



HAL
open science

Identification, synthèse et caractérisation de phases tétraédrites pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques

Yohan Bouyrie

► **To cite this version:**

Yohan Bouyrie. Identification, synthèse et caractérisation de phases tétraédrites pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques. Energie électrique. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0089 . tel-01599972

HAL Id: tel-01599972

<https://theses.hal.science/tel-01599972>

Submitted on 2 Oct 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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE
Ecole doctorale N°409 : Energie, Mécanique et Matériaux (EMMA)
Institut Jean Lamour (Nancy)

Thèse

présentée par

Yohan BOUYRIE

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Science des Matériaux

Identification, synthèse et caractérisation de phases tétraédrites pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques

Membres du jury :

Mme Maryline Guilloux-Viry	Rapporteur	Professeur à l'Université de Rennes 1
Mr Nita Dragoe	Rapporteur	Professeur à l'Université Paris Sud XI, ICMMO
Mr Jiří Hejtmánek	Examineur	Directeur de recherche à l'Institut Physique de Prague
Mr Stéphane Pailhès	Examineur	Chargé de recherche à l'Institut Lumière Matière, Lyon
Mr Christophe Candolfi	Co-directeur de thèse	Maitre de conférence à l'Université de Lorraine, Nancy
Mme Anne Dauscher	Co-directeur de thèse	Chargée de recherche à l'Institut Jean Lamour, Nancy
Mr Bertrand Lenoir	Directeur de thèse	Professeur à l'Université de Lorraine, Nancy

Remerciements

Le travail de recherche présenté dans le manuscrit a été accompli au sein de l'Institut Jean Lamour à Nancy dirigé par Mr Eric GAFFET, dans l'équipe 204 « Matériaux à propriétés thermoélectriques ». Je remercie vivement ce dernier de m'avoir accueilli dans le laboratoire.

Je tiens à souligner ma gratitude envers Mme Maryline GUILLOUX-VIRY et Mr Nita DRAGOE pour avoir accepté de juger cette thèse en tant que rapporteurs. J'adresse également mes remerciements à Mr Stéphane PAILHES et Mr Jiří HEJTMANEK pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse en tant qu'examineurs.

Mon doctorat a été encadré par Mr Bertrand LENOIR, directeur de thèse, Mr Christophe CANDOLFI et Mme Anne DAUSCHER, co-directeurs de thèse. Je tiens à leur exprimer ma plus sincère gratitude pour leur accueil dans l'équipe, leur attention, leur disponibilité et tous les conseils avisés qu'ils ont su me transmettre. Ce fut un honneur que de travailler dans cette équipe et de pouvoir bénéficier de leurs connaissances, leur savoir faire et leurs expériences. Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes de l'équipe et de l'Institut qui ont contribué à ce travail de doctorat. Un grand merci particulièrement à Philippe MASSCHELEIN, Viktoriia OHORODNIICHUK, Jean-Baptiste VANEY, Iurii KOGUT, Marie-Cécile DE WEERD, Pascal VILLEGGER, Sandrine MATHIEU et Bernard MALAMAN. Je remercie aussi nos collaborateurs extérieurs que sont Stéphane PAILHES, pour les études de diffusion inélastique des neutrons (LLB et ILL), et Janusz TOBOLA, pour les calculs de structure de bandes électroniques.

Je n'oublie pas Selma SASSI et Driss KENFAUI que je tiens à remercier pour leur bonne humeur et leur sympathie. Je leur souhaite bon courage pour la suite.

Je veux également adresser ma gratitude à Mr Silvère BARRAT pour m'avoir donné la chance d'enseigner en tant que chargé de travaux dirigés du module TME en première année d'Ecole des Mines de Nancy. Je le remercie lui ainsi que mes collègues enseignants pour leur expérience et leurs conseils.

Enfin, je dédie ce travail à ma famille qui a su m'encourager pendant ces trois ans de doctorat et plus particulièrement à mes parents et ma soeur qui m'ont soutenu au quotidien.

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur la thermoélectricité

I-1) Introduction

I-2) Aspects historiques

I-2-1) Historique

I-2-2) Applications

I-3) Description macroscopique et microscopique des effets thermoélectriques

I-3-1) Thermodynamique des processus irréversibles

I-3-2) Description microscopique qualitative de l'effet Seebeck

I-3-3) Description microscopique de l'effet Peltier

I-3-4) Description microscopique qualitative de l'effet Thomson

I-4) Performances thermoélectriques d'un dispositif

I-4-1) Modèle idéal

I-4-2) Critères d'optimisation d'un dispositif thermoélectrique

I-4-3) Optimisation de la composante électronique du facteur de mérite

I-4-4) Optimisation de la composante de réseau du facteur de mérite

I-5) Matériaux thermoélectriques

I-5-1) Matériaux conventionnels

I-5-2) Matériaux non conventionnels

I-6) Conclusion

I-7) Références

Chapitre II : Etat de l'art des matériaux tétraédrites

II-1) Introduction

II-2) Sels sulfurés

II-2-1) Nomenclature

II-2-2) Classification

II-3) Composés sulfurés naturels étudiés en thermoélectricité

II-3-1) Composé CuFeS_2

II-3-2) Composé Cu_5FeS_4

II-3-3) Composé Cu_3SbS_4

II-3-4) Composé Cu_2S

II-3-5) Composé $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ (M= Ge, Sn, Zn, Fe, As, Sb..)

II-4) Les tétraédrites

II-4-1) Définition

II-4-2) Composition chimique

II-4-3) Structure cristallographique

II-4-4) Stabilité de la solution solide $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$

II-4-5) Stabilité électronique des tétraédrites

II-5) Propriétés thermoélectriques des composés tétraédrites

II-6) Conclusion

II-7) Références

Chapitre III : Techniques expérimentales

III-1) Introduction

III-2) Techniques de caractérisation structurales, physico-chimiques et thermiques des matériaux

- III-2-1) Diffraction des rayons X
- III-2-2) Microscopie électronique à balayage
- III-2-3) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

III-3) Techniques de mesures des propriétés de transport électriques et thermiques basses températures

- III-3-1) Principe de mesure de la résistivité électrique
- III-3-2) Principe de mesure de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck
- III-3-3) Dispositif expérimental de mesure des propriétés de transport
- III-3-4) Mesure de la chaleur spécifique à basse température

III-4) Techniques de mesures des propriétés de transport électriques et thermiques hautes températures

- III-4-1) Mesure de la conductivité thermique
- III-4-2) Mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique

III-5) Diffusion inélastique des neutrons

- III-5-1) Diffusion inélastique des neutrons sur poudre
- III-5-2) Diffusion inélastique des neutrons sur monocristal

III-6) Conclusion

III-7) Références

Chapitre IV : Elaboration et caractérisations structurales et physico-chimiques des composés tétraédrites synthétiques

IV-1) Introduction

IV-2) Synthèse et mise en forme des matériaux

- IV-2-1) Synthèse des matériaux
- IV-2-2) Densification de l'échantillon par « spark plasma sintering » (SPS)

IV-3) Caractérisations structurales et physico-chimiques des composés $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{B}_y\text{S}_{13-z}\text{C}_z$

- IV-3-1) Série ternaire (composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)
- IV-3-2) Séries au tellure (composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$)
- IV-3-3) Série au cobalt (composition $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$)
- IV-3-4) Série au sélénium (composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$)
- IV-3-4) Séries supplémentaires (composition $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ avec $M = \text{Zn}, \text{Ni}$)

IV-4) Conclusion

IV-5) Références

Chapitre V : Structure de bande et propriétés de transport des composés tétraédrites synthétiques

V-1) Introduction

V-2) Structure de bandes électroniques des composés de type $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$

V-3) Propriétés thermoélectriques de l'échantillon biphasé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

V-4) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$

- V-4-1) Propriétés de transport à basses températures (2 – 300 K)
- V-4-2) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K) série Pf₁
- V-4-3) Etude des vibrations de réseau dans les matériaux tétraédrites

V-5) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$

- V-5-1) Propriétés de transport à basses températures (2 – 300 K)

V-5-2) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K)

V-6) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$

V-6-1) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K)

V-7) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}$)

V-7-1) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K)

V-8) Conclusion

V-9) Références

Conclusion générale

Annexe 1 : Etude de l'échantillon $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$

Résumé :

Introduction générale

La croissance économique et sociétale sans précédent de l'humanité depuis plus d'un siècle est intimement liée à l'exploitation des ressources énergétiques que sont le pétrole, le charbon et le gaz naturel. La demande mondiale en énergies fossiles est d'ailleurs à l'origine d'une escalade dramatique de troubles sociaux et politiques, ainsi que du changement climatique en raison de l'importante émission de gaz à effet de serre par les activités humaines.

Néanmoins, la demande mondiale croissante en matière de production, de conservation et de gestion de l'énergie a suscité un regain d'intérêt pour des énergies alternatives respectueuses de l'environnement. Nous pouvons ainsi citer comme sources d'énergie renouvelable le solaire, l'éolien, la biomasse ou encore la géothermie. Notons que plus de 60% de l'énergie produite par un système (combustion de combustibles fossiles, réactions chimiques, désintégration nucléaire, la lumière du soleil, etc..) est libérée sous forme de chaleur résiduelle; par conséquent la récupération de cette énergie thermique perdue au moyen de systèmes qui présentent une efficacité de conversion accrue est devenu un objectif majeur.

C'est dans ce contexte que les matériaux dits thermoélectriques peuvent jouer un rôle des plus importants en convertissant directement la chaleur en électricité (mode générateur électrique) ou l'électricité en froid et même chaud selon le sens du courant (mode réfrigérateur). Le chauffage de la maison, l'échappement des gaz dans une automobile et de nombreux processus industriels génèrent d'énormes quantités de chaleur perdue qui pourrait être en partie convertie en électricité en utilisant des générateurs thermoélectriques. La partie active de ces dispositifs est constituée de matériaux semi-conducteurs et présentent l'avantage d'être sans pièces mobiles, silencieux et fiables, les rendant idéaux dans des applications où le rendement de conversion n'est pas le critère prioritaire.

Depuis la fin des années 1950, les efforts ont été principalement dirigés vers des applications thermoélectriques terrestres de refroidissement et de production d'énergie. Néanmoins, à l'époque, l'application majeure de cette technologie reste dans le domaine spatial puisque les scientifiques ont très vite compris son importance et le caractère unique de

sa contribution dans l'exploration spatiale. Les dispositifs thermoélectriques ont en effet fourni l'énergie électrique nécessaire au bon fonctionnement des émetteurs de signaux radio, des ordinateurs de bord, des gyroscopes et des systèmes de navigation de plusieurs sondes spatiales lancées dans l'espace lointain. La fiabilité des générateurs thermoélectriques embarqués reste encore inégalée, dépassant de loin les exigences de conception initiale, permettant aux missions originales d'être considérablement étendues (ex : Voyager II).

Cependant l'efficacité de conversion de ces matériaux reste faible (5-10%) ce qui ne permet pas d'envisager des applications terrestres à grande échelle comme, par exemple, remplacer l'alternateur dans les voitures ou les réfrigérateurs domestiques par une technologie thermoélectrique.

Toutefois un regain d'intérêt pour la thermoélectricité a commencé dans les années 1990 à la suite de prédictions théoriques qui ont suggéré que l'efficacité thermoélectrique pourrait être grandement améliorée grâce aux nanostructures. Dans le même temps, des matériaux massifs de structure complexe tels que les skutterudites, les clathrates ou bien encore des phases Zintl ont été explorés.

Les travaux dans ce manuscrit s'inscrivent dans cette deuxième thématique et concernent la synthèse de composés massifs nommés « tétraédrites ». Cette étude a pour objectif d'explorer en détail les propriétés thermoélectriques de ces composés. Ces matériaux possèdent en effet les propriétés requises pour être intéressants d'un point de vue thermoélectrique, hypothèse confortée par les résultats expérimentaux récemment parus dans la littérature.

Notre travail de recherche s'est par conséquent focalisé sur l'étude des composés $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$ et des éventuelles substitutions possibles sur les différents sites de la structure cristalline (groupe d'espace $I\bar{4}3m$). En effet, il a été montré que la substitution du cuivre par un autre métal de transition ou bien la substitution de l'antimoine par du tellure permettent d'atteindre des performances thermoélectriques excédant celles du matériau ternaire de référence $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. L'optimisation des propriétés résulte de l'addition d'électrons supplémentaires qui se traduit par une transition progressive d'un état métallique, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, vers un état semi-conducteur, $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$, lorsque la teneur en tellure augmente par exemple. La caractéristique principale de ces tétraédrites est de présenter une

très faible conductivité thermique, de l'ordre de $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre 300 et 700 K, avec la possibilité de moduler le coefficient Seebeck en fonction des substitutions sur les deux sites du cuivre et de l'antimoine.

Dans le Chapitre I, nous aborderons le domaine de la thermoélectricité. Après un bref historique des recherches entreprises sur les matériaux thermoélectriques, nous introduirons les principes de base de la conversion d'énergie par effets thermoélectriques. Nous discuterons ensuite des performances thermoélectriques d'un dispositif idéal afin de montrer que le facteur de mérite adimensionnel ZT représente le paramètre essentiel permettant de comparer les différents composés thermoélectriques étudiés. Par la suite, nous verrons comment optimiser les propriétés thermoélectriques des matériaux afin de maximiser ce facteur et finalement nous terminerons cette partie par la description de quelques familles de composés dont les performances thermoélectriques sont intéressantes.

Les matériaux thermoélectriques nommés tétraédrites, qui sont au cœur de nos travaux de recherche, feront l'objet d'une description détaillée dans le Chapitre II. Nous y présenterons la famille des sels sulfurés avec leurs caractéristiques chimiques et structurales ainsi que leurs propriétés thermoélectriques pour certains d'entre eux. Un état de l'art complet des études entreprises en thermoélectricité sur les tétraédrites viendra conclure ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées seront passées en revue. Nous nous intéresserons aux instruments permettant la caractérisation structurale, physico-chimique et de la stabilité thermique de nos échantillons (diffractomètre de rayons X, microscope électronique à balayage, microsonde, four d'analyse thermique différentielle). Nous verrons également les protocoles et les dispositifs expérimentaux qui permettent de sonder les propriétés thermoélectriques à basse ($2 - 300 \text{ K}$) et à haute température ($300 - 700 \text{ K}$), ainsi que la mesure expérimentale de la chaleur spécifique.

Les premiers résultats expérimentaux obtenus sur les différentes séries de matériaux tétraédrites synthétisés au cours de la thèse seront regroupés dans le chapitre IV (homogénéité chimique et stabilité thermique). Les données obtenues sur les propriétés de transport des tétraédrites feront quant à elles l'objet du dernier chapitre. Nous y verrons le potentiel de ces nouveaux matériaux pour le domaine de la thermoélectricité et le transport thermique singulier de ces matériaux fera l'objet d'une discussion détaillée.

Chapitre I : Généralités sur la thermoélectricité

I-1) Introduction	5
I-2) Aspects historiques	7
I-2-1) Historique	7
I-2-2) Applications.....	12
I-3) Description macroscopique et microscopique des effets thermoélectriques	17
I-3-1) Thermodynamique des processus irréversibles	18
I-3-2) Description microscopique qualitative de l'effet Seebeck	20
I-3-3) Description microscopique de l'effet Peltier	21
I-3-4) Description microscopique qualitative de l'effet Thomson	22
I-4) Performances thermoélectriques d'un dispositif	23
I-4-1) Modèle idéal	23
I-4-2) Critères d'optimisation d'un dispositif thermoélectrique	26
I-4-3) Optimisation de la composante électronique du facteur de mérite.....	29
I-4-4) Optimisation de la composante de réseau du facteur de mérite	30
I-5) Matériaux thermoélectriques	34
I-5-1) Matériaux conventionnels.....	35
I-5-2) Matériaux non conventionnels.....	38
I-6) Conclusion	52
I-7) Références	53

I-1) Introduction

Les effets thermoélectriques permettent la conversion directe à l'état solide d'énergie thermique en énergie électrique ou vice versa. Ils offrent ainsi une voie alternative pour la production d'électricité et la réfrigération (ou la climatisation). Par conséquent, au moins deux types de dispositif distinct existent : le réfrigérateur et le générateur thermoélectrique. Ces convertisseurs d'énergie présentent une architecture similaire dont la plus répandue consiste en l'assemblage de thermocouple c'est-à-dire de matériaux semi-conducteurs de type p (transport électrique majoritairement dû à des trous) et n (transport électrique majoritairement dû aux électrons) reliés entre eux par des connections métalliques. Ces dispositifs sont montés électriquement en série et thermiquement en parallèle. La Figure I-1 présente le schéma de principe de la génération (a) et de la réfrigération (b) thermoélectrique, en considérant un seul thermocouple.

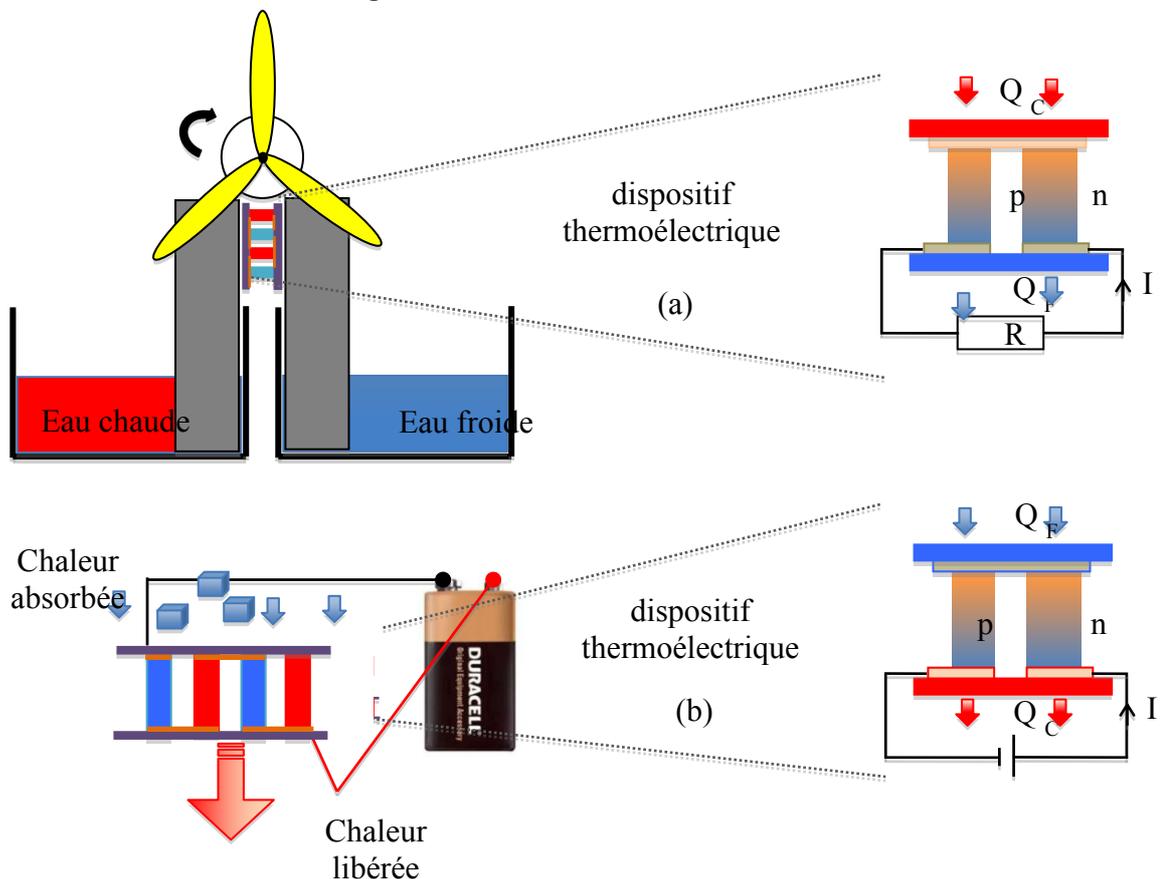


Figure I-1 : Dispositif thermoélectrique en mode générateur électrique (a) au contact de deux plaques métalliques grises reliées électriquement à un petit moteur sur lequel est installée une hélice. Dispositif thermoélectrique en mode réfrigérateur (b) relié électriquement aux bornes d'une pile.

Si on applique une différence de température aux bornes du dispositif thermoélectrique à l'aide d'une source de chaleur (eau chaude par exemple) et d'un puits thermique (eau froide), un courant électrique circule dans le circuit suite aux deux forces électromotrices qui ont pris naissance dans les branches p et n sous l'effet du gradient de température. Ainsi, une partie de la chaleur fournie par la source chaude va pouvoir être convertie en puissance électrique utile au niveau de la résistance de charge, et l'autre partie sera restituée à l'extérieur du dispositif. Dans le dispositif présenté Figure I-1a, la puissance générée permet d'alimenter un petit moteur électrique qui actionne une hélice.

Si nous connectons à présent une source de courant extérieure (une pile par exemple) aux bornes du dispositif (dans le sens indiqué Fig. I-1b), nous observons que le passage du courant électrique dans le circuit se manifeste par l'apparition d'une différence de température aux extrémités du thermocouple : de la chaleur est donc absorbée ou dégagée au niveau des jonctions. Il est ainsi possible d'abaisser ou d'élever la température d'un objet si celui-ci est en contact avec les zones froides ou chaudes. On peut donc assimiler notre thermocouple à un réfrigérateur ou une pompe à chaleur dans lesquels les porteurs de charge jouent le rôle du fluide frigorigène (Fig. I-1b). Si plusieurs thermocouples sont disposés électriquement en série, on obtient alors un module thermoélectrique comme celui présenté Figure I-2.

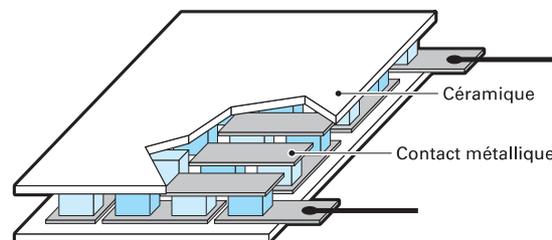


Figure I-2 : *Module thermoélectrique traditionnel.*

Les modules commerciaux actuels sont fabriqués à partir de matériaux semi-conducteurs tels que $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ ou PbTe dont les propriétés thermoélectriques sont optimisées dans une gamme de température donnée. Néanmoins, les performances de ces matériaux en terme de conversion d'énergie restent faibles si bien que le rendement d'un module thermoélectrique plafonne à l'heure actuelle entre 5 - 7%. Ceci explique le fait que la thermoélectricité reste cantonnée à des niches technologiques et justifie les efforts déployés pour découvrir de nouveaux matériaux thermoélectriques encore plus performants.

Ce chapitre introductif est destiné à poser les bases de la thermoélectricité en exposant tout d'abord l'historique des phénomènes thermoélectriques et leurs utilisations dans différentes applications. Il mettra ensuite l'accent sur la description physique des effets thermoélectriques et sur leur exploitation pour la conversion d'énergie. Finalement, un état de l'art succinct des matériaux thermoélectriques terminera ce chapitre.

I-2) Aspects historiques

I-2-1) Historique

Le livre « Storia della Fisica » publié par le scientifique Mario Glozzi en 1796 mentionne pour la première fois la mise en évidence d'un effet thermoélectrique en 1794 par le physicien italien Alessandro Volta (1745-1827) [1]. Dans une lettre écrite par ce dernier en 1794 à Abbot Anton Mario Vassale, professeur de physique à l'Université de Turin, il y explique en détail une expérience faisant intervenir les membres d'une grenouille, très sensible au passage d'un courant électrique d'après Volta (Fig. I-3). Il utilisa ces dernières pour réaliser un circuit composé de deux récipients remplis d'eau froide, dans lesquels les membres de la grenouille plongent, et d'un arc en fer. Son expérience consista à plonger les extrémités de l'arc dans de l'eau bouillante puis ensuite à plonger rapidement cet arc dans les deux récipients d'eau froide. Il observa alors que les membres de la grenouille se contractaient pendant un bref moment. Il répéta plusieurs fois l'expérience et le phénomène se produisit à chaque fois.

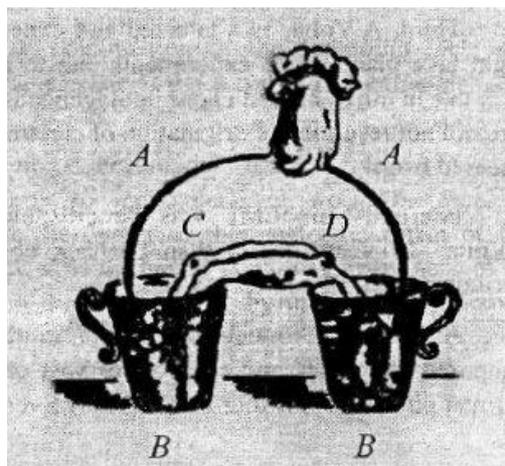


Figure I-3 : Schéma de l'expérience réalisée par Volta à l'origine de la découverte d'un effet thermoélectrique (A: arc de fer ; B: récipients remplis d'eau froide; C-D: jambes de grenouille).

J. G. Stockholm

Marvel Thermoelectrics -11 rue Joachim du Bellay, Marsinval F-78540 Vernon
France.

Email: marveljs@imaginet.fr

Cependant, l'histoire n'a pas retenu cette expérience mais plutôt celle de Thomas

Johann Seebeck (1770-1831). En 1821, ce physicien allemand met en évidence qu'une

différence de potentiel se crée à la jonction de deux métaux différents soumis à une différence de température [2]. Son expérience consista à souder deux métaux de nature distincte (par exemple du cuivre et du bismuth) sous forme d'un simple anneau, puis à appliquer une différence de température entre les deux jonctions reliant ces métaux (Fig. I-4).

1- Origines de la thermoélectricité

Le physicien plaça au centre de l'anneau une aiguille aimantée qui fut alors déviée. Bien qu'il attribua faussement ce résultat à l'apparition d'un champ magnétique de part et d'autre de la jonction thermoélectrique. Le livre de Mario Glozzi « Storia della Fisica » de 1796, comporte une section sur les effets thermoelectriques. Il y indique que Volta avait mis une extrémité d'un conducteur en fer dans de l'eau bouillante et constate l'effet d'un courant électrique sur une grenouille. C'est donc un phénomène directement proportionnelle à la différence de température (pour peu que la différence de température soit faible). Mais ce n'est qu'en 1822 que Thomas Seebeck [1] montre qu'un apport thermique à la jonction de deux matériaux différents **a** et **b**, conducteurs de l'électricité, crée une différence de potentiel **V**. Ce phénomène est appelé effet Seebeck.

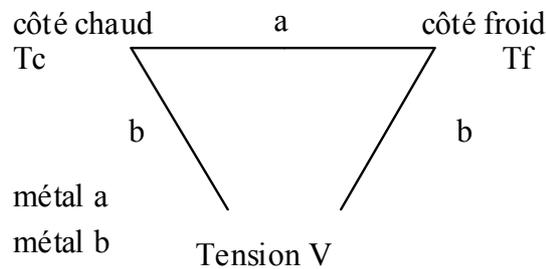


Figure I-4 : Schématisation de l'effet Seebeck où une différence de température est appliquée aux bornes d'un métal a ou apparaît une différence de potentiel dans un thermocouple.

Le coefficient Seebeck **a** caractérise les thermocouples et les générateurs thermoélectriques. On voit la tension en Volt.

En 1834, un physicien français, Jean Charles Athanasie Peltier (1785-1845) découvrit quant à lui l'effet thermoélectrique réciproque à l'effet Seebeck : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique [3]. Il trouva que lorsqu'un courant continu de conducteurs différents, il s'établissait alors une différence de température entre ces

jonctions dont l'origine provient d'une absorption d'énergie à la jonction froide et d'un dégagement à la jonction chaude. Cet effet est à la base de la réfrigération thermoélectrique. Par analogie avec le coefficient Seebeck, le coefficient Peltier noté π fut également introduit.

circuler un courant continu I successivement à travers une succession de conducteurs. différents, il s'établit une différence de température entre les jonctions successives qui produit un transfert de chaleur à la jonction froide qui absorbe de la chaleur électrique sous la jonction chaude qui dégage de la chaleur. Il n'est pas surprenant que ces phénomènes soient liés. Ce qui est remarquable c'est qu'en 1855 William Thomson (devenu Lord Kelvin) dérivait la relation entre les deux phénomènes. L'effet Thomson [3] provient de la coexistence du courant I et d'un gradient de température dT/dx . Il produit de la chaleur du froid par unité de longueur.

Thomson obtient alors l'équation comme l'équation Kelvin.

$$t = (dq/dx)/(I dT/dx)$$

comme l'équation Kelvin.

$$t_a - t_b = T \cdot da_{ab}/dT$$

où T est la température absolue en Kelvin.

A l'exception de l'utilisation de thermocouples pour la mesure de température, les deux effets Seebeck et Peltier ne produisent qu'une faible puissance électrique. Il provient de la tension qui caractérise une différence de température.

2- Principes de la thermoélectricité

2.1- Conservation de l'énergie

Les équations qui régissent les phénomènes thermoélectriques sont simples et nous utiliserons le concept de la boîte à

Ce coefficient est défini comme le rapport de la quantité de chaleur Q ($J.s^{-1}$) émise par seconde au niveau de la jonction sur le courant appliqué I (A) :

$$\Pi = \frac{Q}{I} \quad (Eq. I - 2)$$

C'est en 1838 que le scientifique Emil Lenz (1804-1865), de l'académie de St Petersburg en Russie, démontra l'importance du sens d'application du courant électrique sur la jonction entre de l'antimoine et du bismuth en y plaçant une goutte d'eau à ce niveau [4]. La goutte gela lors de l'application du courant dans un sens pour ensuite fondre lors de son inversion. Il fut ainsi prouvé que la chaleur au niveau de la jonction entre deux conducteurs était soit générée soit absorbée, selon le sens d'application du courant électrique.

En 1851, William Thomson, mieux connu sous le nom de Lord Kelvin, établit une première relation entre les effets Seebeck et Peltier sur la base d'arguments thermodynamiques. Dans le même temps, il prédit un troisième effet thermoélectrique jusqu'alors inconnu [5]. Nommé effet Thomson, celui-ci décrit l'apparition d'un échange d'énergie avec l'extérieur Q lors du passage d'un courant électrique au travers d'un seul matériau homogène (et non plus d'une jonction) soumis à un gradient de température ($\vec{\nabla}T$). L'énergie Q (échange de chaleur du système avec l'extérieur) dépend linéairement de la densité de courant J et le coefficient de proportion alloué τ , s'appelle le coefficient Thomson.

$$\tau = \frac{1}{Q} \vec{j} \vec{\nabla}T \quad (Eq. I - 3)$$

Il est important de noter que l'effet Thomson, par opposition à l'effet Joule, dépend du sens du courant électrique et du gradient thermique : il y a par conséquent soit absorption soit dégagement de chaleur.

Le physicien allemand Edmund Altenkirch (1880-1953) fut le premier à estimer l'efficacité maximale d'un générateur thermoélectrique en 1909 et d'un réfrigérateur thermoélectrique en 1911, lorsque les conditions de conception et de fonctionnement sont totalement optimisées [6, 7]. Il démontra que les performances du dispositif sont liées, en première approximation, au facteur de mérite adimensionnel ZT des matériaux défini par $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$ où T est la température de fonctionnement. A partir de cette relation, il énonça que la conversion d'énergie par effets thermoélectriques est d'autant meilleure que les

matériaux possèdent un fort coefficient Seebeck, S , une forte conductivité électrique, σ , et une faible conductivité thermique κ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de façon à maximiser le ZT à une température donnée.

Les premiers générateurs thermoélectriques ont été construits sur la base de ces travaux par des scientifiques comme Gülcher, Coblenz et d'autres [8, 9]. Cependant, ils étaient composés des seuls matériaux conducteurs disponibles à l'époque, à savoir les métaux. Le rendement en terme de conversion d'énergie de ces dispositifs ne dépassa pas 0,6% et ils ne trouvèrent donc aucune application. Pour cette raison, cette technologie fut mise de côté pendant une courte période.

A partir de 1920, il y eut un regain d'intérêt pour la thermoélectricité, notamment dans l'utilisation de cette technologie pour la production d'électricité à des fins militaires et mêmes civiles. L'intérêt pour ce domaine fut renforcé lorsque les premiers matériaux semi-conducteurs apparurent dans les années 1930 [4, 10]. Abram Fedorovich Ioffe (1880-1960) fut l'un des premiers scientifiques à travailler sur ces matériaux pour le domaine de la thermoélectricité. Il trouva que les semi-conducteurs possèdent de meilleur coefficient Seebeck et une plus faible conductivité thermique que les métaux, conduisant à un facteur de mérite ZT plus élevé et donc à de meilleures performances thermoélectriques. Il était alors possible d'atteindre des rendements de l'ordre de 4% pour un générateur thermoélectrique composé d'un alliage de ZnSb-BiSb et même de l'ordre de 5% lorsque celui-ci était composé de ZnSb dopé avec un peu d'étain (Sn) ou d'argent (Ag) comme mentionné dans la littérature par Maria Telkes (1900-1995) [11].

Au début des années 1950, de nombreuses recherches dans le domaine militaire furent menées dans des laboratoires russes et américains permettant d'obtenir des semi-conducteurs avec des valeurs de ZT supérieures à 1 (Fig. I-5). Ces résultats constituèrent une véritable révolution par rapport aux métaux qui présentent des ZT bien moins élevés [10, 12]. Des matériaux tels que le tellure de bismuth (Bi_2Te_3), le tellure de plomb (PbTe), le germanium dopé (Ge) et le bismuth pur (Bi) se sont alors retrouvés au coeur de la majorité des études et des développements des technologies thermoélectriques. De plus, l'essor des sciences aérospatiales et la crise pétrolière de 1974 boostèrent les recherches de sources d'énergies alternatives.

Cependant, à la fin des années 1960, le rythme des progrès ralentit et il fut suggéré que la limite supérieure du ZT pourrait être proche de 1 provoquant l'arrêt de nombreux programmes de recherche [13]. Du fait de ce ralentissement, la recherche fondamentale en thermoélectricité stagna pendant près de 30 ans, bien que certains matériaux furent encore développés à des fins commerciales.

Depuis le milieu des années 1990 jusqu'à nos jours, de nouvelles idées et de nouveaux matériaux ont remis une nouvelle fois la thermoélectricité sur le devant de la scène dans le domaine des énergies alternatives. La recherche de technologies vertes, comme la conversion de la chaleur résiduelle générée par les moteurs de voiture en puissance utilisable, poussa les scientifiques à redoubler d'efforts. De nouvelles classes de matériaux avec une efficacité thermoélectrique élevée ont vu le jour, augurant d'une possible utilisation massive de cette technologie. Toutefois, malgré ces efforts, la thermoélectricité continue de nos jours à rester cantonnée à des niches technologiques [14-16].

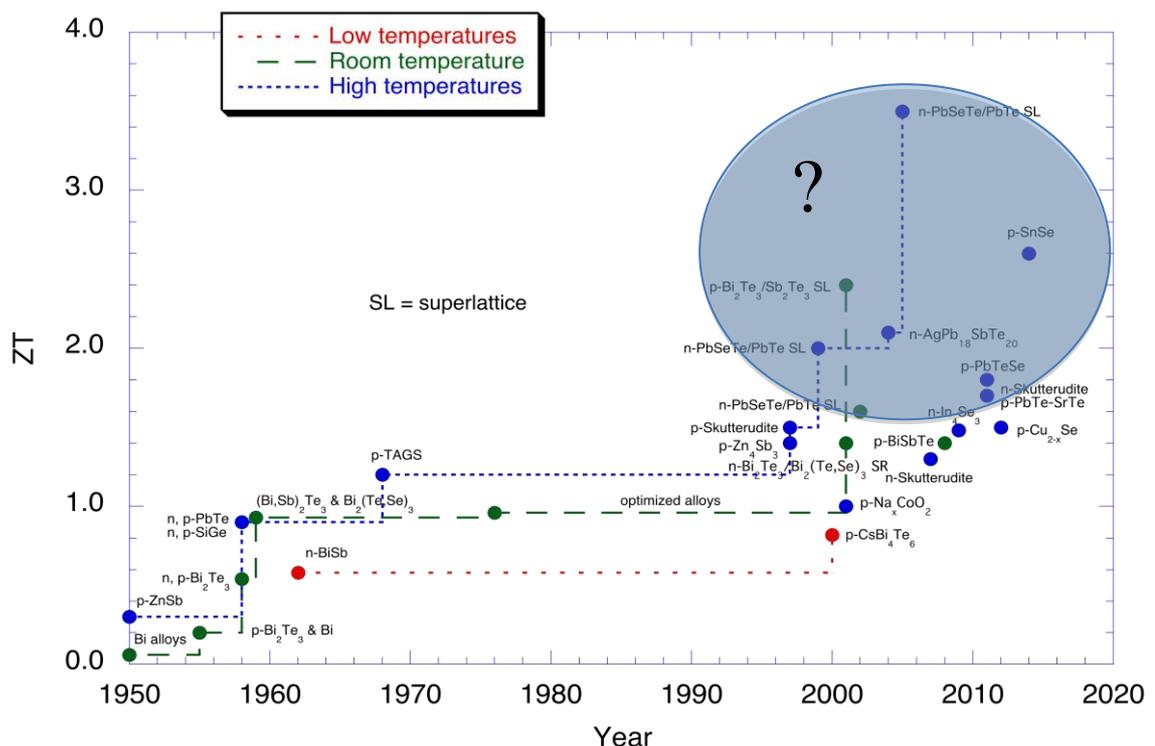


Figure I-5 : Evolution des recherches sur les matériaux thermoélectriques depuis 1950 jusqu'à 2015. Une première percée est observée fin des années 1950, dû à l'avènement des semi-conducteurs, suivi d'une lente évolution du facteur ZT jusqu'aux années 2000.

