



HAL
open science

Matériaux à base de nanocristaux semi-conducteurs de chalcopyrite pour la conversion thermoélectrique

Louis Vaure

► **To cite this version:**

Louis Vaure. Matériaux à base de nanocristaux semi-conducteurs de chalcopyrite pour la conversion thermoélectrique. Chimie inorganique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAV002 . tel-01547658

HAL Id: tel-01547658

<https://theses.hal.science/tel-01547658>

Submitted on 27 Jun 2017

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Chimie Physique Moléculaire et Structurale**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Louis VAURE

Thèse dirigée par **Pascale CHENEVIER** et
co-dirigée par **Peter REISS**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique Moléculaire
Organique et Hybride - INAC/SyMMES/LEMOH (UMR 5819)**
dans l'**École Doctorale de Chimie et Sciences du Vivant**

Matériaux à base de nanocristaux semi-conducteurs de chalcopyrite pour la conversion thermoélectrique

Thèse soutenue publiquement le **27 Janvier 2017**
devant le jury composé de :

Pr. Isabelle GAUTIER-LUNEAU

Professeur à l'université Grenoble-Alpes, Présidente du jury

Pr. Jacques NOUDEM

Professeur à l'université de Caen Basse Normandie, Rapporteur

Dr. Benjamin ABECASSIS

Chargé de recherche à l'ENS Lyon, Rapporteur

Dr. Rose-Marie SAUVAGE

Responsable de domaine scientifique à la DGA, Examinatrice

Pr. Raphaël SCHNEIDER

Professeur à l'université de Lorraine, Examineur

Dr. Pascale CHENEVIER

Chercheur au CEA Grenoble, Directrice de thèse

Dr. Peter REISS

Chercheur au CEA Grenoble, Co-directeur de thèse

Dr. Andreu CABOT

Chercheur à l'IREC Barcelone, Invité



A mes parents,

A mes frères.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je souhaite remercier les membres de mon jury pour avoir accepté de juger mon travail. Merci à Jacques Noudem et Benjamin Abécassis, vos rapports m'ont donné la confiance et l'énergie nécessaire pour poursuivre mon travail en vue de la soutenance. Merci également à Isabelle Gautier-Luneau, que j'ai eu la chance d'avoir comme professeur, pour la retrouver quelques années plus tard comme présidente de mon jury de thèse. Je me souviens l'avoir entendu me dire qu'il fallait avoir la "passion de la recherche", pour s'engager dans une thèse. Je comprends maintenant pourquoi, quand je considère l'investissement nécessaire. Je remercie les membres de mon comité de suivi de thèse, Raphaël Schneider, également rapporteur, et Alexandre Carella, qui m'a aidé au cours de ces trois années. Nos échanges m'ont permis de structurer mon travail, et d'avancer efficacement dans le projet. Un immense merci à Andreu Cabot, d'abord pour avoir accepté d'assister à ma soutenance, présentée en français, pour sa gentillesse et sa disponibilité. Andreu, gracias para todo, merci pour ton accueil à Barcelone, et pour toute l'aide que tu m'as apportée. Merci à Rose-Marie Sauvage, qui m'a suivi et encouragé pendant ces trois années. J'ai beaucoup apprécié nos échanges, qui m'ont aidé à persévérer, notamment lors de la rédaction du manuscrit. Merci également à la DGA, qui a cru en ce projet et lui a permis de voir le jour, grâce à son soutien financier.

Je souhaite adresser un mot particulier à Pascale, ma directrice de thèse, qui s'est investie dans ce rôle pleinement, et sans qui je n'aurais pu accomplir ce travail. Merci Pascale, d'avoir cru en moi, de m'avoir suivi, poussé, encouragé, secoué, piqué au vif, rassuré et approuvé, pendant ma thèse, et depuis son achèvement. Je te souhaite le meilleur pour le futur. Mes sincères encouragements également aux étudiants qui auront la chance de t'avoir pour encadrante !

Je pense également à Peter, mon directeur de thèse, qui m'a permis de rentrer au laboratoire en tant que stagiaire. Ainsi depuis quatre ans, il m'a toujours soutenu et accordé sa confiance, et mon travail avec lui a été facilité par sa disponibilité et sa bonne humeur au quotidien. Peter, merci pour tous ces bons moments, au laboratoire, en conférence ou au foot ! J'espère pouvoir trinquer avec toi à d'autres occasions.

Je remercie Stéphanie pour son aide précieuse, pour sa patience et sa persévérance. Pendant ces trois années, elle n'a jamais renoncé à me transmettre certaines notions utiles en diffraction des rayons X, avec beaucoup de pédagogie et malgré ma tendance à foncer tête baissée vers les conclusions. Sa contribution a été essentielle à l'élaboration d'une partie importante du manuscrit. Stéphanie, merci pour tout, je garde à l'esprit ton conseil avisé, celui de "prendre du recul" !

Mes remerciements vont aussi à Nicolas Mollard et Éric Robin, d'une grande aide en microscopie et en EDX, deux techniques essentielles que j'ai pu utiliser au quotidien. Merci pour votre disponibilité, votre rapidité d'intervention sur les machines lors de leurs (rares) pannes, et l'aide apportée lors du traitement des données.

Fabio, je te remercie chaleureusement pour toute ton aide, notamment en microscopie. Ce fut un plaisir de travailler avec toi, et je te souhaite le meilleur pour la suite, à commencer par une belle soutenance, à laquelle j'espère pouvoir assister !

Je tiens également à remercier chaleureusement Frédéric, qui a suivi avec bienveillance et intérêt mon parcours. Ses nombreuses anecdotes sur des sujets variés, pouvant aller des châteaux du Dauphiné aux villes d'Auvergne, sont des moments à vivre ! Je remercie aussi sincèrement le personnel du SyMMES, et particulièrement Charly et Joëlle, dont la gentillesse, la disponibilité et l'efficacité m'ont été d'une grande aide, notamment pour les tâches administratives. Merci également à Jérôme Planès, pour son soutien et ses conseils au cours de ces trois années.

Je remercie également les membres du STEP, et plus largement du CEA. David Djurado, Jean-Pierre, pour votre grande humanité et votre disponibilité. J'ai énormément apprécié et appris à votre contact, et je garderai un excellent souvenir de nos discussions, scientifiques ou non. Dmitry, Jérôme (malgré une certaine mauvaise foi concernant la qualité des repas), merci pour votre aide précieuse et votre présence amicale au cours de ces trois années. Travailler avec vous fut un vrai plaisir. Christian, Yann, merci pour votre gentillesse, votre disponibilité et votre aide sur de nombreux aspects de mon travail. Discuter avec vous fut très enrichissant, et souvent une pause appréciable. Renaud, Benjamin, nos discussions et notre "réseau parallèle" de distribution de Game of Thrones vont me manquer. Merci également à Nicolas Luchier, avec qui j'ai eu la chance d'échanger et d'engager une collaboration, qui n'aura malheureusement pas pu aboutir pendant ma thèse. J'espère que le projet sera fructueux dans les prochaines années !

Je remercie mes amis et collègues thésards, pour leur soutien indéfectible pendant cette période. On a partagé quelques galères, beaucoup de bons moments, et la convivialité et l'entente au sein de l'équipe ont été très importants pour moi.

Dans un premier temps, Lucia, avec qui j'ai partagé mon bureau pendant presque quatre années. Plus qu'une collègue, tu es une vraie amie et une personne merveilleuse, toujours positive et enjouée. J'ai eu beaucoup de chance de t'avoir comme soutien, et j'ai passé ces années de thèse avec beaucoup de plaisir à tes côtés ! Je te souhaite le meilleur pour ta vie future, avec beaucoup de changements importants à venir.

Dorian, Clément, merci pour votre amitié, je ne doute pas que l'on aura l'occasion de repartir ensemble à l'aventure, peut-être dans des contrées plus sauvages et exotiques que le terroir bordelais ! Florent, mon "partenaire de crime", j'espère avoir d'autres occasions de faire croire n'importe quoi aux esprits crédules, avec ton aide. Maria, l'une de nos "cibles" favorites, merci pour ta gentillesse, ton humour et ta bonne humeur communicative (et... "Désolé !").

Merci également à Mathilde et Cyril (bon courage à vous deux pour la fin !), et à Maxime, avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments. Merci à Fanny, Flaporte, pour tout le temps passé en ta compagnie, au laboratoire, au café, à la course, en dehors. Je te souhaite le meilleur pour le futur !

Remerciements

Léa, ma première stagiaire, merci pour ton investissement et ta bonne humeur, ce fut une expérience très enrichissante de participer à ton encadrement. Rick et Yannick, bonne chance pour la suite de votre parcours !

Merci aux postdocs, partis pour certains vers de nouveaux horizons, Maria Mendez, Jin, Mohamad, Matthew, Damien, Olga et David Aradilla. Je pense également à la nouvelle garde, presque exclusivement féminine et toujours aussi internationale ! Lin, ce fut un vrai plaisir de partager le bureau avec toi ces derniers mois, et je te remercie pour ton immense gentillesse. J'espère que tu seras heureuse de ton séjour en France, je te souhaite le meilleur, à toi et à ta famille ! Martina, Tugce et David Wegner, merci pour votre aide et votre soutien, notamment ces derniers mois !

Je souhaite remercier spécialement Christophe et Jennifer pour leur grande aide. Ils ne comptent pas leur temps et leur énergie pour accompagner et conseiller leurs collègues et amis, et j'ai pu largement profiter de leur expérience et de leurs conseils avisés. Jen, Christophe, merci pour votre accueil chaleureux et votre amitié, je vous adresse mes meilleurs vœux pour votre nouvelle vie, pleine de changements et de nouveautés !

Merci également aux "grands anciens", rencontrés avant ma thèse, mais qui ont su me faire aimer l'ambiance du laboratoire, et ont contribué à m'y faire rester trois années de plus. Aurélie, Axel, mes premiers "parrains" de thèse, merci pour m'avoir accueilli et intégré à l'équipe (malgré un oubli fâcheux au bar pour notre première soirée !). Je vous souhaite, ainsi qu'à Angélique et Clément, le meilleur pour votre vie future, avec quelques changements récents, et d'autres à venir. Je pense aussi à Cécile, Aurélien, Franz et Tim, que j'ai également rencontrés pendant mon stage et qui ont participé à cette vie de groupe, si importante pour déconnecter parfois du travail. Merci à vous !

Je souhaite également remercier toute l'équipe de l'IREC Barcelone, qui m'a accueilli deux fois au cours de ma thèse, et sans qui je n'aurais pas pu produire les résultats présentés ici. Merci, encore une fois, à Andreu pour son accueil. Merci également à Doris, Liu et Oleksandr, qui ont consacré beaucoup de leur temps à m'aider et m'ont très vite intégré à leur équipe. Je suis heureux d'avoir pu travailler avec vous, et je vous associe à de nombreux résultats présentés.

Un mot également à mes amis et collègues, rencontrés pendant mes années d'études. Rémi et Gaëtan, que j'ai eu le plaisir de retrouver à Grenoble après Montpellier et avec qui j'ai partagé tant d'histoires. Se retrouver au CEA était une belle surprise, et j'espère avoir de nouvelles occasions de radoter avec vous, et de créer de nouveaux souvenirs ! J'associe à ces remerciements Laurie, également rencontrée à Montpellier, qui a toujours trouvé le temps de prendre des nouvelles. J'espère te retrouver bientôt ! Beaura, mon premier ami à Grenoble, qui m'a fait découvrir la ville et ses quartiers, notamment au cours de ses (nombreux) déménagements. Ces années d'études en ta compagnie furent un vrai plaisir. A bientôt je l'espère, à Grenoble, Paris ou ailleurs ! Pauline, avec qui j'ai partagé bien des moments, en master et pendant la thèse, à se soutenir mutuellement, pendant des pauses nécessaires et je

pense bien méritées. Je te dis dès à présent à bientôt à Toulouse ! Merci à Mustapha, mon camarade de master retrouvé à l'INAC, avec qui j'ai pu partager des moments de désolation et d'attement sur quelques concepts obscurs de thermoélectricité. Merci également de toujours croire que je suis un redoutable joueur de ping-pong, ou au moins de flatter mon orgueil !

Une pensée pour mes amis auvergnats, Marianne, Florian, Paola et Laëticia, tous grenoblois d'adoption. J'ai passé avec eux une bonne partie de ma vie hors labo, à assister à des matchs, souvent frustrants, de l'ASM, ou autour de jeux parfois tout aussi frustrants (j'ai finalement réussi à gagner une partie de Pandémie !...). Faites du covoiturage, ça rapproche les gens ! Merci Sébastien pour avoir initié ce rapprochement !

Je n'oublie pas mes amis de DUT, Thibaud, François, Adeline, Marie et Mélanie, et du lycée, Germain (courage, à toi le tour !), Romain, Jean, Maxime, Claire (surtout quand j'ai besoin de râler !), Clémentine, Marine, Margaux et Jérémy (merci pour le kilt !), Léo, Julien, Louis, Clément (pour la dernière correction apportée au manuscrit !). Vous avez tous contribué à améliorer mon quotidien, et les moments passés en votre compagnie m'ont permis de décompresser, penser à autre chose, raconter ma vie, râler, radoter... Merci pour tout !

Un grand merci également à Thibaud et Lucie, pour tous les moments passés ensemble, je pense par exemple aux prises de la Bastille et aux soirées musique irlandaise. Ces quelques rituels ont rythmé ma dernière année de thèse et m'ont aidé à poursuivre mon travail, pendant une période difficile. Merci pour votre aide et votre amitié ! J'espère beaucoup d'autres occasions de célébrer vos réussites, et je vous souhaite le meilleur !

Rania, merci pour ta présence à mes côtés pendant ces trois années. Ton rôle dans cette thèse n'est pas visible, il est pourtant très important. Ta rencontre a été capitale, et j'ai passé des moments merveilleux avec toi. Merci de m'avoir soutenu, supporté, aidé à résoudre mes problèmes et finalement à grandir. Merci de m'avoir rendu plus heureux !

Je souhaite également remercier ma famille, pour le soutien immense qu'elle m'a apporté, et pour l'intérêt témoigné pendant ces trois années. Merci à Mamy, Agnès, Papy, Monique, Mémé, Roselyne, Alain et Jacqueline, Marie-Agnès, Chantal et Jean-Michel. Merci d'avoir été là pour partager cette journée importante pour moi.

Merci à Dominique, pour la relecture rapide mais efficace du manuscrit, qui m'a évité de nombreuses prises de tête orthographiques. Vincent, merci pour ta présence et ton aide dans la dernière ligne droite ! Nos échanges m'ont donné beaucoup de sérénité pour aborder cette dernière étape.

Merci enfin à mes parents et mes frères, pour leur aide au quotidien. Vous avez toujours été mes premiers soutiens, les plus importants. Je suis fier d'avoir accompli ce travail grâce à vous, et il vous est dédié.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	A
OBJECTIFS DE LA THESE ET PLAN DU MANUSCRIT	- 1 -
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION GENERALE	- 3 -
1.1 - Concepts liés à la conversion thermoélectrique.....	- 5 -
1.1.1 - Découverte de la thermoélectricité.....	- 5 -
1.1.2 - Générateur thermoélectrique en génération de courant : Effet Seebeck	- 7 -
1.1.3 - Efficacité d'un générateur thermoélectrique.....	- 8 -
1.1.4 - Facteur de mérite	- 9 -
1.1.5 - Géométries possibles de dispositifs	- 10 -
1.2 - Grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique.....	- 13 -
1.2.1 - Concentration des porteurs, masses effectives et mobilité	- 13 -
1.2.2 - Conductivité thermique	- 17 -
1.2.3 - Matériaux thermoélectriques de référence.....	- 18 -
1.3 - Apport des nanomatériaux.....	- 27 -
1.3.1 - Diminution de la conductivité thermique.....	- 27 -
1.3.2 - Nouveaux matériaux d'intérêt.....	- 31 -
1.4 - Etude d'une famille de matériaux : La chalcopyrite.....	- 32 -
1.4.1 - Avantages pour la thermoélectricité	- 32 -
1.4.2 - Dopage de la chalcopyrite	- 33 -
1.4.3 - Chalcopyrite en thermoélectricité	- 35 -
1.4.4 - Nanocristaux de CuFeS ₂	- 41 -
CHAPITRE 2 - SYNTHES ET CARACTERISATIONS STRUCTURALES DE NANOCRISTAUX DE CHALCOPYRITE	- 47 -
2.1 - Synthèse des nanocristaux de CuFeS₂.....	- 49 -
2.1.1 - Modes opératoires	- 51 -
2.1.2 - Discussion des résultats	- 54 -
2.1.3 - Synthèse des nanocristaux : Conclusion.....	- 56 -
2.2 - Analyses structurales des nanocristaux	- 57 -
2.2.1 - Estimation de la taille des nanocristaux par microscopie électronique	- 57 -
2.2.2 - Analyse des nanocristaux par ATG et calcul de la proportion de soufre	- 58 -
2.2.3 - Composition des nanocristaux.....	- 60 -
2.2.4 - Analyse EDX	- 61 -
2.2.5 - Analyse XPS.....	- 66 -
2.2.6 - Analyses de composition : Conclusion	- 71 -
2.3 - Étude des nanocristaux par diffraction des rayons X.....	- 72 -
2.3.1 - Introduction : Diffraction des rayons X sur poudres	- 72 -

2.3.2 -	Présentation des phases cristallines : chalcopyrite et wurtzite.....	- 75 -
2.3.3 -	Analyse des nanocristaux de CuFeS ₂ en diffraction des rayons X.....	- 77 -
2.3.4 -	Domaine de stabilité de la phase wurtzite	- 83 -
2.3.5 -	Découverte d'une phase CuFeS ₂ wurtzite : Conclusion.....	- 97 -
2.4 -	Conclusion.....	- 98 -
CHAPITRE 3 - MATERIAUX THERMOELECTRIQUES A BASE DE		
NANOCRISTAUX TERNAIRES		
		- 99 -
3.1 -	Modes opératoires.....	- 100 -
3.1.1 -	Recuit des poudres de nanocristaux	- 100 -
3.1.2 -	Préparation des pastilles.....	- 101 -
3.1.3 -	Mesures des caractéristiques thermoélectriques des échantillons.....	- 102 -
3.2 -	Matériau nanostructuré pur	- 104 -
3.2.1 -	Stœchiométrie des nanocristaux	- 104 -
3.2.2 -	Facteurs non maîtrisés d'influence sur les mesures.....	- 106 -
3.2.3 -	Influence de la stœchiométrie sur les propriétés thermoélectriques	- 110 -
3.2.4 -	Conclusion.....	- 117 -
3.3 -	Modifications de la surface des nanocristaux : Echange de ligands	- 119 -
3.3.1 -	Partie expérimentale : Mélange avec les nanocristaux	- 119 -
3.3.2 -	Influence de l'échange de ligands avec K ₂ Se sur les propriétés thermoélectriques des nanocristaux.....	- 123 -
3.3.3 -	Comparaison avec la chalcopyrite mixte CuFe(S, Se) ₂	- 128 -
3.3.4 -	Conclusion.....	- 131 -
3.4 -	Matériaux nanocomposites	- 133 -
3.4.1 -	Nanoparticules de Cuivre.....	- 133 -
3.4.2 -	Nanoparticules d'Argent.....	- 137 -
3.4.3 -	Nanoparticules d'Étain	- 142 -
3.4.4 -	Inclusion de nanoparticules métalliques : Conclusion	- 149 -
3.5 -	Conclusion : Optimisation du facteur de mérite.....	- 150 -
BILAN ET PERSPECTIVES		- 153 -
REFERENCES.....		I
LISTE DES FIGURES		XI
LISTE DES TABLEAUX.....		XVIII
LISTE DES EQUATIONS		XX

OBJECTIFS DE LA THESE ET PLAN DU MANUSCRIT

Cette thèse, réalisée entre 2013 et 2016, a été financée par la Direction Générale de l'Armement et par le CEA Grenoble, laboratoire INAC / SyMMES (UMR CEA - CNRS - UGA), au sein duquel ont été réalisés les travaux.

Le but de ce projet est de développer en parallèle deux technologies de production d'énergie propre, et de les associer dans un dispositif hybride. En associant une cellule solaire transparente et un module thermoélectrique, qui absorberait les radiations solaires et les pertes de chaleur émises par la cellule solaire, on maximiserait l'efficacité d'un dispositif tandem innovant. Ce dispositif, de petite taille et idéalement flexible, afin d'être facilement transportable, doit fonctionner à température ambiante afin d'être utilisable de manière quotidienne, pour recharger de petits appareils et de l'électronique embarquée. La réalisation d'un tel dispositif photovoltaïque/thermoélectrique est le but final de ce travail de thèse.

La recherche dans le domaine photovoltaïque (organique, nanocristaux, hybride) est très développée au laboratoire SyMMES, et a donné lieu à de nombreuses publications au cours des dernières années. Le savoir-faire du laboratoire dans ce domaine permet notamment d'obtenir des cellules sensibilisées par colorants dépassant les 10% de rendement avec une très bonne stabilité, et plusieurs projets sont en cours sur le domaine photovoltaïque au laboratoire.

Le développement de la partie thermoélectrique du dispositif est donc le cœur du travail effectué pendant ces trois années. La partie bibliographique développée dans le premier chapitre met en évidence les grandeurs importantes d'un matériau thermoélectrique, et présente les grandes familles de semi-conducteurs étudiés récemment pour des applications en générateur d'énergie. Après étude des différentes possibilités, et en gardant à l'esprit une stratégie de développement de matériaux à bas coûts, constitués d'éléments abondants et non toxiques, le choix s'est porté sur la famille des chalcopyrites, et plus particulièrement sur CuFeS_2 . Ce matériau apparaît comme un excellent candidat pour des applications thermoélectriques proches de la température ambiante, et serait ainsi un matériau idéal à l'incorporation dans un dispositif nomade photovoltaïque/thermoélectrique.

Mon travail de thèse s'est déroulé selon deux axes principaux, qui constituent les deux chapitres de résultats suivant cette introduction générale au contexte et aux objectifs du projet.

La première partie est de développer les synthèses de nanocristaux de CuFeS_2 par voie chimique, retenue pour le bon contrôle des matériaux obtenu par cette méthode. Le contrôle de la taille des nanocristaux, idéalement compris entre 30 et 50 nm, et de leur stoechiométrie sont les objectifs principaux du travail de synthèse mené. Le contrôle de la taille apporte au matériau une conductivité thermique réduite, et la stoechiométrie donne accès au dopage de ces semi-conducteurs. Les propriétés structurales de nos nanocristaux obtenus par synthèse colloïdale ont été déterminées par un grand nombre de méthodes de caractérisations complémentaires, donnant accès à des informations sur la taille, la forme, la composition et la

nature chimique des nanocristaux. Cette étude structurale de nanocristaux obtenus par synthèse chimique constitue le chapitre 2 de ce manuscrit.

La seconde partie de mon travail est l'évaluation des propriétés thermoélectriques des matériaux obtenus et caractérisés dans la première partie. Cette étude comprend une phase de mise en forme des poudres à l'état solide sous forme de pastilles compactes, et trois caractérisations principales que sont la mesure du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et de la conductivité thermique pour chaque matériau analysé. Les propriétés thermoélectriques des matériaux seront corrélées à leurs propriétés structurales, dans le but d'optimiser les matériaux pour maximiser leur efficacité. Trois stratégies d'amélioration des propriétés thermoélectriques seront développées au cours de l'étude, à travers le dopage des nanocristaux, l'accès à leur surface et l'inclusion de nanoparticules métalliques pour créer des nanocomposites. Ces études, et la corrélation des résultats aux caractérisations menées dans le second chapitre, constituent le chapitre 3 de ce manuscrit.

Enfin, le manuscrit se termine par les conclusions du travail mené sur le développement de la chalcopyrite CuFeS_2 pour la thermoélectricité. Des voies d'amélioration seront proposées pour développer ses caractéristiques thermoélectriques et optimiser son efficacité, en vue d'une intégration future dans un dispositif photovoltaïque/thermoélectrique.

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION GENERALE

La production d'énergies renouvelables et alternatives aux énergies fossiles est l'un des grands défis technologiques auxquels le monde fait face aujourd'hui. La trop forte dépendance aux énergies fossiles couplée à l'accroissement de la consommation mondiale d'énergie entraîne des effets néfastes sur l'environnement [1]–[3]. Face à cette situation, il est nécessaire de développer des technologies de production d'énergie propre, efficace, à bas coût, en alternative aux hydrocarbures. L'énergie solaire, éolienne, la géothermie et la production d'énergie par thermoélectricité peuvent être citées comme des technologies à développer [4]–[7].

La plupart des mécanismes de conversion d'énergie génèrent des pertes thermiques de l'ordre de 60 % de la quantité totale d'énergie produite [8], [9]. La thermoélectricité est donc un moyen de valoriser les pertes thermiques en un apport énergétique supplémentaire. Les modules thermoélectriques peuvent être utilisés dans de nombreuses applications telles que la récupération de chaleur, la réfrigération et la production d'air conditionné, ou l'alimentation de systèmes autonomes et nomades [2], [10], [11].

Les avantages de la thermoélectricité sur d'autres procédés de génération d'énergie verte sont nombreux. C'est une technologie silencieuse, qui demande très peu ou pas d'entretien, car les modules thermoélectriques ne possèdent pas de parties amovibles. Elle est efficace dans des conditions extrêmes de température, et très fiable [9].

Cependant, leur manque d'efficacité limite le nombre d'applications commerciales et l'essor de générateurs thermoélectriques grand public. Une nette amélioration des performances des dispositifs, dont les efficacités sont aujourd'hui limitées autour de 5 %, est nécessaire pour que la thermoélectricité puisse rentrer en compétition avec les autres technologies déjà présentes sur le marché, tant pour la génération d'énergie que pour la réfrigération.

Toutefois, les modules thermoélectriques actuels trouvent leurs applications dans des domaines 'niche', dans lesquels leurs avantages sur d'autres technologies peuvent être exploités. Dans le domaine de l'exploration spatiale, des générateurs thermoélectriques sont utilisés en génération de courant. Lors des missions Apollo et Pioneer, la NASA met à profit le fait que l'environnement du module soit à une température proche du zéro absolu. Cela constitue la face froide idéale d'un module thermoélectrique, dont la face opposée est chauffée par une source radioactive, de manière à générer un courant capable de faire fonctionner l'électronique embarquée [12]. D'autres domaines sont aujourd'hui explorés, comme la récupération de chaleur dans les radiateurs, le chauffage de sièges pour l'automobile, la réfrigération d'échantillons et de spécimens biologiques, ou la réfrigération de dispositifs produisant de la chaleur, tels que les détecteurs infrarouges. Une réfrigération efficace pourrait également faire gagner de l'efficacité aux ordinateurs, dont la production de chaleur est importante [13], [14].

Les modules thermoélectriques peuvent également trouver leur place dans des applications nomades, en complément d'une autre source d'énergie, par exemple solaire au sein de générateurs tandem. Pour ces applications quotidiennes, et en couplage avec une autre source d'énergie, il est nécessaire de développer des matériaux à bas coût, et efficaces autour de la température ambiante. Si les applications industrielles de récupération d'énergies vont privilégier les matériaux efficaces à haute température, les applications nomades et accessibles à un large public nécessitent une efficacité optimale autour de la température ambiante, qui sera la température d'utilisation principale du générateur [15].

1.1 - CONCEPTS LIÉS À LA CONVERSION THERMOÉLECTRIQUE

1.1.1 - Découverte de la thermoélectricité

L'effet thermoélectrique a été initialement mis en évidence par Thomas Johann Seebeck en 1821 [16]. L'expérience initiale révéla l'existence d'un courant électrique à la jonction de deux métaux dont l'autre extrémité était maintenue à une température différente. Le gradient de température créé entre les deux extrémités du circuit formé par les deux métaux était ainsi à l'origine du courant électrique mesuré à l'extrémité froide de celui-ci.

Effet Seebeck

La différence de potentiel ΔV issue de cette différence de température ΔT entre deux extrémités du circuit peut être exprimée comme :

$$\Delta V = -(S_A - S_B) \cdot \Delta T \quad (1.1)$$

Avec S_A et S_B les coefficients Seebeck respectifs des deux métaux A et B constituant le circuit. Ainsi, on peut déterminer le coefficient Seebeck d'un matériau en connaissant celui de l'autre, ou en prenant pour second matériau un supraconducteur (de coefficient Seebeck nul).

Effet Peltier

À la suite de ces premières découvertes par Seebeck, Peltier mit en évidence l'effet qui porterait plus tard son nom [16]. En 1834, il reprend l'expérience de Seebeck en connectant deux métaux en un circuit dans lequel il fait circuler du courant. La jonction opposée du circuit ainsi formé est alors chauffée ou refroidie, selon le sens choisi de circulation du courant (Figure 1.1). La puissance de chauffe Q ainsi créée est exprimée comme :

$$Q = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I \quad (1.2)$$

Q est alors le flux de chaleur apporté (chauffage) ou retiré (refroidissement) au système, I est le courant qui circule à travers le circuit, et Π_A et Π_B sont les coefficients Peltier des deux métaux constituant ce même circuit.

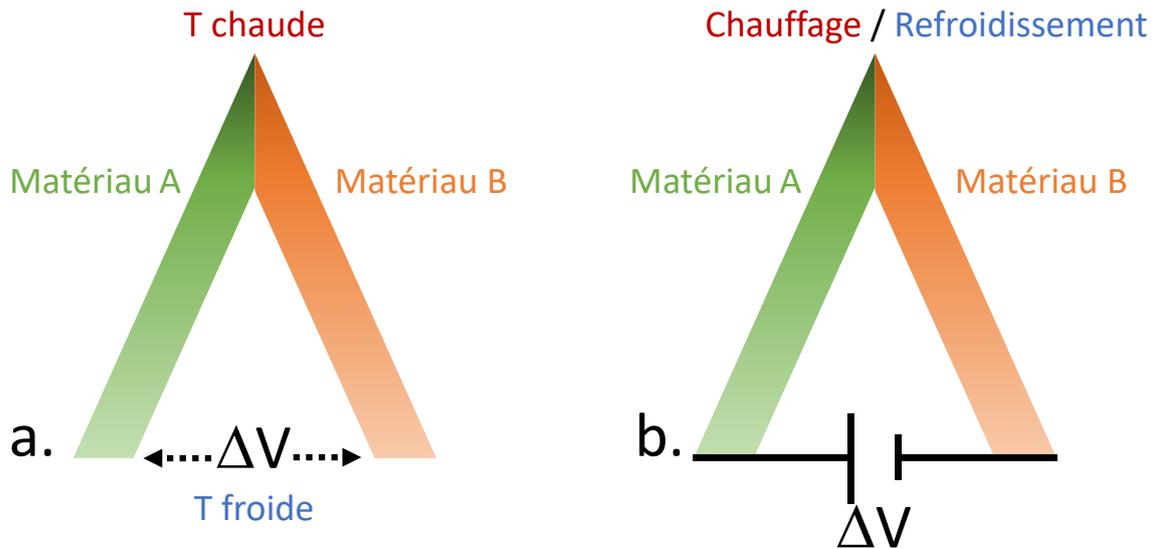


Figure 1.1 : a. Mise en évidence de l'effet Seebeck par génération d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux subissant un gradient de température. b. Mise en évidence de l'effet Peltier par génération d'un flux de chaleur à la jonction de deux matériaux subissant une différence de potentiel.

Effet Thomson

En 1851, William Thomson établit les équations permettant de relier les deux phénomènes en démontrant que si l'on fait circuler un courant à travers un matériau homogène, soumis à un gradient de température parallèle au courant, il est possible de faire circuler un flux de chaleur à travers le matériau [17]. Le coefficient de Thomson K peut ainsi être exprimé dans l'équation suivante :

$$Q = -KJ.\Delta T \quad (1.3)$$

Avec Q le flux de chaleur et J la densité de courant circulant à travers le matériau, et ΔT le gradient de température entre les deux faces. Les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson sont alors reliés à la température par une même équation :

$$K = \frac{d\Pi}{dT} - S \quad (1.4)$$

$$\Pi = T.S \quad (1.5)$$

Ces équations établissent la relation entre chaleur et charge électrique, et permettent de prédire le comportement thermoélectrique d'un matériau utilisé dans de nombreux dispositifs courants. Ainsi, l'effet Seebeck permet de mesurer une température, dans les thermocouples actuels, ou générer du courant dans les générateurs thermoélectriques actuels. L'effet Peltier peut être utilisé pour refroidir ou chauffer des surfaces dans les thermostats Peltier.

1.1.2 - Générateur thermoélectrique en génération de courant : Effet Seebeck

L'effet Seebeck utilisé dans un générateur thermoélectrique (TEG) permet de produire un courant à partir d'une différence de température entre deux faces d'un dispositif, reliées entre elles par des 'pieds' constitués de deux matériaux thermoélectriques dopés n (conduction d'électrons) et p (conduction de trous), montés en dérivation. La génération d'électricité étant le but du projet présenté, les explications suivantes se concentreront sur les modules thermoélectriques 'Seebeck', en génération de courant.

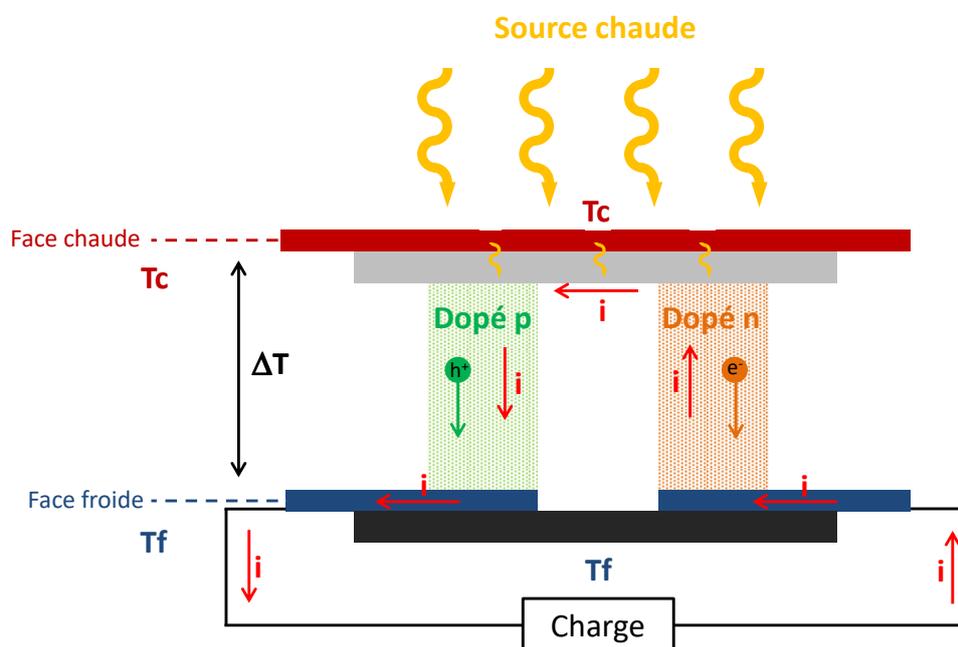


Figure 1.2 : Schéma de fonctionnement d'un dispositif thermoélectrique en génération de courant.

Comme illustré sur la Figure 1.2, un module thermoélectrique en production d'électricité, ou module Seebeck, fonctionne grâce à deux pieds thermoélectriques dopés n et p. À leur extrémité proche de la source extérieure de chaleur (radiations, pertes thermiques, ...) les porteurs majoritaires (électrons ou trous) sont excités thermiquement, leur vitesse de diffusion est plus élevée que celles des porteurs de l'extrémité froide. Ils diffusent donc naturellement plus vite loin de l'extrémité chaude, vers la source froide. Il s'en suit un courant moyen de porteurs allant de la source chaude vers la source froide. Dans le matériau p, les porteurs étant des trous de charge positive, le courant électrique ainsi produit s'établit dans la même direction que le flux de chaleur, alors que dans le matériau n, le courant électrique court dans le sens inverse du flux de chaleur. Pour obtenir un courant global dans le circuit thermoélectrique, il suffit de brancher un matériau n et un matériau p électriquement en série,

et thermiquement en parallèle. Ainsi, les porteurs de charges arrivés à la face froide sont transportés par les conducteurs électriques jusqu'à la charge.

1.1.3 - Efficacité d'un générateur thermoélectrique

L'efficacité d'un générateur thermoélectrique est le rendement de conversion d'énergie dans le générateur, c'est-à-dire le rapport entre la puissance captée par la charge et la puissance reçue par la face chaude [19].

La puissance fournie à la charge est exprimée par l'équation :

$$P_{\text{charge}} = I^2 R_C \quad (1.6)$$

Ici, R_C correspond à la résistance de la charge, et I l'intensité qui traverse le circuit. La puissance entrant dans le circuit, captée par la face chaude, est exprimable comme la somme de trois composantes. La quantité de chaleur provenant de la source extérieure, convertie en tension par l'effet Seebeck :

$$\Delta V = -(S_p - S_n) \cdot \Delta T \quad (1.7)$$

Avec S_p et S_n les coefficients Seebeck respectifs des matériaux constituant les pieds n et p du générateur, T_C la température de la face chaude, et I l'intensité traversant le circuit :

$$P_{\text{Seebeck}} = (S_p - S_n) T_C I \quad (1.8)$$

La quantité de chaleur transmise par conduction thermique à la source froide, et donc comptée négativement, avec K_n et K_p les conductances thermiques respectives des matériaux constituant les pieds n et p du générateur et ΔT la différence de température entre les deux faces :

$$P_{\text{Conduction}} = -(K_n + K_p) \Delta T \quad (1.9)$$

La quantité de chaleur perdue par effet Joule, également comptée négativement, avec R_n et R_p les résistances électriques respectives des matériaux constituant les pieds n et p du générateur :

$$P_{\text{Joule}} = -\frac{1}{2} I^2 (R_p + R_n) \quad (1.10)$$

En combinant tous les termes, on obtient l'équation suivante :

$$\eta = \frac{I^2 R_C}{(S_p - S_n) T_C I - (K_n + K_p) \Delta T - \frac{1}{2} I^2 (R_p + R_n)} \quad (1.11)$$

Et en simplifiant son expression, on obtient :

$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_f/T_c} = \eta_{\text{Carnot}} \times \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_f/T_c} \quad (1.12)$$

On retrouve dans cette expression le rendement Carnot, qui est dépendant de la différence de chaleur entre les deux faces du dispositif, et qui est donc à maximiser. On retrouve également l'expression de ZT , qui est également à maximiser pour obtenir un haut rendement.

Avec m le rapport entre la résistance de la charge et la résistance du thermocouple :

$$m = \frac{R_L}{R} \quad (1.13)$$

Le terme à maximiser, en plus de la différence de température $T_H - T_C$, pour obtenir un haut rendement thermoélectrique, est donc le facteur de mérite ZT .

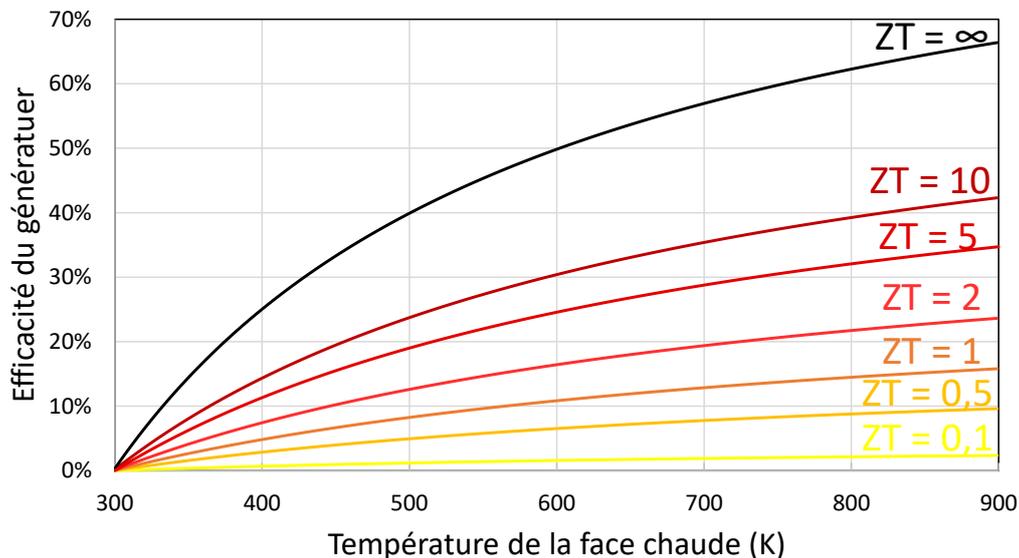


Figure 1.3 : Efficacité d'un générateur thermoélectrique en fonction de ZT et de la température de la face chaude. Température de la face froide : 300 K.

Les meilleurs matériaux thermoélectriques reportés jusqu'à aujourd'hui ayant des ZT maximum de 2, l'efficacité d'un générateur, sans prendre en considération les contraintes géométriques, et les pertes par radiation, est dans ce cas de moins de 25%. Pour un ZT infini, on se rapproche de la limite de Carnot, à hauteur de 70% (Figure 1.3).

1.1.4 - Facteur de mérite

Cette grandeur fait intervenir, en plus du coefficient de Seebeck, la conductivité électrique σ , que l'on doit maximiser, et la conductivité thermique λ , que l'on doit chercher à diminuer.

La valeur du facteur de mérite permet d'évaluer le potentiel d'un matériau en thermoélectricité, si l'on prend en compte uniquement son efficacité théorique.

$$Z = S^2 \frac{\sigma}{\lambda} \quad (1.14)$$

On utilise en général le facteur de mérite sans dimension, ZT.

$$ZT = S^2 \frac{\sigma}{\lambda} T \quad (1.15)$$

Afin de maximiser ZT, il va donc être primordial de sélectionner des matériaux ayant une grande conductivité électrique et une très faible conductivité thermique. Ces deux valeurs varient en général dans le même sens, car dans les matériaux conducteurs, les porteurs de charge (électrons ou trous) assurent la plus grande partie de la conduction de la chaleur. Il est donc compliqué de trouver des matériaux qui seront à la fois de bons conducteurs électriques et de mauvais conducteurs thermiques.

D'autres paramètres peuvent être modifiés, comme la géométrie du dispositif, afin de maximiser la conductivité électrique et réduire la conductivité thermique. La mise en place d'une structure nanométrique dans les matériaux utilisés est également un moyen de diminution de la conductivité thermique, de par la diffusion des phonons aux joints de grains du matériau.

1.1.5 - Géométries possibles de dispositifs

En plus des générateurs thermoélectriques simples, des dispositifs tandem, combinant une cellule photovoltaïque et un module thermoélectrique ont déjà été réalisés. L'intérêt de telles architectures est de capter et convertir une plus large gamme de longueurs d'ondes que ne le ferait une cellule photovoltaïque seule. En effet, la partie photovoltaïque du dispositif est à même de capter les longueurs d'onde dans l'UV et le domaine visible, entre 200 et 800 nm, tandis que la partie thermoélectrique peut convertir la chaleur provenant des radiations infrarouges, au-delà de 800-1000 nm, en électricité. La chaleur dégagée par différents mécanismes (absorption de la lumière par le verre, la cathode, et conversion en chaleur) par le dispositif solaire pourra également être captée et convertie en courant par la partie thermoélectrique.

Guo et ses collaborateurs donnent un exemple de cellule tandem avec une cellule de Grätzel (ou cellule solaire sensibilisée par colorants) pour capter les photons, et un module thermoélectrique existant (commercialisé par la société Xiandai). Deux géométries sont testées, avec les deux parties du dispositif indépendantes l'une de l'autre, ou branchées en série.

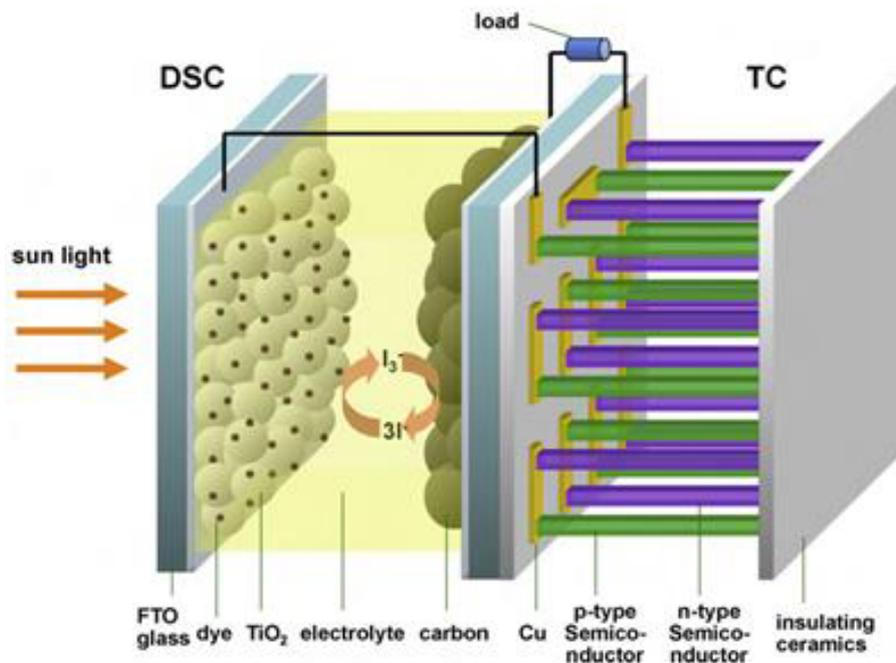


Figure 1.4 : Dispositif tandem branché en série. La cellule solaire à colorant (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC), transparente, en face avant, génère le courant à la charge, et la chaleur issue des radiations solaires est transmise au module thermoélectrique en face arrière. Figure issue de la référence [20].

L'efficacité de ce dispositif a pu être augmentée au maximum de 10 % par rapport à la cellule à colorant fonctionnant seule, du fait de la faible différence de température entre les deux faces du dispositif thermoélectrique (17 °C). Ce type de dispositif tandem est intéressant lorsque la cellule photovoltaïque choisie est plus efficace à chaud, d'où le choix d'une cellule DSC : dans le cas de cellules solaires à silicium, l'élévation de température dans la cellule photovoltaïque induit une chute de rendement néfaste. On voit que le rendement de la partie thermoélectrique est limité par la différence de température atteignable entre la source chaude (constituée de la cellule photovoltaïque) et la source froide.

Afin d'augmenter cette température, une solution est proposée par Kraemer [21]. Il s'agit d'encapsuler la face « chaude » du module thermoélectrique grâce à une paroi en verre et de placer cette partie du dispositif sous vide ($5 \cdot 10^{-4}$ Pa).

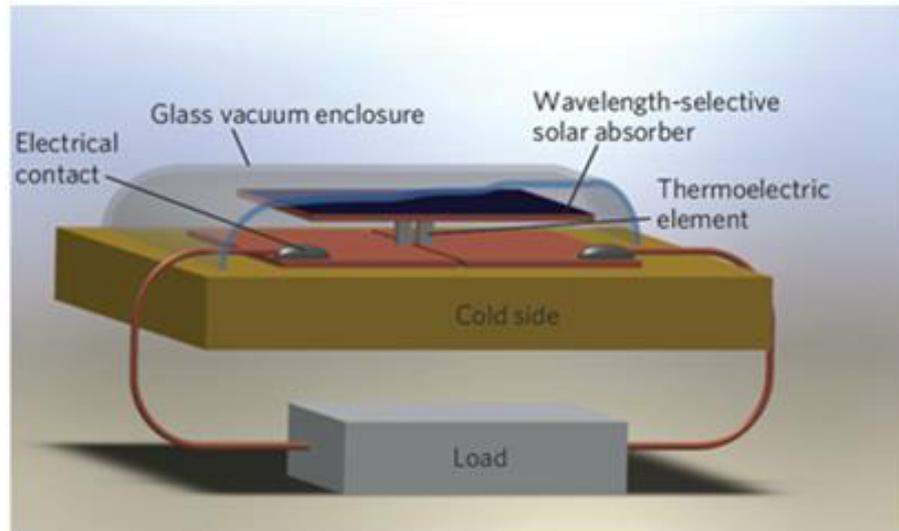


Figure 1.5 : Exemple de cellule thermoélectrique issue de la référence [18]. La différence de température entre les deux faces du dispositif est maximisée par l'isolation du dispositif sous vide, sous une paroi de verre.

Ainsi, on minimise les pertes de chaleur par conduction dans l'air, et on peut atteindre par simple éclairage solaire des valeurs de différences de températures entre les deux faces de l'ordre de 200 °C, sans concentration de la lumière. Les tests réalisés sur différents matériaux thermoélectriques permettent grâce à cette méthode d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 5%.

1.2 - GRANDEURS CARACTERISTIQUES D'UN MATERIAU THERMOELECTRIQUE

1.2.1 - Concentration des porteurs, masses effectives et mobilité

Coefficient Seebeck

Cette grandeur caractérise l'efficacité thermoélectrique d'un matériau, et peut être définie comme la pente du voltage sur la température. Son calcul fait intervenir la masse effective des porteurs et leur concentration (électrons ou trous), la température, et la mobilité des porteurs à travers la conductivité thermique et électrique du matériau considéré.

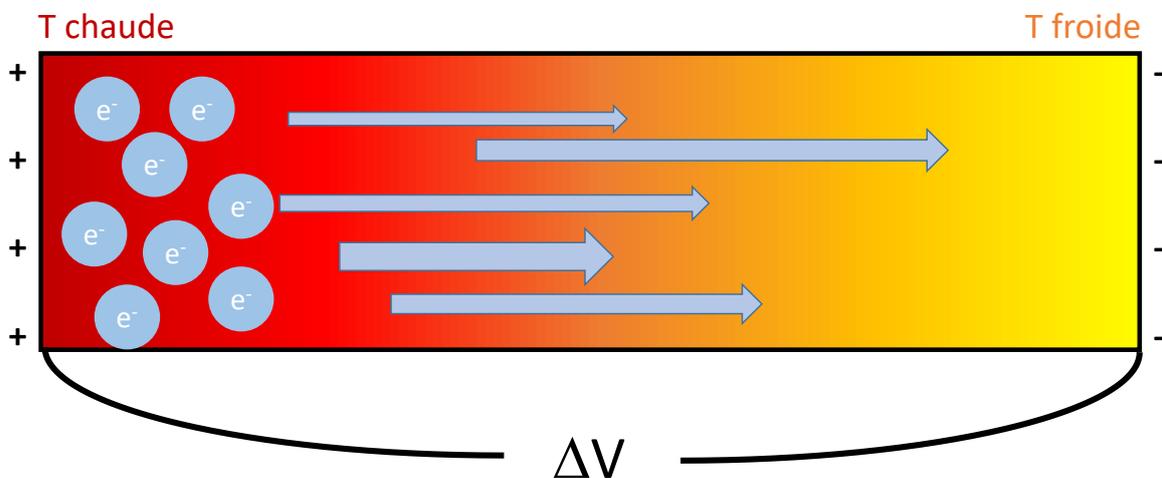


Figure 1.6 : Diffusion des électrons dans un matériau de type n sous l'influence d'un gradient de température. Pour un matériau dopé p, les porteurs impliqués seraient les trous, et les charges seraient inversées, mais le principe reste le même.

A partir de l'équation de Mott, on peut exprimer le coefficient de Seebeck en fonction de l'énergie moyenne des porteurs, et donc de leur masse effective et leur concentration :

$$S = \frac{dV}{dT} = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1.16)$$

On voit dans cette expression l'influence de la concentration des porteurs n et la masse effective des porteurs m^* . On maximisera le coefficient de Seebeck avec une faible concentration de porteurs, ayant une grande masse effective m^* [19].

Conductivité électrique

Cependant, il faut prendre en compte l'influence, inverse, de la concentration des porteurs sur la conductivité électrique du matériau, σ :

$$\sigma = ne\mu \quad (1.17)$$

Où μ est la mobilité des porteurs, qui varie en sens inverse de leur masse effective et n la concentration en porteurs libres dans le matériau. Le calcul de n fait intervenir les équations de Fermi-Dirac et la densité d'états du matériau [23].

Pour un semi-conducteur intrinsèque, la concentration en porteurs augmente avec la température, passe par un régime de saturation et augmente brutalement. Ainsi, la conductivité électrique d'un tel matériau augmente avec la température. Pour un semi-conducteur fortement dopé, aussi appelé dégénéré, le comportement est radicalement différent. Les porteurs de charges sont nombreux dans le matériau car apportés par le dopant, et la conductivité électrique diminue lorsque l'on augmente la température du matériau, du fait des interactions entre porteurs, propices à diminuer leur mobilité (Figure 1.7).

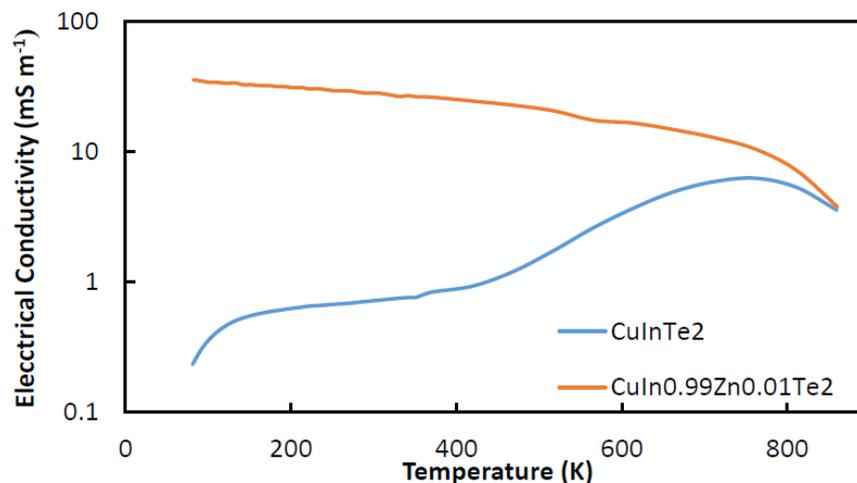


Figure 1.7 : Conductivité électrique d'un semi-conducteur intrinsèque (CuInTe₂) et dégénéré (CuIn_{0.99}Zn_{0.01}Te₂) en fonction de la température. Figure issue de la référence [20].

Dans le cas du semi-conducteur intrinsèque, la conductivité électrique augmente dans un premier temps à faible température, jusqu'à atteindre un plateau en régime de saturation. Après 400 K, une nouvelle augmentation se produit du fait de l'excitation des porteurs à haute température. La conductivité diminue à nouveau à partir de 750 K quand l'interaction phonon-électron devient prépondérante et diminue la mobilité des porteurs. Le semi-conducteur dégénéré suit le même comportement que le semi-conducteur intrinsèque dans cette dernière gamme de température, tandis qu'avant (en dessous de 750 K), il a un comportement similaire à un métal, avec une grande concentration en porteurs, qui provoque une augmentation de leurs interactions (scattering) lorsque la température augmente.

Interdépendance entre σ et S

Il existe donc un équilibre à trouver entre grand coefficient de Seebeck et grande conductivité électrique, en optimisant la concentration de porteurs n , comme l'illustre bien la Figure 1.8.

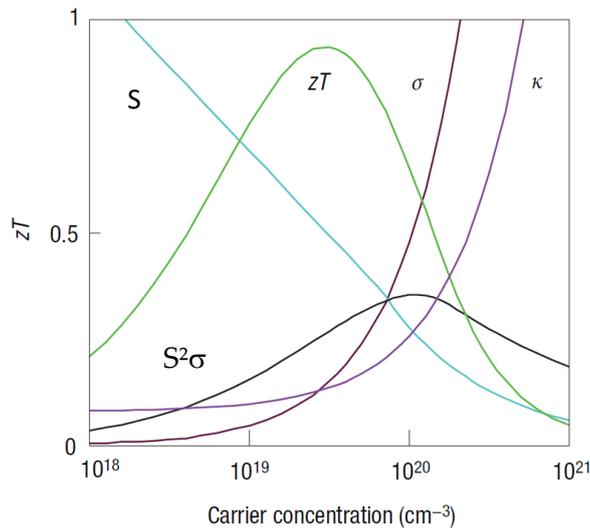


Figure 1.8 : Influence du coefficient Seebeck (ici symbolisé α et pas S), de la conductivité électrique σ et de la conductivité thermique κ sur ZT . Figure issue de la référence [21].

La masse effective rentre également en compte lors du calcul de la conductivité électrique, un porteur lourd ayant moins de mobilité qu'un porteur plus léger, et donc moins de conductivité électrique. A nouveau, il faudra trouver un équilibre entre grand coefficient de Seebeck, qui sera favorisé par de grandes masses effectives, et une bonne conductivité électrique, qui sera favorisée par une grande mobilité des porteurs, et donc plutôt par de faibles masses effectives [21], [22].

On peut trouver de bons matériaux thermoélectriques dans les deux cas de figure, avec de grandes masses effectives mais une faible mobilité de porteurs, ou également avec de faibles masses effectives et donc une bonne mobilité des porteurs.

Les deux facteurs que sont la concentration en porteurs n et leur masse effective m^* doivent donc être étudiés simultanément.

Une illustration de l'importance de trouver un équilibre entre mobilité et concentration des charges est donné par Sales et Williams [23], dans leur étude sur une classe de matériaux alors nouvelle pour la thermoélectricité, les skutterudites $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ et $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$.

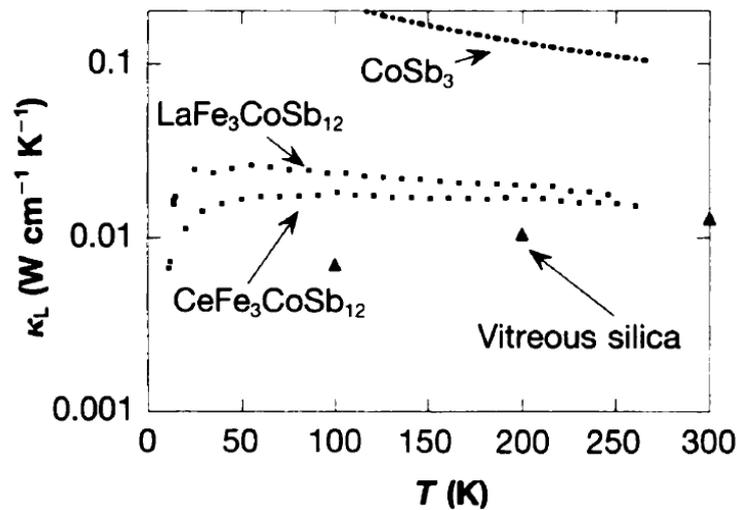


Figure 1.9 : Conductivité thermique de réseau pour des skutterudites avec inclusion de Cérium et de Lanthane, et skutterudite CoSb_3 . Figure issue de la référence [23].

On y observe que les plus grandes mobilités de porteurs seront atteintes à faible température, car à plus haute température, les vibrations thermiques du réseau cristallin dispersent les porteurs. Les plus grandes mobilités de porteurs étant de plus atteintes pour des concentrations plutôt « basses », la conclusion des auteurs est que dans le cas étudié, les plus grands ZT seront obtenus à faible température. Il s'agit d'un composé semi-conducteur très dopé qui fournit un bon matériau thermoélectrique grâce à la grande mobilité de ses porteurs.

Un autre exemple concret des influences liées de la concentration en porteurs et des masses effectives sur le coefficient de Seebeck est donné par Kauzlarich et Snyder [22] qui étudient des phases de Zintl pour la thermoélectricité. Lors de l'étude de la phase $\text{A}_{14}\text{MPn}_{11}$, avec A alcalin, M métal de transition et Pn élément du groupe 15, les auteurs mentionnent que la substitution sur les sites A peut avoir une influence sur la concentration en porteurs libres. Lors de l'étude plus précise de la structure $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, la grande concentration en trous ($1,3 \cdot 10^{21}$ trous. cm^{-3}) est donnée comme explication de la faible mobilité des porteurs ($3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). En revanche, un grand coefficient de Seebeck est observé, notamment grâce à une grande masse effective des porteurs. On a ici un exemple de composé ionique, qui possède typiquement de grandes masses effectives et une faible mobilité de porteurs. Il est donc important dans le cas présent que la concentration de trous soit assez grande pour permettre au matériau de maintenir une conductivité électrique suffisante pour avoir un haut ZT .

Les influences contraires des masses effectives et de la concentration en porteurs sont décrites par Wang [24] lors de l'étude menée sur des inclusions de nanoparticules métalliques dans un réseau cristallin de Bi_2Te_3 . L'addition de Zn (nano-inclusions) ou de Cu (sites interstitiels et nano-inclusions) diminue considérablement la mobilité des porteurs, augmentant de fait la masse effective estimée des porteurs dans chaque matériau. On peut comprendre ce phénomène par le fait qu'on introduit dans la structure des nouveaux éléments

qui vont participer à l'augmentation de la masse effective des porteurs. Il est alors possible de déterminer une concentration optimale de porteurs, reliée à une masse effective déterminée, afin d'optimiser le coefficient de Seebeck tout en gardant une bonne conductivité électrique afin d'obtenir le meilleur ZT.

1.2.2 - Conductivité thermique

La conductivité thermique dans un matériau peut être décomposée en deux contributions, dont la proportion est variable selon le type de matériau, métallique ou semi-conducteur.

$$\lambda = \lambda_c + \lambda_l \quad (1.18)$$

La contribution des porteurs à la conductivité thermique (λ_c) est directement liée à la concentration de porteurs (électrons et trous) à l'intérieur du matériau, à la température et à la mobilité des porteurs à travers son expression :

$$\lambda_c = ne\mu LT \quad (1.19)$$

Dans cette expression, L est le facteur de Lorenz, constant et égal à $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ J}^2\text{K}^{-2}\text{C}^{-2}$ pour les métaux. Cette composante est donc prédominante dans les métaux et quasiment insignifiante dans les semi-conducteurs.

La conductivité thermique du réseau cristallin par vibrations (phonons) est la composante majoritaire présente dans les semi-conducteurs (λ_l). Les longueurs d'onde et trajets libres moyens des phonons responsables de λ_l peuvent être très variés, c'est pourquoi pour disperser des phonons efficacement, il faut utiliser une large variété de dispositifs à différentes échelles.

Intimement liée à la conductivité électrique du matériau, comme on peut l'observer dans l'expression de l'équation (1.19) la conductivité thermique évolue dans le même sens, de par la propagation des phonons, responsables d'une partie de la conductivité thermique, au sein du réseau cristallin. Cette propagation est plus importante pour de bons conducteurs électriques. Ainsi, l'un des principaux problèmes des matériaux classiquement utilisés en thermoélectricité est l'augmentation linéaire de leur conductivité thermique et électrique, quand on voudrait maximiser l'une et diminuer l'autre. L'enjeu est donc, afin d'augmenter le facteur de mérite d'un matériau, d'arriver à faire varier les deux paramètres indépendamment l'un de l'autre.

L'une des voies les plus étudiées pour augmenter le facteur de mérite d'un matériau thermoélectrique est la diminution de sa conductivité thermique, souvent très grande pour de bons conducteurs électriques.

Comme expliqué plus haut, la conductivité thermique d'un matériau est décomposée en deux parties, la conductivité due aux porteurs, prépondérante dans les métaux et alliages, et la conductivité de réseau, que l'on trouve dans les semi-conducteurs.

Les matériaux utilisés classiquement en thermoélectricité étant des semi-conducteurs (Bi_2Te_3 , Zn_4Sb_3 , Si, ...) on s'intéressera particulièrement à la diminution de la conductivité thermique du réseau cristallin. Cette conductivité thermique étant due aux phonons vibrant à travers le réseau cristallin, on doit doter le matériau d'un caractère vitreux ou désordonné, dans lequel les défauts sont des barrières à la progression des phonons transportant la chaleur. On parle alors de caractère verre à phonon ('phonon-glass'). L'enjeu est également de garder dans le même temps un aspect cristal électronique ('electron-crystal') qui caractérise une bonne conductivité électrique.

1.2.3 - Matériaux thermoélectriques de référence

Dans cette section, il sera fait un bref historique des étapes de développement des matériaux thermoélectriques jusqu'à aujourd'hui, puis différents exemples marquants seront développés plus en détails pour bien envisager l'ensemble des paramètres qu'il est possible de faire varier pour augmenter l'efficacité d'un matériau thermoélectrique, et assimiler le fait que chaque famille de matériau présente ses propres domaines d'efficacité, modulables dans une certaine mesure, par dopage, mélange en solution solide, alliage ou nanostructuration.

Pour obtenir un matériau thermoélectrique efficace, il est nécessaire d'optimiser à la fois le coefficient Seebeck (S) et les conductivités électrique et thermique (σ et κ), ce qui implique une efficacité maximale pour un matériau donné dans un domaine de température restreint, dont l'étendue est pour les différents matériaux de 50K et 100K (Figure 1.10).

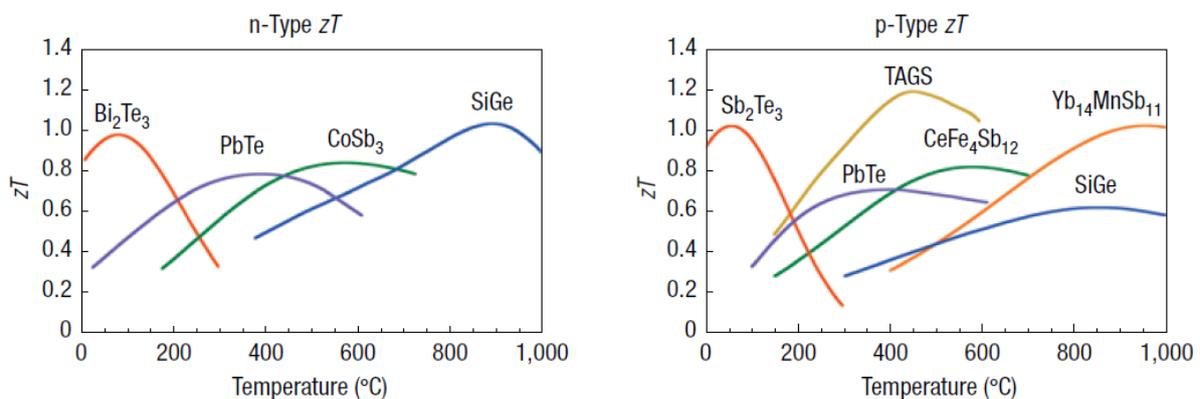


Figure 1.10 : Facteur de mérite ZT de différents matériaux n et p commerciaux à l'état de l'art. Figure issue de la référence [21].

Il est nécessaire de bien cibler les applications souhaitées et leur gamme de température afin de sélectionner le matériau le mieux adapté. Pour des applications de récupération d'énergie en sortie d'usine, ou de moteurs de voitures, on privilégiera des matériaux efficaces à haute température. Dans le cas d'applications nomades, tels que des modules thermoélectriques couplés à une cellule photovoltaïque, les températures atteintes ne seront pas très importantes (pas au-dessus de 450 K), d'une part à cause de la faible puissance de

chauffage de la source lumineuse (le soleil), d'autre part car une température trop importante risquerait d'altérer la partie photovoltaïque du dispositif. Pour des applications domestiques, de récupération des pertes de chaleurs dissipées dans les murs d'une habitation par exemple, les matériaux devront également être efficaces autour de la température ambiante.

Le premier matériau historique ayant vu son développement accéléré dans le but d'applications en générateurs thermoélectriques est le tellure de bismuth Bi_2Te_3 . Les travaux précurseurs de Goldsmid sur ce matériau à partir du début des années 1950 ont donné lieu à de nombreuses recherches sur ce matériau et ses différents alliages, et en ont fait le candidat de choix pour les applications thermoélectriques, durant plus de 50 ans [25], [26]. Ces travaux précurseurs ont démontré qu'une conductivité thermique de $2,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et une conductivité électrique de $400 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pouvaient être atteintes pour ce matériau à température ambiante.

A partir de la fin des années 1950, les travaux dans le domaine des matériaux se sont concentrés sur la diminution de la conductivité thermique [27], avec de nets progrès obtenus sur des matériaux tels que des alliages Silicium-Germanium, permettant de faire baisser la conductivité thermique d'un facteur trois [28]. L'intérêt reste porté sur les matériaux historiques tels que le tellure de bismuth, et le tellure de plomb PbTe . Les méthodes de diminution de conductivité thermique par ajouts de dopants tels que le sélénium (Bi_2Se_3 , PbSe) en solution solide sont développés [29], [30].

L'arrivée des matériaux cage dans les années 1990 révolutionne le domaine, en donnant accès à une gamme de conductivités thermiques très basses et permettant d'augmenter drastiquement les figures de mérites de matériaux tels que les phases Zintl [22], [31], [32], skutterudites [33], [34], ou clathrates [34], [35], dont la complexité, avec des enchainements répétés d'anions et de cations de différente taille et nature, permet de ralentir la diffusion des phonons dans la structure de manière plus efficace qu'aucun matériau jusqu'alors développé, et de fait de diminuer la partie de la conductivité thermique liée au réseau cristallin, sans diminuer les propriétés de conduction électrique et le coefficient Seebeck des matériaux.

Sous l'impulsion de Mildred Dresselhaus, le développement dans les années 1990 de 'quantum wells', ou barrières quantiques, et d'autres structures de moindre dimension (nanofils), ouvre la voie à une diminution importante de la conductivité thermique [36]–[39]. La stratégie choisie durant ce travail de thèse présentant des aspects de nanostructuration, et de synthèse de nanocristaux pour accéder à des matériaux présentant une faible conductivité thermique, cet aspect de nanostructuration sera discuté plus en détails dans la seconde partie de ce chapitre, à travers plusieurs exemples pertinents et orientés sur les classes de matériaux sélectionnées.

Les paragraphes suivants développeront quelques exemples de familles matériaux classiquement utilisées en tant que matériaux thermoélectriques, et présenteront les avantages de chaque famille, ainsi que les domaines de températures dans lesquels ces espèces sont utilisées.

Bi₂Te₃ : un matériau historique

Encore aujourd'hui, les alliages à base de Bi₂Te₃ comptent parmi les meilleurs candidats en termes de coefficient de Seebeck et donc de ZT pour une utilisation à température ambiante.

Les possibilités de dopage de ce matériau, et notamment le dopage double par Sb₂Te₃ et Sb₂Se₃, donnant un matériau de formule (Bi₂Te₃)_{1-x-y}(Sb₂Te₃)_x(Sb₂Se₃)_y, permettent d'obtenir des matériaux dopés n ou p, selon les taux de dopants inclus [40]. Bien que ses utilisations premières soient dans le domaine de la réfrigération, du fait de sa faible différence de température entre la face chaude et froide (50-60K) il a été montré qu'il peut être utilisé pour la génération de courant [41], en étendant le domaine de température par un contrôle précis de la concentration en porteurs.

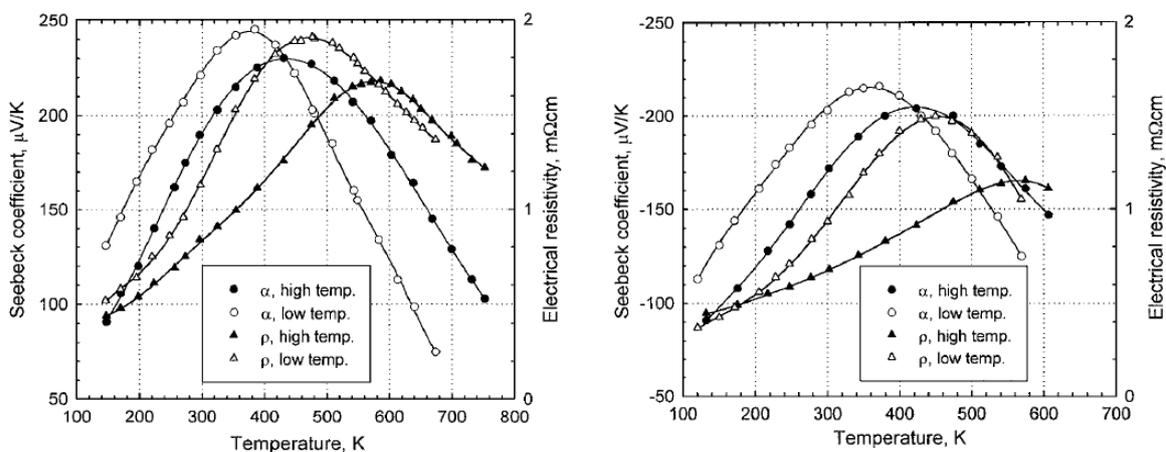


Figure 1.11 : Evolution du coefficient Seebeck (cercles) et de la conductivité électrique (triangles) de matériaux à base de tellure de bismuth dopé p (graphe de gauche) et n (graphe de droite) pour des échantillons issus de la partie la plus chaude (symboles pleins) et la plus froide (symboles creux) du matériau synthétisé par la technique de Bridgman, en fonction de la température. Figure issue de la référence [41].

