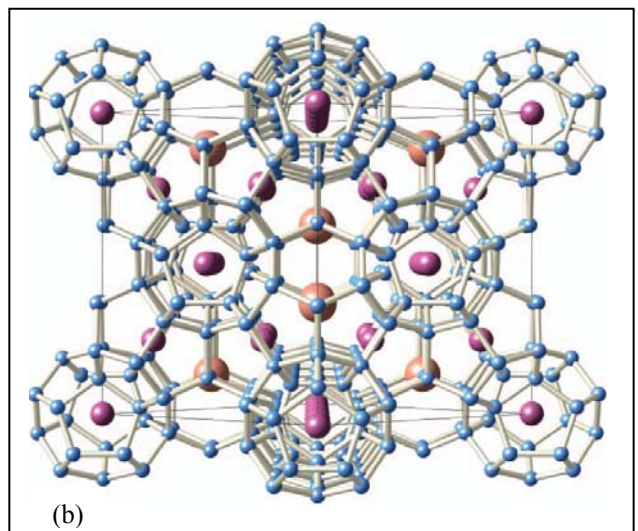
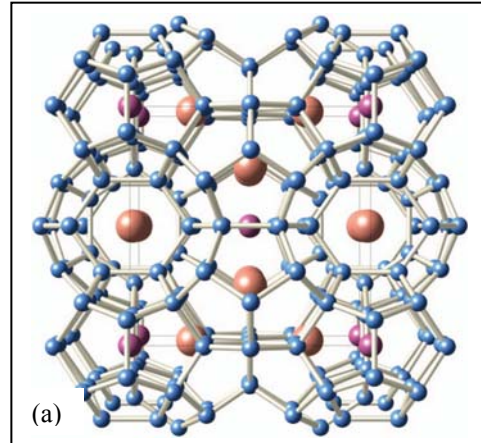


Figure 22 : (a) Clathrate de type I
(b) Clathrate de type II

En répétant douze fois l'opération, on ferme l'espace autour d'un polyèdre qui est un fullerène (douze faces pentagonales noté 5^{12}). Plus le nombre de faces hexagonales est grand, plus gros est le fullerène et plus l'hybridation des atomes à ses sommets se rapproche de l'angle de 120° , particulièrement stable pour le carbone (sp^2). C'est le cas du footballène C_{60} ($5^{12}6^{20}$). Le plus petit fullerène est le dodécaèdre pentagonal (5^{12}), polyèdre dual de l'icosaèdre 3^{20} qui correspond à la structure du bore (figure 23).

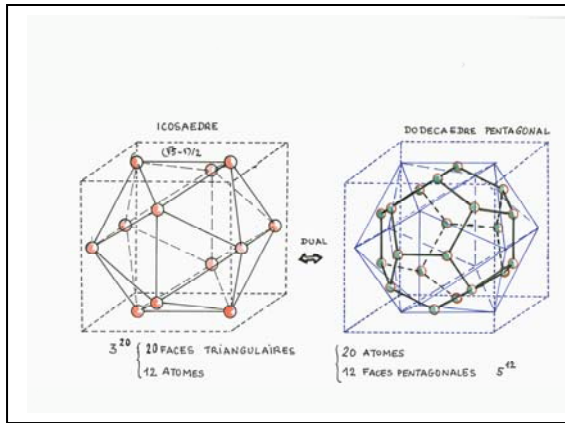


Figure 23 : Polyèdres duaux : l'icosaèdre A12 et le dodécaèdre pentagonal A20, ce dernier est le polyèdre de base des clathrates I et II

Les clathrates sont construits à partir de tels dodécaèdres 5^{12} et de deux autres types de fullerènes $5^{12}6^2$ (tétrakaïdécaèdre) et $5^{12}6^4$ (hexakaïdécaèdre) (figure 24).

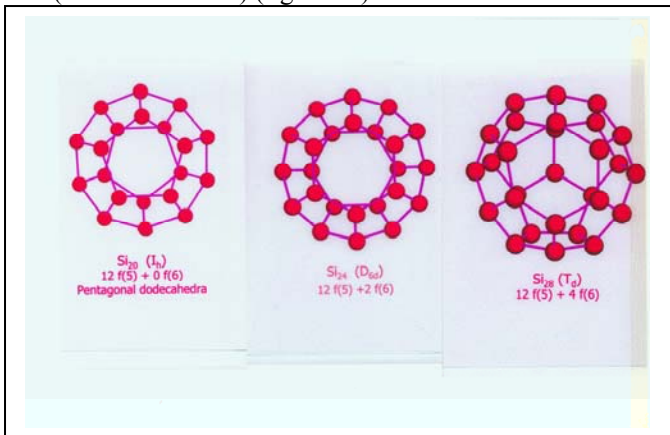


Figure 24

Il est bien connu que l'on ne peut remplir tout l'espace avec des objets de symétrie d'ordre 5, d'où la nécessité d'associer au moins deux types de fullerènes. On le fait en ajoutant au réseau cubique centré de Si_{20} (soit $20 \times 2 = 40$ Si) 6 atomes de silicium qui transforment l'espace vide entre les Si_{20} en 6 nouvelles cages Si_{24} (figure 25).