I-2-2) Applications

Au cours des dernières années, une prise de conscience croissante du grand public et des scientifiques sur les questions environnementales et en particulier sur le réchauffement climatique a entraîné la recherche de méthodes alternatives de production d'énergie électrique [17]. Ainsi, l'engouement pour la thermoélectricité n'en fut que renforcé. En effet, cette technologie peut se révéler être une alternative crédible aux méthodes traditionnelles utilisant les énergies fossiles. Les modules thermoélectriques peuvent convertir l'énergie électrique pour produire du « chaud » ou du froid, ou convertir de la chaleur en électricité utile, sans polluer l'environnement. L'application de cet effet de refroidissement ou de chauffage est restée minime jusqu'au développement de matériaux semi-conducteurs [4, 10]. Avec leur avènement, une grande variété d'applications a vu le jour. C'est à partir des années 1950 que les effets thermoélectriques ont été réellement exploitables et exploités pour produire du froid ou générer de l'électricité. Les convertisseurs d'énergie basés sur la technologie thermoélectrique présentent en effet de nombreux avantages [18, 19] tels que :

- l'absence de parties mobiles et de fluide, par conséquent très peu de maintenance est requise,
- le dispositif reste silencieux,
- la simplicité de mise en œuvre,
- une grande fiabilité et une longue durée de vie,
- l'avantage d'être « propre » pour l'environnement,
- un control précis de la température peut être obtenu,
- la possibilité d'utiliser ces dispositifs en milieux hostiles,

En raison de tous ces avantages, les dispositifs thermoélectriques sont utilisables dans de nombreux domaines d'applications : militaire, aérospatiale, automobile, informatique, capteurs, produits industriels ou commerciaux.

Les réfrigérateurs et les générateurs thermoélectriques possèdent néanmoins quelques inconvénients :

- un coût élevé de production,
- des performances relativement faibles en comparaison avec d'autres énergies renouvelables.

Ce dernier inconvénient a donc limité le développement industriel et économique de cette technologie à grande échelle. Pour autant, la thermoélectricité reste un domaine actif de recherche du fait de ses nombreux avantages, notamment en terme d'environnement. Les études se poursuivent donc pour découvrir de nouveaux matériaux thermoélectriques ou pour optimiser davantage leurs propriétés de transports afin d'augmenter leur performance en terme de conversion d'énergie. Ceci pourrait contribuer à diminuer l'utilisation des énergies fossiles et à réduire les émissions de gaz à effet de serre.

I-2-2.a) Générateurs thermoélectriques

C'est en exploitant l'effet Seebeck que des générateurs thermoélectriques ont été développés avec succès depuis 1961 pour alimenter notamment sur de longues périodes (plus de 40 ans pour certaines missions) les sondes spatiales de la NASA (Voyager I et II, Galiléo, Cassini...) [20]. Plus communément appelé RTG pour l'acronyme anglais « Radioisotope Thermoelectric Generator », certains de ces générateurs peuvent atteindre une puissance électrique d'environ 300 Watts.

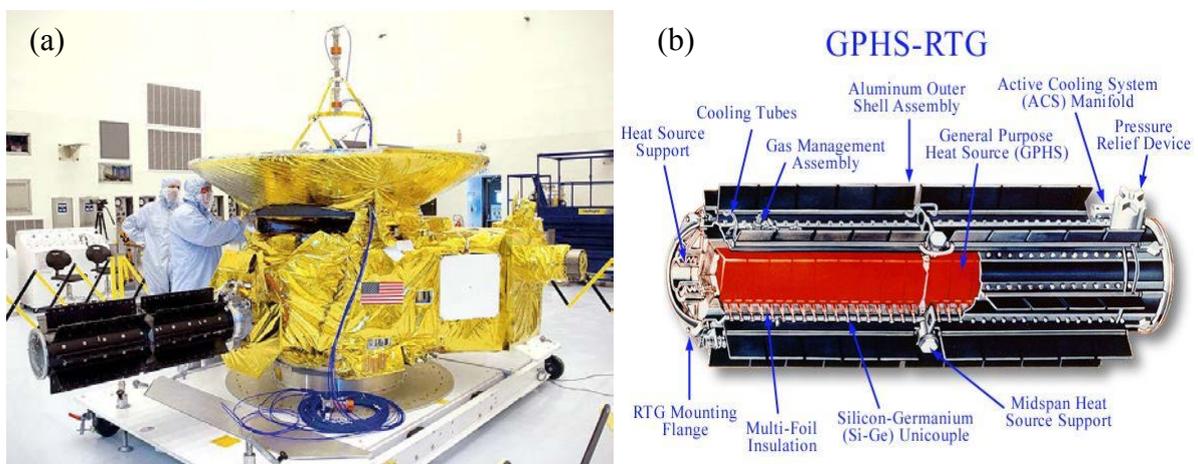


Figure I-6 : Photographie d'un RTG (en noir) intégré sur une sonde spatiale américaine (a) et son schéma (b).

Le RTG (Fig. I-6) se compose en son centre d'un conteneur blindé rempli de matière radioactive jouant le rôle de source de chaleur. Le combustible nucléaire du type ^{238}Pu se désintègre et de ce fait émet des rayons gamma qui sont absorbés par le conteneur, générant de la chaleur. Les modules thermoélectriques entourent complètement la source chaude et un radiateur est placé sur la partie extérieure afin d'éliminer les calories.

Outre le domaine spatial, il existe également des générateurs thermoélectriques terrestres employés comme capteurs. Les applications vont de l'industrie des télécommunications à l'industrie pétrolière et gazière (protection cathodique), ou encore à la surveillance de l'environnement. Une société américaine Global Thermoelectric située à Calgary au Canada, créée en 1970, délivre des systèmes ayant des puissances électriques allant de 10 W à 5 kW qui répondent aux attentes des industriels et de la recherche [21].

Depuis une dizaine d'années, de nombreux constructeurs automobiles (BMW, Ford, General Motors, FIAT, ..) s'intéressent aussi à la technologie thermoélectrique. Plusieurs prototypes de modules thermoélectriques (TEG) ont été proposés afin de récupérer l'énergie thermique perdue au niveau du moteur, du pot d'échappement et d'autres points chauds du véhicule (Fig. I-7). L'idée est d'exploiter cette énergie thermique pour la convertir en énergie électrique utile à l'alimentation des composants électroniques de l'automobile voire la batterie [22].

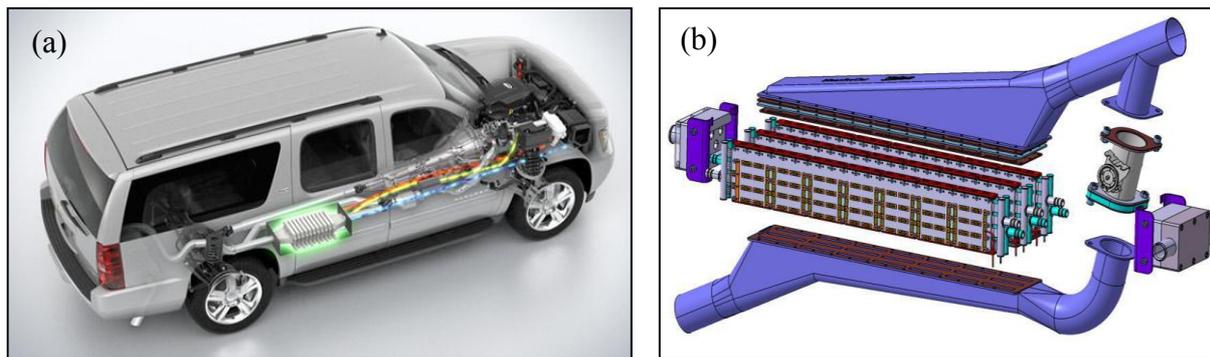


Figure I-7 : Conception d'un TEG produisant de l'électricité à partir de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule. Exemple de véhicule et d'installation (a), Schéma d'un prototype (b).

Les équipes de BMW ont obtenu 200 W de puissance électrique à partir d'un TEG comprenant 24 modules Bi_2Te_3 sur la série 535i pour une vitesse maintenue à 130 km/h [23]. A partir d'un prototype TEG cylindrique produit par l'entreprise BSST, conçu pour la Ford Lincoln MKT et la BMW 96, il a été rapporté que la production d'énergie électrique est supérieure à 700 W. General Motors a noté que la réalisation de modules fournissant 350 W et 600 W est possible dans une Chevrolet Suburban en cycle urbain et sur la route, respectivement, avec une moyenne de 15 kW d'énergie thermique disponible sur le cycle de conduite [24].

Enfin, les modules thermoélectriques peuvent aussi être utilisés dans l'industrie des capteurs. Par exemple, les capteurs de flux de chaleur cryogénique ou infrarouge permettent une mesure de la température par leur réponse électrique avec une très grande sensibilité (de l'ordre de $27 \mu\text{V} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) [19, 25]. Ces capteurs possèdent donc des atouts par rapport aux capteurs classiques comme la sensibilité de la mesure et la fiabilité des systèmes dans le temps.

I-2-2.b) Réfrigérateurs/Radiateurs thermoélectriques

La réfrigération ou chauffage par effet Peltier connaît des débouchés dans des niches technologiques où une faible puissance thermique ($\leq 100\text{W}$) est nécessaire. Par exemple, les modules sont des éléments de choix pour le contrôle précis de la température à partir d'une régulation soignée du courant (Fig. I-8) [26].

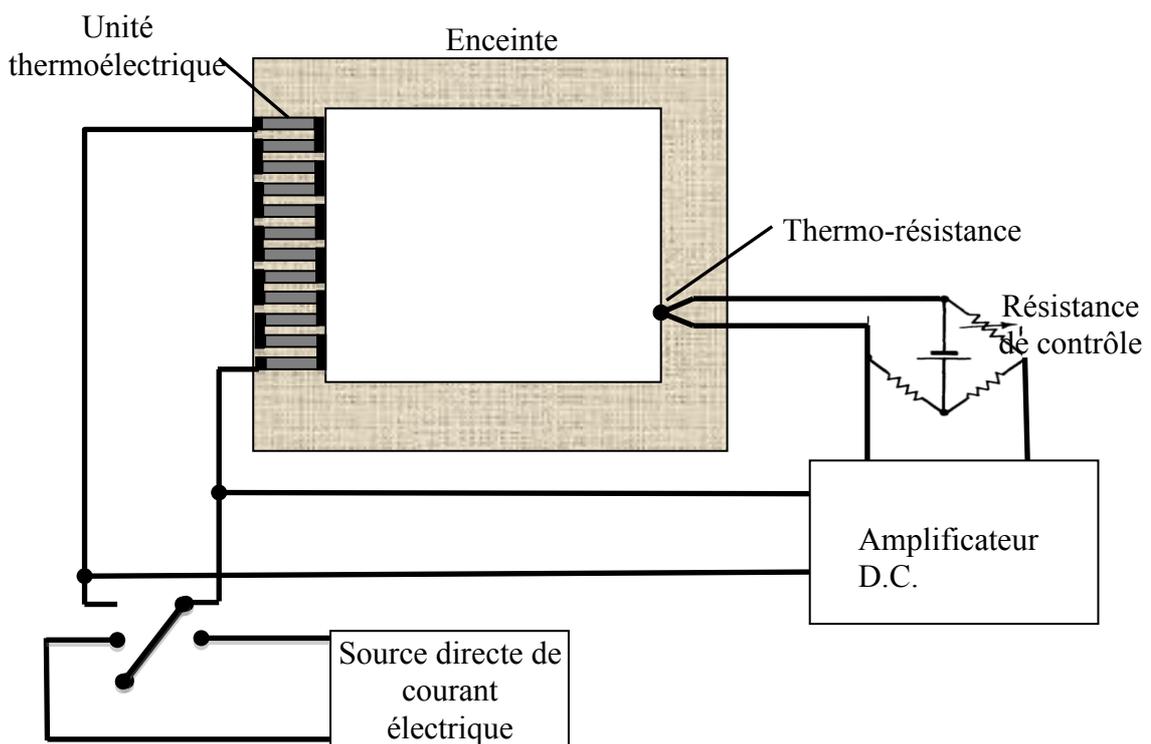


Figure I-8 : *Enceinte à température constante contrôlée thermoélectriquement.*

Par ailleurs, il existe aussi de nombreux débouchés pour le refroidissement localisé de composants pour l'électronique (circuits intégrés) et l'optoélectronique (caméras IR et CCD, diodes laser,...) [27].

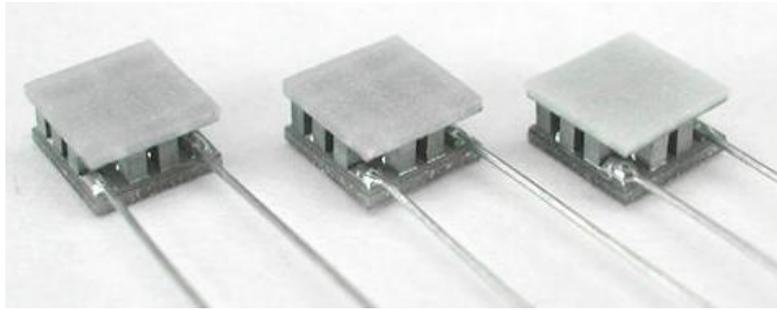


Figure I-9 : *Mini-modules thermoélectriques Thermion pour le refroidissement localisé.*

Une autre application consiste à réduire le bruit thermique des composants électriques et du courant de fuite des appareils électroniques, ce qui peut améliorer la précision des instruments électroniques [19].

Des débouchés de plus en plus importants existent également pour la réfrigération de petits volumes (réfrigérateurs de camping par exemple) ainsi que pour la climatisation à des fins domestiques ou dans le domaine de l'automobile, comme présenté Figure I-10. Des instruments scientifiques spécifiques sont également concernés tels que :

- les cellules solaires axées
- les cellules de cryoconcentration,
- les refroidisseurs intermédiaires pour des systèmes contenant un fluide,
- les refroidisseurs de tube photomultiplicateur,
- les plaques de refroidissement en laboratoire, refroidisseurs,
- les bains de référence de point de glace,
- les refroidisseurs d'étape microtome,
- les refroidisseurs de cellules d'électrophorèse.

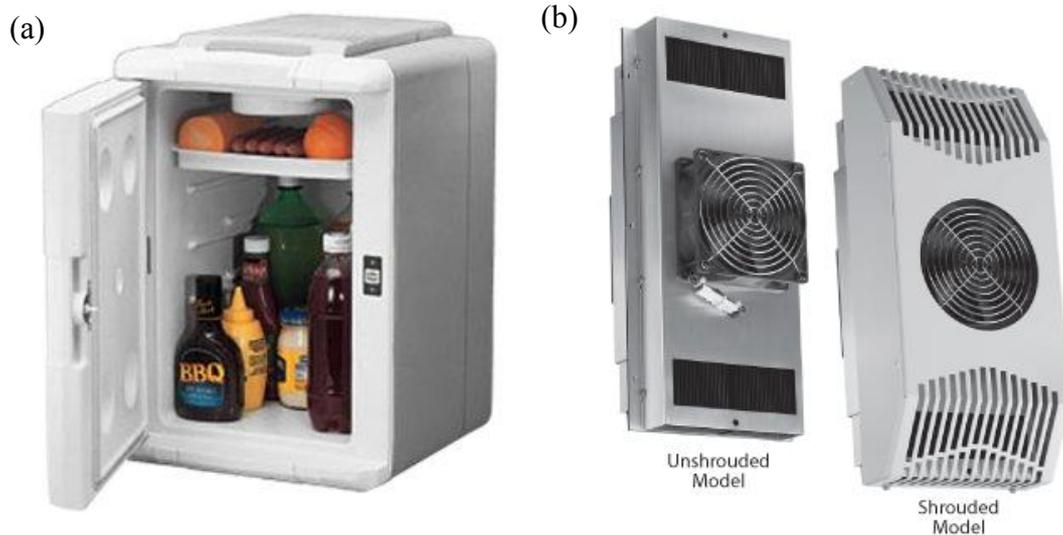


Figure I-10 : Photographie d'un réfrigérateur thermoélectrique (a) et d'un appareil portable climatiseur (b) fonctionnant par effet thermoélectrique.

I-3) Description macroscopique et microscopique des effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont interprétés de deux points de vue dans la littérature : de façon macroscopique par la thermodynamique des processus irréversibles ou microscopique par la physique de l'état solide. Dans ce second cas, c'est l'équation de transport de Boltzmann qui permet d'exprimer les coefficients de transport en termes de temps de relaxation, de densité d'état et d'énergie de Fermi [28]. Nous n'en ferons pas le développement ici ; en revanche, nous nous intéresserons à l'approche thermodynamique afin de comprendre les bases des phénomènes mis en jeu en thermoélectricité [29, 30] et proposerons ensuite une description microscopique qualitative des différents effets.

Le terme thermodynamique se réfère aux changements de propriétés d'un système considéré avec la température, où tout changement dans le temps est supposé être négligeable. Si un objet change d'un état d'équilibre thermique (et électrique) à un autre, les principes thermodynamiques peuvent être utilisés pour étudier le changement de ses propriétés, avant et après le changement. Si deux objets sont en contact, la thermodynamique indique seulement que le flux de chaleur sera orienté de l'objet chaud vers l'objet froid. Cependant elle ne nous dira pas à quelle vitesse ce processus se produit. Celui-ci fait l'objet de la thermodynamique des processus irréversibles, également appelé thermodynamique hors équilibre [31]. Lorsque des gradients de potentiels électriques (ou de température) prennent naissance pour engendrer

des courants électriques (ou de chaleur), des facteurs indépendants de la thermodynamique réversible doivent être considérés.

I-3-1) Thermodynamique des processus irréversibles

Les phénomènes de transport comme la conduction thermique, la conduction électrique et la diffusion sont des phénomènes irréversibles qui interfèrent les uns avec les autres lorsqu'ils ont lieu simultanément dans un système thermodynamique. Les écarts à l'équilibre qui se manifestent dans de tels systèmes sont décrits à partir de la thermodynamique irréversible [32, 33].

Physiquement, lorsqu'un système s'éloigne de l'état d'équilibre, cela se manifeste à l'échelle macroscopique par des fluctuations des variables intensives, comme la température ou le potentiel électrique. De ces fluctuations naissent des gradients auxquels sont associées les forces généralisées \vec{X}_i . Ces dernières génèrent des flux \vec{J}_i (de chaleur, de particules chargées ou non) qui représentent la réponse du système face à ces modifications. Si ce système se trouve non loin de l'équilibre thermodynamique, il existe alors une dépendance linéaire entre les forces généralisées et les flux générés associés :

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{X}_j \quad (Eq. I - 4)$$

où L_{ij} représente les coefficients cinétiques du système qui sont des coefficients diagonaux ou non accessibles expérimentalement. L_{ij} et L_{ji} caractérisent les effets croisés résultant du couplage entre les phénomènes de transport alors que L_{ii} et L_{jj} déterminent les effets directs, couplant force et flux de même nature.

Par ailleurs, le principe de réciprocité de Onsager met en évidence que la matrice est symétrique $L_{ij} = L_{ji}$ c'est à dire que le flux lié au processus i est influencé par la force du processus j et inversement. La résolution du système et la mesure des coefficients diagonaux en sont simplifiées.

Dans le cas particuliers de la thermoélectricité (couplage entre effet électrique et thermique), il n'existe que deux forces [29, 34] (un terme relié au gradient de température, noté X_2 et un terme relié au gradient de potentiel électrique noté X_1) et deux flux (\vec{q} et \vec{j})

$$\vec{j} = L_{11}\vec{X}_1 + L_{12}\vec{X}_2 \leftrightarrow \vec{j} = L_{11}\frac{1}{T}\vec{E} + L_{12}\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T \quad (Eq.I - 5)$$

$$\vec{q} = L_{21}\vec{X}_1 + L_{22}\vec{X}_2 \leftrightarrow \vec{q} = L_{21}\frac{1}{T}\vec{E} + L_{22}\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T \quad (Eq.I - 6)$$

où $\vec{\nabla}T$ représente le gradient de température et \vec{E} le champ électrique généré par le gradient de potentiel $\vec{\nabla}V$ tel que $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$. Les coefficients cinétiques L_{11} , L_{12} , L_{21} et L_{22} sont reliés aux propriétés de transport du matériau thermoélectrique considéré (conductivité thermique κ , conductivité électrique σ , coefficient Peltier π et le coefficient Seebeck S obtenus expérimentalement comme nous allons à présent le montrer.

Si le système est fermé électriquement ($\vec{j} \neq 0$) et que l'on travaille en condition isotherme ($\vec{\nabla}T = 0$), les expressions précédentes se réduisent alors à :

$$\vec{j} = L_{11}\frac{1}{T}\vec{E} = \sigma\vec{E} \leftrightarrow \sigma = \frac{L_{11}}{T} \quad (Eq.I - 7)$$

$$\vec{q} = L_{21}\frac{1}{T}\vec{E} = \frac{L_{21}}{L_{11}}\vec{j} = \pi\vec{j} \leftrightarrow \pi = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (Eq.I - 8)$$

Par opposition, si le système est ouvert électriquement ($\vec{j} = 0$) et que l'on travaille en condition non isotherme ($\vec{\nabla}T \neq 0$), on trouve alors:

$$\vec{q} = \frac{1}{T^2}\left(\frac{L_{12}^2}{L_{11}} - L_{22}\right)\vec{\nabla}T = -\kappa\vec{\nabla}T \leftrightarrow \kappa = \frac{1}{T^2}\left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}}\right) \quad (Eq.I - 9)$$

$$\vec{E} = \frac{L_{12}}{TL_{11}}\vec{\nabla}T = S\vec{\nabla}T \leftrightarrow S = \frac{L_{12}}{TL_{11}} \quad (Eq.I - 10)$$

Le principe de réciprocité de Onsager implique que $L_{12} = L_{21}$, ce qui nous permet d'établir une nouvelle équation appelée deuxième relation de Kelvin : $\pi = S * T$.

La conservation de l'énergie permet de rendre compte de l'effet Thomson et montre que le coefficient Thomson τ est relié au pouvoir thermoélectrique selon la deuxième relation de Kelvin : $\tau = T \frac{dT}{dS}$.

Enfin, à partir des expressions des coefficients de transport du matériau (Eq. I-7 et I-8), nous pouvons établir les deux équations fondamentales de la thermoélectricité :

$$\vec{q} = \pi \vec{j} + \kappa \vec{\nabla} T \quad (\text{Eq. I - 11})$$

$$\vec{E} = \rho \vec{j} + S \vec{\nabla} T \quad (\text{Eq. I - 12})$$

Ces deux équations rendent compte des effets directs (le second terme de l'équation I-11 traduit la Loi de Fourier et le premier terme de l'équation I-12 traduit la Loi d'Ohm) et des effets croisés (effet Peltier et effet Seebeck).

I-3-2) Description microscopique qualitative de l'effet Seebeck

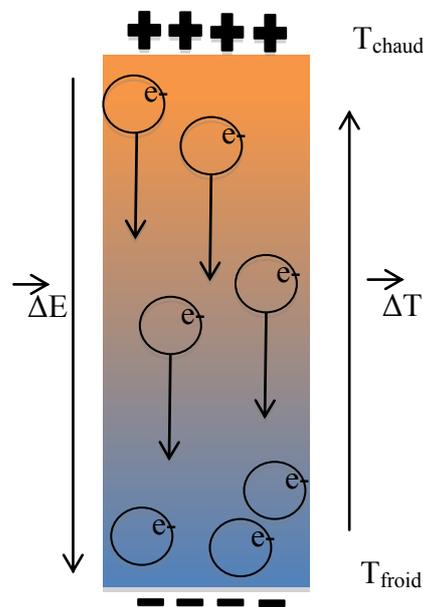


Figure I-11 : Matériau thermoélectrique soumis à un gradient de température.

Lorsque l'extrémité d'un matériau thermoélectrique, disons un métal, est chauffée alors que l'autre extrémité est maintenue à une température plus basse, les électrons se situant du

côté de la source chaude possèdent une plus grande énergie qu'à l'équilibre thermodynamique. Comme ils sont libres de se déplacer, les électrons excités diffusent vers le côté froid du matériau, laissant derrière eux des charges positives. Il se crée alors une accumulation de charges négatives (électrons) du côté froid du matériau et de charges positives du côté chaud. Un champ électrique E prend donc naissance. En régime stationnaire, on peut montrer que ce champ est proportionnel au gradient de température appliqué selon la relation : $\vec{E} = S\vec{\nabla}T$.

Cette relation suggère que lorsque les électrons sont les porteurs majoritaires (type n), le signe du pouvoir thermoélectrique est négatif alors qu'il est positif lorsque les porteurs majoritaires sont des trous (type p).

I-3-3) Description microscopique de l'effet Peltier

Nous avons vu que de l'énergie est échangée avec l'extérieur à l'extrémité de matériaux conducteurs lors de l'application d'un courant électrique. Selon son sens, il est possible de générer ou d'absorber de la chaleur au niveau de la jonction entre deux matériaux [4].

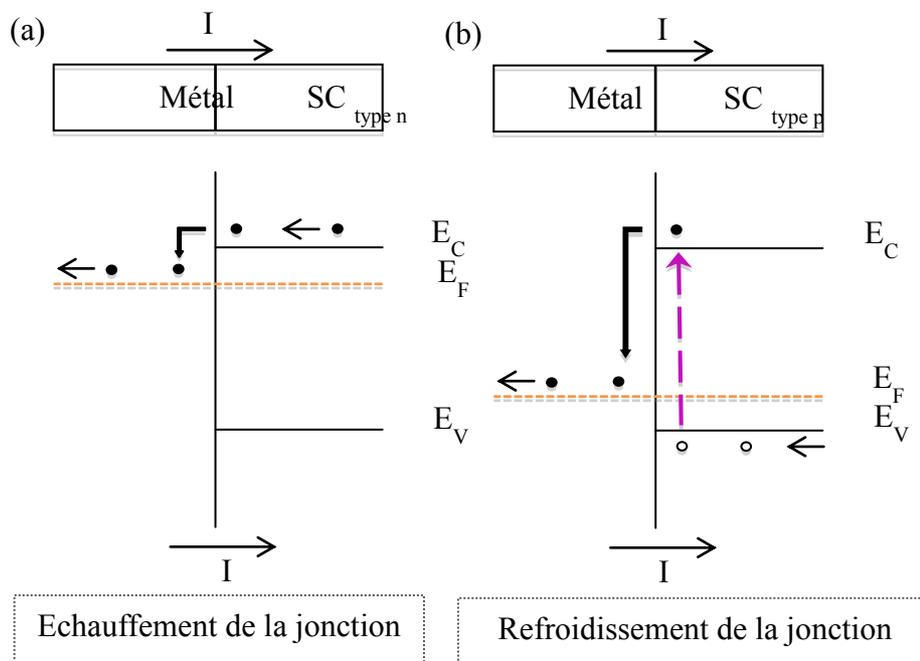


Figure I-12: Le passage d'un courant électrique I au niveau d'une jonction métal/semi-conducteur de type « n » (a) ou de type « p » (b) se traduit par une échauffement ou un refroidissement de la jonction respectivement.

La chaleur émise au niveau d'une jonction entre deux matériaux provient en première approximation de la différence d'énergie qu'ont les porteurs de charge de part et d'autre de la jonction [35]. Cette différence d'énergie dépend du schéma de bande à l'interface des deux matériaux en contact. Dans l'exemple de la Figure I-12, le sens du courant électrique imposé est du métal vers le semi-conducteur. Les électrons, qui se déplacent en sens inverse, franchissent la jonction métal/semi-conducteur soit par absorption d'énergie (b) depuis le milieu extérieur (chaleur), soit par libération d'énergie sous forme thermique (a).

I-3-4) Description microscopique qualitative de l'effet Thomson

Prenons maintenant le cas d'un seul matériau homogène et non plus d'une jonction. Un échange d'énergie avec l'extérieur sous la forme d'un gradient de température apparaît lorsque celui-ci est traversé par un courant électrique.

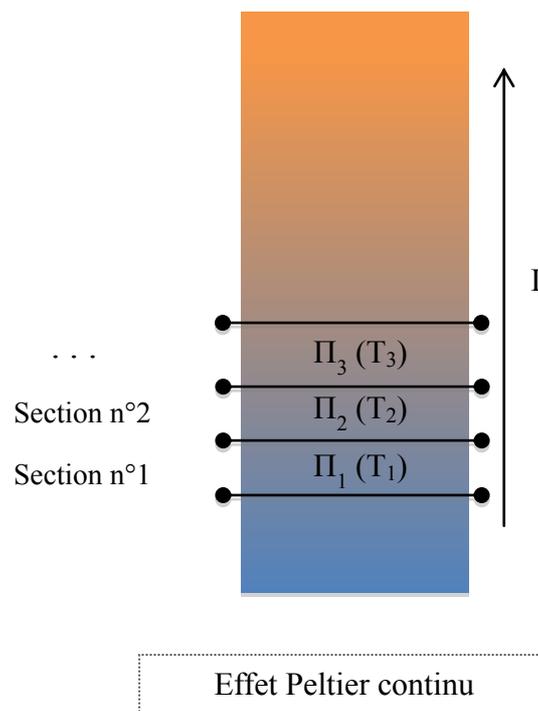


Figure I-13 : *Matériau thermoélectrique soumis à un champ électrique.*

L'effet Thomson est une manifestation de la direction d'écoulement des porteurs de charges électriques par rapport à un gradient de température à l'intérieur d'un conducteur [36]. Ceux-ci absorbent de l'énergie (chaleur) lorsqu'ils circulent dans une direction opposée au gradient thermique, en augmentant leur énergie potentielle, ou libèrent de l'énergie lorsqu'ils s'écoulent dans la même direction que ce gradient, ce qui diminue leur énergie potentielle. Si

nous divisons maintenant le matériau en plusieurs sections, une analogie à l'effet Peltier peut être entreprise. En effet, sur la Figure I-13, deux sections soumises à l'application d'un champ électrique peuvent être considérées comme une jonction de deux matériaux et par conséquent remonter à la définition de l'effet Peltier puisque les températures de ces deux sections diffèrent. Si nous appliquons ce principe à l'ensemble du système, nous traduisons alors un effet Peltier continu au sein du matériau.

I-4) Performances thermoélectriques d'un dispositif

Une machine thermique dite réceptrice convertit le travail reçu en chaleur. Son efficacité énergétique correspond alors au rapport de la chaleur utile par rapport à ce travail. C'est évidemment l'inverse pour une machine dite génératrice. Le calcul de l'efficacité énergétique dans un système thermoélectrique s'effectue en déterminant la relation entre le flux de chaleur et le courant électrique dans le matériau. Il nécessite l'utilisation des relations de Seebeck, Peltier et Thomson mais aussi des lois de propagation de la chaleur et du courant électrique. Les dispositifs thermoélectriques peuvent être considérés comme des machines dithermes. A ce titre et selon le mode de fonctionnement on peut calculer leur performance de conversion. Pour un générateur thermoélectrique on parlera de rendement et pour un réfrigérateur ou une pompe à chaleur, d'efficacité ou de coefficient de performance. Nous allons présenter dans la suite un modèle simplifié qui permet d'estimer ces deux grandeurs.

I-4-1) Modèle idéal

Le modèle repose sur les performances d'un thermocouple schématisé à la Figure I-14.

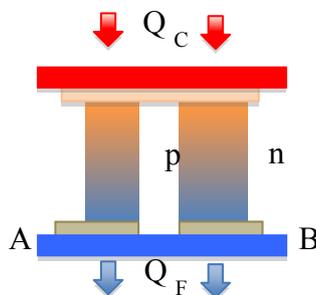


Figure I-14 : *Thermocouple idéal.*

Ce thermocouple est constitué d'une branche négative (n) et d'une branche positive (p) de sections constantes reliées à des conducteurs métalliques. Les résistances de contact (électriques et thermiques) aux interfaces métal/semi-conducteur sont ici supposées nulles. Les propriétés de transport des deux branches sont également supposées indépendantes de la température, le régime stationnaire étant atteint et les températures aux jonctions connues [6, 37].

Le thermocouple peut être utilisé de deux manières. Si une source de tension est connectée aux bornes A et B il agit comme une pompe à chaleur ou comme un réfrigérateur, selon le sens de ce courant (effet Peltier). Si, par contre, une résistance de charge est placée aux bornes A et B, l'application d'une différence de température aux bornes du thermocouple provoque la circulation d'un courant électrique à travers le thermocouple (effet Seebeck). On peut ainsi déterminer le coefficient de performance (C.O.P.) du thermocouple, lorsqu'il est utilisé comme un réfrigérateur, ou son rendement énergétique (η), quand il est utilisé comme un générateur [38]. En optimisant le courant (cas du réfrigérateur) ou la résistance de charge (cas du générateur) et la géométrie des deux branches p et n ($\frac{S_p}{S_n} = \sqrt{\frac{\rho_p \kappa_n}{\rho_n \kappa_p}}$ avec S la section, ρ la résistivité électrique et κ la conductivité thermique de la branche considérée), on peut montrer que le C.O.P. et le rendement énergétique maximum s'écrivent :

$$C.O.P._{max} = \frac{T_c}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} + 1} \quad (Eq. I - 13)$$

$$\eta_{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (Eq. I - 14)$$

où T_f est la température de la source froide, T_c la température de la source chaude, T_m la température moyenne de fonctionnement définie par $T_m = (T_f + T_c) / 2$ et Z_{np} le facteur de mérite du couple (n, p) exprimé en K^{-1} . Ce facteur est uniquement fonction des propriétés de transport des matériaux constituant les deux branches n et p :

$$Z_{np} = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left[(\rho_n \kappa_n)^{1/2} + (\rho_p \kappa_p)^{1/2} \right]^2} \quad (\text{Eq. I - 15})$$

En regardant les expressions du $C.O.P._{max}$ et de η_{max} , on distingue un produit de deux termes. Le premier décrit les performances d'une machine thermique idéale (cycle de Carnot) et le second ne dépend, outre des températures T_c et T_f , que des caractéristiques électriques et thermiques des deux branches p et n à travers le facteur de mérite adimensionnel défini par $Z_{pn}T_m$. La Figure I-15 permet de préciser l'impact de ce facteur sur le $C.O.P._{max}$ et η_{max} .

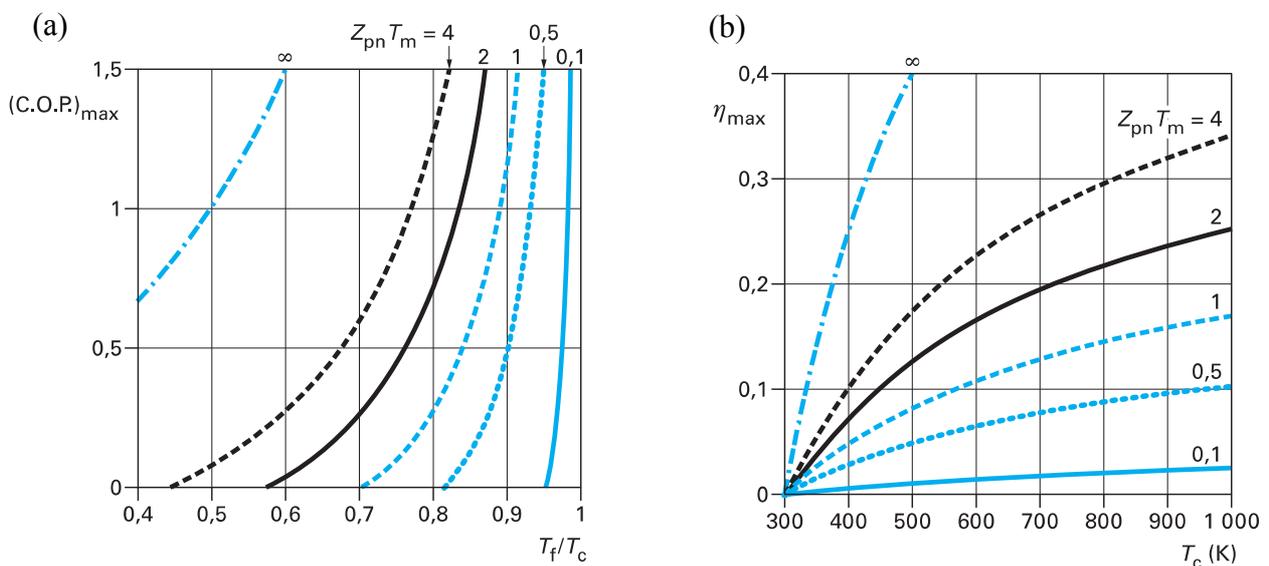


Figure I-15 : Graphes illustrant l'impact du facteur adimensionnel $Z_{pn}T_m$ sur les performances d'un réfrigérateur (a) et d'un générateur thermoélectrique (b) déduites du modèle idéal.

On constate qu'un réfrigérateur Peltier (Fig. I-15a) possédera un coefficient de performance d'autant plus élevé pour une différence de température donnée lorsque le facteur de mérite adimensionnel $Z_{pn}T_m$ sera grand (par exemple : $T_f/T_c = 0,82$, $ZT = 4$ et $C.O.P._{max} = 1,5$). A l'opposé, si la différence de température est faible entre la source chaude et la source froide ($T_f/T_c = 1$) une faible valeur de $Z_{pn}T_m$ (0,1) suffira pour obtenir un bon coefficient de performance (1,5). Dans le cas du générateur (Figure I-15b), le rendement de conversion thermoélectrique sera d'autant meilleur que la différence de températures sera importante et que le facteur $Z_{pn}T_m$ sera élevé.