Kuznetsov propose ici d'introduire un des dopants en solution solide dans le cristal de $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$, afin de contrôler le dopage n ou p du matériau thermoélectrique. Les éléments dopants utilisés pour un dopage p sont un excès en Te à hauteur de 4% en poids maximum et SbI₃ à hauteur de 0,2% en poids maximum. Le matériau dopé n est une solution solide de $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$. Les cristaux sont synthétisés selon la technique de Bridgman, chauffés à haute température puis refroidis lentement de manière graduelle.

Plusieurs auteurs ont également créé des structures mixant un alliage de Bi₂Te₃ avec des matériaux variés tels que FeSi₂ [42], [43] ou CoSb₃ [44] afin d'obtenir un dopage p efficace.

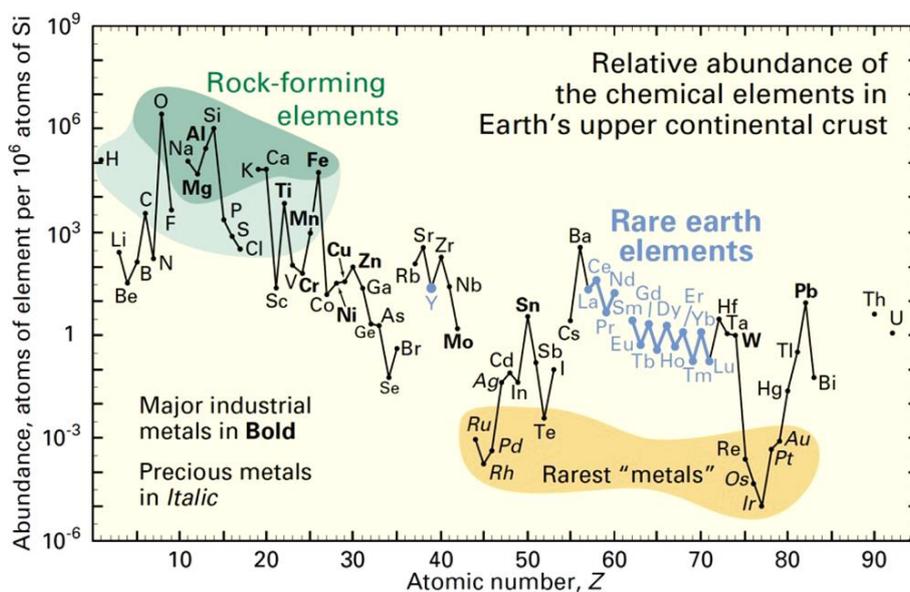
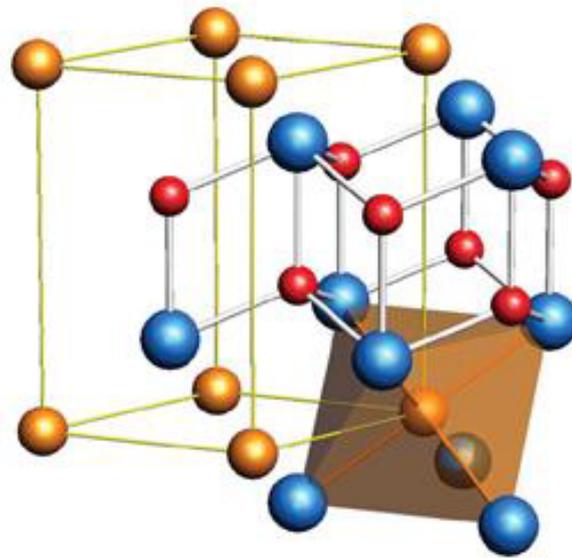


Figure 1.12 : Abondance (fraction atomique) des éléments chimiques de la croûte continentale terrestre [45]. Le tellure (métalloïde), en plus des six éléments de la série du platine, l'or et le rhénium, sont les neuf métaux les plus rares.

Comme illustré sur la Figure 1.12, le principal inconvénient des matériaux basés sur Bi_2Te_3 , bien que très efficaces dans une gamme de température proche de l'ambiante, est la présence de tellure dans la structure, qui pose des problèmes de toxicité et de rareté de l'élément, qui à terme fera augmenter les coûts du matériau [45], [46]. Cette constatation peut s'appliquer aux tellures de manière générale.

Matériaux cages : Skutterudites et phases Zintl

Les phases appartenant à la famille des Zintl possèdent une caractéristique très importante pour un matériau thermoélectrique. En effet, la complexité de ces structures leur permet de présenter à la fois le caractère cristal électronique, apporté par les anions complexes reliés par des liaisons covalentes qui forment une partie de la maille, et également le caractère 'phonon-glass', apporté dans la structure par la partie ionique des liaisons (cations liés aux anions complexes). La grande variété de structures possibles permet de couvrir une grande gamme de températures et d'adapter les propriétés de conduction électrique et de dispersion de phonons. On peut donner en exemple une structure relativement simple CaZn_2Sb_2 , dans laquelle les plans de cations Ca^{2+} acceptent des électrons venant des anions complexes $\text{Zn}_2\text{Sb}_2^{2-}$ (liés par liaisons covalentes, car très peu de différence d'électronégativité entre les deux éléments) et peuvent également être substitués, par Yb dans un exemple classique [31] afin de conférer à la structure un caractère 'phonon-glass' pour disperser les phonons dans la structure et ainsi minimiser la conductivité thermique du matériau. Les anions quant à eux jouent le rôle de réseau de type cristal électronique et apportent aux porteurs de la mobilité, importante pour maximiser le coefficient de Seebeck, et donc ZT.



**Figure 1.13 : Maille cristalline de CaZn_2Sb_2 . Ca en jaune, Zn en rouge, Sb en bleu.
Figure issue de la référence [22].**

De nombreux matériaux efficaces en thermoélectricité peuvent être décrits comme des phases Zintl. Le matériau Zn_4Sb_3 par exemple, qui présente de très bons résultats de ZT à température ambiante, peut être décrit comme une phase complexe avec des ions Zn^{2+} liés à des ions Sb^{3-} et à des anions Sb^{2-} . Cette structure peut être décrite localement, mais à plus grande échelle (plus de 10 \AA), on remarque que les atomes de Zn apparaissent désordonnés. A température ambiante, environ 20% des Zn^{2+} se trouvent en site interstitiel, ce qui explique la très faible conductivité thermique (inférieure à $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de Zn_4Sb_3 et les bonnes valeurs de ZT [47], [48].

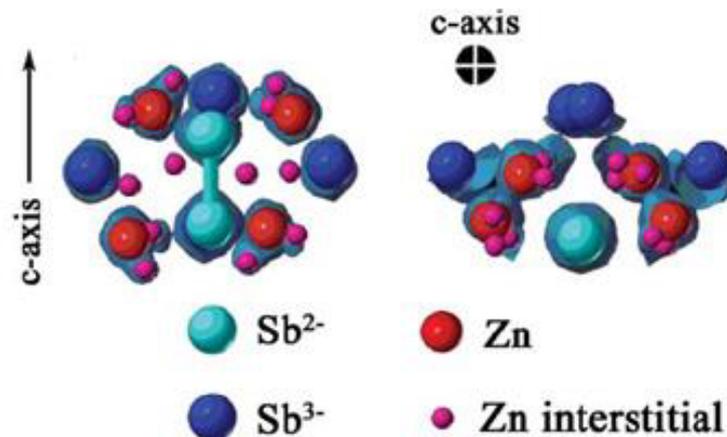


Figure 1.14 : Densités électroniques dans la maille de Zn_4Sb_3 . Figure issue de la référence [22].

L'enchaînement des sites interstitiels occupés ou non par Zn, de manière aléatoire, permet d'obtenir une dispersion très efficace des phonons. Une méthode est proposée par Rauwel [49] pour diffuser le Zn présent dans des nano-inclusions aux joints de grains dans

les sites interstitiels restés libres, et ainsi améliorer encore le caractère bloquant pour les phonons. La création de vides de taille nanométrique à la place des inclusions de Zn permet également de diminuer la conductivité thermique du réseau. Les phases complexes $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ présentent également de très bonnes propriétés de conduction thermique qui leur permettent d'attendre des ZT supérieurs à 1 à haute température, au-dessus de 1000 K [32].

Les skutterudites sont une classe de matériaux répondant à la formule générale TPn_3 ou $\text{LaT}_4\text{Pn}_{12}$ si l'on considère 4 mailles TPn_3 organisées autour d'un élément de la série des lanthanides La, avec T un métal de transition (Fe, Os, Co, Ru, Rh ou Ir) et Pn un picnogène (P, As ou Sb).

Les skutterudites d'antimoine peuvent également être décrites comme une phase Zintl [22], avec des carrés d'antimoine formant des anions complexes Sb_4^{4-} pouvant établir de fortes liaisons covalentes avec un métal de transition d'électronégativité similaire (Co ou autre espèce isoélectronique). La mobilité des porteurs, due à ces liaisons covalentes fortes entre antimoine et métal de transition, sera extrêmement haute. De plus, la structure des skutterudites comprend des sites interstitiels pouvant accueillir des atomes tels que des alcalins ou des terres rares, permettant ainsi d'augmenter encore le facteur de mérite par diminution de la conductivité thermique.

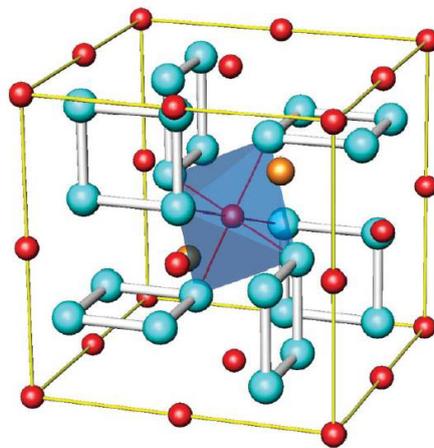


Figure 1.15 : Maille cristalline d'une skutterudite 'remplie' (filled). Cation en jaune, antimonure en bleu et métal en rouge [22].

Des skutterudites de formule $\text{LaT}_4\text{Pn}_{12}$ ont été étudiées au début des années 1990 pour ses propriétés supraconductrices [50], [51], et il est vite apparu que la possibilité de remplir la 'cage' grâce à une terre rare, augmentait la complexité de la structure et faisait diminuer la conductivité thermique du matériau. De la même manière, la famille des clathrates, de formule $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{46-y}$ possède également une structure de type cage, avec des vides pouvant être remplis par différents atomes pour influencer sur les propriétés de transport de chaleur et de courant du matériau [34], [35].

Une skutterudite remplie mise en évidence en 1995 par Morelli [52], de formule $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$, présente des propriétés particulièrement intéressantes autour de la température ambiante, avec une résistivité de type métallique et une conductivité thermique inférieure de deux ordres de grandeur à celle des skutterudites de type CoSb_3 ou IrSb_3 . Les meilleurs résultats obtenus pour de tels matériaux font état de facteurs de mérite supérieurs à 1 à haute température pour le même type de skutterudites, avec une substitution d'une partie du fer par du cobalt [53]. Le ZT pour ce matériau est de 1,4 à 625°C ce qui le classe parmi les matériaux à l'état de l'art en haute température.

Composés semi-Heusler

Les composés de type semi-Heusler possèdent également des propriétés intéressantes en thermoélectricité. Leur maille peut être décrite comme une combinaison entre la structure ZnS et la structure NaCl [34], [54] comme illustré sur la Figure 1.16. Les arrangements entre les trois types d'atomes peuvent dépendre à la fois de l'électronégativité et de la taille des atomes impliqués. Dans la structure semi-Heusler typique, les atomes les plus électronégatifs et plus électropositifs occupent chacun les sites de NaCl, tandis que les atomes d'électronégativité intermédiaire se situent dans les sites $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ de la phase zinc blende. La répartition des liaisons entre covalentes et ioniques permet de donner, comme dans le cas des phases Zintl, des propriétés particulières aux matériaux semi-Heusler, le caractère cristal électronique étant apporté par les liaisons covalentes tandis que le caractère 'phonon-glass' sera apporté par les liaisons ioniques.

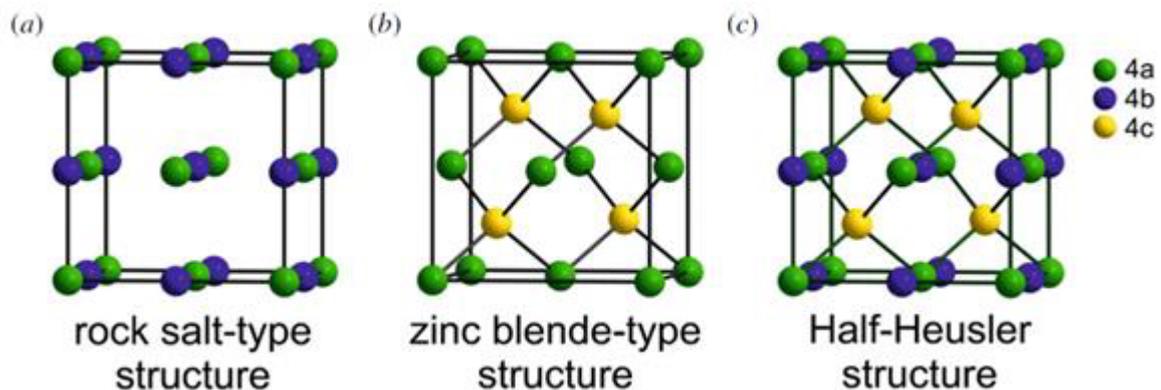


Figure 1.16 : Combinaison d'une maille de type NaCl avec une maille de type zinc blende pour former une maille de type semi-Heusler. Figure issue de la référence [54].

Il est possible de prédire les propriétés de ces composés en se basant uniquement sur leur nombre d'électrons de valence. Dans le cas des thermoélectriques, les composés les plus intéressants possèdent 18 électrons de valence. Les deux systèmes les plus étudiés à l'heure actuelle sont NiTiSn pour les semi-conducteurs n et TiCoSb pour les semi-conducteurs p. Il est important de noter que les structures de bases sont en général dopées avec d'autres éléments

de manière à introduire un certain désordre dans la maille, et ainsi diminuer la conductivité thermique du réseau. La nanostructuration est également un moyen exploré pour diminuer cette valeur. Dans le travail réalisé par Xie en 2013 [55], ces deux voies sont explorées. Des inclusions nanométriques d'InSb, à hauteur maximum de 3%, sont réalisées dans un matériau semi-Heusler de formule $\text{TiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Sb}$, contenant ainsi déjà une certaine proportion de fer en inclusion pour diminuer la conductivité thermique du matériau. Les valeurs de conductivité électrique et de coefficient Seebeck ne sont que très peu impactées par ces inclusions dans la maille et ces nano-inclusions, en revanche la conductivité thermique du nanocomposite résultant chute drastiquement, validant la stratégie mise en place par les auteurs.

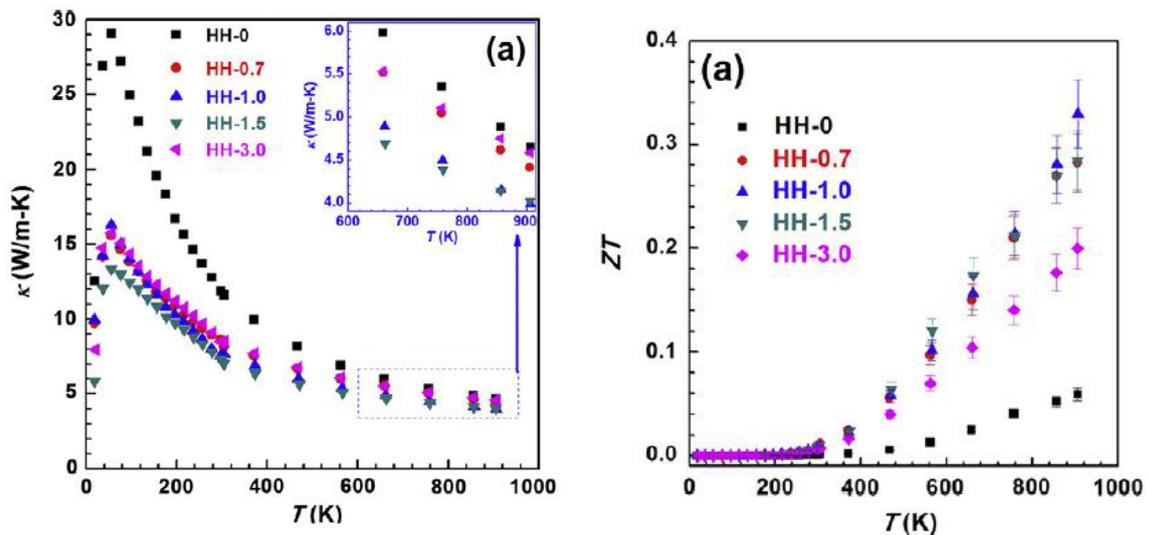


Figure 1.17 : Conductivité thermique et facteur de mérite sans dimension ZT de matériaux de formule $\text{TiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Sb}$. Nano-inclusions d'InSb selon les pourcentages indiqués. Figure issue de la référence [55].

Les facteurs de mérite atteints par ces nanocomposites sont supérieurs à 0,3 à 900K pour un dopage optimisé, à 1% d'InSb en nano-inclusions, soit plus de 6 fois la valeur obtenue pour le composé semi-Heusler sans ces nano-inclusions. Cette étude démontre encore une fois l'intérêt de l'approche su-structurale pour améliorer l'efficacité de matériaux thermoélectriques.

Oxydes

L'utilisation d'oxydes comme matériaux thermoélectriques a aussi été rapportée [34], [56], [57]. Le principal intérêt des oxydes est leur stabilité chimique. L'intérêt rapporté dans la publication est d'utiliser des feuillets de $[\text{Bi}_2\text{A}_2\text{O}_4][\text{CoO}_2]$ afin de profiter de leurs bonnes propriétés de transport électronique. Le contrôle du paramètre b de la maille $[\text{Bi}_2\text{A}_2\text{O}_4]$ en choisissant des atomes différents (sont testés Ca, Sr et Ba) permet de moduler la conductivité électrique du matériau et ainsi d'avoir une influence sur le facteur de mérite du matériau. Il

est également question de remplacer les oxydes utilisés par des sulfures et des séléniures, dans le but de diminuer encore la résistivité électrique du matériau considéré.

On trouve également des études menées sur les pérovskites comme matériaux thermoélectriques [57], [58]. Les pérovskites de formules LaCoO_3 sont notamment étudiées, et présentent la possibilité de changer le signe de leur coefficient de Seebeck en fonction du dopage p ou n induit dans la structure : Co^{4+} ou Co^{2+} . Il est possible également de substituer une partie de l'ion lanthanide par du calcium Ca, ce qui permet de diminuer nettement la résistivité électrique du matériau, afin d'augmenter son ZT. Cependant, le coefficient de Seebeck reste bien trop faible pour espérer une application immédiate dans le domaine thermoélectrique à des températures ambiante ou moyenne [57].

D'autres structures comme SrMnO_3 dopé au molybdène Mo sur le site du manganèse [58] sont étudiées notamment pour leur résistivité électrique, qui semble minimale à partir de la température ambiante, et leur coefficient de Seebeck intéressant (autour de $-150\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à partir de 300 K).

1.3 - APPORT DES NANOMATERIAUX

1.3.1 - Diminution de la conductivité thermique

Nanostructuration

Une autre approche peut être envisagée pour les matériaux ayant une bonne conductivité électrique, et qui sont donc susceptibles d'avoir une grande conductivité thermique, à l'état massif. Afin de disperser les phonons dans le réseau cristallin, on peut réduire la taille du matériau à des dimensions nanométriques (nanostructuration) afin de multiplier les joints de grains, qui serviront à piéger les phonons dont le trajet libre moyen sera du même ordre de grandeur que la distance entre deux joints de grains [21].

Les exemples de nanostructuration de matériaux sont aujourd'hui nombreux. Ce procédé peut être effectué par voie descendante, avec de nombreux exemples de synthèses mécaniques par broyage de type 'ball-milling' [23], [24], [49], [54]. On peut également penser à une nanostructuration par voie ascendante, par synthèse par voie chimique [59], [60], ou par Spark Plasma Sintering [61], [62]. Cette grande variété de techniques de nanostructuration fait que le procédé peut être appliqué à tout type de matériau.

Boukai et ses collaborateurs [63] mentionnent l'influence de l'utilisation de nanofils de Si à la place de Si massif sur la conductivité thermique (Figure 1.18), avec une diminution d'un facteur 100 de cette valeur par rapport au matériau massif à 200K, entraînant une valeur de ZT maximale proche de 1 à 200 K [63].

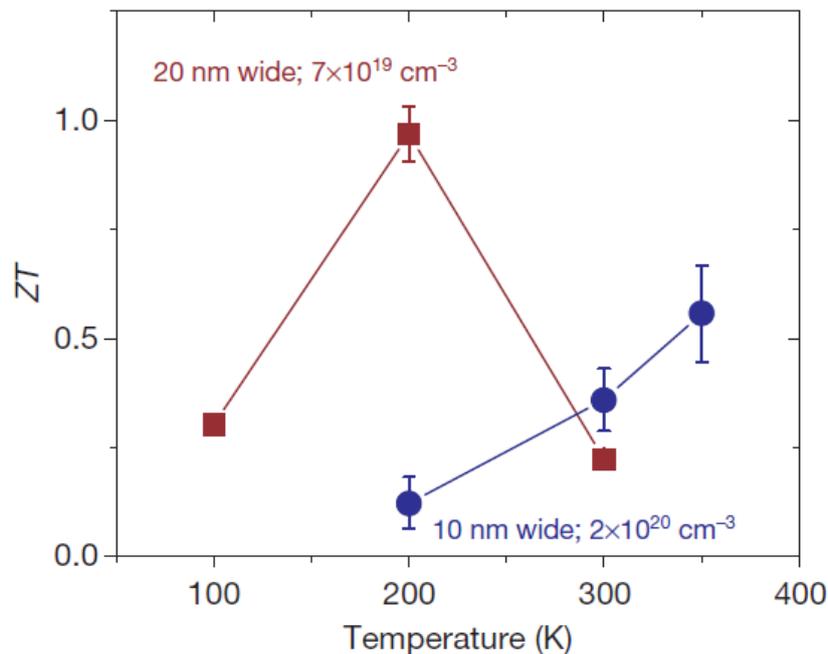


Figure 1.18 : Facteur de mérite sans dimension pour des nanofils de silicium de diamètre différent. Figure issue de la référence [63].

La raison proposée pour expliquer ce pic de ZT à une température si faible est la dimensionnalité du dispositif. En effet, la température à laquelle aura lieu le maximum de diffusion des phonons à travers les nanofils peut être affectée par la longueur de ceux-ci, et dans le cas présenté, les phonons semblent être plus perturbés dans leur chemin par des nanofils de 20 nm que par des nanofils de 10 nm.

Rauwel et ses collaborateurs [49] présentent leurs résultats similaires sur un matériau prometteur, le Zn_4Sb_3 , dans lequel le zinc diffuse dans la structure, créant des défauts, vides et inclusions qui permettront de disperser les phonons de courtes longueurs d'ondes, tandis que les vides nanométriques et joints de grains permettent eux de disperser les phonons de longueurs d'ondes plus importantes. Ces phonons sont responsables d'une grande partie du transport de chaleur lors du processus de conduction par réseau.

Pour résumer les études menées, sur la réduction de conductivité thermique liée au réseau, il semble important de bien considérer deux échelles lors de la dispersion des phonons dans le matériau.

Les phonons de plus faible longueur d'onde (et de plus faible trajet libre moyen) pourront être éliminés par une organisation de la substructure cristalline, avec des inclusions d'atomes appropriés, ou une substitution de certains atomes de la maille, créant un désordre capable de diffuser ces phonons. Lors de cette étape, il est important de choisir des atomes qui ne perturberont pas, ou le moins possible, la structure électronique du matériau, pour ne pas perdre sa conductivité électronique importante dans le calcul de ZT.

La nanostructuration du matériau permet de disperser les phonons de longueurs d'ondes moyennes ou plus grandes, par l'effet des joints de grains et de vides de taille nanométrique. Ces phonons transportant une grande quantité de chaleur, il est important de bien organiser le réseau à l'échelle nanométrique pour faire diminuer la conductivité thermique.

Enfin, il paraît possible de moduler la température à laquelle la dispersion des phonons sera la plus efficace, dans le cas de matériaux unidimensionnels (type nanofils, nanorods). Cette observation semble faire intervenir un facteur d'anisotropie dans la diffusion des phonons [22].

Substitution, inclusions

Une méthode proposée pour disperser les phonons est d'inclure dans la structure des matériaux des atomes iso-électroniques (pour préserver la conductivité électronique) qui viendront perturber le réseau et le trajet des phonons en introduisant des défauts et du désordre dans la maille.

On retrouve notamment cette technique de dispersion des phonons dans une classe particulière de matériaux, les skutterudites (exemple historique : $CoAs_3$). Ce matériau est modifié par inclusion dans sa maille d'un atome, classiquement une terre rare, de manière à former une skutterudite 'remplie', de formule brute RM_4X_{12} , qui possède un large réseau

cristallin et où R est un atome lourd (La, Ce, Eu...) qui remplit le rôle de bloquant pour les phonons qui sont dispersés dans le réseau et contribuent moins à la conductivité thermique. La contrepartie de cette diminution de la contribution du réseau à la conductivité thermique est une augmentation de la conductivité des porteurs, de par l'augmentation de la densité des charges présentes dans le matériau. [33] Cependant l'effet de réduction du terme de réseau contribue à une augmentation globale du ZT.

Cette méthode a également été utilisée par Wang et Tang [24] en 2013, sur des alliages de type Bi_2Te_3 reconnus pour leurs propriétés thermoélectriques. Bien qu'utilisé et commercialisé depuis des années, des recherches sont toujours menées afin d'améliorer son efficacité thermoélectrique notamment limitée par une haute conductivité thermique (ZT limité aux environs de 1). L'expérience menée a pour but d'introduire de petits atomes métalliques de Cu et Zn, soit directement dans la maille cristalline du matériau, soit sous forme de nano-inclusions aux joints de grains de l'alliage.

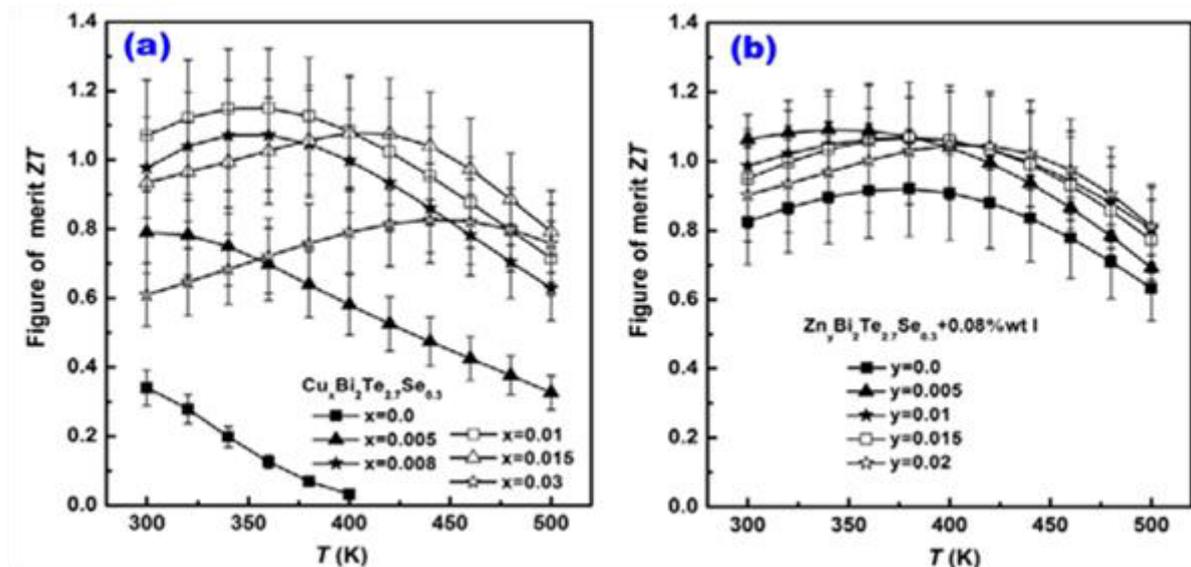


Figure 1.19 : Facteur de mérite de Bi_2Te_3 dopé au cuivre et au zinc. Les taux de dopage sont indiqués pour chaque métal. Figure issue de la référence [24].

En ce qui concerne le cuivre Cu, introduit à hauteur de 1% dans la structure, les mesures électriques permettent de déterminer qu'il est intégré partiellement à la maille cristalline, dans les sites interstitiels entre les atomes de tellure Te (augmentation linéaire de la concentration de porteurs), ce qui n'est pas le cas pour le zinc Zn, qui forme presque exclusivement des nano-inclusions aux joints de grains. L'inclusion d'atomes métalliques dans la maille a, dans le cas présenté, une influence certaine sur la conductivité thermique de réseau, la faisant diminuer de 1,1 à 0,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dans le cas d'inclusions de cuivre. Les résultats présentés ne font cependant pas la différence entre la contribution des nano-inclusions aux joints de grains et des défauts introduits dans la maille. L'influence de l'iode est également démontrée, et augmente la conductivité électrique et la conductivité thermique de manière corrélée. La

diminution du coefficient Seebeck entraînée par la présence d'iode dans la structure est trop importante pour être compensée par l'augmentation de conductivité électrique observée dans le même temps. De fait, le facteur de mérite résultant est moins élevé que pour le matériau sans iode.

La classe de composés des Zintl, comprend des matériaux avec des mailles complexes qui présentent des régions distinctes permettant d'adapter les propriétés électroniques et thermiques (avec des cations pouvant être substitués). $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ est un exemple de structure où des atomes de calcium sont intégrés à la maille cristalline de Zintl pour disperser les phonons. Cependant, dans cet exemple, la structure cristalline est finalement trop simple pour obtenir une très faible conductivité thermique, et le ZT attendu ne sera pas supérieur à 1. D'autres composés peuvent être envisagés, tels que $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, un intermétallique polaire, qui présente des propriétés de transport électronique d'un métal, et des possibilités de substitution de cations, sont très prometteurs concernant la réduction de la conductivité thermique de réseau. Les estimations faites sur ce matériau avec substitution partielle de l'Yb par le calcium montrent que l'on pourrait obtenir de très faibles conductivités thermiques, de l'ordre de 0,7 à 0,9 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sur une large gamme de températures.

Cette approche substructurale de la dispersion des phonons ne suffirait pas à elle seule à diminuer assez la contribution du réseau à la conductivité thermique. En effet, les exemples présentés jusqu'alors, qui font état d'inclusions ou de substitutions d'atomes dans les mailles, ne fonctionnent que pour les phonons de faible longueur d'onde et trajet libre moyen. On doit prévoir d'autres techniques pour diffuser les phonons de plus grande longueur d'onde.

Filtration d'électrons

La filtration d'électrons permet également d'augmenter le coefficient de Seebeck. Ce phénomène fait intervenir des barrières nanostructurées (puits [64] ou nano-inclusions [55]), incorporés dans les matériaux thermoélectriques pour bloquer les électrons de faible énergie.

Zide et ses collaborateurs parlent dans leur publication d'électrons filtrés dans la direction perpendiculaire à l'assemblage constitué de couches successives de InGaAs et In(Ga/Al)As, utilisé pour bloquer les électrons de faible énergie. Le ratio Ga/Al est calculé pour stopper les énergies en dessous de 200 meV.

Il est également fait mention d'une telle filtration des basses énergies par des nano-inclusions d'InSb dans un matériau thermoélectrique de la famille des semi-Heusler. Dans la publication de Xie [55], Les nano-inclusions jouent ici plusieurs rôles : Elles permettent de disperser efficacement les phonons, et font donc diminuer la conductivité thermique du réseau. Elles participent également à l'augmentation de la mobilité des porteurs, et ont donc une influence positive sur la conductivité électrique du matériau. Enfin, elles servent à filtrer les électrons de basse énergie, et font donc augmenter le coefficient de Seebeck en réduisant la concentration de porteurs dans le matériau. Ces trois effets conduisent à une augmentation du facteur de mérite du matériau considéré dans la publication.

1.3.2 - Nouveaux matériaux d'intérêt

On peut aussi s'intéresser à des matériaux utilisés classiquement dans d'autres domaines, mais qui semblent présenter de bonnes propriétés dans le domaine de la thermoélectricité.

L'exemple des nanoparticules d'InSb a déjà été donné, dans la partie consacrée aux matériaux de type semi-Heusler [55]. L'intérêt d'un tel dopage est d'augmenter de manière importante la mobilité des porteurs de charges au sein du matériau composite afin d'améliorer sa conductivité électrique. Un autre effet de ces nano-inclusions sera de disperser les phonons, avec comme résultat une diminution de la conductivité thermique du matériau. Enfin, le coefficient de Seebeck pourra aussi être augmenté grâce à la filtration des électrons de basse énergie par InSb. Ces trois effets cumulés permettent d'augmenter le facteur de mérite du matériau à 0,33 à 900K.

On peut également trouver des exemples d'InSb utilisé seul comme matériau thermoélectrique sous forme de nanofils [65] ou dopé au silicium sous forme de couches minces [66]. L'intérêt principal de ce matériau étant à chaque fois la grande mobilité de ses porteurs et une bonne conductivité électrique. On peut constater, dans les travaux de Nagata, que le coefficient de Seebeck du matériau dopé au silicium est, dans les meilleures conditions de composition, égal à environ $200 \mu\text{V.K}^{-1}$, grâce au dopage du Si, ce qui le classe parmi les matériaux intéressants en thermoélectricité. Cependant dans cette étude, aucun calcul du facteur de mérite n'est réalisé, on ne peut donc pas évaluer complètement les avantages d'une telle architecture par rapport à d'autres déjà connue. De plus, la méthode utilisée pour réaliser les couches minces (MOCVD) n'est pas intéressante pour des applications dans le massif, autour de la température ambiante.

Certains autres matériaux utilisés classiquement pour la conversion de l'énergie solaire sont aussi étudiés à l'heure actuelle en thermoélectricité. Il s'agit des CZTS, des chalcogénures quaternaires de formule générale $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Il est possible de synthétiser ces matériaux par voie colloïdale, et de compacter ensuite les nanocristaux obtenus pour réaliser des dispositifs thermoélectriques, par Spark Plasma Sintering [59], [67] ou par pression à chaud [59].

L'intérêt principal de ces types de matériaux est de bénéficier de leur structure nanométrique pour disperser des phonons, et ainsi réduire leur conductivité thermique. Cependant, les résultats obtenus [59], [67] au niveau des meilleurs ZT (0,7 à 700 K pour les meilleurs structures) montrent bien qu'il reste de nombreux points à améliorer au niveau de la conductivité électrique notamment. Il semble possible de l'augmenter par un dopage de la structure au cuivre : les meilleurs résultats sont obtenus avec une structure $\text{Cu}_{2.1}\text{Cd}_{0.9}\text{SnSe}_4$. Ces matériaux pourraient ainsi être envisagés pour des applications à moyennes et hautes températures, ou ils semblent présenter les meilleurs résultats. La possibilité de les synthétiser à bas coût et en grandes quantités est également un avantage certain [59], [60].

1.4 - ETUDE D'UNE FAMILLE DE MATERIAUX : LA CHALCOPYRITE

La dénomination chalcopyrite décrit des matériaux ternaires composés de cuivre, dans son état d'oxydation cuivre I, et possédant un second cation qui peut être le fer, le gallium, l'indium ou l'aluminium. L'anion équilibrant la structure est un sulfure, séléniure ou un tellure. La formule générale d'une chalcopyrite est donc CuMX_2 , avec M représentant un cation et X un halogénure S^{2-} , Se^{2-} ou Te^{2-} . Pour des raisons d'accès au matériau et de toxicité, le tellure n'est pas un choix pertinent. La phase chalcopyrite est quadratique, et sera décrite plus en détail dans une partie dédiée.

La chalcopyrite à l'état naturel peut être trouvée hors stœchiométrie, et ainsi présenter différents types de conduction dépendant des porteurs majoritaires (électrons ou trous en fonction du dopage intrinsèque induit par les stœchiométries relatives des ions métalliques, hétérovalents, par exemple Cu^+ et Fe^{3+} . L'influence d'un déficit en anion (principalement en sulfure) dans la structure sera également discutée.

1.4.1 - Avantages pour la thermoélectricité

La chalcopyrite CuFeS_2 est constituée d'éléments très abondants et très peu chers, ce qui dans une considération de matériau à bas coût est une caractéristique primordiale. Le gap de CuFeS_2 , compris entre 0,5 eV et 0,6 eV selon les références [68]–[70], est particulièrement bien adapté à la conversion thermoélectrique, contrairement à d'autres matériaux de cette famille présentant des gaps trop élevés, tels que le CuGaS_2 , dont le gap compris entre 2,4 et 2,5 eV est trop important pour la thermoélectricité [71], [72]. Le gap de cette famille de matériaux est adaptable en fonction des éléments dopants introduits dans la structure. Cette famille possède des matériaux conducteurs p, comme CuGaSe_2 ou CuInTe_2 , et des matériaux de type n comme le CuFeS_2 . Il est théoriquement possible d'obtenir des matériaux p et n à partir de la même classe de matériaux CuFeS_2 , en ajustant le rapport cationique et donc le dopage dans la structure. Ainsi, cette famille de matériaux constitue un choix idéal pour la conversion thermoélectrique autour de la température ambiante, où peu de matériaux sont efficaces.

Les possibilités de dopage sont une des caractéristiques principales de la famille des chalcopyrites. Si l'on part d'une chalcopyrite de base CuFeS_2 , Les séléniures et tellures pourront apporter des modifications des propriétés de transport au sein de solutions solides pouvant être créées à partir du matériau de base [73]–[77]. De la même manière, il est possible de moduler les proportions de cations dans la structure, Ga, Al, Ag, In pouvant substituer les cations de base Cu et Fe. Enfin, la structure cristalline de la chalcopyrite, où chaque cation est dans un environnement tétraédrique de 4 anions (sulfure, séléniure) offre une grande mobilité aux espèces incluses, et permet d'envisager un dopage par de nombreux ions apportant des propriétés de conductivité intéressantes au matériau. Le zinc [78]–[80] et le cobalt [74], [81]

sont notamment de très bons dopants du site du cuivre de la chalcopryrite, et permettent d'améliorer les performances du matériau par dopage de type n.

Le plus grand avantage de la chalcopryrite, en plus de sa stabilité chimique (oxydation de surface, mais pas en cœur) et de son coût de revient faible en comparaison avec différentes espèces utilisables dans la même gamme de température, est sa versatilité. En effet, il est possible de faire varier sur de très grandes plages la conductivité électrique (quelques $S.cm^{-1}$ à quelques centaines de $S.cm^{-1}$) et le coefficient Seebeck (n ou p, quelques centaines de $\mu V.K^{-1}$) en choisissant les bonnes espèces et les bons dopants.

1.4.2 - Dopage de la chalcopryrite

Les états d'oxydation différents des deux métaux et la volatilité des anions (S^{2-} , Se^{2-}) [78], [79] présents dans la structure de la chalcopryrite, associés à sa facilité de mise en œuvre et sa stabilité quant aux changements de stœchiométrie en font un matériau de choix pour le dopage.

Si l'on considère le matériau à la stœchiométrie, on respecte l'électro-neutralité en alternant un Cu^+ et un Fe^{3+} , avec autant d'anions que de cations.

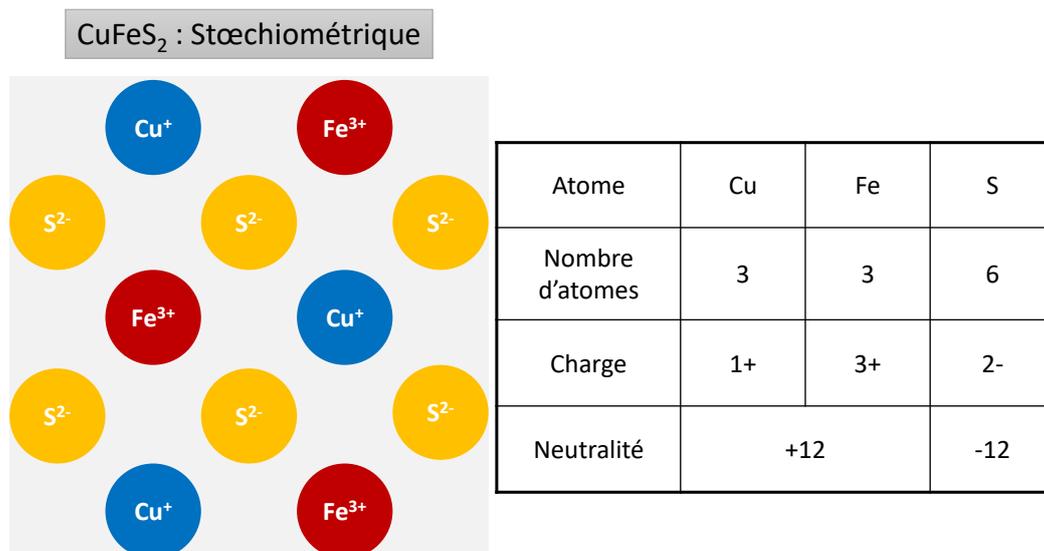


Figure 1.20 : Organisation d'un cristal de chalcopryrite CuFeS₂ non dopé.

A partir de cette structure schématique en 2D, on peut raisonner en substituant les ions métalliques ou en créant des lacunes anioniques.

Si l'on observe un déficit de soufre dans la structure, on doit, pour conserver la neutralité de l'édifice, répercuter la perte de deux charges négatives sur les ions restant dans la structure. Il est peu probable que les anions restant puissent encore accepter des électrons, en revanche, les cations de fer à l'état d'oxydation +3 peuvent être réduits à l'état d'oxydation +2, qui est également une forme stable du fer.

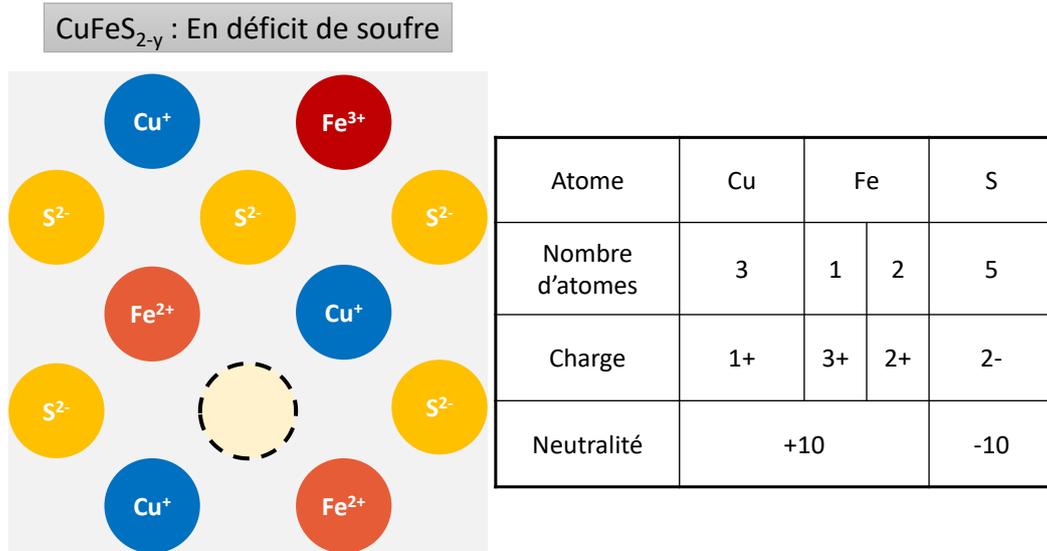


Figure 1.21 : Organisation d'un cristal de chalcopryrite CuFeS_{2-y} déficient en soufre.

Du fait de la lacune anionique créée par le déficit en soufre dans la structure, deux ions Fe²⁺ sont présents, et possèdent un électron supplémentaire par rapport à leur forme plus oxydée et plus stable Fe³⁺. On introduit donc des charges négatives dans le matériau. Dans ce cas, un dopage de type n est attendu pour le matériau résultant.

Une substitution d'une partie du cuivre par du fer peut également entraîner un rééquilibrage des charges afin de conserver la neutralité électrique de l'édifice. Pour compenser l'apport de charges positives entraîné par rapport à la structure stœchiométrique CuFeS₂ (apport net de +2 quand on remplace un ion Cu⁺ par un ion Fe³⁺), il est à nouveau possible pour deux ions Fe³⁺ d'être réduits en Fe²⁺.

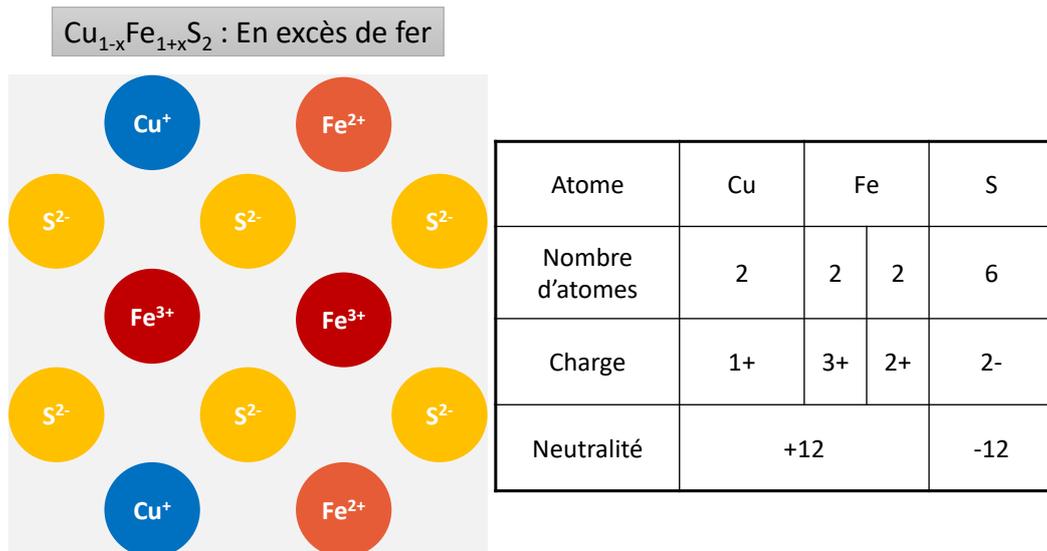


Figure 1.22 : Organisation d'un cristal de chalcopryrite Cu_{1-x}Fe_{1+x}S₂ en excès de fer.

Comme dans le cas traité précédemment d'une lacune en soufre, des électrons supplémentaires sont apportés par le fait que certains cations issus du fer sont dans une

configuration +2, au lieu de leur état plus stable +3. Ces électrons sont ainsi disponibles pour contribuer au transport des charges, et le matériau résultant est dopé n.

Dans le cas inverse, où un ion Cu^+ viendrait substituer un ion Fe^{3+} , la neutralité de l'édifice serait assurée par l'augmentation de la charge du cuivre Cu^+ en Cu^{2+} .

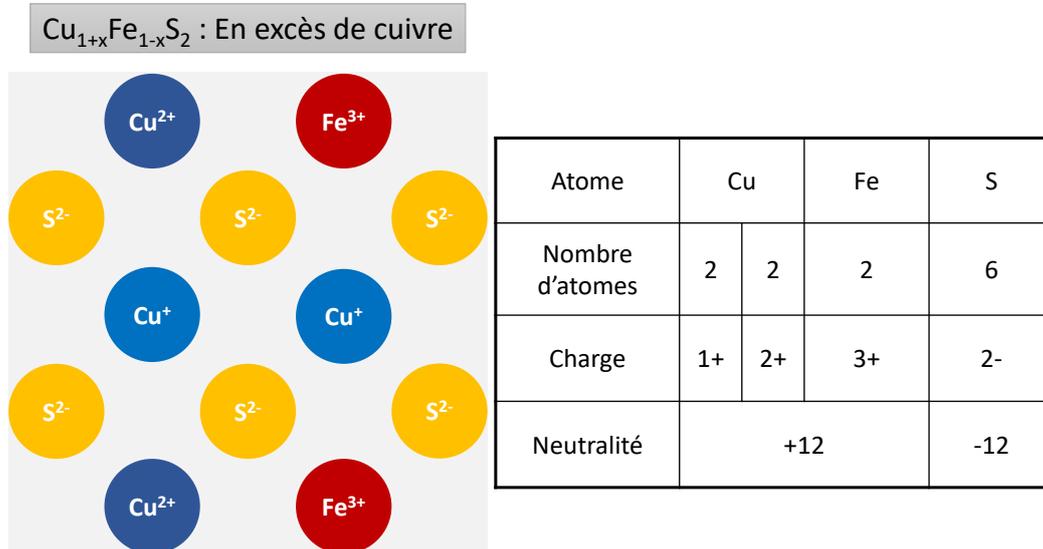


Figure 1.23 : Organisation d'un cristal de chalcopyrite $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ en excès de cuivre.

L'oxydation supplémentaire imposée à une partie du cuivre pour équilibrer l'édifice fait que ces ions Cu^{2+} possèdent un trou supplémentaire par rapport à leur configuration Cu^+ . On attend ainsi un matériau conducteur p pour cette configuration de chalcopyrite $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$.

Ces différents cas de dopage peuvent aider à décrire les comportements rencontrés dans la littérature pour ce matériau dont l'étude est récente pour les applications thermoélectriques. On peut également envisager un équilibre des charges par réduction totale du cuivre dans le cas par exemple d'un déficit en soufre dans la structure. Les cas simplifiés présentés permettent de rendre compte des phénomènes intrinsèques au matériau.

1.4.3 - Chalcopyrite en thermoélectricité

CuFeS_2

Ce matériau est l'un des minéraux les plus abondants à l'état naturel sur la surface de la Terre, et il est étudié depuis de nombreuses années. Il est connu à l'état naturel comme un conducteur de type n ou p, selon à la fois la stœchiométrie, et la température de mesure [82].

Les travaux de Ang et Mori (Figure 1.24) [82] démontrent que la chalcopyrite, sur des chalcopyrites issues de gisements naturels, mettent en évidence l'influence de la stœchiométrie sur le type de dopage qu'il est possible d'obtenir pour une telle structure. Les échantillons analysés lors de leur travaux sont en général riches en cuivre, et permettent de mettre en évidence un dopage de type p pour les excès de cuivre les plus importants.

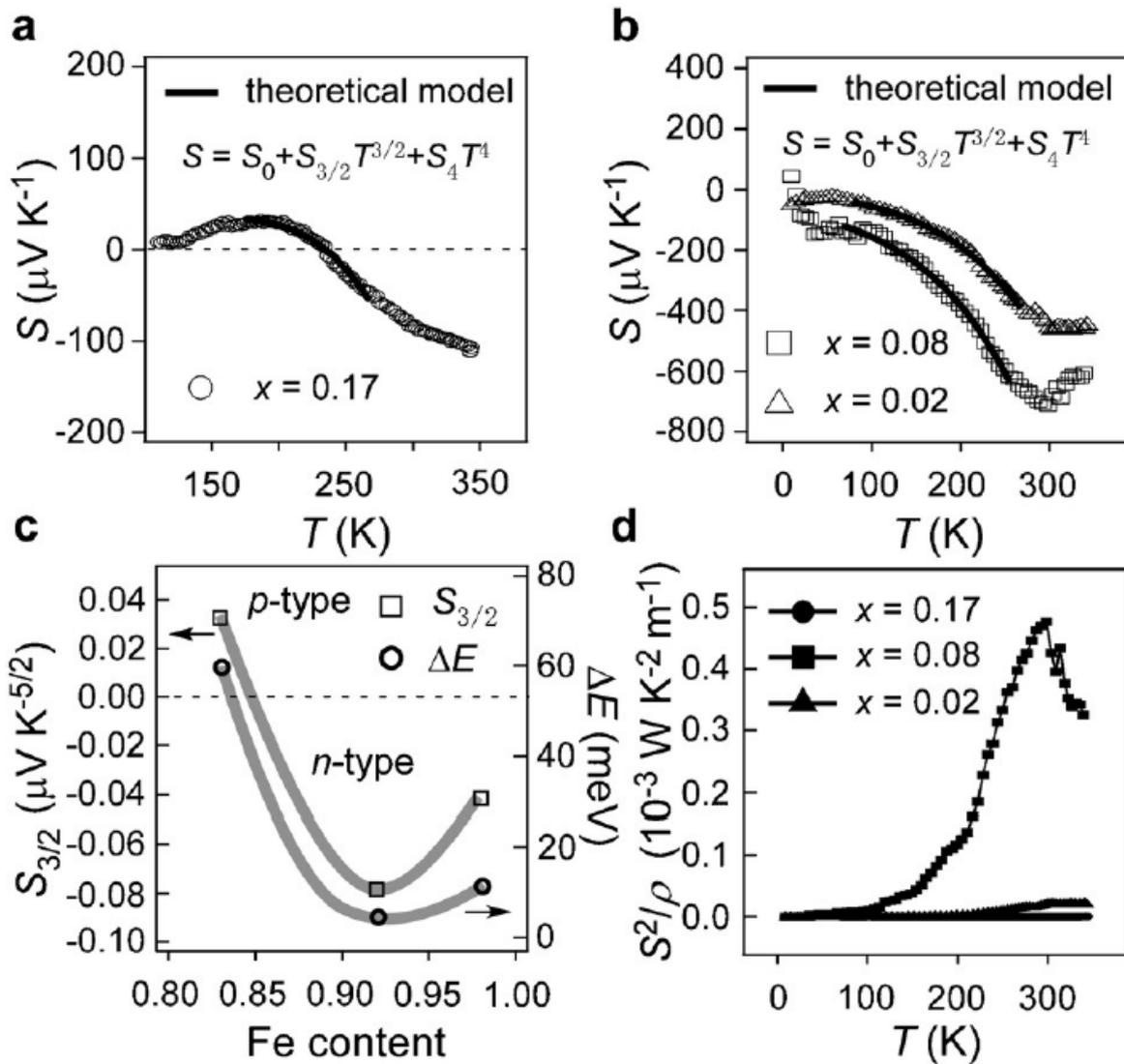


Figure 1.24 : a. et b. Evolution du coefficient Seebeck de chalcopysrites naturelles $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ pour différents excès de cuivre. En a., $x = 0,17$. En b., $x = 0,08$ et $x = 0,02$. Modèles théoriques en trait plein, données expérimentales en symboles. En c., Evolution de $S_{3/2}$, composante de S correspondant à la diffusion électron-magnon, et ΔE , l'énergie d'activation de ce phénomène. d. Evolution du facteur de puissance S^2/ρ en fonction de la température. Figure issue de la référence [82].

Dans la Figure 1.24, x correspond à l'excès de cuivre dans la structure du matériau à l'état naturel, répondant ainsi à la formule $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$. L'influence de la température sur le passage d'un conducteur p à n est expliquée par les auteurs par la prédominance de la contribution $S_{3/2}T^{3/2}$ sur l'expression de la valeur totale de S . Cette contribution décrit la diffusion électron-magnon, tandis que le terme S_0 correspond à la valeur de S à température nulle et que S_4T^4 correspond à un terme de fluctuation de spin, caractéristique des matériaux antiferromagnétiques.

En effet, pour des échantillons très riches en cuivre, le coefficient Seebeck, à basse température, est positif, ce qui indique une conduction de type p du matériau, comme indiqué

dans les cas de dopage présenté plus haut. Ce coefficient devient négatif quand on s'approche de la température ambiante. Le caractère conducteur n du matériau est plus prononcé pour de moindres excès en cuivre de l'échantillon mesuré (plus large coefficient Seebeck négatif), indiquant une relation entre la quantité de cuivre (ou, relativement, de fer) présente dans la structure, et le pouvoir thermoélectrique du matériau.

Une autre étude, menée par Liang et Feng (Figure 1.25), fait état de conduction p dans la chalcopyrite massive issue d'un standard commercial et donc exactement stœchiométrique [83].

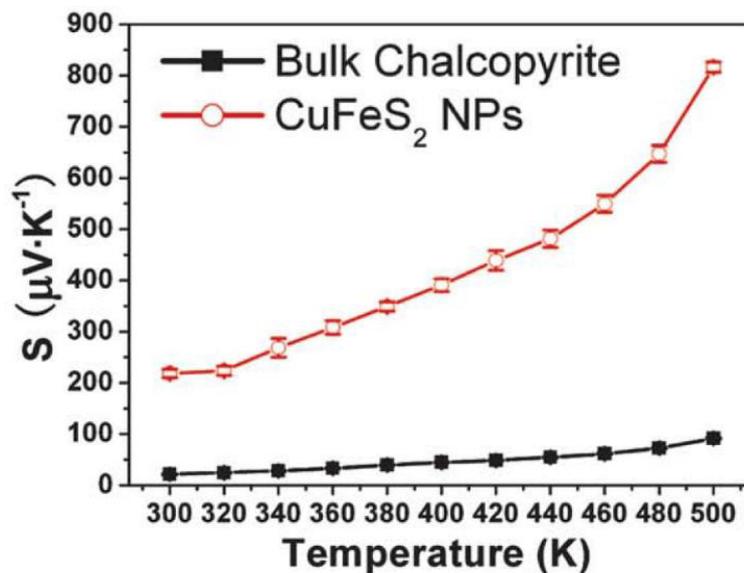


Figure 1.25 : Exemple de chalcopyrite présentant une conduction de type p (conduction de trous). Evolution du coefficient Seebeck de nanocristaux de chalcopyrite CuFeS₂ avec la température (en rouge), et de chalcopyrite massive (en noir). Figure issue de la référence [83].

La suite de l'étude montre qu'il est possible d'améliorer le coefficient Seebeck du matériau par la nanostructuration, et se concentre sur les propriétés de nanocristaux de chalcopyrite en comparaison avec le matériau massif. Les stœchiométries des échantillons étudiés dans ces articles sont également riches en soufre, ce qui peut traduire une conduction de type p.

D'un point de vue théorique, on peut lier le caractère conducteur p de la chalcopyrite à sa stœchiométrie en ions métalliques. En effet, si l'on considère le nombre de charges total apportés par les cations Cu⁺ et Fe³⁺, ce nombre de charges positives diminue si l'on augmente la proportion d'ions chargés +1. Si le nombre d'anions S²⁻ reste le même, on doit augmenter la charge de certains cations (Cu⁺ peut s'oxyder en Cu²⁺) afin de maintenir l'équilibre des charges. Ainsi, dans un matériau en excès de cuivre, Cu²⁺ possède un trou supplémentaire par rapport aux ions Cu⁺. On augmente le nombre de trous dans l'édifice. Si les trous sont les porteurs majoritaires dans la structure, le matériau sera un conducteur de type p.

Cependant, si la théorie permet d'envisager ce cas de figure de manière relativement simple, il n'existe pas d'étude complète faisant état d'une influence directe du dopage au cuivre et au fer sur la conduction n ou p des chalcopyrites, naturelles ou synthétiques. La relation entre stœchiométrie et type de conduction n ou p dans la chalcopyrite n'est pas plus décrite dans la littérature. Les exemples donnés précédemment ne donnent pas de réponse catégorique quant aux mécanismes de conduction mis en jeu dans la structure du matériau, et font simplement la constatation du signe du coefficient Seebeck, sans aller plus loin dans l'explication du phénomène de conduction.

Un autre exemple de conduction p observé dans le cas de nanocristaux de chalcopyrite est rapporté par Singh et Maenosono [84], [85]. Dans ces travaux, différentes proportions de cuivre et fer sont mises en réaction lors de la synthèse des nanocristaux. Les résultats obtenus sont à chaque fois des conducteurs p. Bien que pour la plupart non comparables avec les autres études, du fait des phases cristallines obtenues, différentes de la chalcopyrite CuFeS_2 ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, Cu_5FeS_4) ces résultats vont dans le sens de l'hypothèse établie plus haut : Plus la charge globale des cations présents est faible, plus le matériau résultant aura un caractère conducteur p prononcé. L'échantillon riche en fer étudié par les auteurs ne présente quant à lui pas la conduction n que l'on pourrait attendre pour une telle stœchiométrie. L'explication peut résider dans le fait que les proportions de fer et de cuivre introduites ne sont pas retrouvées dans les nanocristaux étudiés, avec une certaine limite à l'incorporation du fer. On se retrouve ainsi avec un échantillon comparable à ceux étudiés lors des précédentes mesures, avec un léger excès de cuivre par rapport au fer, et qui présente un comportement similaire de conducteur p.

Ainsi, il est important de contrôler au mieux sa stœchiométrie afin de maximiser les valeurs intéressantes pour les applications thermoélectriques, telles que le coefficient Seebeck et la conductivité électrique, tout en gardant comme objectif de minimiser la conductivité thermique du matériau, par la nanostructuration. Il est possible en adaptant les quantités de réactifs mis en présence lors de la synthèse, d'obtenir une chalcopyrite non stœchiométrique en cuivre et en fer.

En prenant le cas inverse aux exemples présentés pour les conducteurs p, on peut supposer qu'un conducteur n sera obtenu si l'on introduit plus de fer dans la structure ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$). On dope le matériau en électrons par l'augmentation du nombre de charges positives (Fe^{3+}), et par conséquent le nombre de charges négatives pour conserver la neutralité de l'édifice. Il sera possible d'adapter la quantité de fer en excès pour maximiser S et σ , les plus grandes valeurs de S étant obtenues pour des stœchiométries proches de (1 : 1 : 2). Les travaux de Tsujii et Mori [78] permettent d'expliquer ce phénomène par l'augmentation du nombre de porteurs libres n et de leur masse effective lorsque l'on s'éloigne de la stœchiométrie. L'effet de l'augmentation du nombre de porteurs (de l'ordre de $6 \cdot 10^{18}$ pour CuFeS_2 et de $7,4 \cdot 10^{20}$ pour $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{S}_2$) est la diminution de S (Figure 1.26).

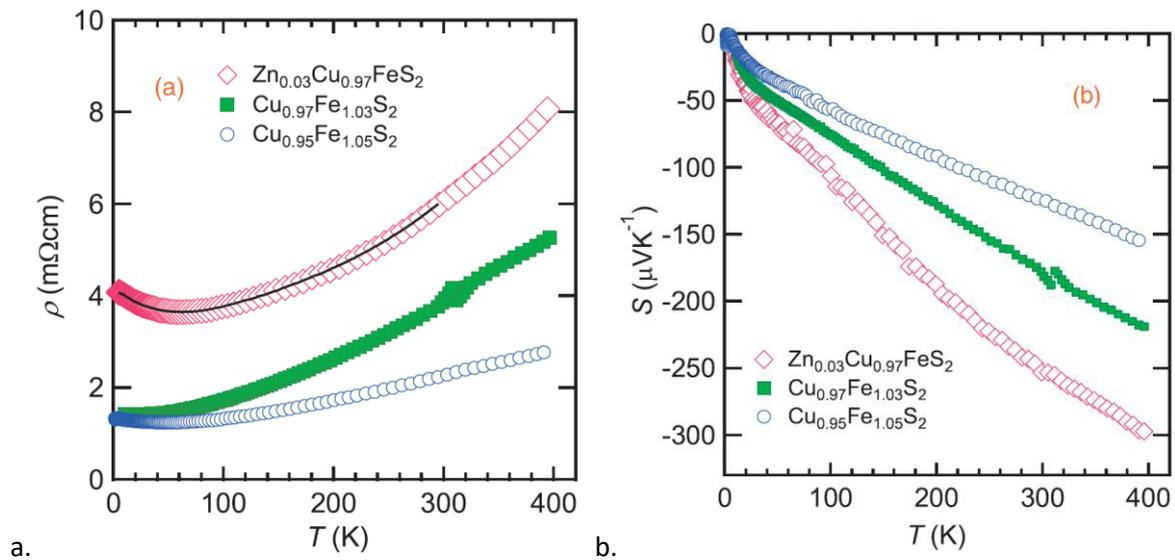


Figure 1.26 : Résistivité (a.) et coefficient Seebeck (b.) de chalcopyrites de différentes stœchiométries en fonction de la température. Cu_{0.95}Fe_{1.05}S₂ (bleu), Cu_{0.97}Fe_{1.03}S₂ (vert) et Zn_{0.03}Cu_{0.97}FeS₂ (rouge). Figure issue de la référence [78].

De même, si l'on s'éloigne de la stœchiométrie en soufre, et pour les mêmes raisons, on augmente la conductivité électrique. Ainsi, un optimum doit être trouvé. Les mêmes conclusions sont apportées par Li et Chen (Figure 1.27) [80].

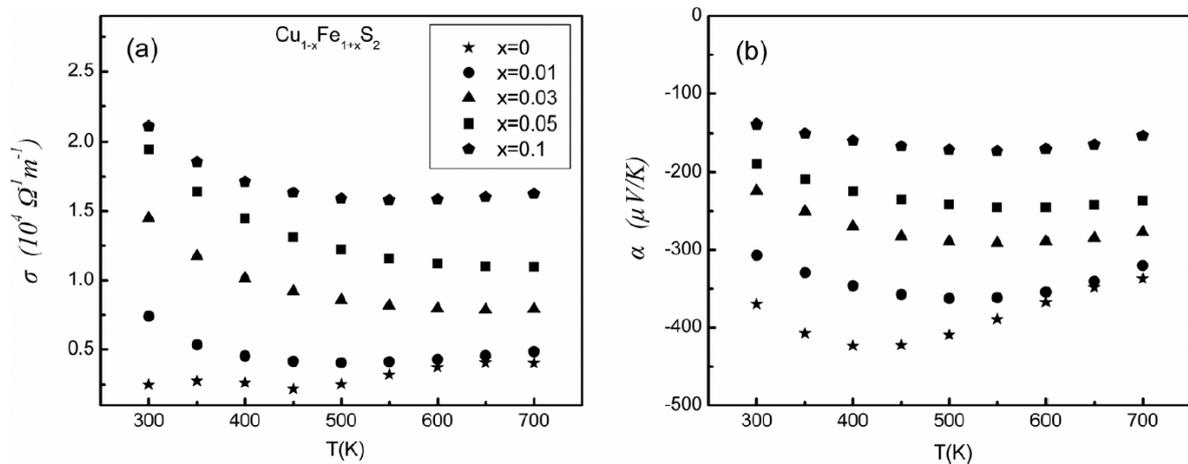


Figure 1.27 : Conductivité électrique (a.) et coefficient Seebeck (b.) de chalcopyrites Cu_{1-x}Fe_{1+x}S₂ de différentes stœchiométries en fonction de la température. x correspond à l'excès de fer ou au déficit de cuivre dans la structure. Figure issue de la référence [80].

Dans cette publication, la chalcopyrite est obtenue par chauffage de poudres à haute température dans des tubes en quartz, ce qui est un procédé totalement différent des méthodes utilisées dans les exemples pris jusqu'à présent (synthèse chimique de nanocristaux). Toutefois, et au vu des résultats et des conclusions apportées à la fois par Li et Chen et également par Tsujii et Mori, on peut affirmer que la méthode de synthèse de la phase chalcopyrite (dopée au fer dans ces deux exemples) n'influence pas le coefficient Seebeck de

cette phase, qui est une propriété intrinsèque au matériau, et n'est donc pas influencée par la taille des domaines cristallins, au contraire de la conductivité thermique du matériau, qui sera elle sensible à la nanostructuration. Le dopage par le fer discuté dans ces deux références est ainsi dû à l'augmentation du nombre de porteurs de charge, comme l'on remplace des cations monovalents Cu^+ par des ions trivalents Fe^{3+} . Leur masse effective augmente proportionnellement au taux de dopage en fer, indiquant une forte influence de l'orbitale 3d du fer sur la structure de bandes de la chalcopyrite.

Il est également possible d'améliorer le coefficient Seebeck en substituant une partie du cuivre présent par des ions polyvalents, par une augmentation du nombre de porteurs libres dans le matériau (comme lors du remplacement d'une partie de Cu^+ par Fe^{3+}). Des exemples de dopage par Zn^{2+} [78], [79] ou par Mn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} [81] sont proposées dans la littérature, afin à chaque fois d'augmenter la conductivité électrique, tout en gardant une valeur de S intéressante pour les applications thermoélectriques, ce qui revient à trouver l'optimum en concentration et charge des porteurs.

L'excès inverse a été décrit par Tsujii afin d'évaluer l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés du matériau [86]. Dans ce cas, la synthèse était faite par réaction des poudres métalliques et de soufre à haute température. Cette méthode permet de contrôler parfaitement la stœchiométrie des poudres polycristallines résultantes. Les larges excès en fer permettent d'augmenter la conductivité électrique du matériau, et l'explication proposée est que le moment magnétique du fer, plus important pour un matériau sur-stœchiométrique en fer, favorise le transport des charges dans le matériau. En revanche, les échantillons ayant le plus fort taux de fer sont ceux ayant le plus faible coefficient Seebeck. Le même groupe de recherche décrit la substitution d'une partie du Cu^+ par Zn^{2+} dans le même type de matériau [78], [79] (même méthode de synthèse) pour augmenter le facteur de puissance PF, en augmentant le coefficient Seebeck.

Toujours dans l'optique de contrôler au mieux les propriétés thermoélectriques en influant sur la stœchiométrie, Li s'intéresse à la déficience en soufre comme paramètre d'influence [80]. Le matériau est dopé n, comme attendu si l'on se place dans la configuration d'un matériau stœchiométrique en métaux et pauvre en soufre. Ce cas a été décrit plus haut, avec une baisse de la charge globale des anions, et un équilibrage nécessaire de la charge globale des cations pour conserver la neutralité de l'édifice.

Autres composés : tellurures, séléniures et sulfures

D'autres matériaux appartiennent à la famille des chalcopyrites. Cependant, les objectifs du projet étant de développer un matériau peu cher à base d'éléments non toxiques, En outre, la stratégie choisie de synthèse des matériaux par voie chimique est encore très peu étudiée pour les chalcopyrites dans le but d'obtenir de bons matériaux thermoélectriques. Il est ainsi pertinent d'étudier en détails le matériau le plus classique de cette famille, qui constituera le

point de départ de potentielles études pouvant être menées sur les solutions solides à partir de CuFeS_2 , et sur la synthèse chimique de tout autre matériau de cette famille.

Dans la classe des tellures, CuAlTe_2 possède un bandgap de 2,06 eV, et a été très peu évoqué, notamment du fait de la difficulté rencontrée pour synthétiser des matériaux purs et de son haut bandgap, trop grand pour des applications en thermoélectricité [87]. CuInTe_2 et CuGaTe_2 ont déjà été étudiés pour la thermoélectricité, avec des facteurs de mérite au-delà de 1 à haute température [88], [89]. Les matériaux issus de cette famille sont en général de type p.

Les séléniures CuInSe_2 et CuGaSe_2 sont des conducteurs de type p, de bandgap compris entre 1,2 et 1,7 eV, trop important pour être de bons matériaux thermoélectriques. Le CuFeSe_2 ne cristallise pas dans la phase chalcopyrite mais eskébornite, qui est une classe parente. Il sera évoqué dans la discussion des propriétés thermoélectriques, pour l'inclusion du sélénium [73], [74], plutôt rencontré en thermoélectricité dans des solutions solides avec les chalcopyrites à base de soufre [75].

CuInS_2 et CuGaS_2 sont deux matériaux étudiés de manière intensive [90]–[93], notamment pour leurs bonnes propriétés en cellules solaires. En revanche, leur utilisation pour la thermoélectricité est beaucoup moins étudiée. Les méthodes récentes de synthèse de chalcopyrites par voie chimique en solution sont décrites de manière détaillée dans la revue publiée par Chueh et Thomas en 2016 [94], et les chalcopyrites sont évoquées comme matériaux d'intérêt pour la thermoélectricité dans les revues de Gonçalves et Godart en 2014 [34] et de Hebert et Maignan [95] en 2015.