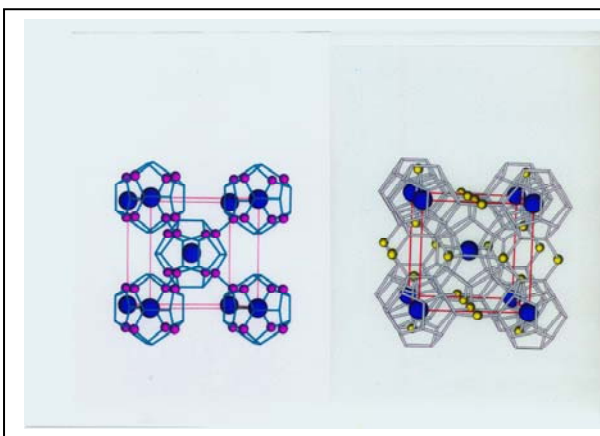


Figure 25 : Passage d'un réseau cubique centré de dodécaèdre $Si_{20}(Si_{40})$ au réseau Si_{46} du clathrate I (Si_{46}) par addition de 6 atomes de Si formant les 6 cages Si_{24} .

Ces cages de type fullerène sont entièrement (type I) ou éventuellement partiellement (type II) remplies par de gros atomes susceptibles d'un "ratling" efficace.

Le clathrate de type I correspond donc à l'association par faces communes de polyèdres $2x 5^{12}$ et $6x (5^{12}6^2)$. Sa formulation est $(A_{20})_2(A_{24})_6Si_{46}$ où A_{20} et A_{24} représentent les deux types de cage.

Le centre de ces cages correspond aux sites métalliques des phases A15 des supraconducteurs comme $Nb_3Si(Ge)$ (type Cr_3Si), c'est à dire les sommets d'un icosaèdre pour le Nb et un réseau cubique centré pour le Si (figure 26).

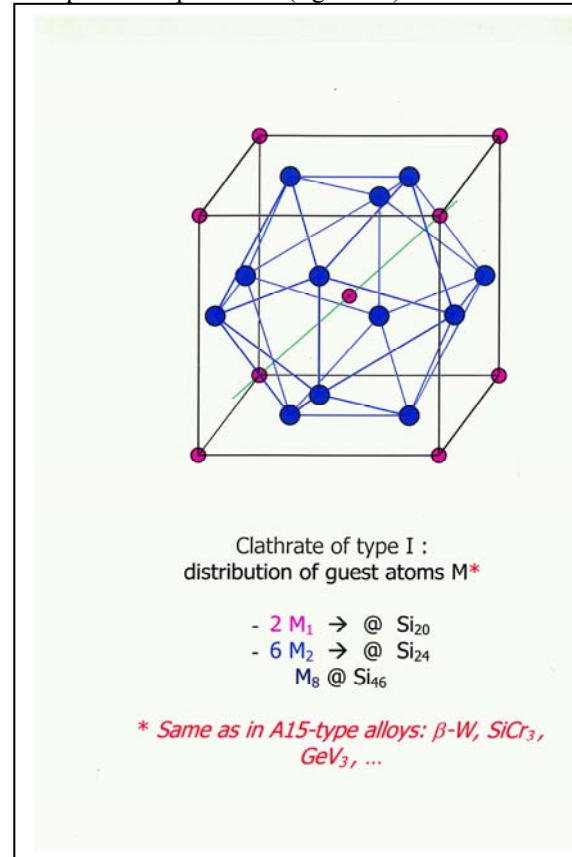


Figure 26

Le clathrate de type II correspond à l'association de 16 cages (5^{12}) et de 8 ($5^{12}6^4$). Le centre de ces dernières Si_{28} forme un réseau de type diamant. Les cages dodécaédriques $5^{12}(Si_{20})$ s'associent par 4 en tétraèdre et en file comme les atomes de cuivre de la phase de Laves $MgCu_2$ (figure 27). Leur formule est donc $(A_{20})_{16}(A_{28})_8Si_{136}$. On peut vider entièrement ces cages et obtenir une nouvelle variété nano poreuse du silicium.