I-4-2) Critères d'optimisation d'un dispositif thermoélectrique

Précédemment, nous avons vu que les performances des dispositifs thermoélectriques dépendent des températures imposées par les sources chaude et froide, ainsi que du facteur de mérite adimensionnel $Z_{pn}T$ des matériaux thermoélectriques. Ainsi, un bon matériau thermoélectrique doit posséder un fort coefficient Seebeck afin d'obtenir un effet thermoélectrique important, une faible résistivité électrique afin de limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du dispositif. Lorsque nous nous intéressons à une seule branche du dispositif, comme c'est souvent le cas dans la pratique, il est d'usage de travailler avec le facteur de mérite adimensionnel ZT défini par :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T = \frac{P}{\kappa} T \quad (\text{Eq. I - 16})$$

où $P = S^2/\rho$ est appelé facteur de puissance.

Pour deux matériaux dont les facteurs de mérite individuels sont similaires ($Z_p \approx Z_n$) et dont les coefficients Seebeck sont de signe opposé mais de valeur voisine, le facteur de mérite du couple est approximativement égal à la moyenne des deux facteurs de mérite. En revanche, on aura $Z_{np} < Z_n$ ou $Z_{np} < Z_p$ si $Z_n \gg Z_p$ ou $Z_p \gg Z_n$ respectivement.

Les trois propriétés S , ρ et κ , auxquelles le facteur ZT est lié, sont interdépendantes et évoluent toutes en fonction de la concentration de porteurs de charge [39] comme l'illustre la Figure I-16.

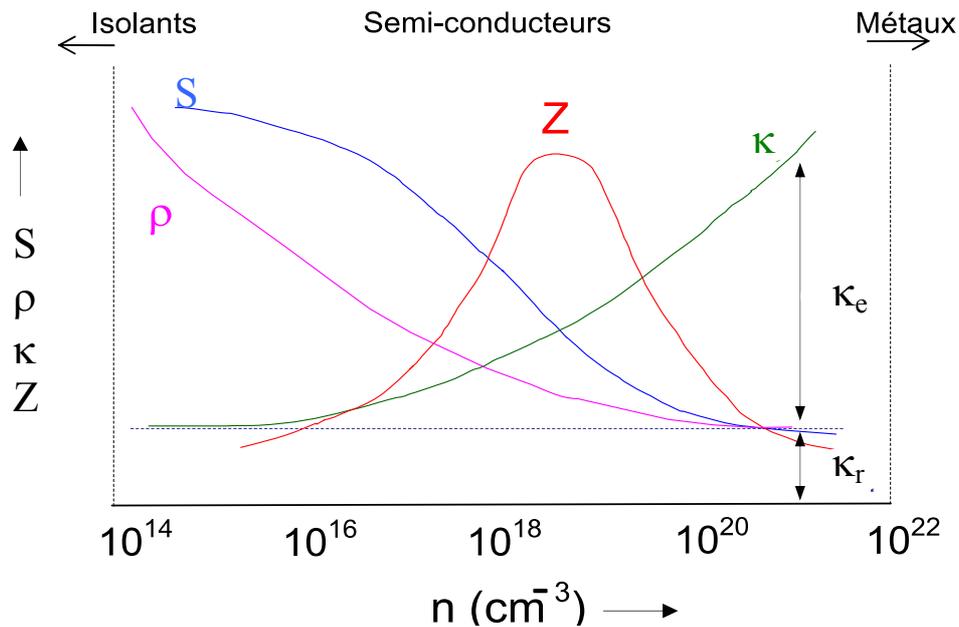


Figure I-16 : Variations à température ambiante (300 K) du coefficient Seebeck S , de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique totale κ , de réseau κ_r , et électronique κ_e ainsi que du facteur de mérite ZT en fonction de la concentration de porteurs « n ».

De manière schématique, on peut considérer qu'un solide est considéré comme un isolant électrique lorsque sa concentration de porteurs de charge est inférieure à 10^{14} cm^{-3} , comme semi-conducteur pour une concentration comprise entre 10^{14} et 10^{22} cm^{-3} , et finalement comme conducteur électrique lorsque sa concentration est supérieure à 10^{22} cm^{-3} [40]. Les matériaux isolants électriques présentent les plus forts coefficients Seebeck S mais aussi les plus fortes résistivités électriques, n'en faisant pas de bon candidat pour la thermoélectricité. De même, les métaux possèdent de très faibles résistivités électriques mais également de faibles valeurs de S , ce qui les rend inappropriés pour ces applications. Nous constatons que les matériaux semi-conducteurs avec une concentration de porteurs de charge comprise entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3} présentent les plus fortes valeurs de facteur de mérite Z [4, 7, 11]. Leurs propriétés intermédiaires entre conducteur et isolant électrique permettent d'obtenir le meilleur compromis entre les différentes propriétés de transport afin d'obtenir un facteur de mérite élevé. Cependant, on distingue que les coefficients S et κ évoluent avec la concentration de porteurs de charge de manière inversement proportionnelle. Les propriétés thermiques et électriques sont dépendantes les unes des autres, maximiser l'une peut minimiser l'autre, ce qui complique fortement l'optimisation d'un matériau thermoélectrique, d'où la nécessité de trouver le meilleur compromis possible. Par ailleurs, κ se compose d'une

partie électronique κ_e et d'une partie réseau κ_r telle que : $\kappa = \kappa_e + \kappa_r$. Par conséquent, minimiser κ revient notamment à diminuer au maximum la contribution du réseau, ce qui n'est pas chose aisée.

On peut considérer que la contribution du réseau à la conductivité thermique κ_r est indépendante de la conductivité électrique σ , ce qui implique que la combinaison de l'amélioration du facteur de puissance P et la réduction de la conductivité thermique de réseau κ_r permet d'obtenir des matériaux thermoélectriques à haute performance. Le facteur P est une propriété purement électronique, dominé par les détails de la structure de bande alors que κ_r est régie par les vibrations des atomes du réseau cristallin (phonons) et leurs mécanismes de diffusion dans le solide.

Nous avons vu que les propriétés de transport et donc le facteur de mérite adimensionnel d'un matériau dépendent de la concentration de porteurs que l'on peut moduler par « dopage ». Si l'on suppose que les éléments dopants ne modifient pas les processus de diffusion des porteurs de charge et des phonons ainsi que la structure électronique [41] et phononique [42] de manière significative, mais seulement la position du potentiel chimique (schéma de bande dit rigide), alors, dans ce cas, on peut montrer que ZT_{max} ne dépend que de la structure électronique du matériau de base [10].

Le facteur de qualité adimensionnel B , défini par Chasmar [43] et adopté par Mahan [39, 44] détermine le ZT_{max} d'un matériau et est défini par la formule suivante :

$$ZT_{max} \propto B = \frac{2k_B^2 \hbar}{3\pi} \frac{N_v C_l}{m_l^* \Xi^2 \kappa_r} T \quad (\text{Eq. I - 17 [45]})$$

avec k_B la constante de Boltzmann, \hbar la constante de Planck réduite, N_v le nombre de vallées dégénérées de la bande électronique, C_l les modules élastiques longitudinaux moyens, m_l^* la masse effective inertielle (également appelée masse effective de conductivité) des porteurs de charge (elle correspond à la masse effective dans le cas d'une bande isotrope), Ξ le potentiel de déformation (constante de couplage électron-phonon), κ_r la conductivité thermique de réseau et T la température.

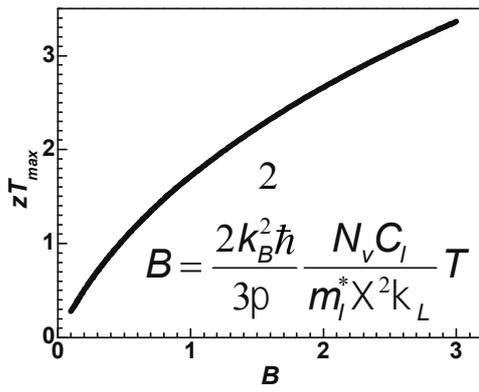
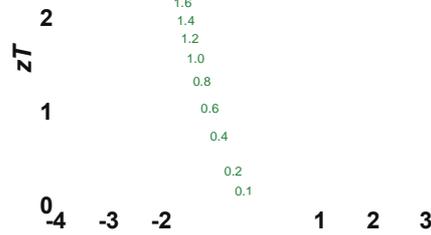


Figure I-17 : Evolution de zT_{max} en fonction du facteur de mérite B .

$10^{-8} V^2/K^2$

$PF = S_r^2 \rho_r$

r

Tuning the reduced Fermi level by doping enables an optimization of zT . The value of zT is determined by the material parameters that make up the quality factor, B . Calculated Seebeck coefficient, reduced electrical conductivity, reduced power factor ($PF_r = S_r^2 \rho_r$) and zT factor as a function of reduced Fermi level (x), reduced Fermi level (x) and peak zT as a function of B (c). Calculations assume phonon scattering of acoustic phonons and a direct band gap of $E_g = 10 k_B T$.

D'après la Figure I-17, on constate que l'une des possibilités pour augmenter le zT_{max} d'un matériau thermoélectrique est de maximiser la composante électronique du facteur de mérite défini par Chasmar^[42] and adopted by Mahan^[43] $B = \frac{2k_B^2 \hbar}{3p} \frac{N_v C_l}{m_l^* X^2 k_L} T$. Pour cela, une structure électronique de bandes multivallees présentant une faible masse effective inertielle des porteurs est préférable, ainsi qu'une faible force de diffusion du matériau.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

D'autre part, à partir de la relation de Mott : $zT = \frac{S_r}{k_B} \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2 \rho_r} \left\{ \frac{d[\ln(\sigma(E))]}{dE} \right\}_{E=E_F}$, the effect of the B factor on transport properties is shown in Figure 1. By defining the reduced Seebeck coefficient ($S_r = S/k_B$), reduced electrical conductivity ($\rho_r = \frac{3e^2 N_v C_l}{2N_v C_l \hbar^2}$) and reduced power factor ($PF_r = S_r^2 \rho_r$), the transport properties as a function of reduced Fermi level x are shown in Figure 1a and zT vs B in Figure 1b,c, respectively, using the relations given in the literature.^[11,21] It can be seen that one can be able to achieve a peak zT by tuning the reduced Fermi level (x) through doping. However, to increase the value of zT , one has to increase the quality factor, B .

leads to the strategy to obtain high zT materials by increasing the quality factor, B . D'après l'équation I-18, on constate qu'un fort coefficient Seebeck à une concentration de porteurs de charge donnée est obtenu lorsque la dérivée de la densité d'état est importante. Ceci est atteint quand la pente de la densité d'état est alors nécessaire, qui doit être élevée au niveau de Fermi soit à des bandes peu dispersives (bandes plutôt plates), synonymes de forte masse effective.^[47]

large number of band valleys (N_v), a low inertial mass (m_l^* , equal to m_0^* for an isotropic band) and a scattering strength (deformation potential coefficient, X , acoustic scattering dominates). Here N_v is the effective number of independent carrier pockets or valleys in the Brillouin zone including both orbital and symmetry related degeneracy. The resulting high zT in lead chalcogenides from band engineering effects is shown in Figure 2. It should be noted that it is not clear whether increasing C_l , the average

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

3. Factors That Increase the Thermoelectric Quality Factor

3.1. Low Lattice Thermal Conductivity

The lattice thermal conductivity is often largely independent of the electronic transport properties, which should be optimized as much as possible for energy conversion. Notice that in the derivation of equation I-18, the electronic component to the quality factor is included; but the lattice thermal conductivity contains only the lattice component. Indeed, the advancement in thermoelectric energy conversion during the past half-century has depended heavily on the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

The lead chalcogenides, particularly PbTe, have indeed a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity. In the phonon dominated scattering regime above 300 K, the reduction of k_L from various sources to block phonon propagation is a relatively low lattice thermal conductivity.

lattice thermal conductivity is dominated by Umklapp scattering or has a minimum thermal conductivity.^[46]

Figure 2. Temperature dependence of merit (zT) for lead chalcogenides. The high zT can be attributed to different mechanisms: band structure effect for PbTe:Na,^[8] PbTe_{0.85}Se_{0.15}:Na^[22] and PbSe:Na^[13] (effective mass for PbTe:I as compared with PbTe:La^[12,21]); weak scattering for PbSe:Br (at low temperatures) as compared with PbSe:Na^[11] (at high temperatures); band gap for Pb_{0.97}(Mg, Cd)_{0.03}Te:Na at high temperatures; and carrier concentration stabilization effect for Pb_{0.97}Mg_{0.03}Te:Na at low temperature range.^[25,26]

PbTe_{0.85}Se_{0.15}

PbTe:Na

Pb_{0.97}Mg_{0.03}Te:Na

PbTe:La

(Eq. I - 18)

PbSe:Br

PbSe:Na

300 400 500 600 700 800

zT

Le nombre de bandes au niveau de Fermi affecte la masse effective des porteurs de charge mais également leur mobilité et par conséquent la conductivité électrique. En effet, σ peut s'exprimer comme :

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{Eq. I - 19})$$

avec n le nombre de porteurs de charge, e leur charge ($\pm 1,602 \times 10^{-19}C$) et μ leur mobilité électronique. Une forte conductivité électrique dépend donc également d'une forte mobilité des porteurs de charge.

La mobilité peut, quand à elle, être exprimée en fonction de la masse effective :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{Eq. I - 20})$$

Ainsi, en général, une faible masse effective des porteurs de charge m^* est bénéfique alors qu'un temps de relaxation τ élevé est attendu, ce qui est le cas dans les matériaux contenant des éléments possédant une électronégativité voisine tel que Bi_2Te_3 par exemple.

I-4-4) Optimisation de la composante de réseau du facteur de mérite

La conductivité thermique, κ , représente la chaleur transférée par les porteurs de charge et les vibrations du réseau (phonons) à travers un matériau. Elle est donc la somme de ces deux contributions : $\kappa = \kappa_e + \kappa_r$ avec :

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (\text{Eq. I - 21})$$

$$\kappa_r = \frac{1}{3}C_l v l \quad (\text{Eq. I - 22})$$

où L est le nombre de Lorenz, C_l la chaleur spécifique à volume constant, l le libre parcours moyen des phonons (distance moyenne parcourue par un phonon entre deux collisions) et v la vitesse du son dans le matériau. Comme nous l'avons vu précédemment dans l'expression du facteur de qualité B , il est également possible de le maximiser en réduisant la conductivité thermique de réseau κ_r [47].

Dans un cristal diélectrique parfait, ($\kappa = \kappa_r$), la dépendance en température de la conductivité thermique peut être expliquée qualitativement à partir de la relation I-22. Lorsque $T < 0,1 \theta_D$, où θ_D est la température de Debye (température au delà de laquelle tous les modes normaux de vibration sont excités dans le cristal), le libre parcours moyen des phonons est limité aux dimensions géométriques de l'échantillon tandis que C_l est proportionnel à T^3 (Fig. I-18). Lorsque $T > \theta_D$, les collisions phonons-phonons et notamment les processus Umklapp, sont prépondérants et leur probabilité est proportionnelle au nombre de phonons. Puisque celle-ci évolue linéairement avec la température, le libre parcours moyen des phonons variera comme l'inverse de la température. Ainsi, pour $T < 0,1 \theta_D$, on doit s'attendre à ce que la conductivité thermique évolue comme la chaleur spécifique, c'est à dire en T^3 et en T^{-1} pour $T \gg \theta_D$. Entre ces deux régimes, apparaît un maximum dit « maximum diélectrique ». En fait, la perfection cristalline n'existe pas et il faut aussi tenir compte des interactions phonons-défauts ponctuels et phonons-impuretés dont l'effet principal est de diminuer ce maximum diélectrique.

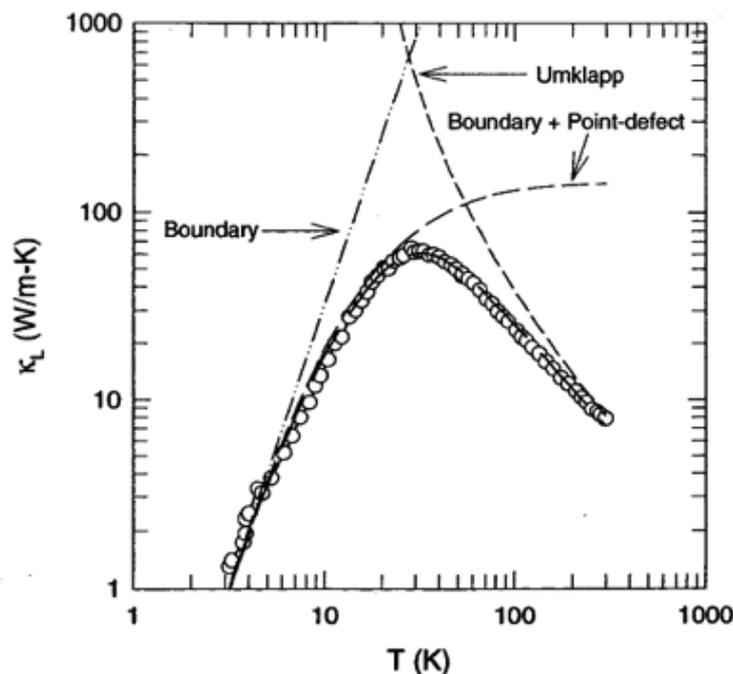


Figure I-18 : Dépendance en température de la conductivité thermique de réseau du composé CoSb_3 [42]. Les cercles ouverts et la courbe continue représentent respectivement les données expérimentales et l'ajustement théorique. Les courbes en pointillés sont les limites théoriques du transport de la chaleur imposées par la diffusion des phonons aux joints de grains, la combinaison des joints de grains et des défauts ponctuels dans la structure et par les processus de diffusion Umklapp.

Une description un peu plus fine de la conductivité thermique de réseau peut se faire en faisant appel à l'équation de transport de Boltzmann. Dans l'approximation du temps de relaxation et en supposant une relation de dispersion limitée aux modes acoustiques (approximation de Debye), on peut montrer que :

$$\kappa_r = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D} \tau_q(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{Eq. I - 23})$$

avec k_B la constante de Boltzmann, ν la vitesse du son, \hbar la constante de Planck divisée par 2π , θ_D la température de Debye, x la fréquence normalisée ($\hbar\omega/k_B T$), T la température absolue et τ le temps de relaxation des phonons.

Lorsque plusieurs mécanismes de diffusion sont présents, la fréquence de diffusion totale τ^{-1} peut s'écrire comme la somme des fréquences de diffusion de chaque mécanisme considéré indépendant les uns des autres (règle de Matthiessen). Si l'on considère par exemple que les phonons sont diffusés par les joints de grains, les défauts ponctuels et par les phonons, la fréquence de collision totale s'exprime selon :

$$\tau^{-1} = \frac{\nu}{L} + A\omega^4 + B\omega^2 T e^{-\theta_D/3T} \quad (\text{Eq. I - 24})$$

Le premier terme de l'équation (Eq. I-24) se rapporte à la diffusion des phonons par les joints de grains (L est la taille moyenne des grains), le second à la diffusion par les défauts ponctuels (diffusion Rayleigh où A est une constante), le troisième à la diffusion phonon-phonon par processus Umklapp (B est une constante).

Pour minimiser l'influence de κ_r sur le ZT , il est souhaitable de s'orienter vers des matériaux qui possèdent une vitesse du son faible (Eq. I-22), c'est-à-dire vers des matériaux qui possèdent une maille cristalline contenant un nombre important d'atomes de masse atomique élevée. D'autre part, il sera avantageux d'avoir des défauts dans le solide comme des joints de grains, des lacunes, ou des atomes en substitutions ou encore de former des solutions solides [48]. En effet, les fluctuations de masse et/ou de contraintes qui en résultent au sein du réseau affectent davantage les phonons que les électrons du fait de leur plus grande longueur d'onde. L'usage de solutions solides en thermoélectricité a été très largement

exploité dans les années 60 pour augmenter le potentiel de conversion d'énergie des composés à base de Bi_2Te_3 ou de PbTe .

Une forte anharmonicité de l'énergie potentielle de vibration contribue également à réduire la conductivité thermique de réseau (augmentation des processus Umklapp). L'anharmonicité des vibrations dans le réseau cristallin peut être causée par la présence de paires d'électrons libres d'atomes dont la coordination n'est pas maximale dans la structure [49, 50]. Ce cas se rencontre notamment dans les composés de types ABX_2 ($A = \text{Cu, Ag, Au, Na, K, Rb, ...}$; $B = \text{As, Sb, Bi}$ et $X = \text{S, Se, Te}$) et les sels sulfurés tels que Cu_3SbSe_4 ou même CuSbSe_2 . La répulsion électrostatique entre les paires d'électrons libres et les ions voisins crée une anharmonicité dans le réseau. Sa force peut être déterminée par la morphologie de l'orbital de la paire d'électrons libres ainsi que par la coordination de l'atome portant cette paire. Il a été démontré que les composés avec un nombre de coordination supérieur à 6 et un angle de liaison $X-M-X$ (où $X = \text{S, Se, Te}$ et $M = \text{As, Sb, Bi}$) proche de 90° sont préférables pour que la conductivité thermique de réseau soit minimale. En revanche, pour un nombre de coordination compris entre 3 et 5, l'angle de liaison doit être compris entre $95-96^\circ$ pour aboutir au même résultat.

La nanostructuration s'avère être une approche prometteuse pour réduire la conductivité thermique de réseau de matériaux conventionnels ou avancés [51, 52]. En effet la présence de motifs de taille nanométrique introduit des mécanismes de diffusion supplémentaires qui contribuent à diminuer le libre parcours moyen des phonons.

Il est aussi possible dans certaines classes de matériaux de bénéficier de mécanismes additionnels de diffusion des phonons. Ce cas de figure se rencontre par exemple dans des structures cristallines qui possèdent un sous-réseau rigide formé de grandes cages vides [52]. Celles-ci peuvent être remplies par des atomes lourds qui sont faiblement liés aux atomes de la cage. Ces atomes peuvent alors vibrer avec une forte amplitude autour de leur position d'équilibre conduisant à une forte augmentation de la diffusion des phonons. Ce type de diffusion, dite résonante, est connu dans la littérature sous le terme de « rattling ». De nombreux travaux ont eu pour objectif d'élucider le rôle exact joué par ces atomes sur les processus de diffusion des phonons. Les deux familles de composés à cages les plus étudiées sont les skutterudites partiellement remplies $A_yM_4X_{12}$ (A : un élément électropositif, M un métal et $X = \text{P, As, Sb}$) et les clathrates de type-I A_8X_{46} .

En résumé, un matériau thermoélectrique doit présenter une faible conductivité thermique, propriété attendue dans les matériaux amorphes de part leur désordre cristallin, et une forte conductivité électrique, propriété existante dans les structures ordonnées telles que les matériaux cristallins. G. A. Slack [53] proposa ainsi une approche permettant d'identifier les matériaux thermoélectriques potentiels en fonction de ces critères qu'il nomma Phonon-Glass Electron-Cristal (PGEC). C'est en ce sens que les matériaux semi-conducteurs à structure cristalline complexe seraient idéaux, puisqu'il serait possible d'optimiser leurs propriétés électroniques tout en assurant des propriétés thermiques similaires à un matériau amorphe. Même si l'existence de ce type de matériau idéal est encore sujet à débat, il est raisonnable de penser qu'il est possible de s'en rapprocher et d'obtenir ainsi des ZT supérieurs à 1.

I-5) Matériaux thermoélectriques

A partir des travaux d'Abraham Fedorovich Ioffe qui datent du début des années 1920, les premiers matériaux semi-conducteurs thermoélectriques furent synthétisés et caractérisés. Depuis, certaines familles de matériaux ont été étudiées intensivement, leurs performances et leurs propriétés étant actuellement bien connues. Ces matériaux, dits conventionnels, ont fait l'objet à partir des années 1950 d'applications et de commercialisation de modules. Néanmoins, un nombre réduit d'entre eux possèdent un facteur de mérite supérieur à 1. C'est pourquoi, à partir des années 1990, la recherche s'est focalisée sur de nouvelles familles de matériaux, qualifiées de non conventionnels. Des avancés notables en terme de performance ont ainsi pu être obtenues (Fig. I-19).

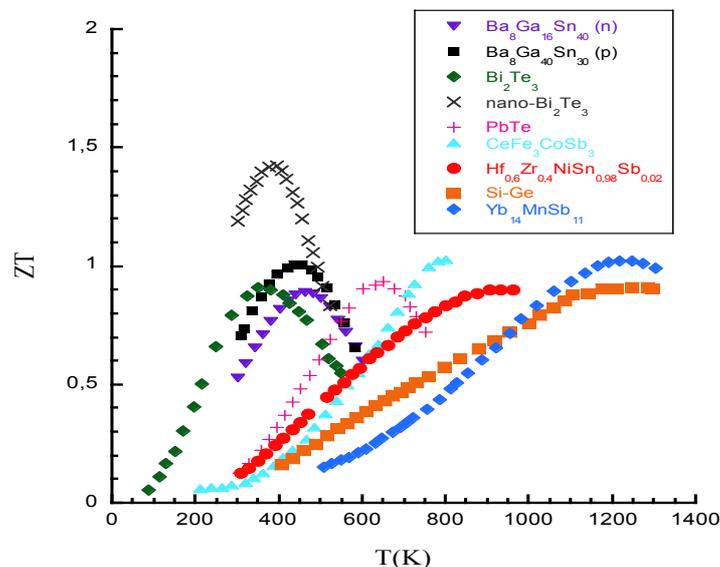


Figure I-19 : Etat de l'art de quelques matériaux thermoélectriques [54-59].

I-5-1) Matériaux conventionnels

En 1954, Goldsmid découvrit et étudia les propriétés thermoélectriques du tellurure de bismuth Bi_2Te_3 [12]. Ioffe et coll.[10] ont suggéré en 1956 que la formation de solutions solides d'un matériau thermoélectrique semi-conducteur avec une substance isostructurale (matériaux ayant la même structure cristalline) améliorerait le facteur de mérite en réduisant la conductivité thermique de réseau sans nuire à la mobilité des porteurs de charge. Cela a conduit à une étude approfondie des performances thermoélectriques de diverses solutions solides sur une large gamme de températures. Ainsi, les solutions solides $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ furent intensivement étudiées et ont conduit à l'obtention de matériau *p* et *n* respectivement avec des $ZT \sim 1$ pour $T = 300$ K. Ces bons résultats ont permis le développement de modules thermoélectriques pour des applications au voisinage de la température ambiante. D'autres chalcogénures tels que PbTe et PbSe furent étudiés à la même époque, leur ZT_{max} étant atteint à plus haute température (700 K). Enfin, l'alliage Si-Ge est quant à lui approprié pour la thermoélectricité dans le domaine des très hautes températures (>1000 K).

I-5-1.a) Le tellurure de bismuth Bi_2Te_3

Le tellurure de bismuth et les solutions solides incluant de l'antimoine et du sélénium sont des semi-conducteurs à faible gap qui possèdent de forts coefficients Seebeck et un ZT maximal à des températures proches de la température ambiante. La structure cristalline est rhomboédrique et peut être décrite dans le groupe d'espace $\bar{R}3m$ contenant cinq atomes dans la cellule unitaire rhomboédrique [60]. La structure est constituée de couches dans une cellule hexagonale comme esquissée Figure I-20. Ce composé a été largement utilisé dans la construction de modules thermoélectriques et leurs performances n'ont cessé de s'améliorer. Le facteur de mérite thermoélectrique ZT a augmenté de 0,5 à une valeur atteignant 1 autour de la température ambiante, depuis 1957 et les travaux de Ioffe. Un des avantages de cette famille de matériaux est d'offrir la possibilité de moduler les propriétés électriques et d'obtenir des composés de type *n*, comme $\text{BiTe}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, et également de type *p*, tel que $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [61].

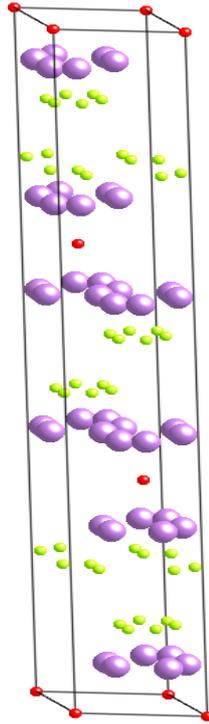


Figure I-20 : *Structure cristallographique Bi_2Te_3*

En raison de la forte anisotropie de ces matériaux, les propriétés thermoélectriques sont différentes selon la direction de mesure. Elles sont maximales dans le plan des couches et minimales selon l'axe ternaire « c ». Cependant, les modules thermoélectriques basés sur Bi_2Te_3 et ses dérivés sont limités à la température ambiante, en-deçà et au-delà, leurs propriétés thermoélectriques ne sont plus optimales. Les applications pour ces modules se cantonnent donc à la réfrigération de petit volume et dans le domaine de l'optoélectronique.

I-5-1.b) Le tellure de plomb PbTe

Le tellure de plomb ainsi que ses dérivés possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques à hautes températures (673 – 873 K) et une structure simple de type NaCl avec un paramètre de maille de 6,46 Å (Fig. I-21) [57]. Faisant parti des semi-conducteurs IV-VI à faible gap, le tellure de plomb et ses solutions solides présentent des propriétés exceptionnelles de transport électronique mais également une faible conductivité thermique à haute température. Pendant longtemps, ces caractéristiques uniques ont rendu ce matériau indispensable dans le domaine spatial.

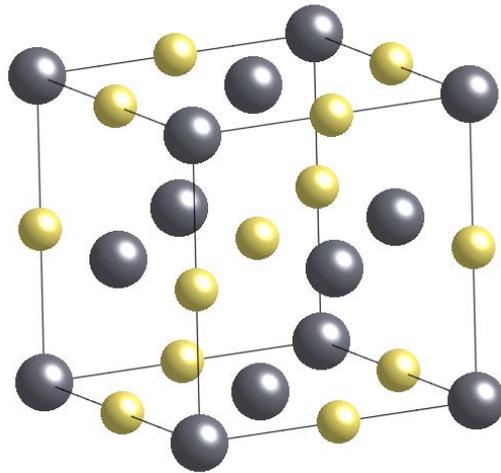


Figure I-21 : Structure cristallographique PbTe (type NaCl) (noir = Pb ; jaune = Te)

Parmi les points forts de ce matériau, nous pouvons citer un point de fusion élevé, ainsi qu'un facteur de mérite ZT élevé. Une valeur de ZT de 1,7 [57] a été récemment mesurée à 600 K pour un composé optimisé en substituant partiellement du tellure par du sélénium. Tout comme Bi_2Te_3 , il existe aussi bien des composés de type n que des matériaux de type p [62]. Il suffit pour cela de doper le matériau lors de la synthèse avec par exemple MnTe_2 (donneur d'électrons) ou Na_2Te (accepteur d'électrons). Les générateurs radio-isotopes thermoélectriques à multiple mission (MMRTG) équipent la sonde « Curiosity », aujourd'hui en mission sur la planète Mars [57]. Ces générateurs sont fabriqués à partir d'alliage de PbTe-TAGS (acronyme pour les alliages GeTe-AgSbTe_2) et sont destinés pour des missions spatiales de longue durée.

I-5-1.c) Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Les solutions solides de silicium et de germanium furent les premières à être caractérisées et c'est en 1954 [29] que la recherche sur le système $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ commença au vu de ses caractéristiques très prometteuses. Ce système possède en effet une structure de bande, une masse effective et une mobilité des porteurs de charge qui sont affectées de façon significative par la composition de l'alliage même [37]. Par conséquent, les propriétés électriques et optiques de ce matériau peuvent être adaptées selon les applications. En outre, d'autres aspects très importants du système $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ sont sa facilité d'intégration sur un dispositif dû à la maîtrise de la technologie du silicium. Les composés $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ cristallisent dans une structure de type diamant (Fig. I-22).

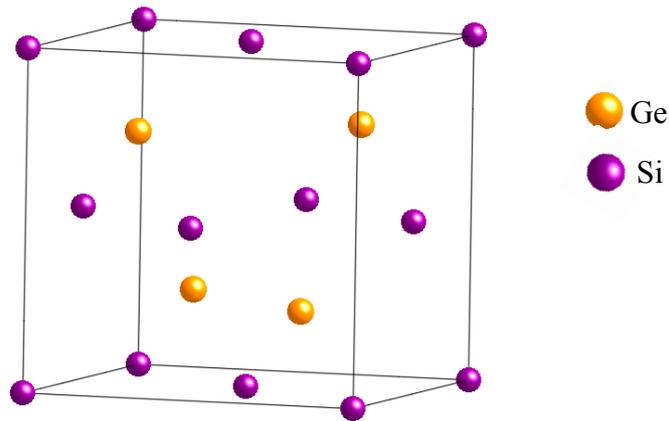


Figure I-22 : Structure cristalline de l'alliage $Si_{1-x}Ge_x$

L'alliage Si-Ge de type n s'obtient en dopant le système par du phosphore élémentaire ou avec des additifs comme le phosphure de gallium. Si le système est cette fois-ci dopé par du bore élémentaire ou des additifs comme SiB_4 , une conduction électrique de type p est obtenue [39]. Ces matériaux ont longtemps été utilisés pour des missions dans l'espace lointain (Voyager I / II) [20] pour convertir la chaleur émise par des radio-isotopes d'uranium en électricité, alimentant la sonde spatiale en énergie sur de longues périodes. Aujourd'hui, ils sont également prometteurs pour des applications terrestres telles que la récupération de la chaleur perdue ou pour des applications à très hautes températures (1200 K) comme photo-détecteur infrarouge ou pile solaire. Ces alliages possèdent une conductivité thermique élevée, typiquement de $25 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à 1200 K [63] pour une composition contenant 30% de silicium. Toutefois, ils présentent un ZT de 1 à 1200 K [39], d'où leur développement pour des applications à de telles températures.

I-5-2) Matériaux non conventionnels

Sur une gamme de température étendue allant de 300 à 1200 K, le ZT moyen de tous les matériaux dits « conventionnels » est inférieur à l'unité. Si ce résultat est acceptable pour certaines applications de niche, cette valeur demeure néanmoins trop faible pour concurrencer les systèmes traditionnels de refroidissement (fluide caloporteur) ou de génération d'électricité (photovoltaïque). Cependant, ces matériaux constituent encore aujourd'hui la partie active des modules commerciaux.

Le domaine de la thermoélectricité connaît depuis 1990 [64] des progrès remarquables quant à l'amélioration des propriétés thermoélectriques obtenues dans de nouvelles familles de matériaux présentant une structure cristalline complexe. Ces matériaux dits « non conventionnels » présentent des facteurs de mérite supérieurs ou égaux à l'unité [65] mais ne sont pas commercialisés à échelle industrielle de par leur utilisation restreinte en terme de température (stabilité des matériaux, problèmes de fabrication de modules). La plupart des études sur les nouveaux matériaux ont été motivées par le concept de PGEC [66] introduit par Slack et qui consiste à synthétiser un matériau dans lequel seraient favorisées simultanément la diffusion des phonons pour avoir une faible conductivité thermique de réseau et une forte mobilité des porteurs de charge pour avoir une faible résistivité électrique.

A l'heure actuelle, des familles de matériaux remplissent certains des critères énoncés par ce concept telles que les skuttérudites, les phases de Zintl, les clathrates, les oxydes ou encore les matériaux nano-structurés [67].

I-5-2a) Les Skutterudites

Les composés skuttérudites (dont l'archétype est CoAs_3) ont été étudiés intensivement durant les deux dernières décennies. Ils remplissent les conditions de base pour l'obtention d'un facteur de mérite ZT élevé en présentant une maille de grande taille ($\approx 9 \text{ \AA}$), de fortes masses atomiques, et une grande mobilité des porteurs de charge [59]. En plus de ces propriétés, de grands vides dans leur structure peuvent être remplis, permettant de moduler les propriétés électriques et thermiques de ces composés [68].

Les skuttérudites binaires MPn_3 ($M = \text{Co, Rh, Ir}$, $Pn = \text{P, As, Sb}$) cristallisent dans le groupe d'espace cubique $\text{Im}\bar{3}$ (Fig. I-23). Il existe huit motifs dans la maille élémentaire laissant place à deux grandes cavités qui peuvent accueillir des atomes de nature très variées.