1.4.4 - Nanocristaux de CuFeS_2

Il existe peu d'études faisant état de synthèses de nanocristaux de CuFeS_2 pour être utilisés comme matériaux thermoélectriques.

Dès 2012, Feng et ses collaborateurs ont développé une synthèse de nanocristaux de CuFeS_2 [83], basée sur l'injection de diéthylthiocarbamate de sodium à 180°C dans un mélange de chlorure de cuivre II et de chlorure de fer III dans du dodécane-thiol et le l'acide oléique. Les nanocristaux résultants, cristallins et de taille inférieure à 10 nm, présentent la particularité d'être conducteurs p, avec un coefficient Seebeck très important, jusqu'à 800 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à 230°C. La conductivité thermique des nanocristaux peut également être réduite par rapport au matériau massif. Les auteurs passent de 5-6 $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ en dessous de 0,5 $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ par nanostructuration du matériau. De telles caractéristiques permettent au matériau synthétisé d'atteindre un ZT intéressant de 0,28 à son maximum autour de 230°C. A ce jour, cette référence est la seule faisant mention de nanocristaux de CuFeS_2 de type p.

Cependant, du fait de l'intérêt de ce matériau en vue d'autres applications, telles que les cellules solaires à base de nanocristaux, d'autres synthèses sont évoquées dans la littérature.

Synthèses hydrothermales

La première synthèse est décrite en 1991 par Silvester et Sexton, qui obtiennent des nanocristaux agrégés de 5 à 10 nm par réaction hydrothermale d'oxyde de fer et de nitrate de cuivre dans un réacteur scellé [96]. Ces synthèses en autoclave présentent l'avantage de n'utiliser aucun solvant organique et de produire des quantités importantes de produit, cependant les conditions de réaction et la taille et la morphologie des cristaux obtenus sont difficiles à maîtriser. Les synthèses hydrothermales en autoclave sont également décrites à partir de 2013, par Ray et Chen [97]. L'influence de l'acide citrique sur l'apparition de phases minoritaires (CuS , Fe_2O_3 , Cu_9O_8) est démontrée et permet d'obtenir des particules larges de 100 à 200 nm. En 2014, Kang propose une synthèse passant par une phase en autoclave permettant d'obtenir des nanocristaux de CuFeS_2 polydispersés de plus de 50 nm, à partir de chlorures méthyliques et de thioacétamide dans l'éthanol en présence d'éthylènediamine [98]. Les nanocristaux sont ensuite utilisés au sein de structures cœur coquille avec des nanoparticules de TiO_2 pour des applications en catalyse.

Ces synthèses en autoclave permettent d'obtenir des structures anisotropes, comme évoqué par Wang et Zhao en 2015, qui obtiennent des nanorods de surface très texturée de CuFeS_2 à partir de sulfates de fer et de cuivre, et de soufre élémentaire [99].

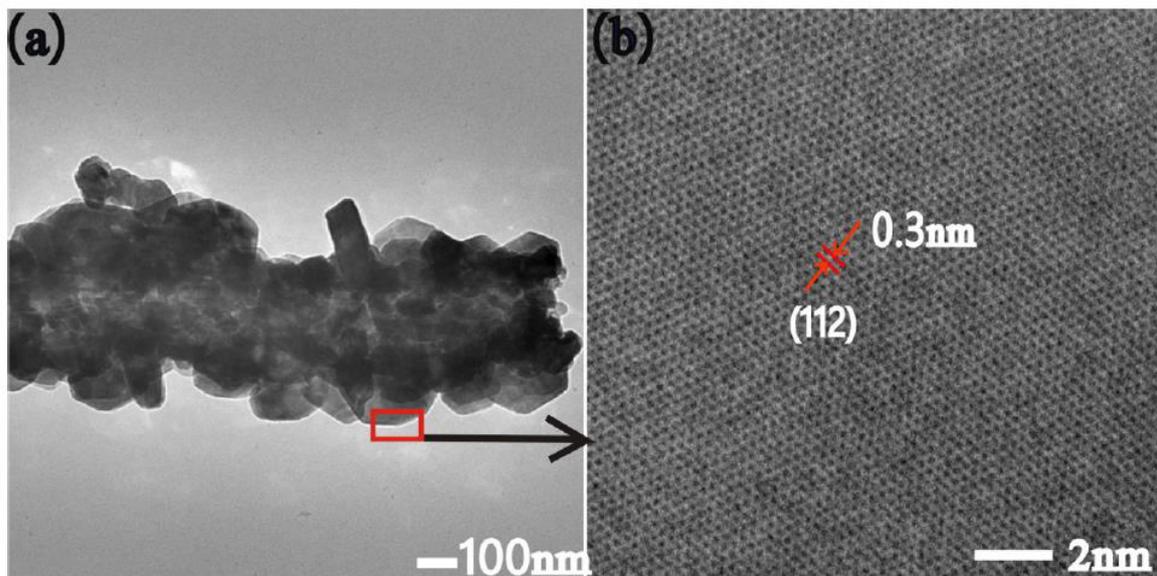


Figure 1.28 : Clichés MET et MET Haute résolution de nanocristaux de CuFeS_2 . Figure issue de la référence [99].

Les auteurs souhaitent utiliser ces structures comme anode pour le stockage du lithium. Plusieurs autres publications font également mention de synthèse en solution de structures anisotropes de CuFeS_2 . On peut par exemple citer, en 1999, les travaux de Liu et Hu, qui utilisent une réaction hydrothermale pour obtenir des nanorods de CuFeS_2 à partir de chlorures métalliques et de sulfure d'ammonium [100]. Il est possible également d'obtenir des nanofils, en chauffant en autoclave les chlorures métalliques et le sulfure d'ammonium,

comme proposé par Wang et Peng en 2009 [101]. La même année, Disale et Garje utilisent un précurseur complexe préparé préalablement, le monoacétylférocène thiosemicarbazone complexant un ion Cu II, pour initier la cristallisation de nanorods de CuFeS_2 , après pyrolyse du précurseur et réaction dans l'éthylène glycol [102]. Cependant ces synthèses présentent l'inconvénient d'utiliser soit des précurseurs complexes, soit de longs temps de réaction (24h en autoclave).

Synthèses en milieu organique

Des synthèses en milieu organique utilisant l'injection à chaud permettent d'obtenir des nanocristaux relativement monodisperses et de taille inférieure à 15 nm. Il est courant d'obtenir des structures anisotropes, de forme pyramidale ou sous forme de plaquettes, dont l'épaisseur est faible devant leur dimension latérale.

Gupta réalise en 2010 [103] la synthèse de nanocristaux de morphologie contrôlée, sphérique ou pyramidale, par l'utilisation de précurseurs de type métal-dithiocarbamate.

Des plaquettes de forme rectangulaire (nanobriques), très bien organisées et empilées selon leur épaisseur (petite dimension) sont synthétisées par Lyubutin et Wang en 2013 [104]. Les plaquettes sont obtenues à partir d'acétate de cuivre et de fer, portés à haute température en présence de soufre élémentaire et de trioctylphosphine.

La même année, Prashant et Kumar publient la seule référence à ce jour faisant état d'une phase wurtzite pour le matériau CuFeS_2 [105]. Les nanocristaux obtenus sont riches en cuivre, et pauvres en soufre, et semblent anisotropes (aiguilles) et fortement aggrégés. Le précurseur de fer choisi pour la réaction définit le système cristallin dans lequel cristallisent les nanocristaux résultants. Le chlorure de fer donne une phase quadratique chalcopryrite tandis que le sulfate de fer donnera la phase wurtzite. Un complexe de cuivre et de thiourée est utilisé comme source de soufre et de cuivre.

En 2014, Ray et Layek proposent une synthèse simple et bon marché à partir de chlorures métalliques et de Na_2S [106]. Les nanocristaux sont passivés par du poly(vinylpyrrolidone), et forment des structures facettées, relativement monodisperses, de dimension en dessous de 20 nm. Cependant, la composition des nanocristaux obtenue par EDX est extrêmement éloignée de la stœchiométrie, et le contrôle de ce paramètre est primordial dans les études relatives à ce matériau pour dopage.

Passivation par l'oleylamine

Récemment, deux publications décrivent des synthèses de nanocristaux de CuFeS_2 passivés par l'oleylamine, qui stabilise de manière efficace les nanocristaux, monodisperses et de forme triangulaire ou pyramidale dans les deux cas.

Gabka et Pron utilisent une méthode sans injection, ou les précurseurs de métaux sont des chlorures mélangés avec de la thiourée en présence d'oleylamine et d'acide oléique [107].

Si les stœchiométries des nanocristaux sont très différentes selon les ratios molaires employés, conduisant à la cristallisation du matériau dans d'autres phases cristallines (bornite pour un matériau très riche en cuivre), la taille des cristaux est bien contrôlée, ainsi que leur dispersité. Les auteurs obtiennent des nanocristaux de taille inférieure à 5 nm, ce qui permet d'observer un effet de confinement quantique.

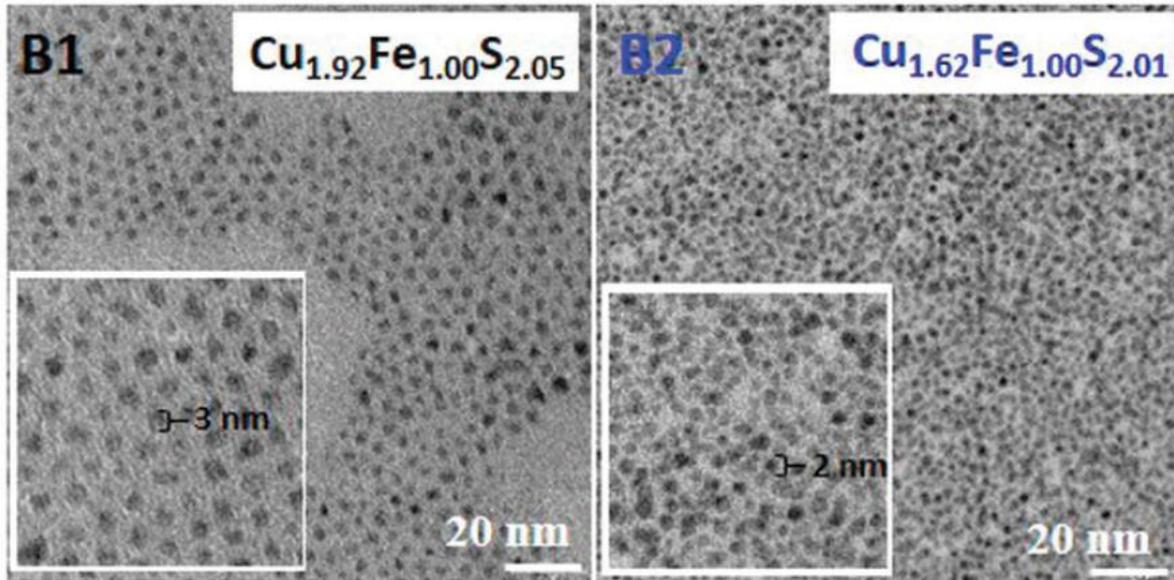


Figure 1.29 : Clichés MET de nanocristaux de CuFeS_2 , de composition mesurée par EDX. Figure issue de la référence [107].

Manna et Gosh proposent quant à eux une synthèse par injection à chaud de dodécane-thiol dans une solution d'iodure de cuivre et d'acétylacétonate de fer en présence de trioctylphosphine [108]. Les nanocristaux obtenus sont passivés par l'oleylamine, monodisperses et de dimension latérale de 10 nm.

Tendances sur la synthèse de CuFeS_2

Quel que soit le mode de synthèse et les réactifs impliqués (synthèse hydrothermale ou en milieu organique, synthèse micro-ondes), le matériau présente une grande tendance à cristalliser dans des structures anisotropes, de type nanofils, nanorods, plaquettes ou pyramides. Il est difficile même pour les protocoles les mieux établis de réaliser un contrôle de la taille et de la dispersion pour les nanocristaux, les meilleurs résultats si l'on considère ces deux critères ont été obtenus par Gabka [107] et Ghosh [108] en 2016. Leurs nanocristaux sont les plus monodisperses de la littérature, et dans le cas de Gabka, les plus petits nanocristaux de CuFeS_2 synthétisés par voie chimique, avec une taille de moins de 3 nm. En outre, les synthèses de CuFeS_2 ne sont pas optimisées pour la production de plusieurs centaines de mg de nanocristaux. En conclusion, la synthèse de ce matériau, composé d'éléments peu chers et abondants, est un sujet d'étude dont les paramètres ne sont pas totalement maîtrisés, et les résultats sont très variables d'une méthode à une autre.

Les critères de choix dans le mode opératoire d'une synthèse de nanocristaux de CuFeS_2 sont principalement la production de grandes quantités de matériau et le contrôle fin de sa composition. Ces synthèses seront décrites dans le chapitre 2.

CHAPITRE 2 - SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES DE NANOCRISTAUX DE CHALCOPYRITE

Le but du projet est d'obtenir à partir d'une même famille de matériaux, composée donc des mêmes éléments peu chers et abondants (cuivre, fer et soufre), deux matériaux distincts, l'un dopé p, pour conduire les trous, et l'autre dopé n, pour conduire les électrons. En vue d'une application thermoélectrique, ces deux matériaux sont essentiels au sein d'un générateur afin que, montés en série, on puisse conduire les deux types de charges. L'intérêt est donc de développer un matériau peu cher, stable et versatile afin de réaliser des générateurs de moindre coût et d'efficacité raisonnable autour de la température ambiante.

Dans cette optique, l'intérêt de la chalcopyrite, de formule CuFeS_2 , est de posséder deux cations de valence différente répartis sur des sites cationiques ayant le même environnement. Dans la maille de chalcopyrite cubique, où les atomes de soufre décrivent un réseau cubique faces centrées (CFC), les cations occupent aléatoirement un site tétraédrique sur deux, formant autour de chaque atome de soufre un tétraèdre de cations. On peut également décrire l'environnement de chaque cation comme un tétraèdre constitué de quatre ions sulfures. Ce type de maille est décrit comme une maille de zinc blende, ZnS . Les cations Zn^{2+} sont dans le cas de la chalcopyrite remplacés aléatoirement par les cations Cu^+ et Fe^{3+} . Les aspects cristallographiques seront discutés dans la dernière partie du chapitre lors de l'analyse des matériaux synthétisés par diffraction des rayons X.

Si la maille est plus organisée, de par des conditions de synthèse différentes, ou dans le cas du minéral à l'état naturel, des conditions de formation différentes, il est nécessaire pour la décrire de se placer dans le système quadratique. Dans cette configuration, les cations occupent les mêmes sites que dans la maille cubique, avec alternativement un cuivre I et un fer III sur chaque site disponible. La maille résultante est ainsi une superposition de deux mailles cubiques de type zinc blende, avec remplacement des ions Zn^{2+} par alternativement Cu^+ et Fe^{3+} .

Ce chapitre porte sur le développement du matériau sous forme de nanocristaux. Dans une première partie, les synthèses seront décrites. Les analyses structurales menées sur les nanocristaux après synthèse constitueront la seconde partie du chapitre. La microscopie électronique permet d'avoir un accès direct à la taille des nanocristaux. Corrélée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), on peut déterminer la quantité de ligands présents à la surface des nanocristaux. Des analyses avancées de leur composition (XPS et EDX), mises en relation avec la microscopie et l'ATG, permettent de discuter la stœchiométrie des échantillons, et d'envisager une compréhension plus fiable des propriétés thermoélectriques qui seront le cœur du troisième chapitre. Enfin, une discussion approfondie des résultats obtenus en diffraction des rayons X permettra de comprendre les évolutions de la structure cristalline des

nanocristaux en fonction de leur stœchiométrie et de différentes contraintes (température et pression).

2.1 - SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX DE CuFeS_2

La synthèse des nanocristaux est faite dans le but d'accéder à un matériau intégrable à un dispositif fonctionnel. Le protocole choisi doit donc remplir certaines conditions, qui permettront de répondre aux contraintes imposées. Dans un premier temps, il est nécessaire de produire de grandes quantités, de l'ordre du gramme, de nanocristaux en une synthèse. Cette contrainte est liée au fait que les matériaux seront utilisés à l'état solide, au sein de structures compressées de dimensions de l'ordre du cm. Afin de contrôler le taux de dopage au sein du matériau semi-conducteur, la synthèse doit permettre d'accéder à la composition, et à la faire évoluer de manière contrôlée. De même, la synthèse doit être reproductible, afin de pouvoir comparer les différents échantillons, en fonction des paramètres notamment la stœchiométrie. Enfin, le coût d'une synthèse doit être pris en compte, c'est pourquoi le rendement de synthèse, sa simplicité, son adaptabilité et le coût des réactifs et solvants impliqués seront aussi pris en compte.

La littérature fait état de plusieurs synthèses de nanocristaux de CuFeS_2 , mais les quantités de nanocristaux produites sont en général assez faibles (de l'ordre de quelques dizaines de mg), car les applications visées classiquement (cellules solaires, en plus d'autres chalcogénures ternaires) ne requièrent pas une masse plus importante de nanocristaux. Les tailles et les formes pouvant être atteintes sont très variées, avec mention de nanofils et de nanorods, comme de particules sphériques ou de plaquettes. En revanche, le contrôle de la stœchiométrie n'est pas le point le mieux développé, et les synthèses disponibles ne s'attachent pas particulièrement à ce point. Le Tableau 2.1 référence les synthèses de CuFeS_2 décrites dans la littérature et discutées dans le chapitre 1, en mettant en avant les critères d'intérêt déterminants pour cette thèse : quantité de matériau synthétisé, souvent estimée par calcul à partir des quantités molaires de précurseur, (car les masses obtenues et les rendements sont rarement mentionnés), taille, forme et stœchiométrie des nanocristaux synthétisés.

Ref	Précurseurs	Méthode	Température	Quantité (mg)	Taille (nm)	Forme	Composition
[83]	CuCl ₂ , FeCl ₃ , Acide Oléique, Dodécane-thiol, Na ₂ S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂	Injection à chaud	180°C	100	6	Sphériques déformés	CuFe _{0,92} S _{2,1} ; CuFe _{0,97} S _{1,9}
[96]	Fe(NO ₃) ₃ , Cu(NO ₃) ₂ , H ₂ S	Hydrothermale	100°C	100	5 - 10	Sphériques agrégés	/
[97]	CuCl, FeCl ₃ .6H ₂ O, Acide citrique, (NH ₄) ₂ S	Hydrothermale	180°C	100	100 - 200 (polycristallins, cristallites 30 - 60)	/	CuFe _{0,92} S _{2,0} 4
[98]	CuCl.5H ₂ O, FeCl ₃ .6H ₂ O, CuCl ₂ , Ethanol, C ₂ H ₅ NS, Ethylènediamine	Hydrothermale	200°C	200	20	Sphériques déformés	/
[99]	CuSO ₄ .5H ₂ O, FeSO ₄ .7H ₂ O, Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	Hydrothermale	210°C	50	100 / x μm (longueur)	Nanorods	CuFe _{1,15} S _{1,8} 5
[100]	CuCl, FeCl ₃ .6H ₂ O, (NH ₄) ₂ S	Hydrothermale	200-250°C	100	20 - 40 / x μm (longueur)	Nanorods	/
[101]	CuCl, FeCl ₃ , (NH ₄) ₂ S, Ethylènediamine	Solvothermale	150-220°C	200	50 / x μm (longueur)	Nanofils	CuFe _{1,02} S _{2,1} 4
[102]	CuL ₂ / Cu(LH) ₂ Cl ₂ LH = monoacetylferrocène thiosemicarbazone	Pyrolyse	500-550°C	100	20 / 200 (longueur)	Nanorods	CuFe _{1,01} S _{1,9} 9
	CuL ₂ / Cu(LH) ₂ Cl ₂ , Zhtylèneglycol	Solvothermale	200°C		10 - 15	Sphériques	CuFe _{1,02} S _{1,9} 8
[103]	Cu[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₂ , Fe[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃ , S, Trioctylphosphine, Oleylamine, Acide Oléique, Dichlorobenzène	Injection à chaud	180°C	100	15	Sphériques	/
	Cu[C ₅ H ₇ O ₂] ₂ , Fe[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃ , S, Trioctylphosphine, Oleylamine, Dichlorobenzène	Injection à chaud	180°C		30	Pyramidales	
[109]	[Cu(tu) ₃]Cl, [Cu(tu) ₆]SO ₄ .H ₂ O, In(OAc) ₃ .xH ₂ O, In(SO ₄) ₃ .xH ₂ O, Fe(SO ₄) ₃ .xH ₂ O, Ethylèneglycol	Heating-Up	200°C	100	20	Plaquettes agrégées	Cu _{1,16} FeS _{1,8}
[106]	CuCl ₂ , FeCl ₃ , Na ₂ S, poly(vinylpyrrolidone)	Solvothermale	140°C	50	15	Sphériques facettés	Cu _{1,15} Fe _{0,85} S _{1,7}
[107]	CuCl, FeCl ₃ , (NH ₄) ₂ S, Acide Oléique, Oleylamine	Heating-up	180°C	50	3	Sphériques	Cu _{1,9} FeS _{2,05} ; CuFe _{1,8} S _{2,27}
					9	Pyramidales	Cu _{1,64} FeS _{2,0} 4
[108]	CuI, Fe[C ₅ H ₇ O ₂] ₃ , Octadécène, Oleylamine, Trioctylphosphine, Dodécane-thiol	Injection à chaud	270°C	100	10 - 15	Pyramidales	Stœchiométriques
[110]	Cu(CH ₃ COO) ₂ , FeCl ₂ , Dodécane-thiol, S, Octadécène, Acide Oléique, Oleylamine	Injection à chaud	180°C	200	5 - 10	Sphériques	/
[104]	(Cu(COOCH ₃) ₂ .H ₂ O), (Fe(COOCH ₃) ₂), S, Octadecylamine, Trioctylphosphine	Heating-up	240°C (320°C)	100	5 (ou 37 à 320°C)	Plaquettes	/

Tableau 2.1 : Synthèses de nanocristaux de CuFeS₂, références issues de la littérature.

Les principales synthèses dont il est fait mention ne permettent pas d'obtenir des quantités de matériau importantes. De plus, le contrôle de la stœchiométrie est souvent approximatif, et n'est pas toujours la priorité des auteurs.

En revanche un protocole de synthèse d'un matériau parent, CuInS_2 , développé au laboratoire [111], fournit plusieurs centaines de mg de produit à partir de précurseurs simples et bon marché. Cette synthèse est très robuste, offre de bons rendements et permet de contrôler la stœchiométrie de manière fine. La contrainte de la quantité de produit, en plus de l'expérience déjà acquise dans cette synthèse et sa simplicité de mise en œuvre en font un point de départ intéressant à partir duquel adapter la synthèse de nanocristaux de CuFeS_2 . En parallèle, une autre synthèse ayant pour base une publication de Feng en 2014 [83] et faisant état de nanocristaux de CuFeS_2 pour la thermoélectricité en film mince sera développée. Une adaptation est également nécessaire, les quantités de produit évoquées dans la référence étant trop faibles pour constituer un pied thermoélectrique compacté.

2.1.1 - Modes opératoires

Deux synthèses de nanocristaux de CuFeS_2 ont été développées durant cette thèse, par montée en température du milieu réactionnel ('heat-up') et par injection à chaud ('hot-injection') dans le but d'obtenir des nanoparticules avec une taille comprise entre 30 et 50 nm et de stœchiométrie contrôlée. Les pesées sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon pour protéger les réactifs de l'oxydation, et la réaction est également réalisée sur une rampe à vide/argon. Le programme de chauffage est assuré par un ordinateur relié à un régulateur PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé). La consigne est transmise à un chauffe-ballon qui assure la montée en température du milieu réactionnel (Figure 2.1).

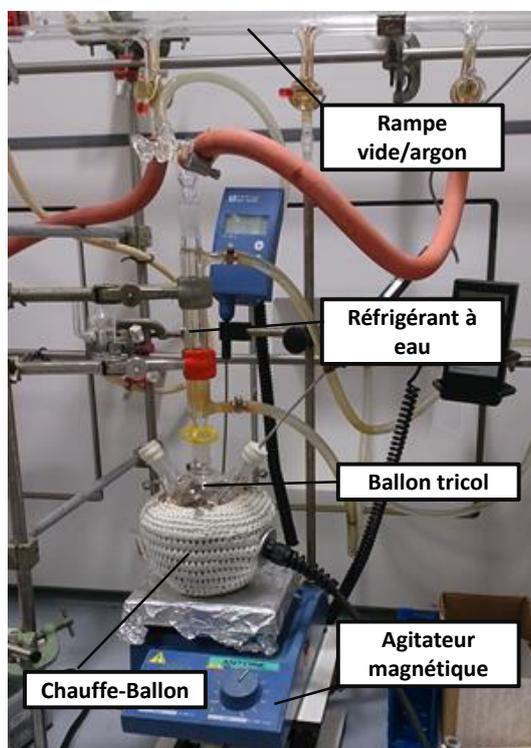


Figure 2.1 : Montage expérimental de synthèse colloïdale des nanocristaux de CuFeS_2 .

Méthode par 'heat-up'

Lors de la synthèse par 'heat-up', l'iodure de cuivre et l'acétylacétonate de fer sont les précurseurs métalliques. Le précurseur de soufre est le dodécane-thiol (DDT), qui est également le ligand venant stabiliser la surface des nanocristaux après la synthèse. Le dodécane-thiol est également co-solvant de la réaction, avec l'octadécène (ODE). Dans une procédure typique de synthèse, 1 mmol de chaque précurseur cationique est pesée et introduite dans un ballon tricol de 50 mL. 5 mL de dodécane-thiol et 5 mL d'octadécène sont ajoutées aux poudres, et le mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté pour solubiliser les poudres. Le mélange est dégazé sous vide primaire sur la rampe à vide/argon pendant 30 minutes. Cette première étape permet d'éliminer l'oxygène du montage. Ainsi, on évite la formation d'oxydes métalliques tels que CuO ou Fe₂O₃ à partir des précurseurs métalliques. Le mélange est ensuite porté à 100 °C (10 °C.min⁻¹) sous agitation, et sous flux d'argon, pour former les complexes métal-thiolates à l'origine de la nucléation des nanocristaux. À 100 °C, le mélange prend une couleur jaune sombre. Après 1 h à cette température, et une nouvelle mise sous vide du mélange, pour éliminer les espèces volatiles pouvant être formées pendant le chauffage à 100 °C, le milieu réactionnel est rapidement porté à la température de réaction, 230 °C (Consigne : 60°C.min⁻¹. Atteints : 20 °C.min⁻¹). Une colonne à reflux est utilisée (Figure 2.2). Une agitation constante et vigoureuse est maintenue pendant toute la réaction à l'aide d'un barreau aimanté afin d'obtenir un chauffage homogène du mélange. Durant le chauffage, le mélange fonce jusqu'à prendre une couleur noire. Le chauffage est arrêté après 30 minutes de réaction, et on descend rapidement la température pour stopper la croissance des cristaux.

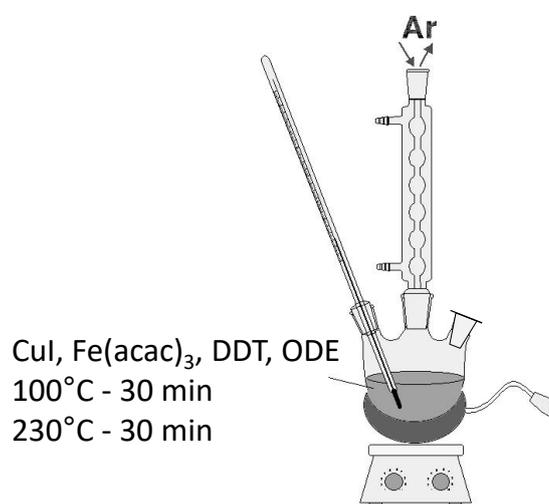


Figure 2.2 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse de nanocristaux de CuFeS₂ par méthode 'heat-up'.

La solution est ensuite centrifugée à 8000 tours par minute (rpm) pendant 5 minutes en présence de méthanol (5 mL : 5 mL), apte à faire précipiter les nanocristaux. Le surnageant est éliminé, et les nanocristaux dispersés dans 10 mL de chloroforme ou de toluène. Deux étapes supplémentaires de lavage au méthanol sont réalisées afin d'éliminer les ligands en excès et les espèces n'ayant pas réagi. Les nanocristaux sont finalement redispersés dans 10 mL de

chloroforme ou de toluène pour une future utilisation. Cette synthèse a un rendement de 80 à 85 %, et on obtient environ 200 mg de nanocristaux. Les quantités de précurseurs et de solvant peuvent être augmentées pour obtenir jusqu'à 3 g (15 mmol de précurseurs cationiques) de produit en une synthèse.

Méthode par injection à chaud

Le deuxième protocole de synthèse développé est une injection à chaud du précurseur de soufre, le diéthylthiocarbamate d'ammonium, dans un mélange de chlorures métalliques. Dans une synthèse typique, 1 mmol de FeCl_3 et de CuCl_2 sont pesées et introduites dans un ballon tricol de 100 mL. On notera ici que le précurseur de cuivre contrairement à la précédente synthèse dans l'état d'oxydation +II, et que la formation des nanocristaux de CuFeS_2 passe par sa réduction pendant la synthèse. Les poudres sont solubilisées dans 18 mL de dodécane-thiol et 12 mL d'acide oléique. Une agitation constante et vigoureuse est maintenue pendant toute la réaction à l'aide d'un barreau aimanté afin d'obtenir un chauffage homogène du mélange. Après dégazage sous vide primaire pendant 30 minutes, le mélange est porté à 140 °C (10 °C/min) sous argon pendant une heure. Un dégazage (cycle vide/argon de quelques minutes) est effectué durant cette étape de solubilisation des précurseurs. La solution est alors jaune sombre. Le précurseur de soufre est préparé séparément. Toujours sous atmosphère inerte, 8 mmol de diéthylthiocarbamate d'ammonium sont dissoutes à 100 °C dans 6 mL de dodécane-thiol, et injectés à la solution de précurseurs cationiques à 140 °C. On augmente alors rapidement (consigne : 60 °C/min. Atteints : 20 °C/min) la température à 280 °C pendant 15 minutes. La couleur de la solution passe rapidement de jaune à rouge sombre puis noir brillant à partir de l'injection à 140 °C jusqu'à la température finale de 280 °C. La température est ensuite diminuée rapidement pour stopper la réaction.

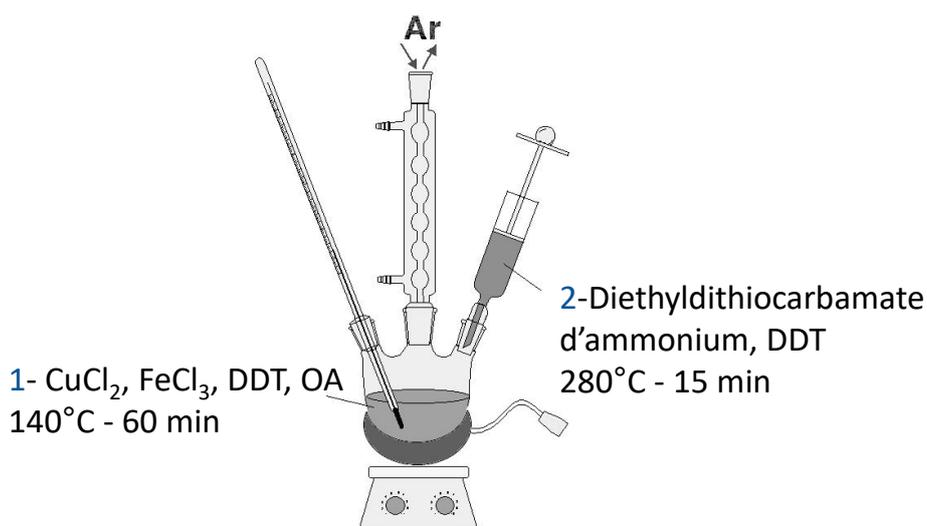


Figure 2.3 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse de nanocristaux de CuFeS_2 par méthode par injection à chaud.

Les étapes de lavage des nanocristaux sont rigoureusement les mêmes que celles décrites pour le protocole de synthèse 'heat-up'. Le rendement de cette réaction est d'environ 50 %. De

plus, la grande quantité de solvants utilisée rend le 'scale-up' de cette synthèse difficile. Si l'on reproduit cette synthèse en augmentant les quantités de réactifs, un chauffage homogène est plus difficile à réaliser, et la reproductibilité de la synthèse est compromise. Ainsi, cette synthèse peut produire jusqu'à 300 mg de nanocristaux, mais nous n'avons jamais été en mesure d'augmenter la quantité de nanocristaux au-delà de cette quantité.

2.1.2 - Discussion des résultats

Les caractéristiques structurales des nanocristaux seront décrites plus en détail dans les parties suivantes du chapitre. Cependant, pour illustrer les résultats obtenus, des clichés de microscopie électronique seront présentés dès cette partie.

Les premiers clichés présentés en Figure 2.3 correspondent à des nanocristaux typiques obtenus par la méthode 'heat-up'.

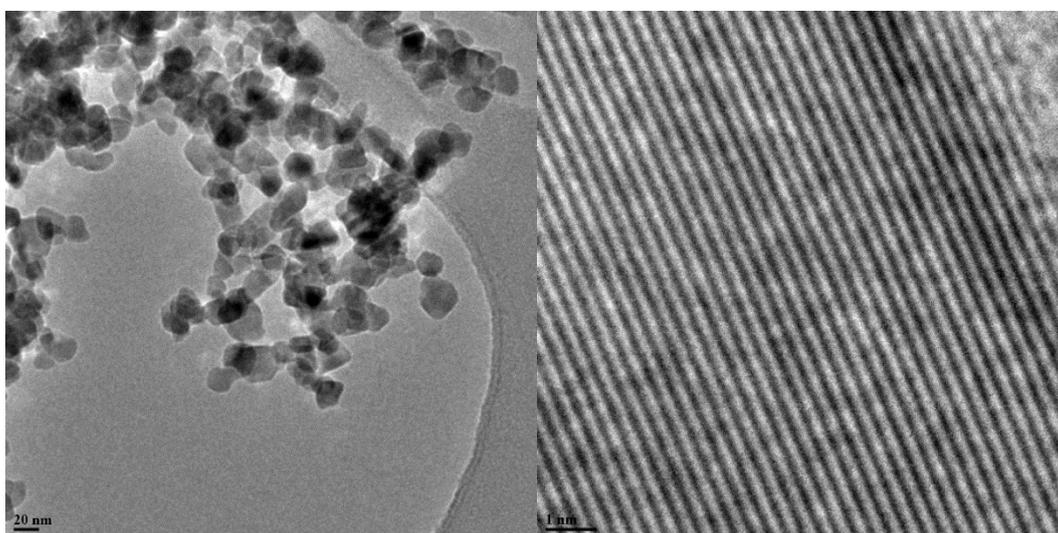


Figure 2.4 : Clichés MET à différents agrandissements de nanocristaux de CuFeS₂ synthétisés par la méthode 'heat-up'.

Les analyses des clichés de microscopie électronique en transmission et à balayage (MET et MEB) nous indiquent que les particules sont polydisperses et de taille supérieure à 20 nm. Une analyse statistique de leur distribution en taille sera présentée dans la partie suivante.

Dans le protocole par 'heat-up', on a adapté une synthèse déjà existante de nanocristaux de CuInS₂, en remplaçant l'acétate d'indium par l'acétylacétonate de fer [112]. Les complexes de métaux avec le dodécane-thiol sont formés à 100 °C, cependant au vu de la large dispersion en taille et la forme mal définie des cristaux, la réactivité des deux précurseurs avec le thiol n'est certainement pas la mieux adaptée. La rampe de chauffage peut également être à l'origine de la large dispersion en taille des cristaux. En effet, le système de chauffage utilisé ne permet pas d'augmenter extrêmement rapidement la vitesse de chauffage, comme souhaité idéalement. En outre, leur taille importante peut être due à un mûrissement d'Ostwald, phase pendant laquelle les particules les plus petites vont être dissoutes au profit des plus grandes,

entraînant une augmentation, non uniforme, de la taille moyenne des nanocristaux présents en solution. Les proportions de solvants utilisées ne jouent pas de rôle sur la polydispersité des cristaux et sur leur taille. En revanche, comme on le verra par la suite, ce ratio de solvants joue un rôle important sur la phase cristalline des nanocristaux. Ce résultat sera mis en évidence dans la partie du chapitre traitant de la mise en évidence de la phase cristalline des nanocristaux par diffraction des rayons X.

Les cristaux obtenus par injection sont de morphologie totalement différente, mieux définie même si la dispersion en taille est encore une fois importante.

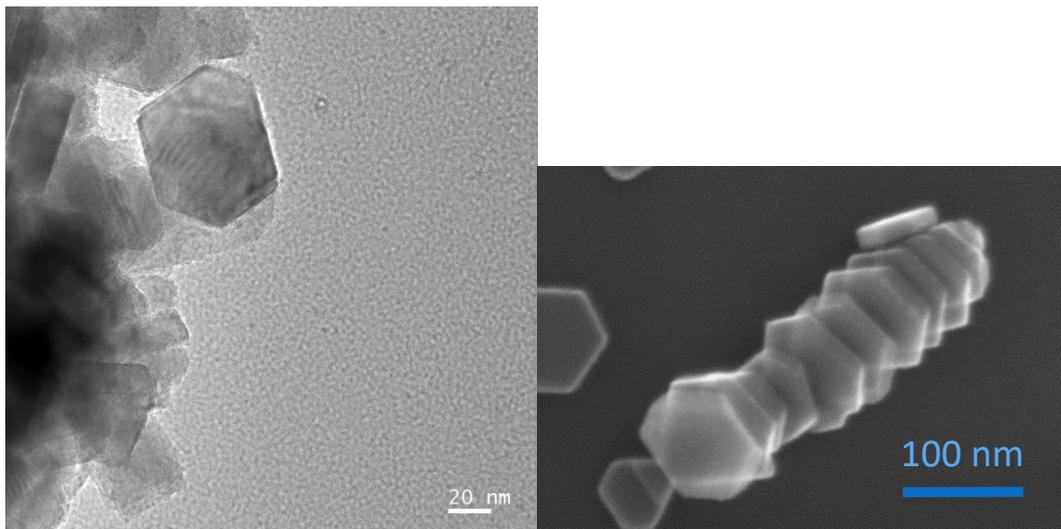


Figure 2.5 : Clichés MET (gauche) et MEB (droite) de nanocristaux de CuFeS_2 synthétisés par la méthode d'injection à chaud.

Les analyses des clichés de microscopie électronique en transmission et à balayage (MET et MEB) nous indiquent que les nanocristaux sont fortement anisotropes et se présentent sous la forme de plaquettes de forme hexagonale plus ou moins régulière, de dimensions variables allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. Le rapport entre épaisseur et dimension latérale est en général de 1/5. L'intérêt d'une synthèse par injection à chaud est de découpler les phénomènes de nucléation et de croissance lors de la réaction chimique. Cependant, et au vu des résultats obtenus, on peut considérer que le bénéfice est minime. Afin d'obtenir des nanocristaux monodisperses, il est important de séparer au mieux la phase de nucléation, pendant laquelle des nucléi de quelques atomes sont formés à partir des complexes intermédiaires, et l'étape de croissance pendant laquelle ces noyaux vont grossir et former des nanocristaux. Cette séparation peut être obtenue en atteignant rapidement la température de croissance, donc en passant le plus rapidement possible de 140 °C à 280 °C. L'influence des paramètres réactionnels tels que la température d'injection et de croissance, et les concentrations des précurseurs a été étudiée, sans que la dispersion en taille ait pu être réduite.

Dans la mesure où plusieurs centaines de mg de matériau sont nécessaires à la réalisation des dispositifs thermoélectriques visés, comme on le verra dans le chapitre 3, nous avons décidé de ne pas nous focaliser sur cette synthèse, et de concentrer nos efforts et les analyses

sur les nanocristaux issus de la synthèse 'heat-up', dont la réaction donne de plus grandes quantités et dont les cristaux sont de dimension idéale pour bloquer les phonons dans l'optique de l'utilisation de ces matériaux pour la conversion thermoélectrique.

2.1.3 - Synthèse des nanocristaux : Conclusion

Deux protocoles de synthèse ont été développés donnant accès à des nanoparticules de CuFeS₂ de morphologie différente. Les tailles obtenues se situent dans une gamme intéressante pour les applications thermoélectriques, c'est à dire suffisamment petites pour réduire fortement la conductivité thermique. La polydispersité des échantillons n'est pas un critère de première importance pour cette application, et nous avons focalisé nos efforts sur l'établissement d'une synthèse donnant des grandes quantités de particules avec une bonne reproductibilité. Ceci a été acquis avec le protocole 'heat-up'. Dans la suite nous allons discuter les propriétés structurales des nanoparticules obtenues.

2.2 - ANALYSES STRUCTURALES DES NANOCRISTAUX

2.2.1 - Estimation de la taille des nanocristaux par microscopie électronique

L'analyse des clichés obtenus au microscope électronique à balayage permet d'établir un histogramme de distribution en taille des nanocristaux, à partir de la mesure du diamètre de plusieurs centaines de nanocristaux. Les résultats sont présentés Figure 2.6. L'exemple présenté ci-après est représentatif de la population de nanocristaux observée après une synthèse 'heat-up' comme décrit précédemment de nanocristaux de CuFeS_2 avec des précurseurs introduits en quantité stœchiométrique (1:1:2).

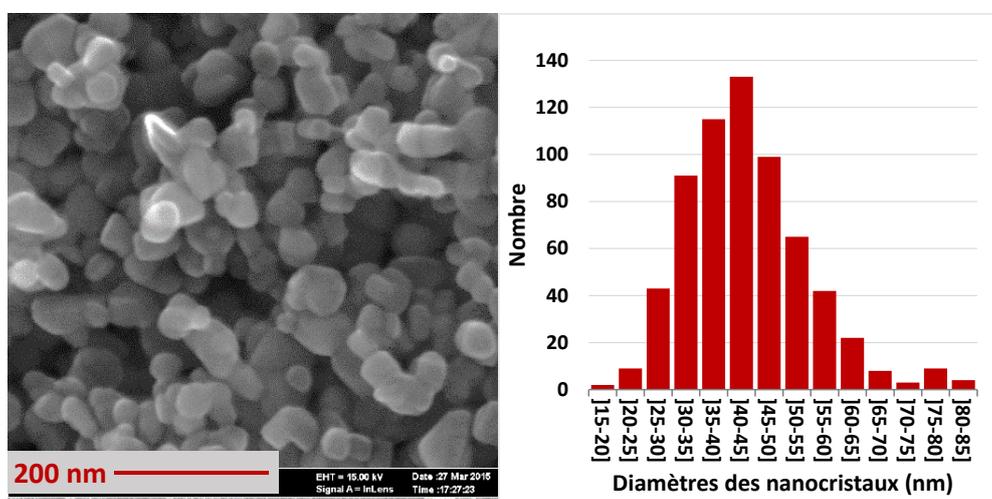


Figure 2.6 : Cliché MEB de l'échantillon #43 de CuFeS_2 et distribution en taille des nanocristaux réalisée sur plus de 500 nanocristaux.

La mesure des dimensions des nanocristaux est réalisée systématiquement pour chaque échantillon. Dans le Tableau 2.2 sont présentées les données de taille et de dispersion en taille pour une série d'échantillons dont le rapport Cu : Fe introduit varie comme décrit dans le Tableau 2.3.

Échantillon	Taille moyenne (nm)	Écart-type (nm)	Nombre de mesures
#37	41	11	346
#38	37	10	268
#39	41	12	539
#40	42	10	414
#40'	39	9	419
#41	38	9	654
#42	34	9	644
#43	43	11	346
#44	41	11	525

Tableau 2.2 : Distribution en taille d'échantillons de nanocristaux de CuFeS_2 déterminée à partir de clichés MEB.

On constate que la taille moyenne des nanocristaux obtenus est de 34 à 43 nm selon les échantillons, avec un écart-type proche de 25 % pour chaque synthèse.

2.2.2 - Analyse des nanocristaux par ATG et calcul de la proportion de soufre

Si l'on considère une particule sphérique de 40 nm de diamètre avec une monocouche de 1,7 nm de dodécane-thiol lié à la surface du nanocristal, il est possible de calculer la proportion massique que représente la partie organique de l'ensemble (cristal + ligands), selon la Figure 2.7 ci-après.

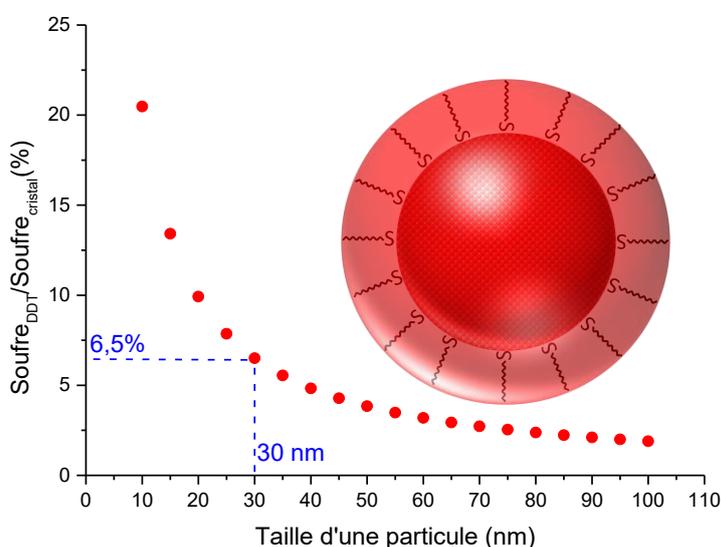


Figure 2.7 : Évolution de la proportion de soufre appartenant aux ligands (dodécane-thiol) en fonction de la taille de nanocristaux de chalcopirite CuFeS_2 sphériques.

Le volume d'un nanocristal peut être calculé comme le volume d'une sphère d'un rayon de 20 nm, soit :

$$V_{\text{nanocristal}} = \frac{4\pi \times (r_{\text{nanocristal}})^3}{3} = \frac{4\pi \times 20 \text{ nm}^3}{3} \cong 33500 \text{ nm}^3 = 3,35 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$$

La masse volumique de la chalcopirite est de 4,19 kg/m³. Ainsi, la masse d'une particule sera de :

$$m_{\text{nanocristal}} = \rho_{\text{chalcopirite}} \times V_{\text{nanocristal}} = 4,19 \times 3,35 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cong 1,4 \cdot 10^{-22} \text{ kg}$$

Le volume de la couche organique recouvrant le nanocristal peut être exprimé comme :

$$\begin{aligned} V_{\text{organique}} &= \frac{4\pi \times (r_{\text{nanocristal}} + l_{\text{DDT}})^3}{3} - \frac{4\pi \times (r_{\text{nanocristal}})^3}{3} \\ &= \frac{4\pi \times (20 \text{ nm} + 1,7 \text{ nm})^3}{3} - \frac{4\pi \times 20 \text{ nm}^3}{3} \cong 9300 \text{ nm}^3 = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

La masse volumique du dodécane-thiol est de $0,845 \text{ kg/m}^3$, on aura donc une masse organique à la surface d'une particule de :

$$m_{organique} = \rho_{organique} \times V_{organique} = 0,845 \times 9,3.10^{-24} \text{ kg} \cong 7,86.10^{-24} \text{ kg}$$

Si l'on se place dans le cas idéal développé ci-avant, la masse organique représente ainsi environ 6 % de la masse totale du nanocristal recouvert d'une couche de dodécane-thiol.

Un tel calcul est utile lors de l'analyse par XPS et EDX des particules synthétisées, et particulièrement lors de l'estimation de la stœchiométrie en soufre des cristaux.

On obtient par l'ATG une mesure de la quantité d'espèces organiques, donc de ligands, en cohérence avec l'estimation géométrique, dans les limites de la précision du calcul (simplification quant à la forme des nanocristaux, considérés sphériques et tous de diamètre égal à 40 nm, et recouverts d'une seule monocouche de dodécane-thiol uniforme) et de la mesure ATG.

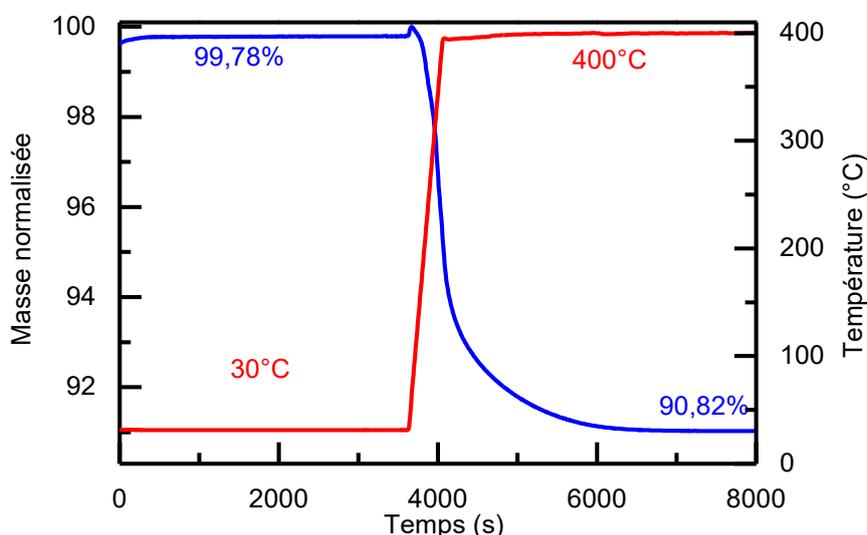


Figure 2.8 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de nanocristaux de chalcopyrite issus de l'échantillon #40. Perte de masse (axe gauche) et évolution de la température (axe droit) en fonction du temps de mesure.

La variation du thermogramme est monotone entre 30 °C et 400 °C, on n'observe pas de rupture de pente, qui pourrait nous indiquer la perte de deux espèces distinctes. La masse perdue en ATG de manière continue entre 30 °C et 400 °C correspond donc à l'ensemble des espèces organiques présentes à la surface des nanocristaux. Plusieurs étapes de lavages ayant été réalisées sur les nanocristaux après synthèse, on peut estimer que les sous-produits de réaction (complexes n'ayant pas réagi, ligands non liés) ne sont plus présents à la surface des nanocristaux. Comme indiqué plus haut la taille moyenne des nanocristaux est d'environ 40 nm et la perte théorique de masse organique correspondant à une monocouche de dodécane-thiol est de 6 %. La perte de masse effective constatée en ATG est plus élevée, de 9 %. Nous attribuons cette différence à l'approximation faite en utilisant la masse volumique de dodécane-thiol dans le calcul au lieu de considérer le nombre de ligands liés à la surface d'un

nanocristal. Ce nombre est difficile à estimer car la densité de ligands sur les différentes facettes du cristal n'est pas la même et l'encombrement stérique du dodécane-thiol à la surface des nanocristaux CuFeS_2 est inconnu. Nous n'avons également pas pris en compte que les nanocristaux synthétisés ne sont pas des sphères parfaites et donc que certaines dimensions sont plus grandes que d'autres, et la surface est donc très différente pour chaque nanocristal.

2.2.3 - Composition des nanocristaux

Plusieurs techniques d'analyse sont utilisées pour faire état de la stœchiométrie des échantillons synthétisés : L'EDX, l'XPS, et comme vu avant l'ATG qui permet d'accéder à la partie organique (ligands) à la surface des particules. Ces différentes techniques sont complémentaires, et donnent accès à des informations partielles et différentes.

Les nanocristaux étudiés ont généralement une taille de quelques dizaines de nanomètres, ce qui signifie que compte tenu de la profondeur d'analyse d'un faisceau d'électrons, plusieurs couches de nanocristaux sont sondées lors de l'analyse (Figure 2.9). Le résultat obtenu pour chaque mesure est ainsi la moyenne en composition de plusieurs milliers de nanocristaux. En jouant sur le temps de comptage, on peut affiner la précision de la mesure, mais le meilleur moyen d'obtenir une indication de qualité sur la composition des échantillons est d'augmenter la statistique, en multipliant les zones d'analyse. Ainsi on peut réduire l'erreur statistique, et également vérifier l'absence de « domaines » spécifiques, enrichis ou appauvris en certains éléments, au sein d'un même échantillon.

L'utilisation de standards permet d'effectuer une analyse quantitative en EDX, et permet ainsi d'avoir une idée précise de la stœchiométrie absolue de l'échantillon dans sa globalité. Lors de mesures sans standards, il est également possible de comparer différents échantillons entre eux, en réalisant les mesures dans des conditions identiques.

Du fait de la profondeur d'analyse du faisceau d'électrons et de la résolution spatiale, il est impossible de cibler un nanocristal ou un ensemble de quelques nanocristaux par l'analyse MEB-EDX que nous avons utilisée. Cette limite rend nécessaire l'utilisation de techniques complémentaires, pour étudier plus particulièrement la structure au sein même des nanocristaux, et notamment leur surface.

Ainsi, l'XPS est une technique complémentaire et intéressante, car elle donne accès à la surface d'une couche de nanocristaux, du fait de sa faible profondeur d'analyse, pouvant aller de 2 à 5 nm selon l'énergie utilisée. Cette technique est également sensible à l'état d'oxydation des éléments sondés, et donne donc une information chimique sur l'échantillon analysé.

De plus, l'XPS est ici utilisée pour une analyse de nanocristaux de taille importante (quelques dizaines de nanomètres) et dont la surface peut être différenciée du cœur du cristal (ligands organiques en surface d'un nanocristal inorganique). Dans ces conditions, du fait de la faible profondeur de pénétration du faisceau, l'XPS n'est pas une analyse capable de donner

une information représentative de l'échantillon dans son ensemble, mais peut apporter des informations importantes sur la surface des nanocristaux.

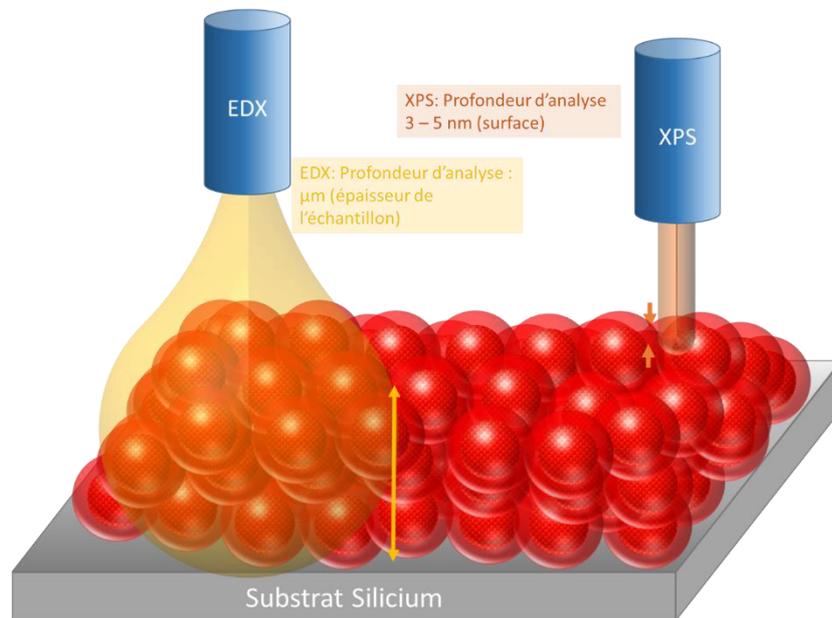


Figure 2.9 : Profondeur d'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon constitué de plusieurs couches de nanocristaux sur un substrat silicium. La poire d'intégration de l'EDX peut traverser toute la couche de nanocristaux, le faisceau XPS ne sonde que la surface de l'échantillon.

Ces deux analyses seront également corrélées aux résultats de microscopie électronique à balayage et en transmission, qui permet d'obtenir la taille et la phase cristalline des nanocristaux (HRTEM) et à la diffraction des rayons X, qui donne également accès à la phase cristalline des nanocristaux, et des informations sur la taille et la forme des cristallites dans les échantillons analysés.

2.2.4 - Analyse EDX

L'EDX est une méthode quantitative donnant accès à la répartition et à la position des éléments dans le matériau à l'échelle du μm^2 , dans un échantillon de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. En plus de la résolution spatiale permettant de discriminer des zones possiblement riches ou au contraire appauvries en éléments présents dans le matériau, cette technique permet de sonder l'échantillon dans son ensemble, grâce à une profondeur d'analyse importante, qui permet de sonder l'échantillon dans toute son épaisseur. La profondeur d'analyse du faisceau d'électrons dépend à la fois de la tension d'accélération utilisée à la source d'électrons, et de la nature et la densité du matériau étudié.

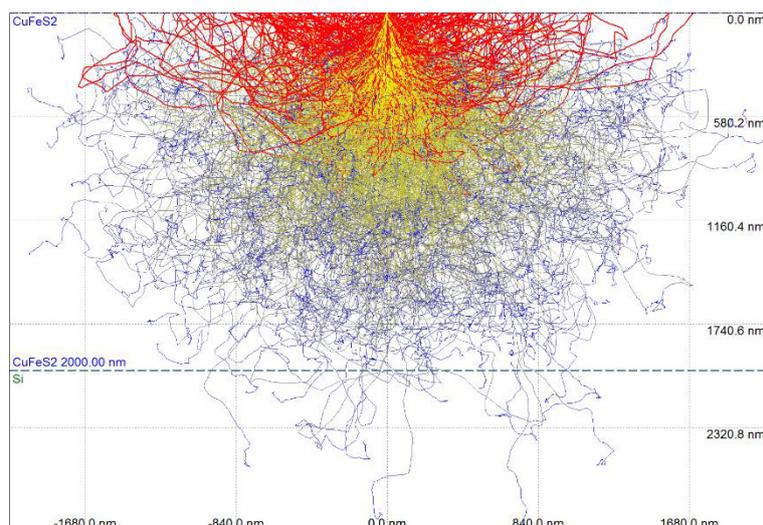


Figure 2.10 : Modélisation du parcours des électrons dans une couche de CuFeS_2 de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur sur un substrat de silicium à l'aide du logiciel Casino. Les trois couleurs (bleu, jaune et rouge) correspondent à différentes gammes d'énergie d'électrons, capables de pénétrer à une certaine profondeur dans le matériau.

Dans le cas présenté, la tension d'accélération du faisceau d'électrons est de 20 kV. On fixe la densité du matériau étudié à $4,19\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, qui est la valeur de densité de la chalcopryrite massive naturelle. La modélisation effectuée à l'aide du logiciel Casino (Monte Carlo Simulation of Electron Trajectory in Solids), qui simule le trajet des électrons d'énergie donnée dans le matériau, donne une profondeur d'analyse de plus de $2\ \mu\text{m}$ à cette énergie (Figure 2.10). Ainsi, pour que le faisceau d'électrons interagisse uniquement avec le matériau analysé, et pas avec le substrat de silicium sur lequel les nanocristaux sont déposés, l'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à cette profondeur de $2\ \mu\text{m}$. On peut même affirmer qu'il faudra une plus grande épaisseur de matériau, car la densité de la couche de nanocristaux est moindre que celle du matériau massif, le faisceau pénétrera alors plus facilement cette couche poreuse.

Afin de pouvoir obtenir les valeurs exactes de stœchiométries en différents éléments, et effectuer une analyse quantitative des échantillons étudiés, une calibration de l'appareil d'analyse est effectuée en utilisant différents standards, dans les mêmes conditions de mesures que les échantillons de nanocristaux. Les standards utilisés contiennent les différents éléments d'intérêt susceptibles d'être présents dans les échantillons de nanocristaux analysés.

Des standards de fer (Fe), cuivre (Cu), de pyrite (FeS_2), de chalcocite (Cu_2S), d'oxyde de cuivre I (Cu_2O), d'oxyde de cuivre II (CuO) et de chalcopryrite (CuFeS_2) ont été utilisés pour calibrer l'intensité des raies issues du fer, du cuivre, du soufre et de l'oxygène dans les échantillons de nanocristaux étudiés.

Les conditions d'analyse sont fixées pour les standards et les échantillons, avec une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 20 kV, et un comptage maximum de 60 kCps. La distance entre la source d'électrons et l'échantillon est fixée à 7 mm, qui est sur ce type

d'appareil la distance nécessaire d'analyse pour que les électrons provenant du matériau soient transmis au détecteur.

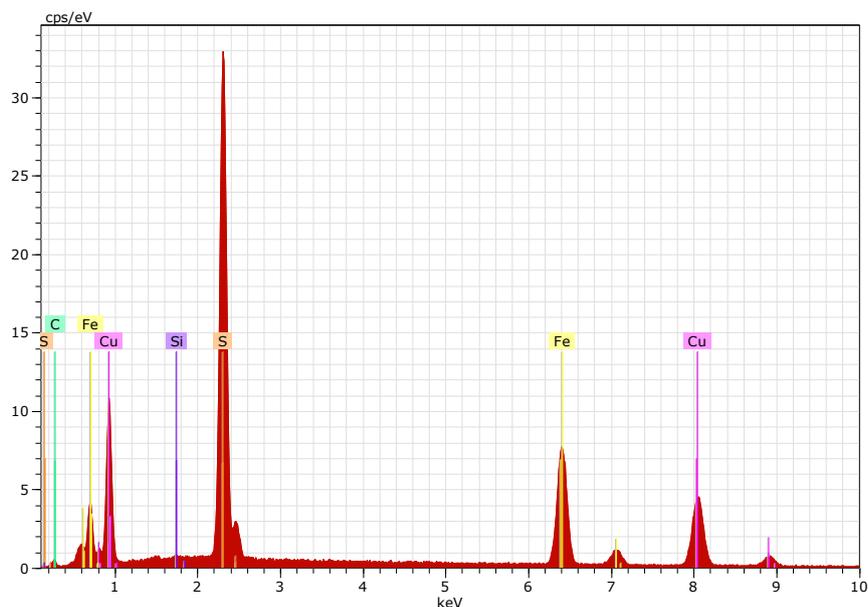


Figure 2.11 : Exemple de spectre EDX de nanocristaux de chalcopyrite, issus de l'échantillon #40. Mesure réalisée à 20 keV.

Une série de synthèses a été effectuée afin d'estimer le taux d'incorporation possible de chaque métal en excès. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après. Les stœchiométries attendues sont issues des quantités molaires de réactifs introduites dans le milieu réactionnel. Les excès sont ainsi déterminés par pesée des réactifs de départ, iodure de cuivre I et acétylacétonate de fer III.

Échantillon	Stœchiométrie introduite			Stœchiométrie mesurée (EDX)			Rapport charge cationiques / anioniques
	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	
#37	0.85	1.15	2	0.93	1.07	1.97	1.05
#38	0.90	1.10	2	0.97	1.03	1.99	1.02
#39	0.95	1.05	2	0.99	1.01	1.89	1.06
#40	1	1	2	1.01	0.99	1.95	1.02
#40'	1	1	2	0.99	1.01	1.96	1.02
#41	1.05	0.95	2	1.01	0.99	1.92	1.04
#42	1.10	0.90	2	1.01	0.99	1.82	1.09
#43	1.15	0.85	2	1.03	0.97	1.90	1.04
#44	1.3	0.7	2	1.03	0.97	1.94	1.01

Tableau 2.3 : Stœchiométries attendues selon les quantités de précurseurs introduites, mesure en EDX des stœchiométries de nanocristaux de chalcopyrite après synthèse et rapport cations (charges positives) / anions (charges négatives), calculé avec les ions Fe^{3+} , Cu^+ et S^{2-} . Bleu : Espèce déficiente par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Rouge : Espèce en excès par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$.

En tenant compte de l'erreur statistique, on se rend compte que les échantillons pour lesquels les excès de précurseurs introduits sont les plus faibles peuvent être considérés comme étant de même stœchiométrie en métaux, les variations observées pour chaque échantillon se situant dans la barre d'erreur.

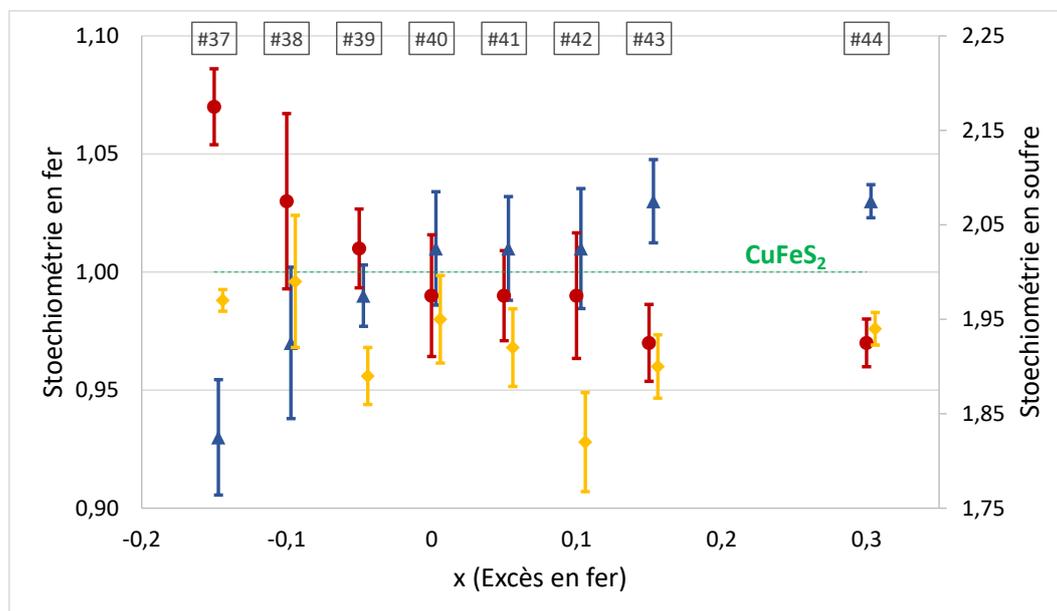


Figure 2.12 : Stœchiométrie en cuivre (bleu, axe gauche), fer (rouge, axe gauche) et soufre (en jaune, axe droit) mesurée par Analyse Dispersive en Energie (EDX) d'échantillons de chalcopirite en fonction de l'excès en précurseur de fer introduit lors de la synthèse.

La Figure 2.12 montre que les proportions de fer et de cuivre introduites au départ de la synthèse ne sont pas retrouvées exactement dans les nanocristaux analysés en EDX. En effet, on se situe toujours en dessous de l'excès introduit de l'un des deux précurseurs métalliques, ce qui démontre une certaine propension du matériau à tendre vers la stœchiométrie 1 : 1 : 2, pour la réaction étudiée. Le protocole de synthèse appliqué est rigoureusement le même pour tous les échantillons de nanocristaux.

Échantillons	Formule
#37	$\text{Cu}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{S}_{1.97}$
#38	$\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{1.03}\text{S}_{1.99}$
#39, #40, #40', #41, #42	CuFeS_{2-y}
#43, #44	$\text{Cu}_{1.03}\text{Fe}_{0.97}\text{S}_{2-y}$

Tableau 2.4 : Valeurs utilisés des stœchiométries des échantillons d'après l'analyse EDX.

Ainsi, les échantillons #39, #40, #40', #41 et #42 sont considérés pour la suite de l'étude comme équimolaires en cations métalliques, de stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_{2-y}$. Les échantillons #37 et #38 sont riches en fer / pauvres en cuivre, pour les échantillons #43 et #44 on a le cas inverse. Pour des raisons de simplicité, les stœchiométries données par la suite pour les matériaux ne tiendront pas compte des barres d'erreurs calculées précédemment.

Stœchiométrie en métaux

Les excès en précurseurs métalliques introduits lors de l'étape de synthèse vont jusqu'à 0,15 en fer, et jusqu'à 0,3 en cuivre, et on constate que l'incorporation effective est moins importante que l'excès attendu. En effet, le taux maximum de fer incorporé dans le cas le plus extrême est de 1,07, quand on peut incorporer du cuivre en excès jusqu'à 1,03 seulement. Les stœchiométries attendues à partir des quantités de précurseurs introduites ne sont pas atteintes, et on observe qu'il est possible d'incorporer plus de fer dans les sites dédiés au cuivre que l'inverse. Les rayons ioniques des éléments considérés étant relativement similaires (49 pm pour Fe^{3+} , 60 pm pour Cu^+), la taille du cation n'est pas une raison plausible pour expliquer la meilleure incorporation du fer dans la maille des nanocristaux. La réactivité des précurseurs utilisés, leur affinité à former des complexes plus ou moins stables pendant les étapes qui précèdent la réaction, peuvent être des causes invoquées à cette différence entre les deux cas. Ce mode de synthèse ne permet ainsi pas l'incorporation de larges excès de métaux hétérovalents, dans les conditions étudiées.

Le rapport de charges cationiques / anioniques est toujours supérieur à 1, quel que soit l'excès en précurseurs métalliques utilisés. Si l'on considère la charge de l'ion soufre à -2, celle de l'ion cuivre à +1 et celle de l'ion fer à +3 afin d'obtenir un équilibre des charges, et donc la neutralité de l'édifice global, on peut envisager plusieurs hypothèses.

La présence d'oxydes métalliques, potentiellement en surface de l'échantillon, permettrait d'équilibrer les charges. Malgré les précautions prises lors de la manipulation des échantillons, lors de leur synthèse ou des analyses suivantes, on ne peut pas totalement exclure de contacts avec l'atmosphère ambiante, notamment lors de transferts des nanocristaux ou lors des purifications. Il est possible de déterminer la proportion d'oxygène liée à l'échantillon (liaisons Fe-O, liaisons Cu-O) par XPS. Cette analyse sera développée dans la partie suivante du chapitre.

Il faut également considérer l'adaptation de l'état d'oxydation des ions présents dans la structure menant à l'équilibre de charges. Il est en effet possible de trouver du fer III partiellement réduit en fer II, comme présenté dans la partie du chapitre 1 traitant du dopage de CuFeS_2 . De la même manière que pour la possible liaison des ions métalliques avec de l'oxygène, il sera possible d'obtenir plus d'informations sur l'état d'oxydation du fer en effectuant des mesures d'XPS, présentées plus tard dans le chapitre.

Stœchiométrie en soufre

La quantité de soufre mesurée par l'EDX prend à la fois en compte le soufre présent dans la maille cristalline de la chalcopyrite, mais également le soufre présent à la surface des nanocristaux provenant du ligand, le dodécane-thiol. Il est en principe possible de calculer la proportion de soufre provenant du ligand par rapport au soufre effectivement présent dans les nanocristaux. Ainsi, il sera possible d'affiner la mesure d'EDX en corrigeant la proportion de soufre, et donc estimer pour chaque échantillon le déficit 'réel' en soufre. Par contre, des

études récentes montrent que dans le cas de l'utilisation du dodécane-thiol comme source de soufre et comme ligand de surface, c'est-à-dire dans notre cas, l'atome de soufre est intégré dans la surface ('crystal-bound') [113].

Il ne s'agit donc pas d'une liaison de coordination d'un ligand dodécane-thiol avec des atomes métalliques à la surface ('surface bound'). Pour cette raison, nous n'avons pas fait la distinction entre atomes de soufre à la surface et dans le volume du nanocristal car dans le mode de liaison 'crystal bound' que nous considérons prépondérante dans nos échantillons, les atomes de soufre à la surface font partie de la maille cristalline. Nous observons que la proportion de soufre dans les nanocristaux diminue de manière quasi linéaire avec la diminution de la proportion de fer. Ainsi, on obtient une déficience non négligeable en soufre, qui peut induire un dopage n important.

2.2.5 - Analyse XPS

Les résultats obtenus lors de l'analyse en XPS des échantillons de nanocristaux permettent d'obtenir des informations particulières sur la surface des nanocristaux, complémentaires avec celles obtenues en EDX, plus représentatives des nanocristaux dans toute leur épaisseur. L'XPS est une technique d'analyse ne sondant que l'extrême surface de l'échantillon, dans le cas présent 5 nm. Les nanocristaux étudiés font entre 30 et 50 nm de diamètre, et les ligands recouvrant la surface de ces cristaux, composés de 12 carbones et un soufre (dodécane-thiol) font entre 1 et 2 nm. On comprend ainsi que la partie de l'échantillon analysée inclut une grosse proportion de ligands, et que les résultats seront sensiblement différents de ceux obtenus en EDX, où toute l'épaisseur de l'échantillon est sondée. Les spectres des différents échantillons étudiés (stœchiométries différentes) présentent des similitudes qui permettent de les étudier de manière globale, concernant les composantes des raies pour chaque élément. Une étude plus approfondie sera ensuite menée pour les différents échantillons pour corréler les données d'XPS et d'EDX à leur stœchiométrie. Les raies analysées pour les éléments cuivre, fer, soufre, carbone et oxygène sont les suivantes : Cu 2p_{3/2}, Fe 2p_{3/2}, S 2p, C 1s et O 1s.