Les clathrates de silicium et de sodium sont des fullerènes non moléculaires, comme le C_{60} , mais polymérisés, les liaisons pendantes du Si proche de l'hybridation sp^3 étant très réactives. Polymérisé le matériau est aussi résistant au milieu acide que le silicium diamant.

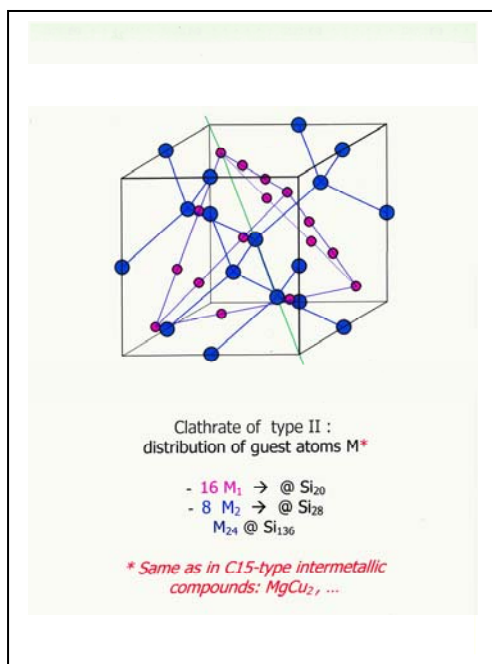


Figure 27

Il ne s'agit pas de phases de Zintl puisque le réseau du silicium n'est pas un macro anion, Si (colonne XIV) possède les 4 électrons nécessaires à la charpente tétraédrique du clathrate. D'ailleurs les alcalins n'y sont pratiquement pas ionisés. Cependant des substitutions couplées peuvent transformer les clathrates en phases de Zintl .

5-1 Macro anions

L'ionisation de 8 atomes de baryum dans les cages A₂₀ et A₂₄ génère 16 électrons permettant de remplacer 16 atomes de silicium (colonne XIV) par 16 atomes de gallium (colonne XIII) et d'obtenir ainsi la phase Zintl Ba₈Ga₁₆Si₃₀ (ou Ge₃₀). Des atomes de métaux de transition de droite Cu, Ag, Au (colonne XI) peuvent également se substituer au silicium, moyennant un apport de 14-11=3 électrons soit Ba₈Si_{46-16/3} Au_{16/3} . La teneur en or autour de 16/3 gouverne le caractère n ou p du matériau.

Les clathrates au germanium ou à l'étain sont moins bon conducteur thermique. Les liaisons Sn-Sn étant plus faibles que les liaisons Si-Si on peut obtenir plus facilement la phase de Zintl à charpente lacunaire K₈Sn₄₄□₂, les 2 lacunes piégeant les 8 électrons du potassium pour cicatiser les 8 liaisons pendantes.

5-2 Macro cations 8+

Dans les années soixante dix Cordier puis Nesper ont montré que l'on pouvait insérer dans les cages Ge₂₀ et Ge₂₄ du germaniure clathrate I, des atomes d'halogènes ionisés Cl⁻, Br⁻ ou I⁻ avec compensation de charge, 8 germaniums (colonne XIV) étant remplacés par 8 P (ou As, Sb) (colonne XV). Nous avons montré récemment que l'on pouvait faire une telle substitution avec l'iode, sous pression, dans le clathrate I silicié I₈Si_{46-x}I_x (x~3/8)

5-3 Clathrate de type II

A ma connaissance, il n'y a pas eu de substitution Si (ou Ge) couplée dans le réseau du clathrate de type II qui ne semble vouloir n'intercaler que des alcalins de tailles adaptées à celles de ses cages. Ex : Na₁₆Cs₈Si₁₃₆ (Ge).

Bibliographie

- 1 - T.M.Tritt et al. MRS Bul. Vol 31 March 2006 188-198
 - 2 - G.S. Nolas et al. id 199-205
 - 3 - K. Kumoto et al. Id 206-210
 - 4 - S.M. Kauzlarich et al. Dalton Trans., 2007, 2099-2107
 - 5 - Chemistry, Structure and Bonding of Zintl phases and ions. Susan M. Kauzlarich - Wiley-VCH 1996
- Thermoelectrics Handbook Macro to nano D.M. Rowe.
CRC-Taylor and Francis 2006.