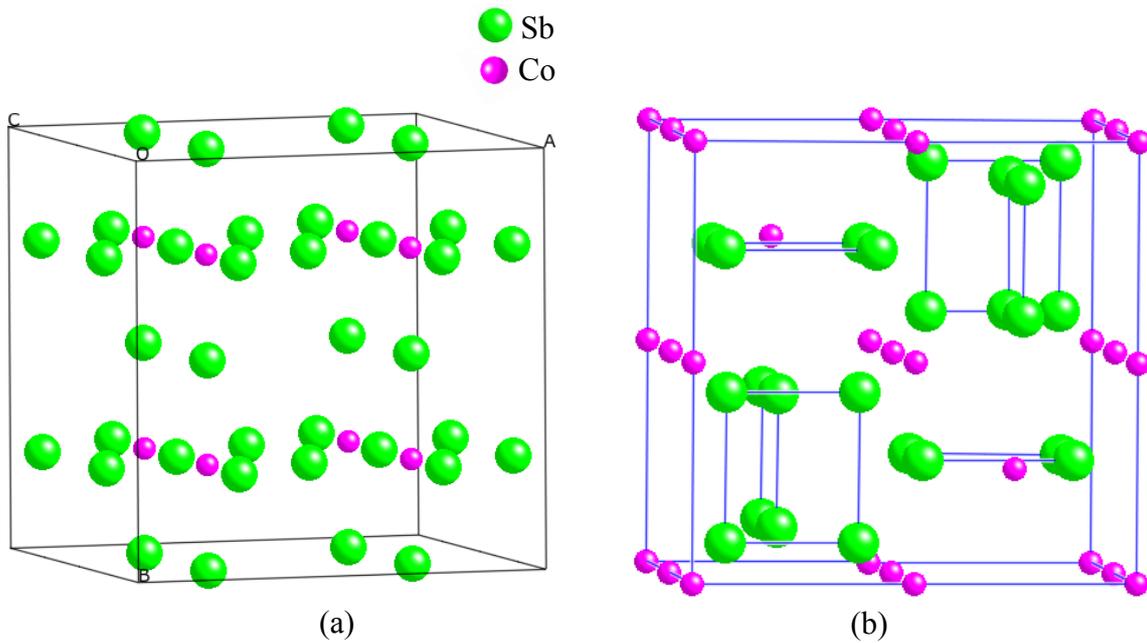


Figure I-23 : Structure cristalline $CoAs_3$ I (a), structure cristalline $CoAs_3$ décalée de

$$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (b)$$

Lorsque des atomes sont introduits dans ces cages, la formule chimique devient alors $R_xM_4X_{12}$ (avec R = une terre rare, un alcalin, un alcalino-terreux ou certains métaux de transition, M un métal de transition tels que Fe, Ru ou Os, et X un pnictogène tels que Sb, Te ou As). Tous ces éléments offrent un panel de compositions accessibles extrêmement large. Il est ainsi possible d'obtenir à la fois des matériaux de type p et n . Les propriétés électriques des skutterudites du type MPn_3 sont cependant caractérisées par une résistivité électrique trop importante ($\sim 50 \mu\Omega.m$ à 300 K) due à une faible concentration de porteurs de charge ($\sim 1,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K) [68]. De plus, bien que le pouvoir thermoélectrique de ces composés soit élevé ($\sim 175 \mu V.K^{-1}$) [69], ils présentent une conductivité thermique trop importante ($\sim 10 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ à 300 K). Afin d'optimiser les propriétés de transport, il est par conséquent nécessaire de considérer des substitutions ainsi que l'insertion d'atomes dans les cavités de la structure cristalline. En ce sens, les skutterudites remplies telles que $LaFe_3CoSb_{12}$ ont la particularité de présenter une plus faible conductivité thermique que les skutterudites de type $CoSb_3$ par exemple (Fig. I-24).

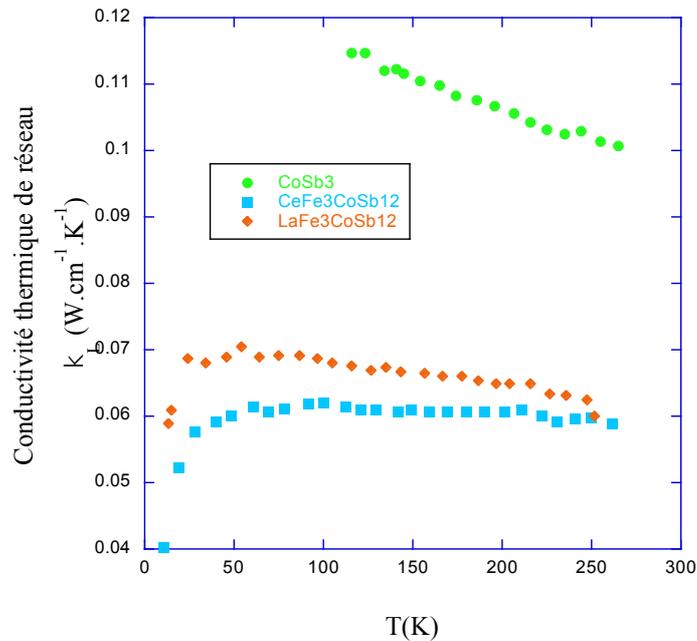


Figure I-24 : Dépendance de la conductivité thermique de réseau en température de quelques composés skutterudites [69].

Une faible concentration de lanthane ou de cérium présente dans les cages de la structure CoSb_3 conduit à une réduction relativement importante de la conductivité thermique de réseau. Le concept de « rattling », suggéré par Slack [66], a été proposé pour expliquer cette réduction de conductivité thermique lors du remplissage des sites vides par d'autres atomes [69]. Dans ce modèle, les atomes piégés à l'intérieur d'une cage vibrent fortement autour de leur position d'équilibre, augmentant de manière significative la diffusion des phonons et ayant pour conséquence directe la diminution de la conductivité thermique de réseau.

Cette réduction dans ces matériaux skutterudites a abouti à des valeurs relativement élevées de ZT à hautes températures. Autour de 800 K, les composés $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ et $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ présentent une valeur de ZT proche de l'unité [69]. A plus haute température, des valeurs de ZT supérieures à l'unité ont été obtenues ($ZT \sim 1,4$ à 900 K), même si la stabilité thermique du matériau n'est plus vérifiée à de telles températures [70].

I-5-2.b) Phases de Zintl

Les phases de Zintl se situent à mi-chemin des composés métalliques et ioniques. Nommés ainsi par Edward Zintl, pionnier de la détermination de leurs structures, ces phases sont du type NaTl. Bien que la composition de NaTl ressemble beaucoup à NaCl, la structure cristalline est très différente. Ils contiennent un cation alcalin ou alcalino-terreux [71] et des anions métalliques ou semi-métalliques (Zn, Ga, Sn, etc..). Les phases de Zintl offrent des caractéristiques souhaitées pour le développement de matériaux thermoélectriques puisqu'ils forment facilement des semi-conducteurs à faible gap. Ils forment également souvent des structures complexes avec une chimie riche qui permet une optimisation fine des propriétés de transport. La nature semi-conductrice de ces phases résulte de leur comportement en tant que composés ioniques. En effet, ces phases sont composées d'éléments chimiques dont les électronégativités diffèrent considérablement et entre lesquelles les électrons sont transférés. Si le nombre d'électrons mis en commun par les cations avec les anions n'est pas suffisant pour compléter la couche de valence des anions, ces derniers forment alors des liaisons entre eux pour assurer l'équilibre des charges dans le composé.

Néanmoins, la grande majorité des phases de Zintl sont signalées comme étant sensible à l'air [72] et à l'humidité. Pour les applications thermoélectriques, des composés stables thermiquement et chimiquement sont nécessaires. De telles phases peuvent être obtenues avec l'utilisation d'éléments électropositifs moins sensibles aux conditions ambiantes. Parmi toutes les phases intermétalliques de Zintl répertoriées, nous nous limitons ici à la description de composés stables à l'air de type AB_2X_2 [73], où A est un alcalino-terreux ou un élément de terre rare divalent, B représente un métal de transition ou un élément du groupe principal, et X un élément du groupe 15, 14, ou plus rarement 13 du tableau périodique. Compte tenu des nombreuses possibilités dans le choix des éléments A , B et X , cette famille de composés propose une large gamme de compositions chimiques pour l'optimisation des propriétés de transport.

Au vu du grand nombre de phases de Zintl, nous allons nous focaliser tout d'abord sur la structure cristalline d'un composé en particulier afin d'en souligner les caractéristiques principales en terme de propriétés thermoélectriques. Le matériau en question est YbMg_2Bi_2 dont le groupe d'espace hexagonal est $\bar{P}3m1$ avec pour paramètres de maille $a = 4,7258$ et c

= 7,6453 Å [73]. Sa structure cristalline est caractérisée par une couche covalente $[\text{Mg}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ soutenue par un transfert de charge de la couche Yb^{2+} (Figure I-25).

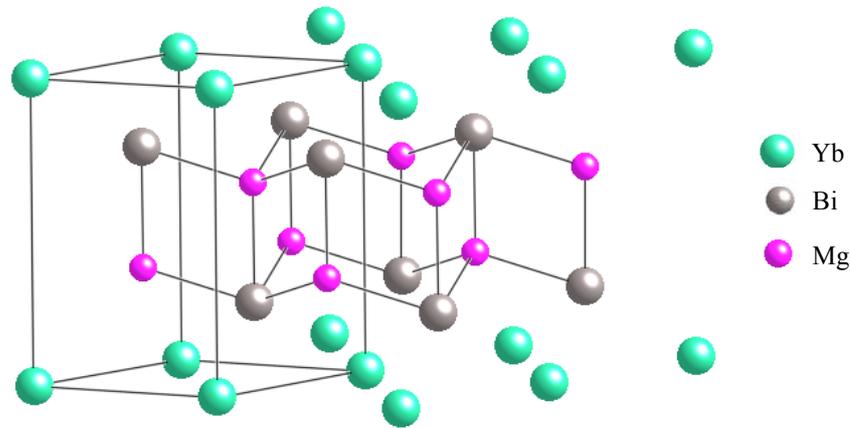


Figure I-25 : Structure cristallographique CaMg_2Bi_2

Ce matériau semi-conducteur de type p présente une concentration de porteurs de charge de $8.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ainsi qu'une résistivité électrique de $6,1 \text{ m}\Omega.\text{cm}$, un coefficient Seebeck de $190 \mu\text{V}.\text{K}^{-1}$ et une conductivité thermique de $3 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante [74]. Lorsque la température augmente, les propriétés électriques de YbMg_2Bi_2 n'évoluent que très peu alors que la conductivité thermique diminue jusqu'à atteindre une valeur de $1,8 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 650 K. Néanmoins, le facteur de mérite ZT reste inférieur à l'unité et atteint une valeur de 0,35 à 600K.

D'autres phases Zintl telle que $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ présente en revanche une valeur de ZT supérieure à l'unité à 1200 K [58]. Ce composé possède une structure cristalline décrite dans le groupe d'espace $I4_1/acd$, plus complexe que YbMg_2Bi_2 , une faible conductivité thermique de $0,9 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre 300 et 1200 K, un coefficient Seebeck de $185 \mu\text{V}.\text{K}^{-1}$ et une résistivité électrique de $54 \mu\Omega.\text{m}$ à 1200K. C'est à ce jour la phase de Zintl qui présente les meilleures propriétés thermoélectriques sur cette gamme de température.

I-5-2.c) Les clathrates

Les clathrates sont des cristaux organiques ou inorganiques dans lesquels des atomes forment des « cages » (clusters) servant d'hôtes à des atomes alcalins et alcalino-terreux principalement. Les clathrates dits « hydrates », formés de molécules organiques et d'eau, sont naturellement présent au fond de l'océan et dans les glaces de l'Arctique et de l'Antarctique. Ils sont classés en sept types structuraux différents désignés par les chiffres romains (I-VII). Les clathrates inorganiques ont trois structures en commun avec les clathrates « hydrates » et deux autres structures types supplémentaires (VIII-IX). La plupart des études des propriétés thermoélectriques ont porté sur la structure clathrate dite de type-I, c'est pourquoi nous nous limiterons ici à sa seule description. Elle peut être décrite par la formule X_8E_{46} où E représente un élément du groupe IV du tableau périodique et X un atome localisé au centre des « cages » appartenant à la famille des alcalins ou des alcalino-terreux (Na, K, Rb, Cs, Ba).

D'une part, les nombreuses possibilités de substitution sur les sites cristallographiques de la structure permettent d'ajuster les propriétés électroniques. Ainsi, des composés métalliques ou semi-conducteurs de type p ou n , ou encore semi-métalliques, peuvent être synthétisés.

D'autre part, la présence d'atomes au sein de ces « cages » est une caractéristique majeure de ces structures. Leur grande taille est telle que les atomes insérés sont faiblement liés au réseau et oscillent autour de leur position d'équilibre [75]. Ces atomes, considérés comme des oscillateurs sont responsable d'une partie de la diffusion des phonons dans le réseau (« rattling »).

Prenons le cas du composé $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$, clathrate de type I, cristallisant dans le groupe d'espace cubique $Pm\bar{3}n$ [76]. La structure se compose de 46 atomes en position tétraédrique. Leur disposition laisse place à 8 vides dans la maille : 2 cages dodécaédriques et 6 cages tétrakaidécaédriques (Fig. I-26).

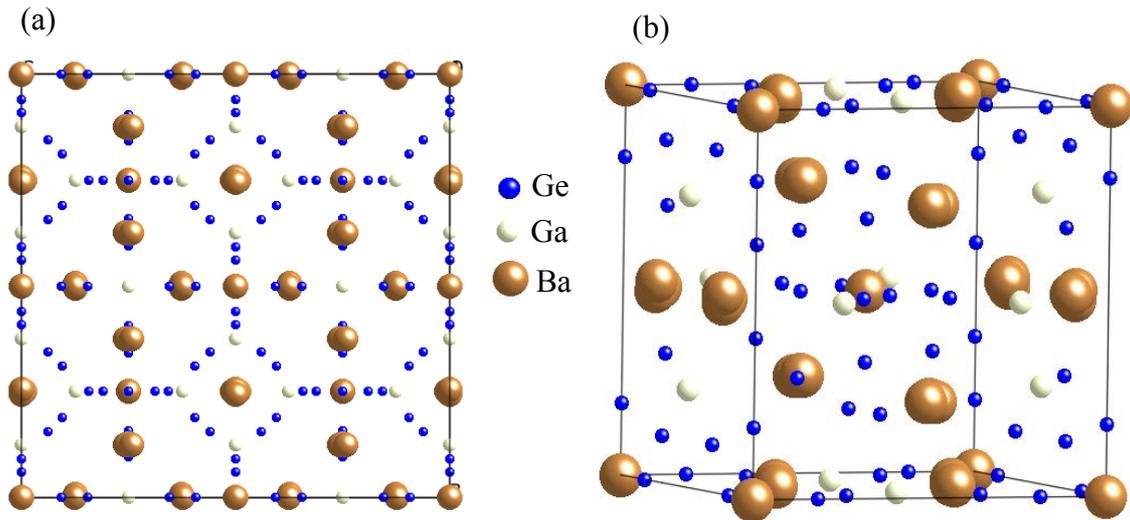


Figure I-26 : *Structure cristalline $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$: direction selon un axe (a), représentation 3D de la maille cristalline (b).*

Les clathrates thermoélectriques sont des composés prometteurs pour des applications à haute température avec des valeurs de ZT élevées [75]. Il a été démontré qu'ils sont à la fois chimiquement et thermiquement stable à ces températures. C'est le cas du monocristal de type n $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ [77] qui présente un coefficient Seebeck de $-200 \mu V.K^{-1}$ ainsi qu'une faible résistivité électrique de l'ordre de $16 \mu\Omega.m$ à 900 K. Sa conductivité thermique atteint la valeur de $1,25 W.m^{-1}.K^{-1}$ à la même température, donnant un facteur de mérite de 1,35.

Le composé $Ba_8Ga_{16+x}Sn_{30+y}$ présentent, lui, des modifications de type I et de type VIII [54], donnant lieu à des clathrates composées de 46 atomes formant les cages et de 8 vides. Cependant, la répartition des « cages » dodécaédriques et tétraikadécédriques diffère de l'une à l'autre. En jouant sur le rapport Ga/Sn, des semi-conducteurs de type n ou p peuvent être ainsi synthétisés (Fig. I-27).

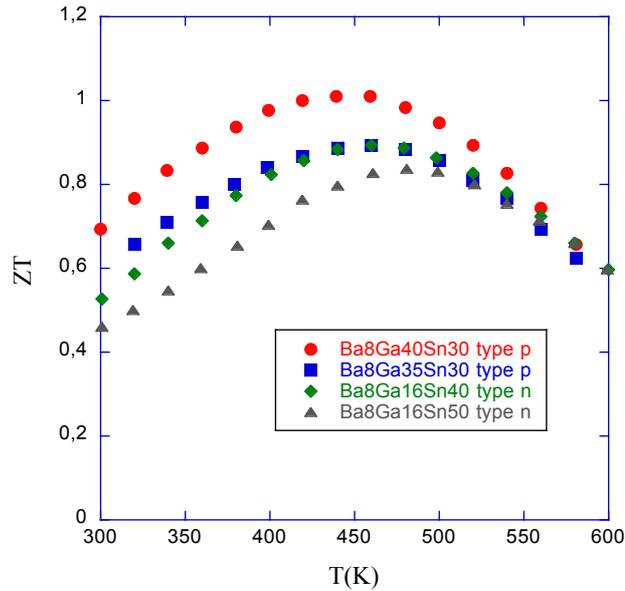


Figure I-27 : Dépendance du facteur de mérite ZT en température pour les composés de formule $Ba_8Ga_{16+x}Sn_{30+y}$ [54].

Des valeurs de ZT de 1 et 0,9 ont été obtenues à 450-500 K pour les échantillons $Ba_8Ga_{40}Sn_{30}$ et $Ba_8Ga_{16}Sn_{40}$ respectivement, avec une très faible conductivité thermique de l'ordre de $0,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le même domaine de température. Un maximum de $\pm 350 \mu\text{V}.\text{K}^{-1}$ pour le coefficient Seebeck apparaît à 500 K pour ces deux dernières compositions.

I-5-2.d) Les phases de Chevrel

Les matériaux appelés phases de Chevrel ont tout d'abord été étudiés pour leurs propriétés supraconductrices depuis 1971. Cependant, comme pour les skutterudites, ces phases de type Mo_6X_8 ($X = \text{S, Se, Te}$) ont des canaux [78] constitués de cavités interconnectées qui peuvent être remplies avec une grande variété d'atomes, permettant de moduler facilement les propriétés électriques. Par conséquent, ces matériaux ont également suscité un vif intérêt pour des applications thermoélectriques.

Les phases traditionnelles de Chevrel sont des chalcogénures de molybdène qui peuvent être classés comme binaires (Mo_6X_8), ternaires ($M_xMo_6X_8$), ou pseudo-binaires ($Mo_{6-x}M_xX_8$ et $Mo_6X_{8-x}Y_x$). La phase de Chevrel binaire est métallique, voire même supraconductrice, du point de vue des propriétés électriques alors que les ternaires et les pseudo-binaires peuvent être semi-conductrices [79].

L'agencement de la structure d'accueil est la même pour toutes les phases et se compose d'un empilement de cluster de type Mo_6X_8 [80] (Fig. I-28). Chaque bloc représente une maille de type Cu_3Au , c'est-à-dire un cube formé par huit atomes de chalcogène contenant un octaèdre d'atomes de molybdène. La disposition de ces blocs laisse place à un certain nombre de cavités [79] dans le réseau d'atomes de chalcogène. La taille et la forme de ces cavités dépendent de la nature du cation inséré M^+ . Il modifie les distances entre les atomes Mo, conduisant pour certains composés à une structure triclinique ($P\bar{1}$) ou rhomboédrique ($R\bar{3}$).

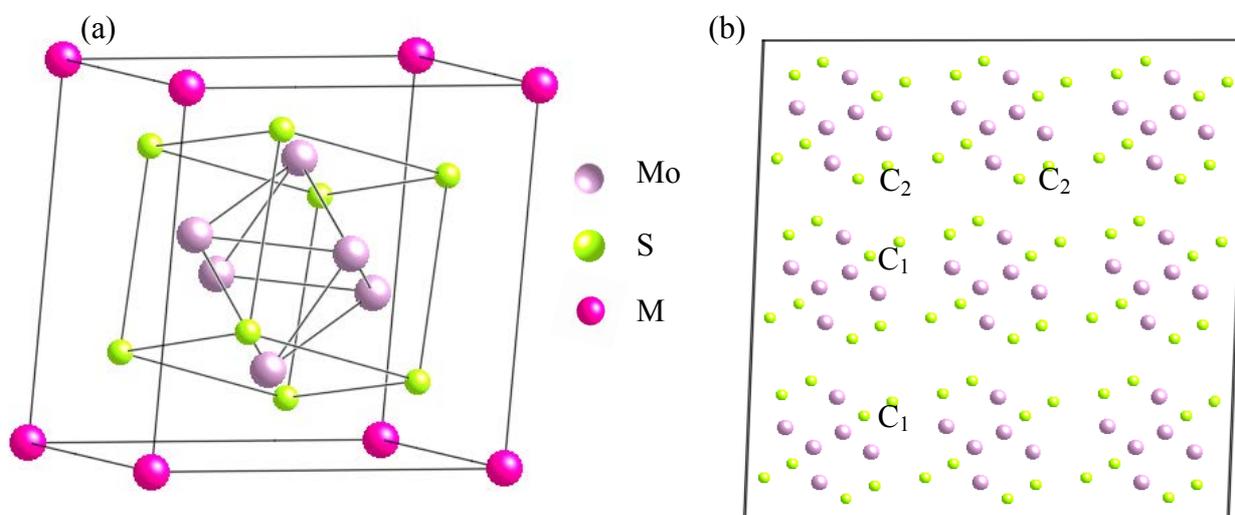


Figure I-28 : Maille cristalline $M Mo_6 S_8$ $R\bar{3}$ (a), réseau de blocs $Mo_6 S_8$ selon \vec{c} (b).

Comme nous pouvons le voir sur la Figure I-28, les canaux de chalcogènes sont constitués de deux types de cavités pseudo-cubiques le long des axes de la maille [81]. La première cavité (C_1) est formée de huit atomes de chalcogènes appartenant à huit unités $Mo_6 S_8$ différentes, centrées sur l'origine de la maille rhomboédrique où de grands cations tels que les terres rares, Pb, Sn sont généralement situés. La seconde cavité (C_2) est ici formée de huit atomes de soufre appartenant à quatre unités différentes $Mo_6 S_8$, centrées au milieu de l'axe de la maille sur un centre d'inversion où de plus petits cations tels que Cu, Co ou encore Ni peuvent s'insérer.

Les propriétés électriques des phases de Chevrel sont dépendantes du nombre d'électrons de valence par atome de Mo, encore appelé VEC (valence electron concentration) [82]. Celui-ci est calculé en additionnant les électrons de valence des atomes M aux électrons

de valence des atomes Mo, puis en soustrayant le nombre d'électrons nécessaire pour remplir les octets des atomes X des électrons de valence qui en résultent, et enfin, en divisant la valeur résultante par le nombre d'atomes de Mo. Le coefficient Seebeck et la résistivité électrique des phases de Chevrel peuvent ainsi être optimisés en modifiant le nombre cluster-VEC. Par ailleurs, les cations M remplissant les cavités de la structure provoquent la diffusion des phonons, ce qui conduit à une réduction significative de la conductivité thermique.

En effet, les composés $Mn_{1,3}Mo_6S_8$ et $Cu_4Mo_6S_8$ présentent une conductivité thermique à 1000 K de $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [82]. A cette même température, la valeur de leur coefficient Seebeck atteint 50 et $130 \mu\text{V.K}^{-1}$ tandis que la valeur de leur résistivité électrique s'élève à 9 et $21 \mu\Omega.\text{m}$ respectivement. Au final, des valeurs de ZT de 0,1 et 0,4 ont été obtenues pour les composés $Mn_{1,3}Mo_6S_8$ et $Cu_4Mo_6S_8$ à 1000 K. Encore loin de l'unité, d'autres composés dérivés des phases de Chevrel tel que $Ag_{3,6}Cu_{0,3}Mo_9Se_{11}$ présente un facteur de mérite supérieur aux matériaux précédents, de 0,6 à 830 K [83], ainsi qu'une conductivité thermique très faible, inférieure à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à cette même température.

I-5-2.e) Les oxydes métalliques

Ignorés pendant longtemps à cause de la faible mobilité des porteurs de charge, conséquence du caractère ionique de leurs liaisons atomiques (porteurs de charge localisés) qui entraîne une résistivité électrique élevée limitant le ZT , les oxydes métalliques ont été revisités pour la thermoélectricité depuis les années 1990. Outre leur excellente stabilité thermique et chimique à très haute température ($> 1000 \text{ K}$) ainsi qu'une abondance naturelle importante des éléments constitutifs, des valeurs de ZT non négligeables de 0,30 à 1273 K [84] et 0,31 à 800 K [85] ont été obtenues pour les oxydes métalliques $Zn_{1-x}Al_xO$ et $Na_xCoO_{2-\delta}$ respectivement. Ces travaux ont révélé la coexistence d'une résistivité électrique faible ($2 \mu\Omega.\text{m}$) et d'un coefficient Seebeck élevé ($100 \mu\text{V.K}^{-1}$) à température ambiante dans $Na_xCoO_{2-\delta}$. La faible conductivité thermique de $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K de ce composé s'explique par sa structure lamellaire (alternance de couches CoO_2 et Na, Fig. I-29) [86], impliquant un désordre élevé.

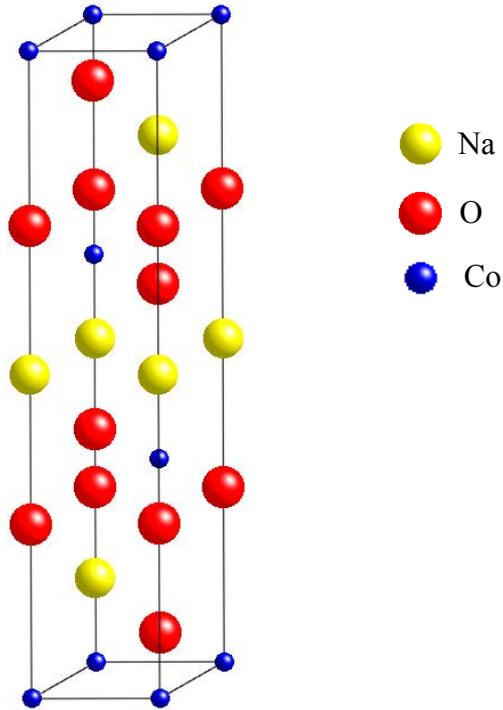


Figure I-29 : Structure cristallographique du composé stoechiométrique $\text{Na}_{0.92}\text{CoO}_2$ ($R\bar{3}m$).

Plus récemment, d'autres composés tel que $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [87] et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ [88], avec également une structure lamellaire mais désaccordée, ont été étudiés. Ce dernier possède un coefficient Seebeck de $200 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 800 K avec une transition métal-semi-conducteur à 200 K, portant la résistivité électrique à $20 \mu\Omega\cdot\text{m}$ à 800 K. Sa faible conductivité thermique ($2 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 800 K) est due à l'interaction phonon-phonon mais également à d'autres mécanismes de diffusion engendrés par la structure en feuillets du matériau.

Dans le cas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, de structure lamellaire désaccordée avec alternance de plan CoO_2 et CaO , Shikano et coll. [87] ont mesuré des valeurs de l'ordre de $250 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le coefficient Seebeck, de $23 \mu\Omega\cdot\text{m}$ pour ρ^{ab} (dans le plan ab) et $3 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour κ^{ab} à 973 K, conduisant à une valeur de ZT avoisinant 0,83.

I-5-2.f) Structures de basse dimensionnalité

Alors que les effets thermoélectriques ont été découverts dans les métaux, ce sont les matériaux massifs semi-conducteurs qui furent responsables de l'émergence des matériaux thermoélectriques (TE) et de leurs applications depuis les années 1950. Initialement, il n'y avait pas beaucoup de stratégies possibles, outre le dopage, pour manipuler le facteur ZT intrinsèquement pour une composition de matériau semi-conducteur donné. Le défi de développer des matériaux TE avec des performances supérieures consiste à déconnecter les paramètres physiques S , σ et κ , lien entre transport électrique et thermique, pour un système cristallin. De nouveaux mécanismes de diffusion permettant d'améliorer le facteur adimensionnel ZT , ont été mis en évidence, tels que le confinement quantique, la modulation de dopage, l'influence accrue des interfaces et des surfaces propres à ces échelles [89-91]. Les expériences, réalisées au cours des deux dernières décennies, ont montré une augmentation importante de l'efficacité de conversion.

D'après les lois de la thermodynamique, les matériaux massifs thermoélectriques seraient capables d'atteindre des valeurs de ZT supérieures à 3. Cependant, jusqu'à présent l'expérience nous a prouvé le contraire et peu de matériaux présentent aujourd'hui un ZT nettement supérieur à l'unité. Pour les matériaux thermoélectriques nanostructurés, l'histoire est différente puisque dans les deux dernières décennies des études ont indiqué un ZT de 2,4 à l'ambiante pour les super-réseaux nanostructurés $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Sb}_2\text{Te}_3$ (couches minces de 1 à 10 μm) [92] et un ZT de 1,6 à 300 K pour les super-réseaux de puits quantique $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02} / \text{PbTe}$ (épaisseur $\geq 100\mu\text{m}$) [93]. Notons que ces travaux n'ont jamais été reproduits et demandent à être vérifiés.

Ces études se basent sur des investigations théoriques datant du début des années 1990 et suggérant que des structures idéales 2D à puits quantiques (c'est-à-dire des puits de potentiel infinis) à base de matériaux thermoélectriques conventionnels présenteraient un facteur ZT plus élevé qu'une structure 3D [94]. Ces prédictions sont encore plus optimistes si l'on considère des structures 1D (nano-fils) voire même des structures 0D (puits quantique). L'origine physique de ces résultats réside dans une nette augmentation de la densité d'états lorsque les porteurs de charge se retrouvent de plus en plus confinés (Fig. I-30). Une densité d'états plus élevée conduit alors à une très forte augmentation du pouvoir thermoélectrique et de ce fait, du facteur ZT .

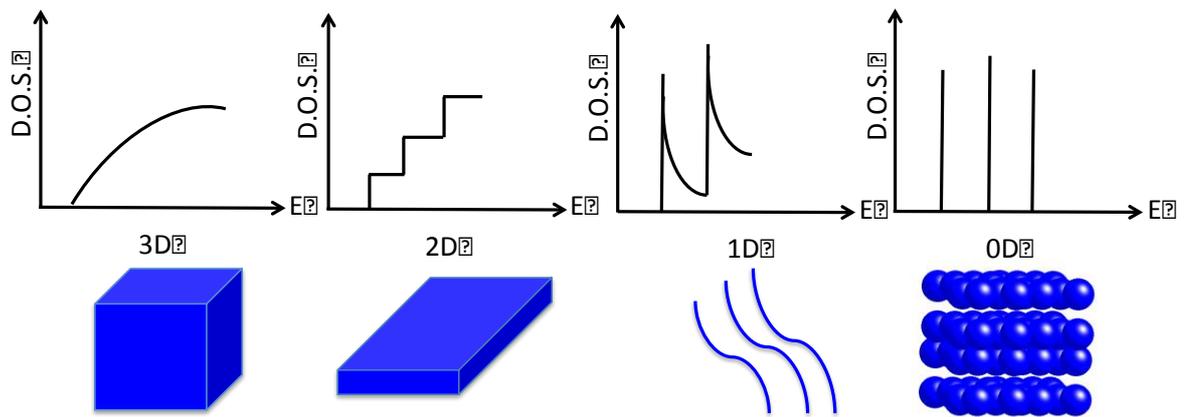


Figure I-30 : Représentation schématique de l'évolution de la densité d'états en fonction de la dimension du système. Les quatre images représentent des exemples de systèmes à 3 (massif), 2 (couche-mince), 1 (nanofils) et 0 (atomes) dimensions.

Dans le cas des matériaux de dimensionnalité réduite telles que des structures à puits quantique et des matériaux massifs comportant des nano-inclusions, la conductivité thermique est considérablement réduite sans affecter de façon significative le facteur de puissance (résistivité électrique qui augmente). En effet, les valeurs de la conductivité thermique de réseau κ_r dans les super-réseaux se rapprochent des valeurs de κ_{min} [95] estimées à partir des modèles de Slack [96] et Cahill [97]. Lorsque tous les phonons ont un libre parcours moyen avoisinant une distance interatomique moyenne, la valeur attendue de κ_{min} est entre ces deux modèles.

Les super-réseaux nanostructurés $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Sb}_2\text{Te}_3$ correspondent à cette description et présente une conductivité thermique de réseau minimum de $0,22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, proche de κ_{min} $0,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [95] et plus de deux fois inférieur au matériau massif $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ avec κ_r $0,50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [98] le long de l'axe c.

Le défi désormais proposé par ces structures de basse dimension réside dans leur synthèse, leur stabilité thermique sous cycle et leur intégration au sein de micro-dispositifs thermoélectriques.

I-6) Conclusion

Après une courte bibliographie au début de ce chapitre sur l'histoire de la thermoélectricité où nous avons passé en revue l'effet Seebeck et l'effet Peltier, nous nous sommes intéressés aux différentes applications des modules thermoélectriques commercialisés, le plus souvent à base de Bi_2Te_3 pour des applications à température ambiante. D'autres matériaux comme les skuttérudites ou les alliages Si-Ge sont eux utilisés pour des applications hautes températures dans le domaine spatial. Par la suite, la description des différents effets thermoélectriques a permis d'entrevoir l'importance du facteur de mérite adimensionnel et d'identifier les différents paramètres qui l'influencent afin d'optimiser l'efficacité de conversion d'un matériau thermoélectrique donné. Nous avons vu également que ce facteur est décrit à l'aide des propriétés de transport électrique avec le coefficient Seebeck et la résistivité électrique, mais aussi thermique avec la conductivité thermique. Ces propriétés thermoélectriques sont dépendantes les unes des autres ce qui complexifie l'optimisation du facteur de mérite ZT . L'attention s'est finalement portée sur les différentes familles de matériaux thermoélectriques conventionnelles ou non, dont les caractéristiques structurales, les applications et les performances en terme de propriétés de transport ont été succinctement décrites. Nous avons vu que pour différentes gammes de températures, certains matériaux thermoélectriques étaient plus appropriés que d'autres bien que les valeurs de ZT n'excèdent que rarement l'unité pour les matériaux massifs. C'est pourquoi les recherches se poursuivent à l'heure actuelle pour trouver de nouvelles familles de composés présentant de meilleurs résultats en terme de conversion d'énergie. C'est dans ce cadre que les recherches sur les composés sulfurés pour le domaine de la thermoélectricité ont débuté et se poursuivent actuellement. Dans le Chapitre 2, nous allons notamment nous intéresser aux composés sulfurés et plus particulièrement aux composés tétraédrites dont les propriétés thermoélectriques très prometteuses ont été récemment découvertes.

I-7) Références

1. Anatyckuk L.I., *On the discovery of thermoelectricity by Volta*, Journal of Thermoelectricity. 2004, No. 2.-p. 5-10.
2. Seebeck T., *Evidence of Thermal Current of the Combination Ti-Cu by its Action on Magnetic Needle*. Royal Academy of Science, Berlin (1822-1823), 1823: p. 265.
3. Peltier J., *Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électriques*. Ann. chim, 1834. **56**: p. 371.
4. Ioffe A.F., *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. 1957.
5. Thomson W., *On a mechanical theory of thermoelectric currents*. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 1851. **91**: p. 1851.
6. Altenkirch E., *Über den Nutzeffekt der Thermosäule*. Physikalische Zeitschrift, 1909. **10**: p. 560.
7. Altenkirch E., *Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung*. Physikalische Zeitschrift, 1911. **12**: p. 920-924.
8. Coblenz W.W., *Thermal generator*. 1913, Google Patents.
9. *Thermopile construction*. 1950, Google Patents.
10. Ioffe A.F., Airapetians S.V., Ioffe A.V., Kolomoets N.V., Stil'Bans L.S., *On increasing the efficiency of semiconductor thermocouples*. in Soviet Physics Doklady. 1956.
11. Telkes M., *The Efficiency of Thermoelectric Generators*. I. Journal of Applied Physics, 1947. **18**(12): p. 1116.
12. Goldsmid H.J. and R.W. Douglas, *The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration*. British Journal of Applied Physics, 1954. **5**(11): p. 386.
13. Curzon F.L. and B. Ahlborn, *Efficiency of a Carnot engine at maximum power output*. American Journal of Physics, 1975. **43**(1): p. 22-24.
14. Tritt T.M., *Advances in Thermoelectric Materials I*. 2000: ACADEMIC PressINC.
15. Tritt T.M., *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*. 2001: Academic Press.
16. Zhao L.-D., Dravid V.P., Kanatzidis M.G., *The panoramic approach to high performance thermoelectrics*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(1): p. 251.
17. Rowe D.M., *Thermoelectrics, an environmentally-friendly source of electrical power*. Renewable energy, 1999. **16**(1): p. 1251-1256.
18. Xuan X.C., *Optimum design of a thermoelectric device*. Semiconductor science and technology, 2002. **17**(2): p. 114.
19. Riffat S.B. and X. Ma, *Thermoelectrics: a review of present and potential applications*. Applied Thermal Engineering, 2003. **23**(8): p. 913-935.
20. Heacock R.L., *The Voyager Spacecraft*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1980. **194**(28): p. 211-224.
21. Stockholm J.G., *Génération thermoélectrique*. Actes des Journées Electrotechniques du Club EEA-Energie Portable: autonomie et intégration dans l'environnement humain, 2002.
22. Yang J. and F.R. Stabler, *Automotive applications of thermoelectric materials*. Journal of Electronic Materials, 2009. **38**(7): p. 1245-1251.
23. Kumar S., Heister S.D., Xu X., Salvador J.R., Meisner J.P., *Thermoelectric Generators for Automotive Waste Heat Recovery Systems Part I: Numerical Modeling and Baseline Model Analysis*. Journal of electronic materials, 2013. **42**(4): p. 665-674.
24. Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G., *Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(1): p. 5147-5162.