Les résultats de l'XPS sont significativement différents de ceux d'EDX : On observe comme attendu un fort excès de soufre en surface dû à la couche de ligands. Par ailleurs, on observe un grand excès de cuivre par rapport à la stœchiométrie globale (Tableau 2.7, Figure 2.13).

Échantillon	XPS			EDX		
	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S
#37	1.07	0.93	6.71	0.93	1.07	1.97
#38	1.16	0.84	5.94	0.97	1.03	1.99
#39	1.30	0.70	4.70	0.99	1.01	1.89
#41	1.31	0.69	3.20	1.01	0.99	1.92
#42	1.34	0.66	4.12	1.01	0.99	1.82
#43	1.26	0.74	4.90	1.03	0.97	1.90

Tableau 2.5 : Mesures en XPS des stœchiométries de nanocristaux de chalcopyrite comparées aux mesures en EDX. Bleu : Espèce déficiente par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Rouge : Espèce en excès par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$.

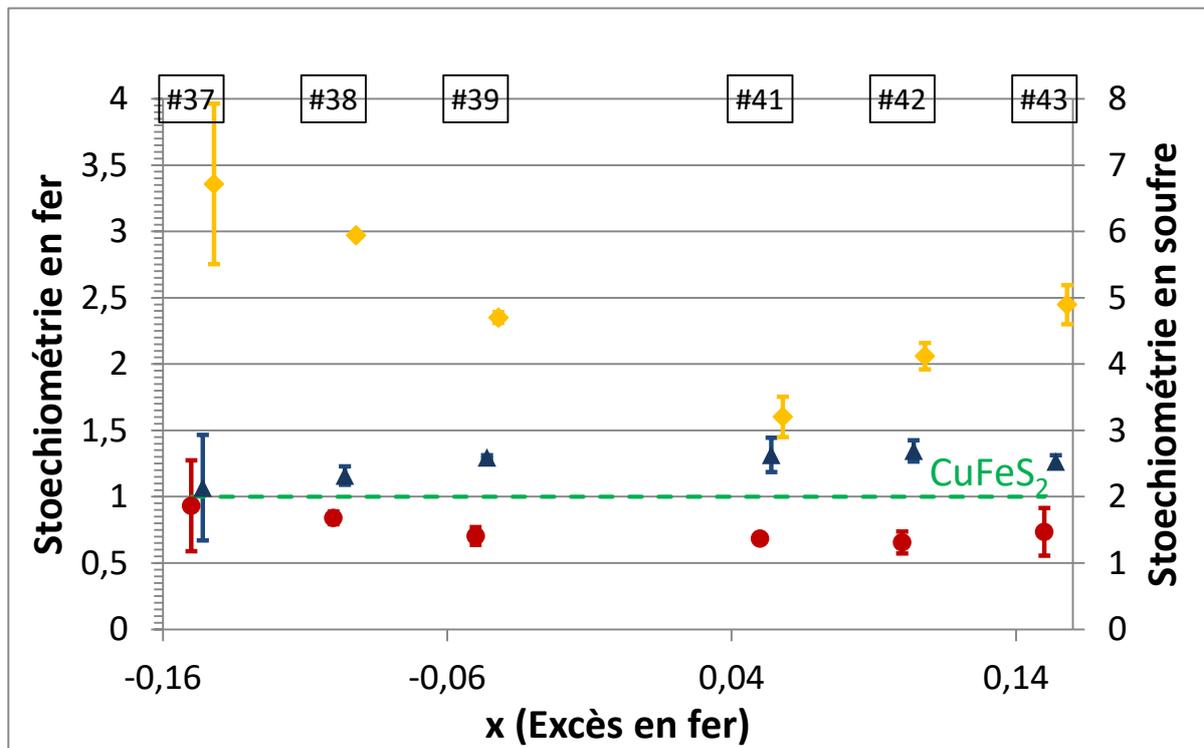


Figure 2.13 : Stœchiométrie en cuivre (bleu, axe gauche), fer (rouge, axe gauche) et soufre (en jaune, axe droit) mesurée par XPS d'échantillons de chalcopyrite en fonction de l'excès en précurseur de fer introduit lors de la synthèse.

Une hypothèse pour expliquer cette grande quantité de cuivre déterminée par XPS serait la migration du cuivre vers la surface, facilitée par la grande mobilité de l'ion Cu^+ [114]. On suppose dans ce cas que pendant les premiers stades de la réaction, les nanocristaux formés sont proches d'une structure Cu_2S , très riches en cuivre et pauvres en fer. Cette hypothèse est supportée par plusieurs publications traitant de la croissance de nanocristaux ternaires similaires à CuFeS_2 [115], [116]. Dans ce cas, le fer vient s'intégrer à la structure du nanocristal

dans un second temps. Le gradient de concentration de cations créé par cette croissance en deux étapes favoriserait le mouvement des ions Cu^+ , en excès au cœur du cristal, vers la surface. Ainsi, une plus forte proportion d'ions Cu^+ se retrouverait, en fin de réaction, à la surface des nanocristaux, comme on peut le constater sur les mesures XPS effectuées. La grande proportion de cuivre par rapport au fer observée en XPS a tendance à augmenter dans le même sens que la quantité de cuivre introduite initialement lors de la synthèse. Les échantillons ont été stockés sous atmosphère inerte avant l'analyse afin d'éviter au maximum toute modification des nanocristaux, en particulier l'oxydation de la surface.

Échantillon	Cu (% at)	Fe (% at)	S (% at)	C (% at)	O (% at)	I (% at)
#37	5,2	4,5	32,5	32,0	25,5	0,3
#38	7,6	5,5	38,9	32,7	14,1	1,2
#39	10,5	5,7	38,1	27,4	16,7	1,6
#41	13,4	7,0	32,6	28,9	15,7	2,5
#42	11,1	5,4	33,9	35,6	12,2	1,9
#43	10,3	6,0	39,8	27,8	13,8	2,4

Tableau 2.6 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans les nanocristaux analysés par XPS.

La proportion de carbone présente dans les analyses et provenant des ligands reste similaire pour tous les échantillons (Tableau 4). Malgré les précautions prises, on constate une part importante d'oxygène, contrairement à l'analyse EDX menée parallèlement sur les mêmes échantillons. Nous attribuons la présence d'oxygène à l'oxydation de la surface pendant l'étape de purification des nanocristaux avec des alcools. Comme discuté plus haut, la sensibilité accrue de l'XPS pour la surface des nanocristaux est à l'origine de l'écart observé par rapport aux valeurs pour les différents éléments déterminés par EDX. Enfin, la faible quantité d'iode détectée est due au précurseur de cuivre (CuI). Nous avons également vu l'incorporation de l'iode dans les nanocristaux dans le cas de CuInS_2 , synthèse qui utilise le même précurseur de cuivre.

Les raies correspondant au soufre S 2p apparaissent comme un doublet par un couplage spin-orbite entre les raies S 2p_{1/2} et S 2p_{3/2}. Le ratio entre les deux pics est de 0,511 et le décalage en énergie observé est de 1,2 eV. Il est possible de comparer les contributions du soufre pour nos échantillons à différentes références issues de la littérature, en particulier l'article publié en 2015 par Fantauzzi qui se concentre sur l'étude en XPS de sulfures et les différentes contributions d'espèces soufrées au pic du soufre en XPS [117].

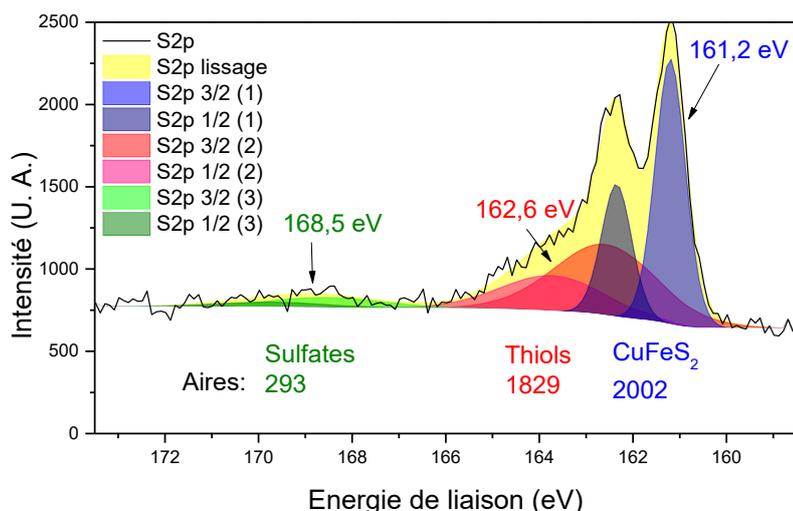


Figure 2.14 : Spectre XPS du soufre pour l'échantillon #40. Trois contributions principales sont indiquées en vert, rouge et bleu. Le spectre en jaune correspond à la contribution totale du soufre, lissée. La courbe noire correspond au spectre brut.

Trois contributions distinctes peuvent être extraites de la raie S2p du soufre, avec à chaque fois un doublet de pics (Figure 2.14). La position des pics est donnée pour le pic le plus important du doublet.

Un doublet large de 5 à 6 eV, centrés sur 168 eV est caractéristique d'espèces de soufre oxydées, de type SO_2 (167,8 eV) et sulfate SO_4^{2-} , lié ou non à un ion métallique (FeSO_4 : 168,3 eV). Les sulfates sont typiquement observés entre 168 et 170 eV. On constate bien en comparant les données avec la référence proposée ci-avant [117] que le pic large observé sur nos spectres correspond bien à la contribution de sulfates. Deux pics larges de 4 à 5 eV sont observés centrés sur 163 eV et 164 eV, qui peuvent correspondre à un soufre lié à un carbone, ce pic correspond à la contribution des sulfures de surface, liés aux chaînes thiol (dodécane-thiol). Le dernier doublet, composé de deux pics de largeur à mi-hauteur (FWHM) de 0,8 eV centrés à 161,2 et 162,4 eV correspondent à la chalcopyrite CuFeS_2 comme identifié dans la référence [8].

Le fer se décompose en deux contributions, reliées à différentes espèces contenant du fer d'état d'oxydation différents (Figure 2.15).

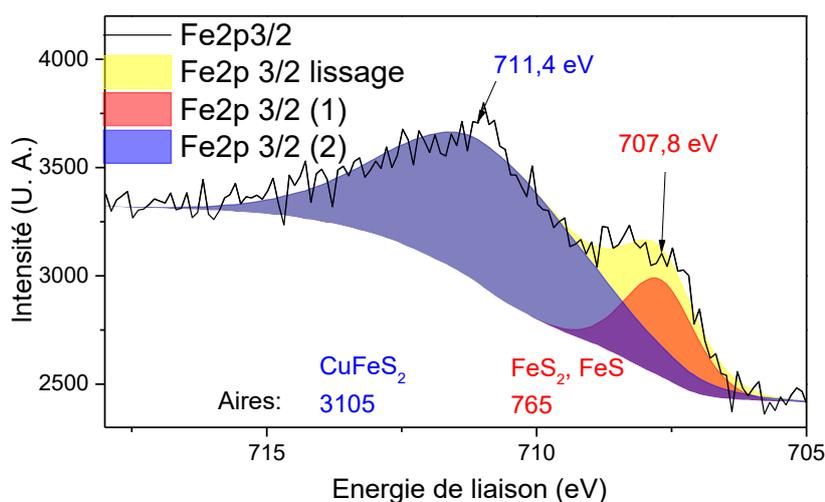


Figure 2.15 : Spectre XPS du fer pour l'échantillon #40. Deux contributions principales sont indiquées en rouge et en bleu. Le spectre en jaune correspond à la contribution totale du fer, lissée. La courbe noire correspond au spectre brut.

La contribution principale à 711,7 eV correspond au pic Fe $2p_{3/2}$ de la chalcopyrite, en bon accord avec la littérature [118]. Le second pic à 707,9 eV est caractéristique du Fe²⁺, potentiellement au sein de structures de type FeS [118]–[120].

Les pics caractéristiques du cuivre sont également décomposés en deux parties (Figure 2.16).

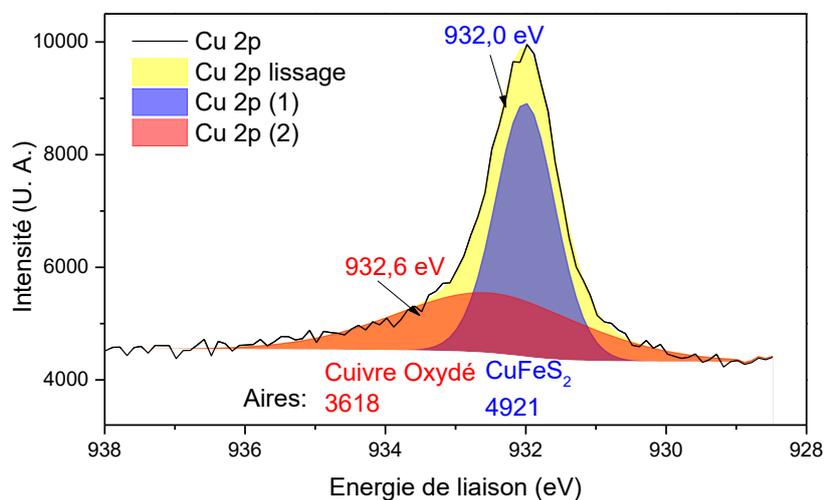


Figure 2.16 : Spectre XPS du cuivre pour l'échantillon #40. Deux contributions principales sont indiquées en rouge et en bleu. Le spectre en jaune correspond à la contribution totale du cuivre, lissée. La courbe noire correspond au spectre brut.

La contribution de la chalcopyrite correspond au pic fin à 932 eV, caractéristique d'espèces de cuivre à l'état d'oxydation I dans un réseau de sulfures [121]–[123]. Le pic large à 932,6 eV est lui caractéristique d'espèces de cuivre oxydé, ou d'hydroxydes de cuivre. Le rapport entre les aires intégrées indique qu'une grande partie du cuivre (environ 40 %) présent

en surface est oxydé, ce qui est compréhensible si l'on considère le grand excès de cuivre par rapport au fer mesuré par XPS.

2.2.6 - Analyses de composition : Conclusion

Les analyses de composition effectuées et corrélées entre elles permettent de connaître plus précisément la composition des échantillons de nanocristaux étudiés. Les nanocristaux issus de la synthèse par 'heat-up' mesurent en moyenne environ 40 nm. Les nanocristaux sont recouverts d'une couche de dodécane-thiol, comme démontré à partir de l'analyse thermogravimétrique des nanocristaux. En plus de cette couche de ligands directement liée à la surface des nanocristaux, une certaine quantité de dodécane-thiol peut être liée par interactions faibles à cette couche de ligands de surface, augmentant ainsi la proportion totale de ligands à la surface des nanocristaux, par rapport à une monocouche seule. L'XPS confirme que la surface des nanocristaux est recouverte d'une couche organique. La forte proportion de soufre en surface, ainsi que de carbone, permet de confirmer les résultats de l'ATG. Cette analyse montre aussi que les nanocristaux sont oxydés à leur surface, et plus riches en cuivre qu'en leur cœur. Les analyses de composition menées par EDX révèlent cependant que la stoechiométrie globale des nanocristaux est moins majoritaire en cuivre que la surface. La stoechiométrie des nanocristaux peut être adaptée dans une certaine proportion, mais les échantillons obtenus avec cette synthèse ont tendance à minimiser les écarts à la stoechiométrie Cu:Fe = 1:1.

Le mécanisme de réaction suivant peut ainsi être proposé pour les nanocristaux synthétisés. Comme évoqué dans plusieurs références de la littérature [103], [108], [124], les précurseurs de cuivre, et particulièrement les halogénures de cuivre I, sont souvent les plus réactifs lors de réactions de formation de nanocristaux ternaires en présence de ligands fortement coordinants du fait de leur caractère acide mou, très réactif avec le thiol, base molle. Ainsi, il est fréquent que les impuretés ou phases minoritaires rencontrées dans des synthèses de nanocristaux ternaires soient des composés à base de cuivre, qui réagissent en parallèle de la réaction majoritaire de formation des nanocristaux. De cette manière, le scénario le plus probable de formation des nanocristaux de CuFeS_2 commence par la formation rapide de clusters de soufre et cuivre, de type CuS ou Cu_2S , avant incorporation progressive du fer dans la structure. Pendant la croissance, le cuivre est recruté prioritairement en surface dans la zone d'accumulation de ligands très riche en soufre jusqu'à épuisement des précurseurs des deux métaux. C'est ce qu'indiquent les analyses élémentaires de surface par XPS. L'analyse élémentaire en profondeur par EDX indique que la stoechiométrie globale des mêmes nanocristaux peut être adaptée dans une certaine proportion, mais la structure a tendance à minimiser les écarts à la stoechiométrie et tend vers une composition proche du ratio nominal Cu/Fe = 1. De plus, les échantillons sont à une exception près tous déficients en soufre, quelle que soit leur proportion en métaux. Cet élément est à prendre en considération lors de l'étude thermoélectrique des matériaux, présentée dans le chapitre suivant.

2.3 - ÉTUDE DES NANOCRISTAUX PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

2.3.1 - Introduction : Diffraction des rayons X sur poudres

Principe de la mesure

La diffraction des rayons X donne accès à la structure cristalline des matériaux analysés. La longueur d'onde des rayons X émis étant comparable aux distances inter-atomiques, on observe des phénomènes d'interférences entre les ondes diffusées par les atomes de la structure. Ces interactions peuvent être constructives ou destructives selon la direction de l'espace considéré. Ainsi, les interactions constructives sont à l'origine du phénomène de diffraction, qui caractérise l'interaction des rayons X avec le cristal. Les pics de diffraction sont donc fonction du réseau atomique du matériau en interaction avec le faisceau de rayons X, et leurs positions peuvent être déterminées par la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.1)$$

Où d_{hkl} représente la distance entre 2 plans réticulaires d'une même famille d'indices h, k et l (distance inter-réticulaire), θ le demi angle de déviation du faisceau de rayons X, λ la longueur d'onde des rayons X émis et n l'ordre de réflexion.

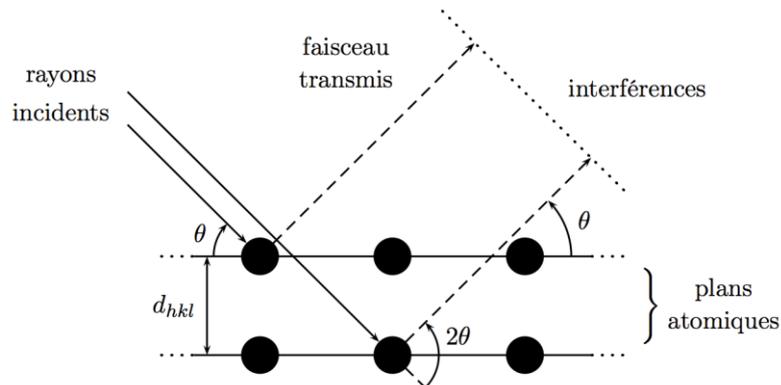


Figure 2.17 : Illustration de la loi de Bragg. Les rayons X provenant de la source atteignent l'échantillon sous l'incidence θ . Ils sont alors diffusés par les atomes de la structure, organisés selon des plans atomiques réguliers. La différence de marche introduite entre les rayons diffusés produit des interférences qui sont à l'origine du phénomène de diffraction.

Un diffractogramme de rayons X consiste en une succession de pics en fonction de l'angle de diffraction (2θ). La position angulaire des pics de diffraction peut être corrélée aux indices h, k et l caractéristiques des distances inter-réticulaires dans l'échantillon analysé.

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma - \frac{2kl}{bc} (\cos \alpha - \cos \beta \cdot \cos \gamma) - \frac{2lh}{ca} (\cos \beta - \cos \gamma \cdot \cos \alpha) - \frac{2hk}{ab} (\cos \gamma - \cos \alpha \cdot \cos \beta)}} \quad (2.2)$$

L'équation (2) présente la relation entre la distance inter-réticulaire et les indices de Miller h, k, l pour le système cristallin triclinique.

Avec h, k et l les indices de Miller du plan cristallin de distance inter-réticulaire d_{hkl} , et a, b, c, α , β et γ les paramètres de maille du composé cristallin étudié.

Pour des systèmes cristallins plus symétriques, cette relation se simplifie. Par exemple, dans le cas du système quadratique pour lequel $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, et $a=b$, elle devient :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2}l^2}} \quad (2.3)$$

Ainsi, on peut calculer les paramètres de maille à partir des positions des pics de diffraction, attribués aux plans hkl d'indices connus.

Principe de l'analyse d'un diffractogramme de Rayons X

L'analyse d'un diffractogramme de rayons X obtenu avec un échantillon polycristallin donne accès à différentes informations relatives aux structure et microstructure du matériau étudié.

Comme décrit précédemment, la position des pics de diffraction permet de déterminer les paramètres de maille du matériau analysé, à partir des distances d_{hkl} reliées aux positions angulaires des pics.

Les intensités relatives des pics dépendent du facteur de structure du matériau, qui est directement relié au pouvoir diffusant des atomes de la maille.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.4)$$

Avec F_{hkl} le facteur de structure de la maille considérée, f_j le facteur de diffusion atomique, x_j , y_j et z_j les positions atomiques dans la maille de l'atome i , et h k et l les indices de Miller des plans cristallins associés au pic considéré.

La forme des pics et leur largeur à mi-hauteur permettent d'obtenir des informations sur la microstructure de l'échantillon. Il est possible de déterminer la taille des cristallites de l'échantillon analysé, qui peut être reliée à la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction par la formule de Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{(B-B_{ins}) \cos\theta} \quad (2.5)$$

Dans cette formule, D correspond à la taille des cristallites, λ à la longueur d'onde des rayons X, θ le demi-angle de diffraction du pic considéré. La constante K est la constante de

Scherrer, un facteur compris entre 0,6 et 1, dépendant de la forme des cristallites. Dans la suite, la constante de Scherrer sera prise égale à 1. La grandeur B est la largeur à mi-hauteur, en radian, du pic analysé.

La largeur à mi-hauteur des pics doit être corrigée d'une composante provenant de l'appareil. Cette résolution instrumentale (B_{ins}) peut être déterminée grâce à la mesure du diffractogramme d'un échantillon de référence, considéré comme parfait. La largeur de ses pics est égale à la résolution instrumentale de l'appareil et cette valeur est à soustraire de la valeur de B lors de l'application de la formule de Scherrer. On utilise un échantillon de silicium polycristallin pour déterminer la valeur de la résolution instrumentale.

Une déformation de la maille du type gradient de paramètre de maille induit également un élargissement des pics de diffraction. Mais l'évolution de l'élargissement avec 2θ est différente quand l'élargissement provient de la taille ou de la déformation. Aussi, quand on applique la formule de Scherrer à différents pics dans des domaines angulaires différents et que l'on trouve la même valeur de taille des cristallites, cela signifie que la formule de Scherrer décrit bien l'évolution de l'élargissement avec 2θ , et donc que l'élargissement dû à une éventuelle déformation est négligeable.

Différents types d'analyse sont possibles, en fonction des informations recherchées : identification de phase en comparant la liste des positions des pics mesurés aux différents 'patterns' d'une base de données, affinement des paramètres de maille, ... L'analyse la plus complète est l'affinement de structure par la méthode d'affinement Rietveld.

Cet affinement permet d'obtenir, entre autres, des paramètres comme la position des atomes dans la maille, le taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques, les paramètres de maille, la forme et la taille des cristallites, l'orientation préférentielle, ... Ce traitement des diffractogrammes calcule un profil de diffraction à partir d'un modèle cristallographique. Différents paramètres peuvent être ajustés pour que le profil simulé corresponde au mieux au diffractogramme de l'échantillon observé. Les variables affinées lors de l'ajustement sont les propriétés de la phase cristalline (les paramètres de maille, les positions atomiques, le taux d'occupation des différents sites de la maille) et les conditions expérimentales (géométrie de diffraction, erreurs expérimentales comme par exemple le positionnement de l'échantillon). Pour aider le programme à converger, il est possible de fixer certaines contraintes au début de l'affinement.

Préparation des échantillons

Pour préparer un échantillon pour analyse par diffraction des rayons X au laboratoire, un substrat de silicium désorienté est utilisé. Ce disque de Si provient d'un lingot monocristallin coupé selon une orientation particulière afin qu'aucun signal provenant de ce dernier n'apparaisse durant la mesure. La solution de nanocristaux dans du chloroforme (ou de l'hexane) est déposée au centre du substrat jusqu'à évaporation du solvant. Cette opération est

répétée jusqu'à obtention d'une couche homogène à la surface du substrat. Les analyses sont typiquement réalisées sur des couches de nanocristaux de plusieurs micromètres d'épaisseur.

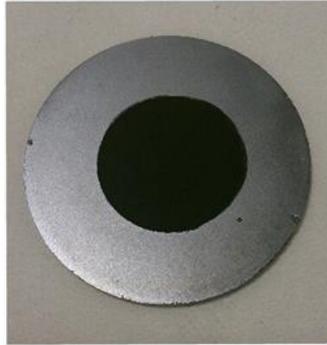


Figure 2.18 : Dépôt de nanocristaux de CuFeS₂ sur substrat de silicium désorienté pour analyse DRX sur poudres.

Il arrive dans certains cas, pour des nanocristaux mal purifiés notamment, qu'il reste des espèces organiques provenant des surfactants à la surface des nanocristaux. Dans ce cas, et afin d'éviter l'apparition sur les diffractogrammes de pics parasites venant perturber la mesure, le substrat est plongé dans l'éthanol ou le méthanol, pendant quelques secondes, avant d'être séché. Cette étape va permettre de retirer les espèces organiques en excès de la surface du dépôt. L'aspect de la couche de nanocristaux passe alors de brillant, avec les espèces organiques encore présentes à sa surface, à mat.

2.3.2 - Présentation des phases cristallines : chalcopyrite et wurtzite

Le CuFeS₂ est l'un des minéraux les plus abondants présents dans la croûte terrestre. L'intérêt de ce matériau pour la thermoélectricité, qui sera discuté dans le troisième chapitre de la thèse, réside en partie dans sa structure particulière. En effet, le CuFeS₂ possède deux cations de valence différente répartis sur des sites cationiques équivalents.

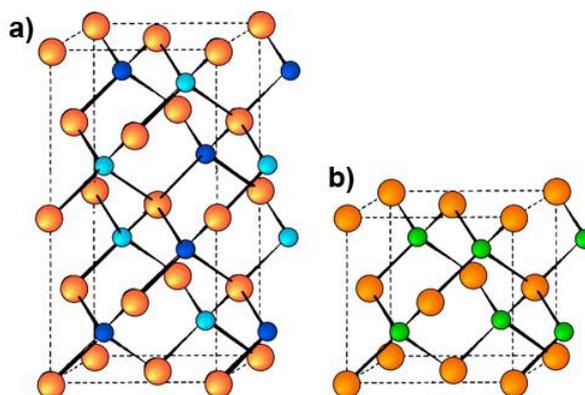


Figure 2.19 : Maille cristalline de la chalcopyrite CuFeS₂. Quadratique (a.). Soufre en orange, fer et cuivre en bleu clair et bleu foncé. Cubique Zinc Blende (b.). Soufre en orange, fer et cuivre en vert.

Deux phases cristallines sont communément rencontrées dans le cas de ce matériau. Dans la maille de chalcopyrite cubique, ou les atomes de soufre décrivent un réseau cubique faces centrées (CFC), les cations occupent aléatoirement un même site tétraédrique sur les deux que compte la maille, formant autour de chaque atome de soufre un tétraèdre de cations. On peut également décrire l'environnement de chaque cation comme un tétraèdre constitué de quatre ions sulfure. Le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$.

Si la maille est plus organisée, il est nécessaire pour la décrire de se placer dans le système quadratique, avec alternativement un cuivre I et un fer III sur les sites cationiques. La maille résultante est ainsi une superposition de deux mailles cubiques de type zinc Blende, avec remplacement des ions Zn^{2+} par alternativement Cu^+ et Fe^{3+} . Cet arrangement particulier offre une mobilité importante aux ions considérés, avec chaque cation entouré par quatre anions dans son environnement direct, formant un tétraèdre. Le groupe d'espace de cette phase est $I\bar{4}2d$.

Cette structure particulière permet ainsi d'envisager un remplacement d'une partie des cations par l'autre, offrant des possibilités de dopage importantes.

Une troisième phase est rencontrée pour des matériaux appartenant à cette famille de composés ternaires. En effet, sous contrainte et à haute température, il est possible de trouver le $CuInS_2$ sous forme wurtzite, hexagonale. Cependant, cette structure n'est jamais observée pour le $CuFeS_2$ à l'état massif dans des conditions standards [125]. Par contre à l'échelle nanométrique comme pour le $CuInS_2$ la phase wurtzite a été rapportée aussi pour le $CuFeS_2$. Ainsi une synthèse de nanocristaux de $CuFeS_2$ cristallisant dans la phase wurtzite a été rapportée en 2013 [105] ; c'est à ce jour le seul travail publié faisant état de cette phase.

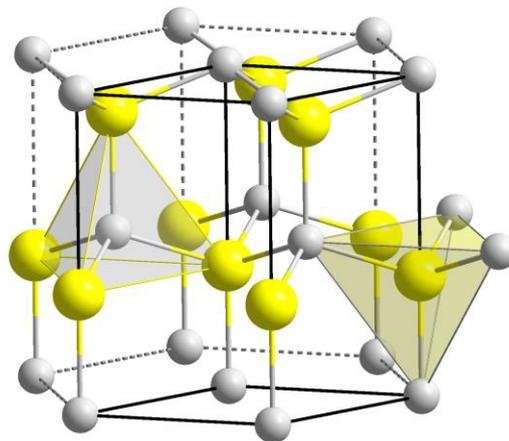


Figure 2.20 : Maille cristalline de $CuInS_2$ cristallisant dans la phase wurtzite. Anions (S^{2-}) en jaune, cations (In^{3+} , Cu^+) en blanc.

Une maille de wurtzite contient deux cations et deux anions (Figure 2.20). Les sites cationiques sont occupés de manière aléatoire par In^{3+} ou Cu^+ . On retrouve dans cette phase

wurtzite le même type d'environnement ionique pour chaque élément : On peut former des tétraèdres cationiques avec les voisins les plus proches de chaque anion, et inversement. En effet, la structure wurtzite est très proche de la structure zinc Blende, et les paramètres permettant de passer d'une phase à l'autre sont l'angle γ , égal à 120° pour la phase wurtzite, et les positions relatives des atomes dans la maille. L'empilement selon [111] suit la séquence ABCABC dans la phase zinc blende, alors qu'il suit ABAB selon [0001] en phase wurtzite.

Phase cristalline	Système cristallin	Fiche ICDD	Plan cristallin	Position angulaire 2θ
Wurtzite	Hexagonal	004-016-2016 (simulation)	100	27.86
			002	28.97
			101	31.47
			102	40.99
			110	49.21
			103	52.88
			112	58.23
Chalcopyrite	Quadratique	004-009-9776	112	29.37
			200	33.87
			220	48.66
			204	49.01
			312	57.85
			116	58.55

Tableau 2.7 : Plans cristallins appartenant aux deux phases Wurtzite (orange) et Chalcopyrite (violet) et leurs positions angulaires (2θ). CuFeS_2 wurtzite est simulé à partir d'une fiche ICDD de CuInS_2 wurtzite dont la référence est indiquée. $\lambda_{\text{Cu}} = 0,1542 \text{ nm}$

Dans le cas d'un mélange entre ces deux phases, bien que la plupart des pics d'intensité importante soient situés dans le même domaine angulaire, il est possible de quantifier et de discriminer l'intensité de chaque pic et de l'attribuer à sa propre phase, et ainsi d'analyser plus avant ce mélange de phases.

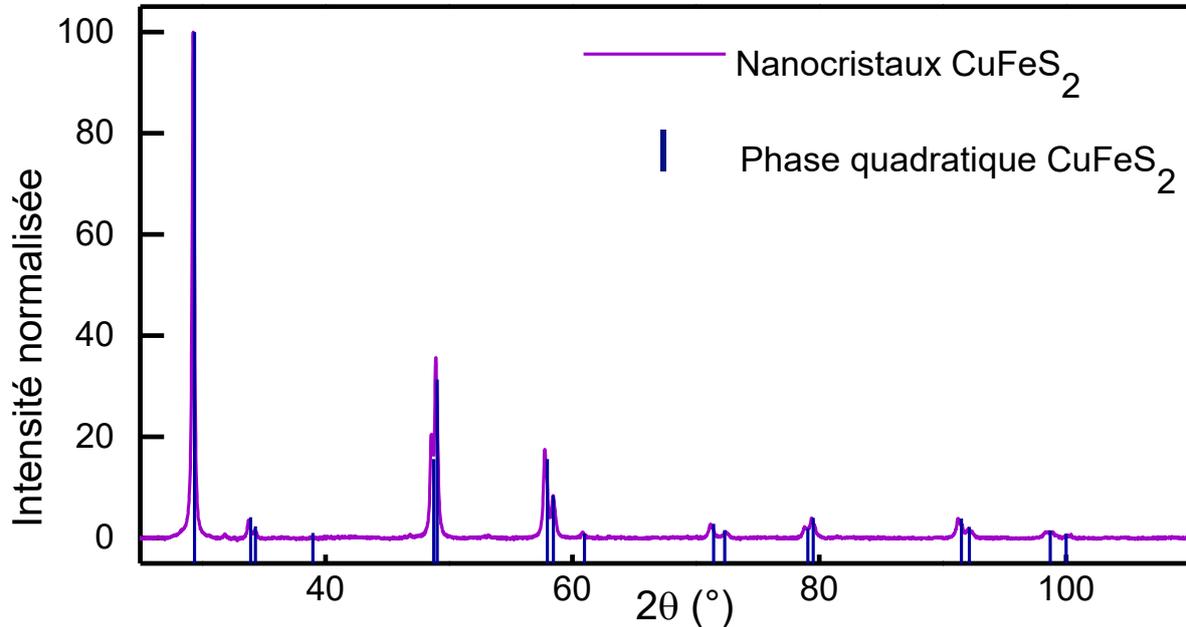
2.3.3 - Analyse des nanocristaux de CuFeS_2 en diffraction des rayons X

Durant toute la partie suivante, qui détaille les études réalisées par diffraction des rayons X sur les nanocristaux synthétisés, l'anticathode utilisée dans le diffractomètre est, sauf mention contraire, une anode de cuivre, dont la longueur d'onde de la raie d'émission $K\alpha$ est égale à $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$.

Protocole 'injection à chaud' : phase chalcopyrite

Les nanocristaux synthétisés sont analysés en diffraction des rayons X afin d'en déterminer la phase et les paramètres de maille. La synthèse développée par injection à chaud

de diethyldithiocarbamate de sodium dans une solution de chlorures de fer III et de cuivre I dans un mélange de solvants dodécane-thiol / acide oléique permet d'obtenir des nanocristaux dont un exemple de diffractogramme est présenté ci-après.



**Figure 2.21 : Diffractogramme de nanocristaux issus de l'échantillon #10 (violet).
Stœchiométrie de l'échantillon : $\text{Cu}_1\text{Fe}_{1.94}\text{S}_{1.94}$. Les pics en bleu correspondent à la structure chalcopirite CuFeS_2 quadratique (fiche ICDD 004-009-9776).**

Les paramètres de maille sont calculés à partir du diffractogramme expérimental présenté Figure 2.21, en reliant les angles de diffractions aux distances d_{hkl} correspondantes. Les paramètres de maille après affinement sont $a = 0,529 \pm 0,02$ nm et $c = 1,043 \pm 0,03$ nm. Le volume de la maille est ainsi $V = 74,06$ nm³

Protocole 'heat-up' : phase wurtzite

Les échantillons synthétisés selon le protocole de chauffage d'acétylacétonate de fer III et d'iodure de cuivre en présence de dodécane-thiol et d'octadécène donnent un résultat très différent, tant du point de vue de la morphologie et de la taille des nanocristaux que de la phase cristallographique. En effet, ces nanocristaux peuvent être décrits comme cristallisant dans la phase wurtzite. Certaines synthèses réalisées selon ce protocole permettent également d'obtenir un mélange de phases wurtzite et chalcopirite. Les conditions d'obtention de ce mélange de phases, et les paramètres influant sur la prédominance de chacune seront décrits plus tard dans la discussion.

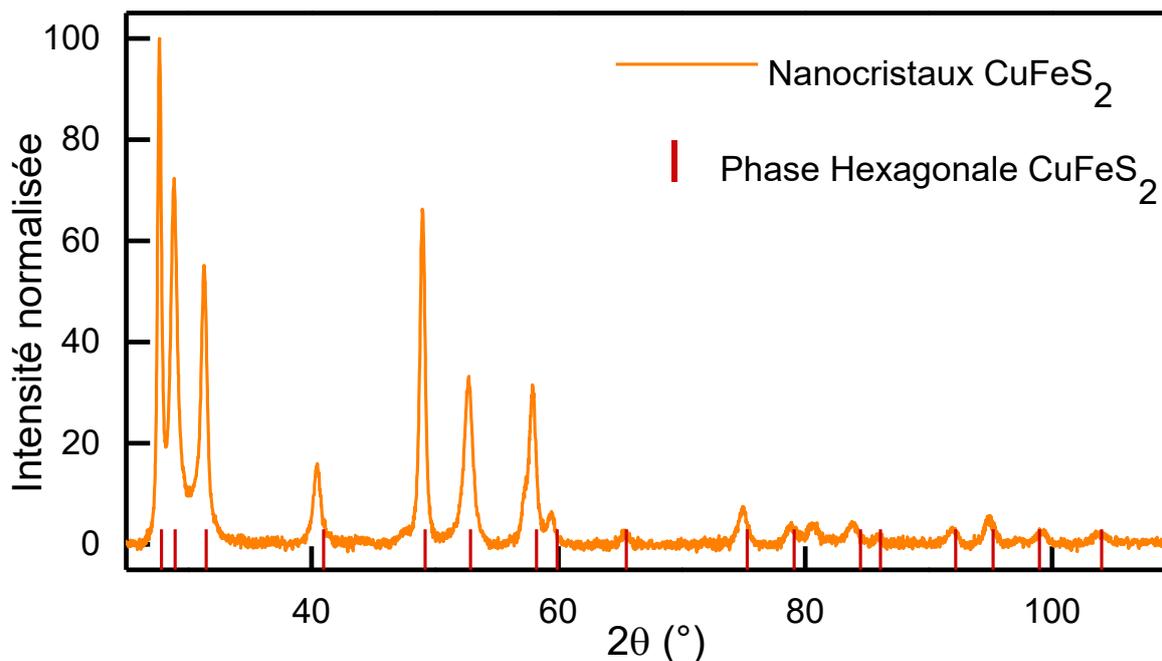


Figure 2.22 : Diffractogramme de nanocristaux issus de l'échantillon #61 (orange). Stœchiométrie de l'échantillon : $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$. Les pics en rouge correspondent à la structure wurtzite CuFeS_2 hexagonal, et sont simulés à partir de CuInS_2 (fiche ICDD 004-016-2016).

Comme évoqué précédemment, la phase wurtzite peut être obtenue dans des conditions particulières de température et de pression, pour des composés similaires au CuFeS_2 , que ce soit CuInS_2 [93], [116], [126]–[132] ou CuInSe_2 [133], [134]. Cependant, l'obtention de cette phase pour des nanocristaux de CuFeS_2 est extrêmement rare, et l'identification de la phase n'a pu être réalisée au départ que par comparaison entre le diffractogramme des nanocristaux et une phase wurtzite de référence issue d'un échantillon de CuInS_2 . En plus de la mention faite par Kumar en 2013 de l'obtention d'une telle phase [105], la seule référence proche de cette structure est l'orickite, décrite par Erd et Czamanske comme une chalcopyrite hydratée, de formule $\text{CuFeS}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, et cristallisant dans le système hexagonal [135].

Les paramètres de maille après affinement sont $a = 0,372 \pm 0,03$ nm et $c = 0,618 \pm 0,02$ nm.

Détermination de la taille des cristallites

Les données obtenues pour les deux échantillons par l'application de la formule de Scherrer peuvent nous renseigner sur la taille et la forme des échantillons analysés. La formule est appliquée aux pics les plus intenses afin de pouvoir effectuer une mesure fiable de leur largeur à mi-hauteur.

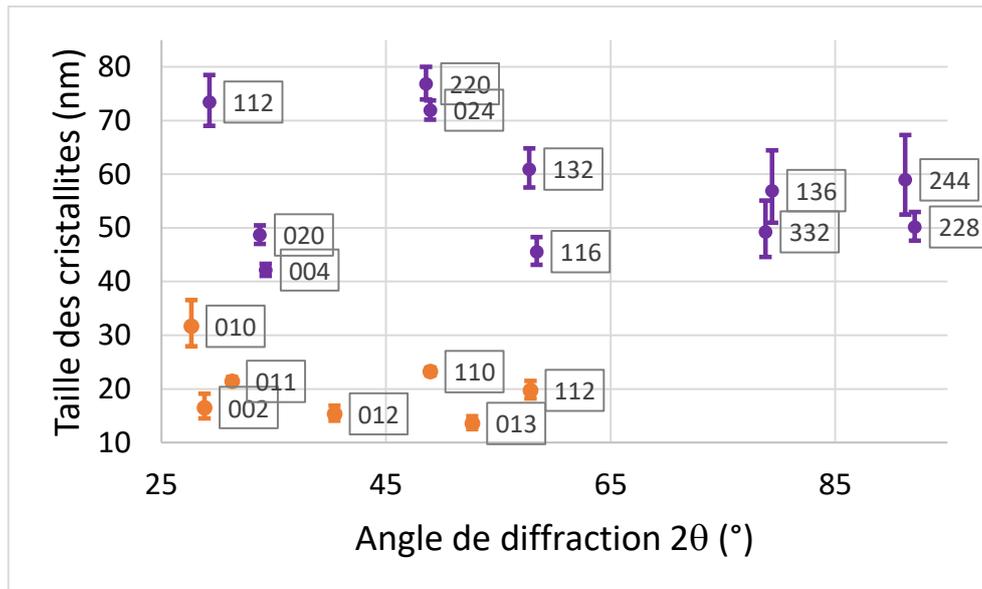


Figure 2.23 : Taille des cristallites calculée avec la formule de Scherrer pour chaque pic de diffraction, en fonction de l'angle 2θ . En violet : Échantillon #10, stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_{1,94}$. Phase chalcopyrite quadratique. En orange : Échantillon #61, stœchiométrie $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$. Phase Wurtzite hexagonale.

Pour l'échantillon #10, qui cristallise dans la phase chalcopyrite, les tailles de cristallites données par l'application de la formule de Scherrer sont très différentes. La taille des cristallites dans certaines directions cristallographiques est plus importante que dans d'autres, ce qui pourrait laisser supposer que les nanocristaux ne sont pas isotropes. Cependant, les pics donnant une direction cristalline plus importante n'appartiennent pas tous à la même famille de plans, définie par les indices h k et l . Il est donc impossible de conclure sur les dimensions des nanocristaux et sur leur anisotropie en se basant uniquement sur cette analyse des largeurs à mi-hauteur.

Une direction cristallographique semble favoriser la croissance des nanocristaux, qui ne peuvent plus être décrits comme des structures isotropes. Le pic correspondant à la direction cristallographique 010. Cela pourrait indiquer une croissance particulièrement favorisée dans cette direction.

Pour le moins, on peut conclure que dans les deux cas présentés, les nanocristaux ne peuvent être décrits comme des structures isotropes, cristallisant de manière non privilégiée dans toutes les directions cristallines. La formule de Scherrer ne permet pas de rendre compte de la forme et de la taille des échantillons, et un affinement Rietveld pourra aider à mieux décrire ces échantillons.

Ainsi, le logiciel HighScore est utilisé pour réaliser l'affinement sur les deux échantillons étudiés.

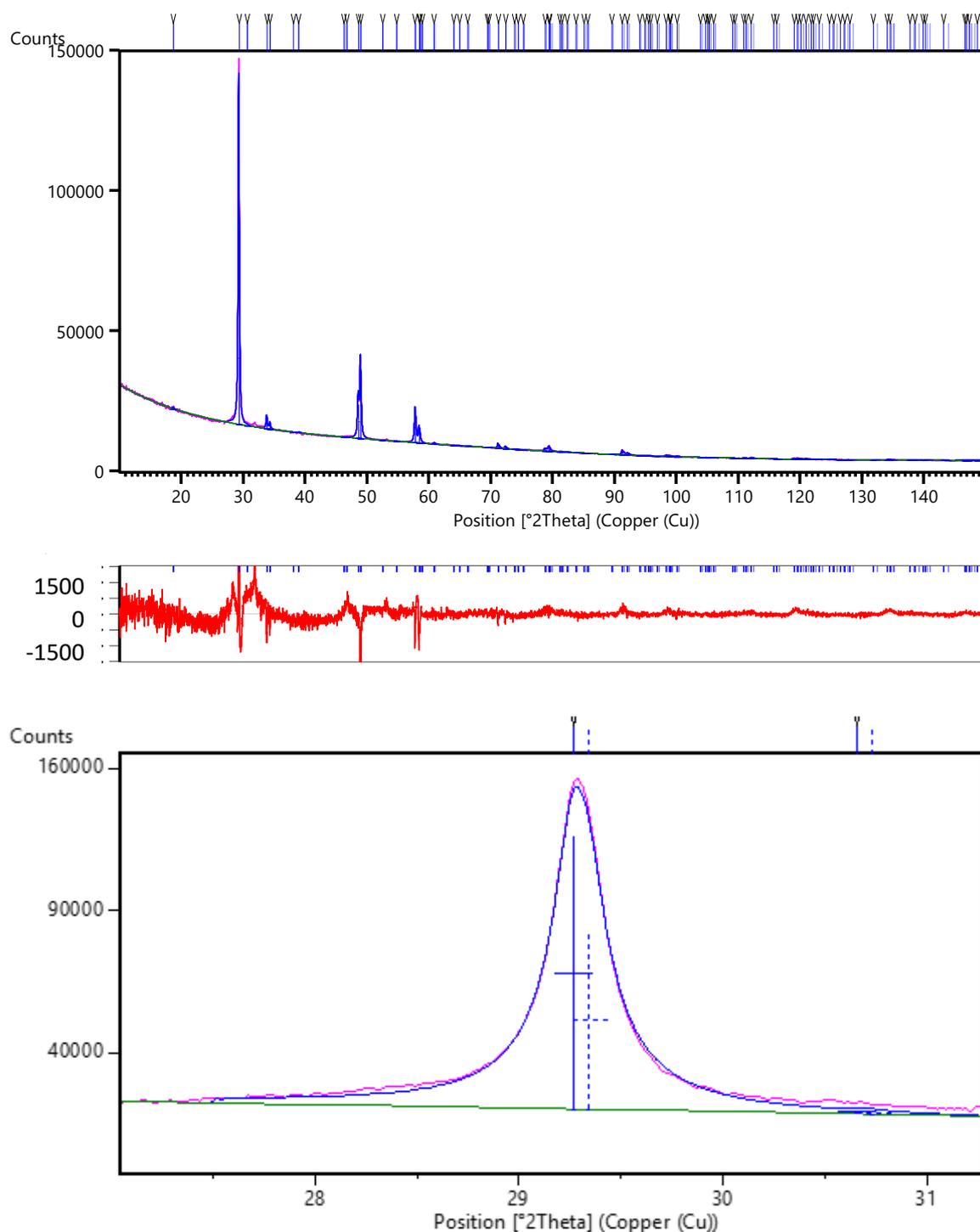


Figure 2.24 : Affinement Rietveld de l'échantillon #10, basé sur la phase chalcopyrite. Un zoom est effectué sur le premier pic pour illustrer la qualité de l'affinement.

L'affinement réalisé pour l'échantillon #10 avec la phase chalcopyrite est satisfaisant, sur tout le domaine angulaire. Les paramètres de maille déterminés par cet affinement sont $a = 0,543$ nm et $c = 1,043$ nm. La taille moyenne des cristallites est de 52 ± 7 nm.

L'affinement Rietveld réalisé en supposant des cristallites de forme isotrope donne un bon accord avec les mesures expérimentales. Néanmoins le fait que les résultats obtenus en

appliquant la formule de Scherrer aux largeurs à mi-hauteur des pics les plus intenses ne soient pas cohérents peut traduire la présence d'une polydispersité importante dans l'échantillon.

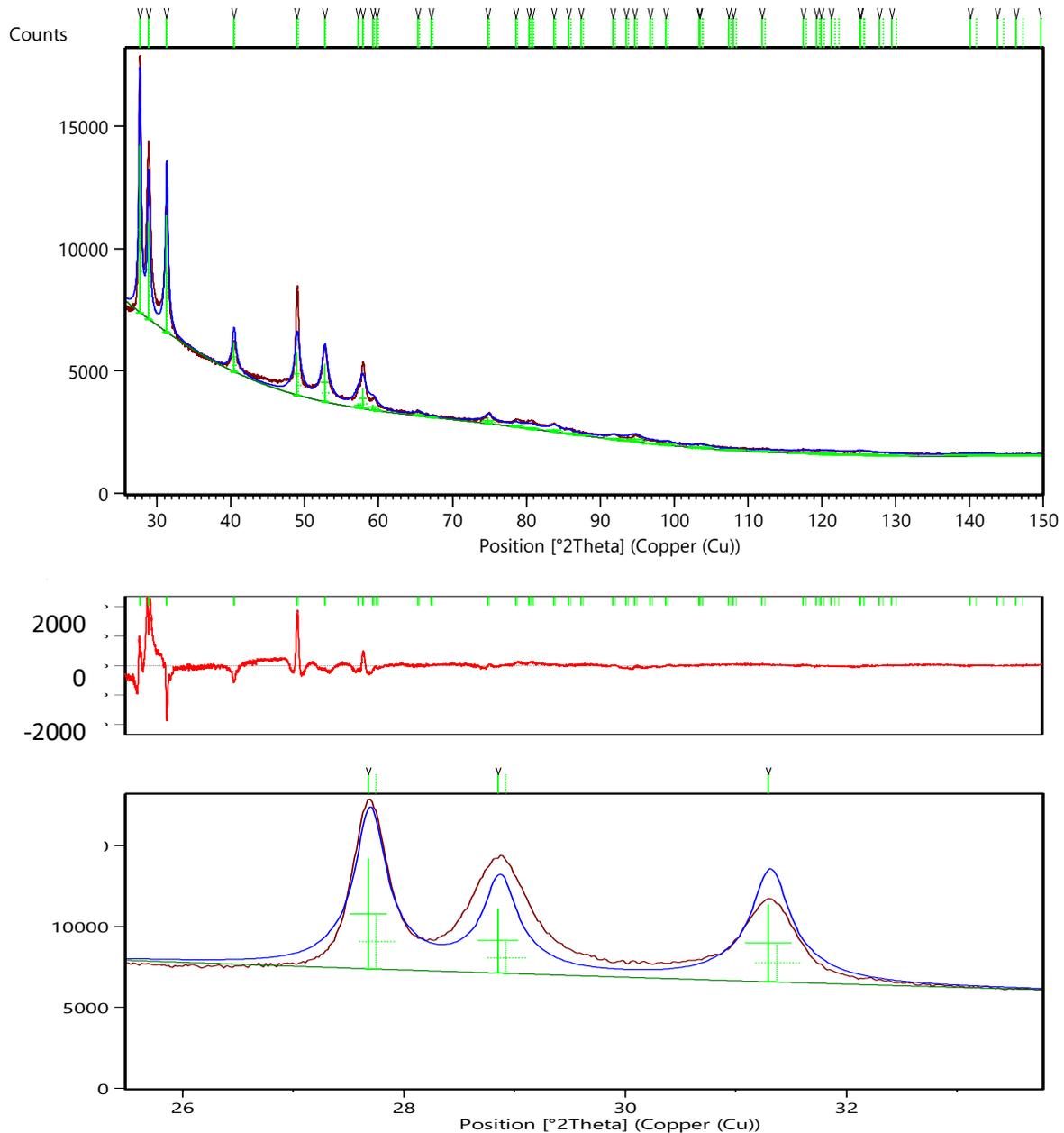


Figure 2.25 : Affinement Rietveld de l'échantillon #61, basé sur la phase wurtzite. Un zoom est effectué sur les premiers pics pour illustrer la qualité insuffisante de l'affinement.

L'affinement réalisé pour l'échantillon #61 ne permet pas de décrire correctement le diffractogramme. Certains pics sont nettement plus fins que d'autres, indiquant la présence de cristallites de formes anisotropes. Malheureusement le logiciel HighScore Plus utilisé pour réaliser les affinements Rietveld ne permet pas de traiter ce cas. Pousser plus loin l'analyse aurait demandé d'utiliser des logiciels comme Fullprof, nécessitant un investissement

important qui n'était pas la priorité de cette thèse. Aussi nous n'avons pas poussé plus avant l'analyse des données de diffraction de rayons X obtenues avec cet échantillon.

2.3.4 - Domaine de stabilité de la phase wurtzite

On trouve dans les publications traitant de la synthèse de nanocristaux de phase wurtzite les raisons de la stabilisation de cette phase, dont l'obtention n'est pas favorisée cinétiquement. Dans le travail de Wu et Yu de 2016 [93], la stabilisation de la phase wurtzite lors de la synthèse de nanocristaux de CuInS_2 est favorisée par l'ajout d'oleylamine en plus du dodécane-thiol dans le milieu réactionnel. L'oleylamine stabilise dans les premiers stades de la nucléation une phase riche en cuivre, proche de Cu_2S , de maille hexagonale, et l'indium est ensuite progressivement intégré à la structure pour obtenir en fin de réaction des nanocristaux de formule CuInS_2 en phase wurtzite. Dans d'autres références, il est fait mention de l'influence de la présence d'amines sur la cristallisation de la phase wurtzite [128], [129], [133], [134]. Des ligands fortement coordinants tels que le TOPO (oxyde de la trioctylphosphine) favorisent également l'apparition de cette phase. Batabyal et Vittal synthétisent des nanocristaux de CuInS_2 à partir d'un précurseur unique $(\text{Ph}_3\text{P})\text{CuIn}(\text{SCOPh})_4$ en présence de dodécane-thiol et de TOPO [132], et la phase wurtzite est obtenue pour des quantités équivalentes des deux solvants entre 150 °C et 250 °C. À plus haute température, la quantité de TOPO doit être augmentée pour éviter la formation de chalcopryrite et conserver la phase wurtzite.

Dans le protocole utilisé pour synthétiser les nanocristaux analysés ici, deux solvants sont utilisés : le dodécane-thiol, qui est également le précurseur de soufre et le ligand passivant la surface des nanocristaux après réaction, et l'octadécène, qui est un solvant non-coordinant. Si des quantités équivalentes de dodécane-thiol et d'octadécène sont introduites lors de la synthèse (5 mL de chaque solvant pour 1 mmol de précurseurs cationiques), la phase cristalline des nanocristaux obtenus est exclusivement chalcopryrite. En revanche, si l'on diminue la proportion d'octadécène, sans modifier les autres conditions de synthèse (7,5 mL de dodécane-thiol et 2,5 mL d'octadécène), on obtient un mélange de phases chalcopryrite et wurtzite, comme observé sur la série de synthèses décrites plus haut. Le dodécane-thiol, fortement coordinant, est nécessaire en quantité suffisante pour stabiliser la phase wurtzite lors de sa formation, et l'augmentation de sa proportion par rapport à l'octadécène favorise la cristallisation des nanocristaux dans la phase WZ. Ainsi, on démontre l'importance des solvants lors de l'étape de nucléation des nanocristaux.

Les phases dans lesquelles cristallisent les matériaux obtenus par nos synthèses sont maintenant bien identifiées. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux conditions favorisant l'apparition d'une phase plutôt que l'autre dans la synthèse de type 'heat-up'. Dans la suite, nous ne discuterons plus le protocole de synthèse par injection à chaud. Il permet d'obtenir à 100 % des nanocristaux cristallisant dans la phase chalcopryrite avec une très bonne reproductibilité, mais les quantités produites sont trop faibles pour l'application en thermoélectricité.

En plus de l'influence de la stœchiométrie sur les phases présentes dans les nanocristaux, l'effet de traitements thermiques et de pressage à chaud sur l'évolution des phases cristallines sera étudié.

Influence de la stœchiométrie

Dans le but de les utiliser pour des applications thermoélectriques, des nanocristaux de stœchiométries différentes ont été synthétisés suivant le même protocole de synthèse 'heat-up' décrit plus haut dans la partie expérimentale. Ce mode opératoire est choisi car il permet d'obtenir de grandes quantités de nanocristaux de stœchiométrie contrôlée.

Les diffractogrammes de rayons X sont réalisés pour tous les échantillons après synthèse. Pour rendre compte de ces échantillons, il faut envisager un mélange de phases entre les deux phases wurtzite et chalcopyrite.

Les valeurs de stœchiométrie, obtenues en EDX et discutées dans une partie précédente de l'exposé, sont ici à considérer relativement, les unes par rapport aux autres, et leur valeur absolue n'est que de peu d'intérêt dans la discussion.

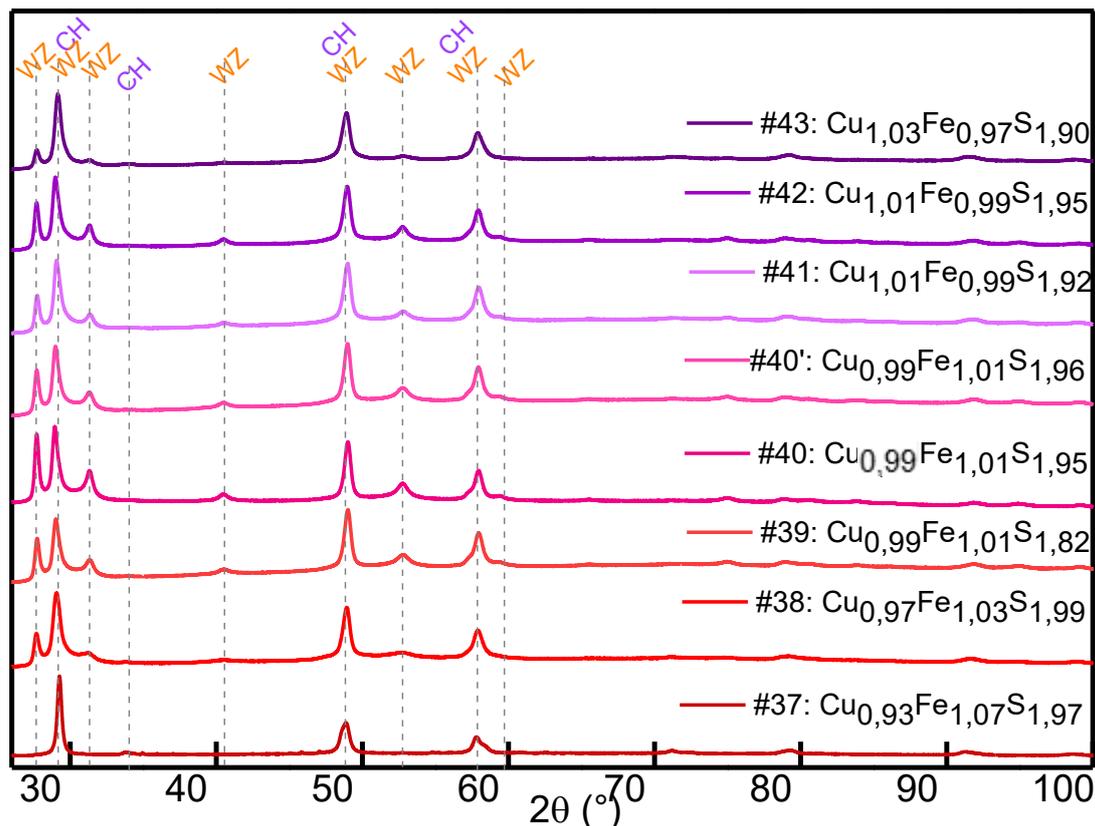


Figure 2.26 : Diffractogrammes des échantillons de nanocristaux de CuFeS₂ obtenus par la méthode 'heat-up'. Phase quadratique chalcopyrite, fiche ICDD 04-009-9776 (violet). Phase hexagonale wurtzite, simulée à partir de la fiche ICDD 004-016-2016 (orange).

Dans la majorité des cas présentés, les deux phases coexistent, dans des proportions différentes, comme l'indique l'évolution des intensités relatives. Ainsi la mesure des intensités

relatives des pics correspondant aux différentes phases peut renseigner sur la proportion de chacune des deux phases pour chaque diffractogramme.

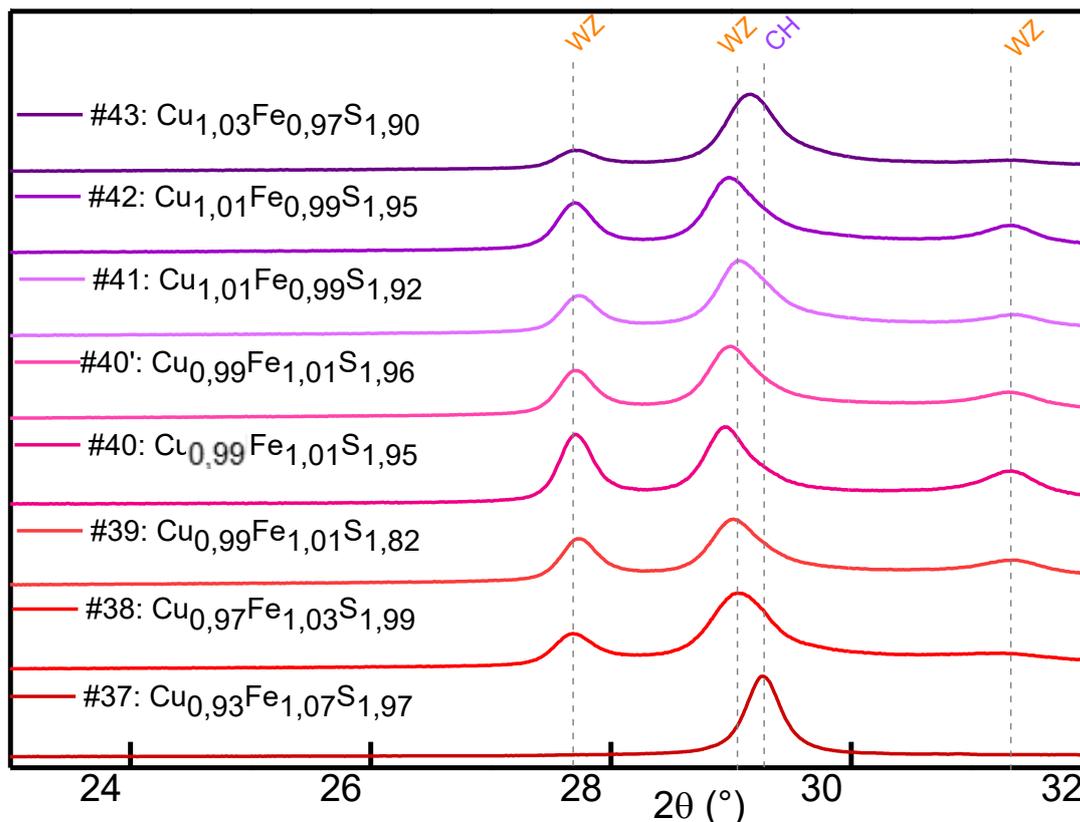


Figure 2.27 : Agrandissement autour des pics (112) de la phase chalcopyrite ($2\theta = 29,3^\circ$) et (002) de la phase wurtzite ($2\theta = 29,05^\circ$). Phase quadratique chalcopyrite, fiche ICDD 04-009-9776 (violet). Phase hexagonale wurtzite, simulée à partir de la fiche ICDD 004-016-2016 (orange).

Les intensités relatives des pics de diffraction appartenant aux deux phases cristallines wurtzite et chalcopyrite évoluent selon les échantillons. On constate sur la Figure 2.27 que dans un domaine angulaire compris entre 27° et 32° , on observe 4 pics différents, trois appartenant à la phase wurtzite, et un appartenant à la phase chalcopyrite. Il est ainsi possible d'évaluer l'évolution des intensités relatives des différents pics correspondant aux deux phases. La méthode de synthèse étant rigoureusement la même pour chaque échantillon, en terme de mode opératoire, verrerie, quantités de matière et température de réaction appliquée, on peut relier l'évolution des phases cristallines au seul paramètre ayant varié entre les synthèses, la stœchiométrie en précurseurs métalliques, qui est répercutée sur la stœchiométrie finale des nanocristaux, étudiée en EDX.

Les intensités relatives seront mesurées pour les deux pics les plus intenses des deux phases, correspondant au plan cristallographique (112) pour la chalcopyrite ($2\theta = 29,3^\circ$) et au plan cristallographique (002) pour la wurtzite ($2\theta = 29,05^\circ$). Bien que les deux pics concernés par l'étude se trouvent tous les deux dans un domaine angulaire très réduit, et que par conséquent ils se chevauchent, un affinement des deux pics peut être réalisé de manière fiable

et les intensités relatives attribuées aux deux pics, à partir du logiciel de traitement HighScore Plus.

Échantillon	#37	#38	#39	#40	#40'	#41	#42	#43
Stœchiométrie en Cu	0,93	0,97	0,99	1,01	0,99	1,01	1,01	1,03
Rapport des charges cationiques / anioniques	1,05	1,02	1,06	1,02	1,02	1,04	1,09	1,04
Rapport CH (112) / WZ (002) (%)	/	139	85	48	55	100	133	277

Tableau 2.8 : Rapport d'intensités entre les deux pics les plus intenses des phases chalcopryrite ((112), $2\theta = 29,3^\circ$) et wurtzite ((002), $2\theta = 29,05^\circ$).

La raie (002) de la phase wurtzite est prise comme référence pour tous les échantillons, étant la plus intense pour les échantillons #40 et #40', proches de la stœchiométrie nominale $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$.

Les aires intégrées sous les différents pics sont ainsi calculées et comparées par rapport à l'aire sous le pic de la raie 002 de la phase wurtzite. Il est alors possible de comparer les intensités relatives et d'estimer la proportion de chaque phase dans les nanocristaux étudiés. Le rapport des intensités intégrées ne donne pas directement la proportion des différentes phases, mais une valeur qui lui est proportionnelle. Il faudrait prendre en compte la densité électronique des deux phases pour extraire les quantités relatives des deux phases.

Si l'on considère le rapport CH (112) / WZ (002), on constate qu'il est différent pour chaque échantillon (Tableau 2.8). Les plus hauts rapports, au-dessus de 100 %, signifient que la phase chalcopryrite est majoritaire dans ces échantillons. Il serait d'ailleurs préférable, pour ces échantillons, de considérer la raie (112) de la chalcopryrite comme référence, puisqu'elle est la plus intense sur le diffractogramme. Cependant, afin d'être en mesure de comparer tous les diffractogrammes selon la même méthode, la raie 002 de la phase wurtzite sera gardée comme référence. On remarque que les plus hauts rapports CH (112) / WZ (002) sont obtenus pour les échantillons dont la stœchiométrie est la plus éloignée de la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$, et que ce rapport diminue à nouveau quand on s'en rapproche (Figure 2.28).

Ainsi, les échantillons les plus riches en phase wurtzite sont les échantillons les plus stœchiométriques, #40 et #40', de stœchiométries respectives $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$ et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,95}$.

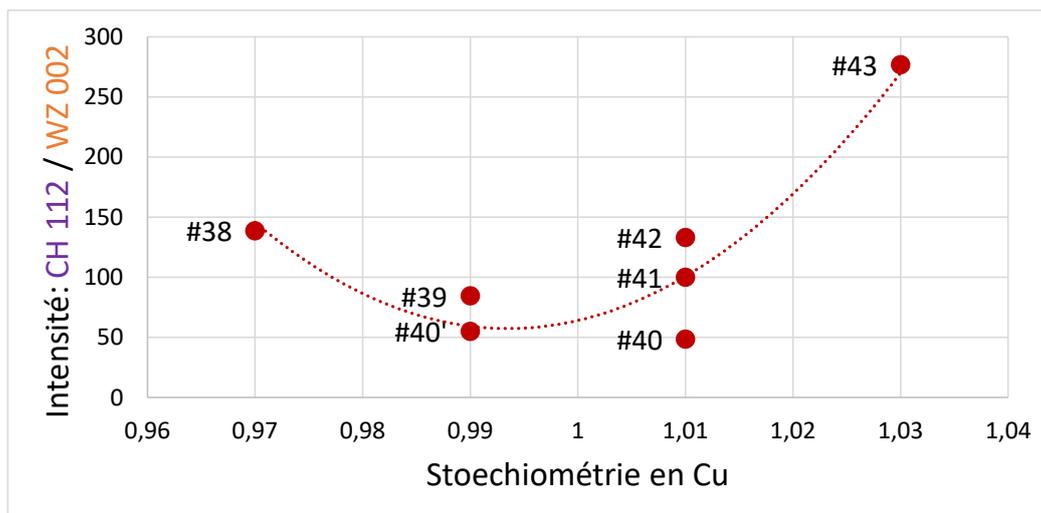


Figure 2.28 : Rapport d'intensités entre les deux pics les plus intenses des phases chalcopyrite ((112), $2\theta = 29,3^\circ$) et wurtzite ((002), $2\theta = 29,05^\circ$) et évolution avec la stœchiométrie des échantillons.

Les échantillons sont classés en fonction de leur stœchiométrie en cations. On a ici fait figurer la stœchiométrie en cuivre, déterminée par EDX dans la partie précédente du chapitre.

Cette évolution des phases cristallines présentes dans le matériau démontre bien la sensibilité de l'arrangement cristallin en fonction de la stœchiométrie dans ce type de structures. La phase wurtzite n'est stabilisée que dans un domaine extrêmement restreint de compositions, proche de la stœchiométrie nominale $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Il est intéressant d'observer que les excès en ions métalliques, quels qu'ils soient, stabilisent la phase chalcopyrite quadratique au détriment de la phase wurtzite. Certains échantillons de la série ayant la même stœchiométrie en métaux, on s'intéresse au rapport de charges cationiques / anioniques, fonction de la déficience en cuivre dans ces échantillons. On compare ici les échantillons #39 et #40', et les échantillons #40, #41 et #42.

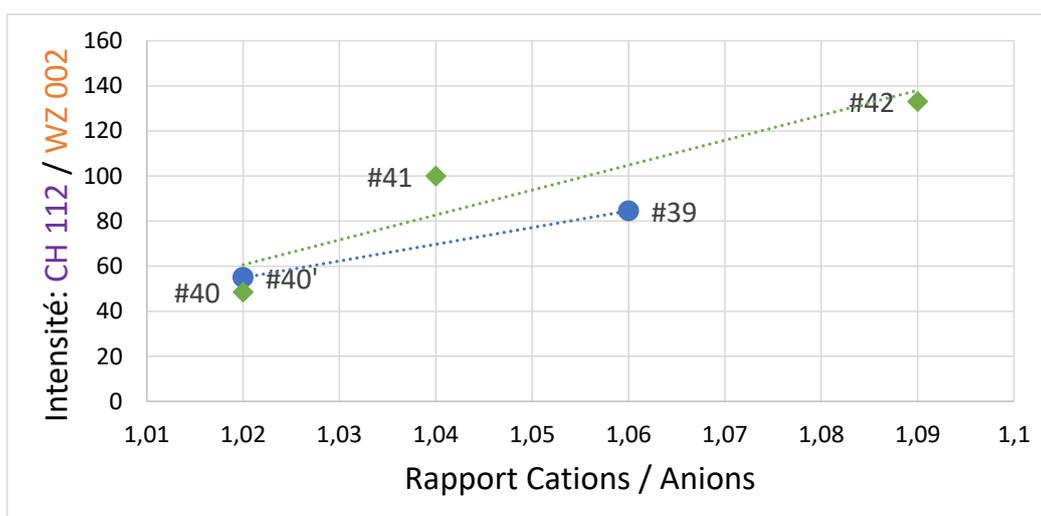


Figure 2.29 : Rapport d'intensités entre les deux pics les plus intenses des phases chalcopyrite ((112), $2\theta = 29,3^\circ$) et wurtzite ((002), $2\theta = 29,05^\circ$) et évolution avec la stœchiométrie des échantillons.

Pour les échantillons ayant la même stœchiométrie en cuivre (et donc le même rapport Cu / Fe), le rapport CH (112) / WZ (002) augmente avec le rapport de charges cationiques / anioniques. En d'autres termes, les échantillons les plus déficitaires en soufre semblent également favoriser la stabilité de la phase chalcopyrite.

L'intensité relative entre différents pics d'une même phase permet de rendre compte de l'occupation des sites atomiques dans la maille, et donc de caractériser des paramètres internes à la maille considérée, tels que des défauts ponctuels, inclusions ou inversions entre différents atomes. Ainsi, une analyse des pics les plus intenses de la phase wurtzite pour les différents échantillons peut nous permettre de commenter la tendance de la phase wurtzite à évoluer en fonction de la stœchiométrie. Les pics considérés sont les trois plus intenses de la phase wurtzite, et sont situés dans des domaines angulaires bien séparés. Les pics correspondent aux plans cristallographiques 100, à un angle $2\theta = 27,7^\circ$, 002, à un angle $2\theta = 29,05^\circ$ et 101, à un angle $2\theta = 31,3^\circ$.

Échantillon	#37	#38	#39	#40	#40'	#41	#42	#43
Stœchiométrie en Cu	0,93	0,97	0,99	1,01	0,99	1,01	1,01	1,03
Rapport WZ 100 / WZ 002 (%)	/	57	68	77	68	56	100	45
Rapport WZ 101 / WZ 002 (%)	/	35	51	56	57	50	62	42

Tableau 2.9 : Rapport d'intensités entre les pics de la phase wurtzite : 100, $2\theta = 27,7^\circ$, 002, $2\theta = 29,05^\circ$ et 101, $2\theta = 31,3^\circ$.

Pour l'échantillon #42, le rapport d'intensités WZ 101 / WZ 002 est extrêmement différent du rapport WZ 100 / WZ 002 (100 % contre 60 %), tandis que pour les autres échantillons étudiés, ces deux rapports sont très proches, et suivent la même évolution en fonction de la stœchiométrie en métaux. Ce phénomène peut traduire un désordre plus important de la phase wurtzite pour cet échantillon particulier.

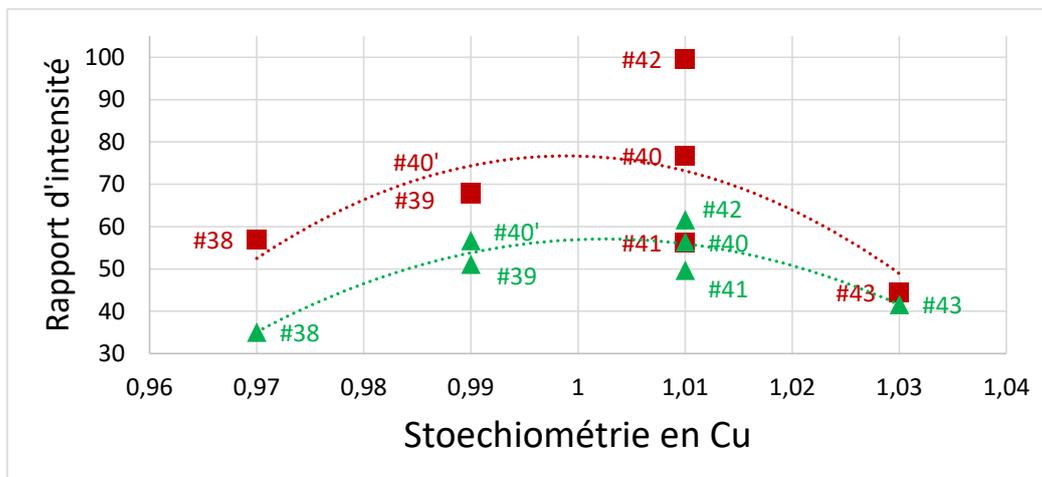


Figure 2.30 : Rapport d'intensités entre les pics de la phase wurtzite : WZ 100 / WZ 002 (carrés rouges) et WZ 101 / WZ 002 (triangles verts).

Le graphe ci-dessus présente l'évolution des rapports d'intensités des pics WZ 100 / WZ 002 et WZ 101 / WZ 002 en fonction de la stœchiométrie des échantillons considérés. On constate dans cette partie que les rapports d'intensités évoluent avec la stœchiométrie.

Cette nouvelle observation va encore une fois dans le sens d'une phase wurtzite stabilisée et avec peu de défauts dans un domaine de composition très proche de la stœchiométrie nominale $\text{Cu}_1\text{Fe}_{1.5}\text{S}_2$. Le moindre écart à cette stœchiométrie en métaux se traduit par une augmentation de la proportion de phase chalcopryrite, comme démontré dans la partie précédente, et s'accompagne également d'une désorganisation de la phase wurtzite, qui, devenue minoritaire, transite vers la phase quadratique majoritaire, entraînant la création de défauts dans la maille.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction, associée à la taille des cristallites, peut également être une indication intéressante quant à l'évolution des phases cristallines présentes dans les échantillons étudiés. Concernant les trois pics de la wurtzite, on constate pour tous les échantillons un net élargissement de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction correspondant au plan cristallin 101.

Échantillon	Pic de la phase WZ					
	100		002		101	
	FWHM (°)	FWHM/FWHM #38 (%)	FWHM (°)	FWHM/FWHM #38 (%)	FWHM (°)	FWHM/FWHM #38 (%)
#38	0,35	100	0,42	100	0,77	100
#39	0,33	94	0,39	94	0,53	68
#40	0,30	86	0,36	86	0,47	61
#40'	0,33	95	0,38	91	0,53	68
#41	0,32	92	0,37	88	0,50	65
#42	0,33	94	0,36	86	0,48	62
#43	0,35	100	0,36	86	0,57	74

Tableau 2.10 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses de la phase wurtzite : 100, $2\theta = 27,7^\circ$, 002, $2\theta = 29,05^\circ$ et 101, $2\theta = 31,3^\circ$, pour des échantillons de différentes stœchiométries.

Les différences importantes observées entre les largeurs à mi-hauteur des pics de la même phase wurtzite, dans un domaine angulaire de quelques degrés, traduit une anisotropie des cristallites, dont les dimensions sont plus importantes selon les directions 002 et 101 que selon la direction 100.

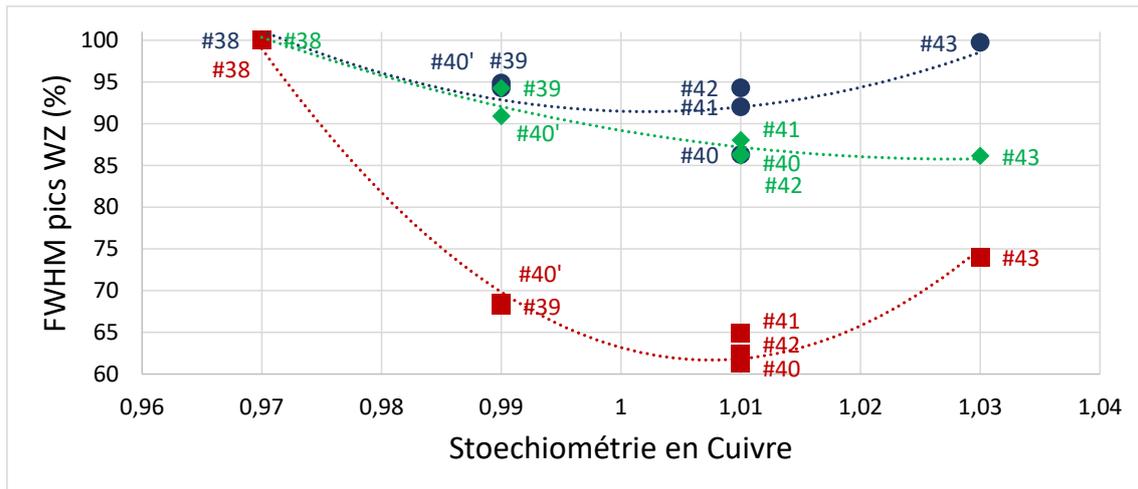


Figure 2.31 : Evolution des largeurs à mi-hauteur des pics les plus intenses de la phase wurtzite : 100, $2\theta = 27,7^\circ$ (cercles bleus), 002, $2\theta = 29,05^\circ$ (losanges verts) et 101, $2\theta = 31,3^\circ$ (carrés rouges), pour des échantillons de différentes stœchiométries.

En outre, les pics correspondant aux plans cristallins 100 et 101 semblent être les plus larges pour les échantillons éloignés de la stœchiométrie nominale $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Cela signifie que l'anisotropie de la phase wurtzite est plus marquée quand cette phase est présente avec une proportion importante de phase chalcopryrite dans le matériau, comme il a été précédemment établi que la phase chalcopryrite était plus présente à des stœchiométries éloignées de la stœchiométrie nominale (échantillons #38 et #43 par exemple).

On peut ainsi étoffer la conclusion consistant à dire que la phase wurtzite est stabilisée autour de la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$, et qu'en s'éloignant de cette composition, on déstabilise cette phase au profit de la phase chalcopryrite, qui devient rapidement majoritaire comme le montre l'analyse des intensités relatives des principaux pics de diffraction des deux phases (Figure 2.28). Cette déstabilisation est marquée par une variation importante des rapports d'intensité entre les principaux pics de diffraction correspondant à la phase WZ (Figure 2.30) et par une évolution des FWHM des mêmes pics de cette phase (Figure 2.31), qui traduit vraisemblablement l'apparition de défauts dans la structure ainsi qu'une diminution de la taille des cristallites de structure wurtzite.

Traitements thermiques des nanocristaux : Recuit et pressage à chaud

Lors des expériences menées afin d'utiliser les nanocristaux analysés comme potentiels matériaux thermoélectriques, les traitements thermiques suivants ont été appliqués aux nanocristaux de la série dont on a étudié la stœchiométrie précédemment :

Recuit à 400°C sous flux d'argon dans un four tubulaire, à une température de 400°C pendant une heure. Ce traitement a pour but de retirer toutes les espèces organiques de la surface des nanocristaux afin qu'elles n'entravent pas la conduction des charges lors des mesures thermoélectriques.

Pressage à chaud, en boîte à gants (argon), à une température de 400 °C pendant 3 à 5 minutes, sous une pression de 0,5 t. Durant cette opération, on fabrique une pastille compactée de nanocristaux, afin d'en faire un pied thermoélectrique, dont on peut ensuite mesurer les propriétés.

Un suivi du matériau par diffraction des rayons X est effectué afin de contrôler la phase cristallographique, d'éviter la décomposition du matériau après l'avoir placé dans des conditions plus rigoureuses que la température et la pression ambiantes. En outre, il est possible de suivre, grâce à une mesure de la largeur à mi-hauteur des pics, l'évolution de la taille des cristallites pendant les phases de recuit et de pressage.

Les traitements décrits ont été effectués sur tous les échantillons de la série étudiée précédemment (#37 à #43), et on se concentrera lors de cette étude sur l'échantillon #40, dont la stoechiométrie est presque nominale, $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$, et pour lequel la phase wurtzite est la plus présente par rapport à la phase chalcopyrite, comme établi dans la partie précédente.

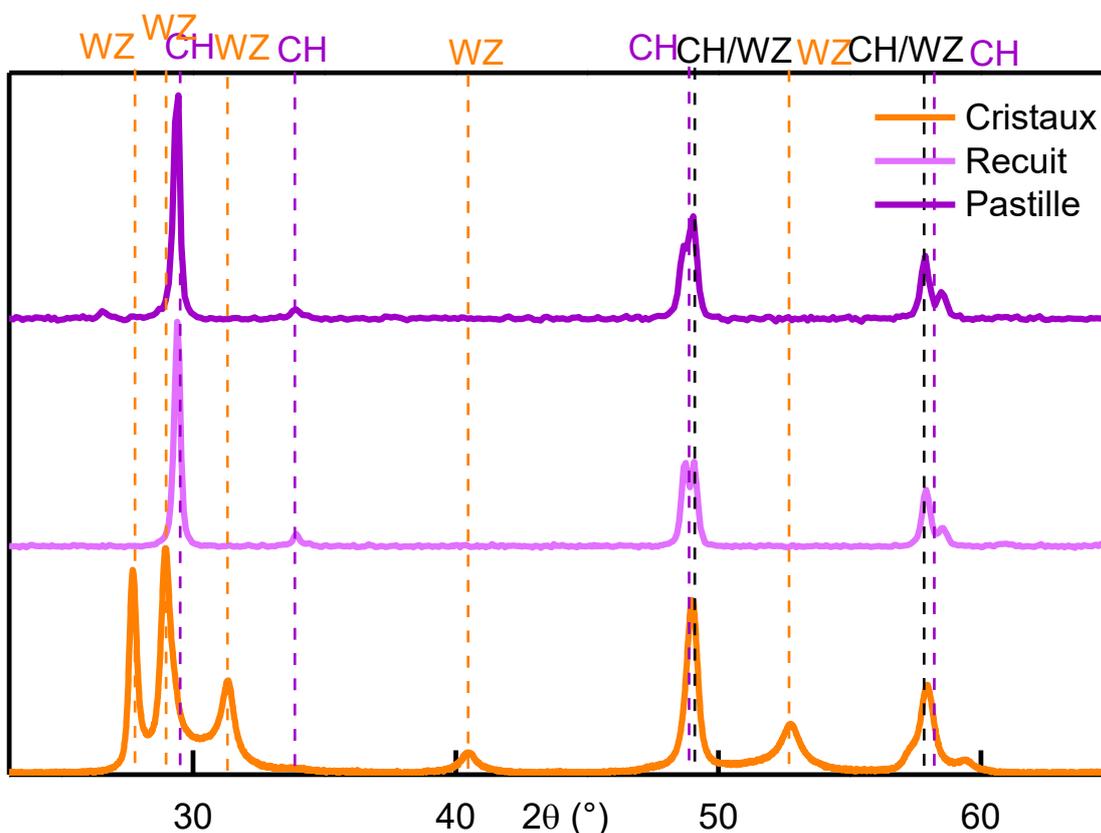


Figure 2.32 : Diffractogramme de l'échantillon #40 (nanocristaux $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$). Poudres après synthèse (Orange), après recuit à 400 °C pendant 1 heure (Violet) et après pressage en pastille compacte (Violet). Mise en évidence de la transition wurtzite – chalcopyrite après recuit des poudres. Phase quadratique Chalcopyrite, fiche ICDD 04-0095-9776, plans cristallins indiqués en violet. Phase hexagonale Wurtzite, simulée à partir de la fiche ICDD 004-016-2016 de CuInS_2 wurtzite, plans cristallins indiqués en orange.

Une transition de phase est observée depuis la wurtzite vers la chalcopyrite, lors d'une phase de recuit à 400 °C sous argon des nanocristaux en vue de leur utilisation pour la

conversion thermoélectrique. Le but de ce recuit est d'éliminer la couche de ligands organiques de la surface des particules afin que, lors du pressage des nanocristaux en pastilles compactes, le contact entre les nanocristaux et donc leur conductivité électrique ne soit pas perturbé par une couche organique, qui diminuerait cette conductivité. La transition de phase est irréversible, et l'étape de pressage à chaud effectuée après le recuit ne perturbe pas cette transition.

La formule de Scherrer est utilisée pour déterminer l'évolution de la taille des cristallites en fonction du traitement thermique appliqué.

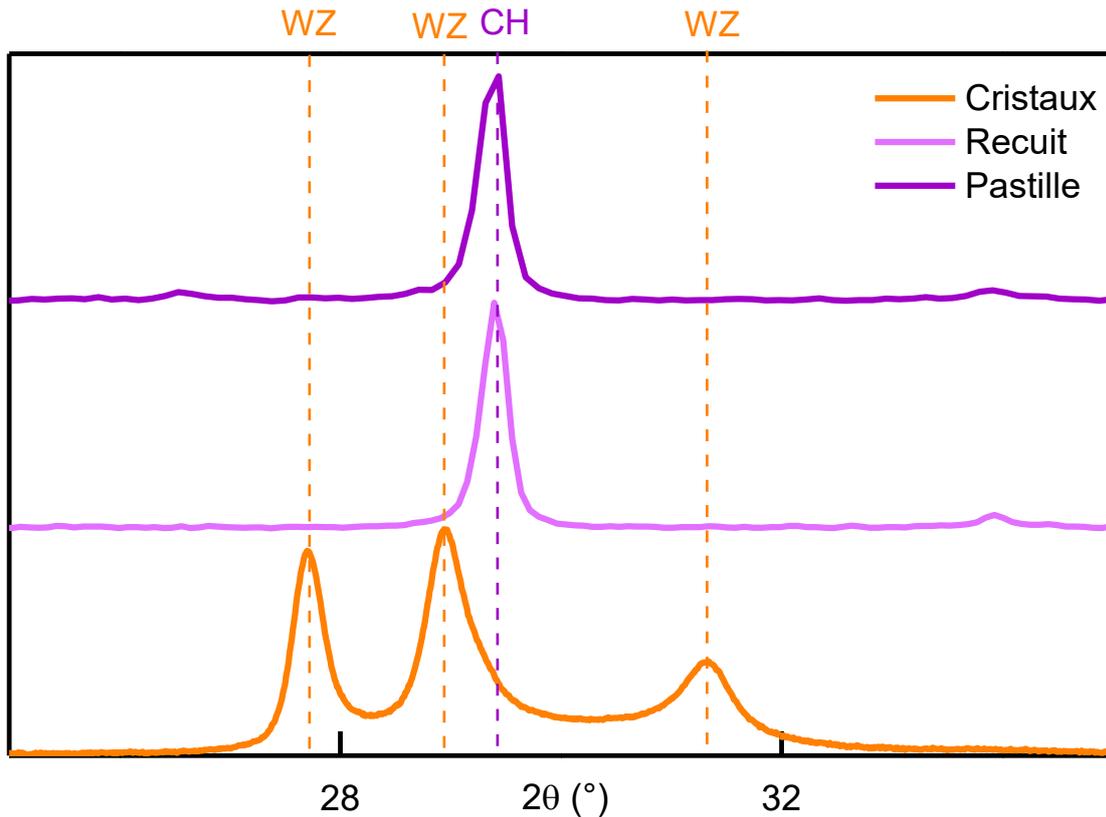


Figure 2.33 : Zoom dans le diffractogramme de l'échantillon #40 (nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$) avant et après traitement thermique et pressage à chaud.

Cette formule est utilisée sur le pic le plus intense des deux phases, afin d'avoir une estimation de l'évolution de la taille des grains. De plus, ce pic se situe pour les deux phases dans le même domaine angulaire, ainsi la résolution du diffractomètre est la même pour les trois mesures.

État des nanocristaux	Après synthèse	Après recuit	Après pressage
Taille des cristallites (Scherrer) (nm)	15	28	32

Tableau 2.11 : Evolution de la taille des cristallites selon la formule de Scherrer pour l'échantillon #40 de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$. Pic de la chalcopirite : (112), $2\theta = 29,3^\circ$. Pic de la wurtzite : (002), $2\theta = 29,05^\circ$.

On observe un doublement de la taille des cristallites en appliquant la formule de Scherrer au pic considéré. La valeur s'approche alors de la taille moyenne déterminée par microscopie électronique (40 nm) pour cet échantillon. La petite taille initiale de cristallites déterminée par diffraction de rayons X (15 nm) indique le caractère polycristallin des nanocristaux obtenus. L'étape de pressage à chaud ne semble pas faire évoluer les nanocristaux de manière importante, avec cependant une faible augmentation de la taille des cristallites.

Ainsi, au vu de l'évolution des diffractogrammes entre la mesure après synthèse et la mesure après chauffage des poudres, on peut établir que l'étape déterminante dans le processus de transition de phase entre wurtzite et chalcopryrite est le chauffage à 400 °C sous atmosphère inerte (détail important, pour éviter l'oxydation des métaux composant les nanocristaux). Cette transition s'accompagne par un grossissement de la taille des grains, due à la température. Cette conclusion correspond bien à des observations faites dans différentes publications traitant de la synthèse de nanocristaux en phase wurtzite. Dans les travaux publiés par Batabyal et Vittal [132], la phase wurtzite est plus difficile à obtenir à haute température, et demande l'utilisation en plus grande proportion du TOPO, qui stabilise cette phase.

Evolution des phases en fonction de la température de recuit

Afin de reproduire cette transition de phase, et d'affiner la détermination des conditions dans laquelle elle se produit, une expérience est menée en laboratoire en reproduisant au mieux les conditions de recuit des nanocristaux.

Dans le même temps, un suivi des nanocristaux en diffraction des rayons X est réalisé dans un four, l'enceinte pouvant être maintenue sous différentes atmosphères (vide, air, azote sous flux ou en statique). Le gaz inerte utilisé durant cette expérience sera l'azote.

On choisit de reconduire l'étude de l'échantillon #40, de stœchiométrie $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$, précédemment étudié, et dont on pourra ainsi comparer les résultats avec l'expérience déjà menée lors des traitements thermiques (recuit et pressage à chaud).

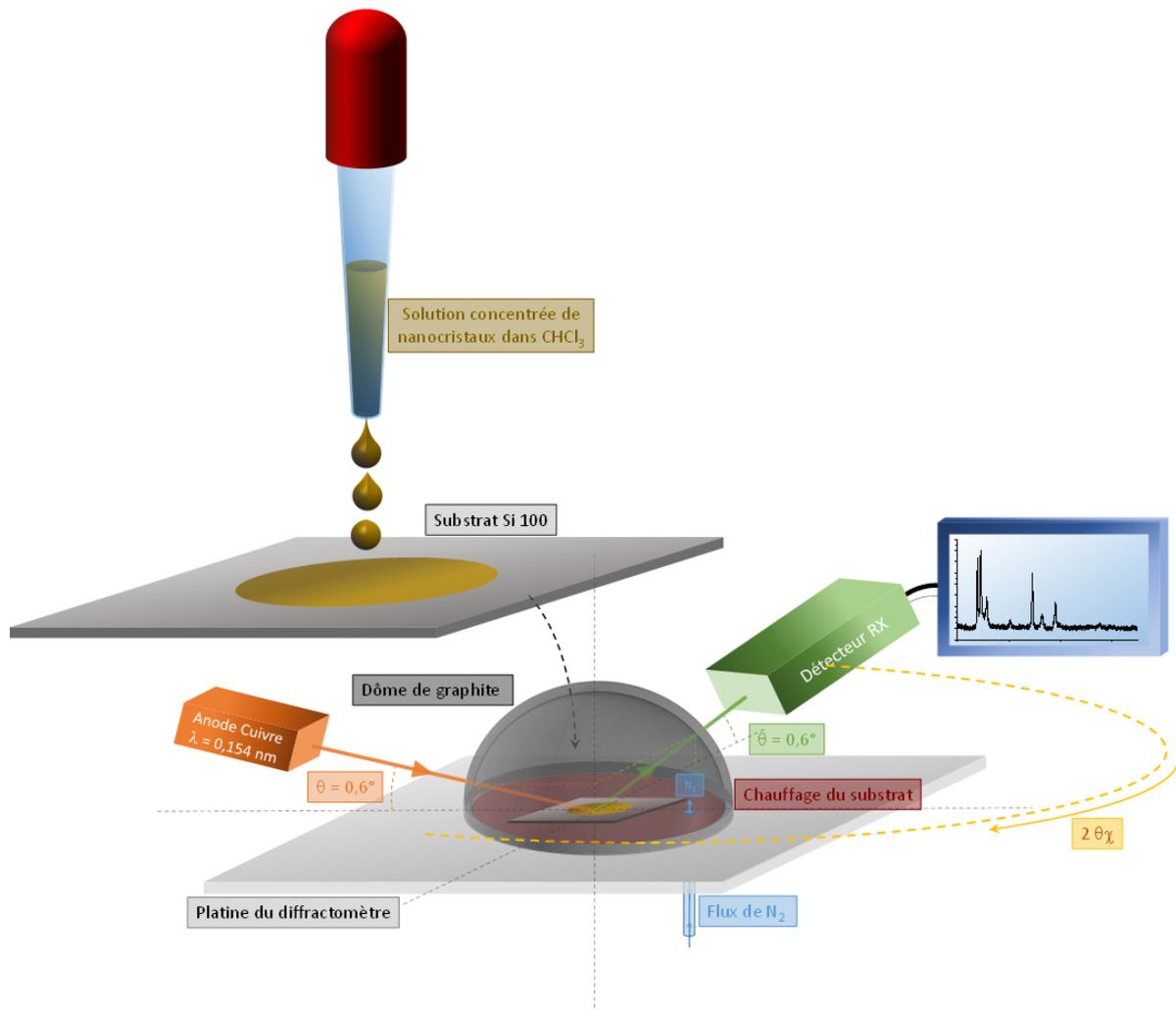


Figure 2.34 : Schéma de principe de l'expérience de diffraction des rayons X en température. Les nanocristaux sont déposés sur un substrat de silicium, qui est chauffé par une platine dans une enceinte hermétique (dôme) en graphite. Un flux d'azote constant est maintenu tout au long de l'expérience.

Le dôme de graphite, nécessaire pour le chauffage de l'échantillon jusqu'à 400 °C, est responsable d'un signal provenant du carbone, qui génère un pic large et intense entre 30 et 32°, si l'on se place dans une configuration classique $\theta - 2\theta$, qui permettrait de maximiser le rapport signal sur bruit, notamment par l'utilisation d'un détecteur 1D (qui reçoit le signal sur 3°). La position du signal du carbone est similaire à celle des pics les plus importants des deux phases considérées, il est donc important de changer la géométrie du système de mesure.

Une optimisation réalisée permet de décaler le pic caractéristique du carbone à de plus petits angles (25°), zone où l'on n'observe pas d'autres pics caractéristiques des nanocristaux. La géométrie du montage expérimental est présentée ci-après.

Pour maximiser le signal, la source RX et le détecteur 0D sont positionnés à un angle $\theta = 0,6^\circ$ par rapport à l'échantillon, constitué d'une couche de nanocristaux de quelques centaines de nanomètres, déposés par drop-casting. Le substrat est un wafer de silicium orienté 100, dont le premier pic diffracté apparaît à de grands angles, au-delà de 80°. On pourra ainsi suivre

la transition wurtzite - chalcopyrite à des angles inférieurs à 80° . Les pics étudiés pendant la partie traitant de l'influence de la stœchiométrie sur la formation des phases cristallographiques pour ces matériaux sont appropriés pour suivre cette transition, et se situent tous entre 25° et 35° . La source RX reste fixe, tandis que les RX sont collectés par le détecteur en suivant un angle 2θ , dans le plan de l'échantillon.

Les nanocristaux déposés sur un substrat de silicium sont soumis à quatre étapes de traitements thermiques successifs, et entre chaque étape de traitement thermique, une mesure en diffraction des rayons X est réalisée. Les traitements thermiques sont toujours réalisés sous flux d'azote sous le dôme de graphite. Leur température et la durée du traitement ont été dictées par la volonté de « forcer » la transition, afin d'obtenir un maximum de phase chalcopyrite ayant transité depuis la phase wurtzite. Ainsi, l'échantillon après le 4^{ème} recuit a subi successivement les quatre traitements thermiques.

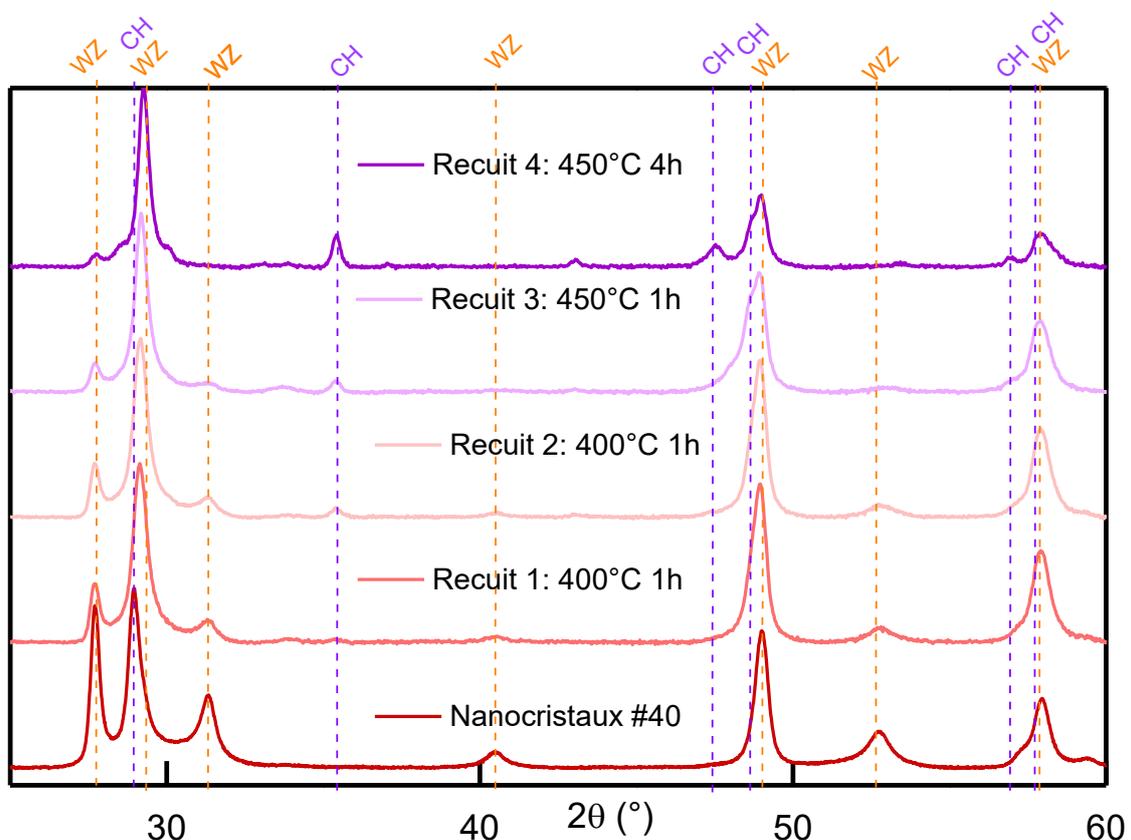


Figure 2.35 : Diffractogrammes de l'échantillon #40 (nanocristaux $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$) en fonction des traitements thermiques. Phase quadratique chalcopyrite, fiche ICDD 04-009-9776 (violet). Phase hexagonale wurtzite, simulée à partir de la fiche ICDD 004-016-2016 (orange).

On constate bien que la transition est amorcée dès le premier traitement thermique, et que les traitements successifs vont bien dans le sens de l'apparition de la phase chalcopyrite et de la disparition de la phase wurtzite.

L'apparition de pics correspondants à la phase chalcopyrite se fait pour les plans cristallins (112) ($29,4^\circ$), (200) ($35,4^\circ$), 220 ($47,6^\circ$), (204) ($48,7^\circ$), (312) (57°) et (116) (58°). La

diminution d'intensité des pics de la phase wurtzite est observable pour les pics (100) (27,9°), (002) (29°), (101) (31,3°), (102) (40,4°), (110) (49,2°), (103) (52,8°) et (112) (58°).

Entre 26° et 33°, on a mesuré les rapports d'intensité entre les pics CH (112) et WZ (002).

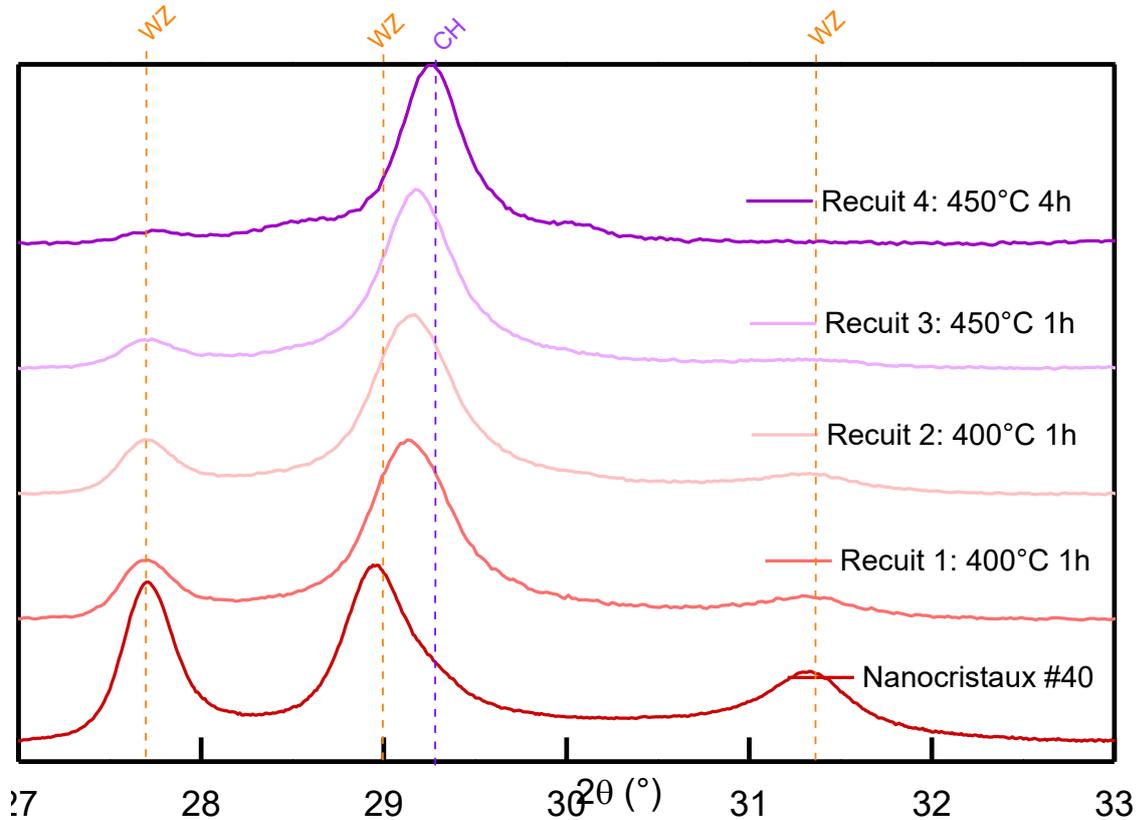


Figure 2.36 : Zoom dans les diffractogrammes de l'échantillon #40 (nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$) ayant subi différents traitements thermiques.

On voit bien sur cette la Figure 2.36 le déplacement du pic combinant les deux pics CH (112) et WZ (002) vers les plus grands angles, ce qui constitue une bonne indication de la diminution d'intensité du pic lié à la wurtzite, qui est situé à 29°, et de l'augmentation relative du pic lié à la chalcopryrite, situé lui à 29,4°.

Échantillon	#40	Recuit 1	Recuit 2	Recuit 3	Recuit 4
Rapport CH (112) / WZ (002)	32	50	76	80	2415
Rapport CH (204) / WZ (110)	93	80	198	2195	4019

Tableau 2.12 : Rapport d'intensités entre les pics les plus intenses des phases chalcopryrite (112, $2\theta = 29,3^\circ$) et wurtzite (002, $2\theta = 29,05^\circ$) en fonction des traitements thermiques appliqués.

Le calcul a également été fait pour les pics CH 204 et WZ 110, et l'évolution est similaire pour les deux rapports d'intensités. En effet, on voit bien grâce à cette quantification que la phase wurtzite disparaît au profit de la phase chalcopryrite au fur et à mesure des recuits.

À la suite des quatre traitements thermiques, la phase wurtzite n'est quasiment plus présente, cependant la transition n'est pas complète, malgré le temps plus important et les températures plus hautes auxquelles l'échantillon a été exposé, en comparaison avec les traitements thermiques mentionnés dans la partie précédente.

Cette transition de phase va également dans le sens d'une cinétique de réaction plutôt lente, comme constatée lors de la précédente expérience qui, si elle n'avait pas abouti aux mêmes conclusions quant à la phase obtenue après le traitement thermique, avait permis de constater la relative lenteur du phénomène, et la température palier de 400 °C, en dessous de laquelle aucun phénomène de transition, d'oxydation ou de dissociation n'était observé.

2.3.5 - Découverte d'une phase CuFeS₂ wurtzite : Conclusion

La diffraction des rayons X permet également d'apporter des informations complémentaires et corrélées notamment aux informations sur la composition des nanocristaux.

Cette technique nous a permis de déterminer la ou les phases dans lesquelles cristallisent les nanocristaux, leurs paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites. Le résultat important de cette étude est la mise en évidence d'une phase wurtzite CuFeS₂, dont il n'est fait mention qu'une fois dans la littérature. Les analyses menées ont permis de préciser les conditions favorables à l'apparition d'une telle phase, alors que la phase chalcopryrite est rencontrée plus classiquement pour ce matériau.

Durant la synthèse, le choix du mélange de solvants est d'une importance capitale pour l'obtention de la phase wurtzite. L'octadécène introduit en proportion égale avec le dodécane-thiol dans notre protocole de synthèse favorise l'obtention de la phase chalcopryrite, tandis que la phase wurtzite est obtenue si l'on diminue cette proportion d'octadécène.

La stœchiométrie des nanocristaux est un autre facteur important dans le contrôle de la phase cristalline. En effet, plus on s'éloigne de la stœchiométrie nominale Cu₁Fe₁S₂, plus la phase chalcopryrite est favorisée par rapport à la phase wurtzite. Enfin, la phase wurtzite peut, même après synthèse, transiter vers la phase chalcopryrite, sous l'effet de traitements thermiques à partir de 400 °C et/ou de pressage à chaud. Aucune transition n'est observée en dessous de cette température.

Tous ces éléments nous permettent de conclure que la phase wurtzite cristallise dans un domaine de stabilité restreint, et qu'une faible variation de température, pression, ou stœchiométrie induit une transition, plus ou moins complète, de cette phase wurtzite CuFeS₂ vers la phase chalcopryrite. Cela peut expliquer pourquoi cette phase n'est que très peu évoquée dans la littérature en ce qui concerne le CuFeS₂.

2.4 - CONCLUSION

Ce chapitre fait le bilan des études menées sur la synthèse et les propriétés structurales de nanocristaux de CuFeS_2 . Deux méthodes de synthèses donnant des résultats très différents ont été développées. En vue des applications à l'état solide, qui nécessitent de grandes quantités de matériau, la méthode donnant le meilleur rendement chimique a été retenue. Ce protocole de type 'heat-up' est plus simple à mettre en œuvre et donne accès à des quantités de produit de l'ordre du gramme par synthèse. Les analyses EDX de la composition des nanocristaux montrent que leur stœchiométrie en métaux (Cu et Fe) est adaptable en excès de l'un des deux métaux jusqu'à 10 %. Ils sont également généralement déficients en soufre à hauteur de 5 à 10 % et contiennent environ 6 % en masse de matière organique (ligands de surface). Les analyses XPS indiquent que la surface des nanocristaux est enrichie en cuivre et passivée par une couche de dodécane-thiol. On observe par XPS aussi une oxydation de la surface des nanocristaux, qui provient probablement de l'étape de purification avec des alcools. L'oxygène en surface contribue à l'équilibre de charge des nanocristaux. Ceux-ci mesurent en moyenne 40 nm comme montrent les analyses MET, avec un écart-type d'environ 25 %. Cette taille des nanocristaux est bien adaptée pour une application en matériau thermoélectrique après compactage, minimisant le libre parcours moyen des phonons aux joints de grains tout en gardant une bonne conductivité électrique.

La présence de la phase wurtzite dans les nanocristaux de CuFeS_2 après synthèse et l'étude menée sur les conditions d'apparition de cette phase sont des résultats inédits. La phase wurtzite hexagonale est stabilisée pour une stœchiométrie proche de la composition nominale $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$, avec un fort excès de dodécane-thiol par rapport à l'octadécène lors de la synthèse. D'un autre côté, nous avons observé la tendance à favoriser la phase chalcopyrite si l'on s'éloigne de la stœchiométrie en métaux et que l'on utilise une quantité équivalente des deux solvants. La cristallisation des nanocristaux dans la phase wurtzite pourrait être un problème pour la suite de l'étude car toutes les propriétés thermoélectriques intéressantes du CuFeS_2 ont été rapportées pour la phase chalcopyrite. Cependant, le domaine de stabilité (en composition et en température) de cette phase wurtzite est extrêmement réduit, et au cours de la mise en forme des poudres de nanocristaux par recuit et pressage à chaud, cette phase transite vers la chalcopyrite.

Ainsi, nous connaissons de manière précise les caractéristiques structurales nos nanocristaux CuFeS_2 , dont nous évaluons les propriétés thermoélectriques dans le prochain chapitre.

CHAPITRE 3 - MATERIAUX THERMOELECTRIQUES A BASE DE NANOCRISTAUX TERNAIRES

Dans ce chapitre seront détaillées les études réalisées sur les propriétés thermoélectriques des nanocristaux dont la synthèse et les caractérisations ont été décrites dans le chapitre 2. Une optimisation de ces propriétés sera recherchée, et pour cela différentes solutions seront proposées.

Le matériau pur sera dans un premier temps caractérisé, et l'influence de la stœchiométrie des cristaux sur les propriétés thermoélectriques seront démontrées. Deux voies d'amélioration seront ensuite étudiées. Au sein d'une structure dense, la surface joue un rôle essentiel dans les propriétés de conduction des nanocristaux. Un traitement de surface sera proposé pour améliorer ces propriétés. Il sera ensuite proposé de créer un nanocomposite à partir des nanocristaux de CuFeS_2 , en les mélangeant avec des nanoparticules métalliques. Différentes concentrations et différents métaux seront testés, encore une fois dans le but de maximiser le ZT du matériau résultant.

Pour réaliser les mesures décrites ci-dessus, il est nécessaire d'avoir un échantillon à l'état solide, sous forme d'une pastille compactée. C'est pourquoi les nanocristaux ont été pressés à chaud, selon une méthode qui sera décrite dans la première partie du chapitre.

Toutes les étapes de la mise en forme des matériaux, ainsi que toutes les mesures thermoélectriques décrites dans ce chapitre ont été réalisées, sauf mention contraire, en collaboration avec le groupe de recherche d'Andreu Cabot, à l'IREC Barcelone. Comme énoncé précédemment dans le chapitre 2, les nanocristaux de CuFeS_2 ont été caractérisés en détail pour leurs propriétés thermoélectriques. Les échantillons sont étudiés à chaque fois entre la température ambiante et 400 °C, ou se situe la zone d'intérêt du matériau en vue d'une incorporation en dispositif pour des applications de récupération d'énergie à température modérée.

3.1 - MODES OPERATOIRES

3.1.1 - Recuit des poudres de nanocristaux

Comme décrit dans le chapitre 2, les nanocristaux obtenus après synthèse sont passivés par une couche de ligands organiques, dans le cas étudié une couche de dodécane-thiol. Cette couche de ligands est isolante car elle contient des longues chaînes alkyles. La conductivité électrique étant une des grandeurs à maximiser afin d'obtenir un bon matériau thermoélectrique, il est nécessaire d'éliminer cette couche organique. Pour cela, les nanocristaux subissent une étape de recuit sous argon afin de retirer de leur surface les espèces organiques présentes après synthèse.

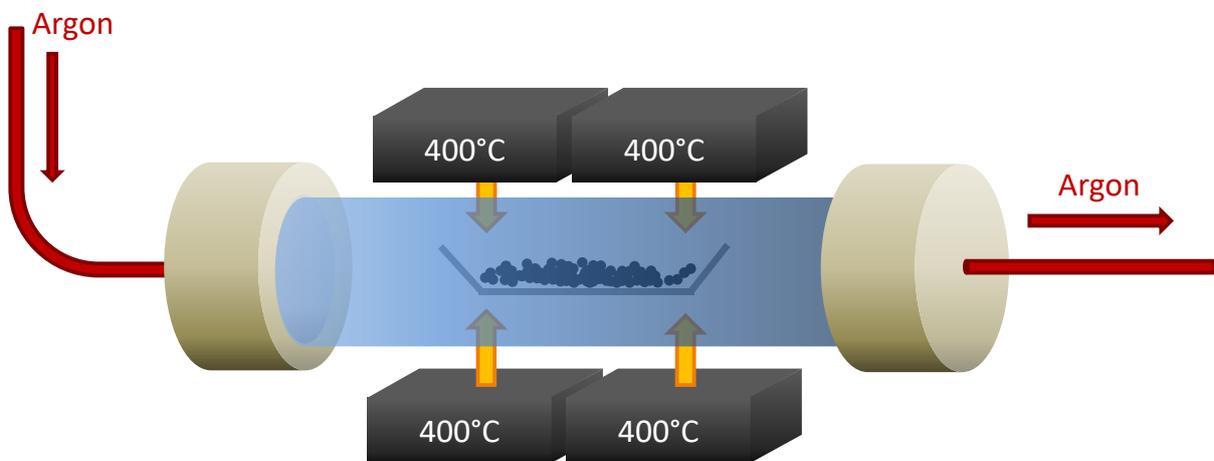


Figure 3.1 : Schéma de montage du recuit des nanocristaux dans un four tubulaire sous flux d'argon.

Afin d'éviter l'oxydation du matériau, toutes les procédures décrites se déroulent en boîte à gants, sous atmosphère d'argon. Les nanocristaux sont précipités par ajout de non-solvant (méthanol), séchés sous vide primaire, puis introduits dans un tube en quartz, placé dans un four tubulaire (Figure 3.1). Un flux d'argon circule à travers le tube afin que les espèces décomposées ne restent pas en présence des nanocristaux séchés, et soient bien éliminées. Le recuit consiste alors en un chauffage homogène des nanocristaux placés dans le tube à 400 °C pendant une heure. Des conditions différentes ont été testées, cependant en dessous de 400 °C, les nanocristaux présentent une conductivité électrique plus faible, due à la présence d'une faible contamination organique à la surface des nanocristaux, et au-dessus de 400 °C, une proportion non négligeable de soufre provenant des nanocristaux est éliminée sous l'effet combiné de la température et du flux d'argon. Les nanocristaux, déjà pauvres en soufre, voient cette déficience accentuée, ce qui constitue une altération du matériau avant la caractérisation de ses propriétés thermoélectriques.

3.1.2 - Préparation des pastilles

Pressage des poudres de nanocristaux

La mesure des propriétés thermoélectriques se fait sur des matériaux compactés, et des échantillons de quelques mm de long au minimum. Ainsi, les nanocristaux sont mis en forme en pastilles, qui constitueront dans un générateur les pieds thermoélectriques. Le pressage peut être effectué à température ambiante, cependant la tenue mécanique des échantillons ainsi mis en forme n'est pas bonne, et leur densité est très faible (au maximum, 70 % de la densité de la chalcopyrite massive). Le pressage à chaud (Figure 3.2) apporte une tenue mécanique importante, car sous l'effet de la température et de la pression, on observe un grossissement des cristallites (suivi en diffraction des rayons X), ce qui signifie qu'un transfert de matière à l'état solide a lieu dans la pastille pendant le pressage. La densité de l'échantillon final est, pour un pressage optimisé, d'au moins 85 % de la densité du matériau massif.

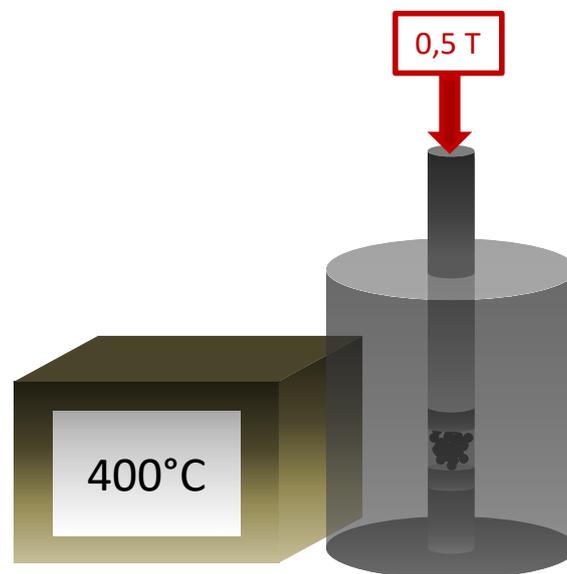


Figure 3.2 : Schéma de montage du pressage à chaud des nanocristaux dans une presse en graphite en boîte à gants.

Toutes les étapes du pressage sont réalisées en boîte à gants, afin d'éviter l'oxydation des nanocristaux, dont la surface n'est plus passivée par la couche de ligands organiques, retirée lors de l'étape de recuit.

Le moule utilisé et tous les pistons sont en graphite. Leur diamètre est de 10 mm. Afin d'éviter la contamination des éléments de la presse par des nanocristaux, une feuille de graphite est roulée et introduite entre le moule et les nanocristaux. La quantité de poudre nécessaire à la réalisation d'une pastille compacte dépend de la densité du matériau étudié. Pour réaliser une pastille de 1 mm d'épaisseur de CuFeS_2 de densité 4,19 (matériau massif), il faut environ 500 mg de poudre de nanocristaux. Une fois les nanocristaux introduits dans le moule, on place autour de celui-ci un ruban chauffant, relié à un four à induction, qui permet d'atteindre des températures importantes (plusieurs centaines de degrés) très rapidement. On

applique alors un poids de 6000 t/m² (0,5 tonne) à l'aide de la presse manuelle. La température est augmentée à 400 °C, et maintenue pendant 5 minutes sous pression. La pression est ensuite relâchée et la température descendue.

Polissage des pastilles

La pastille obtenue est de couleur noire mate, et cette couleur est due au dépôt de graphite présent à sa surface. Préalablement à toute mesure, la pastille est donc polie sur papier de verre afin de retirer le dépôt graphitique. Cette étape est effectuée après pressage de la pastille, et avant chaque utilisation. Entre chaque mesure, les pastilles sont stockées en boîte à gants.

3.1.3 - Mesures des caractéristiques thermoélectriques des échantillons

Mesures de coefficient Seebeck et de conductivité électrique

Les mesures effectuées dans la suite de l'étude suivent toutes le même protocole. L'appareil de mesure utilisé est un Linseis LSR-3 [136], permettant de mesurer simultanément le coefficient Seebeck et la conductivité électrique du matériau analysé (Figure 3.3).

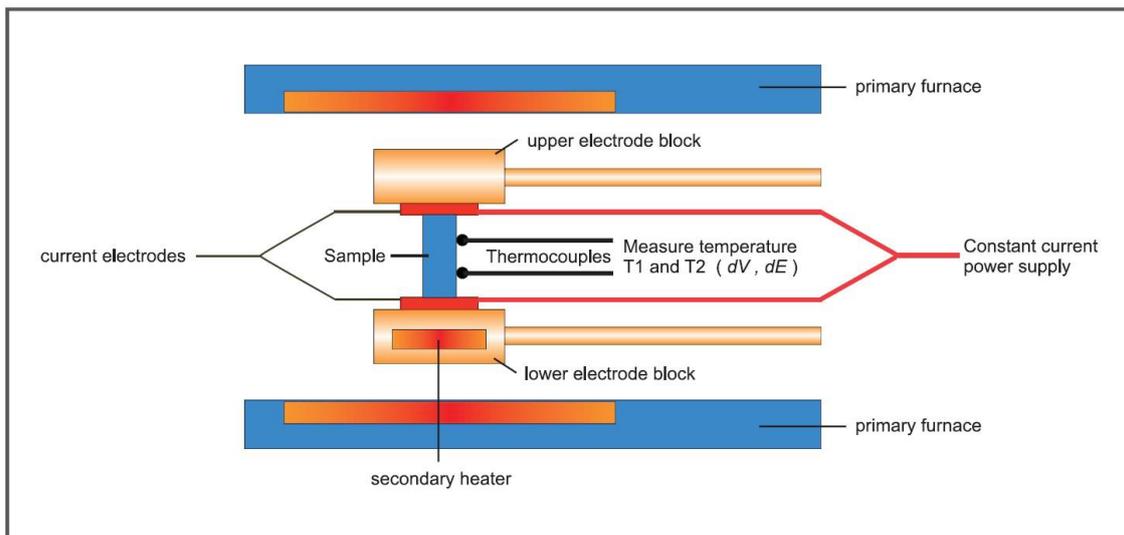


Figure 3.3 : Principe de fonctionnement de l'appareil de mesure combinée de coefficient Seebeck et de conductivité électrique, Linseis LSR 3 [136].

La mesure simultanée de coefficient Seebeck et de conductivité électrique est effectuée lors de la montée en température du matériau dans un four sous atmosphère inerte d'hélium. Un point de mesure est fait tous les 25 °C après le temps de stabilisation nécessaire pour obtenir une température constante au sein du four et à la surface de l'échantillon, où la température est mesurée pour être la plus précise possible quant aux valeurs de caractéristiques thermoélectriques mesurées, qui dépendent de la température. Le système est chauffé par le four primaire à la température voulue. Un gradient de température est ensuite

créé par le chauffage secondaire (sur l'électrode inférieure), et la différence de tension est mesurée entre les points de l'échantillon aux températures T1 et T2. Cette mesure permet de calculer le coefficient Seebeck de l'échantillon. Un courant constant circule également entre les deux extrémités de l'échantillon, et la différence de tension entre les points aux températures T1 et T2 permet de remonter à la conductivité électrique de l'échantillon (système de mesure quatre pointes classique).

Mesure de conductivité thermique

La conductivité thermique κ du matériau est calculée à partir de sa diffusivité thermique, à partir de l'expression :

$$\kappa = \lambda / \rho C_p \quad (3.1)$$

Où λ est la diffusivité thermique, ρ la masse volumique et C_p la chaleur spécifique du matériau considéré.

La diffusivité thermique du matériau est mesurée par la méthode de Laser Flash sur un appareil Linseis LFA 1000 (Figure 3.4) [137].

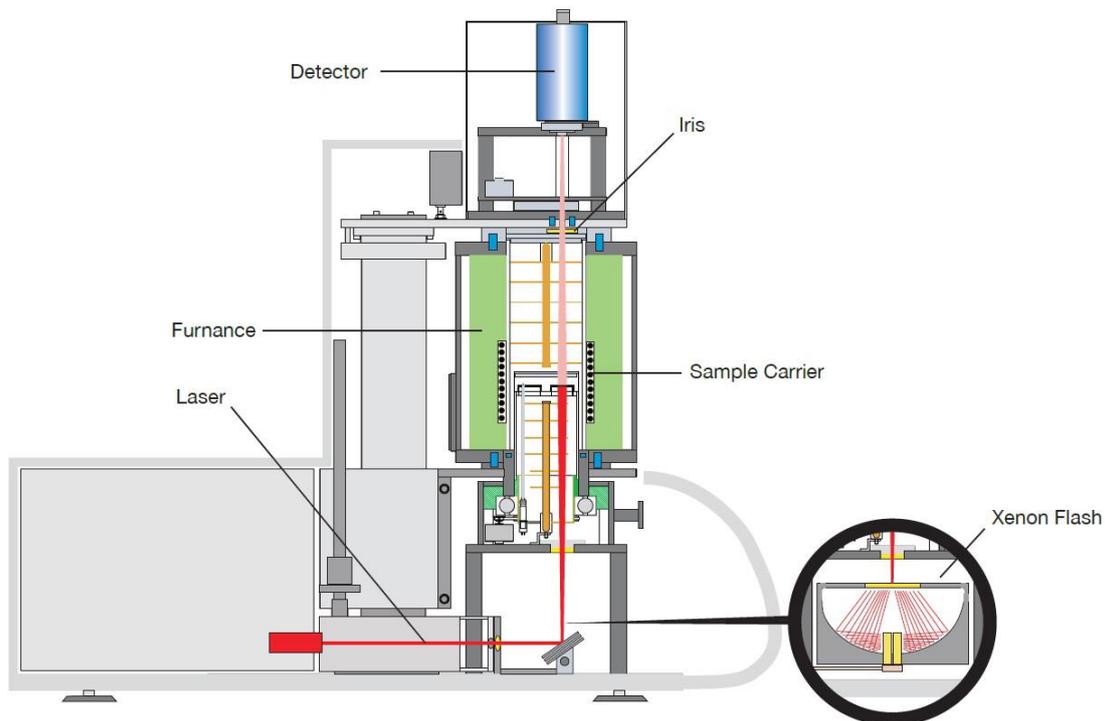


Figure 3.4 : Principe de fonctionnement de l'appareil de mesure de diffusivité thermique Linseis LFA 1000 [137].

Un pulse d'énergie (laser) est envoyé à la face inférieure de l'échantillon. Le changement de température résultant est mesuré par un détecteur en face avant, et permet de remonter à la diffusivité thermique du matériau considéré.

3.2 - MATERIAU NANOSTRUCTURE PUR

L'influence de la stœchiométrie, contrôlable durant la synthèse du matériau, est démontrée lors de l'étude. En particulier, le rapport des charges entre cations (Fe^{3+} et Cu^+) et anions (S^{2-}) est d'intérêt, de même que le rapport entre les deux cations, de charges différentes et pouvant ainsi agir comme dopants intrinsèques du matériau, modifiant alors ses propriétés thermoélectriques.

3.2.1 - Stœchiométrie des nanocristaux

Comme décrit dans le chapitre 2, les échantillons étudiés possèdent tous des stœchiométries différentes, mesurées par EDX. Ils ont été synthétisés selon la même méthode, dont la reproductibilité est établie. Les stœchiométries attendues après synthèse sont rappelées dans le Tableau 3.1. L'excès de 0,15 en chaque ion métallique est souhaité, afin d'établir l'effet de la stœchiométrie sur les propriétés thermoélectriques. L'échantillon #44 est très sur-stœchiométrique en cuivre. L'excès de charges positives attendu pour l'échantillon #37 est de 7,5 %, pour l'échantillon #37, le déficit attendu en charges positives est de 7,5 % pour l'échantillon #43, de 15 % pour l'échantillon #44. Le soufre est toujours introduit en excès, car il provient du dodécane-thiol, qui est également l'un des solvants de la réaction.

Échantillon	Stœchiométrie attendue
#37	$\text{Cu}_{0,85}\text{Fe}_{1,15}\text{S}_2$
#38	$\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_{1,1}\text{S}_2$
#39	$\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_2$
#40	$\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$
#40'	$\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$
#41	$\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{S}_2$
#42	$\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{S}_2$
#43	$\text{Cu}_{1,15}\text{Fe}_{0,85}\text{S}_2$
#44	$\text{Cu}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{S}_2$

Tableau 3.1 : Stœchiométries attendues des échantillons, selon les masses de précurseurs pesées.

L'étape de pressage se révèle être capitale pour obtenir des échantillons denses et qui possèdent une bonne tenue mécanique des nanocristaux. De plus, elle influe également sur leur stœchiométrie comme le démontrent les analyses EDX menées sur les nanocristaux et sur les pastilles après pressage.

Le Tableau 3.2 décrit quant à lui les stœchiométries effectivement obtenues pour chaque synthèse, et après pressage des nanocristaux en pastilles compactées en vue de mesures thermoélectriques.

Échantillon	Après synthèse				Après pressage			
	Cu	Fe	S	Cation /Anion	Cu	Fe	S	Cation /Anion
#37	0.93	1.07	1,97	1.05	0,93	1,07	1.84	1,12
#38	0.97	1.03	1.99	1.02	0.95	1.05	1.85	1,11
#40	1.01	0.99	1.95	1.02	1.01	0.99	1.88	1,10
#42	1.01	0.99	1.82	1.09	0.99	1.01	1.82	1,10
#39	0.99	1.01	1.89	1.06	0.99	1.01	1.87	1,07
#43	1.03	0.97	1.90	1.04	1.03	0,97	1.85	1,06
#44	1.03	0.97	1.94	1.01	1,03	0,97	1,86	1,06
#61	0,97	1,03	2,03	1,00	0,99	1,01	1,98	1,01
#40'	0.99	1.01	1.96	1.02	0.99	1.01	1.91	1,05
#41	1.01	0.99	1.92	1.04	1.04	0.96	1.78	1,10

Tableau 3.2 : Mesure en EDX des stœchiométries de nanocristaux de chalcopirite après synthèse et après pressage Bleu : Espèce déficiente par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Rouge : Espèce en excès par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Nuances de Jaune : Rapport cation / anion, avec charges Fe = +3, Cu = +1, S = -2. Les échantillons sont classés par rapport cation / anion décroissant pour les mesures effectuées après pressage.

Il est important de noter, comme décrit dans le chapitre 2, que les mesures EDX ont été effectuées à l'aide de standards de différents minéraux (contenant cuivre, fer, soufre et oxygène) afin de calibrer de manière fiable les intensités mesurées pour les éléments présents dans le matériau. Ainsi, l'erreur sur les mesures n'est due qu'à la statistique, et elle est de l'ordre de 2 à 3 % de la valeur mesurée, pour les métaux et pour le soufre.

En ce qui concerne les stœchiométries en métaux dans le Tableau 3.2, certains échantillons peuvent être considérés comme équivalents, bien qu'ayant des stœchiométries moyennes légèrement différentes. Si l'on considère l'erreur statistique (effectuée sur 10 mesures pour chaque échantillon), on constate que ces échantillons possèdent effectivement la même stœchiométrie, et ne sont pas différenciables de ce point de vue.

On observe une perte de soufre, qui peut avoir lieu lors de l'étape de recuit et de pressage, effectuée sous flux d'argon. Le soufre ayant tendance à être volatil à haute température, il

n'est pas surprenant d'observer sa diminution. Pour cette raison, il est important de contrôler de manière précise le temps de recuit des nanocristaux ainsi que l'étape de pressage, afin de retirer les ligands organiques (recuit) et obtenir une pastille de haute densité (pressage) sans perdre trop de soufre dans la structure. Ainsi, la température et le temps de chauffage ont été optimisés pour les deux étapes de mise en forme.

Du fait de la perte en soufre plus ou moins importante observée pour tous les échantillons, le rapport cation / anion augmente après pressage pour toutes les pastilles. Certaines exceptions peuvent cependant être trouvées sur la série d'échantillons analysés :

Concernant l'échantillon #41, la mesure en EDX après pressage est faussée par le fait que des nanoparticules de cuivre ont été introduites dans le mélange avant pressage, ce qui aura eu pour effet d'augmenter le taux de cuivre mesuré. Ces nanoparticules ont été introduites dans le but d'augmenter l'efficacité thermoélectrique du matériau, et le processus sera décrit dans la partie dédiée aux matériaux composites avec des nanoparticules métalliques.

L'échantillon #40' a subi un traitement de surface afin de retirer les ligands organiques par mise en réaction des nanocristaux avec de l'hydrazine. Ce traitement a profondément altéré les nanocristaux, jusqu'à leur structure cristallographique, qui semble après ce traitement être un mélange de plusieurs phases de sulfures métalliques. Ainsi, il est compréhensible que les taux de métaux et de soufre dans le matériau constituant la pastille soient différents des taux d'éléments constituant les nanocristaux avant pressage.

L'échantillon #61, est un cas particulier, qui a été synthétisé en plus grande quantité, selon le même mode de synthèse que les autres échantillons. Cependant, du fait de l'augmentation de la quantité de matière lors de la synthèse, la verrerie utilisée est différente, et les paramètres de chauffe et d'agitation ne peuvent pas être strictement identiques à ceux appliqués lors de synthèses en moindre quantité. Ainsi, la proportion de soufre présente dans les nanocristaux après synthèse et après pressage est plus importante que dans les autres nanocristaux étudiés. Le rapport cation / anion est très différent de celui des autres échantillons étudiés, ce qui fait de cet échantillon constitue un point de mesure intéressant dans l'étude de l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés thermoélectriques du matériau.

3.2.2 - Facteurs non maîtrisés d'influence sur les mesures

Reproduction des résultats

La discussion de la reproductibilité des mesures sera appuyée par des commentaires sur la Figure 3.5, qui correspond à la mesure d'un échantillon #40, de stœchiométrie en métaux proche de la stœchiométrie 1 : 1 (Cu : 1,01 Fe : 0,99), et déficient en soufre (1,88 au lieu de 2). Cependant, les conclusions établies pour cet échantillon peuvent s'appliquer aux autres échantillons de la série, qui reproduisent le même type de comportement quant à la reproductibilité des mesures de conductivité électrique et de coefficient Seebeck.

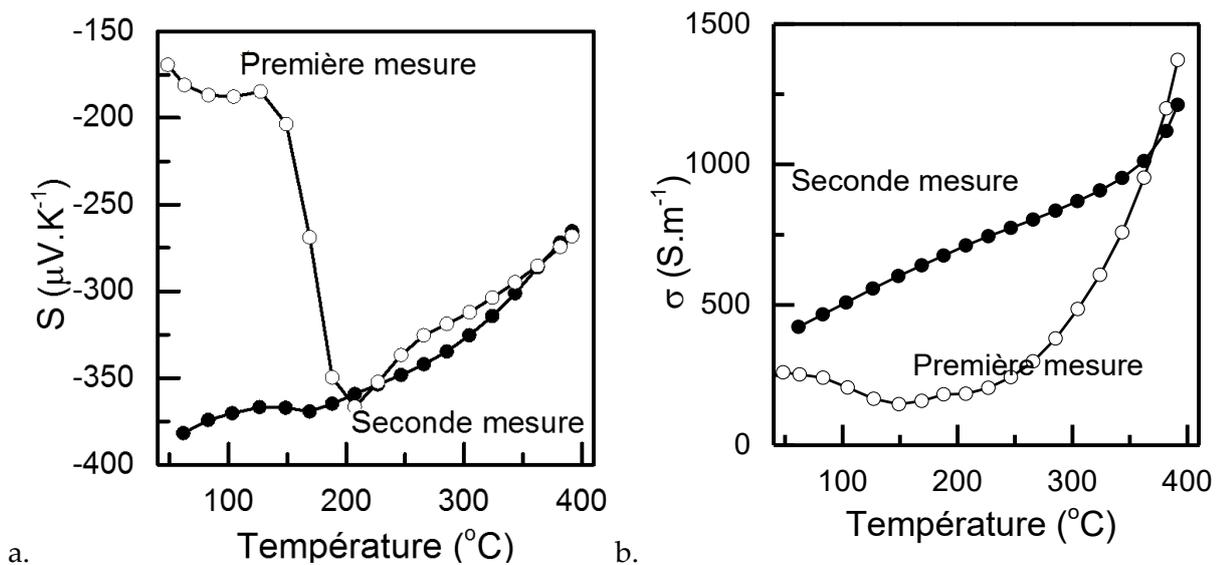


Figure 3.5 : Coefficient Seebeck (a.) et conductivité électrique (b.) de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (#40) compactés. Mesures réalisées entre 50 $^{\circ}\text{C}$ et 400 $^{\circ}\text{C}$.

Le coefficient Seebeck du matériau est négatif, ce qui indique que l'on est en présence d'un matériau conducteur n, donc que les porteurs majoritaires sont des électrons. Si l'on se réfère à la bibliographie, comme il l'a été fait dans le précédent chapitre, nous sommes en bon accord avec les conclusions établies notamment par Li et Chen en 2014 [80]. La stoechiométrie en ions métalliques est similaire aux échantillons étudiés dans cette référence, avec une formule $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_{1,9}$. Cependant, dans cet article le matériau est obtenu par frittage de poudres à haute température à partir de précurseurs atomiques. Cette différence de mode de préparation de l'échantillon n'aura pourtant pas d'incidence sur son caractère conducteur d'électrons, le coefficient Seebeck étant une propriété intrinsèque du matériau étudié.

Lors de la première mesure, le coefficient Seebeck du matériau étudié est assez faible (entre -200 et -180 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$) jusqu'à 100 $^{\circ}\text{C}$. Puis on observe une augmentation nette avec un pic situé entre -350 et -380 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ entre 150 et 200 $^{\circ}\text{C}$. Après cette valeur maximale, on observe une diminution presque linéaire, jusqu'à -250 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 400 $^{\circ}\text{C}$. Dans la seconde mesure on observe une évolution différente. Les meilleures valeurs sont obtenues à partir de la température ambiante, avec une diminution faible jusqu'à 120 $^{\circ}\text{C}$, suivie d'une légère augmentation jusqu'à 180 $^{\circ}\text{C}$. La suite de la courbe est parfaitement superposable à l'évolution obtenue lors de la première mesure.

La conductivité électrique n'augmente pas durant la première mesure jusqu'à 200 $^{\circ}\text{C}$, et subit même une légère baisse, passant de 260 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 150 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ entre 50 et 150 $^{\circ}\text{C}$. Puis la valeur est multipliée par 7 entre 200 $^{\circ}\text{C}$ et 400 $^{\circ}\text{C}$, avec un maximum de conductivité de 1400 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 400 $^{\circ}\text{C}$. Durant la seconde mesure, l'évolution est beaucoup plus linéaire, jusqu'à 350 $^{\circ}\text{C}$ où σ augmente plus nettement sur les 50 derniers degrés. Ainsi, contrairement au coefficient Seebeck, l'évolution de la conductivité électrique entre la première et la seconde mesure est

différente. Durant la seconde mesure, quand pour le coefficient Seebeck on suit de manière exacte la courbe de la première mesure à partir de 200 °C, pour la conductivité électrique il faut attendre 350 °C pour retrouver le même comportement dans les deux mesures.

Cette différence entre la première et la seconde mesure est observée sur de nombreux échantillons constituant la série de départ, et sur environ 50 % du nombre total des échantillons mesurés. La température de « cassure » de pente est indiquée dans le tableau présenté ci-dessous, et permet d'établir des hypothèses quant à l'origine de ce phénomène. Les échantillons concernés possèdent de stœchiométries différentes, mais les méthodes de préparation des pastilles et les conditions de mesure sont en tous points comparables pour chaque échantillon.

Échantillon	#37	#38	#39	#40	#40'	#41	#42	#43	#44
Température (°C)	/	170	155	205	160	180	165	200	/

Tableau 3.3 : Température d'augmentation du coefficient Seebeck pour différents échantillons de nanocristaux de chalcopyrite compactés.

En outre, on observe sur la plupart des courbes présentant une évolution de la conductivité électrique ou du coefficient Seebeck en fonction de la température une inflexion dans cette gamme de température (grossièrement entre 150 et 200 °C). Cette inflexion n'est pas aussi prononcée que lors de la première mesure (ou le comportement de l'échantillon change de manière radicale), mais sa présence constante permet d'imaginer un phénomène soit lié au matériau lui-même, soit dépendant de l'appareillage. En effet, il existe une possibilité que le mode de chauffage de l'échantillon, géré par l'appareil de mesure, soit différent à basse température (25-200 °C) et à haute température (200-400 °C). On peut supposer un phénomène similaire, appliqué à l'appareillage permettant d'effectuer la mesure de S et σ sur l'échantillon. Une autre possibilité pour ce comportement peut être liée au matériau. Nous pouvons a priori exclure des phénomènes de désorption ou évaporation d'espèces adsorbées à la surface car les échantillons ont déjà subi les étapes de recuit et de pressage à chaud (dans le deux cas 400 °C). De même, la transition wurtzite-chalcopyrite ayant déjà lieu pendant l'étape de recuit, nous n'attendons pas de modification majeur de la structure cristalline.

Cependant, le fait qu'un courant électrique soit appliqué pendant les mesures peut induire des modifications structurales microscopiques, créant des chemins de conduction électrique lors de la première mesure. Ce phénomène est par exemple utilisé dans les mémoires de type 'WORM' (write-once-read-many times) à base de matériaux hybrides constitués de nanoparticules dans une matrice polymère [138].

Afin de discuter de mesures reproductibles, celles-ci sont réalisées au minimum deux fois, et sont commentées seulement quand les courbes sont exactement superposables d'une mesure à l'autre pour le même échantillon. D'une manière générale et pour tous les échantillons discutés dans le manuscrit, la première mesure n'est jamais présentée seule.

Étant donné le faible nombre d'exemples disponibles dans la littérature et de la variété de procédés utilisés pour préparer les échantillons, qui diffèrent d'une publication à l'autre, les valeurs absolues de Seebeck et de conductivité électrique varient également dans une gamme importante. Cependant, les tendances observées et les évolutions en fonction des paramètres modifiés selon les échantillons sont en bon accord avec la théorie et comparables aux résultats rapportés dans la littérature pour les chalcopyrites de type n étudiées.