25. Haruyama T., *Performance of Peltier elements as a cryogenic heat flux sensor at temperatures down to 60 K*. Cryogenics, 2001. **41**(5): p. 335-339.
26. Goldsmid H.J., *Thermoelectric refrigeration*. 1964.
27. Semenyuk V., *Heat Sinks for Miniature Thermoelectric Coolers: Selection and Characterization*. Journal of Electronic Materials, 2014. **43**(6): p. 2452-2458.
28. Goddard J.D., *On the thermoelectricity of W. Thomson: towards a theory of thermoelastic conductors*. Journal of Elasticity, 2011. **104**(1-2): p. 267-280.
29. Bulusu A. and D.G. Walker, *Review of electronic transport models for thermoelectric materials*. Superlattices and Microstructures, 2008. **44**(1): p. 1-36.
30. Rowe D.M., *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. 2006: CRC press.
31. Vining C.B., *Lecture 2: Thermoelectric fundamentals and Physical phenomena*. Book chapter, 1993.
32. Onsager L., *Reciprocal Relations in Irreversible Processes*. I. Physical Review, 1931. **37**(4): p. 405-426.
33. Onsager L., *Reciprocal relations in irreversible processes*. II. Physical Review, 1931. **38**(12): p. 2265.
34. Heikes R.R. and R.W. Ure, *Thermoelectricity: science and engineering*. 1961: Interscience Publishers New York.
35. Gurevich Y.G. and G.N. Logvinov, *Theory of thermoelectric cooling in semiconductor structures*. Revista mexicana de fisica, 2007. **53**(5): p. 337-349.
36. Rowe D.M., *CRC handbook of thermoelectrics*, 1995. Sec E, F, G and H, 2005.
37. Rowe D.M., *CRC handbook of thermoelectrics*. 1995: CRC press.
38. Lenoir B., J. Michenaud, and A. Dauscher, *Thermoélectricité: des principes aux applications*. Technique de l'ingénieur, 2010.
39. Mahan G.D., *Good Thermoelectrics*. 1997. **51**: p. 81-157.
40. Seeger K., *Semiconductor physics: an introduction*. 2004: Springer.
41. Ashcroft N.W. and N.D. Mermin, *Physique des solides*. 2012: EDP sciences.
42. Tritt T.M., *Thermal conductivity. Theory, properties and applications*. Kluwer Academic/Plenum, New York/Boston/Dordrecht/London/Moscow, 2004.
43. Chasmar R.P. and R. Stratton, *The Thermoelectric Figure of Merit and its Relation to Thermoelectric Generators*. International journal of electronics, 1959. **7**(1): p. 52-72.
44. Mahan G.D. and J.O. Sofo, *The best thermoelectric*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1996. **93**(15): p. 7436-7439.
45. Pei Y., Wang H., Snyder G.J., *Band engineering of thermoelectric materials*. Advanced Materials, 2012. **24**: 6125-6135.
46. Pei Y., H. Wang, and G.J. Snyder, *Thermoelectric Materials: Band Engineering of Thermoelectric Materials* (Adv. Mater. 46/2012). Advanced Materials, 2012. **24**(46): p. 6124-6124.
47. Pei Y., Lalonde A.D., Weng H., Snyder G.J., *Low effective mass leading to high thermoelectric performance*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(7): p. 7963-7969.
48. Cahill D., Watson S., Pohl R., *Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals*. Physical Review B, 1992. **46**(10): p. 6131-6140.
49. Skoug E.J. and D.T. Morelli, *Role of Lone-Pair Electrons in Producing Minimum Thermal Conductivity in Nitrogen-Group Chalcogenide Compounds*. Physical Review Letters, 2011. **107**(23).
50. Nielsen M.D., Ozolins V., Heremans J.P., *Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(2): p. 570.
51. Kim W., Zide J., Gossard A., Klenov D., Stemmer S., Shakouri A., Majumdar A., *Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by*

- Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors*. Physical Review Letters, 2006. **96**(4): p. 045901.
52. Godart C., Gonçalves A.P., Lopes E.B., Villeroy B., *Role of Structures on Thermal Conductivity in Thermoelectric Materials*, in *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, V. Zlatić and A. Hewson, Editors. 2009, Springer Netherlands. p. 19-49.
 53. Slack G.A. *Thermoelectric materials—new directions and approaches*. in Mater Res Soc Symp Proc. 1997.
 54. Saiga Y., Suekuni K., Deng S.K., Yamamoto T., Kono Y., Ohya N., Takabatake T., *Optimization of thermoelectric properties of type-VIII clathrate Ba8Ga16Sn30 by carrier tuning*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **507**(1): p. 1-5.
 55. Huang B.-L. and M. Kaviani, *Ab initio and molecular dynamics predictions for electron and phonon transport in bismuth telluride*. Physical Review B, 2008. **77**(12).
 56. Li J., Tan Q., Li J.F., Liu D.W., Li F., Li Z.Y., Zou M., *BiSbTe-Based Nanocomposites with High ZT: The Effect of SiC Nanodispersion on Thermoelectric Properties*. Advanced Functional Materials, 2013. **23**(35): p. 4317-4323.
 57. LaLonde, A.D., Pei Y., Wang H., Snyder G.F., *Lead telluride alloy thermoelectrics*. Materials Today, 2011. **14**(11): p. 526-532.
 58. Brown S.R., Kauzlarich S.M., Gascoin F., Snyder G.J., *Yb14MnSb11: New high efficiency thermoelectric material for power generation*. Chemistry of materials, 2006. **18**(7): p. 1873-1877.
 59. Meisner G., Morelli D.T., Hu S., Yang J., Uher C., *Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites: Solid solutions of fully filled and unfilled end members*. Physical Review Letters, 1998. **80**(16): p. 3551.
 60. Mishra S.K., Satpathy S., Jepsen O., *Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997. **9**(2): p. 461.
 61. Bham S.D., Pravarthana D., Prellier W., Noudem J.G., *Enhanced thermoelectric performance in spark plasma textured bulk n-type BiTe_{2.7}Se_{0.3} and p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(21): p. 211901.
 62. Zlomanov V.P., Kuznetsova T.A., Dorofeev S.G., Volodin V.D., *Real structures of doped lead telluride crystals*. Crystallography Reports, 2002. 47(1).
 63. Abeles B., Beers D.S., Cody G.D., Dismukes J.P., *Thermal conductivity of Ge-Si alloys at high temperatures*. Physical review, 1962. **125**(1): p. 44.
 64. Kanatzidis M.G., Mahanti S.D., Hogan T.P., *Chemistry, physics, and materials science of thermoelectric materials: beyond bismuth telluride*. 2003: Springer.
 65. Zheng J.-c., *Recent advances on thermoelectric materials*. Frontiers of Physics in China, 2008. **3**(3): p. 269-279.
 66. Slack G.A., *New materials and performance limits for thermoelectric cooling*. CRC Handbook of Thermoelectrics, 1995. **407**.
 67. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G., *New and old concepts in thermoelectric materials*. Angew Chem Int Ed Engl, 2009. **48**(46): p. 8616-39.
 68. Sales B., Mandrus D., Williams R.K., *Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials*. Science, 1996. **272**(5266): p. 1325-1328.
 69. Nolas G., Morelli D., Tritt T.M., *Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications*. Annual Review of Materials Science, 1999. **29**(1): p. 89-116.
 70. Sales B.C., Chakoumakos B.C., Mandrus D., *Thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites*. Physical Review B, 2000. **61**(4): p. 2475.

71. Kauzlarich S.M., Brown S.R., Snyder G.J., *Zintl phases for thermoelectric devices*. Dalton Transactions, 2007. **0**(21): p. 2099-2107.
72. Kim S.-J., Ireland J.R., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G., *Yb₅In₂Sb₆: A New Rare Earth Zintl Phase with a Narrow Band Gap*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **155**(1): p. 55-61.
73. May A.F., McGuire M.F., Singh D.J., Custelcean R., Jellison G.E., *Structure and properties of single crystalline CaMg₂Bi₂, EuMg₂Bi₂, and YbMg₂Bi₂*. Inorg Chem, 2011. **50**(21): p. 11127-33.
74. May A.F., McGuire M. A., Singh D.J., Ma J., Delaire O., Huq A., Cai W., Wang H., *Thermoelectric transport properties of CaMg₂Bi₂, EuMg₂Bi₂, and YbMg₂Bi₂*. Physical Review B, 2012. **85**(3): p. 035202.
75. Nolas G.S., Cohn J.L., Slack G.A., Schujman S.B., *Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(2): p. 178-180.
76. Christensen M., Johnsen S., Iversen B.B., *Thermoelectric clathrates of type I*. Dalton Trans, 2010. **39**(4): p. 978-92.
77. Saramat A., Svensson G., Pamqvist A.E.C., Stiewe C., Mueller E., Platzek D., Williams S.G.K., Rowe D.M., Bryan J.D., Stucky G.D., *Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate Ba₈Ga₁₆Ge₃₀*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**(2): p. 023708.
78. Roche C., Pecheur P., Toussaint G., Jenny A., Scherrer H., Scherrer S., *Study of Chevrel phases for thermoelectric applications: band structure calculations on compounds (M= metal)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1998. **10**(21): p. L333.
79. Roche C., Chevrel R., Jenny A., Pecheur P., Scherrer H., Scherrer S., *Crystallography and density of states calculation of MxMo₆Se₈ (M= Ti, Cr, Fe, Ni)*. Physical Review B, 1999. **60**(24): p. 16442.
80. Caillat T., Fleurial J.P., Snyder G.J., *Potential of Chevrel phases for thermoelectric applications*. Solid State Sciences, 1999. **1**(7): p. 535-544.
81. Tobola J., Pecheur P., Scherrer H., Kaprzyk S., Ohta Y., Matsumura Y., *The electronic structure of MxMo₆Se₈- δ Chevrel phases with defects*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003. **15**(44): p. L655.
82. Ohta M., Yamamoto A., Obara H., *Thermoelectric Properties of Chevrel-Phase Sulfides MxMo₆S₈ (M: Cr, Mn, Fe, Ni)*. Journal of electronic materials, 2010. **39**(9): p. 2117-2121.
83. Colin M., Zhou T., Bertrand L., Dauscher A., *Optimization of Bulk Thermoelectrics: Influence of Cu Insertion in Ag_{3.6}Mo₉Se₁₁*. Journal of Electronic Materials, 2012. **41**(6): p. 1360-1364.
84. Ohtaki M., Toshiki T., Koichi E., Hiromichi A., *High - temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O*. Journal of applied physics, 1996. **79**(3): p. 1816-1818.
85. Fujita K., Mochida T., Nakamura K., *High-temperature thermoelectric properties of NaxCoO₂- δ single crystals*. Japanese Journal of Applied Physics, 2001. **40**(7R): p. 4644.
86. Viciu L., Bos J.W.G., Zandbergen H.W., Huang Q., Foo M.L., Ishiwata S., Ramirez A.P., Lee M., Ong N.P., Cava R.J., *Crystal structure and elementary properties of NaxCoO₂ (x = 0.32, 0.51, 0.6, 0.75, and 0.92) in the three-layer NaCoO₂ family*. Physical Review B, 2006. **73**(17): p. 174104.
87. Shikano M. and R. Funahashi, *Electrical and thermal properties of single-crystalline (Ca₂CoO₃)_{0.7}CoO₂ with a Ca₃Co₄O₉ structure*. Applied physics letters, 2003. **82**(12): p. 1851-1853.

88. Funahashi R. and M. Shikano, *Bi₂Sr₂Co₂O_y whiskers with high thermoelectric figure of merit*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(8): p. 1459-1461.
89. Pichanusakorn P. and P. Bandaru, *Nanostructured thermoelectrics*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2010. **67**(2): p. 19-63.
90. Alam H. and S. Ramakrishna, *A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials*. Nano Energy, 2013. **2**(2): p. 190-212.
91. Koumoto K. and T. Mori, *Thermoelectric Nanomaterials. Materials Design and Applications*, Springer Series in Materials Science, 2013. **182**.
92. Venkatasubramanian, R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*. Nature, 2001. **413**(6856): p. 597-602.
93. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E., *Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices*. Science, 2002. **297**(5590): p. 2229-2232.
94. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R.G., Lee H., Wang D.Z., Ren Z.F., Fleurial J.P., Gogna P., *New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials*. Advanced Materials, 2007. **19**(8): p. 1043-1053.
95. Simkin M.V. and G.D. Mahan, *Minimum thermal conductivity of superlattices*. Physical Review Letters, 2000. **84**(5): p. 927.
96. Slack G.A., *The thermal conductivity of nonmetallic crystals*. Solid state physics, 1979. **34**: p. 1-71.
97. Cahill D.G., S.K. Watson S.K., Pohl R.O., *Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals*. Physical Review B, 1992. **46**(10): p. 6131.
98. Caillat, T., Carle M., Pierrat P., Scherrer H., Scherrer S., *Thermoelectric properties of (BixSb1-x)2Te3 single crystal solid solutions grown by the T.H.M. method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1992. **53**(8): p. 1121-1129.

Chapitre II : Etat de l'art des matériaux tétraédrites

II-1) Introduction	59
II-2) Sels sulfurés	60
II-2-1) Nomenclature	60
II-2-2) Classification.....	63
II-3) Composés sulfurés naturels étudiés en thermoélectricité	65
II-3-1) Composé CuFeS_2	66
II-3-2) Composé Cu_5FeS_4	67
II-3-3) Composé Cu_3SbS_4	68
II-3-4) Composé Cu_2S	69
II-3-5) Composé $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ (M= Ge, Sn, Zn, Fe, As, Sb..).....	70
II-4) Les tétraédrites	71
II-4-1) Définition	71
II-4-2) Composition chimique	72
II-4-3) Structure cristallographique	74
II-4-4) Stabilité de la solution solide $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$	80
II-4-5) Stabilité électronique des tétraédrites.....	84
II-5) Propriétés thermoélectriques des composés tétraédrites	87
II-6) Conclusion	95
II-7) Références	96

II-1) Introduction

Au cours des cinq dernières décennies, nos connaissances dans le domaine des minéraux se sont considérablement développées. Plus de 60% des espèces minérales connues de nos jours ont été décrites par la fondation de l'association internationale de minéralogie (IMA) (<http://www.ima-mineralogy.org/>). Ce pourcentage est encore plus élevé dans le domaine des minéraux métallifères, en particulier les groupes complexes des « sels sulfurés » et des éléments du groupe du platine (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Le terme de « sels sulfurés » désigne une famille complexe de sulfures naturels. Ce nom leur fut attribué par des chimistes au cours du XIX^{ème} siècle par analogie avec des sels complexes d'oxygène, tels que les sulfates, les phosphates, les arséniates, etc. Depuis lors, ce terme a été largement repris et est désormais utilisé dans la classification des minéraux pour désigner un sous-groupe de la classe des minéraux sulfurés. Une définition chimique et structurale récente des sels sulfurés donnée par l'IMA décrit cette famille de matériau par la formule générale suivante :



avec A un cation métallique monovalent ou divalent, B un métalloïde trivalent ou quadrivalent et C un anion divalent de la famille des chalcogènes (S, Se ou Te).

Les matériaux qui sont de nos jours utilisés dans diverses applications doivent satisfaire une liste d'exigences strictes en terme d'écologie, de physico-chimie, de coût, etc. Dans ce contexte, il est très important de mentionner que la diversité des structures cristallines et des substitutions possibles des éléments A, B ou C ouvre un très large éventail de perspectives pour moduler leurs propriétés physico-chimiques. Cette particularité rend ces composés attractifs pour une grande variété d'applications [1] telles que le photovoltaïque [2], les mémoires à changement de phase [3], la catalyse [4], les détecteurs à rayons X [5] ou encore la thermoélectricité [6]. C'est dans cette dernière thématique que les sels sulfurés ont récemment attirés l'attention. La présence du soufre, élément peu onéreux et abondant, offre l'espoir de trouver des matériaux thermoélectriques à haut rendement, à faible coût et restant respectueux de l'environnement.

En général, ces matériaux, qui se composent d'éléments légers, tendent à montrer une forte conductivité thermique de réseau κ_r [7]. Parmi les composés étudiés jusqu'à présent, certains présentent néanmoins une très faible conductivité thermique conduisant à un facteur

de mérite élevé. Des études récentes ont en effet mentionné des ZT de 0,9 à 650 K pour le composé au cuivre $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{Se}_{2.8}\text{S}_{1.2}$ [8] et de 1,5 à 1000 K pour Cu_2Se [9].

Depuis 2012, des matériaux tétraédrites naturels et synthétiques [10, 11], dont la composition de référence est $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, ont été étudiés et les premiers résultats ont démontré un fort potentiel de ces matériaux pour des applications en génération d'électricité. Leur caractéristique principale, outre des propriétés semi-conductrices favorables, est une aptitude à conduire la chaleur à l'instar des composés amorphes. De plus, les nombreuses études minéralogiques entreprises au cours des 60 dernières années ont révélé que de nombreux éléments chimiques tels que les métaux de transition peuvent entrer dans leur composition chimique. Ces substitutions sont bénéfiques d'un point de vue thermoélectrique : elles offrent de nombreuses possibilités de moduler les propriétés électroniques. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi d'orienter nos travaux vers cette famille de composés dont les propriétés de transport restent jusqu'à présent très largement inexplorées.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps la chimie et la structure cristallographique des sels sulfurés. Puis, nous porterons une attention particulière sur les tétraédrites en décrivant notamment leur structure cristallographique et leur domaine de stabilité chimique et thermique. Finalement, nous terminerons avec une présentation des quelques travaux de la littérature faisant état des propriétés thermoélectriques des tétraédrites.

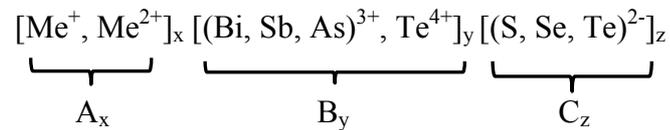
II-2) Sels sulfurés

II-2-1) Nomenclature

Le terme de sels sulfurés est généralement limité au vaste groupe des sels de chalcogénure en raison de la composition chimique des matériaux constitués des éléments S, Se et Te. Cela signifie qu'un sel sulfuré est un sel de chalcogénure (chimiquement parlant) mais que l'inverse n'est pas toujours vrai (structurellement parlant). Dans un rapport de l'IMA, le sous-comité des sels sulfurés a récemment donné une définition détaillée de la chimie de ces composés [12]. Ils correspondent à des sulfures complexes dans lesquels un ou plusieurs des cations As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} ou Te^{4+} sont associés à un ou plusieurs cations métalliques (monovalents ou divalents notés Me) en tant que constituants essentiels. L'anion

S²⁻ peut être remplacé par Se²⁻ ou Te²⁻. D'un point de vue structural, les atomes des métaux et métalloïdes ne sont pas directement voisins mais sont uniquement liés à des anions.

Le sous-comité des sels sulfurés a par conséquent décrit cette famille de matériaux par la formule suivante :



avec (Me⁺, Me²⁺): Cu⁺, Ag⁺, Tl⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺, (ainsi que des métaux alcalins, alcalino-terreux et des terres rares).

Dans ces matériaux, l'activité (interaction avec son environnement cristallographique voisin) de la paire d'électrons libres du métalloïde (ex: As³⁺), qui présente une coordination asymétrique, est en partie responsable de la complexité de la structure et de la spécificité de ces composés, qui les distingue de la quasi-totalité des autres chalcogénures.

Plus de 260 espèces minérales appartiennent au groupe des « sels sulfurés » (et sels de chalcogénure), sans compter celles qui ne sont pas encore complètement résolues du point de vue chimique et cristallographique appelées « minéraux anonymes » et qui sont au nombre de 200 environ. Une liste non exhaustive de minéraux naturels appartenant à cette grande famille est présentée dans le Tableau II-1.

Famille de composés	Nom du matériau	Formule chimique
Thioarsenates	Billingleyite	Ag_7AsS_6
	Fangite	Tl_3AsS_4
	Luzonite	Cu_3AsS_4
Thioantimonates	Famatinite	Cu_3SbS_4
	Tetraedrite	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$
Thiostannates	Canfieldite	Ag_8SnS_6
	Chatkalite	$Cu_6FeSn_2S_8$
	Kuramite	Cu_3SnS_4
	Pirquitasite	Ag_2ZnSnS_4
	Velikite	Cu_2HgSnS_4
Thioindates	Cadmoindite	$CdIn_2S_4$
	Indite	$FeIn_2S_4$
Thio germanates	Argyrodite	Ag_8GeS_6
	Calvertite	$Cu_5Ge_{0.5}S_4$
Thio- molybdate/stannate	Sulvanite	Cu_3VS_4
Thio- molybdate/germanate	Maikainite	$Cu_{20}(Fe, Cu)_6Mo_2Ge_6S_{32}$
Autres mélanges	Colusite	$Cu_{26}V_2(As, Sn, Sb)_6S_{32}$
	Renierite	$(Cu, Zn)_{11}Fe_4(Ge, As)_2S_{16}$

Tableau II-1 : *Familles de composés des sels sulfurés.*

Le groupe des matériaux sulfurés est très hétérogène du point de vue de la composition chimique comme nous pouvons le voir. Par conséquent, leur classification est très compliquée et nous nous concentrerons donc uniquement dans ce manuscrit sur la classification donnée par l'IMA.

II-2-2) Classification

La connaissance de la structure cristalline et de la composition chimique de ces minéraux naturels permet leur classification. La première approche générale cristallographique des minéraux sulfurés et espèces apparentées a été présentée par Hellner (1958) [13]. Plusieurs cristallographes ont ensuite complété ces travaux au fur et à mesure des décennies tels que Makovicky [14], Wuensch [15], Edenharter [16], and Mozgova [17] pour n'en citer que quelques uns.

La formule indiquée pour un matériau sulfuré est la formule idéale dérivée d'une étude de la structure cristalline, ou simplifiée si l'espèce est mal caractérisée. Beaucoup de sels sulfurés ont une chimie complexe, et souvent un composant chimique mineur peut être essentiel pour leur stabilisation. Ce composant doit alors être indiqué dans la formule idéale tandis que d'autres éléments non essentiels (parfois même en quantité majeure) peuvent en être exclus.

Par exemple, dans le cas des formules simplifiées, si l'arsenic (As) est un élément mineur de l'espèce considérée (dans laquelle il peut être totalement substitué par Sb par exemple), il n'est pas mentionné dans la formule chimique finale. En revanche, dans le cas de la dadsonite, $Pb_{23}Sb_{25}S_{60}Cl$ par exemple [18], le chlore, même présent en faible concentration (quelque ppm seulement), joue un rôle extrêmement important pour la stabilisation de la structure et se trouve donc explicitement mentionné dans la formule finale.

Le fait de conserver ou non un composant mineur dans la formule chimique nécessite une connaissance précise de la structure cristalline, en particulier des positions atomiques spécifiques sur lesquelles cet élément se trouve. Des études expérimentales fines sont souvent le seul moyen pour synthétiser le composé sans le composant mineur, afin de vérifier que ce composé pur possède bien les mêmes caractéristiques cristallographiques. Par exemple, la géocronite naturelle $Pb_{14}(Sb,As)_6S_{23}$ contient toujours de petites quantités d'arsenic, élément qui peut être totalement éliminé de la composition lors de la synthèse en laboratoire de ce composé [19].

Anions	Exemples de matériaux sulfurés
$S^{2-} \leftrightarrow Se^{2-}$	Cannizzarite \leftrightarrow wittite (f)
$(S, Se)^{2-} \Rightarrow Te^{2-}$	Watkinsonite (r)
$Cl \leftrightarrow S^{2-}$	Pellouxite, dadsonite (r)
Cations	Exemples de matériaux sulfurés
$Bi^{3+} \leftrightarrow Sb^{3+}$	Substitution très fréquente (f)
$Sb^{3+} \leftrightarrow As^{3+}$	Substitution très fréquente (notamment dans tétraédrite/tennantite)
$As^{3+} \leftrightarrow Bi^{3+}$	Jordanite (r), tennantite (f)
$Pb^{2+} \Rightarrow Sn^{2+}$	Cylindrite, franckeite (f)
$Pb^{2+} \Rightarrow (Mn, Fe, Cd)^{2+}$	Andorite (r)
$Cd^{2+} \Rightarrow Pb^{2+}$	Kudriavite (r)
$3Pb^{2+} \Rightarrow 2Bi^{3+} + \nabla$	Galena (f)
$2Pb^{2+} \leftrightarrow Ag^+ + Bi^{3+}$	Lillianite (f)
$Bi^{3+} + \nabla \leftrightarrow Pb^{2+} + Cu^+$	Bismuthinite, aikinite (f)
$Bi^{3+} \Rightarrow In^{3+}$	Kudriavite
$Fe^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} \leftrightarrow Mn^{2+} \leftrightarrow Cd^{2+} \leftrightarrow Hg^{2+}$	Tétraédrite (f)
$Ag^+ \leftrightarrow Cu^+$	Tétraédrite (f), legenbachite (r)
$Cu^+ + (As, Sb)^{3+} \leftrightarrow \nabla + Te^{4+}$	Tétraédrite, goldfieldite

Tableau II-2 : Exemples de règles de substitutions chimiques observées dans les sels sulfurés naturels. Certaines de ces substitutions sont fréquentes (f) dans la nature alors que d'autres sont rares (r).

Les forces des liaisons entre les métalloïdes (As, Sb, Bi) et les métaux (par exemple Pb) dans les sels sulfurés sont moins fortes que celles existantes entre Si, B, P, etc., et les cations associés dans les sels à base d'oxygène. Cette différence, ainsi que l'existence de nombreux polyèdres de coordination autour d'As, Sb et Bi et d'autres phénomènes cristallochimiques liés au caractère covalent des liaisons dans la majorité des sels sulfurés, rendent la classification polyédrique inefficace pour ces espèces.

L'analyse modulaire d'une structure cristalline, basée sur la discrimination de sous-unités appelées « blocs de construction », semble être l'approche la plus efficace pour obtenir une classification cristallochimique des matériaux sulfurés. Pour autant, cela ne signifie pas que la liaison interatomique entre des blocs de construction constitutifs est plus faible qu'à l'intérieur de ceux-ci. La structure de ces blocs peut être à zéro dimension (clusters, fragments), à une dimension (chaînes, tiges), à deux dimensions (couches) et même à trois

dimensions. La description d'une structure cristalline comprend donc la discrimination des blocs de construction constitutifs et leurs interconnexions.

Les réseaux combinés de métalloïdes et de certains métaux (comme par exemple Ag ou Pb), ainsi que certains réseaux purs de Bi ou Sb, se composent de nombreux blocs de construction. Ils se rapprochent de la topologie de la structure cubique du sulfure de plomb PbS ($Fm\bar{3}m$), ce qui est le cas lorsque l'activité des paires d'électrons libres est faible, ou de la structure orthorhombique du sulfure d'étain SnS ($Pnma$) pour les réseaux qui possèdent des paires d'électrons libres avec une forte activité, affectant parfois la géométrie des liaisons atomiques (angles, distances).

Le concept de non-stoechiométrie dans les sels sulfurés est récurrent, et le cas le plus commun correspond à l'existence de solutions solides, telles que celles présentées dans le tableau II-2. On y observe que certaines règles de substitution ne modifient pas le nombre total d'atomes dans la formule finale, et que d'autres en revanche impliquent un remplissage de la maille cristalline. Les cas les plus complexes rencontrés sont des exsolutions (ce terme sera discuté en détail dans la suite de ce chapitre) de la série des bismuthinites, dans laquelle certains échantillons correspondent à une association nanométrique de deux ou trois membres, certains d'entre eux pouvant présenter des écarts par rapport à la stoechiométrie exacte.

La Figure II-1 est une photographie d'un pyroxène naturel prise après exsolution à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée.

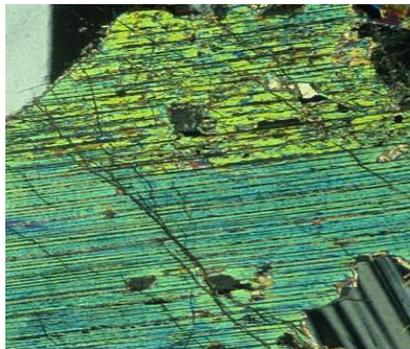


Figure II-1 : *Structure cristallographique de la chalcopyrite ($CuFeS_2$).*

On peut y observer la présence de lamelles caractéristiques de l'alternance de deux phases pyroxène isostructurales dont les compositions chimiques ne varient que très légèrement (source : Imperial College Rock Library – glossary – exsolution) [20].

II-3) Composés sulfurés naturels étudiés en thermoélectricité

Afin de répondre aux exigences actuelles de l'industrie, les chercheurs ont porté leurs efforts dans la recherche de matériaux thermoélectriques performants, composés d'éléments abondants sur terre, peu coûteux, non toxiques et respectueux de l'environnement. D'après des études récentes, des familles de matériaux cuivrés à base de chalcogènes répondent notamment à ces critères. Elles présentent très souvent un fort coefficient Seebeck ou parfois une très faible conductivité thermique en raison de leur structure cristalline complexe et des propriétés électriques modulables en fonction des substitutions chimiques et/ou des lacunes.

Des composés tels que CuFeS_2 , Cu_5FeS_4 , Cu_3SbS_4 , Cu_2S , $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ et $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ et leurs dérivés ont été récemment étudiés. Dans cette partie, nous présentons brièvement leurs principales caractéristiques.

II-3-1) Composé CuFeS_2

Les chalcopyrites CuFeS_2 sont des minerais composés d'éléments chimiques peu coûteux et très abondants. Leur structure tétraédrique I-42d dérive de la structure de type diamant, avec pour paramètres de maille $a = 5.289 \text{ \AA}$ et $c = 10.42 \text{ \AA}$ (Fig. II-2).

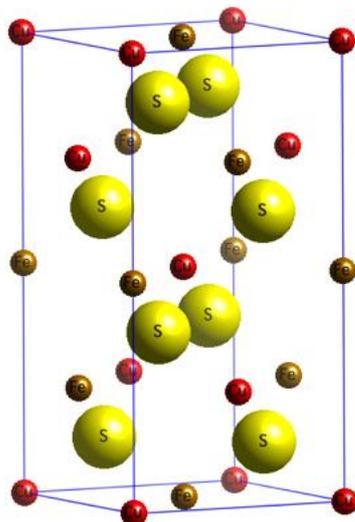


Figure II-2 : Structure cristallographique de la chalcopyrite (CuFeS_2).

Le composé stoechiométrique est un semi-conducteur de type n qui possède une faible conductivité électrique ainsi qu'une faible mobilité des porteurs de charges, $3,9 \text{ S.cm}^{-1}$ et $1,3 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, respectivement [21]. La concentration de ces derniers peut être facilement ajustée en jouant sur les écarts à la stoechiométrie permettant ainsi d'optimiser les propriétés de

transport. En effet, l'introduction de lacunes de soufre dans la structure permet d'atteindre des ZT de 0,23 à 573 K pour $\text{CuFeS}_{1,80}$ [22] au lieu de 0,1 à 500 K pour CuFeS_2 . Une étude plus récente a mis en évidence que les matériaux $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ ($x = 0 ; 0,01 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,1$) présentent une conductivité thermique réduite par rapport au composé stoechiométrique par ajout de Fe, ce dernier jouant ici le rôle de dopant de type n [23]. Une valeur minimum de $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 700 K a été atteinte pour $x = 0,1$ alors que cette valeur s'élevait à $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à la même température pour CuFeS_2 . D'autre part, une valeur maximum de ZT de 0,33 à 700 K a été obtenue pour $x = 0,05$, ce qui démontre que l'ajout de dopants ou de lacunes modifie à la fois les propriétés électriques mais également les propriétés thermiques des chalcopyrites.

II-3-2) Composé Cu_5FeS_4

Ce minéral de cuivre nommé bornite présente plusieurs transitions structurales à haute température. Les structures des trois polymorphes de bornite ne sont donc stables que dans une certaine gamme de température [24]. La phase basse température orthorhombique Pbca ($a = c = 10,95$, $b = 21,86 \text{ \AA}$, Fig. II-3) se transforme en phase intermédiaire cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ($a = 10,95 \text{ \AA}$) à 473 K qui elle-même évolue en une autre phase cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ($a = 5,49 \text{ \AA}$), dite haute température, à 543 K.

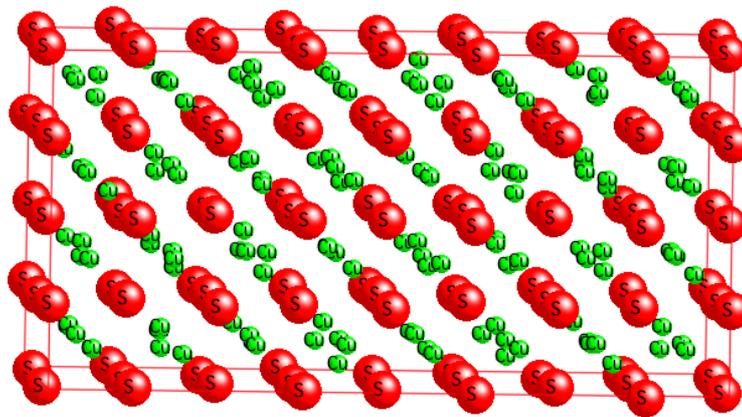


Figure II-3 : Structure cristallographique basse température de la bornite (Cu_5FeS_4) selon l'axe b .

La phase cubique haute température reste stable jusqu'à 700 K d'après les travaux de Qiu et coll. [25]. La bornite stoechiométrique, Cu_5FeS_4 (substitution de Cu par Fe), manifeste un comportement semi-conducteur de type n à basse température, bien que la conduction devienne de type p au-dessus de 450 K. Cette dernière reflète le passage à une conduction

intrinsèque où les porteurs minoritaires dominant. Sa nature semi-conductrice faiblement dopée voire quasi-intrinsèque induit un coefficient Seebeck très élevé ($-600 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 300 K) associé à une conductivité électrique faible, de l'ordre de 5 S.m^{-1} à l'ambiante. Lorsque la température augmente, le coefficient Seebeck diminue et tend à devenir positif à 700 K, tandis que la conductivité électrique augmente de façon monotone et que la conductivité thermique se maintient à $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à haute température. Cette très faible valeur de κ associée à un pouvoir thermoélectrique de $250 \mu\text{V.K}^{-1}$ et à un σ de 800 S.m^{-1} permet d'atteindre un ZT d'environ 0,4 à 700 K. De plus, en s'éloignant de la stoechiométrie comme dans le cas de la chalcopyrite, il est possible de légèrement améliorer cette valeur qui atteint alors 0,5 à 700 K pour la composition $\text{Cu}_{5,04}\text{Fe}_{0,96}\text{S}_4$. Le fait que ces matériaux soient des semi-conducteurs à faible gap permet d'optimiser les propriétés électriques en jouant sur les lacunes présentes dans la structure ou sur l'ajout d'éléments dopants tels que Fe (dopant de type p dans ce cas). Par ailleurs, les lacunes sur le site du cuivre et les atomes de fer présents sur des sites interstitiels dans la structure cristalline augmentent le désordre structurel, ce qui contribue à diminuer la conductivité thermique de réseau.

II-3-3) Composé Cu_3SbS_4

Le matériau Cu_3SbS_4 , connu sous le nom de famatinite, possède une structure cristalline quadratique I-42m avec $a = 5,37 \text{ \AA}$ et $c = 10,76 \text{ \AA}$ (Fig. II-4).

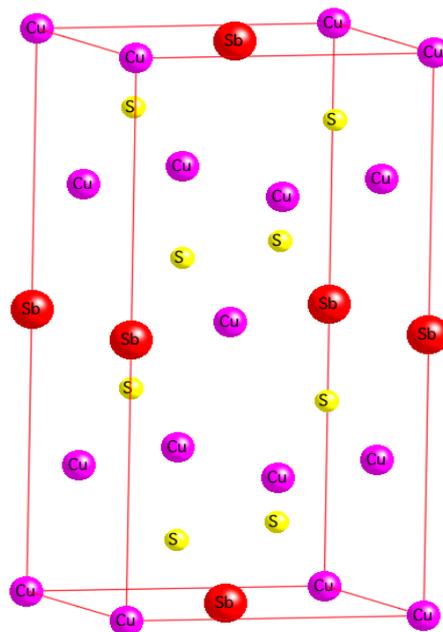


Figure II-4 : Structure cristallographique de la famatinite (Cu_3SbS_4).

Le composé naturel Cu_3SbS_4 [26] possède un coefficient Seebeck élevé, de $500 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 323 K mais une faible conductivité électrique de l'ordre de 10 S.cm^{-1} à la même température. Sa conductivité thermique de réseau s'élève à $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 323 K et reste trop élevée pour que ce matériau soit adapté pour la thermoélectricité. En effet, son ZT maximum est de 0,03 à température ambiante. Cependant, les propriétés thermoélectriques sont grandement améliorées si l'antimoine est substitué par du bismuth par exemple [27], ou si le soufre est substitué par du sélénium [8]. Ainsi, une valeur maximum de ZT de 0,7 à 600 K a été obtenue pour la composition quaternaire $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0,98}\text{Bi}_{0,02}\text{Se}_4$. Ici, le bismuth, dont le diamètre ionique est supérieur à celui de l'antimoine, augmente le nombre de porteurs de charge (les trous), via une distorsion du réseau et la création de défauts. Cependant, la faible solubilité de cet élément dans la matrice ($x = 0,03$ [27]) est un facteur qui limite l'optimisation des propriétés thermoélectriques.

II-3-4) Composé Cu_2S

La chalcocite est une espèce minérale souvent associée avec d'autres sulfures dans la nature qui présente une structure monoclinique ($P2_1/c$) à température ambiante (Fig. II-5) puis hexagonale ($P6_3/mmc$) entre 373 et 700 K et finalement cubique au-delà [28-30]. Le polymorphisme de ce minéral est causé par la forte mobilité ionique de l'ion cuivre, menant à l'apparition de lacunes dans la structure lorsque la température augmente. Le composé stoechiométrique est un semi-conducteur de type p et sa concentration en porteur de charge majoritaire croît avec l'augmentation du nombre de lacunes de cuivre (Cu_{2-x}S).

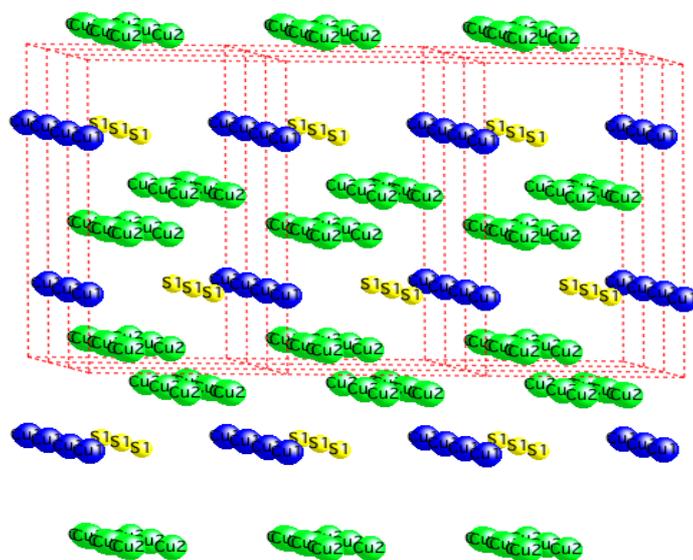


Figure II-5 : Structure cristallographique de la chalcocite (Cu_2S) hexagonale.

En dépit de ses éléments légers, Cu_2S présente une très faible conductivité thermique sur toute la gamme de température, avec un maximum de $0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 700 K [6]. De plus, κ diminue lorsque l'on s'éloigne de la stoechiométrie du fait de l'introduction de lacunes de cuivre, qui contribuent également à augmenter le facteur de puissance. En effet, la composition $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ présente une conductivité thermique totale de $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 700 K , ainsi qu'un facteur de puissance de $8 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, soit huit fois plus élevé que celui du composé stoechiométrique. Un ZT de 1 à 700 K a été obtenu pour $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$, laissant transparaître des propriétés de transport thermique et électrique exceptionnelles qui se rapprochent du concept idéal de matériaux thermoélectriques Phonon-Liquid-Electron-Crystal (PLEC). Cependant, sa forte mobilité ionique semble rédhibitoire quant à son utilisation dans un générateur thermoélectrique où les fortes densités de courant qui y circulent induirait une dégradation des matériaux et donc, du dispositif.

II-3-5) Composé $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{As}, \text{Sb}\dots$)

La colusite appartient à la famille des sels sulfurés cuivrés à base de vanadium V et coexiste dans la nature avec la chalcopyrite et la bornite. Elle présente une structure cubique (P-43n) composée de 66 atomes par maille (Fig. II-6) [31]. La très faible conductivité thermique de ce composé est due à la complexité structurale de la maille cristalline : un large paramètre de maille ($a = 10,62 \text{ \AA}$), un nombre élevé d'atomes par maille et une grande différence de masse atomique entre les différents éléments composant le matériau (Cu, S, V, $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{As}, \dots$).

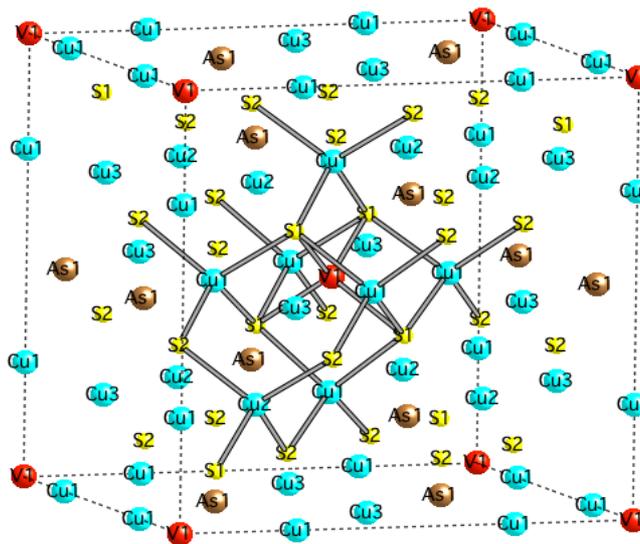


Figure II-6 : Structure cristallographique de la colusite.

Les colusites de composition $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ et $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ présentent un facteur de puissance de 0,61 et 0,48 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, respectivement, avec une conductivité thermique extrêmement faible d'environ $0,55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 663 K [32]. Par conséquent, des ZT atteignant 0,73 et 0,56 à 663 K ont été mesurés dans les composés contenant du germanium et de l'étain, respectivement. De nombreuses substitutions sur le site de l'élément M (Ge, Sn, As, Zn, ..) permettent d'optimiser la densité de porteurs de charge ce qui, *in fine*, améliore les performances du matériau en terme de conversion d'énergie.

II-4) Les tétraédrites

II-4-1) Définition

Les « cuivres gris » [33], ou plus communément appelés « tétraédrites » depuis 1845, sont des minéraux naturels de couleur grise dont la formule générale est $A_{12}X_4Y_{13}$ où A est un métal de transition (Cu, Ag, Zn, Ni, Fe, Co, Mn), X est un pnictide (Sb, As ou Bi) et Y est un chalcogène (S ou Se). Tous ces éléments sont susceptibles d'entrer dans la composition chimique d'une tétraédrite. C'est pourquoi, de nombreux travaux effectués en minéralogie pendant le 20^{ème} siècle ont eu pour but de déterminer leur composition en fonction de leur provenance géographique (Fig. II-7), ainsi que leur paramètres cristallographiques.



Figure II-7 : Carte géographique mondiale (non exhaustive) montrant les principaux sites dans lesquels des composés tétraédrites ont été découverts.

En minéralogie, plusieurs noms leur ont été attribués en fonction de leur composition, de leur provenance et de l'auteur de leur découverte. Par exemple, le terme tétraédrite fait référence aux composés de formule chimique générale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ de part la forme tétraédrique de leur cristaux (Fig. II-8) alors que les composés riches en As ($\text{Cu}_{12}\text{As}_{4-x}\text{Sb}_x\text{S}_{13}$) sont dénommés tennantites, en l'honneur du chimiste anglais Smithson Tennant.



Figure II-8 : Photographie de cristaux de tétraédrite naturelle (Dalnegorsk, Russie).

La couleur des composés varie de gris acier à noir (forte concentration en Hg) mais aussi à rouge (forte concentration en As). Les cristaux sont parfois satinés ou rugueux. La densité varie de 4,6 à 5,1 g.cm^{-3} et représente souvent un indicateur d'une augmentation d'antimoine dans la composition [34]. Ces minéraux sont également très souvent associés à d'autres minéraux dans la nature tels que la chalcoppyrite, la galène, la sphalérite, la pyrite, la bornite, l'acanthite, la calcite, la dolomite, la siderite, la barite, la fluorite ou le quartz.

Les tétraédrites comptent parmi les sels sulfurés les plus répandus dans la croûte terrestre et sont présents sur tous les continents [35]. En France, on rencontre ces composés dans plusieurs gisements des Vosges (Les Roches), du Haut Rhin (vallée de Thann, Saint-Marie-aux-Mines), des Alpes (La Taillat, La Mure) et du Massif Central (mine de Branal, Pontgibaud). En Allemagne, ils se rencontrent à Freiberg en Saxe, et dans les montagnes du Harz, à Clausthal et Horhausen. En Autriche, ils ont été découverts près de Brixlegg dans le Tyrol. Enfin, ils se retrouvent également en Algérie, en Bolivie, au Pérou, au Mexique, aux Etats-Unis ou encore au Canada.

II-4-2) Composition chimique

Les principales sous-familles de composés tétraédrites ainsi que les solutions solides qu'elles sont susceptibles de former entre elles sont regroupées Figure II-9. Nous pouvons ainsi citer la freibergite riche en argent, la goldfieldite riche en tellure, la hakite riche en mercure, la tennantite riche en arsenic, la giraudite riche en zinc.

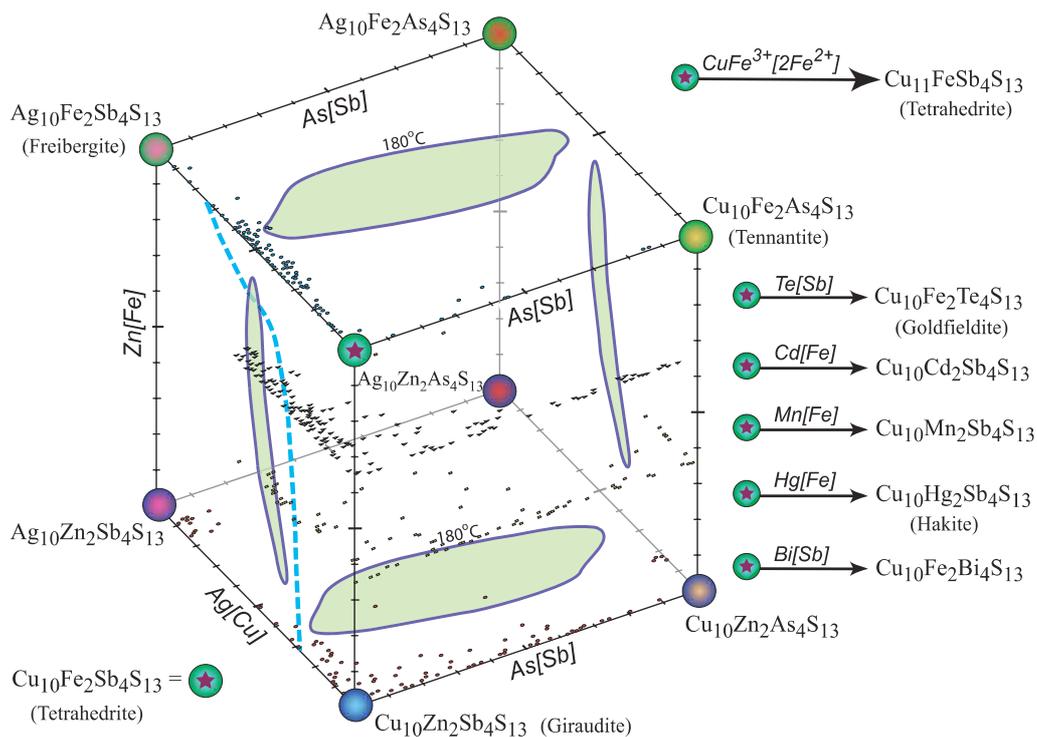


Figure II-9 : La représentation cubique du domaine de compositions des tétraédrites dérivée à partir des substitutions de Zn pour Fe (Zn [Fe]), As pour Sb (As [Sb]) et Ag pour Cu (Ag [Cu]) dans un composé de base $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [36]. Les noms des différentes variétés sont indiqués entre parenthèses.

Les cuivres gris approchant la formule stoechiométrique simplifiée $[(\text{Cu},\text{Ag})_{10}(\text{Zn},\text{Fe})_2(\text{Sb},\text{As})_4\text{S}_{13}]$ peuvent être représentés dans un cube (Figure II-9) dont les sommets correspondent à huit composés, ici dérivés du matériau de base $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, pour les substitutions suivantes : Ag pour Cu, Zn pour Fe et As pour Sb. Les zones délimitées et colorées en vert sur les différentes faces du cube représentent des zones d'instabilité intrinsèque des cuivres gris. Les points noirs situés sur les différentes faces du cube représentent les composés naturels riches en Fe et Zn rapportés dans la littérature par Sack et coll. [37-39]. A la droite du cube, les flèches reliant le composé de base, ici $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, avec d'autres du domaine de composition des tétraédrites (tels que $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{S}_{13}$ et même $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), illustrent d'autres substitutions communes présentes dans la nature mais non

rapportés sur le cube de part son domaine de composition imposé ($\text{CuFe}_3^{+}[\text{2Fe}_2^{+}] \text{Te}[\text{Sb}]$, $\text{Cd}[\text{Fe}]$, $\text{Mn}[\text{Fe}]$, $\text{Hg}[\text{Fe}]$ et $\text{Bi}[\text{Sb}]$).

Il existe une multitude de cuivre gris naturels avec différentes substitutions, référencés dans le monde entier. Cependant, ces minéraux ne sont utilisés aujourd'hui que comme source de matière première, en métaux notamment. Leur chimie riche offre cependant de nombreuses possibilités d'ajuster la composition et ainsi de moduler les propriétés de transport comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

II-4-3) Structure cristallographique

La structure cristallographique simple des tétraédrites fut tout d'abord illustrée par Machatschki (1928a, 1928b), avant d'être confirmée par Pauling & Neumann [40]. Elle fut ensuite réévaluée par Wuensch [41] et affinée dans le cas de différents composés (Peterson & Miller [42]). Les premières interprétations de la structure cristallographique des tétraédrites ont conduit à une première description reposant sur la structure de la sphalérite (ZnS , $F\bar{4}3m$). Ce n'est que plus tard, après affinement de la structure, que la structure cubique centrée $I\bar{4}3m$ fut proposée.

Leur cristallochimie reste toutefois incomplète à ce jour. En effet, les études destinées à clarifier certaines caractéristiques concernant la variation de leur composition et de leur structure n'ont pas permis d'aboutir à des conclusions définitives quant à l'agencement de certains cations dans la structure [42-46].

II-4-3.a) Composé parent $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Les tétraédrites cristallisent dans une structure cubique comprenant 58 atomes par maille élémentaire ($Z = 2$, Fig. II-10). Dans ces matériaux, les atomes de cuivre occupent deux sites (Cu_1 et Cu_2) alors que les atomes d'antimoine n'occupent qu'une seule position. Les atomes de soufre occupent quant à eux deux positions notées S_1 et S_2 .

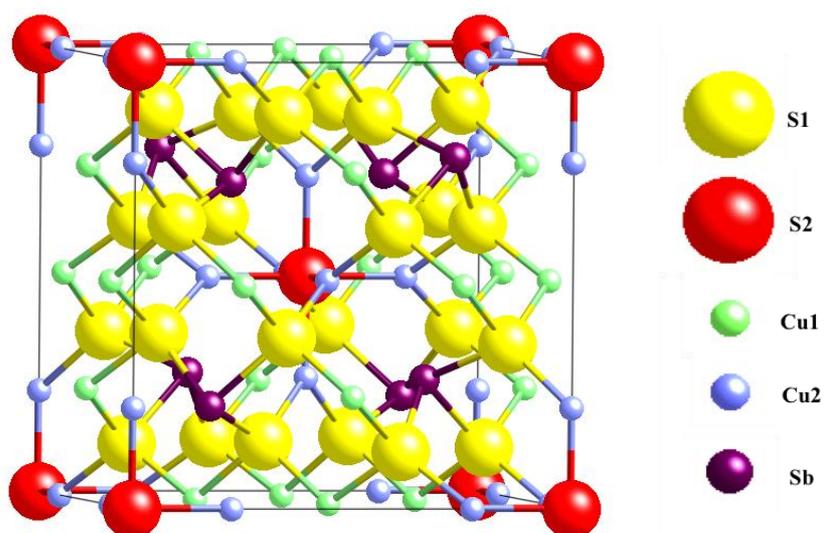


Figure II-10 : Maille cristallographique du composé $Cu_{12}Sb_4S_{13}$

Les paramètres cristallographiques de la maille ont été affinés par Pfitzner et coll. [47] à partir d'un monocristal de composition $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Ces données sont regroupées dans les deux Tableaux II-3 et II-4.

Formule chimique	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	1666.33
Symétrie	Cubique
Groupe d'espace	I-43m
a (Å)	10.3293(6)
V (Å ³)	1102.1(2)
Z	2
ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	5.020
Radiation	Ag K-L _{2,3}
θ range (°)	5.4 – 15.4
Coeff. d'Abs μ (mm^{-1})	8.973
Réflexion indépendante	538
Nombre de paramètres	34
R (%)	0.0165
S (Qualité de l'ajustement)	1.1

Tableau II-3 : Données sur monocristal $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ à 295 K (Pfitzner et coll. [47]).

Site	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	<i>U</i> ₁₁ = <i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃ = <i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
12 <i>d</i>	Cu1	0.5	0	0.25	0.0245(5)	0.0222(5)	0.0290(1)	0	0
12 <i>e</i>	Cu2	0	0	0.2178(2)	0.0615(6)	0.0790(1)	0.0260(1)	0	-0.049(2)
8 <i>c</i>	Sb	0.2687(3)	0.2687(3)	0.2687(3)	0.0173(8)	0.0173(1)	0.0173(1)	-0.0010(1)	-0.0010(1)
24 <i>g</i>	S1	0.1160(7)	-0.1160(7)	0.3631(9)	0.0174(2)	0.0182(2)	0.0160(4)	-0.0020(2)	0.0010(3)
2 <i>a</i>	S2	0	0	0	0.0251(4)	0.0251(6)	0.0251(6)	0	0

Tableau II-4 : *Coordonnées atomiques (x,y,z), facteurs de température isotropes équivalents U_{eq} et anisotropes U_{ij}*

De manière remarquable, l'atome Cu2 possède un large facteur de déplacement atomique. En effet, dans le tableau II-4, nous observons que le facteur d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) de Cu2 (0,0615) est environ 3 fois supérieur à celui de Cu1 (0,0245). Une description plus poussée des facteurs d'agitation thermique des atomes Cu2 fait intervenir des termes anharmoniques.

Ce composé ternaire possède un paramètre de maille de 10,3293 Å et une densité théorique de 5,02 g.cm⁻³. Généralement, la substitution du cuivre ou de l'antimoine par d'autres éléments chimiques conduit à une augmentation du paramètre de maille. Le tableau II-5 regroupe les paramètres de maille obtenus pour différentes compositions chimiques de tétraédrites naturelles.

Minéral	Formule	a (Å)	Référence
Tétraédrite	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	10,329	[47]
Tetraédrite	$\text{Cu}_8\text{Ag}_2\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	10,478	[44, 48]
Tétraédrite	$\text{Cu}_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	10,383	[44]
Tennantite	$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{1.7}\text{As}_{4.0}\text{S}_{13}$	10,391	[41, 49]
Goldfieldite	$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$	10,263	[41 48]
Arsenoan goldfieldite	$\text{Cu}_{11.9}\text{As}_{1.2}\text{Te}_{3.3}\text{S}_{13.2}$	10,247	[44, 49]

Tableau II-5 : *Composition et paramètre de maille de différents composés tétraédrites.*

Les atomes de cuivre sont donc distribués sur deux sites cristallographiques distincts et présentent par conséquent des environnements chimiques différents (Fig. II-11). Les premiers (Cu1) possèdent une coordination tétraédrique composée de trois atomes S et d'un atome Sb alors que les seconds (Cu2) ne possèdent que trois voisins S coplanaires. Sur les 13 atomes de soufre que comporte la structure, 12 présentent un environnement tétraédrique. L'environnement du dernier est composé de 6 atomes de Cu2 qui forment un octaèdre. Les 4 atomes d'antimoine sont uniquement distribués sur un site pyramidal (en son sommet) composé de trois atomes de soufre S1 formant la base triangulaire. Cet arrangement atomique de l'atome d'antimoine laisse place à l'existence d'une paire d'électrons libres, communément trouvée dans les sels sulfurés.

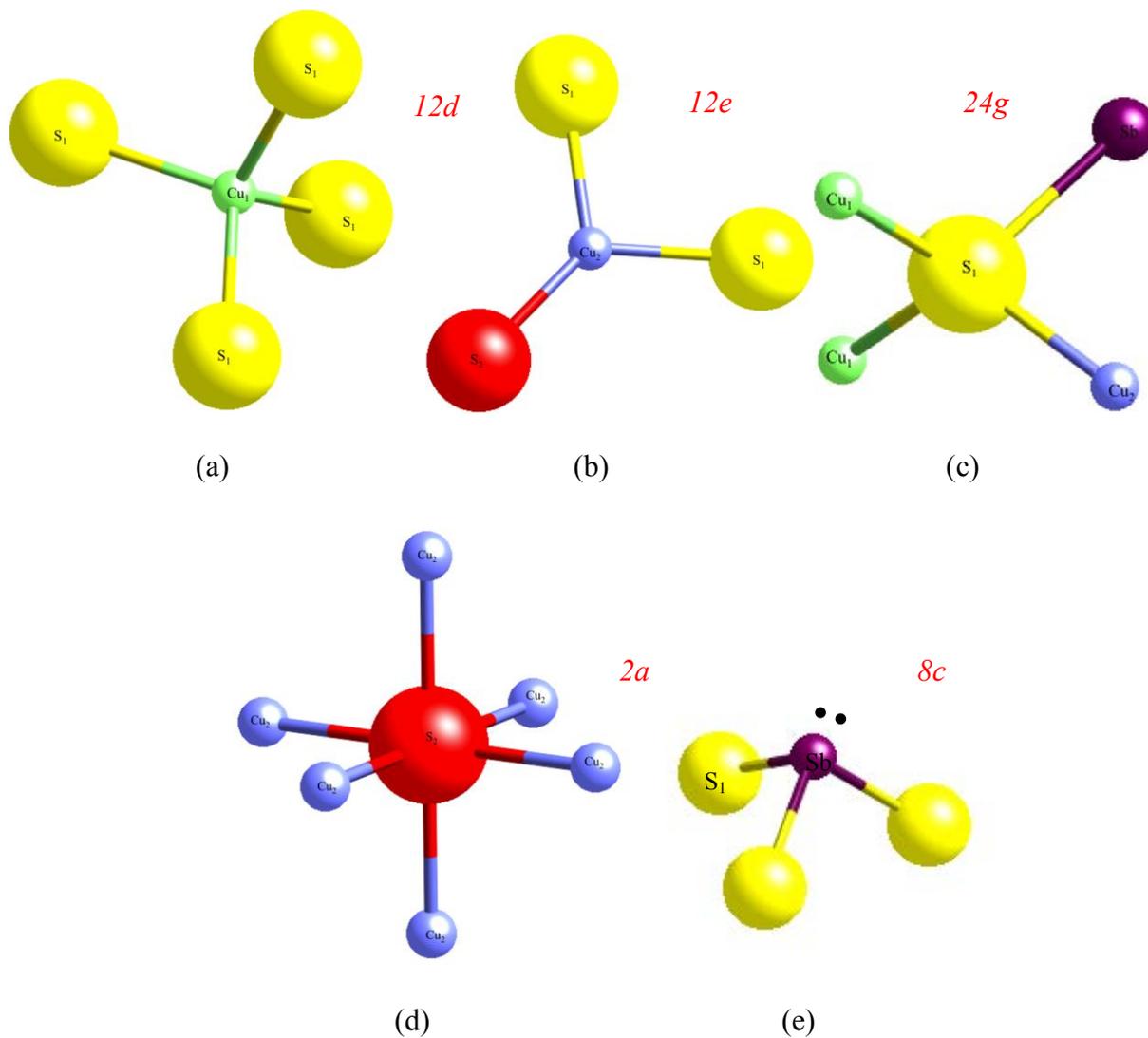


Figure II-11 : Sites cristallographiques de la structure $Cu_{12}Sb_4S_{13}$: (a) Cu_1 , (b) Cu_2 , (c) S_1 , (d) S_2 , (e) Sb .

II-4-3.b) Composés tétraédrites quaternaires

Les minéraux du groupe des tétraédrites peuvent être décrits par la formule chimique générale $(M^+, M^{2+})_{12}(M^{3+})_4(S^{2-})_{13}$, tous présentant la même structure cubique. Dans chaque demi-maille élémentaire, les douze atomes M^+ et M^{2+} occupent six sites trigonal plan (12e) et six sites tétraédriques (12d) (Fig. II-11) [50]. Les quatre atomes M^{3+} occupent également un site tétraédrique (8c) mais ils sont liés à trois atomes de soufre donnant naissance à un «vide» dans la structure et à une paire d'électrons libres. Douze atomes de soufre sont coordonnés tétraédriquement (24g), tandis que le treizième atome est coordonné octaédriquement (2a).

Dans les tétraédrites naturelles, les douze atomes M^+ et M^{2+} correspondent habituellement à dix atomes de cuivre monovalent (Cu^+) et deux atomes d'un élément divalent, tels que Zn, Fe, Hg ou Cd confinés sur le site tétraédrique (12d). Les substitutions du cuivre (Cu^+) par l'argent (Ag^+) sont communes [45] tout comme le sont également les substitutions de l'antimoine (Sb^{3+}) par de l'arsenic (As^{3+}) sur le site tétraédrique (8c). Une formule idéale représentative des différentes substitutions possibles dans la nature, référencées jusqu'à ce jour, pour cette famille de matériaux peut s'écrire de la façon suivante : $(Cu,Ag)_{10}(Zn,Fe,Cd,Hg)_2(Sb,As,Bi,Te)_4(S)_{13}$ [35, 51].

Dans les tétraédrites synthétiques, la stoechiométrie définie précédemment est perdue et peut varier entre $Cu_{12,3}Sb_4S_{13}$ et $Cu_{13,6}Sb_4S_{13}$ par exemple (ceci sera discuté plus en détail dans la prochaine partie). D'autres déviations de la formule idéale existent dans la littérature tels que le composé $Cu_{11}Fe_1Sb_4S_{13}$ où l'équilibre des charges reste assuré, soit par Cu^{2+} , soit par Fe^{3+} [46]. D'autres membres du groupe des tétraédrites s'éloignent également de la stoechiométrie classique tels que les composés tellurés dans lesquels le tellure, tétravalent, remplace un élément trivalent comme As ou Sb en site tétraédrique (8c). Le dérivé de la goldfieldite à base d'arsenic $Cu_{11,4}As_{0,5}Sb_{1,7}Te_{1,9}S_{12,9}$ [51] en est le parfait exemple, puisque les charges s'équilibrent et la stabilité électronique est maintenue : $Te^{4+} + vide \leftrightarrow Sb^{3+} + Cu^+$.

II-4-4) Stabilité de la solution solide $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$

Les relations de phase de la solution solide tétraédrite de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ont été étudiées dans le système ternaire Cu-Sb-S par principalement deux équipes scientifiques : Tatsuka & Morimoto [52, 53] et Skinner & Makovicky [54, 55]. Ces différents travaux se complètent et s'accordent sur la stabilité de ce composé. Pour cela, de nombreux échantillons avec différentes compositions, toutes proches de la stoechiométrie $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, ont été préparés puis caractérisés par diffraction des rayons X à différentes températures. Une solution solide couvrant un domaine de composition allant de $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$ à $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ a été mise en évidence (Fig. II-12). La phase tétraédrite à température ambiante est généralement accompagnée par des phases secondaires telles que la famatinité (Cu_3SbS_4) ou la chalcostibite (CuSbS_2).

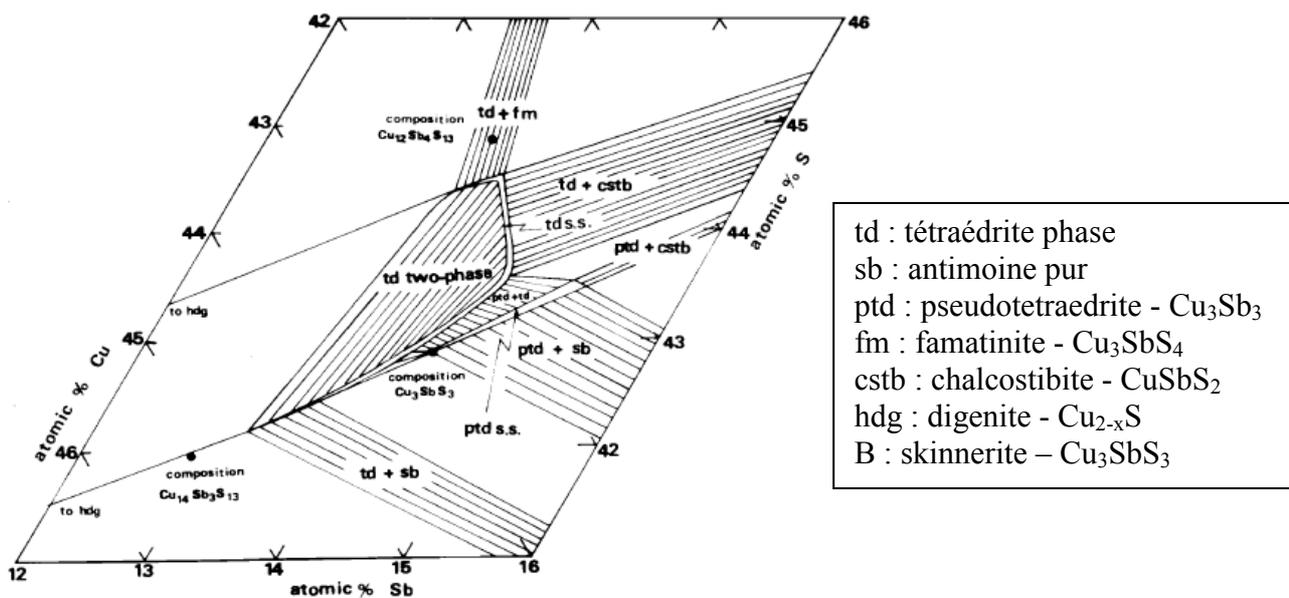


Figure II-12 : Domaines de composition stable de la solution solide à température ambiante obtenues par refroidissement rapide à partir de 573 K [53].

Le paramètre de maille ainsi que la densité de l'échantillon dépend donc de la composition réelle. Le tableau suivant présente les compositions de certains échantillons pour lesquels les teneurs en cuivre et en antimoine varient.

Formule Chimique			Paramètre de maille a (Å)	Densité
Cu	Sb	S		
12,08	4,06	13	10,327	5,00
12,11	4,09	13	10,330	5,00
12,26	4,22	13	10,350	5,02
12,66	4,30	13	10,390	5,07
12,89	4,30	13	10,411	5,08
13,52	4,16	13	10,441	5,15
13,72	4,09	13	10,448	5,15

Tableau II-6 : Paramètre de maille et composition de la solution solide tétraédrite à 300 K [52].

Lorsque la teneur en cuivre ou en antimoine dans le composé ternaire augmente au delà de la stoechiométrie 12 et 4, respectivement, le paramètre de maille augmente également. Il varie par exemple de 10,330 à 10,448 Å quand la teneur en cuivre passe de 12,11 à 13,72.

A plus haute température (573 K), la solution solide tétraédrite est stabilisée. Cependant, elle se décompose partiellement en famatinie, digénite et antimoine autour de 523 K [52, 53]. Un recuit prolongé ne permet donc pas d'obtenir une phase tétraédrite pure. Cependant, il est possible de minimiser la présence de phases secondaires en chauffant tout d'abord l'échantillon à 773 K puis en le refroidissant lentement jusqu'à 573 K avant de le maintenir à cette température pendant plusieurs jours. L'échantillon est alors plongé dans de l'eau glacée pour améliorer l'efficacité de la trempe afin de figer la phase et d'éviter une quelconque contamination par une phase secondaire. D'après les travaux de Tatsuka & Morimoto [52, 53], le temps de recuit et la composition réelle initiale du composé sont les deux paramètres fondamentaux qui déterminent la composition finale. A titre d'exemple, un échantillon de composition $\text{Cu}_{12,07}\text{Sb}_{4,24}\text{S}_{13}$ recuit à 573 K pendant 94 jours présente après trempe une phase tétraédrite ainsi qu'une phase chalcostibite, alors qu'un échantillon de composition $\text{Cu}_{12,52}\text{Sb}_{4,26}\text{S}_{13}$ recuit à la même température pendant 45 jours présente seulement une phase tétraédrite (dû à la composition initiale de l'échantillon). Toutefois, l'échantillon n'est pas monophasé mais est en réalité composé de deux phases tétraédrites, une pauvre en cuivre et une seconde riche en cuivre, de composition idéale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ respectivement (Fig. II-13). Ces deux phases tétraédrites possèdent la même structure cubique $I\bar{4}3m$ avec un paramètre de maille de 10,32 et 10,45 Å, respectivement. Ce paramètre de maille peut varier selon la composition réelle puisque le domaine d'existence de la phase tétraédrite est une solution solide de tétraédrite pauvre en antimoine.

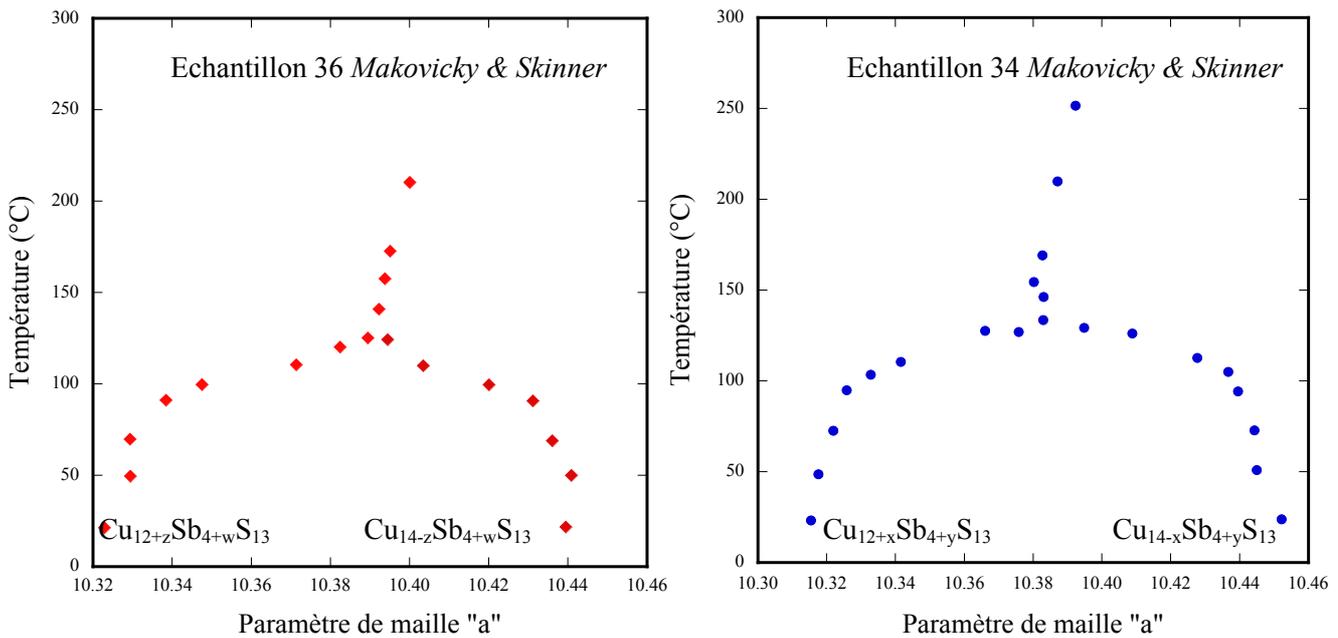


Figure II-13 : Paramètres de maille basse température des phases avant et après l'exsolution [55].

Ce mélange de deux phases évolue avec la température [52, 55]. En effet, la composition ainsi que le paramètre de maille varient pour chaque phase. De 253 à 398 K, le paramètre de maille de la phase pauvre en cuivre augmente tandis que celui de la phase riche en cuivre diminue. A 398 K, les deux phases laissent place à une seule phase tétraédrite qui reste stable jusqu'à 523 K, température à laquelle la décomposition partielle de la tétraédrite en famatinite, chalcostibite et antimoine s'amorce. Ce phénomène réversible de séparation de phase est appelé processus d'exsolution. La température d'exsolution varie avec la composition exacte des deux phases comme l'ont démontré les travaux de Tatsuka et Morimoto [52] et de Makovicky et Skinner [55].

L'exsolution est un processus à l'état solide par lequel une phase (solution solide) se divise en deux autres phases distinctes sous refroidissement. Elle se produit uniquement dans les minéraux dont les compositions varient entre deux ou plusieurs compositions finales pures. Dans certains de ces minéraux, les compositions intermédiaires deviennent instables, par rapport à un mélange de deux phases de compositions séparées, et tendent donc à se séparer en plusieurs phases de compositions distinctes pour se stabiliser. Habituellement, l'exsolution se produit par la croissance de lamelles dans le cristal hôte d'origine au cours du refroidissement. Néanmoins, ce processus peut être limité voire évité par refroidissement

rapide (trempe dans de l'eau glacée et salée par exemple) et n'est donc pas toujours observé dans les cristaux. Au cours d'un refroidissement lent, la composition du cristal hôte et celle des lamelles changent avec la température, la taille de ces dernières augmentant dans le même temps. Leur largeur dépend de la composition d'origine du cristal et de la vitesse de refroidissement mais leur forme est cependant souvent plane.

Les changements de phase observés, les produits de décomposition obtenus dans les différentes procédures de refroidissement et les produits trempés de la solution solide tétraédrite sont schématisés Figure II-14.

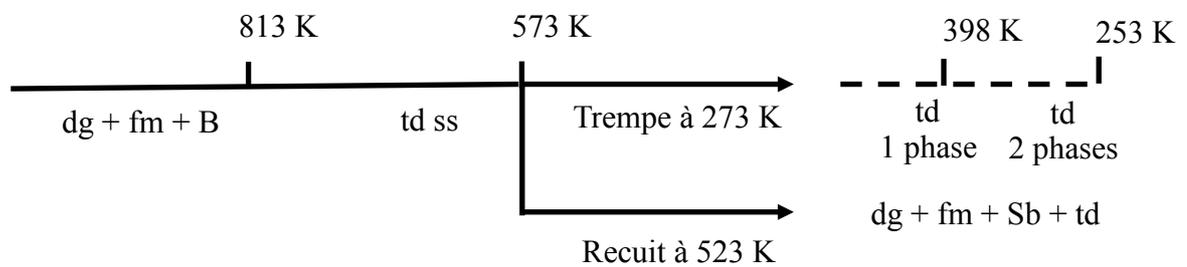


Figure II-14 : *Changements de phase de la solution solide tétraédrite lors de différentes procédures de refroidissement. fm: famatinite; dg :digenite; Sb :antimoine; td : tétraédrite et B : skinnerite.*

La diffusion des atomes de cuivre dans la structure tétraédrite a lieu lors de réactions à des températures autour de 323 K. Bien que la mobilité du cuivre soit étroitement liée à l'apparition de deux phases tétraédrites, le mécanisme de formation de celles-ci demeure encore inconnue. La composition non stoechiométrique de la solution solide tétraédrite est évidente à température ambiante. Cependant, lorsque les atomes de Cu ou Sb sont substitués par des atomes de Fe, Zn, ou encore As, seule la phase pauvre en cuivre avec une composition stoechiométrique $(\text{Cu, Zn, Fe})_{12}(\text{Sb, As})_4\text{S}_{13}$ apparaît [52, 56].