Vieillessement des nanocristaux

Afin d'investiguer l'influence du vieillissement des échantillons, la pastille de l'échantillon #40 a été à nouveau mesurée deux mois après la première mesure (Figure 3.6). Durant ces deux mois, elle a été stockée dans un pilulier fermé, mais exposée à l'air.

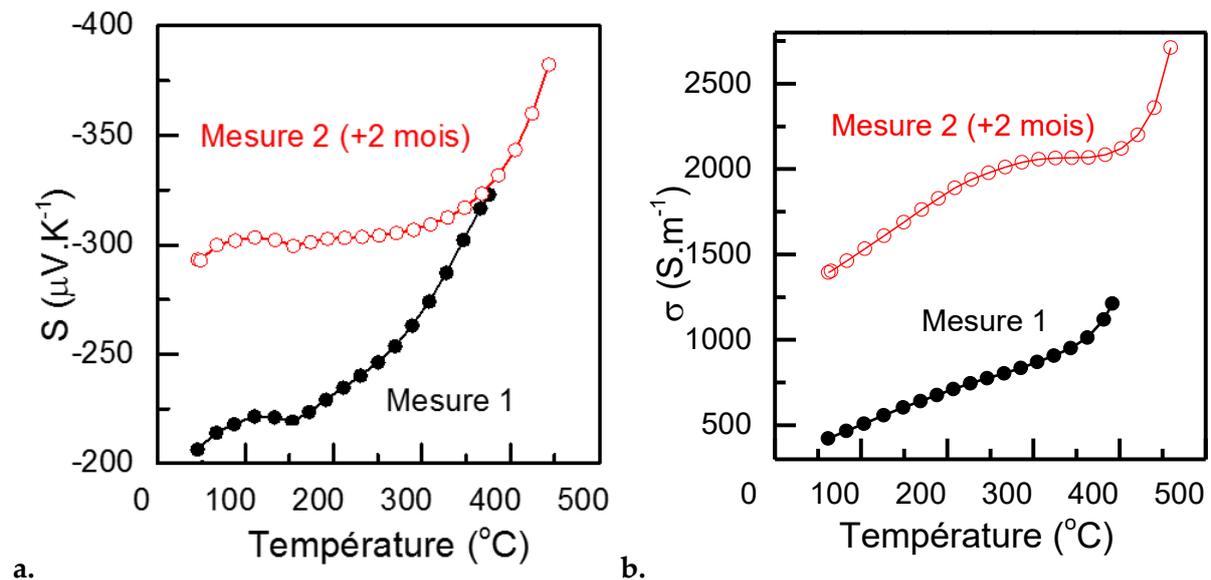


Figure 3.6: Coefficient Seebeck (a.) et conductivité électrique (b.) de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ compactés, échantillon #40. Mesures réalisées entre 50 $^{\circ}\text{C}$ et 500 $^{\circ}\text{C}$.

On constate une nette diminution de S , de $-380 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 50 $^{\circ}\text{C}$ à $-300 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. En revanche, on observe une forte augmentation de σ , dont la valeur après vieillissement est trois fois supérieure à sa valeur originelle ($1500 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ contre $500 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 50 $^{\circ}\text{C}$).

Une mesure en EDX faite sur la pastille après les mesures successives montre que l'échantillon semble avoir évolué par rapport à l'échantillon après pressage à chaud. Elle a notamment perdu environ 5 % de soufre, ce qui accroît le déficit en anions dans le matériau. Ce phénomène pourrait être à l'origine de son comportement différent lors des mesures thermoélectriques.

3.2.3 - Influence de la stœchiométrie sur les propriétés thermoélectriques

Rapport Cu : Fe

Comme décrit dans la partie précédente, une série de nanocristaux de stœchiométries différentes a été réalisée dans le but d'évaluer l'influence de la stœchiométrie en métaux et en soufre sur les caractéristiques thermoélectriques du matériau. Les échantillons #40 et #43 sont ici comparés.

La stœchiométrie est mesurée par EDX après synthèse, et après pressage de la pastille.

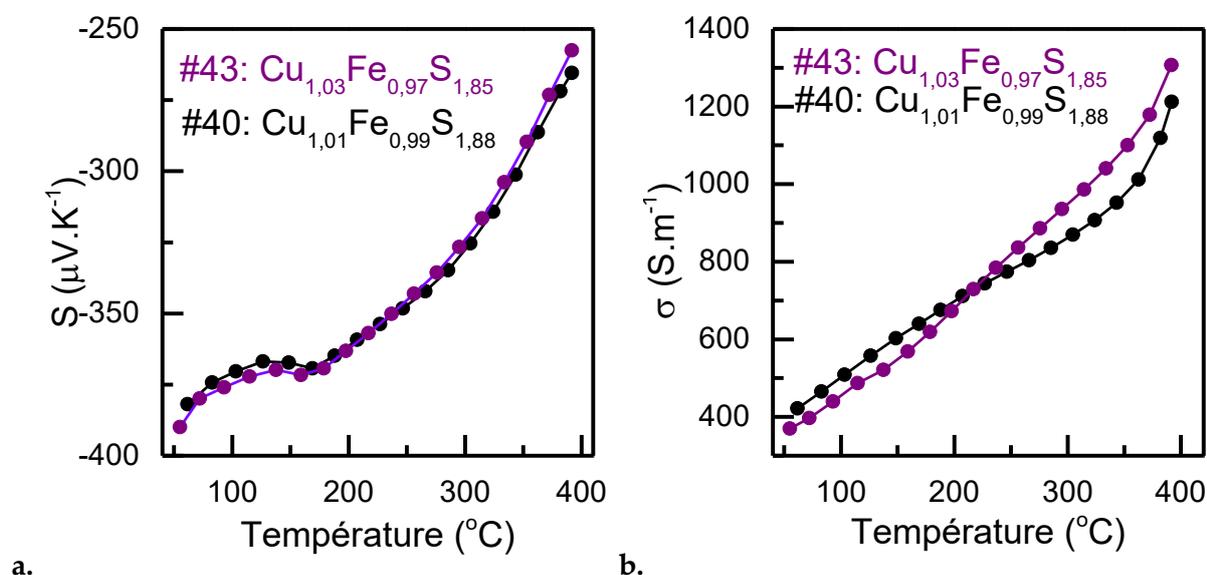


Figure 3.7 : Coefficient Seebeck (a.) et conductivité électrique (b) de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1.03}\text{Fe}_{0.97}\text{S}_{1.85}$ (violet, échantillon #43) compactés. Mesures réalisées entre 50 $^{\circ}\text{C}$ et 400 $^{\circ}\text{C}$.

Concernant les échantillons #40 et #43, dont la stœchiométrie en métaux est différente, ainsi que la stœchiométrie en soufre, l'évolution pour le coefficient Seebeck et la conductivité électrique est rigoureusement similaire (Figure 3.7). On n'observe pas d'influence sur les valeurs absolues dans la gamme de dopage étudiée, et pas d'inversion de la conduction en fonction de l'ion métallique majoritaire, Cu^+ ou Fe^{3+} .

On peut ainsi considérer que les stœchiométries en ions métalliques sont trop faiblement différentes pour induire un changement de comportement des nanocristaux. La valeur du coefficient Seebeck est plus importante à température ambiante que celles obtenues par méthodes de frittage de poudres et Spark Plasma Sintering appliquée par Tsujii et Mori [78]. Les mesures présentées dans cet article ne sont pas proposées à haute température. En revanche, les échantillons obtenus par Li et Chen, obtenus par la même méthode de SPS, présentent un coefficient Seebeck qui, bien que toujours négatif, est dépendant de la

stœchiométrie en ions métalliques, avec des variations allant de -370 à $-140 \mu\text{V/K}$ à température ambiante, pour des stœchiométries respectives CuFeS_2 et $\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_{1,1}\text{S}_2$.

On calcule les rapports charges positives / charges négatives, donc cationiques / anioniques pour les deux matériaux présentés, afin d'expliquer leur comportement identique au niveau de l'évolution de leur coefficient Seebeck et de leur conductivité électrique. Pour ces calculs, l'ion fer a une charge $+3$, l'ion cuivre $+1$ et l'ion soufre -2 . Ce rapport peut être trouvé dans le Tableau 3.2. Après pressage des pastilles le rapport est égal à $1,10$ pour l'échantillon #40 et à $1,06$ pour l'échantillon #43. Dans les deux cas, la charge des cations est nettement supérieure à la charge des anions (10% et 6%). Cette information permet d'expliquer le fait qu'on ne trouve aucune différence dans les propriétés thermoélectriques et de conduction des deux échantillons comparés. En effet, la déficience en soufre de ces deux échantillons, qui entraîne un rapport de charges cationiques / anioniques similaire, est trop importante pour que la différence de stœchiométrie entre les deux cations soit un facteur d'influence. Cette déficience en anions vient masquer l'influence que pourrait avoir la stœchiométrie relative entre cations monovalents et trivalents de cuivre et de fer.

Il est possible d'observer une influence de la durée et la température de recuit sur la valeur de S , comme démontré par Li [80]. Lors de cette étude de différents échantillons pressés par SPS, les valeurs de S , par ailleurs très élevées ($-590 \mu\text{V.K}^{-1}$ à température ambiante pour les meilleurs échantillons), évoluent en fonction du temps et de la température de pressage, de même que la conductivité électrique. Le comportement de nos échantillons correspond bien à celui d'un semi-conducteur intrinsèque faiblement dopé, avec un large coefficient Seebeck qui diminue à haute température, corrélé à une faible conductivité électrique, comprise entre 300 et 1400 S.m^{-1} entre 50°C et 400°C . Il est alors important pour augmenter la densité de porteurs libres de doper le matériau, soit par dopage intrinsèque ou extrinsèque, qui sera discuté lors de la partie traitant de l'inclusion des nanoparticules métalliques en mélange avec les nanocristaux de chalcopyrite. Le dopage intrinsèque peut se faire par la variation de la stœchiométrie des nanocristaux. Comme nous avons vu plus haut, dans notre cas la variation du rapport Cu:Fe se révèle inefficace car l'effet est masqué par la déficience en soufre (Figure 3.7). Par contre le contrôle du rapport $(\text{Cu+Fe}):\text{S}$ peut également être un moyen de doper efficacement le matériau, comme indiqué dans les travaux de Li [70].

La conductivité thermique des nanocristaux les plus riches en fer est calculée à partir de ses valeurs de diffusivité thermique sur la gamme de température allant de 50 à 400°C (Figure 3.8). En appliquant la loi de Dulong-Petit, en utilisant pour la capacité calorifique une valeur de $0,54 \text{ J.g}^{-1}\text{K}^{-1}$, issue de la littérature [139], [140], on obtient la valeur de conductivité thermique du matériau pour chaque température de mesure. La mesure n'a pas pu être réalisée pour l'échantillon riche en cuivre, pour des raisons d'accessibilité de l'appareil de mesure. Compte tenu de la similitude entre les nanocristaux composant les deux échantillons #40 et #43, en termes de taille, morphologie et caractéristiques chimiques (cristallinité, composition), et compte tenu des conditions de pressage identiques entre les deux échantillons, nous supposons qu'il y ait pas de différences significatives dans leur conductivité thermique.

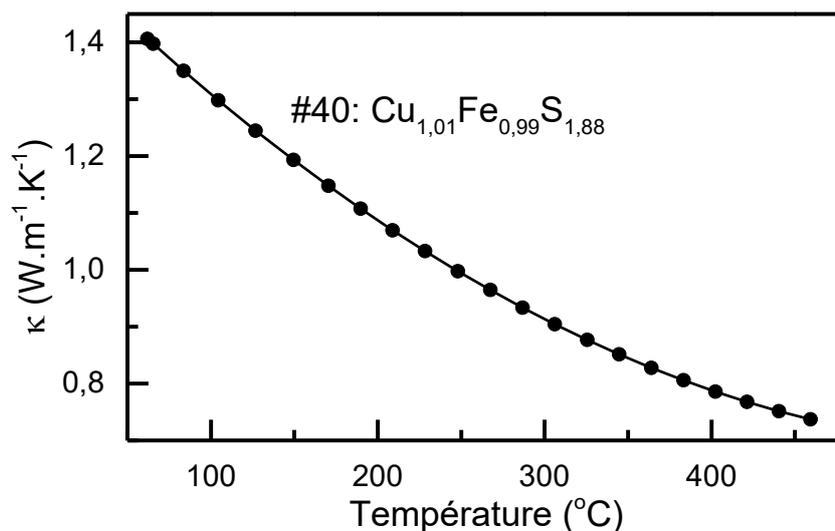


Figure 3.8 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (échantillon #40) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

La conductivité thermique des nanocristaux compactés diminue de manière monotone entre 50°C et 400°C, allant de 1.4 $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 0.7 $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$. Ces valeurs sont plus faibles que celles de la littérature pour la chalcopyrite massive [83] située entre 5 et 6 $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, ce qui indique que la stratégie de nanostructuration est efficace pour réduire la conductivité thermique du matériau par diffusion des phonons aux joints de grains.

Le facteur de mérite associant les caractéristiques du matériau étudié est calculé, afin d'évaluer sa performance thermoélectrique (Figure 3.9).

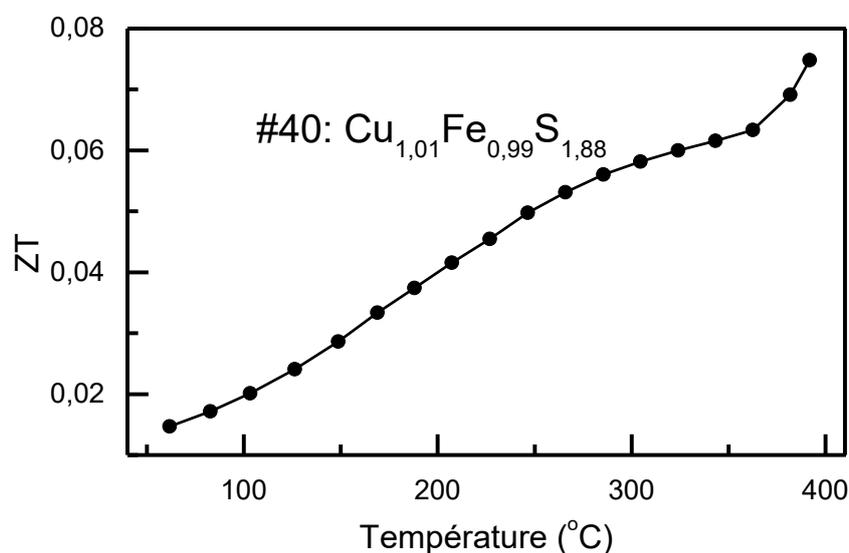


Figure 3.9 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (échantillon #40) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

La valeur du facteur de mérite obtenu est beaucoup trop faible pour que le matériau en l'état soit utilisable dans un générateur thermoélectrique. On peut considérer qu'à partir de

ZT = 0,4-0,5, un matériau sera potentiellement intéressant, or le meilleur ZT pour l'échantillon étudié n'atteint pas 0,1 à 400°C. De plus, pour des températures entre 50 et 200°C, le matériau est encore moins efficace. Afin d'optimiser les caractéristiques, il faut varier d'autres paramètres d'influence, le rapport Cu:Fe dans les nanocristaux s'étant révélée inefficace pour améliorer le comportement du matériau. Cette influence est dans notre cas masquée par la déficience en soufre dans les deux matériaux étudiés. Dans la suite nous étudions l'influence du rapport cations (Cu+Fe) : anions (S) sur les propriétés thermoélectriques.

Rapport (Cu+Fe) : S

Les deux échantillons #40 et #61 sont comparés lors de cette étude. Des différences de mode opératoire lors de la synthèse des nanocristaux ont permis de faire varier la stœchiométrie en soufre des deux échantillons. L'échantillon #61 est le plus riche en soufre qui a pu être obtenu et montre un rapport des charges cationiques / anioniques quasi équilibré (1,01), alors que ce rapport est de 1,10 pour l'échantillon #40. Les détails de synthèse ont été discutés dans le premier chapitre. Cependant, hormis cette différence dans la quantité de soufre présente dans les deux échantillons, ceux-ci sont en tous autres points similaires. Ils cristallisent tous deux dans la phase wurtzite hexagonale, qui transite vers la phase chalcopirite quadratique lors de l'étape de recuit sous argon, appliquée au nanocristaux dans les mêmes conditions : 400°C pendant 1h. Les nanocristaux sont aussi de même morphologie et de même taille moyenne, de l'ordre de 40 nm.

L'évolution du coefficient Seebeck des deux échantillons #40 (rapport de charges cationiques / anioniques = 1,10) et #61 (rapport de charges cationiques / anioniques = 1,01) est présentée en Figure 3.10. Les données de l'échantillon #43 sont également rappelées et le seront aussi dans les figures qui suivent.

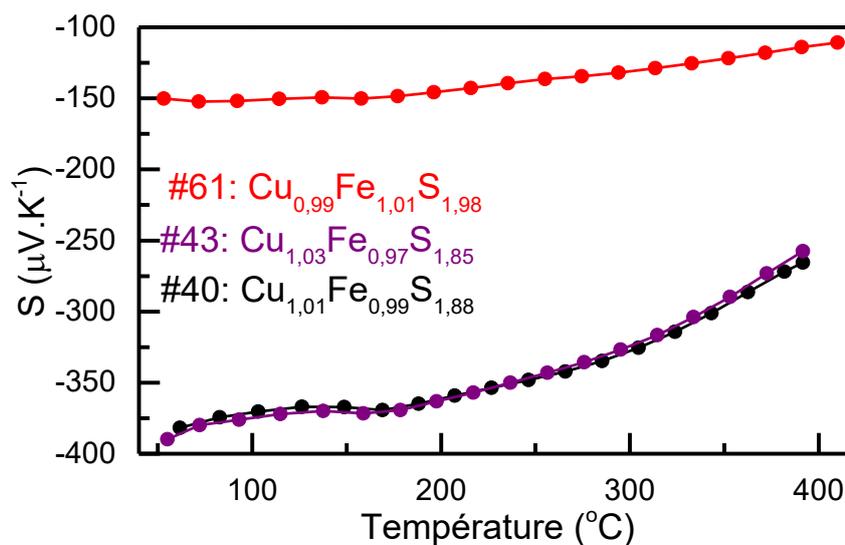


Figure 3.10 : Coefficient Seebeck de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1.03}\text{Fe}_{0.97}\text{S}_{1.85}$ (violet, échantillon #43) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

La valeur de coefficient Seebeck est fortement diminuée, sur toute la gamme de température étudiée. Quand l'échantillon #40 présente des valeurs de S allant de $-380\mu\text{V.K}^{-1}$ à $-260\mu\text{V.K}^{-1}$ entre 50°C et 400°C, l'échantillon #61, plus riche en soufre, présente des valeurs allant de $-150\mu\text{V/K}$ à $-110\mu\text{V.K}^{-1}$. Il apparaît alors que le coefficient Seebeck dépende fortement du taux de soufre dans le matériau, qui modifie le rapport des charges cationiques / anioniques et donc la densité des porteurs. Les deux échantillons sont conducteurs n, avec donc des électrons porteurs majoritaires. La Figure 3.11 compare leur conductivité électrique.

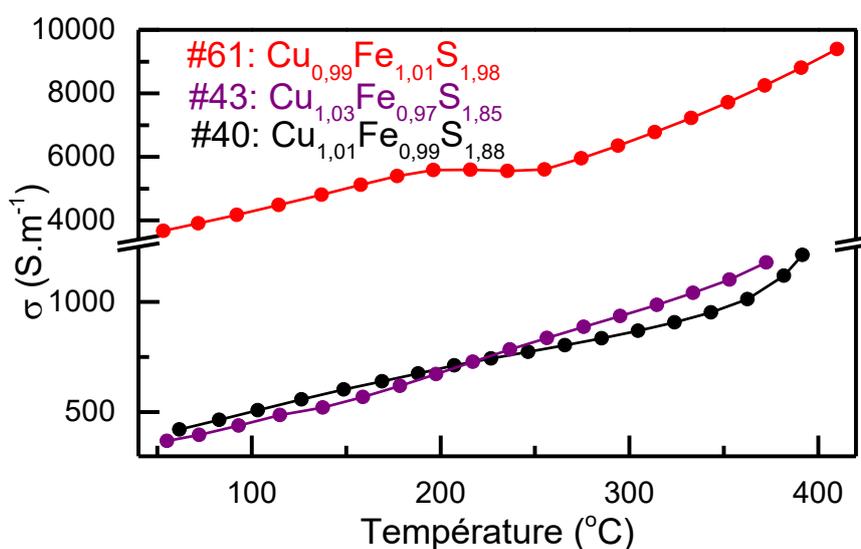


Figure 3.11 : Conductivité électrique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1.03}\text{Fe}_{0.97}\text{S}_{1.85}$ (violet, échantillon #43) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

De manière corrélée avec la diminution du coefficient Seebeck, la conductivité électrique augmente fortement. La raison pour une telle augmentation peut être une augmentation de la mobilité des porteurs de charges ou de leur nombre. Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer des mesures d'effet Hall qui auraient pu donner plus d'information sur la densité de porteurs libres dans nos matériaux. Les valeurs de σ pour l'échantillon #61, plus riche en soufre, augmentent de manière linéaire entre 50°C et 200°C, de 3600 S.m^{-1} à 5600 S.m^{-1} . Cette augmentation est suivie par un plateau, dans une gamme de température où des cassures de pentes ont également été observées pour d'autres échantillons (voir plus haut). L'augmentation de σ reprend à partir de 250°C, de manière linéaire, jusqu'à une valeur maximale de σ de 9400 S.m^{-1} à 400°C. Sur la même gamme de température, la conductivité électrique de l'échantillon #40, pauvre en soufre, évolue de 400 à 1200 S.m^{-1} . Ainsi, σ est multiplié par 8 pour l'échantillon contenant le plus de soufre.

L'étude du facteur de puissance (Figure 3.12) des deux matériaux permet de déterminer si l'influence d'une plus grande quantité de soufre est bénéfique sur le transport des charges à travers le matériau. Dans ce cas il serait intéressant de contrôler plus finement le taux de soufre, et par conséquent le rapport de charges cationiques / anioniques dans le matériau, afin d'atteindre des performances thermoélectriques améliorées par rapport au matériau déficient en anions.

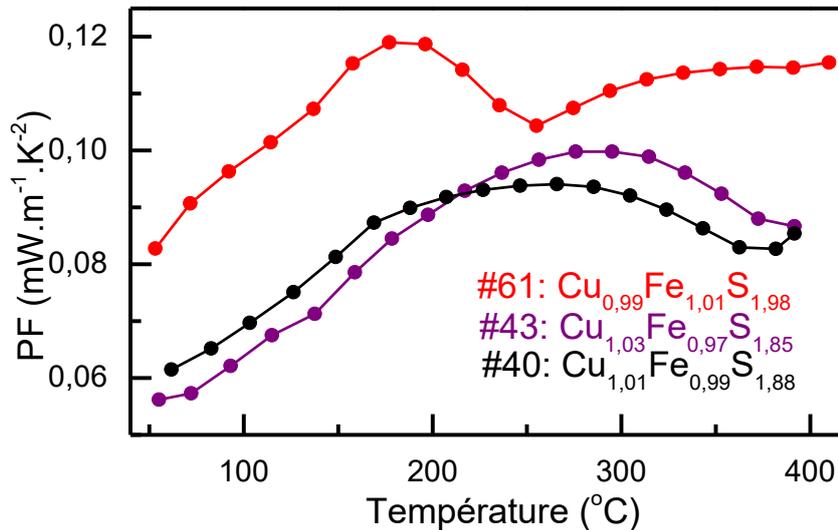


Figure 3.12 : Facteur de puissance de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1.03}\text{Fe}_{0.97}\text{S}_{1.85}$ (violet, échantillon #43) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

Le facteur de puissance des nanocristaux riches en soufre est amélioré par rapport aux échantillons #40 et #43. Cela peut s'expliquer par le gain de conductivité électrique, globalement multipliée par 8, qui surcompense la diminution du coefficient Seebeck qui est divisé par un facteur 2,5 entre les deux échantillons. On observe, comme pour l'échantillon #40, une augmentation rapide de PF de 0,08 mW/mK² à 0,12 mW.m⁻¹.K⁻² entre 50°C et 180°C pour l'échantillon #61. Aux mêmes températures, le PF des échantillons #40 et #43 augmente de 0,06 mW.m⁻¹.K⁻² à 0,09 mW.m⁻¹.K⁻².

La conductivité électrique n'augmentant pas et le coefficient Seebeck continuant de baisser sur cette même plage de températures, le PF résultant diminue jusqu'à 0,1 mW.m⁻¹.K⁻² à 250°C. Quand σ augmente de nouveau, on retrouve des valeurs de PF proches de 0,12 mW/mK² à plus haute température, mais la valeur maximale reste atteinte entre 180 et 200°C, la baisse de S étant trop conséquente pour améliorer le PF au-delà de 300°C. Concernant l'échantillon #40, la valeur maximale est de 0,09 mW.m⁻¹.K⁻², et est atteinte entre 200°C et 300°C. La valeur augmentation rapide de PF de 0,08 mW.m⁻¹.K⁻² à 0,12 mW.m⁻¹.K⁻² pour l'échantillon #61 entre 50°C et 180°C. Aux mêmes températures, le PF de l'échantillon #40 augmente de 0,06 mW.m⁻¹.K⁻² à 0,09 mW.m⁻¹.K⁻². Le palier en conductivité de PF diminue ensuite, pour les mêmes raisons de diminution de S que pour l'échantillon #61.

Avec un meilleur facteur de puissance, l'échantillon plus riche en soufre semble être un candidat plus adapté à la conversion thermoélectrique, notamment grâce à sa grande conductivité électrique. En revanche, sa conductivité thermique, calculée à partir des données de diffusivité thermique obtenues, est plus haute que celle du matériau déficient en soufre sur toute la gamme de température étudiée (Figure 3.13).

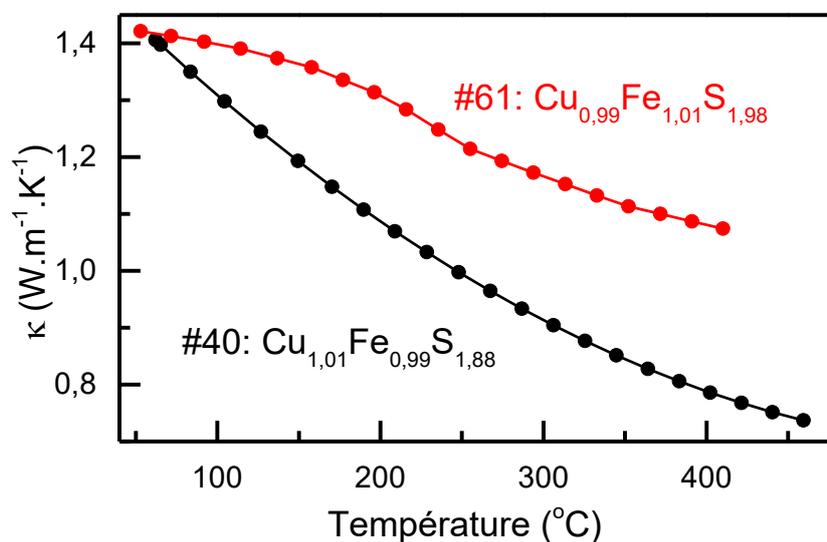


Figure 3.13 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

L'association de cette conductivité thermique avec le facteur de puissance calculé précédemment permet d'obtenir le facteur de mérite des deux matériaux (Figure 3.14).

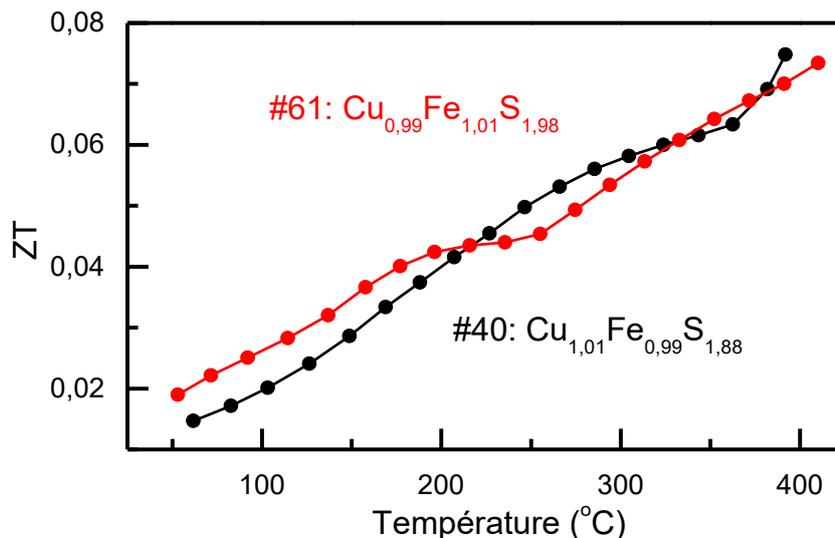


Figure 3.14 : Facteur de mérite ZT de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C .

Dans le cas de l'échantillon #61, et malgré l'apport considérable de la conductivité électrique au facteur de puissance, on observe que le facteur de mérite n'est pas amélioré par rapport à l'échantillon #40 déficient en soufre, notamment à cause de l'augmentation de la conductivité thermique de l'échantillon plus riche en soufre.

Cependant, il est intéressant de noter que les deux stœchiométries, et les deux différents rapports de charges cationiques / anioniques des deux échantillons étudiés ont donné accès à des propriétés très différentes entre les deux matériaux. Il est notamment possible de moduler la conductivité électrique et le coefficient Seebeck, et donc d'influer sur le facteur de puissance et le facteur de mérite du matériau, en réglant sa stœchiométrie interne. Cette comparaison montre aussi l'interdépendance des différentes grandeurs qui rend l'amélioration du facteur de mérite difficile par la modulation de la stœchiométrie.

3.2.4 - Conclusion

Les études menées sur les échantillons de chalcopirite de formule CuFeS_2 démontrent que l'on obtient un matériau dopé n , donc conducteur d'électrons. Son coefficient Seebeck et sa conductivité électrique peuvent être adaptés en fonction du rapport de charges cationiques / anioniques. Un rapport élevé, pour des échantillons pauvres en soufre, favorisera un grand coefficient Seebeck, allant de $-400\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à $-250\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ entre la température ambiante et 400°C . Un échantillon plus proche de la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$, avec un rapport de charges cationiques / anioniques plus faible, sera lui un meilleur conducteur électrique, car on introduit des charges (électrons) dans la structure (Figure 3.15). Une autre hypothèse pourrait être que l'on augmente la mobilité des électrons dans les matériaux plus proches de la stœchiométrie 1:1:2, ce qui pourrait donner l'augmentation de la conductivité électrique.

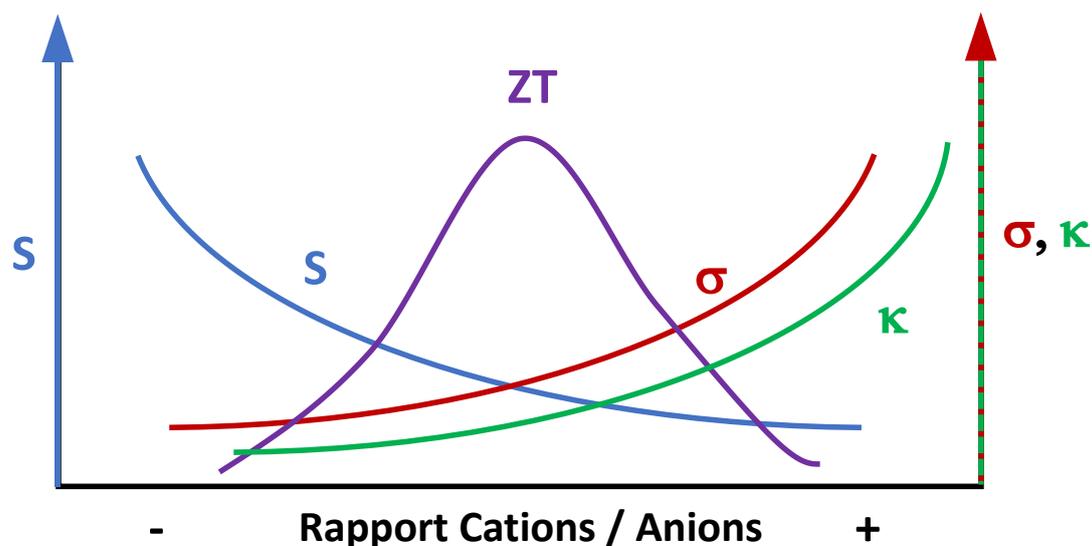


Figure 3.15 : Evolution des grandeurs caractéristiques de CuFeS_2 en fonction du rapport de charges cationiques / anioniques, correspondant au taux de dopage n atteint dans le matériau

La proportion en anions peut être directement liée au taux de dopage n des nanocristaux. Dans nos séries d'échantillons, les matériaux les plus riches en anions sont les meilleurs conducteurs électriques (échantillon #61) mais leur coefficient Seebeck est plus faible que les échantillons déficitaires en sulfures (échantillon #40). L'effet de l'influence du rapport de charges cationiques / anioniques est attendu, et confirmé par les mesures effectuées. Au sein du matériau pur, on est limité par la stœchiométrie en soufre, qui masque l'influence que pourraient avoir les stœchiométries relatives en métaux. Ainsi, le compromis entre S et σ et l'augmentation de conductivité thermique, qui accompagne l'augmentation du taux de dopage, est un frein à l'augmentation de ZT . On atteint une valeur de ZT de 0,1 à 400°C, ce qui correspond à un facteur de mérite proche de l'état de l'art pour ce type de matériau [79].

Une possibilité pour augmenter la conductivité électrique en gardant un coefficient Seebeck important serait de contrôler la densité des porteurs par un dopage externe. Le matériau étant nanostructuré, la modification de la surface des nanocristaux est également une stratégie intéressante pour améliorer la conductivité électrique du matériau.

3.3 - MODIFICATIONS DE LA SURFACE DES NANOCRISTAUX : ECHANGE DE LIGANDS

Afin d'augmenter la conductivité électrique du matériau, sans modifier la composition des nanocristaux, nous avons choisi de fonctionnaliser leur surface. Les ligands natifs présents à la surface des nanocristaux après synthèse sont de longues chaînes carbonées (dodécane-thiol, 12 carbones). Ces ligands ont pour but d'assurer la stabilité colloïdale des nanocristaux en solution, dans un solvant apolaire adapté (CHCl_3 , toluène, hexane). Cependant, la longueur des chaînes alkyles (1 - 2 nm) non conjuguées, rend cette couche de ligand isolante. La première stratégie pour éliminer les ligands, qui a été appliquée dans la première partie de l'étude, est d'effectuer une étape de recuit thermique. Cette phase de recuit est effectuée sous flux d'argon afin d'éviter l'oxydation des nanocristaux. Cependant, malgré le flux d'argon qui évacue les espèces organiques désorbées et/ou décomposées, nous ne pouvons pas exclure qu'une couche de carbone amorphe puisse se déposer à la surface des nanocristaux, et modifier les propriétés de transport électronique au sein du matériau pressé. Et même si la conduction électrique est toujours améliorée par rapport à des nanocristaux n'ayant pas subi de phase de recuit, il est intéressant de trouver une autre technique, qui permettrait de s'assurer que les espèces organiques à la surface des nanocristaux ne sont plus présentes dans le matériau lors du pressage.

Une approche largement utilisée dans le domaine des nanocristaux semi-conducteurs, consiste en la fonctionnalisation de leur surface par des ligands courts ou par des ions inorganiques, ce qui les rend plus conducteurs que les ligands natifs. Cette approche est inspirée d'une méthode développée dans l'étude de films minces de nanocristaux, principalement pour des applications en cellules solaires. Plusieurs techniques sont dérivées de cette méthode, sur différents types de nanocristaux. Dans les travaux de Milliron et al. [141], le triéthylxonium tétrafluoroborate (« sel de Meerwein ») est utilisé pour retirer les ligands (amines, carboxylates ou phosphonates) d'une grande variété de nanocristaux. L'échange a lieu lors d'un transfert de phase entre le CHCl_3 contenant les nanocristaux et le diméthylformamide ou le formamide contenant le sel de Meerwein. Talapin, Kovalenko et al. utilisent des sels alcalins ou ammonium de soufre, sélénium ou tellure pour remplacer les ligands organiques à la surface de différents types de nanocristaux colloïdaux [142]. Le but de cette approche est de réduire la distance entre les nanocristaux au sein d'un film, ce qui permettra de diminuer la résistance induite par les longues chaînes carbonées isolantes et ainsi d'augmenter la conductivité électrique du matériau considéré [143].

3.3.1 - Partie expérimentale : Mélange avec les nanocristaux

La procédure est adaptée à des nanocristaux de CuInS_2 synthétisés dans le cadre d'un projet annexe, de manière similaire aux nanocristaux de CuFeS_2 qui constituent le cœur des

échantillons étudiés. Les deux matériaux sont similaires et les méthodes de synthèse, purification et échange de ligands utilisées sont en tous points applicables aux deux types de matériaux. Ainsi, la description des mécanismes d'échange de ligand qui suit se base sur les analyses faites sur les nanocristaux de CuInS_2 , synthétisés dans le cadre de la thèse d'Aurélien Lefrançois entre 2010 et 2013 [144].

Afin d'effectuer un échange de ligands en solution, le ligand à greffer doit être introduit en excès par rapport aux nanocristaux (excès molaire typiquement, suivant le principe de Le Chatelier). L'efficacité de l'échange est également dépendante de paramètres tels que la nature du nouveau ligand et son affinité avec la surface des nanocristaux, ainsi que la température et le temps de réaction, et le milieu réactionnel (solvant utilisé). Une première voie explorée est de remplacer le dodécane-thiol (DDT, 12 carbones) par le 2-éthylhexane-thiol (EHT, ramifié, longueur de chaîne : 6 carbones) dans le but de réduire la distance entre les nanocristaux au sein d'un film. L'EHT (liquide) est dilué dans l'éthanol. Les nanocristaux dans du chloroforme sont mis en présence de cette solution qui est agitée pendant plusieurs heures à 50°C , sous atmosphère inerte (argon, en boîte à gants).

L'intérêt de cette méthode d'échange de ligands est de conserver au maximum les nanocristaux dispersés dans les solvants apolaires tels que l'hexane ou le chloroforme. La chaîne carbonée est plus courte que pour le dodécane-thiol, et si l'on observe une agrégation partielle après quelques jours en dispersion dans de tels solvants, il est tout à fait possible de redisperser les nanocristaux par un court traitement aux ultrasons, ou de les conserver stables à des concentrations plus diluées pendant des périodes plus longues. Ainsi, cet échange de ligand est intéressant en vue d'un dépôt de ces nanocristaux en films, par spin coating ou doctor-blade casting. En effet, lors de l'utilisation de ces techniques, la bonne dispersion des nanocristaux dans le solvant est primordiale, afin d'obtenir une couche homogène et d'épaisseur constante sur toute la surface du film. De plus, la température d'évaporation et la viscosité du solvant sont également des paramètres importants lors d'un dépôt en couche mince. Dans la gamme de solvants capables de bien disperser les nanocristaux après échange de ligands avec l'EHT, le toluène en particulier possède une température d'évaporation modérée (111°C) et bien adaptée aux dépôts, ainsi qu'une viscosité adéquate. Le dépôt en couche mince de nanocristaux est nécessaire pour effectuer certaines caractérisations, comme par exemple l'EDX ou des mesures de conductivité sur électrodes interdigitées. En revanche, si l'on considère des applications de nanocristaux dans des pieds thermoélectriques, la stabilité colloïdale des nanocristaux, le point d'ébullition du solvant et sa viscosité ne sont pas des paramètres déterminants quant au choix des ligands. Dans ce cas il peut être plus intéressant d'éliminer complètement les ligands organiques ou de les remplacer par des ions inorganiques (par exemple S^{2-} , Se^{2-}). Dans les deux cas la charge de surface des nanocristaux permet de les solubiliser dans des solvants polaires (formamide, acétonitrile). On passe alors d'une stabilisation par l'effet stérique des ligands à longues chaînes alkyles à une stabilisation par répulsion électrostatique entre nanocristaux. Comme évoqué précédemment, le transport de charges est favorisé par le contact quasi-direct entre les nanocristaux. Le remplacement des

ligands organiques contenant des chaînes carbonées par les ions inorganiques permet aussi d'éviter le risque de former des inclusions carbonées dans le matériau pendant traitement thermique à 400°C. Dans une approche que nous avons exploré pour éliminer les ligands d'origine, les nanocristaux sont dispersés dans l'hexane, et mis en contact avec une solution du sel de Meerwein (triéthylloxonium tétrafluoroborate) dans de l'acétonitrile. Le sel de Meerwein est introduit en grand excès molaire par rapport aux nanocristaux. Le mélange biphasique est agité pendant plusieurs heures pour que le transfert de phase ait lieu, en conséquence de l'échange de ligands opéré à la surface des nanocristaux entre le sel de Meerwein et le dodécane-thiol. Durant la réaction, les nanocristaux passent progressivement de la phase supérieure hexane apolaire à la phase inférieure acétonitrile polaire. Plusieurs lavages sont réalisés à l'hexane et à l'acétonitrile, pour éliminer toute trace de réactifs et d'espèces organiques en excès. Après les lavages, les nanocristaux sont redispersés dans une petite quantité de formamide. Afin de remplacer les ligands organiques par des anions inorganiques de type S^{2-} ou Se^{2-} , en adaptant une méthode décrite par Talapin [142] du sulfure ou séléniure de sodium ou de potassium sont utilisés, et la procédure est identique à celle décrite pour le sel de Meerwein (Figure 3.16).

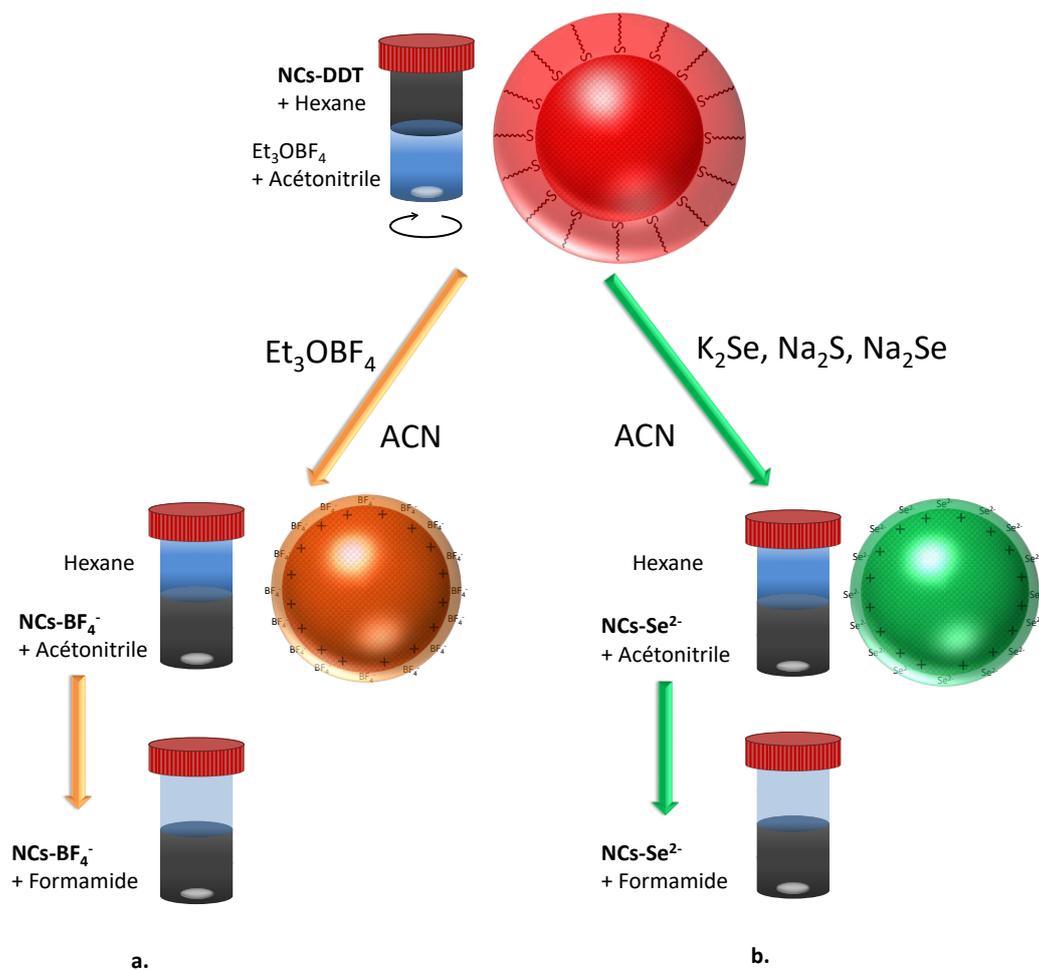


Figure 3.16 : Description de la procédure d'élimination de ligands organiques de nanocristaux de $CuFeS_2$ ou $CuInS_2$ par le sel de Meerwein (a.) et de leur échange par des chalcogénures (b.).

L'échange de ligands est suivi par spectroscopie FTIR (Figure 3.17). A l'aide de cette technique, il est possible d'observer les vibrations spécifiques des molécules organiques qui composent les ligands à la surface des nanocristaux.

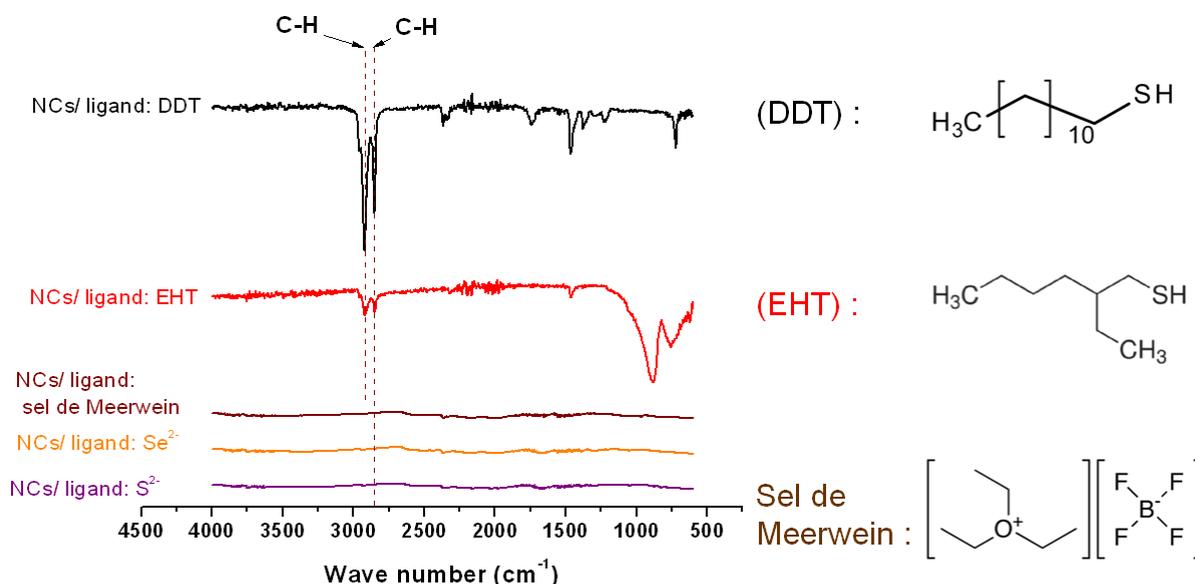


Figure 3.17 : Spectre FTIR de nanocristaux de CuInS₂ avant échange de ligands (DDT) et après échange de ligands (EHT, sel de Meerwein, Se²⁻, S²⁻).

On observe pour les nanocristaux avec le dodécane-thiol deux bandes à 2920 cm⁻¹ et 2850 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations des liaisons C-H dans la chaîne aliphatique du ligand dodécane-thiol. Après échange de ligands avec l'EHT, chaîne plus courte à six carbones, on constate que les deux bandes correspondant aux vibrations des liaisons C-H sont moins intenses que pour le dodécane-thiol. Après l'échange de tout ligand organique en utilisant le sel de Meerwein, ou un des chalcogénures présentés, plus aucune bande de vibration n'est observable dans le spectre FTIR. Ce spectre plat est dans les trois cas la preuve que les ligands natifs ont bien été remplacés à la surface des particules.

Une procédure similaire a été réalisée à l'IREC Barcelone, afin de traiter les nanocristaux de CuFeS₂ et d'améliorer leurs propriétés thermoélectriques. Dans cette procédure, l'échange est réalisé en boîte à gants, afin d'éviter l'oxydation des nanocristaux, en particulier lors de l'échange de ligands, ou leur surface est particulièrement exposée. Les nanocristaux sont dispersés dans de l'hexane anhydre (10 mg.mL⁻¹), et mis en présence d'une solution à 7 mmol.L⁻¹ de K₂Se dissout dans du n-méthylformamide (NMF) préalablement distillé. Le mélange est agité vigoureusement pendant plusieurs heures, et les nanocristaux sont ensuite purifiés selon les étapes classiques de lavage en les centrifugeant trois fois pendant quelques minutes à 8000 rpm dans un mélange d'acétone et d'hexane.

3.3.2 - Influence de l'échange de ligands avec K_2Se sur les propriétés thermoélectriques des nanocristaux

Le traitement au sel de sélénium K_2Se est appliqué à l'échantillon #61, étudié déjà dans la partie précédente pour démontrer l'évolution des caractéristiques en fonction de la stoechiométrie des nanocristaux de $CuFeS_2$. Nous rappelons que sa stoechiométrie, déterminée par EDX, est $Cu_{0.99}Fe_{1.01}S_{1.98}$ après pressage à chaud et que son rapport de charges cationiques / anioniques est de 1,01. Le traitement avec le sel de sélénium s'est fait après synthèse, sur le même échantillon. Ainsi, il est possible de comparer directement l'influence de ce paramètre sur les propriétés thermoélectriques du matériau.

Toutes les mesures de coefficient Seebeck et de conductivité électrique ont été conduites trois fois chacune, dans le sens de la montée en température et dans le sens de la descente. Elles sont parfaitement reproductibles sur ces six rampes de température.

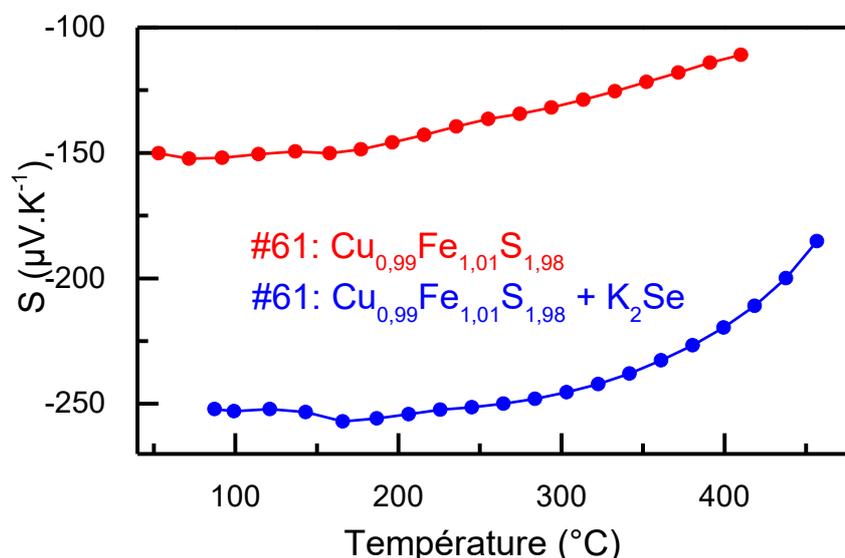


Figure 3.18 : Coefficient Seebeck de nanocristaux de $Cu_{0.99}Fe_{1.01}S_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) et $Cu_{0.99}Fe_{1.01}S_{1.98}$ traité avec K_2Se (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

Le coefficient Seebeck du matériau composite est amélioré de manière importante par rapport au matériau de référence mesuré sans traitement de surface (Figure 3.18). De 50°C à 250°C, S est quasiment constant et sa valeur est de $-250 \mu V.K^{-1}$, contre $-150 \mu V.K^{-1}$ pour le matériau pur. Sa valeur décroît ensuite progressivement jusqu'à 350°C, puis plus fortement pour atteindre $-175 \mu V.K^{-1}$ à 450°C, quand le coefficient Seebeck pour la chalcopyrite pure décroît de manière linéaire jusqu'à $-110 \mu V.K^{-1}$ à 420°C.

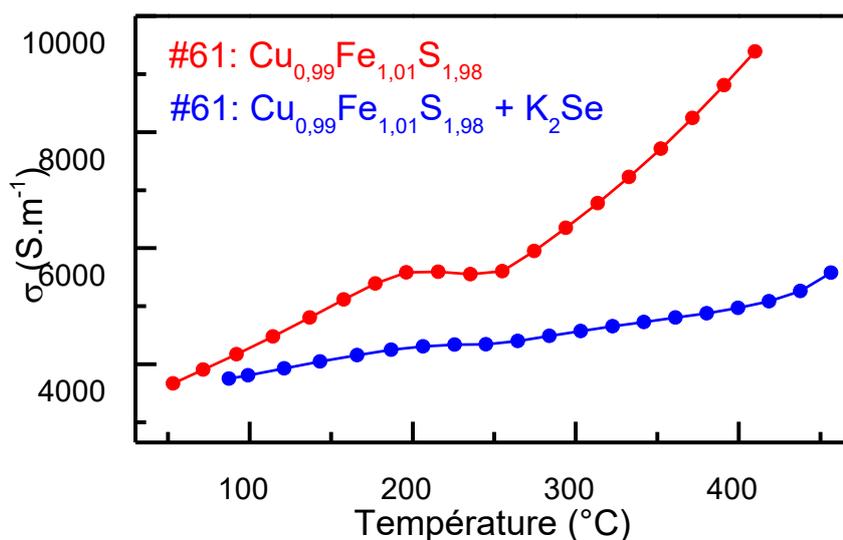


Figure 3.19 : Conductivité électrique de nanocristaux de $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98} + \text{K}_2\text{Se}$ (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

La conductivité électrique du composite est en revanche plus faible pour le matériau traité K_2Se que pour la chalcopirite pure. Elle augmente de manière linéaire entre 50°C et 200°C, de 2000 S.m^{-1} à 4500 S.m^{-1} , tandis que pour le matériau pur, les valeurs aux mêmes températures sont de 40 S/cm et de 57 S/cm. Après 200°C, les conductivités des deux matériaux suivent un palier (plus prononcé pour la chalcopirite pure) sur 50°C. Après 250°C, σ augmente pour le matériau traité jusqu'à 5500 S.m^{-1} , et jusqu'à 9500 S.m^{-1} pour le matériau pur. On observe, comme pour tous les nanocristaux étudiés jusqu'à présent, un phénomène constant entre 180°C et 200°C, qui se traduit à chaque fois par une cassure dans la pente pour le coefficient Seebeck ou la conductivité électrique. Ce phénomène est de moindre ampleur que pendant la première mesure effectuée sur certains échantillons, il est cependant bien présent lors de chaque étude, et correspond ainsi à une particularité du matériau CuFeS_2 étudié.

L'évolution de S et σ pour le matériau à base de nanocristaux traités K_2Se est à l'inverse du résultat attendu. En effet, le but de l'échange de ligands mené grâce au sel de sélénium est de densifier le matériau, réduire la distance entre les particules, afin d'augmenter la conductivité électrique. Or, on observe au contraire une diminution de la conductivité électrique, et une augmentation du coefficient Seebeck.

Le comportement des nanocristaux traités se rapproche de ceux de la chalcopirite déficiente en soufre. L'explication proposée à ce comportement est qu'une partie du sélénium, provenant des ligands, est inclus dans la maille des nanocristaux, et ne reste pas uniquement en surface. Les nanocristaux obtenus pourront être assimilés à un alliage décrit par la formule $\text{CuFeS}_{2-y}\text{Se}_y$, avec un gradient de concentration de sélénium, allant de riche en surface à nul au cœur des nanocristaux. Cependant, il nous n'était pas possible de quantifier le gradient de sélénium présent dans un nanocristal unique. Cependant, l'analyse EDX menée sur la pastille

après échange de ligand et pressage montre bien qu'une partie du sélénium est toujours présente dans le matériau mis en forme.

Echantillon	Cu	Fe	S	Se	Cation /Anion
#61	0,99	1,01	1,98	/	1,01
#61 + K ₂ Se	0,99	1,01	1,65	0,23	1,07

Tableau 3.4 : Mesure en EDX des stœchiométries de nanocristaux de chalcopyrite après pressage à chaud. Bleu : Espèce déficiente par rapport à la stœchiométrie Cu₁Fe₁S₂. Rouge : Espèce en excès par rapport à la stœchiométrie Cu₁Fe₁S₂. Vert : Quantité en accord avec la stœchiométrie Cu_{1.0}Fe_{1.0}S_{2.0}. Nuances de Jaune : Rapport cation / anion, avec charges Fe = +3, Cu = +1, S = -2, Se = -2.

La proportion de sélénium présente dans les nanocristaux (Tableau 3.4), ne permet pas à elle seule d'expliquer la différence de comportement inattendue entre les deux échantillons. En effet, le soufre et le sélénium étant deux anions isoélectroniques, la quantité de charges apportées par les deux types d'anions est équivalente. Si l'on s'intéresse au rapport de charges cationiques / anioniques dans le cas des deux échantillons, on constate qu'il augmente dans le cas de l'échantillon ayant subi l'échange de ligand, du fait d'une perte partielle de soufre, pas totalement remplacé par du sélénium. Le rapport de charges cationiques / anioniques de l'échantillon #61+K₂Se étant comparable à celui de l'échantillon #40, on pourrait supposer que les conductivités électriques et coefficients Seebeck des deux échantillons seraient similaires.

Cependant, il est à noter que le sélénium présent dans la structure pour l'échantillon #61 ayant subi l'échange de ligands permet, comme il l'a été démontré dans plusieurs articles sur des matériaux similaires [145]–[147], de diminuer le gap du matériau. En conséquence, la conductivité électrique s'en trouve augmentée par rapport à celle de l'échantillon #40. Ces observations sont comparables à celles établies par Winston Carr pendant son travail de thèse, durant lequel il a synthétisé par chauffage de poudres des solutions solides de formule CuFe(S,Se)₂, ayant aussi un comportement de conducteur n, et dont la conductivité électrique augmente avec la teneur en sélénium du matériau, le maximum étant atteint pour la composition CuFeS_{1.6}Se_{0.4} [20].

Ainsi, le PF de l'échantillon #61+K₂Se est meilleur que celui de tous les autres échantillons, de par son coefficient Seebeck important surcompensant la diminution de sa conductivité électrique qui par rapport à l'échantillon #61 initial (Figure 3.20).

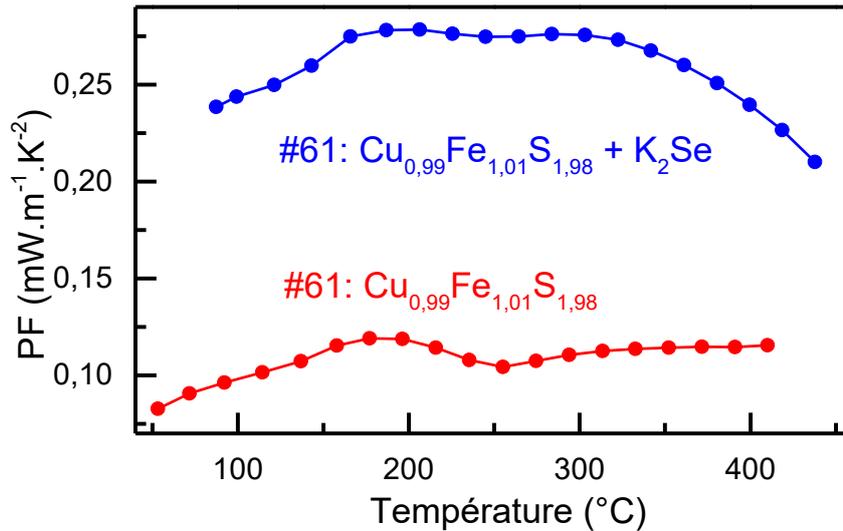


Figure 3.20 : Facteur de puissance de nanocristaux de $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98} + \text{K}_2\text{Se}$ (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

De plus, la conductivité thermique des nanocristaux traités avec le sel de sélénium est réduite par rapport à celle des mêmes nanocristaux n'ayant subi que les phases de recuit et de pressage habituelles (Figure 3.21). En effet, κ passe de 1,4 à 1,3 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 70°C, et de 1,1 à 0,9 à 400°C, soit une diminution de 20%.

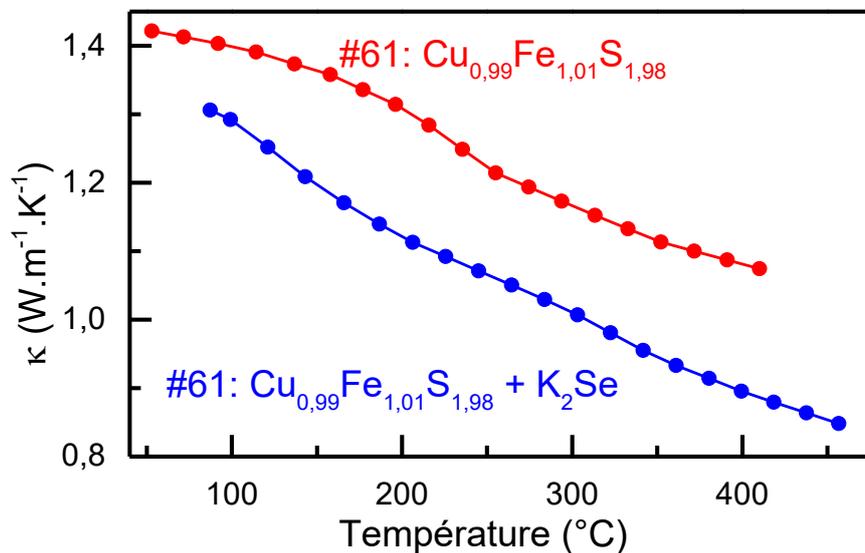


Figure 3.21 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98} + \text{K}_2\text{Se}$ (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

La raison de cette diminution de la conductivité thermique peut être trouvée dans le fait que des hétéroatomes, ici de sélénium, viennent occuper des sites à la surface ou proche de la

surface des nanocristaux, et sont à même de disperser efficacement les phonons à l'origine de la partie « réseau » de la conductivité thermique, prédominante pour les semi-conducteurs. On retrouve dans ce cas de figure un exemple de désordre introduit par la modification de la surface des nanocristaux. Ainsi, la conductivité thermique est réduite du fait de l'inclusion dans la structure d'éléments extérieurs aux nanocristaux purs.

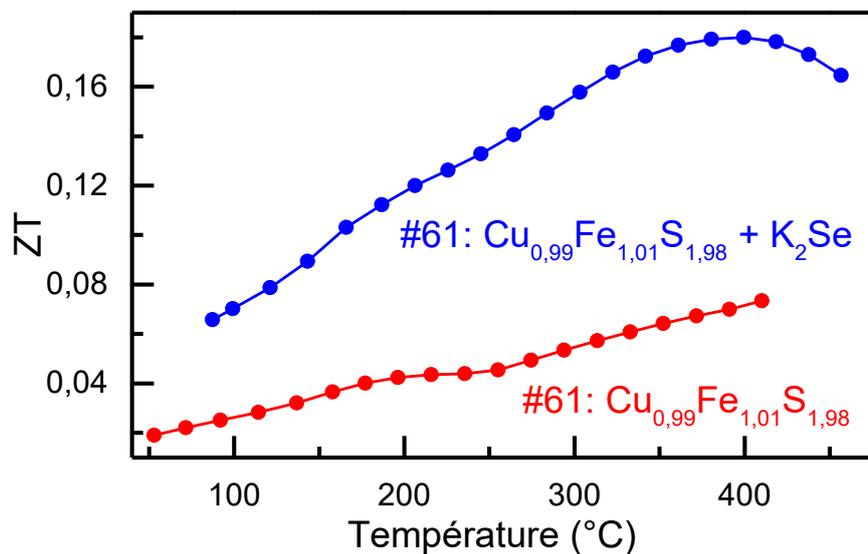


Figure 3.22 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98} + \text{K}_2\text{Se}$ (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

L'association du facteur de puissance, multiplié par deux par rapport aux nanocristaux purs grâce à la nette augmentation du coefficient Seebeck (qui surcompense la baisse de conductivité électrique) associée à la diminution de conductivité thermique résultant de la réaction du sel de sélénium sur la surface des nanocristaux aboutit à un facteur de mérite important, de 0,18 à 400°C. Ce facteur de mérite se place parmi les meilleurs observés dans la littérature pour ce type de matériaux, et est encore possiblement améliorable en modulant d'autres paramètres tels que la stœchiométrie des éléments constituant les nanocristaux, et l'inclusion possible de nanoparticules métalliques comme discuté dans la partie suivante du chapitre.

De plus, la courbe d'évolution de ZT avec la température montre un maximum, qui n'est pas atteint pour les autres échantillons. Cette indication permet de déterminer la zone possible d'utilisation de tels matériaux, qui est bien située dans une gamme de températures allant jusqu'à 400°C. Cette température, à laquelle on obtient la plus grande efficacité du matériau, est également une température limite déterminée par le matériau lui-même. A des températures plus hautes sa structure cristalline et sa stœchiométrie seront altérées, notamment par une perte importante de soufre par sublimation.

3.3.3 - Comparaison avec la chalcoppyrite mixte $\text{CuFe}(\text{S}, \text{Se})_2$

Le rôle de l'anion, et en particulier de sa stœchiométrie, sur la conductivité électrique et le coefficient Seebeck du matériau, a été démontré dans la partie précédente de l'étude. Ainsi, il semble intéressant d'étudier l'effet d'un remplacement d'une partie du soufre par le sélénium pendant la synthèse des nanocristaux sur les propriétés du matériau obtenu. En effet, si l'on se place dans des mêmes taux d'occupation des sites anioniques que les nanocristaux étudiés précédemment ($\text{CuFeS}_{1.8}$), et pour des nanocristaux de même taille et polydispersité, il sera possible de comparer les deux échantillons et déterminer l'influence du sélénium dans la structure cristalline sur les propriétés thermoélectriques.

L'inclusion de sélénium dans une maille de chalcoppyrite CuFeS_2 n'est possible qu'à de faibles taux, jusqu'à 0,5 sélénium pour 1,5 soufre comme l'a montré l'étude de Carr et Morelli en 2015 [75].

Dans notre cas, la proportion de sélénium introduite dans la structure de CuFeS_2 , par injection d'un excès de TOP-Se lors d'une synthèse 'heat-up' classique, est beaucoup plus importante, et on peut considérer que le soufre est en inclusion dans une maille de CuFeSe_2 , un minéral commun de paramètres différents de la chalcoppyrite, l'eskebornite. L'effet principal attendu d'un tel procédé d'inclusion de sélénium dans la structure de la chalcoppyrite est la diminution de la conductivité thermique du matériau résultant, par l'introduction de désordre dans la structure, ici matérialisé par des hétéroatomes, potentiellement répartis de manière aléatoire dans la structure régulière et l'enchaînement des motifs de chalcoppyrite, au sein du nanocristal. De tels résultats sont présentés par Carr et Morelli, sur les mêmes matériaux [75], cependant synthétisés par réactions des poudres de précurseurs dans des ampoules scellées à haute température (900°C). De cette manière, le trajet des phonons responsables de la partie « réseau » de la conductivité thermique est perturbé au sein du réseau cristallin dans le nanocristal, et également aux joints de grains entre les nanocristaux.

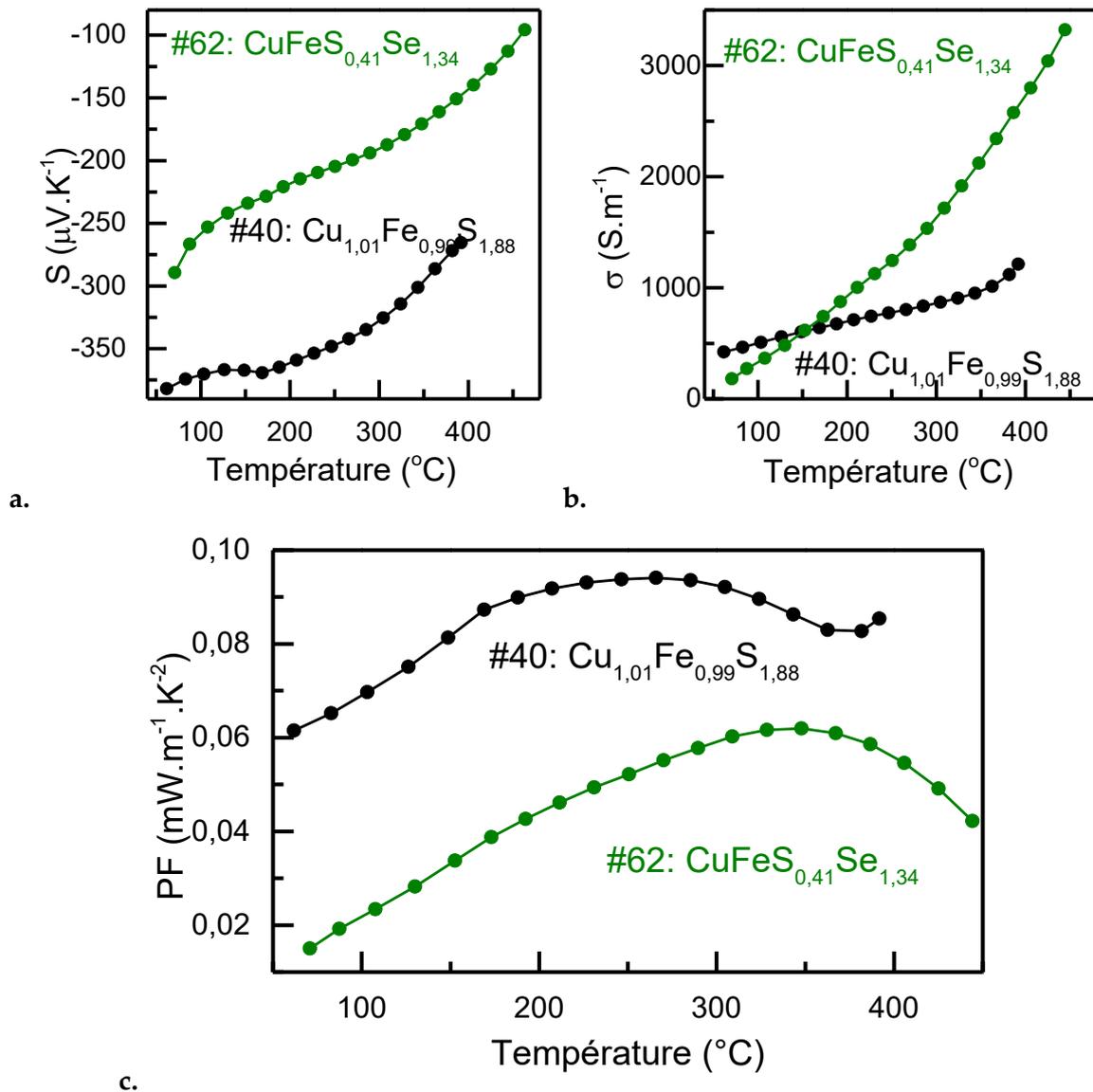


Figure 3.23 : Coefficient Seebeck (a.), conductivité électrique (b.) et facteur de puissance (c.) de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{CuFeS}_{0,41}\text{Se}_{1,34}$ (vert, échantillon #62) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C .

L'incorporation de sélénium dans la structure du matériau peut conduire à une réduction du gap, comme il l'a été observé dans plusieurs cas traitant un matériau de la même famille, le $\text{CuInS}_x\text{Se}_{1-x}$ [145]–[147]. Utilisé par exemple comme absorbeur dans des cellules solaire à nanocristaux, ce matériau présente une efficacité accrue quand son gap est réduit par l'introduction de sélénium lors de la synthèse [147].