Néanmoins, des résultats récents tendent à démontrer qu'il est possible d'obtenir le composé classique stoechiométrique $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ pure à température ambiante [10, 57, 58]. Les méthodes de synthèse restent pourtant classiques (procédés de métallurgie des poudres) avec une trempe à l'eau. Les propriétés magnétiques et thermoélectriques d'échantillons purs $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ont donc été mesurées à basse et à haute température. Sachant que le composé monophasé serait métastable à température ambiante, celui-ci devrait en toute logique se

séparer en deux phases tétraédrites après un cycle de montée et descente en température. Cependant, ce mécanisme n'a pas été mentionné jusqu'à présent du fait de l'absence de mesures réalisées en montée et en descente.

II-4-5) Stabilité électronique des tétraédrites

Le concept de zone de Brillouin a été développé par H. Jones [59] à partir de la découverte faite par Hume-Rothery [60] que le rapport entre le nombre d'électrons de valence et le nombre d'atomes est constant dans de nombreux alliages de même structure (voir revue de Jones, 1975 [59]). Cependant, Hume-Rothery a souligné que le nombre d'électrons de valence par maille est plus fondamental que le nombre d'atomes, car ce sont les propriétés de la répétition fondamentale unitaire du cristal (la zone de Brillouin dans l'espace réciproque) qui déterminent les états de liaison.

Les variations de composition des tétraédrites naturelles et synthétiques peuvent être expliquées par un modèle ionique simple prédisant les limites apparentes de ces variations. Cependant, le fait que les sels sulfurés ne présentent pas de caractère ionique est bien établi ; et c'est pourquoi un autre modèle physique plus approprié a été envisagé. Le modèle de zone de Brillouin est sensiblement plus précis que le modèle ionique et prédit avec succès les limites de composition observées et d'autres supplémentaires non prévues par le modèle ionique.

Le groupe d'espace des tétraédrites étant I-43m, son réseau est cubique centré et sa première zone de Brillouin est délimitée par le dodécaèdre (110) [59]. Ce volume est rempli par quatre électrons en raison de la structure cubique centrée prenant en compte la multiplicité de spin (deux états). Pour calculer le nombre d'électrons de valence par maille unitaire, il faut ajouter les électrons de valence de chaque atome de la maille primitive tétraédrite sans oublier de multiplier par deux à la fin puisqu'ici le nombre de motifs par maille est égal à 2 ($Z = 2$).

Le nombre d'électrons de valence par atome pour les éléments des composés tétraédrites correspond dans la plupart des cas aux charges formelles du modèle ionique (Tab. II-7).

Elément	Charge ionique	Nombre d'électrons de valence par atome
Cu	+1, +2	1
Ag	+1	1
Fe	+2	2
Zn	+2	2
Hg	+2	2
Sb	+3	3
As	+3	3
Bi	+3	3
Te	+4	4
S	-2	6
Se	-2	6

Tableau II-7 : *Nombre d'électrons de valence par atome [43].*

Les échantillons naturels sont stoechiométriques et par conséquent présentent entre 204 et 208 électrons de valence par maille en fonction des substitutions possibles (Tab. II-8).

Composition	Electrons de valence par maille	Références
$A_{10}^+ B_2^{+2} C_4^{+3} D_{13}^{-2}$	204 - 208	Formule ionique générale pour les tétraédrites naturelles
$Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$	208	[61]
$Cu_{12,23}Sb_{4,08}S_{13}$	204,9	[53]
$Cu_{10}Te_4S_{13}$	208	[48]
$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	204	[40]

Tableau II-8 : *Composition et nombre d'électrons de valence par maille.*

204 électrons de valence permettent de remplir complètement les états électroniques jusqu'à la 51^{ème} zone de Brillouin, tandis que 4 électrons supplémentaires viennent remplir la 52^{ème} zone de Brillouin [43].

D'après l'étude menée par Johnson et coll. [43], l'ajout de ces électrons supplémentaires est favorable d'un point de vue énergétique (Fig. II-15).

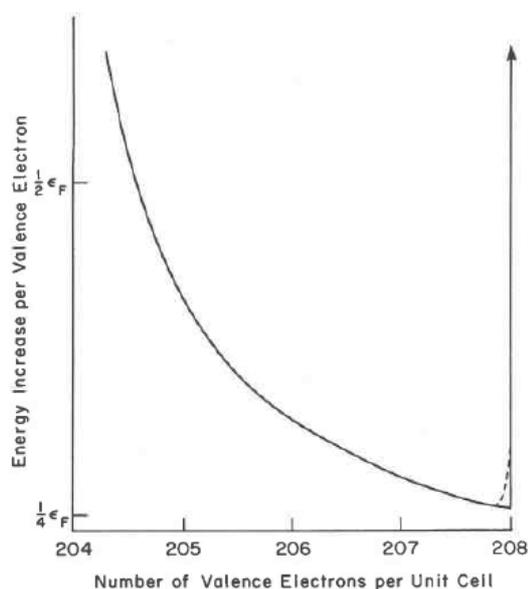


Figure II-15 : *Augmentation de la contribution électronique à l'énergie totale par électron de valence tracée en fonction du nombre d'électrons de valence par maille pour la 52ème zone de Brillouin [42].*

Sachant qu'il faut moins d'énergie pour ajouter un électron de valence (proche du bord de bande), il devient énergétiquement favorable pour les tétraédrites synthétiques de se séparer en une phase majoritaire contenant 208 électrons de valence et une phase minoritaire contenant environ 204 électrons de valence.

Après avoir effectué le calcul du nombre d'électrons de valence par maille à partir de 121 échantillons naturels analysés par microsonde, l'équipe de Johnson et coll. [43] ont mis en évidence que les compositions tétraédrites présentant 208 électrons de valence sont les plus fréquemment rencontrées, en parfait accord avec ce modèle.

La composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ correspond à 204 électrons de valence et apparaît donc instable d'après ce modèle. Les tétraédrites sont par conséquent stabilisées lorsque leur nombre d'électrons de valence atteint 208, au moyen de substitutions chimiques (Cu par Fe par exemple) ou de processus de séparation de phases telle que l'exsolution. Ce résultat semble en accord avec les travaux expérimentaux menés sur le composé ternaire [40, 41, 53].

II-5) Propriétés thermoélectriques des composés tétraédrites

En 1950, Maria Telkes étudia pour la première fois le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique de plusieurs sels sulfurés provenant de divers endroits dans le monde. Cet échantillonnage de minéraux comprenait des tétraédrites de Freiberg en Allemagne, d'Australie, d'Idaho et de Bingham aux Etats-Unis de composition $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [62]. Cependant, mis à part l'échantillon provenant de l'Idaho, les propriétés électriques de ces minéraux ne furent pas mesurables avec précision en raison de leur forte résistance électrique (au moins $10^6 \Omega$). Le pouvoir thermoélectrique fut évalué entre 80 et $240 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ pour une source chaude maintenue à 373 K et une source froide à 283 K.

Un fort pouvoir thermoélectrique est une propriété physique recherchée pour les matériaux thermoélectriques. D'autre part, ces matériaux naturels sont connus pour être l'un des groupes de la famille des sels sulfurés parmi les plus répandus et abondants dans la croûte terrestre [35]. Outre ces deux premiers avantages, nous avons vu que les tétraédrites présentent un nombre important de substitutions possibles sur les différents sites cristallographiques composant leur structure. En effet, métaux de transition et métalloïdes, en quantités variables, tels que Zn, Fe, Hg, Pb, Sb et As peuvent entrer dans leur composition chimique. Ceci offre la possibilité de jouer sur l'optimisation des propriétés de transport de ces composés. Par ailleurs, il est important de noter que ces matériaux sont essentiellement constitués de cuivre et de soufre, éléments non toxiques pour l'environnement. Finalement, leur structure cristalline complexe contenant 58 atomes par maille laisse penser qu'ils possèdent une faible conductivité thermique, autre prérequis nécessaire pour un matériau thermoélectrique (voir chapitre 1).

Les propriétés magnétiques, thermiques et électriques du composé tétraédrite de composition stoechiométrique $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ont été caractérisées récemment par différentes équipes de recherche [10, 57, 58, 63]. Des calculs de structure de bande électronique basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [64, 65] ont permis de déterminer les courbes de dispersion ainsi que la densité d'état électronique. Ces calculs ont montré que le composé ternaire est un conducteur de type *p* possédant un gap indirect d'environ 1,2 eV (Fig. II-16).

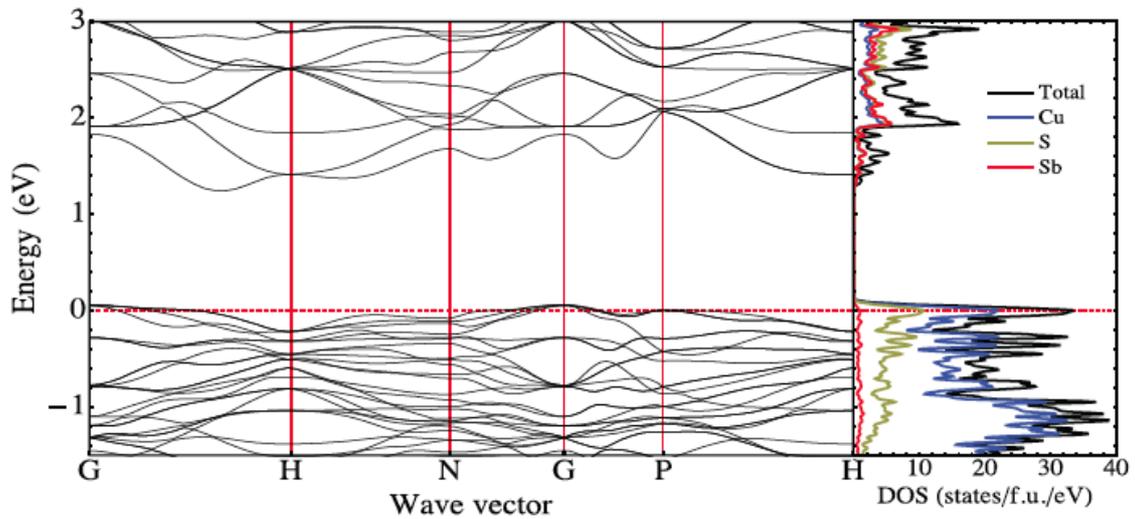


Figure II-16 : Calcul de structure de bandes électroniques et de densités d'états pour le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [58].

Comme le montre la Figure II-16, le niveau de Fermi E_F (ligne en pointillé rouge à 0 eV) est situé près du sommet de la bande de valence dont le maximum se trouve au point Gamma. Le minimum de la bande de conduction se situe dans la direction G-H. Ces calculs prédisent par conséquent que le composé stoechiométrique $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est un métal de type *p*. La densité d'états au niveau de Fermi est élevée et essentiellement due à la contribution des orbitales *3d* du cuivre (Cu) et *3p* du soufre (S).

Les propriétés thermoélectriques à basses températures (5 – 350 K) du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, synthétisé à partir de métallurgie de poudres, ont été mesurées par Suekuni et coll. [10] (Fig. II-17).

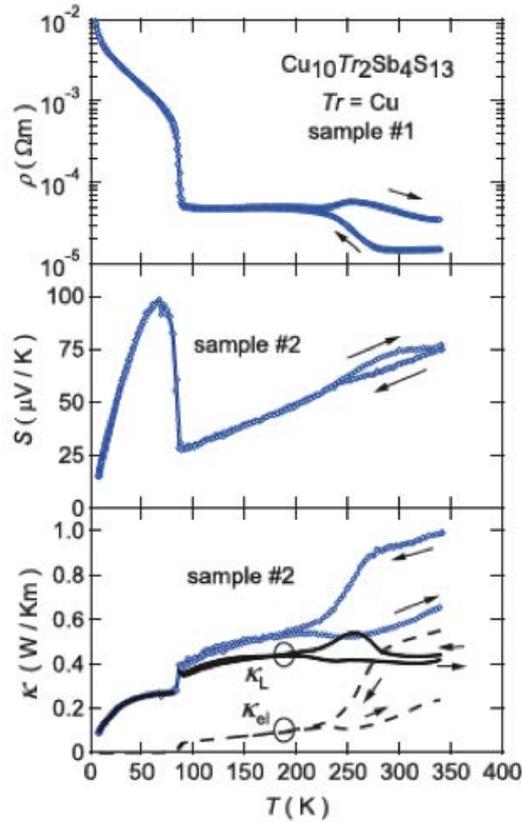


Figure II-17 : Dépendance en température de la résistivité électrique, du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [10].

Le composé ternaire présente une transition à 85 K attribuée à une transition métal-isolant. Cette transition a également été observée sur des mesures de susceptibilité magnétique. A plus haute température, les propriétés thermoélectriques évoluent de manière monotone avec la température. La résistivité électrique est quasiment constante ($8 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$) de 85 à 250 K, tandis que S et κ augmentent dans cette gamme de température pour atteindre une valeur d'environ $62 \text{ } \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ et $0,58 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ à 250 K, respectivement. Au-delà de cette température, les mesures effectuées en montée et en descente semblent indiquer un phénomène d'hystérésis. Aucune explication sur l'origine de ce phénomène n'a été proposée par les auteurs. Ainsi, selon le chemin emprunté, descente ou montée en température, les valeurs de ρ et κ diffèrent soit d'un facteur 2, soit n'évoluent que très peu. Par exemple, lors de la descente en température, la résistivité électrique chute d'un facteur deux avant et après l'hystérésis, alors que lors de la montée ρ diminue très faiblement.

Les propriétés thermoélectriques à hautes températures (300 – 720 K) du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ont quant à elles été rapportées dans une équipe américaine, par Lu & Morelli [58]. Les résultats ne font état d'aucune hystérésis et montrent que ρ diminue lors de la montée en température de 2.10^{-5} à environ $1.10^{-5} \Omega.m$, tandis que le coefficient Seebeck augmente de 90 à environ $120 \mu\text{V.K}^{-1}$. De plus, la conductivité thermique augmente de façon monotone avec la température de 1,3 à environ $1,5 \text{ W.K}^{-1}.m^{-1}$.

Suekuni et coll. ont poursuivi leurs investigations en s'intéressant à la caractérisation des propriétés thermoélectriques de tétraédrites synthétiques quaternaires [10]. Ces auteurs ont mesuré ces propriétés à basses températures (2 – 350 K) pour des échantillons de formule $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($\text{Tr} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu , Figure II-18) et $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($0.5 \leq x \leq 2.0$). Les calculs de structure de bande électronique montrent que la substitution du cuivre par un métal de transition permet d'ajuster la position du niveau de fermi (E_F) dans la bande de valence et ainsi, de se rapprocher d'un état semi-conducteur. En théorie, un état semi-conducteur apparaît lorsque deux électrons par formule chimique sont ajoutés. Les résultats obtenus sur ces différents composés sont par conséquent en parfait accord avec les prédictions théoriques.

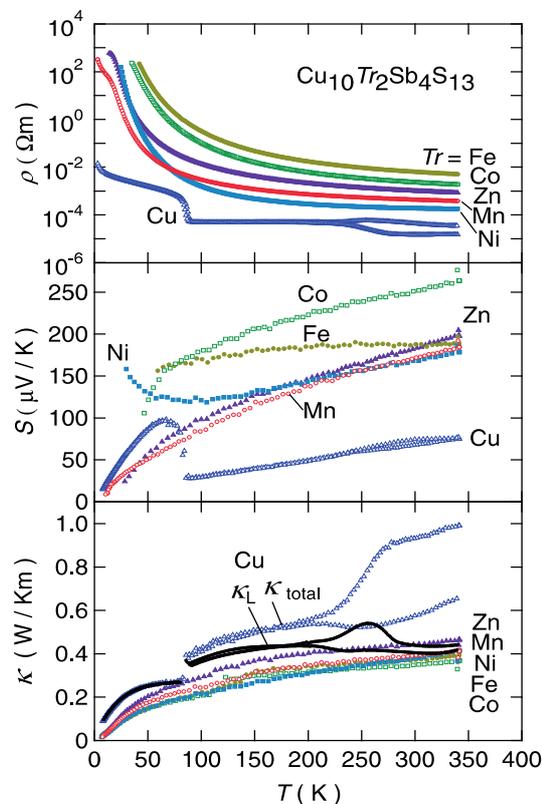


Figure II-18 : Propriétés thermoélectriques basses températures d'échantillons $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($\text{Tr} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu) [10].

Grâce à ces diverses substitutions, le pouvoir thermoélectrique, qui est ici positif pour tous les échantillons, devient très élevé avec une valeur maximale qui avoisine $250 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 350 K pour l'échantillon au cobalt. Cette étude a révélé que l'échantillon au nickel ($\text{Tr} = \text{Ni}$) possède le facteur de mérite le plus élevé avec une valeur de 0,15 à 340 K. Ces mesures ont également montré pour la première fois que ces composés possèdent une conductivité thermique extrêmement faible de l'ordre de $0,4 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Cette valeur semble indiquer que les tétraédrites, bien que parfaitement cristallisées, conduisent la chaleur de manière similaire aux matériaux amorphes qui présentent des valeurs sensiblement identiques [66]. Afin de mieux comprendre l'origine de ces très faibles valeurs de conductivité, des calculs de courbes de dispersion des phonons et du paramètre de Gruneisen (γ) ont été entrepris par Lu et coll. sur le composé ternaire (Fig. II-19).

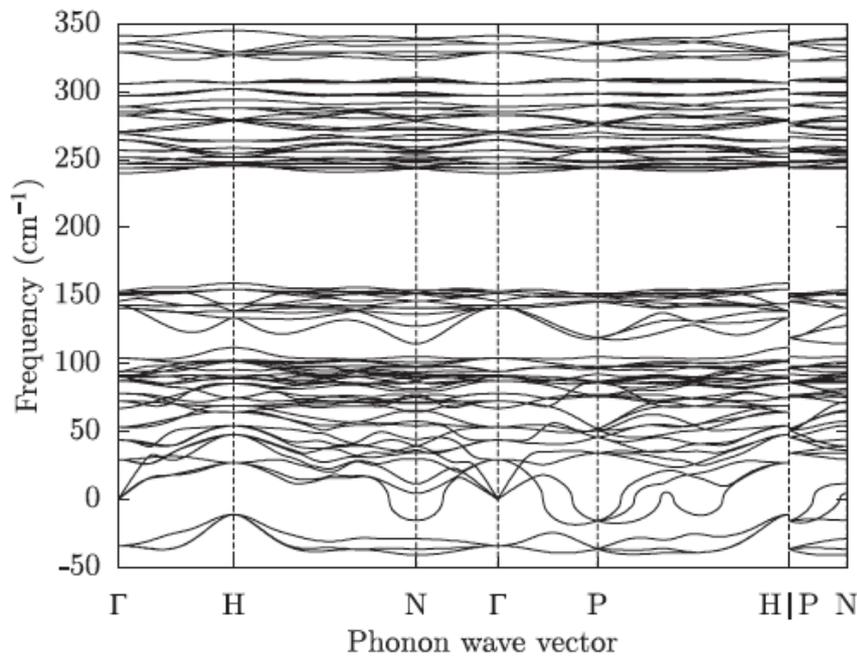


Figure II-19 : Dispersion des phonons calculée pour $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [58].

Une des principales caractéristiques révélée par ces calculs est l'apparition de trois branches de phonons optiques instables qui ont été attribuées aux atomes de cuivre Cu_2 vibrant hors du plan trigonal (Figure II-20). Ces modes instables se traduisent sur la Figure II-19 par des fréquences propres imaginaires (négatives). De plus, les branches acoustiques transversales deviennent également instables près des points N et P . Les auteurs ont également montré que les fréquences de ces branches sont très sensibles aux changements de volume conduisant à des valeurs du paramètre de Grüneisen très élevées qui atteignent une valeur de 10 suggérant une anharmonicité prononcée de ces modes.

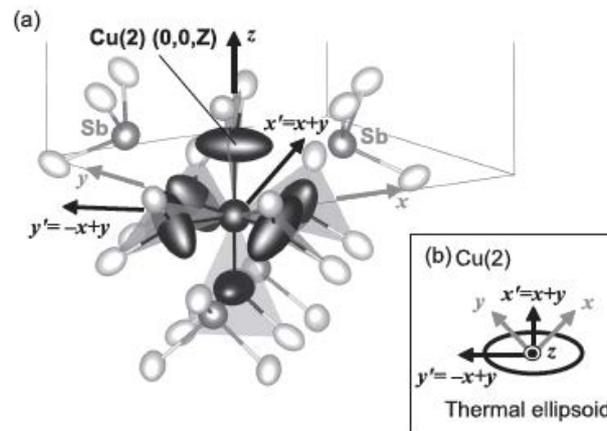


Figure II-20 : Schéma montrant les ellipsoïdes thermiques des atomes du composé ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (a). Le triangle CuS_3 et la pyramide SbS_3 sont mis en valeur dans cette figure. Les lignes représentées en traits pleins gris représentent le bord de la maille cubique. Ellipsoïde thermique de Cu2 à $(0, 0, z)$. Ici, x, y et z représentent respectivement les axes du cristal (b) [67].

Des résultats complémentaires ont également été obtenus sur des tétraédrites synthétiques de composition $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($M = \text{Fe}$ ou Zn) [58]. Ces travaux ont confirmé les principales caractéristiques thermoélectriques de ces matériaux. Les propriétés de transport ont été mesurées à haute température (300 – 720 K) avec un facteur de mérite maximal proche de 1 à 720 K pour la composition $\text{Cu}_{11}\text{Zn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Cette valeur élevée est due à la combinaison favorable d'un fort pouvoir thermoélectrique et d'une très faible conductivité thermique valant $200 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ et $0,8 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ à 720 K, respectivement. Des valeurs de ZT similaires ont également été obtenues dans les composés $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5$ et $2,0$) [66] avec une valeur maximale de 0,7 à 665 pour $x = 1,5$. Enfin, ces premières investigations ont été récemment complétées par des travaux menés sur des composés avec $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu [62, 67]. Cependant, les propriétés thermoélectriques à hautes températures des composés $\text{Cu}_{12-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($0.5 \leq x \leq 2.0$) et $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ mesurées par Chetty et coll. [68] et par Heo et coll. [63] diffèrent du simple au triple. En effet, à titre d'exemple, le facteur de mérite pour la composition $\text{Cu}_{11}\text{Mn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est de 0,30 à 575 K dans la première étude alors qu'elle atteint 1,13 à la même température dans la seconde. Cette différence est directement liée aux valeurs de conductivité thermique encore plus faibles mesurées par Heo et coll. (Figure II-21). Ces résultats demandent par conséquent à être vérifiés.

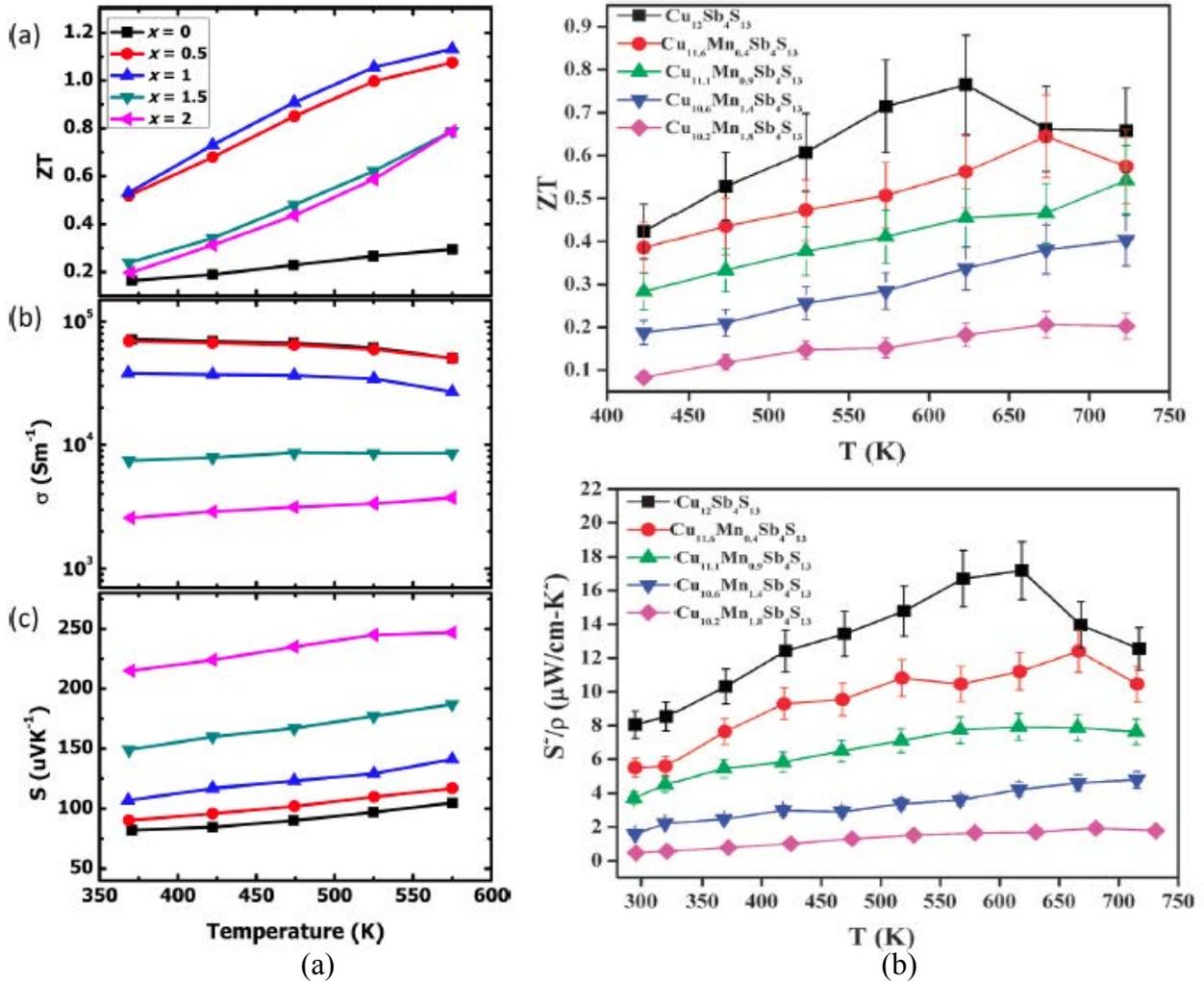


Figure II-21 : *Dépendance en température des propriétés thermoélectriques des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, (a) Heo et coll. [63], (b) Chetty et coll. [68].*

Outre les substitutions sur le site du cuivre dans le cas des matériaux tétraédrites, Lu & Morelli [69] ont publié des travaux, au cours de cette thèse, sur des composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$ et ont obtenu une valeur maximum de ZT de 0,92 à 723 K pour $x = 1$. La substitution de l'antimoine par du tellure comme celles effectuées sur le site du cuivre permet donc d'optimiser les propriétés thermoélectriques du composé parent $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Pour finir, mentionnons le fait que Lu & Morelli [11] ont montré que des minéraux naturels de tétraédrites peuvent être également utilisés comme matière première dans la synthèse de matériaux thermoélectriques. Ils ont pour cela mélangé le composé synthétique $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ avec un des deux minéraux naturels de composition $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{As}_{3.6}\text{b}_{0.4}\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{9.7}\text{Zn}_{1.9}\text{Fe}_{0.4}\text{As}_4\text{S}_{13}$ dans une jarre contenant des billes en acier inoxydable. Après avoir scellé la jarre sous atmosphère inerte d'argon, ils ont ensuite broyé le mélange puis densifié

l'échantillon par pressage à chaud et enfin mesuré les propriétés thermoélectriques. Le mélange tétraédrites synthétiques et naturelles a été préparé en différentes proportions (50:50, 75:25, 25:75) et une valeur maximale ZT de 1 à 700 K a été mesurée pour le mélange $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{9,7}\text{Zn}_{1,9}\text{Fe}_{0,4}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (50:50). Sa conductivité thermique s'élève à $0,5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à 700 K et est largement inférieure à la conductivité thermique du composé ternaire synthétique ($1,5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ – 700 K). Les propriétés thermoélectriques à hautes températures de cette tétraédrite composite sont comparables à celles obtenues dans des tétraédrites purement synthétiques. En revanche, contrairement aux synthèses traditionnelles en thermoélectricité, dans lesquelles les éléments purs sont combinés pour obtenir des composés avec une stoechiométrie chimique exacte, les matériaux de cette étude ont été synthétisés à moindre effort avec une source naturelle de matière première. Par conséquent, la combinaison de minéraux naturels abondants et peu coûteux avec des matériaux synthétiques pour l'obtention de forts ZT semble représenter une voie de recherche intéressante.

Les propriétés mécaniques de ces différentes combinaisons de matériaux ont été par ailleurs déterminées à température ambiante par Fan et coll. [70]. Le module d'Young E , le module de Coulomb G , le coefficient de Poisson ν et le module de compressibilité B ont été mesurés par une méthode de spectroscopie de résonance ultrasonique [71], tandis que la dureté H a été évalué par indentation Vickers. Les résultats sont portés dans le tableau II-9.

Specimen label	N	RMS error (%)	E (GPa)	G (GPa)	ν	B (GPa)	ρ_{theo} (g/cc)	Porosity	ρ (g/cc)
0 Syn-disk ^a	35	0.40	56.67 ± 0.12	21.97 ± 0.03	0.290 ± 0.002	44.9	4.67	0.08	4.30
0 Syn-bar ^{a,b}	19	0.58	58.55 ± 0.41	22.98 ± 0.08	0.274 ± 0.008	43.2	4.67	0.09	4.26
0.45 Syn-bar ^a	33	0.32	59.98 ± 0.18	22.56 ± 0.05	0.329 ± 0.003	58.5	4.83	0.03	4.70
0.25 Syn-disk ^a	25	0.44	61.27 ± 0.12	23.23 ± 0.03	0.317 ± 0.002	56.3	4.76	0.06	4.48
0.50 Syn-disk ^a	31	0.51	55.45 ± 0.14	21.2 ± 0.04	0.308 ± 0.003	48.1	4.85	0.04	4.65
0.75 Syn-disk ^a	13	0.63	51.03 ± 0.14	19.08 ± 0.04	0.337 ± 0.003	52.2	4.95	0.05	4.72
1 Syn-disk ^a	26	0.15	33.54 ± 0.02	12.5 ± 0.06	0.342 ± 0.001	35.3	5.05	0.09	4.62
0.50 Syn-1 h-disk ^c	19	0.40	50.85 ± 0.09	19.49 ± 0.03	0.304 ± 0.002	43.3	4.85	0.09	4.40
0.50 Syn-3 h-disk ^c	19	0.11	55.99 ± 0.03	21.56 ± 0.01	0.298 ± 0.001	46.3	4.85	0.11	4.32
0.50 Syn-4.5 h-disk ^c	26	0.12	52.92 ± 0.03	20.06 ± 0.008	0.319 ± 0.001	48.7	4.85	0.07	4.5
0.50 Syn-6 h-bar ^c	21	0.49	55.23 ± 0.10	21.04 ± 0.02	0.312 ± 0.002	49.1	4.85	0.09	4.42
0.50 Syn-9 h-disk ^c	13	0.11	55.01 ± 0.03	20.99 ± 0.008	0.310 ± 0.001	48.3	4.85	0.07	4.51

Tableau II-9 : Mesures d'élasticité (E , G , B , ν), de porosité et de densité ρ du mélange $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{9,7}\text{Zn}_{1,9}\text{Fe}_{0,4}\text{As}_4\text{S}_{13}$ pour différentes proportions [70].

Les propriétés mécaniques de ces mélanges de tétraédrites sont comparables à celles du composé thermoélectrique PbTe, référencé dans l'étude. Cependant les mesures d'élasticité de ces derniers ($E \approx 55$ GPa) sont inférieures à celles d'autres matériaux tels que la skutterudite

$\text{Co}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{Te}_{0,05}\text{Sb}_3$ ($E \approx 137,8$ GPa [72]) ou le composé clathrate $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{S}_{30}$ ($E \approx 101$ GPa [73]). Par ailleurs, les résultats obtenus sur l'indice de fragilité (BI) [74], qui dépend de la dureté et du module d'Young ainsi que de la ténacité du matériau, classe les tétraédrites dans la moyenne des échantillons référencés précédemment. En conclusion, les cuivres gris ont des propriétés mécaniques comparables à celles de matériaux thermoélectriques conventionnels tels que SiGe ou PbTe. Cette caractéristique est à prendre en considération dans la fabrication de modules thermoélectriques.

II-6) Conclusion

Dans ce second chapitre, la famille des sels sulfurés a été introduite, mettant en évidence une chimie riche et des structures cristallines complexes. La classification des différents groupes de matériaux est parfois subtile mais aussi incomplète. Leur nom dérive le plus souvent du lieu de découverte de la phase ou du nom de leur découvreur. Parmi ces sels sulfurés, les matériaux tétraédrites sont parmi les plus répandus sur Terre. Ils cristallisent dans une structure cubique centrée I-43m contenant 58 atomes par maille. Nous nous sommes intéressés aux différentes compositions que comporte ce groupe de composés, ainsi qu'à leur structure électronique. Celle-ci contient de 204 à 208 électrons de valence en fonction de la composition chimique. Les études entreprises sur la stabilité thermique et les changements de phases de ces sels sulfurés ont révélé la coexistence de deux phases tétraédrites à température ambiante pour le composé ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, mettant clairement en évidence un phénomène d'exsolution autour de 373 K. Les études récentes sur les propriétés thermoélectriques de ces matériaux ont mis en lumière la très faible conductivité thermique naturelle de ces matériaux, mais aussi leur fort coefficient Seebeck. Les substitutions sur le site du cuivre ou sur le site de l'antimoine par différents éléments chimiques permettent de moduler les propriétés de transport et par conséquent d'optimiser le facteur de mérite. Des valeurs de ZT maximales aux alentours de 1,0 à 700 K ont été atteintes dans diverses compositions synthétiques ou résultant d'un mélange de tétraédrites synthétiques et naturelles. D'autres substitutions sont envisageables sur les différents sites de cette structure qui sont autant de possibilités de contrôler et d'optimiser les propriétés thermoélectriques de ces minéraux. De plus, de nombreuses questions restent sans réponse quant aux mécanismes microscopiques qui gouvernent le transport électrique et thermique dans ces matériaux.

II-7) Références

1. Dittrich H., Stadler A., Topa D., Schimper H.J., Basch A., *Progress in sulfosalt research*. physica status solidi (a), 2009. **206**(5): p. 1034-1041.
2. Gassoumi A. and M. Kanzari, *Sn₂Sb₂S₅ films for photovoltaic applications*. Journal of optoelectronics and advanced materials, 2009. **11**(4): p. 414-420.
3. Gassoumi A. and M. Kanzari, *Growth and post-annealing effect on the properties of the new sulfosalt SnSb₂S₄ thin films*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2011. **44**(1): p. 71-74.
4. Gendreau Y., Normant J.F., Villieras J., *Action d'organomagnésiens sur des sulfures et des sels de sulfonium allyliques catalysée par des sels cuivreux*. Journal of Organometallic Chemistry, 1977. **142**(1): p. 1-7.
5. Li H., Peters J.A., Liu Z., Sebastian M., Malliakas C.D., Androulakis J., Zhao L., Chung I., Nguyen S.L., Johnsen S., Wessels B.W., Kanatzidis M.G., *Crystal Growth and Characterization of the X-ray and γ -ray Detector Material Cs₂Hg₆S₇*. Crystal Growth & Design, 2012. **12**(6): p. 3250-3256.
6. He Y., Day T., Zhang T., Liu H., Shi X., Chen L., Snyder G.J., *High thermoelectric performance in non-toxic earth-abundant copper sulfide*. Adv Mater, 2014. **26**(23): p. 3974-8.
7. Guilmeau E., Bréard Y., Maignan A., *Transport and thermoelectric properties in Copper intercalated TiS₂ chalcogenide*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(5): p. 052107.
8. Skoug E.J., Cain J.D., Morelli D.T., *High thermoelectric figure of merit in the Cu₃SbSe₄-Cu₃SbS₄ solid solution*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(26): p. 261911.
9. Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T., Snyder G.J., *Copper ion liquid-like thermoelectrics*. Nature materials, 2012. **11**(5): p. 422-425.
10. Suekuni K., Tsuruta K., Ariga T., Koyano M., *Thermoelectric Properties of Mineral Tetrahedrites Cu₁₀Tr₂Sb₄S₁₃ with Low Thermal Conductivity*. Applied Physics Express, 2012. **5**(5): p. 051201.
11. Lu X. and D.T. Morelli, *Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials*. Phys Chem Chem Phys, 2013. **15**(16): p. 5762-6.
12. Moëlo Y., et al., *Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy*. European Journal of Mineralogy, 2008. **20**(1): p. 7-62.
13. Hellner E., *A structural scheme for sulfide minerals*. The Journal of Geology, 1958: p. 503-525.
14. Makovický E. and V. Streško, *Slavikite from Medzev near Košice, Czechoslovakia*. Tscherma's mineralogische und petrographische Mitteilungen, 1967. **12**(1): p. 100-107.
15. Wuensch B.J. and P.H. Ribbe, *Sulfide mineralogy*. Vol. 1. 1974: Mineralogical Society of Amer.
16. Edenharter A., *Progress in the field of crystal chemistry of sulfosalts*. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt, 1976. **56**: p. 195-217.
17. Mozgova N.N. *Principles of classification of sulphosalts*. in Mezhdunarodnyj geologicheskij kongress. 27. 1984.
18. Makovický E., Topa D., Mumme W.G., *The crystal structure of dadsonite*. The Canadian Mineralogist, 2006. **44**(6): p. 1499-1512.
19. Jambor J.L., *New lead sulfantimonides from Madoc, Ontario; Part 3, Syntheses, paragenesis, origin*. The Canadian Mineralogist, 1968. **9**(4): p. 505-521.