Comme dans les travaux de Carr et Morelli [20], [75], on observe pour notre matériau $\text{CuFeS}_{0,41}\text{Se}_{1,34}$ une augmentation de la conductivité électrique, possiblement liée à une diminution du gap du matériau (Figure 3.23). Cette hausse de σ est importante, avec $3000 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 400°C , contre $1000 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ pour la chalcopyrite pure à la même température. En même temps le coefficient Seebeck du matériau diminue, confirmant une nouvelle fois

l'interdépendance de ces deux paramètres et leur évolution opposée. Cependant, cette diminution du coefficient Seebeck est dans le cas étudié importante, contrairement aux cas de solutions solides étudiées par Carr et Morelli [75] avec des taux de sélénium beaucoup plus faibles, et un maintien de la structure chalcopyrite originelle.

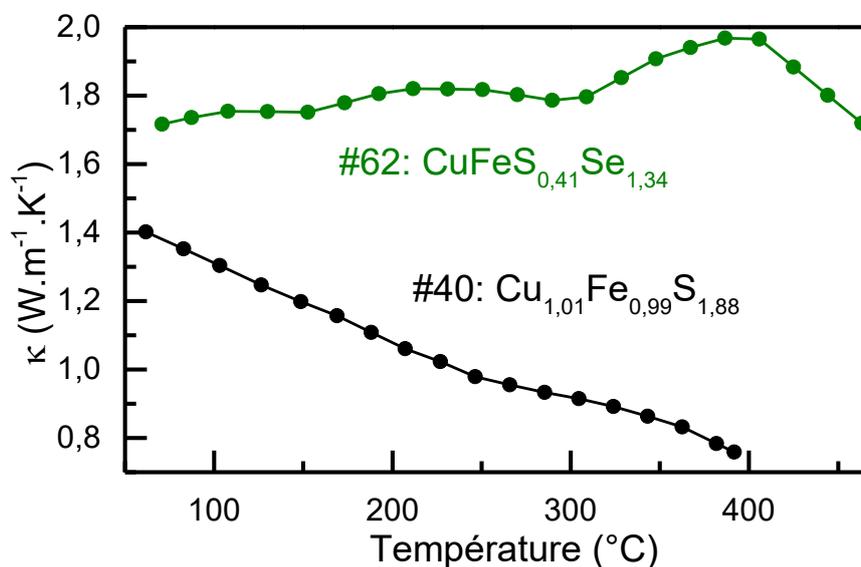


Figure 3.24 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{CuFeS}_{0,41}\text{Se}_{1,34}$ (vert, échantillon #62) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

La diffusivité thermique du matériau est également mesurée. Ne connaissant pas la valeur de C_p du matériau synthétisé, l'idéal est de la déterminer par DSC. La mesure n'ayant pas pu être réalisée pour des questions de disponibilité de l'équipement, et aucune valeur de C_p de la phase eskebornite n'étant disponible dans la littérature, il a été décidé d'utiliser, la valeur de C_p de la chalcopyrite issue de la littérature [139], [140]. Cette valeur permet d'établir une comparaison de l'ordre de grandeur par rapport aux valeurs de conductivité thermique de la chalcopyrite, même si les valeurs exactes de κ de l'échantillon $\text{CuFeS}_{0,41}\text{Se}_{1,34}$ seront différentes du fait de la différence de C_p .

La conductivité thermique du nouveau matériau est beaucoup plus importante que celle de la chalcopyrite déficiente en soufre, utilisée ici comme référence (Figure 3.24). De plus, sa valeur reste constante, autour de 1,7 W.m.K^{-1} sur toute la gamme de température étudiée, et augmente même après 300°C. Les valeurs pour la chalcopyrite vont de 1,4 W.m.K^{-1} à 50°C à moins de 0,8 W.m.K^{-1} à 400°C, en faisant un meilleur candidat comme matériau thermoélectrique. L'approximation présente sur la C_p de notre matériau n'est pas de nature à changer drastiquement les valeurs de conductivité thermique proposées dans notre étude (valeurs indicatives, dans un seul but de comparaison avec un matériau de référence). De plus, la plus grande densité du matériau contenant les deux anions en comparaison avec celle de la chalcopyrite (5,1 contre environ 3,4 pour les échantillons de CuFeS_2) rend défavorable $\text{CuFeS}_{0,41}\text{Se}_{1,34}$ pour une utilisation en thermoélectricité. L'évolution de la

conductivité thermique de notre matériau composite va à l'encontre de celle des matériaux étudiés par Carr et Morelli [75], cependant des explications peuvent être trouvées à cette constatation.

Une première raison est le fait que l'on ne soit plus dans la phase chalcopyrite mais eskebornite, ayant introduit une quantité de sélénium importante pendant la synthèse, le sélénium est devenu l'anion majoritaire du composé, et on peut considérer le soufre en solution solide dans la maille de CuFeSe_2 . Ainsi, les distances interatomiques et l'arrangement entre les atomes étant différents, il n'est pas possible de considérer les deux échantillons comme vraiment comparables. Les données de conductivité thermique de tels matériaux n'ayant jamais été publiées, il n'est pas possible de se comparer à la littérature. De plus, le caractère nanostructuré de notre matériau le rend inédit par rapport à une étude du matériau massif comme l'ont fait Carr et Morelli.

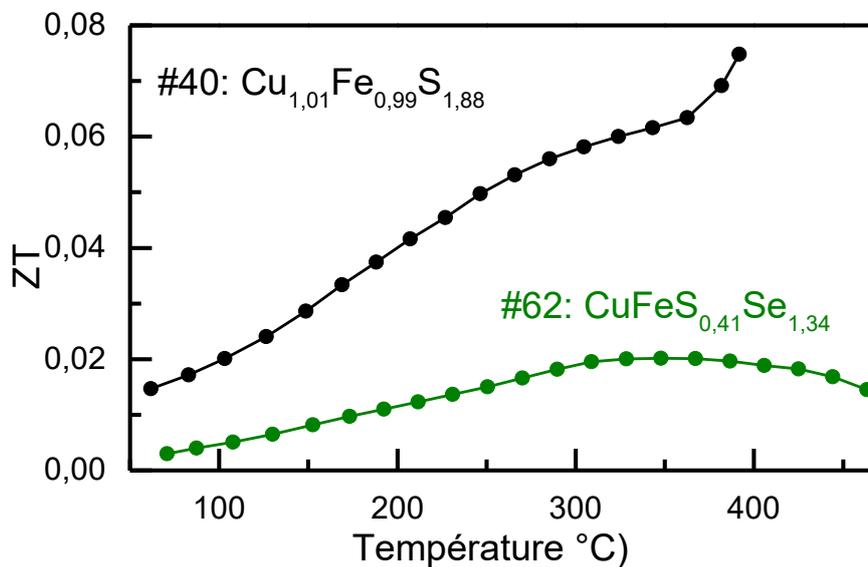


Figure 3.25 : Facteur de mérite (ZT) de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{CuFeS}_{0,41}\text{Se}_{1,34}$ (vert, échantillon #62) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.

Le facteur de mérite résultant de la combinaison des caractéristiques thermoélectriques du matériau étudié est extrêmement faible, et ne dépasse pas 0,02 à 350°C (Figure 3.25).

3.3.4 - Conclusion

La modification de la surface des nanocristaux, et l'application d'une technique d'échange de ligands par des ions chalcogénures (S^{2-} , Se^{2-}) est une méthode efficace pour augmenter les performances thermoélectriques du matériau CuFeS_2 . L'effet escompté est d'augmenter la conductivité électrique en améliorant le contact entre les nanocristaux.

Le traitement effectué à l'aide du sel de sélénium K_2Se augmente le coefficient Seebeck du matériau tout en diminuant légèrement sa conductivité électrique. Le sélénium s'inclut en surface des nanocristaux, et augmente le rapport de charges cationiques / anioniques, ce qui revient à diminuer le taux de dopage dans le matériau. La conductivité électrique subit deux effets contraires. Une diminution entraînée par une diminution du dopage que nous attribuons à une diminution de la mobilité électronique, qui est en partie compensée par le meilleur contact entre les nanocristaux, et la diminution du gap, évoquée pour plusieurs matériaux incluant du sélénium à la place du soufre [145]–[147]. La conductivité électrique résultante est ainsi plus faible que celle du matériau pur, mais cette légère diminution est compensée par l'augmentation significative du coefficient Seebeck (qui intervient au carré dans l'expression du facteur de mérite). Par ailleurs, la modification de surface des nanocristaux crée une modulation de composition dans le matériau, donc un ajout de désordre qui conduit à une diminution de la conductivité thermique, provoquée par le désordre dans la structure qui entraîne une meilleure dispersion des phonons dans le matériau. Le ZT obtenu à $400^\circ C$ est de 0,18, ce qui est une nette amélioration par rapport au matériau sans traitement de surface.

L'effet du sélénium est également évalué sur un matériau parent dans lequel il remplace une grande partie du soufre. Dans ce cas, le dopage est trop important, et si la conductivité électrique augmente à cause de l'augmentation du bandgap et de l'augmentation du rapport de charges cationiques / anioniques, la conductivité thermique augmente dans le même temps, et le coefficient Seebeck diminue fortement. Ici, le sélénium s'inclut très préférentiellement dans la structure $CuFeS_2$, probablement par échange avec le soufre. Par ailleurs, on voit qu'avec un dopage en masse au Se, on n'obtient pas de gain sur la conductivité thermique.

Ainsi, un optimum doit être trouvé pour l'utilisation du sélénium, qui a un effet très important sur les caractéristiques thermoélectriques du matériau.

3.4 - MATERIAUX NANOCOMPOSITES

Le facteur de mérite de la plupart des échantillons étudiés plus haut ne dépasse pas 0,1 principalement à cause du fait que la conductivité électrique est trop faible. Ainsi, il est important pour augmenter l'efficacité thermoélectrique du matériau d'augmenter sa conductivité électrique, en créant de nouveaux chemins de conduction dans le matériau, ou en augmentant le nombre de porteurs libres, sans pour autant diminuer leur mobilité. Une méthode proposée récemment [148]–[150] consiste à mélanger des nanoparticules métalliques (Ag, Cu, Sn.), avec les nanocristaux semi-conducteurs. Ainsi, et dans les conditions optimales de concentrations en nanoparticules métalliques (de l'ordre de 1 à 5% en concentration molaire), de nouveaux chemins de conduction sont créés au sein du matériau nanocomposite, qui permettent d'augmenter sa conductivité électrique.

Un autre effet peut être attendu sur la conductivité thermique du matériau résultant de ce mélange. L'introduction de nanoparticules métalliques est supposée faire augmenter la part de conductivité thermique due aux porteurs (λ_c), et on aura alors une augmentation de la conductivité thermique globale du matériau. Ce cas de figure est observé dans la littérature par Ibanez et Cabot, pour les nanocristaux semi-conducteurs de PbS de 11 nm de diamètre, mélangés avec des nanoparticules métalliques d'argent de 3 nm de diamètre [150]. Dans cette étude, une augmentation de la conductivité électrique de 5 ordres de grandeur à température ambiante, passant de 0,07 S.cm⁻¹ à 660 S.cm⁻¹ pour les meilleurs échantillons, est observée. Les auteurs observent en même temps une augmentation de la conductivité thermique de leurs nanocomposites à température ambiante, allant jusqu'à un doublement pour les concentrations de nanoparticules métalliques les plus hautes (0,8 W.m⁻¹.K⁻¹ pour un matériau à base de nanocristaux de PbS, 1,7 W.m⁻¹.K⁻¹ pour des nanocomposites contenant 4.7% molaires de nanoparticules d'argent). Cet effet est dû au caractère métallique des nanoparticules ajoutées, et traduit la contribution des porteurs à la conductivité thermique, contrairement au cas d'un semi-conducteur pur, où la contribution du réseau est prédominante.

Cependant, dans le cas de notre étude, il faut considérer que les nanocristaux étudiés sont plus gros (taille moyenne 40 nm) et plus polydisperses. Dans cette configuration, l'introduction de nanoparticules plus petites pourrait apporter une contribution à la nanostructuration ce qui tendrait à diminuer la conductivité thermique. Il n'est donc pas possible de prédire quel sera l'effet global de l'introduction des nanoparticules métalliques dans notre matériau sur la conductivité thermique.

3.4.1 - Nanoparticules de Cuivre

Les nanoparticules de cuivre sont synthétisées par des collaborateurs de l'IREC Barcelone. Leur synthèse est effectuée en suivant le protocole établi par Yang en 2010 [151]. La taille des particules utilisées est de 10 ± 3 nm.

L'échantillon utilisé en mélange avec les nanoparticules de cuivre est le #41. Sa stœchiométrie avant pressage est $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.89}$, et après pressage $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{0.96}\text{S}_{1.78}$. L'excès en cuivre observé après pressage est une conséquence directe de l'inclusion des nanoparticules de cuivre. Le taux de soufre diminue également de manière importante après pressage. Cette stœchiométrie est tout à fait comparable avec l'échantillon #40 utilisé comme référence de chalcopirite sans dopants, dans la mesure où comme on l'a démontré précédemment, les écarts faibles à la stœchiométrie en métaux ne sont pas de nature à influencer les propriétés thermoélectrique du matériau. Les deux pastilles ont subi les mêmes étapes de recuit et de pressage et sont de densité comparable. Ainsi, on considère durant la suite de l'étude que la seule différence fondamentale entre les deux pastilles faites à partir des échantillons #40 et #41 est l'inclusion de nanoparticules métalliques, qui sera de nature à modifier drastiquement le comportement du matériau composite obtenu.

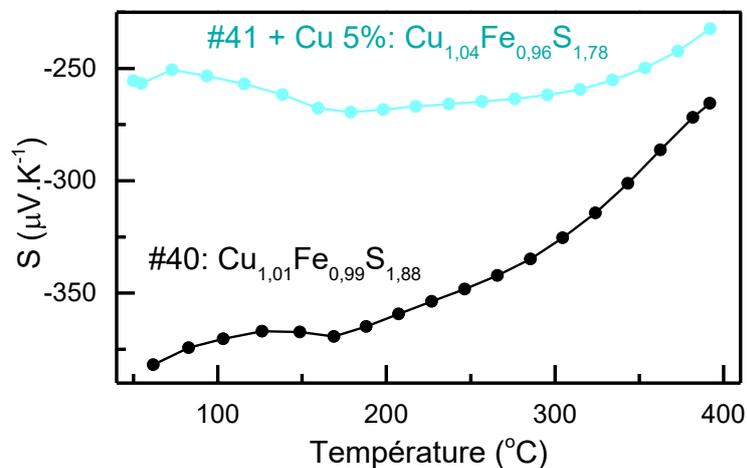


Figure 3.26 : Coefficient de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{0.96}\text{S}_{1.78} + \text{Cu } 5\%$ molaire (bleu, échantillon #41) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

Le coefficient Seebeck diminue de manière importante par rapport à des nanocristaux de chalcopirite pure (Figure 3.26). Sa valeur varie très peu entre 50°C et 400°C, et se situe entre -250 et -220 $\mu\text{V.K}^{-1}$. L'évolution de la courbe est similaire à celle de la chalcopirite pure (#40), et à celle des autres composites (voir plus bas). Une cassure de la pente intervient dans le même domaine de température, à environ 160°C, pour les quatre échantillons observés. Ce phénomène, observé à relativement faible température, peut être attribué à un phénomène électrique ou électrochimique ayant pour origine la présence de courant circulant entre les deux extrémités de la pastille lors de la mesure. Contrairement aux premières mesures effectuées sur les échantillons, ce phénomène ne modifie pas de manière importante l'allure générale de la courbe de S.

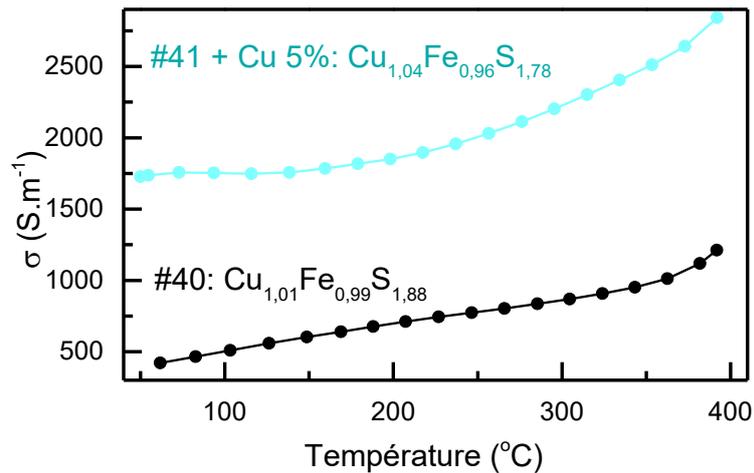


Figure 3.27 : Conductivité électrique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1,04}\text{Fe}_{0,96}\text{S}_{1,78}$ + Cu 5 % molaire (bleu, échantillon #41) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

Corrélée à cette diminution de S , la conductivité électrique du composite augmente de manière très importante par rapport aux nanocristaux semi-conducteurs seuls (Figure 3.28). En effet, à température ambiante, la valeur de σ pour le nanocomposite est de 1700 S.m^{-1} contre 400 S.m^{-1} pour la chalcopirite non dopée et à 400°C les valeurs sont de 2800 S.m^{-1} contre 1200 S.m^{-1} .

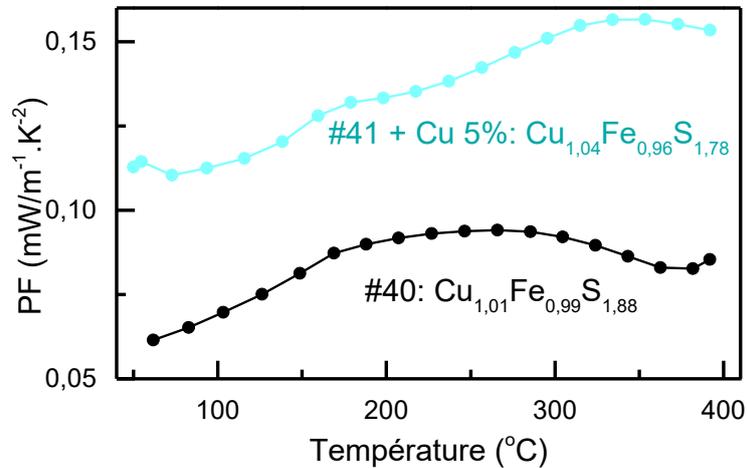


Figure 3.28 : Facteur de puissance de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1,04}\text{Fe}_{0,96}\text{S}_{1,78}$ + Cu 5 % molaire (bleu, échantillon #41) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

La diminution de S couplée à la nette augmentation de σ indique une augmentation du nombre global de porteurs de charges dans le matériau composite. Les charges sont injectées depuis les nanoparticules métalliques vers le semi-conducteur, permettant l'augmentation de la conductivité électrique. Cet effet est illustré par le facteur de puissance du matériau composite, qui voit sa valeur doublée sur toute la gamme de température par rapport à la chalcopirite pure (Figure 3.28). Sa valeur maximum est de 0,15 $\text{mW.m}^{-2}\text{K}^{-2}$, et elle est atteinte

à 350°C. Cette évolution est la preuve de l'efficacité de la méthode d'inclusion de nanoparticules métalliques dans un semi-conducteur nanostructuré pour améliorer les propriétés thermoélectriques du composite obtenu.

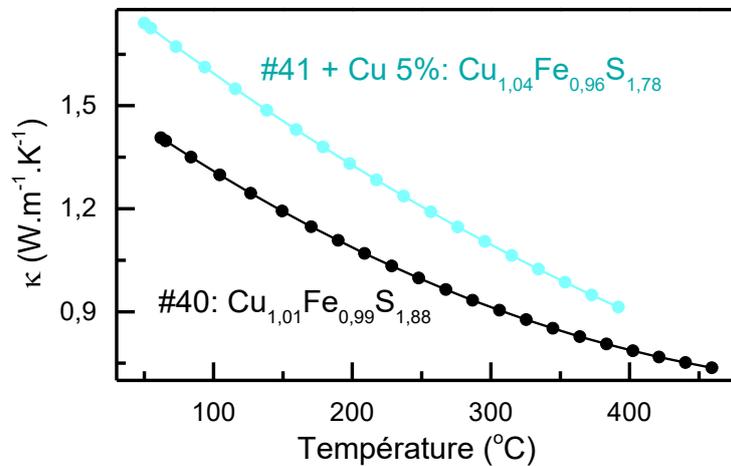


Figure 3.29 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1,04}\text{Fe}_{0,96}\text{S}_{1,78}$ + Cu 5 % molaire (bleu, échantillon #41) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

En revanche, l'effet des inclusions sur la conductivité thermique est comme attendu négatif. En effet, sa valeur est augmentée sur toute la gamme de température (Figure 3.30), du fait de la contribution accrue de la conductivité thermique de réseau λ_c , qui prend ici le pas sur une diminution de κ , qui aurait pu être induite par la diminution de λ_l par diffusion des phonons aux joints de grains, plus nombreux, du composite.

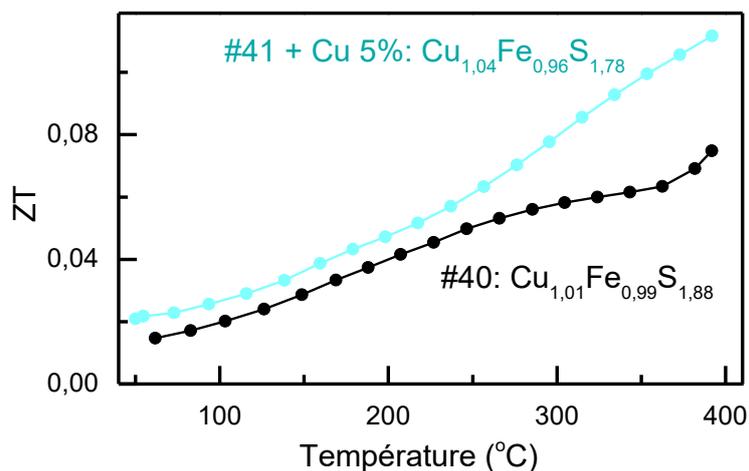


Figure 3.30 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1,04}\text{Fe}_{0,96}\text{S}_{1,78}$ + Cu 5 % molaire (bleu, échantillon #41) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

Le facteur de mérite résultant pour l'échantillon #41 est de 0,11 à 400°C, et donc amélioré par rapport à celui de la chalcopyrite pure (échantillon #40, 0,07 à 400°C) (Figure 3.30). Afin d'optimiser les caractéristiques de ce composite, il serait intéressant de faire varier la

concentration en nanoparticules de cuivre afin de constater leur influence sur les différentes composantes de ZT.

3.4.2 - Nanoparticules d'Argent

Les nanoparticules d'argent sont synthétisées par des collaborateurs de l'IREC Barcelone. Leur synthèse est effectuée en suivant le protocole établi par Wang en 2012 [152]. La taille des particules utilisées est de 9 ± 4 nm.

Deux échantillons sont utilisés afin de réaliser des nanocomposites chalcopyrite – nanoparticules d'argent. Le premier échantillon est le #38, de stœchiométrie avant pressage $\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{1.03}\text{S}_{1.88}$, très proche de la stœchiométrie de la référence utilisée pour comparaison : l'échantillon #40, présenté précédemment, de stœchiométrie $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.86}$. La stœchiométrie de l'échantillon #38 évolue de manière importante après pressage, avec une augmentation du taux de fer dans le matériau, et une perte de soufre non négligeable, pour arriver à une stœchiométrie mesurée sur la pastille après pressage de $\text{Cu}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{S}_{1.72}$.

Le second échantillon est le #44, de stœchiométrie également très proche de la référence #40. Avant pressage, les nanocristaux sont de formule $\text{Cu}_{1.02}\text{Fe}_{0.98}\text{S}_{1.83}$. En revanche, il n'a pas été réalisé sur cet échantillon de mesure EDX après pressage de la pastille. Comme dans le cas de l'étude du nanocomposite contenant des nanoparticules de cuivre, on peut considérer que la seule différence fondamentale entre les trois pastilles à base de nanocristaux comparées dans cette partie est le taux de nanoparticules d'argent inclus lors du pressage du matériau composite. Les stœchiométries de base de ces trois échantillons sont assez proches pour être considérées comme non influentes sur le comportement des matériaux en thermoélectricité.

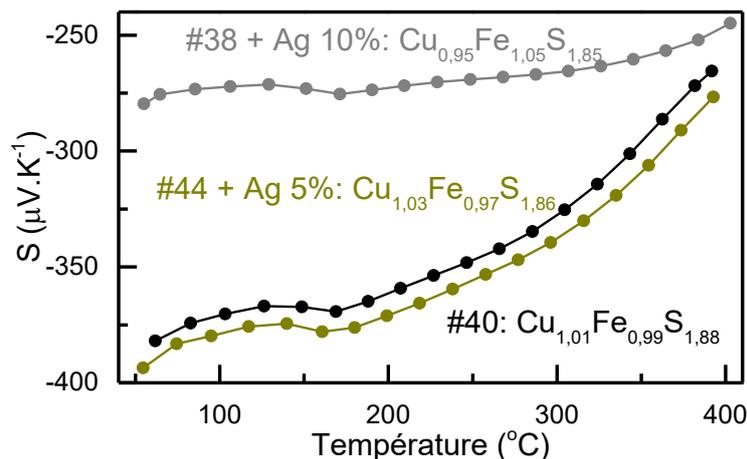


Figure 3.31 : Coefficient Seebeck de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,86}$ + Ag 5 % molaire (vert, échantillon #44) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{1,85}$ + Ag 10 % molaire (gris, échantillon #38) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

Deux cas distincts doivent être discutés concernant l'évolution du coefficient Seebeck (Figure 3.31). Dans le cas d'inclusion d'argent à 5% molaire, on peut superposer exactement

les évolutions des coefficients Seebeck du composite et des nanocristaux seuls, ce qui signifie que les nanoparticules d'argent, dans cette proportion, ne perturbent pas le parcours des charges dans le matériau, et le pouvoir thermoélectrique du nanocomposite est aussi bon que celui du matériau pur.

Dans le cas du nanocomposite avec une plus grande proportion de nanoparticules d'argent (10% molaire), on observe en revanche une influence notable des inclusions sur le coefficient Seebeck du matériau. S évolue de manière similaire sur toute la gamme de température étudiée : Diminution faible jusqu'à 170°C, puis rupture de pente comme observée sur les échantillons précédemment commentés, et diminution progressive de S jusqu'à sa valeur minimale à 400°C. Cependant, les valeurs de S pour le composite sont nettement plus faibles que pour le matériau pur. A 50°C (premier point de mesure), la chalcopyrite pure présente un coefficient Seebeck de $-380 \mu\text{V.K}^{-1}$, tandis que S pour le composite contenant 10% d'argent est de $-280 \mu\text{V.K}^{-1}$ à la même température. Les variations de S sont moins importantes pour le composite que pour le matériau pur, et les valeurs à 400°C sont proches pour les deux matériaux, entre $-260 \mu\text{V.K}^{-1}$ et $-250 \mu\text{V.K}^{-1}$. Ainsi, et contrairement au cas précédemment décrit de nanocristaux mélangés avec seulement 5% d'argent, l'inclusion de nanoparticules d'argent à un plus fort taux (10% molaire) impacte directement le coefficient Seebeck du composite. La plus forte proportion de métal dans le composite peut expliquer la diminution de S. Les nanoparticules, dont le point de fusion est très nettement diminué par rapport au matériau massif, peuvent créer des chemins de percolation entre les cristaux semi-conducteurs, percolation qui n'aurait pas pu être atteinte à plus faible taux de nanoparticules.

De manière liée à l'évolution de S, il est intéressant de comparer l'influence des différents taux de nanoparticules sur la conductivité électrique des matériaux composites issus du mélange.

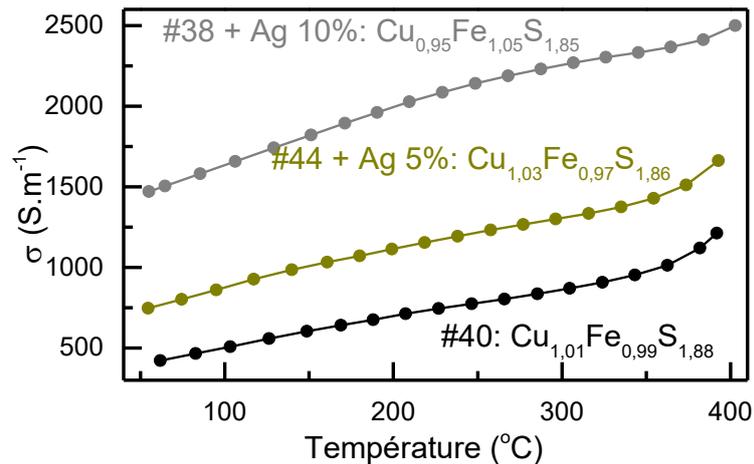


Figure 3.32 : Conductivité électrique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,86}$ + Ag 5 % molaire (vert, échantillon #44) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{1,85}$ + Ag 10 % molaire (gris, échantillon #38) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

L'effet des nanoparticules métalliques sur la conductivité électrique correspond aux attentes liées à cette stratégie d'inclusion. On observe une augmentation de σ , sur toute la gamme de température, directement liée au taux de nanoparticules introduites en mélange dans le composite (Figure 3.32). L'allure de la courbe est strictement similaire à l'évolution de la conductivité électrique pour les nanocristaux seuls, et les valeurs de σ sont multipliées par 1.5 (5% de nanoparticules d'argent) et par 3 (10% de nanoparticules d'argent). Ainsi, pour le composite contenant 10% molaires d'argent, la conductivité électrique atteint 2500 S.m^{-1} à 400°C, contre 1000 S.m^{-1} pour le matériau pur à la même température. Le facteur de puissance des deux composites étudiés est intéressant à comparer, dans la mesure où les effets des taux d'inclusion d'argent sont différents sur les propriétés des deux matériaux (Figure 3.33).

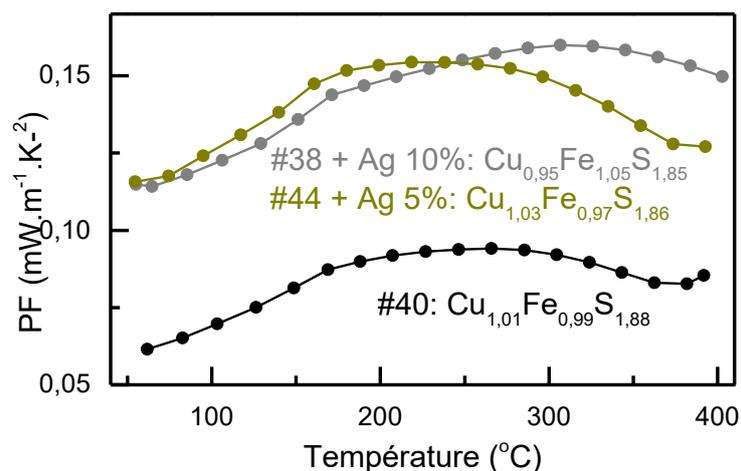


Figure 3.33 : Facteur de puissance de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,86}$ + Ag 5 % molaire (vert, échantillon #44) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{1,85}$ + Ag 10 % molaire (gris, échantillon #38) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

La stratégie d'inclusion de nanoparticules métalliques, comme dans le cas du cuivre, est efficace si l'on se réfère à l'augmentation du facteur de puissance pour les deux proportions de particules d'argent introduites. Cependant, il est intéressant de remarquer que cette augmentation de PF trouve son origine dans deux phénomènes différents pour les deux matériaux étudiés, et pourtant les deux PF résultants sont non seulement améliorés par rapport au matériau pur, mais également très proches l'un de l'autre, au moins jusqu'à haute température.

Pour le premier échantillon, #38, auquel ont été ajoutés 5% molaires de nanoparticules d'argent, l'absence de diminution du coefficient Seebeck, associée à l'augmentation de conductivité électrique, permet d'atteindre une valeur de PF de $0,15 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ entre 200 et 300°C . Après ce plateau où les valeurs de PF sont les plus élevées pour ce matériau, on observe, de manière similaire au matériau pur, une diminution nette du PF, due notamment à la diminution du coefficient Seebeck.

Pour le second échantillon, #44, contenant 10% molaires de particules d'argent, l'augmentation de PF est dû à la nette augmentation de conductivité électrique, qui parvient à surcompenser la diminution du coefficient Seebeck. Ainsi, on peut observer une performance similaire au nanocomposite issu de l'échantillon #38, grâce à une conductivité électrique plus importante de l'échantillon #44. Au-delà de 300°C , l'échantillon plus riche en nanoparticules d'argent est même plus efficace que le précédent, car leurs valeurs de S sont similaires, contrairement à leurs valeurs de σ . Le composite contenant 10% de nanoparticules d'argent présente ainsi un PF autour de $0,15 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ sur une gamme de température allant de 200°C à 400°C , quand l'échantillon contenant seulement 5% de particules d'argent voit lui son PF diminuer à $0,12 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 400°C .

L'effet de l'inclusion des nanoparticules d'argent en différentes proportions sur la conductivité thermique du matériau est ensuite caractérisé (Figure 3.34).

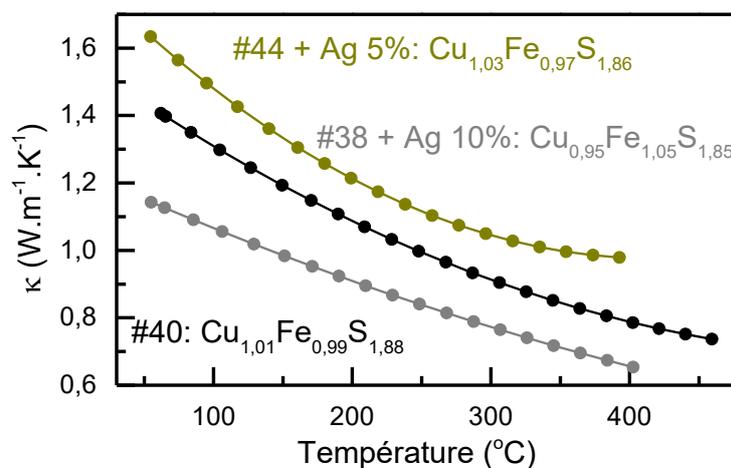


Figure 3.34 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,86}$ + Ag 5 % molaire (vert, échantillon #44) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{1,85}$ + Ag 10 % molaire (gris, échantillon #38) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C .

Le résultat concernant la conductivité thermique du matériau est radicalement différent selon le taux de nanoparticules introduites. En effet, l'inclusion d'une faible quantité de nanoparticules semble augmenter κ , de part une augmentation de la partie de la conductivité thermique liée aux porteurs (λ_c), partie prédominante dans les métaux. En revanche, si l'on inclut plus de nanoparticules, cette augmentation est compensée par un apport des nanoparticules métalliques à la nanostructuration, qui permet de diffuser efficacement les phonons à travers le matériau, et ainsi diminuer partie réseau (λ_i) de la conductivité thermique.

Les deux cas de figure sont intéressants car ils permettent de démontrer l'efficacité de la technique d'inclusion de nanoparticules métalliques, et sa versatilité. Jusqu'à un certain taux d'inclusion, visible ici pour l'échantillon à 5% molaires, les nanoparticules d'argent ont un effet négatif sur la conductivité thermique, car elles apportent une contribution métallique à κ . Quand on augmente le taux d'inclusion, visible ici pour l'échantillon à 10% molaires, la diminution de la conductivité thermique de réseau, conséquence de la nanostructuration et du désordre plus important de la structure, prend le pas sur l'augmentation de la partie de conductivité thermique des porteurs.

Une telle influence des charges sur les propriétés thermoélectriques du matériau composite demanderait ainsi une optimisation du taux d'inclusion, ainsi que de la taille, afin de maximiser l'efficacité globale du matériau, caractérisée par son facteur de mérite ZT.

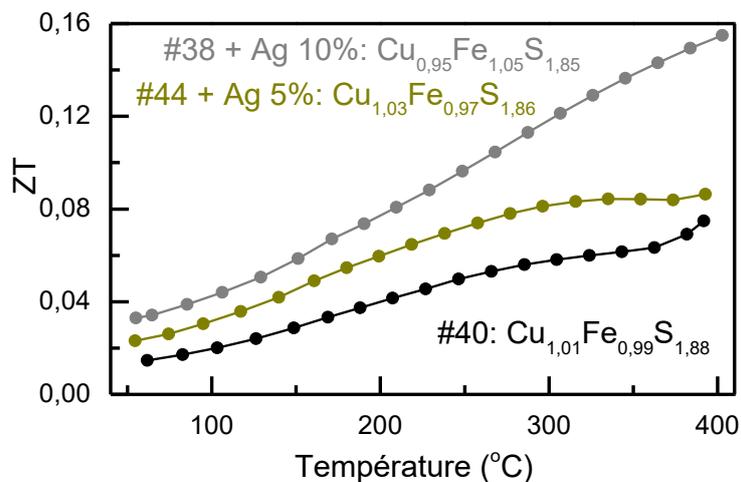


Figure 3.35 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,86}$ + Ag 5 % molaire (vert, échantillon #44) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{1,85}$ + Ag 10 % molaire (gris, échantillon #38) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

Dans les deux cas présentés, l'incorporation de nanoparticules d'argent dans le matériau avant pressage se révèle utile pour maximiser le facteur de mérite du composite. Si l'on se réfère au facteur de puissance des deux composites, commenté plus haut, on constate que les performances sont similaires pour les deux matériaux jusqu'à 300°C, et qu'au-dessus de cette température, le composite le plus fortement chargé semble être un meilleur candidat.

Cette constatation est renforcée par l'étude de la conductivité thermique des deux matériaux, qui dans un cas augmente (5% nanoparticules d'argent) et diminue dans l'autre

(10% nanoparticules d'argent). Ainsi, et plus particulièrement au-dessus de 200°C, on obtient une efficacité plus importante pour le matériau fortement chargé de nanoparticules d'argent, avec un ZT maximal proche de 0,16 à 400°C (Figure 3.35).

Une optimisation, notamment au niveau du taux d'inclusion de nanoparticules, pourrait permettre d'atteindre d'encore meilleurs facteurs de mérite, en gardant un coefficient Seebeck maximum et en diminuant de manière efficace la conductivité thermique par nanostructuration.

3.4.3 - Nanoparticules d'Étain

Les nanoparticules d'étain sont synthétisées par des collaborateurs de l'IREC Barcelone. Leur synthèse est effectuée en suivant le protocole établi par Kovalenko en 2013 [153]. La taille des particules utilisées est de 12 ± 2 nm.

L'échantillon utilisé en mélange avec les nanoparticules métalliques est le #37. Sa stœchiométrie après pressage est de $\text{Cu}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{S}_{1.84}$. Dans ce cas particulier, les nanocristaux mélangés avec les nanoparticules d'étain sont riches en fer tandis que les nanocristaux mesurés sans autres dopants (échantillon #40) sont légèrement riches en cuivre et déficitaires en soufre. Après pressage, la stœchiométrie en soufre des deux échantillons est similaire, ce qui est un point important pour établir des comparaisons, après avoir montré plus haut l'influence de la stœchiométrie en soufre sur les propriétés thermoélectriques de la chalcopyrite. Il est également important de rappeler que les stœchiométries en métaux mesurées après pressage ne rendent compte que de la surface des pastilles, et que des gradients de compositions sont potentiellement présents, du fait d'une possible migration ionique à la surface des pastilles sous l'effet combiné de la pression et de la température. Cependant, il n'a pas été possible avec les données et techniques de caractérisation disponibles d'établir un modèle clair rendant compte de l'évolution de la composition des nanocristaux à la suite de l'étape de pressage.

Comme nous n'avons pas pu étudier deux échantillons issus d'une même synthèse avec et sans inclusions de nanoparticules, il sera difficile de décorrélérer les effets des différents facteurs sur les caractéristiques thermoélectriques du composite. Ainsi, il faudra tenir compte lors de l'analyse des résultats présentés d'une contribution combinée de la stœchiométrie, légèrement différente de celle de la référence, et de l'inclusion de nanoparticules d'étain, dont l'étude de l'influence est le but premier de cette sous-partie.

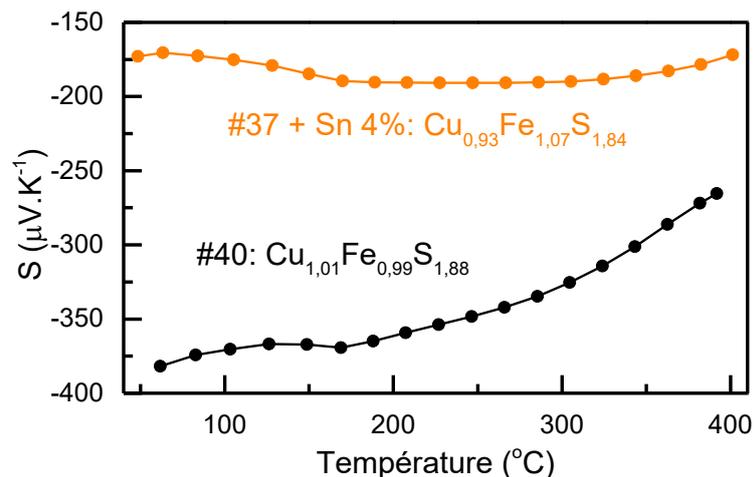


Figure 3.36 : Coefficient Seebeck de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) compactés. Mesures réalisées entre 50 $^{\circ}\text{C}$ et 400 $^{\circ}\text{C}$.

La chute du coefficient Seebeck en ajoutant 4% molaire de nanoparticules d'étain est très importante par rapport à l'échantillon sans ajout (Figure 3.36). On passe à température ambiante de $-400 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à $-170 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, et à 400 $^{\circ}\text{C}$ de $-280 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à $-170 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. S est ainsi quasiment indépendant de la température sur toute la gamme étudiée, contrairement à l'échantillon #40. On observe comme sur les autres courbes une rupture de pente autour de 170 $^{\circ}\text{C}$. Une telle diminution de S par rapport à l'échantillon de référence pourrait s'expliquer par l'augmentation du nombre de porteurs de charges dans le matériau, du fait de l'apport des nanoparticules d'étain, qui injectent leurs porteurs dans le matériau semi-conducteur.

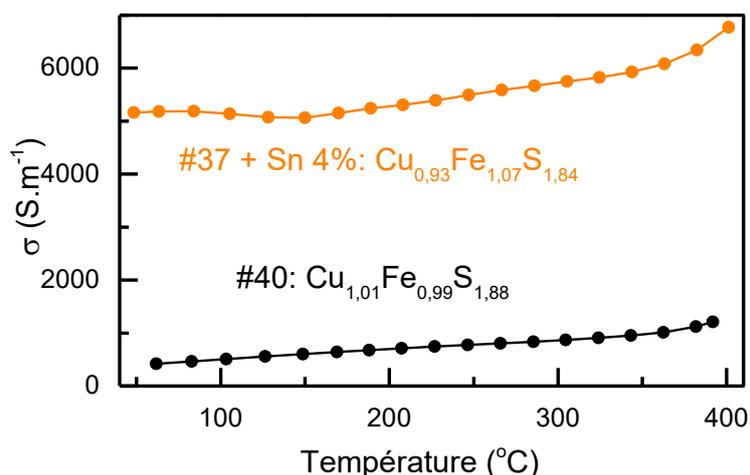


Figure 3.37 : Conductivité électrique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) compactés. Mesures réalisées entre 50 $^{\circ}\text{C}$ et 400 $^{\circ}\text{C}$.

Cette théorie est renforcée par la mesure de la conductivité électrique, qui augmente de manière spectaculaire dans le cas du composite chalcopyrrite / nanoparticules d'étain (Figure 3.37). En effet, σ passe de 400 à 5000 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 50 $^{\circ}\text{C}$, et de 1200 à 7000 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 400 $^{\circ}\text{C}$. La conductivité

électrique du nanocomposite présente la même évolution que le coefficient Seebeck sur la gamme de température étudiée, avec une rupture de pente à environ 160°C.

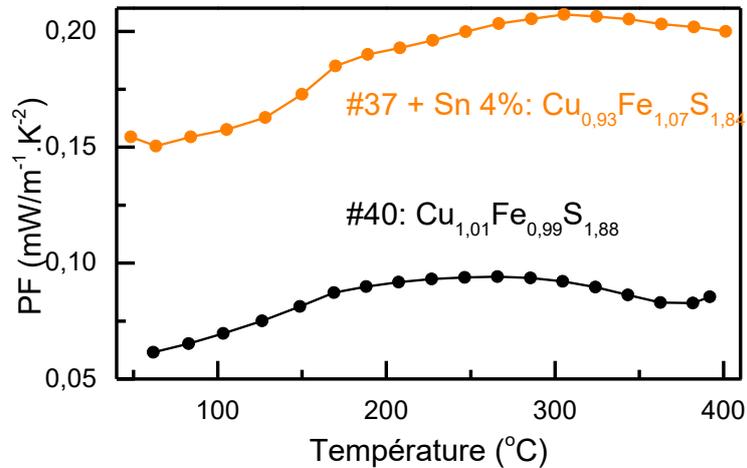


Figure 3.38 : Facteur de puissance de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

Cette évolution de σ , même combinée à une baisse significative du coefficient Seebeck, se traduit par une augmentation du facteur de puissance, qui triple par rapport à sa valeur pour la chalcopirite pure (échantillon #40). Sa valeur est de 0,21 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 300°C, ce qui est une nette amélioration par rapport au matériau pur (Figure 3.38).

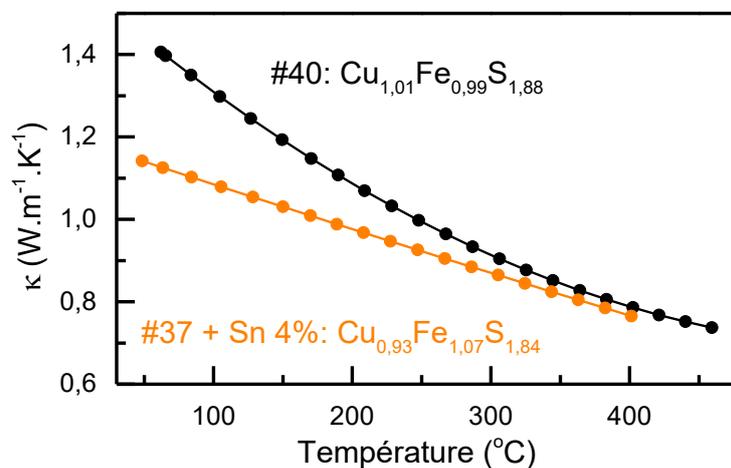


Figure 3.39 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

De plus, la conductivité thermique, qui dans le cas de l'inclusion de nanoparticules de cuivre avait augmenté par rapport au matériau de base, est ici réduite (Figure 3.39). La raison de cette différence de comportement par rapport aux inclusions de cuivre peut se situer dans la différence de conductivité thermique intrinsèque du cuivre et de l'étain mais également

dans la différence de taille entre les particules de cuivre et d'étain utilisées, qui induiront une différence dans la nanostructuration atteinte au sein du composite.

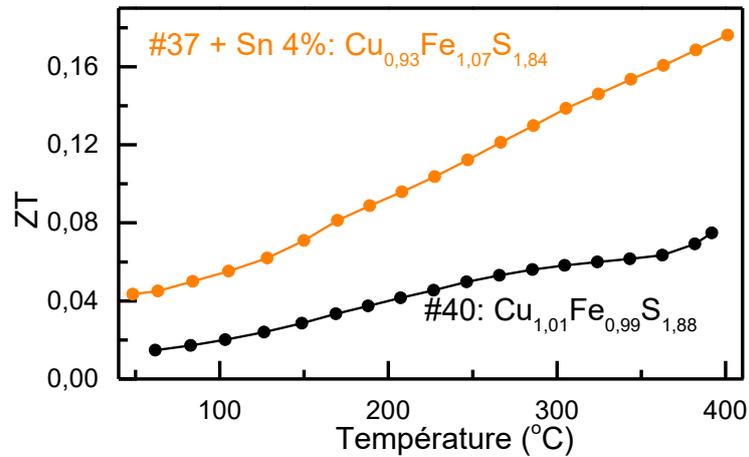


Figure 3.40 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

Pour l'échantillon contenant 4% molaires de nanoparticules d'étain, on obtient à 400°C un ZT de 0,18, ce qui est une valeur doublée par rapport au matériau sans inclusions (Figure 3.40). Cette augmentation est plus prononcée que pour les autres inclusions de nanoparticules métalliques (cuivre ou argent), du fait de la plus grande augmentation du facteur de puissance (malgré une diminution plus nette de S) et de la diminution notable de la conductivité thermique, qui permettent ainsi d'obtenir des valeurs comparables aux meilleures valeurs dans la littérature pour ce type de matériau n.

Afin d'améliorer encore le facteur de mérite, en optimisant les différentes grandeurs, il convient dans un premier temps de décorrélérer l'influence de la stœchiométrie des nanocristaux de CuFeS_2 de l'effet uniquement due aux inclusions de particules d'étain. Pour cela, une étude complémentaire a été menée sur les nanocristaux plus riches en soufre étudiés et décrits plus haut. Ces nanocristaux ont été mélangés avec des nanoparticules d'étain en différentes proportions, afin d'établir l'influence sur les caractéristiques thermoélectriques du composite. Les particules d'étain ont été introduites à hauteur de 1% et 3% molaires, afin d'avoir une gamme de concentrations plus étoffée.

Concernant le matériau pur (#61), ses caractéristiques sont extrêmement différentes du matériau de référence utilisé dans l'étude précédente (#40), du fait de son rapport de charges cationiques / anioniques différent (1,01 pour #61 et 1,10 pour #40). En effet, il a été établi que la déficience en soufre dans ce type de matériau pouvait conduire à des coefficients Seebeck plus élevés mais des conductivités électriques plus faibles. Les deux exemples présentés dans l'étude illustrent ce phénomène, et les facteurs de mérite obtenus pour les deux matériaux sont similaires. Cependant, et même si l'on change de référence pour cette partie de l'étude

concernant l'introduction de particules d'étain, les conclusions mises en évidence dans le paragraphe précédent sont confirmées.

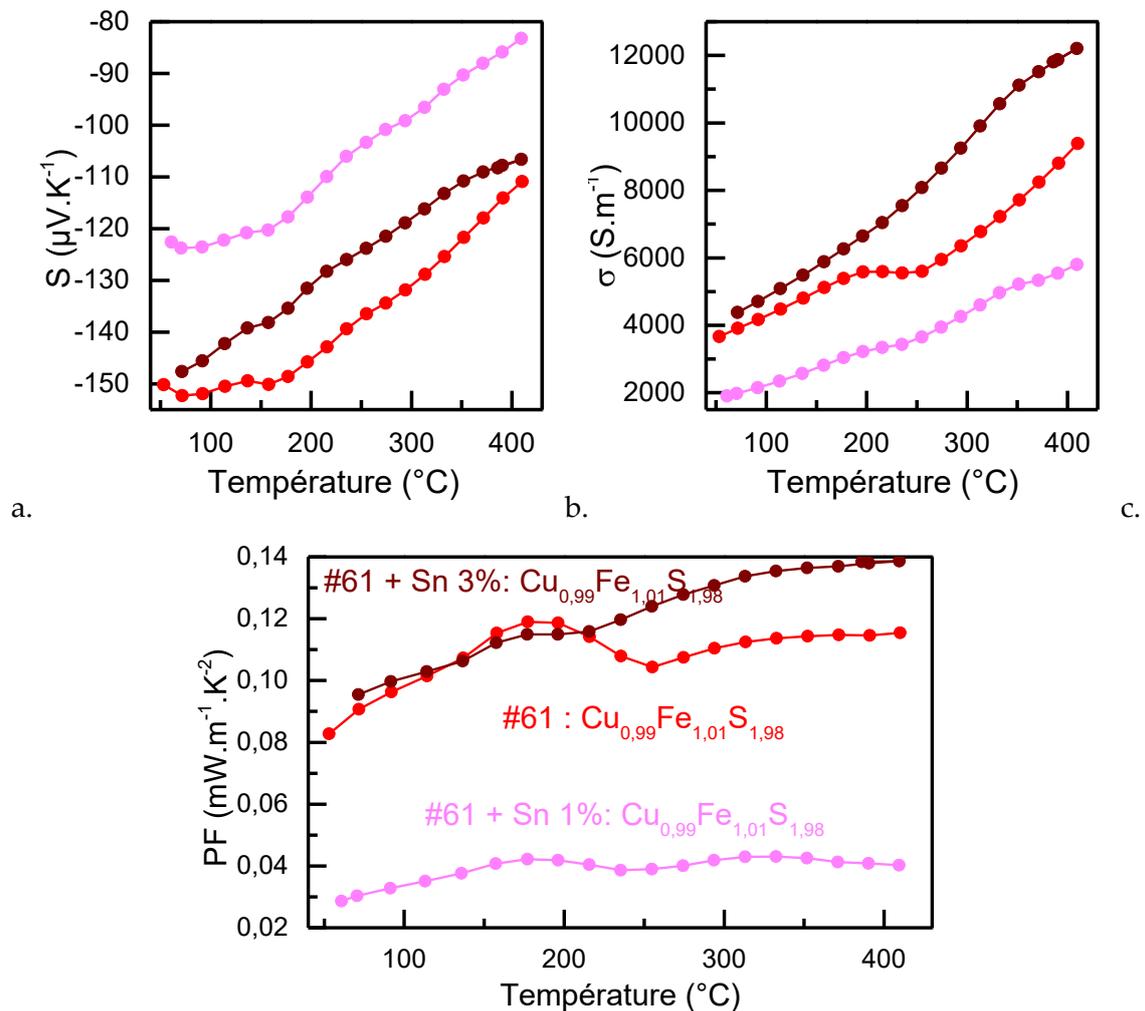


Figure 3.41: Coefficient Seebeck (a.), conductivité électrique (b.) et facteur de puissance (c.) de nanocristaux de $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61), $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ + Sn 1 % molaire (rose, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ + Sn 3 % molaire (marron, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50 $^{\circ}\text{C}$ et 400 $^{\circ}\text{C}$.

Le matériau composite contenant 1% d'étain offre un résultat surprenant, dans la mesure où le coefficient Seebeck est augmenté tandis que sa conductivité électrique est fortement diminuée (Figure 3.41). Il semble que cette faible incorporation d'étain perturbe la structure et la conduction des charges à travers le matériau composite, pour un résultat non concluant si l'on se fie au facteur de puissance, trois fois plus faible que celui de la chalcopyrite pure prise comme référence, sur toute la gamme de température étudiée. En revanche, le nanocomposite formé avec une inclusion de 3% molaire de nanoparticules d'étain présente exactement le même comportement que le composite contenant 5% d'étain étudié dans la partie précédente. En effet, le coefficient Seebeck de ce matériau baisse par rapport à celui de la chalcopyrite pure,

et la conductivité électrique augmente, pour donner un facteur de puissance plus élevé que celui du matériau pur, à partir de 200°C.

Il est important de noter cependant que l'augmentation du facteur de puissance durant cette inclusion de 3% de particules d'étain se fait dans une moindre proportion que durant l'étude précédente. Cette constatation confirme donc l'hypothèse avancée précédemment, que la très forte augmentation de conductivité électrique observée Figure 3.37 est due en partie à la stœchiométrie particulière (riche en fer et en soufre, riche en fer) de l'échantillon de chalcopyrite utilisé pour créer la pastille de composite avec inclusion de 5% de nanoparticules d'étain.

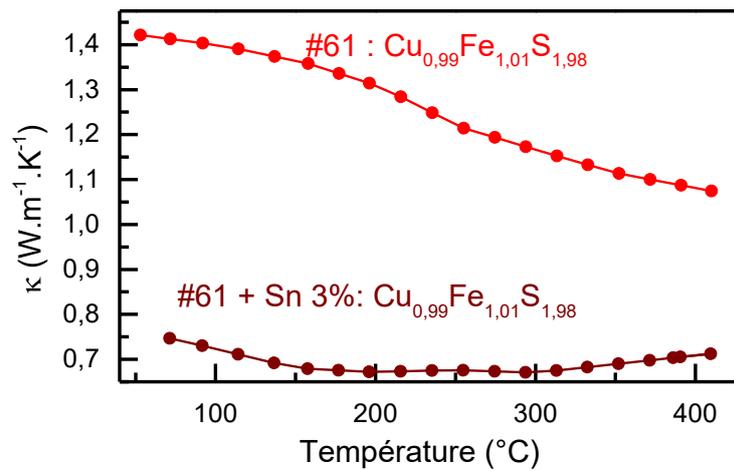


Figure 3.42 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61), $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ + Sn 1 % molaire (rose, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ + Sn 3 % molaire (marron, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

De plus, la conductivité thermique de ce nouvel échantillon de nanocomposite est extrêmement réduite par rapport au matériau pur (Figure 3.42). Comme dans le cas décrit précédemment, la nanostructuration est très efficace, et la diminution de conductivité thermique de réseau par diffusion des phonons aux joints de grains du composite domine nettement l'augmentation de conductivité thermique de porteurs due aux inclusions de nanoparticules métalliques.

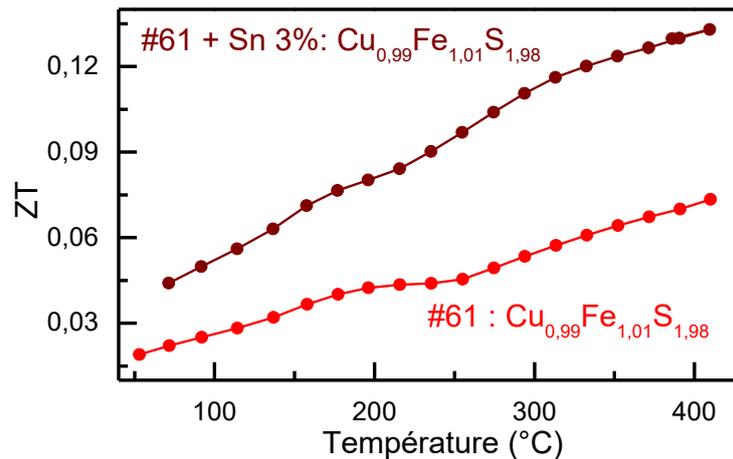


Figure 3.43 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61), $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ + Sn 1 % molaire (rose, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ + Sn 3 % molaire (marron, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.

Ainsi, le facteur de mérite résultant est amélioré par rapport à la chalcopirite pressée sans ajouts de nanoparticules, dans une moindre mesure que lors de l'étude précédente, du fait de la contribution de la stœchiométrie à l'augmentation de ZT (Figure 3.43).

Cette étude complémentaire met bien en évidence deux points essentiels. Le premier est que l'inclusion de nanoparticules métalliques fonctionne si l'on souhaite doper la chalcopirite de type n. Les facteurs de puissances sont augmentés, par une grande amélioration de la conductivité électrique, qui viendra compenser une légère diminution du coefficient Seebeck du composite ainsi formé. La conductivité thermique peut être également diminuée par la nanostructuration, si l'on utilise des nanoparticules en proportion suffisante. La nanostructuration diminue ainsi la conductivité thermique du réseau.

Le deuxième point peut être considéré comme une conclusion indirecte de cette étude, et concerne la stœchiométrie des nanocristaux, et son influence sur la conductivité électrique et le coefficient Seebeck. Nous avons vu que σ et S sont dépendants à la fois de l'inclusion de nanoparticules métalliques, mais également de la stœchiométrie de l'échantillon considéré. En effet, le gain de conductivité électrique ne peut être expliqué par la seule inclusion de nanoparticules d'étain. L'échantillon de chalcopirite utilisé pour réaliser ce composite particulier est le plus riche en fer de la série, et cette stœchiométrie apporte une contribution à l'augmentation de la conductivité électrique.

Ainsi, il sera intéressant lors de futures études de se pencher plus en détails sur la stœchiométrie en métaux des différents échantillons de chalcopirite. Nos résultats indiquent que pour un rapport Cu:Fe fortement éloigné de la stœchiométrie 1:1 (et notamment dans des proportions plus importantes que les échantillons testés dans la première partie de l'étude) des caractéristiques différentes peuvent être obtenues capables d'optimiser les propriétés thermoélectriques de cette famille de matériaux.

3.4.4 - Inclusion de nanoparticules métalliques : Conclusion

La stratégie est ici d'injecter des charges provenant des nanoparticules métalliques dans la bande de conduction de notre matériau semi-conducteur nanostructuré CuFeS_2 . Les résultats obtenus vont dans le sens d'une augmentation du dopage, avec une augmentation forte de la conductivité électrique, observée pour tous les métaux (Sn, Ag et Cu) et toutes les quantités introduites. La diminution du coefficient Seebeck est compensée par l'augmentation de la conductivité électrique. Par ailleurs, une augmentation du dopage conduit dans un matériau massif à une augmentation de la conductivité thermique. Ici, on obtient dans certains cas une diminution conséquente de la conductivité thermique, due à l'augmentation du désordre dans le matériau composite, comme constaté précédemment dans le cas du traitement de surface au sélénium.

Les métaux les plus efficaces sont l'étain et l'argent, dans des proportions allant de 5% à 10% molaires. Le nanocomposite élaboré avec les nanoparticules d'étain donne un facteur de mérite de 0,18 à 400°C. Les conditions d'inclusion de nanoparticules dans les nanocristaux semi-conducteurs demandent encore à être optimisées, afin de trouver la zone optimale où le coefficient Seebeck est très peu affecté par l'augmentation du dopage, qui permettra dans le même temps d'augmenter de manière importante la conductivité électrique et diminuer la conductivité thermique.

3.5 - CONCLUSION : OPTIMISATION DU FACTEUR DE MERITE

Pour optimiser le facteur de mérite de matériaux à base de nanocristaux de CuFeS_2 , trois stratégies ont été étudiées et donnent des résultats très différents. Le taux de dopage des nanocristaux est le paramètre principal qui permet de trouver le meilleur compromis entre la conductivité électrique et le coefficient Seebeck du matériau. L'accès à la surface des nanocristaux, par un échange de ligands ou la création d'un nanocomposite par l'ajout de nanoparticules métalliques permet d'aller au-delà de l'optimum en taux de dopage, et de décorrélérer l'augmentation de la conductivité électrique du coefficient Seebeck, qu'on souhaite maintenir élevé. Les résultats obtenus pour nos meilleurs matériaux selon les trois stratégies sont présentés sur la figure ci-dessous.

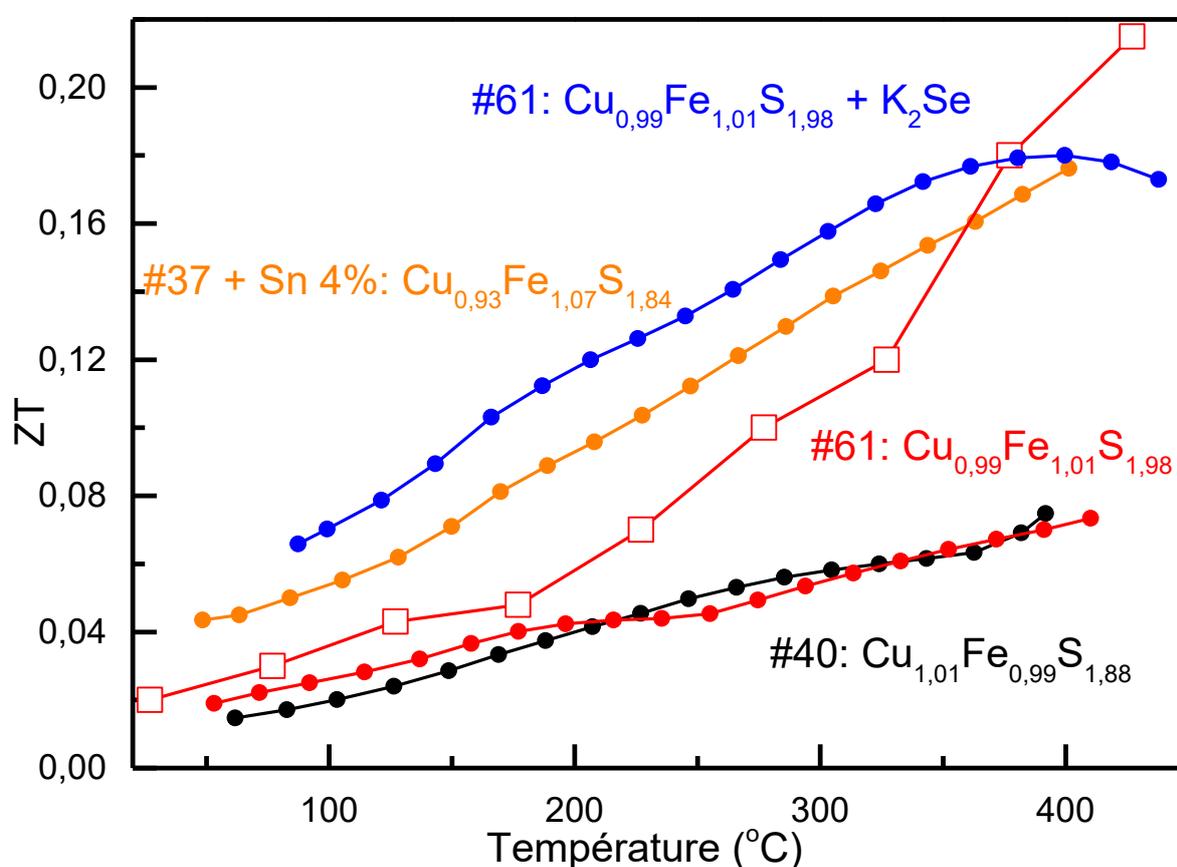


Figure 3.44 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61), $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98} + \text{K}_2\text{Se}$ (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés et de chalcopysite CuFeS_2 issue de la littérature [80]. Mesures réalisées entre 50 °C et 500 °C.

Le facteur de mérite du matériau pur est limité à 0,1, et l'influence du taux de dopage pour les nanocristaux étudiés est trop faible pour améliorer le ZT. Dans cette gamme de matériaux, l'effet potentiel du ratio entre cations Cu/Fe est totalement masqué par l'influence, plus importante, du déficit en soufre qui fixe le taux de dopage dans tous les nanocristaux de la série.

L'augmentation de la conductivité électrique peut être atteinte par échange de ligands, cependant le sélénium s'insère à la surface des nanocristaux de manière efficace, provoquant une augmentation du coefficient Seebeck. L'injection de charge depuis les nanoparticules métalliques (argent et étain sont les plus efficaces) dans la bande de conduction du CuFeS_2 permet également d'augmenter de manière efficace la conductivité électrique du matériau composite. Ces deux effets, de surface et d'injection des charges, sont accompagnés par une diminution conséquente de la conductivité thermique par augmentation du désordre dans le matériau. Ce désordre disperse les phonons de manière plus efficace, et en plus de la nanostructuration assurée par la dimension nanométrique des cristaux de CuFeS_2 , contribue à faire diminuer la conductivité thermique de l'ensemble. Les meilleurs facteurs de mérite sont obtenus pour les deux matériaux issus de ces deux stratégies d'optimisation, et approchent les 0,2 à 400°C.

Les matériaux n'ont pas encore été optimisés, et il ne fait aucun doute qu'une étude plus avancée des paramètres d'influence permettrait d'augmenter de manière importante le facteur de mérite.

En gardant le coefficient Seebeck du matériau pur, entre $-400 \mu\text{V.K}^{-1}$ et $-250 \mu\text{V.K}^{-1}$, associé avec une conductivité électrique de l'ordre de 5000 S.m^{-1} à 10000 S.m^{-1} et à une réduction de la conductivité thermique en dessous de $1 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ (valeurs déjà atteintes pour les matériaux nanocomposites et traités au K_2Se), on peut raisonnablement envisager d'atteindre un ZT de 0,4 à 0,5 à 400°C, ce qui, pour un matériau peu cher, abondant et obtenu par voie chimique, serait un résultat prometteur.

De plus, les résultats obtenus à faible température, autour de l'ambiante, sont également satisfaisants. On atteint un facteur de mérite de 0,1 à 150°C pour les nanomatériaux à base de nanocristaux dont on a modifié la surface grâce au sel de sélénium, ce qui fait de ce matériau un candidat intéressant pour la récupération d'énergie domestique, ou en complément d'une cellule solaire, deux applications dans lesquelles les différences de température potentielles entre les deux faces d'un dispositif sont faibles. Même si les tellurures de bismuth restent les plus efficaces autour de la température ambiante [21], [41] (ZT proche de 1 pour les meilleurs matériaux), l'accès au tellure, comme il l'a été évoqué pendant l'introduction, sera restreint dans les prochaines années du fait de la rareté de l'élément. Il en va de même pour le PbTe , également efficace autour de la température ambiante [21], mais qui contient également du plomb, dont on cherche à limiter l'utilisation pour des raisons de toxicité.

L'optimisation des propriétés thermoélectriques du matériau se fera notamment par la recherche de l'optimum en concentration de la concentration en nanoparticules métalliques. Les nanoparticules d'argent et d'étain semblent être les candidats les plus prometteurs. On peut imaginer une inclusion partielle des métaux de ces nanoparticules dans la maille des nanocristaux, qui constituerait également une forme de dopage, dans la mesure où des minéraux ou des matériaux synthétiques ternaires de type chalcopyrite permettent d'inclure de l'argent ou de l'étain (stannite $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) dans leur maille [154], [155]. Un travail sera

également à réaliser pour trouver la taille idéale des dopants de manière à réduire au maximum la conductivité thermique tout en injectant efficacement les électrons dans le CuFeS_2 . L'accès à la surface des nanocristaux doit aussi être étudié plus en détail, ainsi que l'influence du sélénium, en surface et en inclusion dans la maille, afin de mieux rationaliser son influence sur les propriétés thermoélectriques du matériau.

Enfin, le dopage des nanocristaux peut être amélioré si l'on arrive à obtenir un matériau stœchiométrique en soufre. Dans ce cas, on pourrait obtenir un matériau p à partir du même matériau de base CuFeS_2 , comme cela a été démontré par Tsujii dans le cas de chalcopyrite naturelle [82]. En effet, un matériau peu cher et facile à mettre en forme, à partir duquel on peut réaliser à la fois le pied p et le pied n d'un générateur thermoélectrique, efficace à température modérée, serait un pas en avant important.

De plus, une étude complète doit être réalisée sur les nanocristaux anisotropes de CuFeS_2 , qui ont déjà montré des résultats prometteurs en termes de conduction électrique, et dont le principal verrou à l'heure actuelle est l'obtention d'une quantité suffisante de nanocristaux pour mener les études. Il serait intéressant d'optimiser la synthèse, en passant ou non par la phase wurtzite afin d'en produire des quantités suffisantes pour le pressage de pastilles, pour une caractérisation complète des propriétés thermoélectriques du matériau.

BILAN ET PERSPECTIVES

Le travail de thèse mené pendant ces trois ans avait pour objectif de développer des matériaux d'intérêt pour la conversion d'énergie électrique autour de la température ambiante. Ces matériaux devaient être intégrés à un générateur thermoélectrique, au sein d'un module test photovoltaïque thermoélectrique. L'application visée étant le rechargement de dispositifs électroniques transportables (GPS, détecteurs IR,...) le matériau sélectionné devait avoir une efficacité optimale autour de la température d'utilisation, entre 30 °C et 200 °C. Dans l'optique de pouvoir développer ces matériaux en accord avec la réglementation en place (directive RoHS) et de manière économique, des contraintes de coût et de non-toxicité des éléments constituants ont été imposées.

La chalcopyrite CuFeS_2 est un minéral abondant à l'état naturel. Ce matériau est un semi-conducteur, et il est sélectionné pour sa grande versatilité, ses possibilités de dopage p ou n selon sa composition, et la possibilité d'inclure ou de substituer de nombreux éléments permettant d'améliorer les caractéristiques thermoélectriques du matériau résultant. Son étude pour des applications thermoélectriques est assez récente et encore peu répandue, cependant il existe une littérature mieux fournie sur sa synthèse et la caractérisation de sa structure, en matériau massif ou nanométrique (nanocristaux, nanofils...).

La synthèse de nanocristaux de chalcopyrite CuFeS_2 a donc été le premier objectif du travail réalisé. La première contrainte en vue de l'utilisation future des nanocristaux était d'abord la production d'une grande quantité de matériau, de l'ordre du gramme, en une seule synthèse, afin de pouvoir ensuite réaliser un dispositif dans lequel les nanocristaux sont compactés pour former des pieds thermoélectriques monolithiques. Un autre objectif était le contrôle de la taille et de la composition. Pour diminuer efficacement la conductivité thermique, la taille de nanocristaux doit être inférieure à 50 nm. D'un autre côté, une taille trop petite, inférieure à 10 nm, risque de diminuer fortement la conductivité électrique à cause du grand nombre de joints de grains dans le matériau compacté. Au niveau de la stœchiométrie nous avons visé une conformité de la composition aux quantités de précurseurs introduits, afin d'avoir un contrôle fin du dopage des nanocristaux. Deux voies de synthèse ont été développées, par montée en température ('heat-up') et par injection à chaud. Les résultats obtenus pour la synthèse par injection, bien que très prometteurs, n'ont pas permis d'obtenir les quantités nécessaires à la réalisation de dispositif compacté, et le travail a été focalisé sur la synthèse 'heat-up', qui permet d'obtenir de plus grandes quantités de nanocristaux.

Les nanocristaux obtenus par cette voie de synthèse sont obtenus à partir d'iodure de cuivre (I), d'acétylacétonate de fer (III) et de dodécane-thiol qui sert de source de soufre. En même temps le dodécane-thiol a le rôle de ligands de surface et de co-solvant en mélange avec l'octadécène. La taille moyenne des nanocristaux obtenus est de 40 nm avec un écart-type de 20-25%. Le contrôle de la composition en ions métalliques des nanocristaux est effectué en ajoutant un excès d'un cation métallique Cu^+ ou Fe^{3+} . Des analyses EDX montrent que ce

contrôle permet d'accéder au maximum à 3 % en excès de cuivre et à 7 % en excès de fer. À de tels excès en cations métalliques par rapport à la structure stœchiométrique, on peut s'attendre à observer des effets de dopage importants. Cependant il faut prendre en compte que les nanocristaux sont systématiquement déficients en soufre, et les lacunes anioniques seront également à l'origine d'effets de dopage importants. Des analyses XPS et EDX menées sur les nanocristaux révèlent que leur surface est riche en cuivre et partiellement oxydée. Nous pensons que cet enrichissement en cuivre est une conséquence des mécanismes de réaction, où le précurseur de cuivre est plus réactif que celui de fer, et aura tendance à favoriser la formation de structures riches en cuivre dans les premiers stades de la croissance, avant de s'équilibrer par incorporation du fer pour former un édifice globalement stœchiométrique.

Les conditions de synthèse ont également un effet sur la phase cristalline des nanocristaux, qui selon la quantité de dodécane-thiol et d'octadécène dans le milieu réactionnel vont cristalliser en phase wurtzite (pour une quantité importante de dodécane-thiol) ou en phase chalcopyrite (pour une quantité plus faible de dodécane-thiol et plus importante d'octadécène). Notre analyse des données de diffraction des rayons X menées sur cette phase wurtzite CuFeS_2 , rare dans la littérature, indique que les cristallites présentent une anisotropie qui n'était pas facilement détectable dans les analyses de clichés de microscopie électronique. En plus de l'effet des ligands mentionné précédemment, les nanocristaux tendent vers la phase wurtzite pour des compositions équilibrées en cations métalliques (Cu/Fe proche de 1), mais dès que l'on s'éloigne de cette stœchiométrie, la phase chalcopyrite est privilégiée. De plus, une transition entre la phase wurtzite et la phase chalcopyrite est mise en évidence lors de traitements thermiques. Cette transition permet d'obtenir des nanocristaux de phase chalcopyrite pure, à partir d'un matériau cristallisant préférentiellement dans la phase wurtzite dans certaines conditions de synthèse.

Cette transition de phase a lieu pendant un recuit des nanocristaux, effectué afin de préparer la mise en forme du matériau thermoélectrique, dont l'évaluation des performances et leur optimisation constitue la dernière partie du travail. Les ligands organiques sont retirés de la surface des nanocristaux pour maximiser la conductivité électrique du matériau, pressé à chaud après cette étape de recuit.

Pendant le recuit à 400 °C les ligands organiques sont retirés de la surface des nanocristaux dans le but de maximiser la conductivité électrique du matériau, pressé à chaud après cette étape.

Trois stratégies ont été mises en œuvre pour améliorer l'efficacité des matériaux à base de CuFeS_2 , à travers l'augmentation de son coefficient Seebeck, de sa conductivité électrique, et la réduction de sa conductivité thermique.

La première stratégie est de moduler le nombre de porteurs dans le matériau, en faisant varier sa stœchiométrie, en ions métalliques et en soufre. Les matériaux pauvres en soufre, de rapport de charges cationiques / anioniques supérieur à 1, présentent un large coefficient Seebeck négatif allant jusqu'à $-400 \mu\text{V.K}^{-1}$, et une conductivité électrique limitante pour les

applications thermoélectriques. La conductivité thermique est divisée par 4 par rapport au matériau massif, et le facteur de mérite résultant atteint 0,1 à 400 °C. Si le rapport de charges cationiques / anioniques se rapproche de 1, pour un matériau plus riche en soufre, on obtient toujours un matériau dopé n, dont la conductivité électrique est améliorée, et le coefficient Seebeck détérioré en conséquence. Le facteur de mérite du matériau est également limité à 0,1 dans ce cas. Les variations de rapport entre les deux types de cations métalliques ne font pas évoluer les caractéristiques thermoélectriques du matériau, leur influence étant masquée par le déficit de soufre, prépondérant dans la définition du rapport de charges cationiques / anioniques, qui correspond au dopage du matériau.

Dans une deuxième approche, nous avons choisi d'améliorer les propriétés de conduction, non pas au sein du matériau de manière intrinsèque, mais en agissant sur la surface de chaque nanocristal. Une procédure d'échange de ligands a été établie, et permet de créer un meilleur contact entre les nanocristaux. Le ligand utilisé est un sel de sélénium, K_2Se , qui réagit avec les nanocristaux en surface en substitution des ligands organiques. L'inclusion d'une partie du sélénium dans la structure des nanocristaux a un effet inverse de celui attendu à la surface. La conductivité électrique subit ainsi une légère diminution, et le coefficient Seebeck est amélioré de manière considérable. Associé à la diminution de conductivité thermique, due à l'augmentation du désordre et de la diffusion des phonons dans la structure qui a gagné en complexité par l'échange de ligands, le facteur de mérite obtenu est presque doublé, et sa valeur atteint 0,18 à 400 °C.

La dernière approche consiste à inclure des nanoparticules métalliques en mélange avec les nanocristaux semi-conducteurs de $CuFeS_2$. Ces nanoparticules permettent d'injecter des électrons supplémentaires dans la bande de conduction du semi-conducteur, augmentant ainsi sa conductivité électrique. Les résultats obtenus sont très positifs, notamment pour l'inclusion d'étain et d'argent. La conductivité thermique est très fortement diminuée, pour la même raison que lors des traitements de surface, car on augmente la complexité de la structure du matériau nanocomposite ainsi créé. Cet effet prend le pas sur l'augmentation de la conductivité thermique de réseau, propre aux matériaux métalliques. Les deux métaux Sn et Ag permettent d'obtenir des ZT de respectivement 0,18 et 0,12 à 400 °C, ce qui constitue le meilleur résultat obtenu pendant cette thèse, avec les nanocristaux traités en surface par le sel de sélénium. Combiné avec le traitement de surface et le dopage approprié, ces résultats pourront encore être améliorés.

Les trois approches étudiées, et la variété des résultats obtenus en fonction des traitements appliqués au matériau, valident la stratégie d'approche par chimie colloïdale du projet. En effet, cette technique d'obtention des briques de base constituant le matériau thermoélectrique a permis de moduler les propriétés thermoélectriques individuellement, et d'envisager une optimisation du facteur de mérite à plus de 0,4. Les meilleurs échantillons obtenus présentent un ZT de 0,1 à 150 °C, ce qui les classe clairement parmi les matériaux d'intérêt autour de la température ambiante, ou il est difficile d'obtenir des hauts rendements de conversion

thermoélectrique. Cette propriété rend ce matériau particulièrement intéressant pour l'intégration des générateurs thermoélectriques avec des cellules solaires.

La mise à profit de la phase wurtzite, l'un des résultats les plus originaux obtenus pendant cette thèse, pourrait être faite en développant des protocoles pour l'obtention de nanocristaux anisotropes en quantité importante. Comme nous l'avons montré dans un cas (synthèse par injection), les propriétés de conduction électrique des nanocristaux anisotropes peuvent être meilleures que celles des nanocristaux sphériques.

La mesure directe de la concentration en porteurs de charge, par effet Hall, sera une étape importante pouvant orienter le choix des prochaines stratégies d'amélioration du matériau. Les voies d'optimisation les plus intéressantes sont l'inclusion de nanoparticules métalliques, la taille et la concentration idéale. Ces trois paramètres pourront être évalués pour les deux métaux donnant les meilleurs résultats, l'étain et l'argent. L'effet du sélénium doit également être étudié plus en détail, et les paramètres du traitement de surface par K_2Se peuvent être améliorés, afin de décorrélérer l'influence sur la conductivité électrique et sur le coefficient Seebeck. Enfin, en préparant des nanocristaux non déficients en soufre, on accéderait à un dopage de type p en jouant sur le ratio entre les deux cations, ou en substituant une partie des cations par un élément de valence différente.

En résumé, le travail réalisé durant cette thèse donne des pistes importantes pour l'optimisation des nanocristaux de $CuFeS_2$, matériau abondant et non-toxique, en vue de leur utilisation dans des générateurs thermoélectriques. La voie chimique permet de contrôler la taille, la composition, le dopage et l'état de surface et constitue une voie intéressante pour la production des nanocristaux à plus grande échelle.

REFERENCES

- [1] European Commission, “Communication de la Commission au Parlement Européen, au Conseil, au Comité Economique et Social Européen et au Comité des Régions Énergie 2020 Stratégie pour une énergie compétitive, durable et sûre”, p. 25, 2010.
- [2] D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, vol. 80, no. 10. 2005.
- [3] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, “New and old concepts in thermoelectric materials”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 46, pp. 8616–8639, 2009.
- [4] G. W. Crabtree and N. S. Lewis, “Solar energy conversion”, *Phys. Today*, vol. 60, no. 3, pp. 37–42, 2007.
- [5] H. C. H. Armstead, “Geothermal energy development”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 181–238, 1977.
- [6] T. M. Tritt, H. Böttner, and L. Chen, “Thermoelectrics: Direct Solar Thermal Energy Conversion”, *MRS Bull.*, vol. 33, no. 4, pp. 366–368, 2008.
- [7] G. T. Reynolds, “Energy research for physicists”, *Phys. Today*, vol. 29, no. 12, pp. 34–41, 1976.
- [8] A. Shakouri, “Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 399–431, 2011.
- [9] C. B. Vining, “An inconvenient truth about thermoelectrics”, *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 2, pp. 83–85, 2009.
- [10] H. J. Goldsmid, “Thermoelectric Refrigeration”, *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, vol. 1, p. iv, 106, 1964.
- [11] D. K. C. Mac Donald, “Thermoelectricity: An Introduction to the Principles”, p. 133, 1962.
- [12] NASA, “Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator”, 2016. Available: <https://solarsystem.nasa.gov/rps/rtg.cfm>.
- [13] F. J. J. DiSalvo, “Thermoelectric Cooling and Power Generation”, *Science*, vol. 285, no. 5428, p. 703, 1999.
- [14] T. M. Tritt and M. A. Subramanian, “Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird’s Eye View”, *MRS Bull.*, vol. 31, no. 3, pp. 188–198, 2006.
- [15] R. Amatya and R. J. Ram, “Solar thermoelectric generator for micropower applications”, *J. Electron. Mater.*, vol. 39, no. 9, pp. 1735–1740, 2010.
- [16] J. C. Peltier, “Nouvelles experiences sur la caloricité des courants électriques”, *Ann. chim*, vol. 56, p. 371, 1834.
- [17] W. Thomson, “Account of Researches in Thermo-Electricity”, *Proc. R. Soc. London*, vol. 7, pp. 49–58, 1854.
- [18] D. Kraemer *et al.*, “generators with high thermal concentration”, *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 7, pp. 532–538, 2011.
- [19] M. Cutler, J. Leavy, and R. Fitzpatrick, “Electronic transport in semimetallic cerium sulfide”, *Phys. Rev.*, vol. 1153, no. 4, 1964.
- [20] W. D. Carr, “Electronic and Thermal Transport in Copper-Based Chalcopyrite Semiconductors for Thermoelectric Applications”, 2016.
- [21] G. J. Snyder and S. Toberer, “Complex thermoelectric materials”, *Nat. Mater.*, vol. 7, no.

- February, pp. 105–114, 2008.
- [22] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, and G. J. Snyder, “Zintl phases for thermoelectric devices.”, *Dalt. Trans. (Cambridge, Engl. 2003)*, no. 21, pp. 2099–107, Jun. 2007.
- [23] B. Sales, D. Mandrus, and R. Williams, “Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials”, *Science*, vol. 272, no. 5266, pp. 1325–8, May 1996.
- [24] S. Wang, H. Li, R. Lu, G. Zheng, and X. Tang, “Metal nanoparticle decorated n-type Bi₂Te₃-based materials with enhanced thermoelectric performances.”, *Nanotechnology*, vol. 24, no. 28, p. 285702, Jul. 2013.
- [25] H. Goldsmid and R. Douglas, “The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration”, *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 386, 1954.
- [26] H. J. Goldsmid, “The Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Bismuth Telluride”, *Proc. Phys. Soc. London*, vol. 71, no. 460, pp. 633–646, 1958.
- [27] A. F. Joffé, “Heat Transfer in Semiconductors”, *Can. J. Phys.*, vol. 34, no. 12A, pp. 1342–1355, 1956.
- [28] M. C. Steele and F. D. Rosi, “Thermal conductivity and thermoelectric power of germanium-silicon alloys”, *J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 11, pp. 1517–1520, 1958.
- [29] P. M. Nikolic, “Solid solutions of CdSe and CdTe in PbTe and their optical properties”, *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 3, pp. 341–344, 1966.
- [30] L. M. Rogers, “The Hall mobility and thermoelectric power of p-type lead telluride”, *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 9, p. 1227, 1967.
- [31] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S. M. Haïle, and G. J. Snyder, “Zintl phases as thermoelectric materials: Tuned transport properties of the compounds Ca_xYb_{1-x}Zn₂Sb₂”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 11, pp. 1860–1864, 2005.
- [32] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, and G. Jeffrey Snyder, “Yb₁₄MnSb₁₁: New high efficiency thermoelectric material for power generation”, *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 7, pp. 1873–1877, 2006.
- [33] J. L. Feldman, D. J. Singh, I. I. Mazin, D. Mandrus, and B. C. Sales, “Lattice dynamics and reduced thermal conductivity of filled skutterudites”, *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 14, pp. 9209–9212, 2000.
- [34] A. P. Gonçalves and C. Godart, “New promising bulk thermoelectrics: Intermetallics, pnictides and chalcogenides”, *Eur. Phys. J. B*, vol. 87, no. 2, 2014.
- [35] B. B. Iversen *et al.*, “Why are Clathrates Good Candidates for Thermoelectric Materials?” *J. Solid State Chem.*, vol. 149, no. 2, pp. 455–458, 2000.
- [36] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, “Effect of Quantum Well Structures on Thermoelectric Figure of Merit”, *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 19, p. 727, 1993.
- [37] L. D. Hicks and M. Dresselhaus, “Thermoelectric Figure of Merit of a one dimensional conductor”, *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 16631–16634, 1993.
- [38] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, and M. S. Dresselhaus, “Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit”, *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 16, pp. 10493–10496, 1996.
- [39] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin, and T. Koga, “Low-dimensional thermoelectric materials”, *Phys. Solid State*, vol. 41, no. 5, pp. 679–682, 1999.
- [40] M. H. Ettenberg, W. A. Jesser, and F. D. Rosi, “Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics”, in *Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics*, 1996, pp. 52–55.

- [41] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, A. E. Kaliazin, and D. M. Rowe, "High performance functionally graded and segmented Bi₂Te₃-based materials for thermoelectric power generation", *J. Mater. Sci.*, vol. 7, pp. 2893–2897, 2002.
- [42] C. Drasar and E. Müller, "Stacking of Bi₂Te₃ and FeSi₂ for Thermoelectric Applications", *Mater. Sci. Forum*, vol. 492–493, pp. 273–280, 2005.
- [43] J. L. Cui, "Optimization of p-type segmented FeSi₂/Bi₂Te₃ thermoelectric material prepared by spark plasma sintering", *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 24–25, pp. 4074–4078, 2003.
- [44] W. Jun, T. Xinfeng, L. Haiqiang, Y. Xiuli, and Z. Qingjie, "Optimization of p-type segmented Bi₂Te₃/CoSb₃ thermoelectric material prepared by spark plasma sintering", *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 21, no. 4, pp. 126–129, 2006.
- [45] "Resources for High Technology", U.S. Geological Survey, 2002.
- [46] P. Reiss, M. Carrière, C. Lincheneau, L. Vaure, and S. Tamang, "Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials", *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 18, pp. 10731–10819, Jul. 2016.
- [47] T. Caillat, J.-P. Fleurial, and A. Borshchevsky, "Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn₄Sb₃", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, no. 7, pp. 1119–1125, 1997.
- [48] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, and B. B. Iversen, "Disordered zinc in Zn₄Sb₃ with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties.", *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 458–463, 2004.
- [49] P. Rauwel, O. M. Løvvik, E. Rauwel, and J. Taftø, "Nanovoids in thermoelectric β-Zn₄Sb₃: A possibility for nanoengineering via Zn diffusion", *Acta Mater.*, vol. 59, no. 13, pp. 5266–5275, Aug. 2011.
- [50] L. E. DeLong and G. P. Meisner, "The pressure dependence of the superconducting transition temperature of LaT₄P₁₂(T = Fe, Ru, Os)", *Solid State Commun.*, vol. 53, no. 2, pp. 119–123, 1985.
- [51] D. Jung, M. Whangbo, and S. Alvarez, "Importance of the X₄ Ring Orbitals for the Semiconducting, Metallic, or Superconducting Properties of Skutterudites MX₃ and RM₄X₁₂", *Inorg. Chem.*, vol. 29, pp. 2252–2255, 1990.
- [52] D. T. Morelli and G. P. Meisner, "Low temperature properties of the filled skutterudite CeFe₄Sb₁₂", *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 8, p. 3777, 1995.
- [53] J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, T. Caillat, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, "High figure of merit in Ce-filled skutterudites", *Fifteenth Int. Conf. Thermoelectr. Proc. ICT '96*, pp. 91–95, 1996.
- [54] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser, "Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 6, p. 63001, Jun. 2012.
- [55] W. J. Xie *et al.*, "Significant ZT enhancement in p-type Ti(Co,Fe)Sb–InSb nanocomposites via a synergistic high-mobility electron injection, energy-filtering and boundary-scattering approach", *Acta Mater.*, vol. 61, no. 6, pp. 2087–2094, Apr. 2013.
- [56] S. Hébert *et al.*, "From oxides to selenides and sulfides: The richness of the CdI₂ type crystallographic structure for thermoelectric properties", *Phys. Status Solidi*, vol. 210, no. 1, pp. 69–81, Jan. 2013.
- [57] A. Weidenkaff, R. Robert, M. Aguirre, L. Bocher, T. Lippert, and S. Canulescu, "Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies", *Renew. Energy*, vol. 33, no. 2, pp. 342–347, Feb. 2008.
- [58] S. Hébert *et al.*, "Thermoelectric properties of perovskites: Sign change of the Seebeck coefficient and high temperature properties", *Prog. Solid State Chem.*, vol. 35, no. 2–4, pp. 457–467, Jan. 2007.

- [59] H. Yang, L. a Jauregui, G. Zhang, Y. P. Chen, and Y. Wu, "Nontoxic and abundant copper zinc tin sulfide nanocrystals for potential high-temperature thermoelectric energy harvesting.", *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 540–5, Feb. 2012.
- [60] A. Singh, H. Geaney, F. Laffir, and K. M. Ryan, "Colloidal synthesis of wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanorods and their perpendicular assembly.", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 6, pp. 2910–3, Feb. 2012.
- [61] G. Delaizir *et al.*, "A new generation of high performance large-scale and flexible thermogenerators based on $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ nano-powders using the Spark Plasma Sintering technique", *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 174, pp. 115–122, Feb. 2012.
- [62] Y. Min *et al.*, "Surfactant-free scalable synthesis of Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 nanoflakes and enhanced thermoelectric properties of their nanocomposites.", *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 10, pp. 1425–9, Mar. 2013.
- [63] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. a Goddard, and J. R. Heath, "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials.", *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 168–71, Jan. 2008.
- [64] J. Zide *et al.*, "Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.19}\text{As}$ superlattices", *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 20, p. 205335, Nov. 2006.
- [65] O. N. Uryupin, M. V. Vedernikov, a. a. Shabaldin, Y. V. Ivanov, Y. a. Kumzerov, and a. V. Fokin, "Thermoelectric Properties of InSb Nanowires Over a Wide Temperature Range", *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 7, pp. 990–993, Feb. 2009.
- [66] H. Nagata and S. Yamaguchi, "Thermoelectric and Electrical Properties of Si-doped InSb Thin Films", *ECS Trans.*, vol. 16, no. 24, pp. 7–12, 2009.
- [67] M.-L. Liu, I.-W. Chen, F.-Q. Huang, and L.-D. Chen, "Improved Thermoelectric Properties of Cu-Doped Quaternary Chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ ", *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 37, pp. 3808–3812, Oct. 2009.
- [68] T. Kambara, "Optical Properties of a Magnetic Semiconductor: Chalcopyrite CuFeS_2 . Calculated Electronic Structures of $\text{CuGaS}_2\text{:Fe}$ and CuFeS_2 ", *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 36, no. 6, pp. 1625–1635, 1974.
- [69] T. Hamajima, T. Kambara, K. I. Gondaira, and T. Oguchi, "Self-consistent electronic structures of magnetic semiconductors by a discrete variational $X\alpha$ calculation. CuFeS_2 ", *Phys. Rev. B*, vol. 24, no. 6, pp. 3349–3353, 1981.
- [70] J. Li, Q. Tan, and J.-F. Li, "Synthesis and property evaluation of CuFeS_{2-x} as earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials", *J. Alloys Compd.*, vol. 551, pp. 143–149, Feb. 2013.
- [71] B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, "Room-temperature electrical properties of ten I-III-VI₂ semiconductors", *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 5, pp. 2469–2470, 1972.
- [72] C. Julien and S. Barnier, "Properties of several varieties of CuGaS_2 microcrystals", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 86, pp. 152–156, 2001.
- [73] J. Lamazares *et al.*, "Magnetic, transport, X-ray diffraction and Mössbauer measurements on CuFeSe_2 ", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 104, no. 107, pp. 997–998, 1992.
- [74] D. Berthebaud, O. I. Lebedev, and A. Maignan, "Thermoelectric properties of n-type cobalt doped chalcopyrite $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeS}_2$ and p-type eskebornite CuFeSe_2 ", *J. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 68–74, Mar. 2015.
- [75] W. D. Carr and D. T. Morelli, "The Thermoelectric Properties and Solubility Limit of $\text{CuFeS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ", *J. Electron. Mater.*, vol. 45, no. 3, pp. 1346–1350, 2016.

- [76] A.-M. Lamarche, J. . Woolley, G. Lamarche, I. . Swainson, and T. . Holden, "Structure and magnetic properties of the ternary compound copper iron telluride", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 186, no. 1–2, pp. 121–128, 1998.
- [77] T. Nomiyama, H. Kuriyaki, and K. Hirakawa, "Photo-rechargeable battery using new layer compound CuFeTe₂", *Synth. Met.*, vol. 71, no. 1–3, pp. 2237–2238, 1995.
- [78] N. Tsujii and T. Mori, "High Thermoelectric Power Factor in a Carrier-Doped Magnetic Semiconductor CuFeS₂", *Appl. Phys. Express*, vol. 6, no. 4, p. 43001, Apr. 2013.
- [79] N. Tsujii, T. Mori, and Y. Isoda, "Phase Stability and Thermoelectric Properties of CuFeS₂-Based Magnetic Semiconductor", *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 2371–2375, Mar. 2014.
- [80] Y. Li *et al.*, "Thermoelectric transport properties of diamond-like Cu_{1-x}Fe_{1+x}S₂ tetrahedral compounds", *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 20, p. 203705, Nov. 2014.
- [81] R. Lefèvre *et al.*, "Thermoelectric properties of the chalcopyrite Cu_{1-x}M_xFeS_{2-y} series (M = Mn, Co, Ni)", *RSC Adv.*, vol. 6, no. 60, pp. 55117–55124, 2016.
- [82] R. Ang, A. U. Khan, N. Tsujii, K. Takai, R. Nakamura, and T. Mori, "Thermoelectricity Generation and Electron-Magnon Scattering in a Natural Chalcopyrite Mineral from a Deep-Sea Hydrothermal Vent.", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 54, no. 44, pp. 12909–13, Oct. 2015.
- [83] D. Liang, R. Ma, S. Jiao, G. Pang, and S. Feng, "A facile synthetic approach for copper iron sulfide nanocrystals with enhanced thermoelectric performance.", *Nanoscale*, vol. 4, no. 20, pp. 6265–8, Oct. 2012.
- [84] M. Singh, M. Miyata, S. Nishino, D. Mott, M. Koyano, and S. Maenosono, "Chalcopyrite Nanoparticles as a Sustainable Thermoelectric Material", *Nanomaterials*, vol. 5, no. 4, pp. 1820–1830, Oct. 2015.
- [85] S. Verma *et al.*, "Chalcopyrite nanocomposite material for sustainable thermoelectrics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 12, pp. 51–54, 2014.
- [86] N. Tsujii, "Possible Enhancement of Thermoelectric Properties by Use of a Magnetic Semiconductor: Carrier-Doped Chalcopyrite Cu_{1-x}Fe_{1+x}S₂", *J. Electron. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 1974–1977, Mar. 2013.
- [87] T. Bekkay, M. Boustani, K. El Assali, A. Khiara, J. C. Bernède, and J. Pouzet, "Structural and optical properties of CuAlTe₂ thin films prepared by RF. sputtering", *Int. J. Electron.*, vol. 92, no. 8, pp. 445–449, 2005.
- [88] T. Plirdpring *et al.*, "Chalcopyrite CuGaTe₂: A high-efficiency bulk thermoelectric material", *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 27, pp. 3622–3626, 2012.
- [89] R. Liu, L. Xi, H. Liu, X. Shi, W. Zhang, and L. Chen, "Ternary compound CuInTe₂: a promising thermoelectric material with diamond-like structure", *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 32, pp. 3818–3820, 2012.
- [90] S.-H. Chang, B.-C. Chiu, T.-L. Gao, S.-L. Jheng, and H.-Y. Tuan, "Selective synthesis of copper gallium sulfide (CuGaS₂) nanostructures of different sizes, crystal phases, and morphologies", *CrystEngComm*, vol. 16, no. 16, p. 3323, 2014.
- [91] A. Lefrançois, S. Pouget, L. Vaure, M. Lopez-Haro, and P. Reiss, "Direct Synthesis of Highly Conductive tert-Butylthiol-Capped CuInS₂ Nanocrystals.", *Chemphyschem*, vol. 17, no. 5, pp. 654–9, Mar. 2016.
- [92] A. Lefrançois *et al.*, "Enhanced charge separation in ternary P₃HT/PCBM/CuInS₂ nanocrystals hybrid solar cells.", *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 7768, Jan. 2015.
- [93] L. Wu, S.-Y. Chen, F.-J. Fan, T.-T. Zhuang, C.-M. Dai, and S.-H. Yu, "Polytypic Nanocrystals of

- Cu-Based Ternary Chalcogenides: Colloidal Synthesis and Photoelectrochemical Properties.", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 17, pp. 5576–84, May 2016.
- [94] S. R. Thomas *et al.*, "Recent developments in the synthesis of nanostructured chalcopyrite materials and their applications: a review", *RSC Adv.*, vol. 6, no. 65, pp. 60643–60656, 2016.
- [95] S. Hébert *et al.*, "Searching for new thermoelectric materials: some examples among oxides, sulfides and selenides", *J. Physics-Condensed Matter*, vol. 28, no. 1, p. 23, 2015.
- [96] E. J. Silvester, T. W. Healy, F. Grieser, and B. A. Sexton, "Hydrothermal Preparation and Characterization of Optically Transparent Colloidal Chalcopyrite (CuFeS₂)", no. 3, pp. 19–22, 1991.
- [97] K. Chen, C.-J. Chiang, and D. Ray, "Hydrothermal synthesis of chalcopyrite using an environmental friendly chelating agent", *Mater. Lett.*, vol. 98, pp. 270–272, May 2013.
- [98] S. Kang, B. S. Kwak, M. Park, K. M. Jeong, S. Park, and M. Kang, "Synthesis of Core@shell Structured CuFeS₂@TiO₂ Magnetic Nanomaterial and Its Application for Hydrogen Production by Methanol Aqueous Solution Photosplitting", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 35, no. 9, pp. 2813–2817, 2014.
- [99] Y. Wang, X. Li, Y. Zhang, X. He, and J. Zhao, "Ether based electrolyte improves the performance of CuFeS₂ spike-like nanorods as a novel anode for lithium storage", *Electrochim. Acta*, vol. 158, pp. 368–373, Mar. 2015.
- [100] J. Hu, Q. Lu, B. Deng, K. Tang, Y. Qian, and Y. Li, "A hydrothermal reaction to synthesize CuFeS₂ nanorods", *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 2, pp. 569–571, 1999.
- [101] M. X. Wang, L. S. Wang, G. H. Yue, X. Wang, P. X. Yan, and D. L. Peng, "Single crystal of CuFeS₂ nanowires synthesized through solventothermal process", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 1, pp. 147–150, May 2009.
- [102] S. D. Disale and S. S. Garje, "A convenient synthesis of nanocrystalline chalcopyrite, CuFeS₂ using single-source precursors", *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 23, no. 12, pp. 492–497, Dec. 2009.
- [103] Y.-H. a. Wang, N. Bao, and A. Gupta, "Shape-controlled synthesis of semiconducting CuFeS₂ nanocrystals", *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 387–390, Mar. 2010.
- [104] I. S. Lyubutin *et al.*, "Synthesis, structural and magnetic properties of self-organized single-crystalline nanobricks of chalcopyrite CuFeS₂", *Acta Mater.*, vol. 61, no. 11, pp. 3956–3962, Jun. 2013.
- [105] P. Kumar, S. Uma, and R. Nagarajan, "Precursor driven one pot synthesis of wurtzite and chalcopyrite CuFeS₂", *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 49, no. 66, pp. 7316–8, Aug. 2013.
- [106] A. Layek, A. Dey, J. Datta, M. Das, and P. P. Ray, "Novel CuFeS₂ pellet behaves like a portable signal transporting network: studies of immittance", *RSC Adv.*, vol. 5, no. 44, pp. 34682–34689, 2015.
- [107] G. Gabka *et al.*, "Non-injection synthesis of monodisperse Cu – Fe – S nanocrystals and their size dependent properties", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 15091–15101, 2016.
- [108] S. Ghosh *et al.*, "Colloidal CuFeS₂ nanocrystals: Intermediate Fe d-band leads to high photothermal conversion efficiency", *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 13, pp. 4848–4858, 2016.
- [109] M. Gusain, P. Kumar, and R. Nagarajan, "Wurtzite CuInS₂: solution based one pot direct synthesis and its doping studies with non-magnetic Ga³⁺ and magnetic Fe³⁺ ions", *RSC Adv.*, vol. 3, no. 41, p. 18863, 2013.
- [110] B. Bhattacharyya and A. Pandey, "CuFeS₂ Quantum Dots and Highly Luminescent CuFeS₂ Based Core/Shell Structures: Synthesis, Tunability, and Photophysics", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no.

- 32, pp. 10207–13, Aug. 2016.
- [111] L. Li *et al.*, “Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core / Shell Nanocrystals : Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging”, no. 18, pp. 2422–2429, 2009.
- [112] L. Li, A. Pandey, D. J. Werder, B. P. Khanal, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, “Efficient synthesis of highly luminescent copper indium sulfide-based core/shell nanocrystals with surprisingly long-lived emission”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 5, pp. 1176–1179, Feb. 2011.
- [113] M. J. Turo and J. E. Macdonald, “Crystal-bound vs surface-bound thiols on nanocrystals”, *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10205–10213, 2014.
- [114] S. Conejeros, J. Llanos, P. Alemany, and L. Padilla-campos, “Copper mobility in CuFeS₂ , a layered trigonal phase obtained”, vol. 225, pp. 475–477, 2010.
- [115] M. Kruszynska, H. Borchert, J. Parisi, and J. Kolny-Olesiak, “Synthesis and shape control of CuInS₂ nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 45, pp. 15976–15986, 2010.
- [116] S. T. Connor, C. M. Hsu, B. D. Weil, S. Aloni, and Y. Cui, “Phase transformation of biphasic Cu₂S-CuInS₂ to monophasic CuInS₂ nanorods”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 13, pp. 4962–4966, 2009.
- [117] M. Fantauzzi, B. Elsener, D. Atzei, A. Rigoldi, and A. Rossi, “Exploiting XPS for the identification of sulfides and polysulfides”, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 93, pp. 75953–75963, 2015.
- [118] A. Ghahremaninezhad, D. G. Dixon, and E. Asselin, “Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS₂) dissolution in sulfuric acid solution”, *Electrochim. Acta*, vol. 87, pp. 97–112, Jan. 2013.
- [119] D. Brion, “Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS a l’air et dans l’eau”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 133–152, 1980.
- [120] S. Karthe, R. Szargan, and E. Suoninen, “Oxidation of pyrite surfaces: a photoelectron spectroscopic study”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 72, no. 2, pp. 157–170, 1993.
- [121] Y. Kalegowda, Y.-L. Chan, D.-H. Wei, and S. L. Harmer, “X-PEEM, XPS and ToF-SIMS characterisation of xanthate induced chalcopyrite flotation: Effect of pulp potential”, *Surf. Sci.*, vol. 635, pp. 70–77, May 2015.
- [122] R. S. C. Smart, “Surface layers in base metal sulphide flotation”, *Miner. Eng.*, vol. 4, no. 7–11, pp. 891–909, 1991.
- [123] A. N. Buckley and R. Woods, “An x-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of galena”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 17, no. 4, pp. 401–414, 1984.
- [124] H. Zhong *et al.*, “Noninjection gram-scale synthesis of monodisperse pyramidal CuInS₂ nanocrystals and their size-dependent properties”, *ACS Nano*, vol. 4, no. 9, pp. 5253–5262, 2010.
- [125] D. Aldakov, A. Lefrançois, and P. Reiss, “Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 24, p. 3756, 2013.
- [126] K. Nose, Y. Soma, T. Omata, and S. Otsuka-Yao-Matsuo, “Synthesis of ternary CuInS₂ nanocrystals; phase determination by complex ligand species”, *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2607–2613, 2009.
- [127] D. Pan *et al.*, “Synthesis of Cu-In-S ternary nanocrystals with tunable structure and composition”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 17, pp. 5620–5621, 2008.
- [128] Q. Yunxia, L. Qiangchun, T. Kaibin, L. Zhenghua, R. Zhibiao, and L. Xianming, “Synthesis and characterization of nanostructured wurtzite CuInS₂: A new cation disordered polymorph of CuInS₂”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 10, pp. 3939–3944, 2009.

- [129] X. Sheng, L. Wang, Y. Luo, and D. Yang, "Synthesis of hexagonal structured wurtzite and chalcopyrite CuInS₂ via a simple solution route", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 562, 2011.
- [130] M. Kruszynska, H. Borchert, and J. Kolny-olesiak, "Synthesis and Shape Control of CuInS₂ Nanoparticles", no. 25, pp. 15976–15986, 2010.
- [131] X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, "Controlled synthesis of wurtzite CuInS₂ nanocrystals and their side-by-side nanorod assemblies", *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 13, no. 12, p. 4039, 2011.
- [132] S. K. Batabyal, L. Tian, N. Venkatram, W. Ji, and J. J. Vittal, "Phase-selective synthesis of CuInS₂ nanocrystals", *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 33, pp. 15037–15042, 2009.
- [133] M. E. Norako and R. L. Brutchey, "Synthesis of metastable wurtzite CuInSe₂ nanocrystals", *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 1613–1615, 2010.
- [134] J. J. Wang, Y. Q. Wang, F. F. Cao, Y. G. Guo, and L. J. Wan, "Synthesis of monodispersed wurtzite structure CuInSe₂ nanocrystals and their application in high-performance organic-inorganic hybrid photodetectors", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 35, pp. 12218–12221, 2010.
- [135] R. C. Erd and G. K. Czamanske, "Orickite and coyoteite, two new sulfide minerals from Coyote Peak, Humboldt County, California.", *Am. Mineral.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 245–254, 1983.
- [136] "LSR-3 (SEB effet Seebeck/Résistance électrique) Linseis Thermal Analysis." [Online]. Available: <http://www.linseis.com/fr/nos-produits/seebeck-resistance-electrique/lsr-3/>.
- [137] "LFA 1000 Laser Flash Appareil (conductivité thermique / diffusivité thermique) Linseis Thermal Analysis." [Online]. Available: <http://www.linseis.com/fr/nos-produits/diffusivite-thermique-conductivite-thermique/lfa-1000-laserflash/>.
- [138] M. A. Mamo, W. S. MacHado, W. A. L. Van Otterlo, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen, "Simple write-once-read-many-times memory device based on a carbon sphere-poly(vinylphenol) composite", *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 11, no. 11, pp. 1858–1863, 2010.
- [139] R. A. Robie, R. R. Seal II, and B. S. Hemingway, "Heat capacity and entropy of bornite (Cu₅FeS₄) between 6 and 760 K and the thermodynamic properties of phases in the system Cu-Fe-S", *Can. Miner.*, vol. 32, pp. 945–956, 1994.
- [140] R. A. Robie, L. B. Wiggins, P. B. Barton, and B. S. Hemingway, "Low-temperature heat capacity and entropy of chalcopyrite (CuFeS₂): estimates of the standard molar enthalpy and Gibbs free energy of formation of chalcopyrite and bornite (Cu₅FeS₄)", *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 17, no. 5, pp. 481–488, 1985.
- [141] E. L. Rosen, R. Buonsanti, A. Llordes, A. M. Sawvel, D. J. Milliron, and B. A. Helms, "Exceptionally Mild Reactive Stripping of Native Ligands from Nanocrystal Surfaces by Using Meerwein's Salt", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 51, no. 3, pp. 684–9, Jan. 2011.
- [142] A. Nag, M. V. Kovalenko, J. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, and D. V. Talapin, "Metal-free inorganic ligands for colloidal nanocrystals: S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃⁽²⁻⁾, OH⁻, and NH₂⁻ as surface ligands.", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 27, pp. 10612–20, Jul. 2011.
- [143] Y. Liu *et al.*, "Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in PbSe nanocrystal solids.", *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1960–9, May 2010.
- [144] A. Lefrançois, "Synthèse de nanocristaux de type Chalcopyrite en vue d'applications en cellules solaires", 2013.
- [145] J. Park *et al.*, "Efficient eco-friendly inverted quantum dot sensitized solar cells", *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 827–837, 2016.
- [146] H. Mcdaniel, N. Fuke, M. Pietryga, and V. I. Klimov, "Engineered CuInSe_xS_{2-x} Quantum Dots for Sensitized Solar Cells", 2013.

-
- [147] H. McDaniel, N. Fuke, N. S. Makarov, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, "An integrated approach to realizing high-performance liquid-junction quantum dot sensitized solar cells.", *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2887, Dec. 2013.
- [148] Y. Liu *et al.*, "Thermoelectric properties of semiconductor-metal composites produced by particle blending", *APL Mater.*, vol. 4, no. 10, p. 104813, Oct. 2016.
- [149] X. Yu, A. Shavel, X. An, Z. Luo, and A. Cabot, "Cu₂ZnSnS₄-Pt and Cu₂ZnSnS₄-Au Heterostructured Nanoparticles for Photocatalytic Water Splitting and Pollutant Degradation", 2014.
- [150] M. Ibáñez *et al.*, "High-performance thermoelectric nanocomposites from nanocrystal building blocks.", *Nat. Commun.*, vol. 7, no. May 2015, p. 10766, Mar. 2016.
- [151] L. L. Hung, C. K. Tsung, W. Huang, and P. Yang, "Room-temperature formation of hollow Cu₂O nanoparticles", *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 17, pp. 1910–1914, 2010.
- [152] L. Li, F. Hu, D. Xu, S. Shen, and Q. Wang, "Metal ion redox potential plays an important role in high-yield synthesis of monodisperse silver nanoparticles.", *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 48, no. 39, pp. 4728–30, 2012.
- [153] K. Kravchyk *et al.*, "Monodisperse and Inorganically Capped Sn and Sn/SnO₂ Nanocrystals for High-Performance Li-Ion Battery Anodes", pp. 4199–4202, 2013.
- [154] T. Shibuya *et al.*, "From kesterite to stannite photovoltaics: Stability and band gaps of the Cu₂(Zn,Fe)SnS₄ alloy", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 2, p. 21912, Jan. 2014.
- [155] Y. Hamanaka, K. Ozawa, and T. Kuzuya, "Enhancement of Donor – Acceptor Pair Emissions in Colloidal AgInS₂ Quantum Dots with High Concentrations of Defects", 2014.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : a. Mise en évidence de l'effet Seebeck par génération d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux subissant un gradient de température. b. Mise en évidence de l'effet Peltier par génération d'un flux de chaleur à la jonction de deux matériaux subissant une différence de potentiel.	- 6 -
Figure 1.2 : Schéma de fonctionnement d'un dispositif thermoélectrique en génération de courant.	- 7 -
Figure 1.3 : Efficacité d'un générateur thermoélectrique en fonction de ZT et de la température de la face chaude. Température de la face froide : 300 K.	- 9 -
Figure 1.4 : Dispositif tandem branché en série. La cellule solaire à colorant (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC), transparente, en face avant, génère le courant à la charge, et la chaleur issue des radiations solaires est transmise au module thermoélectrique en face arrière. Figure issue de la référence [20].	- 11 -
Figure 1.5 : Exemple de cellule thermoélectrique issue de la référence [18]. La différence de température entre les deux faces du dispositif est maximisée par l'isolation du dispositif sous vide, sous une paroi de verre.	- 12 -
Figure 1.6 : Diffusion des électrons dans un matériau de type n sous l'influence d'un gradient de température. Pour un matériau dopé p, les porteurs impliqués seraient les trous, et les charges seraient inversées, mais le principe reste le même.	- 13 -
Figure 1.7 : Conductivité électrique d'un semi-conducteur intrinsèque (CuInTe ₂) et dégénéré (CuIn _{0,99} Zn _{0,01} Te ₂) en fonction de la température. Figure issue de la référence [20].	- 14 -
Figure 1.8 : Influence du coefficient Seebeck (ici symbolisé α et pas S), de la conductivité électrique σ et de la conductivité thermique κ sur ZT. Figure issue de la référence [21].	- 15 -
Figure 1.9 : Conductivité thermique de réseau pour des skutterudites avec inclusion de Cérium et de Lanthane, et skutterudite CoSb ₃ . Figure issue de la référence [23].	- 16 -
Figure 1.10 : Facteur de mérite ZT de différents matériaux n et p commerciaux à l'état de l'art. Figure issue de la référence [21].	- 18 -
Figure 1.11 : Evolution du coefficient Seebeck (cercles) et de la conductivité électrique (triangles) de matériaux à base de tellure de bismuth dopé p (graphe de gauche) et n (graphe de droite) pour des échantillons issus de la partie la plus chaude (symboles pleins) et la plus froide (symboles creux) du matériau synthétisé par la technique de Bridgman, en fonction de la température. Figure issue de la référence [41].	- 20 -
Figure 1.12 : Abondance (fraction atomique) des éléments chimiques de la croûte continentale terrestre [45]. Le tellure (métalloïde), en plus des six éléments de la série du platine, l'or et le rhénium, sont les neuf métaux les plus rares.	- 21 -
Figure 1.13 : Maille cristalline de CaZn ₂ Sb ₂ . Ca en jaune, Zn en rouge, Sb en bleu. Figure issue de la référence [22].	- 22 -
Figure 1.14 : Densités électroniques dans la maille de Zn ₄ Sb ₃ . Figure issue de la référence [22].	- 22 -
Figure 1.15 : Maille cristalline d'une skutterudite 'remplie' (filled). Cation en jaune, antimoniure en bleu et métal en rouge [22].	- 23 -

Figure 1.16 : Combinaison d'une maille de type NaCl avec une maille de type zinc blende pour former une maille de type semi-Heusler. Figure issue de la référence [54].	- 24 -
Figure 1.17 : Conductivité thermique et facteur de mérite sans dimension ZT de matériaux de formule $\text{TiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Sb}$. Nano-inclusions d'InSb selon les pourcentages indiqués. Figure issue de la référence [55].	- 25 -
Figure 1.18 : Facteur de mérite sans dimension pour des nanofils de silicium de diamètre différent. Figure issue de la référence [63].	- 27 -
Figure 1.19 : Facteur de mérite de Bi_2Te_3 dopé au cuivre et au zinc. Les taux de dopage sont indiqués pour chaque métal. Figure issue de la référence [24].	- 29 -
Figure 1.20 : Organisation d'un cristal de chalcopirite CuFeS_2 non dopé.	- 33 -
Figure 1.21 : Organisation d'un cristal de chalcopirite CuFeS_{2-y} déficient en soufre.	- 34 -
Figure 1.22 : Organisation d'un cristal de chalcopirite $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ en excès de fer.	- 34 -
Figure 1.23 : Organisation d'un cristal de chalcopirite $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ en excès de cuivre.	- 35 -
Figure 1.24 : a. et b. Evolution du coefficient Seebeck de chalcopirites naturelles $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ pour différents excès de cuivre. En a., $x = 0,17$. En b., $x = 0,08$ et $x = 0,02$. Modèles théoriques en trait plein, données expérimentales en symboles. En c., Evolution de $S_{3/2}$, composante de S correspondant à la diffusion électron-magnon, et ΔE , l'énergie d'activation de ce phénomène. d. Evolution du facteur de puissance S^2/ρ en fonction de la température. Figure issue de la référence [82].	- 36 -
Figure 1.25 : Exemple de chalcopirite présentant une conduction de type p (conduction de trous). Evolution du coefficient Seebeck de nanocristaux de chalcopirite CuFeS_2 avec la température (en rouge), et de chalcopirite massive (en noir). Figure issue de la référence [83].	- 37 -
Figure 1.26 : Résistivité (a.) et coefficient Seebeck (b.) de chalcopirites de différentes stœchiométries en fonction de la température. $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{S}_2$ (bleu), $\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{1.03}\text{S}_2$ (vert) et $\text{Zn}_{0.03}\text{Cu}_{0.97}\text{FeS}_2$ (rouge). Figure issue de la référence [78].	- 39 -
Figure 1.27 : Conductivité électrique (a.) et coefficient Seebeck (b.) de chalcopirites $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ de différentes stœchiométries en fonction de la température. x correspond à l'excès de fer ou au déficit de cuivre dans la structure. Figure issue de la référence [80].	- 39 -
Figure 1.28 : Clichés MET et MET Haute résolution de nanocristaux de CuFeS_2 . Figure issue de la référence [99].	- 42 -
Figure 1.29 : Clichés MET de nanocristaux de CuFeS_2 , de composition mesurée par EDX. Figure issue de la référence [107].	- 44 -
Figure 2.1 : Montage expérimental de synthèse colloïdale des nanocristaux de CuFeS_2 .	- 51 -
Figure 2.2 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse de nanocristaux de CuFeS_2 par méthode 'heat-up'.	- 52 -
Figure 2.3 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse de nanocristaux de CuFeS_2 par méthode par injection à chaud.	- 53 -
Figure 2.4 : Clichés MET à différents agrandissements de nanocristaux de CuFeS_2 synthétisés par la méthode 'heat-up'.	- 54 -
Figure 2.5 : Clichés MET (gauche) et MEB (droite) de nanocristaux de CuFeS_2 synthétisés par la méthode d'injection à chaud.	- 55 -

Figure 2.6 : Cliché MEB de l'échantillon #43 de CuFeS ₂ et distribution en taille des nanocristaux réalisée sur plus de 500 nanocristaux.	- 57 -
Figure 2.7 : Évolution de la proportion de soufre appartenant aux ligands (dodécane-thiol) en fonction de la taille de nanocristaux de chalcopyrite CuFeS ₂ sphériques.	- 58 -
Figure 2.8 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de nanocristaux de chalcopyrite issus de l'échantillon #40. Perte de masse (axe gauche) et évolution de la température (axe droit) en fonction du temps de mesure.	- 59 -
Figure 2.9 : Profondeur d'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon constitué de plusieurs couches de nanocristaux sur un substrat silicium. La poire d'intégration de l'EDX peut traverser toute la couche de nanocristaux, le faisceau XPS ne sonde que la surface de l'échantillon.	- 61 -
Figure 2.10 : Modélisation du parcours des électrons dans une couche de CuFeS ₂ de 2 µm d'épaisseur sur un substrat de silicium à l'aide du logiciel Casino. Les trois couleurs (bleu, jaune et rouge) correspondent à différentes gammes d'énergie d'électrons, capables de pénétrer à une certaine profondeur dans le matériau.	- 62 -
Figure 2.11 : Exemple de spectre EDX de nanocristaux de chalcopyrite, issus de l'échantillon #40. Mesure réalisée à 20 keV.	- 63 -
Figure 2.12 : Stœchiométrie en cuivre (bleu, axe gauche), fer (rouge, axe gauche) et soufre (en jaune, axe droit) mesurée par Analyse Dispersive en Energie (EDX) d'échantillons de chalcopyrite en fonction de l'excès en précurseur de fer introduit lors de la synthèse.	- 64 -
Figure 2.13 : Stœchiométrie en cuivre (bleu, axe gauche), fer (rouge, axe gauche) et soufre (en jaune, axe droit) mesurée par XPS d'échantillons de chalcopyrite en fonction de l'excès en précurseur de fer introduit lors de la synthèse.	- 67 -
Figure 2.14 : Spectre XPS du soufre pour l'échantillon #40. Trois contributions principales sont indiquées en vert, rouge et bleu. Le spectre en jaune correspond à la contribution totale du soufre, lissée. La courbe noire correspond au spectre brut.	- 69 -
Figure 2.15 : Spectre XPS du fer pour l'échantillon #40. Deux contributions principales sont indiquées en rouge et en bleu. Le spectre en jaune correspond à la contribution totale du fer, lissée. La courbe noire correspond au spectre brut.	- 70 -
Figure 2.16 : Spectre XPS du cuivre pour l'échantillon #40. Deux contributions principales sont indiquées en rouge et en bleu. Le spectre en jaune correspond à la contribution totale du cuivre, lissée. La courbe noire correspond au spectre brut.	- 70 -
Figure 2.17 : Illustration de la loi de Bragg. Les rayons X provenant de la source atteignent l'échantillon sous l'incidence θ . Ils sont alors diffusés par les atomes de la structure, organisés selon des plans atomiques réguliers. La différence de marche introduite entre les rayons diffusés produit des interférences qui sont à l'origine du phénomène de diffraction.	- 72 -
Figure 2.18 : Dépôt de nanocristaux de CuFeS ₂ sur substrat de silicium désorienté pour analyse DRX sur poudres.	- 75 -
Figure 2.19 : Maille cristalline de la chalcopyrite CuFeS ₂ . Quadratique (a.). Soufre en orange, fer et cuivre en bleu clair et bleu foncé. Cubique Zinc Blende (b.). Soufre en orange, fer et cuivre en vert.	- 75 -
Figure 2.20 : Maille cristalline de CuInS ₂ cristallisant dans la phase wurtzite. Anions (S ²⁻) en jaune, cations (In ³⁺ , Cu ⁺) en blanc.	- 76 -

Figure 2.21 : Diffractogramme de nanocristaux issus de l'échantillon #10 (violet). Stœchiométrie de l'échantillon : $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_{1,94}$. Les pics en bleu correspondent à la structure chalcopyrite CuFeS_2 quadratique (fiche ICDD 004-009-9776).....	- 78 -
Figure 2.22 : Diffractogramme de nanocristaux issus de l'échantillon #61 (orange). Stœchiométrie de l'échantillon : $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$. Les pics en rouge correspondent à la structure wurtzite CuFeS_2 hexagonal, et sont simulés à partir de CuInS_2 (fiche ICDD 004- 016-2016).....	- 79 -
Figure 2.23 : Taille des cristallites calculée avec la formule de Scherrer pour chaque pic de diffraction, en fonction de l'angle 2θ . En violet : Échantillon #10, stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_{1,94}$. Phase chalcopyrite quadratique. En orange : Échantillon #61, stœchiométrie $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$. Phase Wurtzite hexagonale.....	- 80 -
Figure 2.24 : Affinement Rietveld de l'échantillon #10, basé sur la phase chalcopyrite. Un zoom est effectué sur le premier pic pour illustrer la qualité de l'affinement.....	- 81 -
Figure 2.25 : Affinement Rietveld de l'échantillon #61, basé sur la phase wurtzite. Un zoom est effectué sur les premiers pics pour illustrer la qualité insuffisante de l'affinement.	- 82 -
Figure 2.26 : Diffractogrammes des échantillons de nanocristaux de CuFeS_2 obtenus par la méthode 'heat-up'. Phase quadratique chalcopyrite, fiche ICDD 04-009-9776 (violet). Phase hexagonale wurtzite, simulée à partir de la fiche ICDD 004-016-2016 (orange).....	- 84 -
Figure 2.27 : Agrandissement autour des pics (112) de la phase chalcopyrite ($2\theta = 29,3^\circ$) et (002) de la phase wurtzite ($2\theta = 29,05^\circ$). Phase quadratique chalcopyrite, fiche ICDD 04- 009-9776 (violet). Phase hexagonale wurtzite, simulée à partir de la fiche ICDD 004-016- 2016 (orange).....	- 85 -
Figure 2.28 : Rapport d'intensités entre les deux pics les plus intenses des phases chalcopyrite ((112), $2\theta = 29,3^\circ$) et wurtzite ((002), $2\theta = 29,05^\circ$) et évolution avec la stœchiométrie des échantillons.	- 87 -
Figure 2.29 : Rapport d'intensités entre les deux pics les plus intenses des phases chalcopyrite ((112), $2\theta = 29,3^\circ$) et wurtzite ((002), $2\theta = 29,05^\circ$) et évolution avec la stœchiométrie des échantillons.	- 87 -
Figure 2.30 : Rapport d'intensités entre les pics de la phase wurtzite : WZ 100 / WZ 002 (carrés rouges) et WZ 101 / WZ 002 (triangles verts).	- 88 -
Figure 2.31 : Evolution des largeurs à mi-hauteur des pics les plus intenses de la phase wurtzite : 100, $2\theta = 27,7^\circ$ (cercles bleus), 002, $2\theta = 29,05^\circ$ (losanges verts) et 101, $2\theta = 31,3^\circ$ (carrés rouges), pour des échantillons de différentes stœchiométries.	- 90 -
Figure 2.32 : Diffractogramme de l'échantillon #40 (nanocristaux $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$). Poudres après synthèse (Orange), après recuit à 400°C pendant 1 heure (Violet) et après pressage en pastille compacte (Violet). Mise en évidence de la transition wurtzite – chalcopyrite après recuit des poudres. Phase quadratique Chalcopyrite, fiche ICDD 04-0095-9776, plans cristallins indiqués en violet. Phase hexagonale Wurtzite, simulée à partir de la fiche ICDD 004-016-2016 de CuInS_2 wurtzite, plans cristallins indiqués en orange.....	- 91 -
Figure 2.33 : Zoom dans le diffractogramme de l'échantillon #40 (nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$) avant et après traitement thermique et pressage à chaud.	- 92 -
Figure 2.34 : Schéma de principe de l'expérience de diffraction des rayons X en température. Les nanocristaux sont déposés sur un substrat de silicium, qui est chauffé par une platine dans une enceinte hermétique (dôme) en graphite. Un flux d'azote constant est maintenu tout au long de l'expérience.....	- 94 -

Figure 2.35 : Diffractogrammes de l'échantillon #40 (nanocristaux $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$) en fonction des traitements thermiques. Phase quadratique chalcopyrite, fiche ICDD 04-009-9776 (violet). Phase hexagonale wurtzite, simulée à partir de la fiche ICDD 004-016-2016 (orange).....	- 95 -
Figure 2.36 : Zoom dans les diffractogrammes de l'échantillon #40 (nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$) ayant subi différents traitements thermiques.	- 96 -
Figure 3.1 : Schéma de montage du recuit des nanocristaux dans un four tubulaire sous flux d'argon.....	- 100 -
Figure 3.2 : Schéma de montage du pressage à chaud des nanocristaux dans une presse en graphite en boîte à gants.	- 101 -
Figure 3.3 : Principe de fonctionnement de l'appareil de mesure combinée de coefficient Seebeck et de conductivité électrique, Linseis LSR 3 [136].	- 102 -
Figure 3.4 : Principe de fonctionnement de l'appareil de mesure de diffusivité thermique Linseis LFA 1000 [137].	- 103 -
Figure 3.5 : Coefficient Seebeck (a.) et conductivité électrique (b.) de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (#40) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 107 -
Figure 3.6: Coefficient Seebeck (a.) et conductivité électrique (b.) de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ compactés, échantillon #40. Mesures réalisées entre 50 °C et 500 °C.	- 109 -
Figure 3.7 : Coefficient Seebeck (a.) et conductivité électrique (b) de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,85}$ (violet, échantillon #43) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 110 -
Figure 3.8 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (échantillon #40) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.	- 112 -
Figure 3.9 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (échantillon #40) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.	- 112 -
Figure 3.10 : Coefficient Seebeck de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,85}$ (violet, échantillon #43) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.	- 114 -
Figure 3.11 : Conductivité électrique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,85}$ (violet, échantillon #43) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.	- 114 -
Figure 3.12 : Facteur de puissance de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,85}$ (violet, échantillon #43) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.	- 115 -
Figure 3.13 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.	- 116 -
Figure 3.14 : Facteur de mérite ZT de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C.	- 117 -
Figure 3.15 : Evolution des grandeurs caractéristiques de CuFeS_2 en fonction du rapport de charges cationiques / anioniques, correspondant au taux de dopage n atteint dans le matériau.....	- 118 -

Figure 3.16 : Description de la procédure d'élimination de ligands organiques de nanocristaux de CuFeS_2 ou CuInS_2 par le sel de Meerwein (a.) et de leur échange par des chalcogénures (b.).....	- 121 -
Figure 3.17 : Spectre FTIR de nanocristaux de CuInS_2 avant échange de ligands (DDT) et après échange de ligands (EHT, sel de Meerwein, Se^{2-} , S^{2-}).....	- 122 -
Figure 3.18 : Coefficient Seebeck de nanocristaux de $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ traité avec K_2Se (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 123 -
Figure 3.19 : Conductivité électrique de nanocristaux de $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ + K_2Se (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 124 -
Figure 3.20 : Facteur de puissance de nanocristaux de $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ + K_2Se (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 126 -
Figure 3.21 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ + K_2Se (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 126 -
Figure 3.22 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ (rouge, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.98}$ + K_2Se (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 127 -
Figure 3.23 : Coefficient Seebeck (a.), conductivité électrique (b.) et facteur de puissance (c.) de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{CuFeS}_{0.41}\text{Se}_{1.34}$ (vert, échantillon #62) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 129 -
Figure 3.24 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{CuFeS}_{0.41}\text{Se}_{1.34}$ (vert, échantillon #62) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 130 -
Figure 3.25 : Facteur de mérite (ZT) de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{CuFeS}_{0.41}\text{Se}_{1.34}$ (vert, échantillon #62) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 131 -
Figure 3.26 : Coefficient de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{0.96}\text{S}_{1.78}$ + Cu 5 % molaire (bleu, échantillon #41) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 134 -
Figure 3.27 : Conductivité électrique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{0.96}\text{S}_{1.78}$ + Cu 5 % molaire (bleu, échantillon #41) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 135 -
Figure 3.28 : Facteur de puissance de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{0.96}\text{S}_{1.78}$ + Cu 5 % molaire (bleu, échantillon #41) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 135 -
Figure 3.29 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{0.96}\text{S}_{1.78}$ + Cu 5 % molaire (bleu, échantillon #41) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 136 -
Figure 3.30 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{1.88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{0.96}\text{S}_{1.78}$ + Cu 5 % molaire (bleu, échantillon #41) compactés. Mesures réalisées entre 50°C et 400°C	- 136 -

Figure 3.31 : Coefficient Seebeck de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,86} + \text{Ag}$ 5 % molaire (vert, échantillon #44) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{1,85} + \text{Ag}$ 10 % molaire (gris, échantillon #38) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.....	- 137 -
Figure 3.32 : Conductivité électrique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,86} + \text{Ag}$ 5 % molaire (vert, échantillon #44) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{1,85} + \text{Ag}$ 10 % molaire (gris, échantillon #38) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 139 -
Figure 3.33 : Facteur de puissance de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,86} + \text{Ag}$ 5 % molaire (vert, échantillon #44) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{1,85} + \text{Ag}$ 10 % molaire (gris, échantillon #38) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.....	- 139 -
Figure 3.34 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,86} + \text{Ag}$ 5 % molaire (vert, échantillon #44) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{1,85} + \text{Ag}$ 10 % molaire (gris, échantillon #38) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 140 -
Figure 3.35 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{1,03}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,86} + \text{Ag}$ 5 % molaire (vert, échantillon #44) et $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{1,85} + \text{Ag}$ 10 % molaire (gris, échantillon #38) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.....	- 141 -
Figure 3.36 : Coefficient Seebeck de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 143 -
Figure 3.37 : Conductivité électrique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 143 -
Figure 3.38 : Facteur de puissance de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 144 -
Figure 3.39 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 144 -
Figure 3.40 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40) et $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 145 -
Figure 3.41: Coefficient Seebeck (a.), conductivité électrique (b.) et facteur de puissance (c.) de nanocristaux de $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61), $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98} + \text{Sn}$ 1 % molaire (rose, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98} + \text{Sn}$ 3 % molaire (marron, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 146 -
Figure 3.42 : Conductivité thermique de nanocristaux de $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61), $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98} + \text{Sn}$ 1 % molaire (rose, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98} + \text{Sn}$ 3 % molaire (marron, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 147 -
Figure 3.43 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61), $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98} + \text{Sn}$ 1 % molaire (rose, échantillon #61) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98} + \text{Sn}$ 3 % molaire (marron, échantillon #61) compactés. Mesures réalisées entre 50 °C et 400 °C.	- 148 -
Figure 3.44 : Facteur de mérite de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,88}$ (noir, échantillon #40), $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98}$ (rouge, échantillon #61), $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{1,84}$ (orange, échantillon #37) et $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{1,98} + \text{K}_2\text{Se}$ (bleu, échantillon #61 + K_2Se) compactés et de chalcopryrite CuFeS_2 issue de la littérature [80]. Mesures réalisées entre 50 °C et 500 °C.	- 150 -

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Synthèses de nanocristaux de CuFeS_2 , références issues de la littérature.	- 50 -
Tableau 2.2 : Distribution en taille d'échantillons de nanocristaux de CuFeS_2 déterminée à partir de clichés MEB.	- 57 -
Tableau 2.3 : Stœchiométries attendues selon les quantités de précurseurs introduites, mesure en EDX des stœchiométries de nanocristaux de chalcopyrite après synthèse et rapport cations (charges positives) / anions (charges négatives), calculé avec les ions Fe^{3+} , Cu^+ et S^{2-} . Bleu : Espèce déficiente par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Rouge : Espèce en excès par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$	- 63 -
Tableau 2.4 : Valeurs utilisés des stœchiométries des échantillons d'après l'analyse EDX.	- 64 -
Tableau 2.5 : Mesures en XPS des stœchiométries de nanocristaux de chalcopyrite comparées aux mesures en EDX. Bleu : Espèce déficiente par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Rouge : Espèce en excès par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$	- 67 -
Tableau 2.6 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans les nanocristaux analysés par XPS.	- 68 -
Tableau 2.7 : Plans cristallins appartenant aux deux phases Wurtzite (orange) et Chalcopyrite (violet) et leurs positions angulaires (2θ). La phase CuFeS_2 wurtzite est simulée à partir d'une fiche ICDD de CuInS_2 wurtzite dont la référence est indiquée.	- 77 -
Tableau 2.8 : Rapport d'intensités entre les deux pics les plus intenses des phases chalcopyrite ($112, 2\theta = 29,3^\circ$) et wurtzite ($002, 2\theta = 29,05^\circ$).	- 86 -
Tableau 2.9 : Rapport d'intensités entre les pics de la phase wurtzite : $100, 2\theta = 27,7^\circ$, $002, 2\theta = 29,05^\circ$ et $101, 2\theta = 31,3^\circ$	- 88 -
Tableau 2.10 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses de la phase wurtzite : $100, 2\theta = 27,7^\circ$, $002, 2\theta = 29,05^\circ$ et $101, 2\theta = 31,3^\circ$, pour des échantillons de différentes stœchiométries.	- 89 -
Tableau 2.11 : Evolution de la taille des cristallites selon la formule de Scherrer pour l'échantillon #40 de nanocristaux de $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{1,96}$. Pic de la chalcopyrite : $112, 2\theta = 29,3^\circ$. Pic de la wurtzite : $002, 2\theta = 29,05^\circ$	- 92 -
Tableau 2.12 : Rapport d'intensités entre les pics les plus intenses des phases chalcopyrite ($112, 2\theta = 29,3^\circ$) et wurtzite ($002, 2\theta = 29,05^\circ$) en fonction des traitements thermiques appliqués.	- 96 -
Tableau 3.1 : Stœchiométries attendues des échantillons, selon les masses de précurseurs pesées.	- 104 -
Tableau 3.2 : Mesure en EDX des stœchiométries de nanocristaux de chalcopyrite après synthèse et après pressage Bleu : Espèce déficiente par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Rouge : Espèce en excès par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Nuances de Jaune : Rapport cation / anion, avec charges $\text{Fe} = +3$, $\text{Cu} = +1$, $\text{S} = -2$. Les échantillons sont classés par rapport cation / anion décroissant pour les mesures effectuées après pressage.	- 105 -
Tableau 3.3 : Température d'augmentation du coefficient Seebeck pour différents échantillons de nanocristaux de chalcopyrite compactés.	- 108 -
Tableau 3.4 : Mesure en EDX des stœchiométries de nanocristaux de chalcopyrite après pressage à chaud. Bleu : Espèce déficiente par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Rouge :	

Liste des tableaux

Espèce en excès par rapport à la stœchiométrie $\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$. Vert : Quantité en accord avec la stœchiométrie $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{2.0}$. Nuances de Jaune : Rapport cation / anion, avec charges $\text{Fe} = +3$, $\text{Cu} = +1$, $\text{S} = -2$, $\text{Se} = -2$ - 125 -

LISTE DES EQUATIONS

$\Delta V = -(S_A - S_B) \cdot \Delta T$ (1.1) - 5 -

$Q = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I$ (1.2) - 5 -

$Q = -KJ \cdot \Delta T$ (1.3) - 6 -

$K = d\Pi/dT - S$ (1.4) - 6 -

$\Pi = T \cdot S$ (1.5) - 6 -

$P_{charge} = I^2 R_C$ (1.6) - 8 -

$\Delta V = -(S_p - S_n) \cdot \Delta T$ (1.7) - 8 -

$P_{Seebeck} = (S_p - S_n) T_c \cdot I$ (1.8) - 8 -

$P_{Conduction} = -(K_n + K_p) \Delta T$ (1.9) - 8 -

$P_{Joule} = -12 I^2 (R_p + R_n)$ (1.10) - 8 -

$\eta = I^2 R_C (S_p - S_n) T_c \cdot I - (K_n + K_p) \Delta T - 12 I^2 (R_p + R_n)$ (1.11) - 8 -

$\eta = T_c - T_f T_c \cdot 1 + ZT - 11 + ZT + T_f/T_c = \eta_{Carnot} \times 1 + ZT - 11 + ZT + T_f/T_c$ (1.12) - 9 -

$m = \frac{R_L}{R}$ (1.13) - 9 -

$Z = \alpha^2 \frac{\sigma}{\lambda}$ (1.14) - 10 -

$ZT = \alpha^2 \frac{\sigma}{\lambda} T$ (1.15) - 10 -

$S = \frac{dV}{dT} = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}$ (1.16) - 13 -

$\sigma = ne\mu$ (1.17) - 14 -

$\lambda = \lambda_c + \lambda_l$ (1.18) - 17 -

$\lambda_c = ne\mu LT$ (1.19) - 17 -

$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ (2.1) - 72 -

$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma - \frac{2kl}{bc} (\cos \alpha - \cos \beta \cdot \cos \gamma) - \frac{2lh}{ca} (\cos \beta - \cos \gamma \cdot \cos \alpha) - \frac{2hk}{ab} (\cos \gamma - \cos \alpha \cdot \cos \beta)}}$ (2.2) - 72 -

$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}}$ (2.3) - 73 -

$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$ (2.4) - 73 -

$D = K\lambda(B - B_{ins}) \cos\theta$ (2.5) - 73 -

$\kappa = \lambda/\rho C_p$ (3.1) - 103 -

RÉSUMÉ

La thèse présente l'étude de nanocristaux semi-conducteurs pour leur intégration dans des dispositifs de conversion thermoélectrique. La chalcopyrite, CuFeS_2 , offre une alternative intéressante aux matériaux classiques, car composée d'éléments abondants et non-toxiques. La synthèse par voie chimique permet de contrôler la composition du matériau et la taille des nanocristaux pour diffuser les phonons et diminuer la conductivité thermique.

La synthèse des nanocristaux et leur étude structurale est décrite, et une transition de phase de la wurtzite vers la chalcopyrite est mise en évidence. Le matériau obtenu est conducteur de type n, et sa conductivité thermique est réduite par nanostructuration. La mise en forme des nanocristaux est détaillée, ainsi que l'optimisation de leurs propriétés thermoélectriques. En faisant varier la composition des nanocristaux, on modifie le taux de dopage du matériau. Un remplacement des ligands natifs des nanocristaux permet d'augmenter leur conductivité électrique. Enfin, des nanoparticules métalliques sont introduites en mélange avec les nanocristaux afin d'augmenter la conductivité électrique du nanocomposite.

Cette thèse met en relation la structure, la composition et les propriétés thermoélectriques de nanocristaux ternaires, et les matériaux optimisés présentent des efficacités comparables aux résultats de la littérature. A travers une combinaison efficace des facteurs d'influence étudiés, ces efficacités pourront être dépassées lors de futurs travaux, et le matériau intégré à un dispositif de conversion thermoélectrique couplé à une cellule photovoltaïque, pour la conversion de l'énergie solaire par les deux phénomènes.

Mots clés : Chalcopyrite, Nanocristaux, Synthèse Colloïdale, Thermoélectricité

ABSTRACT

This thesis presents the studies made on semiconducting nanocrystals, to be integrated in thermoelectric generators. Chalcopyrite, CuFeS_2 , offers an interesting way to replace classic materials as a non-toxic earth-abundant substitute. The chemical synthesis allows to control the composition of the material and the size of the nanocrystals, to scatter phonons and diminish the thermal conductivity.

Chemical synthesis, structural characterizations of the nanocrystals and a phase transition from the wurtzite phase to the chalcopyrite phase are described. The material is n type, and its thermal conductivity is reduced due to the nanostructuration. The preparation of the nanocrystals as a solid material, and the improvement of their efficiency is explained. Varying the composition of the nanocrystals allows to dope the material, and replacing the native ligands of the nanocrystals increases its electrical conductivity. Finally, metallic nanoparticles are blended with the nanocrystals to improve the electrical conductivity of the resulting nanocomposite material.

This thesis relates structure, composition and thermoelectrical properties of ternary nanocrystals, and our best results are state of the art. With a proper combination of the studied parameters, the optimized material could be integrated to a thermoelectric - photovoltaic device, for conversion of the solar energy through the two phenomena.

Keywords: Chalcopyrite, Nanocrystals, Colloidal Synthesis, Thermoelectricity