20. Huang X.L., Xu Y.G., Lo C.H., Wang R.C., Lin C.Y., *Exsolution lamellae in a clinopyroxene megacryst aggregate from Cenozoic basalt, Leizhou Peninsula, South China: petrography and chemical evolution*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2007, **154**(6): p 691–705.
21. Teranishi T. and K. Sato, *Optical, electrical and magnetic properties of chalcopyrite, CuFeS₂*. Le Journal de Physique Colloques, 1975. **36**(C3): p. C3-149-C3-153.
22. Li J., Tan Q., Li J.F., *Synthesis and property evaluation of CuFeS_{2-x} as earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **551**: p. 143-149.
23. Li Y., Zhang T., Qin Y., Day T., Snyder G.J., Shi X., Chen L., *Thermoelectric transport properties of diamond-like Cu_{1-x}Fe_{1+x}S₂ tetrahedral compounds*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(20): p. 203705.
24. Sresu I.R. and B. from Redruth, *V Bornite*. 1978.
25. Qiu P., Zhang T., Qiu Y., Shi X., Chen L., *Sulfide bornite thermoelectric material: a natural mineral with ultralow thermal conductivity*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(12): p. 4000-4006.
26. Suzumura A., Watanabe M., Nagasako N., Asahi R., *Improvement in Thermoelectric Properties of Se-Free Cu₃SbS₄ Compound*. Journal of Electronic Materials, 2014. **43**(6): p. 2356-2361.
27. Li X.Y., Li D., Xin H.X., Zhang J., Song C.J., Qin X.Y., *Effects of bismuth doping on the thermoelectric properties of Cu₃SbSe₄ at moderate temperatures*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **561**: p. 105-108.
28. Evans H.T., *Copper coordination in low chalcocite and djurleite and other copper-rich sulfides*. American Mineralogist, 1981. **66**(7-8): p. 807-818.
29. Chakrabarti D.J. and D.E. Laughlin, *The Cu-S (copper-sulfur) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1983. **4**(3): p. 254-271.
30. Xu Q., Huang B., Zhao Y., Yan Y., Noufi R., Wei S.H., *Crystal and electronic structures of Cu_xS solar cell absorbers*. Applied Physics Letters, 2012. **100**(6): p. 061906.
31. Zhang X., *New occurrences and refined crystal chemistry of colusite, with comparisons to arsenosulvanite*. American Mineralogist, 1994. **79**: p. 750-762.
32. Suekuni K., Kim F.S., Nishiate H., Ohta M., Tanaka H.I., Takabatake T., *High-performance thermoelectric minerals: Colusites Cu₂₆V₂M₆S₃₂ (M= Ge, Sn)*. Applied Physics Letters, 2014. **105**(13): p. 132107.
33. Ambert P., Barge H., Bourhis J.R., Esperou J.L., *Mines de cuivre préhistoriques de Cabrières (Hérault) Premiers résultats*. Bulletin de la Société préhistorique française, 1984: p. 83-88.
34. King R.J., *The tetrahedrite group*. Geology Today, 2001. **17**(2): p. 77-80.
35. Johnson N.E., Craig J.R., Rimstidt J.D., *Compositional trends in tetrahedrite*. Can Mineral, 1986. **24**: p. 385-397.
36. Sack R.O., *Origin of high-Ag fahlores from the Galena Mine, Wallace, Idaho, U.S.A.* American Mineralogist, 2005. **90**(5-6): p. 1000-1007.
37. Sack R.O., Ebel D.S., O'Leary M.J., *Tetrahedrite thermochemistry and metal zoning, in Chemical Transport in Metasomatic Processes*. 1987, Springer. p. 701-731.
38. Sack R.O., *Thermochemistry of tetrahedrite-tennantite fahlores, in The Stability of Minerals*. 1992, Springer. p. 243-266.
39. Sack R.O. and D.S. Ebel, *As-Sb exchange energies in tetrahedrite-tennantite fahlores and bournonite-seligmannite solid solutions*. Mineralogical Magazine, 1993. **57**(389): p. 635-642.

40. Pauling L. and E.W. Neuman, *The crystal structure of binnite, (Cu, Fe)₁₂As₄S₁₃, and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group.* Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1934. **88**(1): p. 54-62.
41. Wuensch B.J., *The crystal structure of tetrahedrite, Cu₁₂Sb₄S₁₈.* Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1964. **119**(1-6): p. 437-453.
42. Peterson R.C. and I. Miller, *Crystal structure and cation distribution in freibergite and tetrahedrite.* Mineral Mag, 1986. **50**: p. 717-721.
43. Johnson M.L. and R. Jeanloz, *A Brillouin-zone model for compositional variation in tetrahedrite.* Am Mineral, 1983. **68**: p. 220-226.
44. Patrick R.A.D. and A.J. Hall, *Silver substitution into synthetic zinc, cadmium and iron tetrahedrites.* Mineral Mag, 1983. **47**: p. 441-451.
45. Charnock J.M., Garner C.D., Patrick R.A.D., Vaughan D.J., *Coordination sites of metals in tetrahedrite minerals determined by EXAFS.* Journal of Solid State Chemistry, 1989. **82**(2): p. 279-289.
46. Makovicky E., Forcher K., Lottermoser W., Amthauer G., *The role of Fe²⁺ and Fe³⁺ in synthetic Fe-substituted tetrahedrite.* Mineralogy and Petrology, 1990. **43**(1): p. 73-81.
47. Pfitzner A., Evain M., Petricek V., *Cu₁₂Sb₄S₁₃: A temperature-dependent structure investigation.* Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1997. **53**(3): p. 337-345.
48. Kalbskopf R., *Synthese und Kristallstruktur von Cu_{12-x}Te₄S₁₃, dem Tellur-Endglied der Fahlerze.* Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen, 1974. **21**(1): p. 1-10.
49. Dmitrieva M.T., Efremov V.A., Kovalenker V.A., *Crystal structure of As-Goldfieldite.* Doklady akademii nauk sssr, 1987. **297**(3): p. 687-690.
50. Patrick R.A.D., Van der Laan G., Vaughan D.J., Henderson C.M.B., *Oxidation state and electronic configuration determination of copper in tetrahedrite group minerals by L-edge X-ray absorption spectroscopy.* Physics and Chemistry of Minerals, 1993. **20**(6): p. 395-401.
51. Trudu A.G. and U. Knittel, *Crystallography, mineral chemistry and chemical nomenclature of goldfieldite, the tellurian member of the tetrahedrite solid-solution series.* Canadian mineralogist, 1998. **36**: p. 1115-1138.
52. Tatsuka K. and N. Morimoto, *Composition variation and polymorphism of tetrahedrite in Cu-Sb-S system below 400°C.* American Mineralogist, 1973. **58**(5-6): p. 425-434.
53. Tatsuka K. and N. Morimoto, *Tetrahedrite stability relations in the Cu-Fe-Sb-S system.* American Mineralogist, 1977. **62**(11-12): p. 1101-1109.
54. Skinner B.J., Luce F.D., Makovicky E., *Studies of the sulfosalts of Copper III; phases and phase relations in the system Cu-Sb-S.* Economic Geology, 1972. **67**(7): p. 924-938.
55. Makovicky E. and B.J. Skinner, *Studies of the sulfosalts of copper; VI, Low-temperature exsolution in synthetic tetrahedrite solid solution, Cu₁₂+ xSb₄+ yS₁₃.* The Canadian Mineralogist, 1978. **16**(4): p. 611-623.
56. Andreasen J.W., Makovicky E., Lebech B., Moller S.K., *The role of iron in tetrahedrite and tennantite determined by Rietveld refinement of neutron powder diffraction data.* Physics and Chemistry of Minerals, 2008. **35**(8): p. 447-454.
57. Di Benedetto F., Bernardini G.P., Cipriani C., Emiliani C., Gatteschi D., Romanelli M., *The distribution of Cu(II) and the magnetic properties of the synthetic analogue of tetrahedrite: Cu₁₂Sb₄S₁₃.* Physics and Chemistry of Minerals, 2005. **32**(3): p. 155-164.

58. Lu X., Morelli D.T., Xia Y., Zhou F., Ozolins V., Chi H., Zhou X., Uher C., *High Performance Thermoelectricity in Earth-Abundant Compounds Based on Natural Mineral Tetrahedrites*. *Advanced Energy Materials*, 2013. **3**(3): p. 342-348.
59. Jones H., *The theory of Brillouin zones and electronic states in crystals*. 1960: North-Holland Amsterdam.
60. Axon H.J. and W. Hume-Rothery, *The lattice spacings of solid solutions of different elements in aluminium*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1948. **193**(1032): p. 1-24.
61. Hall A.J., *Substitution of Cu by Zn, Fe and Ag in synthetic tetrahedrite, Cu₁₂Sb₄SI₃*. *Bulletin de la societe francaise mineralogie et de cristallographie*, 1972. **95**(5): p. 583-594.
62. Telkes M., *Thermoelectric power and electrical resistivity of minerals*. *American Mineralogist*, 1950. **35**(7-8): p. 536-555.
63. Heo J., Laurita G., Muir S., Subramanian M.A., Keszler D.A., *Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites*. *Chemistry of Materials*, 2014. **26**(6): p. 2047-2051.
64. Parr R.G. and R.G.P.W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. 1989: Oxford university press.
65. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G., *Density functional theory of electronic structure*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(31): p. 12974-12980.
66. Minnich A.J., *Thermal transport: Naturally glassy crystals*. *Nat Nano*, 2013. **8**(6): p. 392-393.
67. Suekuni K., Tsuruta K., Kunii M., Nishiata H., Nishibori E., Maki S., Ohta M., Yamamoto A., Kpyano M., *High-performance thermoelectric mineral Cu_{12-x}NixSb₄SI₃ tetrahedrite*. *Journal of Applied Physics*, 2013. **113**(4): p. 043712.
68. Chetty R., et al., *Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014.
69. Lu X. and D. Morelli, *The Effect of Te Substitution for Sb on Thermoelectric Properties of Tetrahedrite*. *Journal of Electronic Materials*, 2013. **43**(6): p. 1983-1987.
70. Fan X., Case E., Lu X., Morelli D., *Room temperature mechanical properties of natural-mineral-based thermoelectrics*. *Journal of Materials Science*, 2013. **48**(21): p. 7540-7550.
71. Ren F., Case E.D., Sootsman J.R., Kanatzidis M.G., Kong H., Uher C., Lara-Curzio E., Trejo R.M., *The high-temperature elastic moduli of polycrystalline PbTe measured by resonant ultrasound spectroscopy*. *Acta Materialia*, 2008. **56**(20): p. 5954-5963.
72. Schmidt R.D., Ni J.E., Case E.D., Sakamoto J.S., Kleinow D.C., Wing B.L., Stewart R.C., Timm E.J., *Room temperature Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio of Ce_{0.9}Fe_{3.5}Co_{0.5}Sb₁₂ and Co_{0.95}Pd_{0.05}Te_{0.05}Sb₃ skutterudite materials*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **504**(2): p. 303-309.
73. Anno H., Hokazono M., Shirataki R., Nagami Y., *Crystallographic, thermoelectric, and mechanical properties of polycrystalline type-I Ba₈Al₁₆Si₃₀-based clathrates*. *Journal of Materials Science*, 2013. **48**(7): p. 2846-2854.
74. Quinn J.B. and G. D Quinn, *Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach*. *Journal of Materials Science*, 1997. **32**(16): p. 4331-4346.

Chapitre III : Techniques expérimentales

III-1) Introduction	101
III-2) Techniques de caractérisation structurales, physico-chimiques et thermiques des matériaux	102
III-2-1) Diffraction des rayons X.....	102
III-2-2) Microscopie électronique à balayage.....	105
III-2-3) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	108
III-3) Techniques de mesures des propriétés de transport électriques et thermiques basses températures.....	109
III-3-1) Principe de mesure de la résistivité électrique.....	109
III-3-2) Principe de mesure de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck....	110
III-3-3) Dispositif expérimental de mesure des propriétés de transport	112
III-3-4) Mesure de la chaleur spécifique à basse température	116
III-4) Techniques de mesures des propriétés de transport électriques et thermiques hautes températures.....	118
III-4-1) Mesure de la conductivité thermique.....	118
III-4-2) Mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique.....	125
III-5) Diffusion inélastique des neutrons.....	128
III-5-1) Diffusion inélastique des neutrons sur poudre.....	128
III-5-2) Diffusion inélastique des neutrons sur monocristal	130
III-6) Conclusion	132
III-7) Références.....	133

III-1) Introduction

L'état de l'art du premier chapitre et la description des tétraédrites dans le second nous ont permis de mettre en lumière le potentiel de ces matériaux pour le domaine de la thermoélectricité. Les premiers résultats apparus dans la littérature nous ont incité à explorer en détail les propriétés de transport de diverses tétraédrites synthétiques présentant des substitutions variées sur les différents sites et de les relier aux caractéristiques physico-chimiques (microstructure, composition chimique, stabilité en température) du matériau. Différentes caractérisations structurales et physico-chimiques des échantillons préparés ont donc été entreprises, ainsi que des mesures des propriétés électriques et thermiques aussi bien à basse qu'à haute température.

La caractérisation physico-chimique des tétraédrites dans le cadre de notre étude a porté sur l'analyse de leur structure cristallographique, de leur homogénéité chimique et de la limite de solubilité des éléments en substitution. Ces analyses ont été effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, ainsi que du microscope électronique à balayage. La description détaillée de ces différentes techniques fera l'objet de la première partie de ce chapitre.

Les performances d'un matériau thermoélectrique sont intimement liées à la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT qui est fonction du pouvoir thermoélectrique, de la résistivité électrique et de la conductivité thermique. L'estimation de ce facteur à une température donnée passe donc naturellement par la mesure de ces trois grandeurs physiques. Il est également nécessaire de mesurer ces propriétés sur une large gamme de température. A basse température (2 – 300 K), l'analyse des propriétés électriques et thermiques apporte de précieuses informations sur les mécanismes microscopiques qui gouvernent le transport. Les mesures à haute température (300 – 700 K) permettent quant à elles de déterminer le domaine où le facteur ZT est maximum. Les méthodes de mesure de ces propriétés seront au cœur de la seconde partie de ce chapitre.

La diffusion inélastique des neutrons sur poudre ou sur monocristal nous renseigne sur les mécanismes de transport de la chaleur au sein d'un matériau cristallisé. En effet, l'étude de ce transport nous informe sur les vibrations de réseau et les mécanismes éventuels de dissipation de cette chaleur. La dernière partie de ce chapitre a pour objet le descriptif des

différentes techniques comportant une source de neutrons utilisées pendant la thèse pour caractériser le transport thermique de nos échantillons.

III-2) Techniques de caractérisation structurales, physico-chimiques et thermiques des matériaux

III-2-1) Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre permet d'obtenir des informations sur les propriétés structurales d'un matériau tout en détectant la présence d'éventuelles phases secondaires dans la limite de détection du diffractomètre. Par conséquent, les échantillons synthétisés ont été analysés par cette technique afin de déterminer les phases en présence, leur structure cristallographique et leur paramètre de maille. Ces mesures ont été réalisées entre les différentes étapes de préparation des échantillons de façon à pouvoir suivre l'évolution des phases en présence. Nous avons également étendu ces mesures au domaine des basses températures (jusqu'à 100 K) et des hautes températures (jusqu'à 700 K) afin d'obtenir des informations sur d'éventuels mécanismes d'exsolution et de changements de phase et sur la stabilité thermique des composés.

Les analyses à température ambiante des échantillons sous forme de poudre ont été menées à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance de Bruker (Fig. III-1), en géométrie Bragg-Brentano et en configuration $\theta/2\theta$. La source de rayons X est composée d'une anode en cuivre générant un faisceau de longueur d'onde $K\alpha_1 = 1,540560 \text{ \AA}$. Un monochromateur primaire (Vario 1) composé d'un cristal de germanium orienté (111) permet de discriminer la raie $K\alpha_1$ de la raie $K\alpha_2$. Deux détecteurs sont disponibles :

- un détecteur LynxEye à localisation linéaire, équipé de fentes de Soller (2,5 et 1,5°) et de blocs de fentes anti-diffusion. Ce détecteur permet de travailler en mode 1D pour des mesures $\theta/2\theta$ ultra rapides, et en mode 0D pour l'alignement en faisceau direct.

- un détecteur SolX, SiLi à résolution en énergie, équipé de blocs pour fentes anti-diffusion variables motorisées et pilotées par ordinateur.

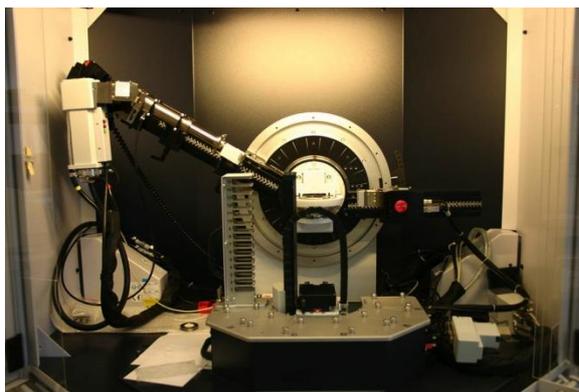


Figure III-1 : *Diffractomètre D8 Advance de Bruker.*

Selon la nature et la mise en forme des échantillons (poudres, matériaux massifs), différents porte-échantillons ont été utilisés pour l'analyse. Lorsque le composé est sous la forme d'un solide plan soigneusement poli, celui-ci est fixé sur un support échantillon avec une pâte adhésive. Si l'échantillon est une poudre finement broyée, celle-ci est dispersée de façon uniforme sur un support en silicium monocristallin avec quelques gouttes de cyclohexane.

L'échantillon plan est ensuite installé dans un magasin (15 positions) puis placé automatiquement à l'aide d'un passeur d'échantillon au centre du cercle goniométrique. Il peut être animé d'un mouvement de rotation perpendiculaire au plan de diffusion, afin de moyennner le signal dans le cas d'une répartition inhomogène de la poudre. La source étant fixe, l'échantillon est animé d'une rotation θ tandis que le détecteur est animé d'une rotation de 2θ .

Les analyses sur poudre à basses et à hautes températures ont été menées sous vide à l'aide d'un diffractomètre Xpert Pro MPD (Fig. III-2). La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre et, en fonction des optiques primaires choisies, le faisceau peut être monochromatique ($\text{CuK}\alpha_1$) ou non ($\text{CuK}\alpha_1 / = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\text{CuK}\alpha_2 / = 1,54439 \text{ \AA}$, taux $K\alpha_2 / K\alpha_1 = 0,5$). L'appareil est équipé d'un four HTK 1200 permettant la diffraction de rayons X in-situ dans diverses atmosphères contrôlées jusqu'à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

La détection est assurée par un X'Celerator permettant de faire des acquisitions de haute qualité en peu de temps.



Figure III-2 : *Diffractomètre Xpert Pro MPD.*

Tous les diffractogrammes obtenus suite aux mesures sur les deux appareils (D8 et Xpert Pro MPD) ont été analysées en utilisant le logiciel EVA et les données ont été affinées par la méthode de Rietveld [1, 2] en utilisant le logiciel Fullprof [3, 4] pour déterminer les paramètres de maille.

La détermination de la structure cristallographique (angles, distances interatomiques, facteurs d'agitation thermique) de certains composés a été réalisée sur monocristal à température ambiante et étendue à basse température à l'aide d'un diffractomètre Kappa APEX II (Fig. III-3). La longueur d'onde est celle du molybdène $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) et l'appareil est équipé d'un détecteur de zone CCD. Les données ont été traitées avec le logiciel SHELX76 qui est un ensemble de programmes pour la détermination des structures cristallines en 3 dimensions par des diffractions des rayons X sur monocristal. Ce logiciel ne se limite donc pas à la simple résolution des paramètres de maille d'une structure mais calcule également les positions atomiques de chaque élément dans la cellule unitaire, leur taux d'occupation, leurs paramètres de déplacement atomique, les distances interatomiques et les angles de liaisons.



Figure III-3 : *Diffractomètre Kappa APEX II.*

III-2-2) Microscopie électronique à balayage

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) est basé sur les interactions électrons-matière. Un canon à électrons bombarde l'échantillon à observer. Celui-ci va alors émettre plusieurs types de rayonnement suite à l'interaction entre les électrons et les atomes constituant l'échantillon. Citons parmi les plus couramment exploités : les rayons X pour l'analyse, les électrons rétrodiffusés (entre 1 et 200 nm de profondeur) pour le contraste chimique et les électrons secondaires (entre 1 et 10 nm de profondeur) pour la topographie de surface.

Les analyses ont été réalisées sur deux microscopes électroniques à balayage. L'un d'eux est un MEB Philips (MEB-FEG XL30, Fig. III-4a) équipé d'un canon à émission de champ, d'un détecteur TLD haute résolution et d'un spectromètre EDS (système EDAX, logiciel EDAX Genesis, détecteur Si(Li), conditions de travail optimales : 1000 coups à une distance de travail de 5,3 mm). Cet appareil a été principalement utilisé pour l'analyse rapide de l'homogénéité chimique des échantillons, ainsi que pour la prise d'images. L'observation des échantillons a été réalisée sur un petit morceau, prélevé d'un matériau massif, poli à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométries. Le second appareil est un MEB FEI (Quanta 600 FEG, Fig. III-4b) équipé d'un spectromètre EDS (Quantax, Bruker AXS, logiciel Esprit, détecteur SDD, conditions de travail optimales : 10000 coups à une distance de travail de 11 mm), utilisé pour réaliser des cartographies des rayons X dans le but d'étudier la distribution des éléments chimiques au sein de l'échantillon.

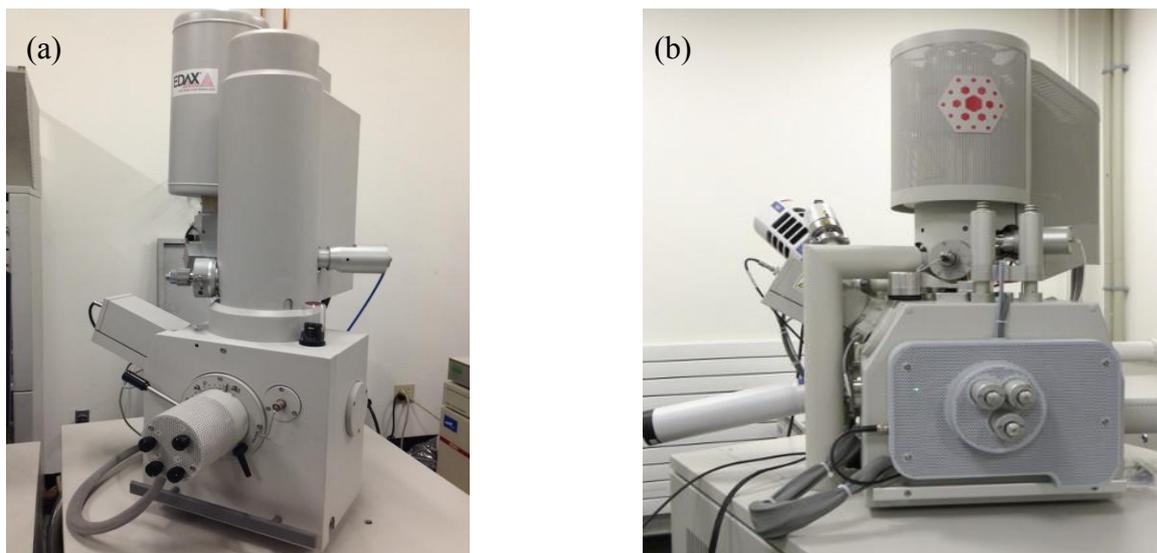


Figure III-4 : *Microscopes électroniques à balayage disponibles à l'IJL site de saurupt, Philips/FEI XL30 (a) et FEI Quanta 600 FEG (b).*

Les compositions chimiques des pastilles densifiées ont été déterminées à l'aide de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie ou de longueur d'onde (EDS / WDS) avec un MEB JEOL J7600F (Fig. III-5). La surface des échantillons a été préalablement polie à l'aide de papiers de différente granulométrie puis à l'aide de poudre d'alumine (de granulométrie 1 μm) déposée sur un feutre. Les composés CuFeS_2 , Sb_2S_3 , ZnTe , ZnSe , Co , Ni et Mn ont été utilisées comme témoins pour sonder les teneurs en Cu , S , Sb , Te , Se , Zn , Co , Ni et Mn respectivement. Le composé CuFeS_2 a été choisi en raison de l'environnement atomique similaire du Cu et du S dans cette structure par rapport à celles des tétraédrites, permettant de minimiser les effets de matrice. La tension d'accélération utilisée était de 16 kV et les compositions réelles ont été obtenues à partir d'une moyenne de 20 points de mesure effectués sur chaque échantillon. Les points d'analyse retenus correspondent à une somme des concentrations massiques de chaque élément comprise entre 99 et 101 %.

L'analyse dispersive en longueur d'onde (WDS) est une méthode utilisée pour compter un nombre de rayons X d'une longueur d'onde spécifique diffractée par un cristal. Celle-ci ne produit donc pas un large spectre de longueurs d'ondes comme il est le cas pour la microanalyse X (EDS) détectant une multitude de longueur d'onde simultanément. Les cristaux, diffractant les longueurs d'onde de rayons X, sont positionnés dans un spectromètre où ils peuvent être manipulés avec soin. A cause des contraintes d'espace et de géométrie de l'appareillage, un même cristal ne peut sélectionner toutes les longueurs d'ondes des rayons X (référence à la loi de Bragg). Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un cristal

Pentaerythritol 002 (PET) et Lithium fluoride 200 (LIM) pour couvrir le domaine de longueur d'onde d'intérêt.



Figure III-5 : *Microscope électronique à balayage JEOL J7600F de la Faculté des sciences de Nancy.*

La composition chimique d'échantillons massifs peut être déterminée par microsonde de Castaing ou bien même par microscope électronique à balayage équipé d'un spectromètre WDS avec témoins. Ces techniques ont pour principal avantage d'être non destructive. Elles consistent à bombarder l'échantillon à analyser avec un faisceau focalisé d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de 1 à 30 KeV. Les instruments analysent alors le spectre d'émission du composé émis sous cette sollicitation. En effet, certains des électrons du faisceau cèdent une partie de leur énergie aux atomes qui se désexcitent en émettant un photon. Du fait des énergies de transition mises en jeu, le photon émis appartient au domaine des rayons X. Ceux-ci sont alors analysés à l'aide d'un ou plusieurs spectromètres en mode de dispersion de longueur d'onde qui utilisent des cristaux détecteurs. L'émission se produisant dans une poire d'analyse dont le volume est de l'ordre du micromètre cube, il est essentiel que chaque échantillon soit préalablement poli afin de s'affranchir au maximum des erreurs dues à des défauts de surface. Chaque polissage s'effectue à l'aide de disques de polissage de différente granulométrie puis d'un polissage final à l'aide d'un feutre sur lequel est disposé de la poudre d'alumine (granulométrie inférieure au micron).

III-2-3) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique qui mesure les différences d'échange de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (souvent un creuset vide). Elle permet de déterminer les transitions de phase d'un matériau et par conséquent est indispensable pour l'étude de la stabilité thermique des matériaux. Elle donne notamment accès aux températures caractéristiques suivantes :

- la température de cristallisation qui peut se dérouler en plusieurs étapes. Elle correspond à un réarrangement de la structure atomique vers une configuration plus stable. Ce changement de phase est exothermique,
- la température de fusion. Elle correspond au passage à l'état liquide d'un solide et fait référence à un phénomène endothermique,
- la température de décomposition partielle. Elle correspond au réarrangement à l'état solide d'une ou plusieurs phases pour en donner une nouvelle plus stable. La transition peut être aussi bien endothermique qu'exothermique.



Figure III-6 : *DSC 121 SETARAM de l'institut Jean-Lamour.*

Les analyses thermiques ont été réalisées de 20 à 600°C à l'aide d'une DSC 121 SETARAM (Fig III-6), sous flux d'argon. Du fait de la très faible conductivité thermique des tétraédrites, les mesures ont été réalisées avec une rampe de 2 K.min⁻¹ afin d'assurer un bon couplage thermique entre l'échantillon et le creuset. Les creusets utilisés sont en inox et peuvent servir jusqu'à une température de 600°C. La référence que nous avons utilisée est un

creuset vide, serti sous air, tandis que l'échantillon (20 mg environ) est placé dans un second creuset, le tout étant introduit dans le four DSC.

III-3) Techniques de mesures des propriétés de transport électriques et thermiques basses températures

III-3-1) Principe de mesure de la résistivité électrique

En raison des valeurs relativement faibles de la résistivité électrique de nos échantillons, nous avons utilisé une configuration standard qui utilise quatre points de contact sur l'échantillon. Celle-ci permet d'éliminer toute résistance de contact parasite provoquée par les fils de mesure.

Dans cette méthode, deux contacts métalliques reliés aux extrémités de l'échantillon de forme parallélépipédique (un barreau) assurent le passage d'un courant électrique I . La tension résultante ΔV est mesurée entre deux autres contacts métalliques distants d'une longueur l , comme présenté sur la Figure III-7.

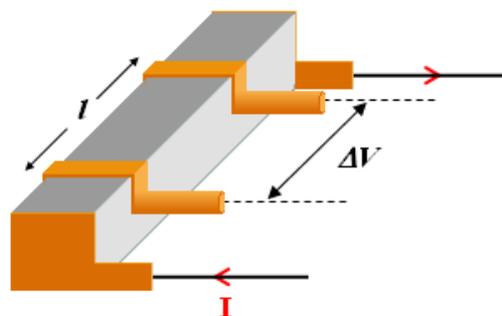


Figure III-7 : Représentation schématique du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode 4 pointes sur un échantillon de forme parallélépipédique.

La résistivité électrique est obtenue à partir de la loi d'Ohm : $\rho = \frac{\Delta V s}{I l}$ où s est la section de l'échantillon. Ce facteur géométrique étant principalement responsable de l'erreur expérimentale commise lors de cette mesure, il est essentiel que l'échantillon présente une section constante sur toute sa longueur et des faces parfaitement parallèles deux à deux.

Notons que le passage d'un courant électrique continu est accompagné par l'établissement d'un gradient de température le long du barreau (manifestation de l'effet

Peltier), engendrant ainsi une tension supplémentaire par effet Seebeck qui se superpose à la tension ohmique. Pour surmonter ce problème, les mesures doivent être effectuées soit en utilisant un courant continu (DC) de faible intensité et de courte durée soit en utilisant un courant alternatif (AC).

III-3-2) Principe de mesure de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck

La méthode stationnaire est la technique la plus fréquemment mise en oeuvre pour déterminer la conductivité thermique de matériaux solides à basse température. Elle peut également être appliquée à la mesure du pouvoir thermoélectrique. Pour effectuer ces deux mesures, l'une des extrémités d'un échantillon en forme de barreau est maintenue à une température constante au moyen d'un dissipateur de chaleur tandis que l'autre est connectée à un petit four résistif. En appliquant un courant électrique dans la résistance, une puissance électrique P est générée par effet Joule (Fig. III-8). En conséquence, un flux de chaleur circule à travers l'échantillon depuis le four jusqu'au puits thermique dans des conditions adiabatiques strictes.

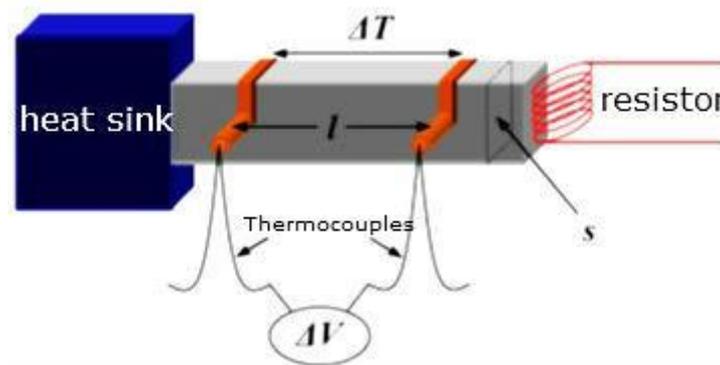


Figure III-8 : Représentation schématique du principe de mesure de la conductivité thermique ainsi que du coefficient Seebeck. La connaissance des différences de température ΔT et de la tension ΔV ainsi que du coefficient Seebeck des thermocouples permet d'obtenir le pouvoir thermoélectrique de l'échantillon.

En mode stationnaire, la conductivité thermique κ du matériau est calculée directement à partir de la puissance électrique appliquée P et de la différence de température résultante ΔT entre deux points de l'échantillon éloignés d'une distance l , par l'équation suivante: $\kappa = C \frac{l}{s} = \frac{P}{\Delta T} \frac{l}{s}$ où C est la conductance thermique et s est la section de l'échantillon.

L'apparition d'un gradient de température va également provoquer l'apparition d'une tension thermoélectrique ΔV dû à l'effet Seebeck. Si la borne positive du voltmètre est relié au côté chaud du barreau, le pouvoir thermoélectrique S de l'échantillon est alors donné par:

$$S = S_{thermocouples} - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{Eq. III - 1})$$

où $S_{thermocouples}$ représente le coefficient Seebeck des thermocouples utilisés pour mesurer la tension. Leur contribution doit donc être prise en compte puisqu'ils ne sont pas isolés.

Il convient de rappeler que la mesure de la conductivité thermique est une tâche délicate. L'obtention de résultats fiables nécessite de nombreuses précautions expérimentales afin que la totalité de la puissance thermique P soit transférée depuis le four jusqu'au puits thermique en prenant soin d'éviter toutes pertes importantes de chaleur.

Ces pertes peuvent être les suivantes :

- Pertes par convection mais aussi conduction des gaz,
- Pertes par conduction dans les thermocouples de l'alimentation du four et les thermocouples connectés à l'échantillon pour la mesure de la température ou du potentiel,
- Pertes par radiation depuis le four et l'échantillon jusqu'aux parties plus froides du système de mesure.

Les pertes par conduction et par convection des gaz deviennent négligeables si la mesure est effectuée sous vide ($<10^{-5}$ mbar). Quant aux pertes dues aux thermocouples de mesure, elles peuvent être minimisées en utilisant des alliages métalliques (chromel ou manganin par exemple) plutôt que des métaux purs. De même, il convient de privilégier les thermocouples de petit diamètre et de grande longueur pour négliger leur conductance par rapport au matériau étudié (la géométrie de l'échantillon doit être optimisée). Enfin, la cellule de mesure doit être protégée par un bouclier thermique pour réduire les pertes par radiation qui deviennent importantes au-delà de 150 K.

III-3-3) Dispositif expérimental de mesure des propriétés de transport

La conductivité thermique, le coefficient Seebeck et la résistivité électrique ont été mesurés simultanément entre 5 et 350 K en utilisant un cryostat PPMS (Physical Property Measurement System) illustré Figure III-9. C'est un équipement commercial de chez Quantum Design refroidi à l'hélium liquide et équipé de l'option de transport thermique (TTO) utilisée sous vide secondaire, qui assure un environnement idéal pour les mesures de transport de chaleur à basse température (2 – 400 K).

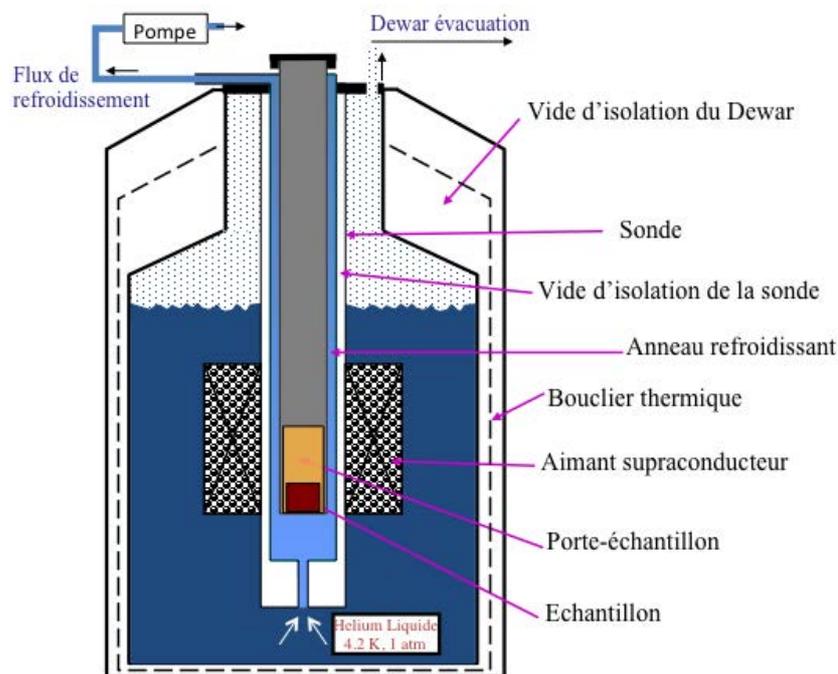


Figure III-9 : Schéma de l'intérieur du cryostat.

L'échantillon (sous forme de barreau parallélépipède) est installé sur un porte-échantillon, lui même placé dans une canne (sonde de mesure) baignant dans un cryostat rempli d'hélium liquide (4,2 K). Notre matériau refroidi à très basses températures peut alors être réchauffé à l'aide de petits fours résistifs au niveau du porte-échantillon sur lequel il se trouve connecté par le biais de contacts électriques.

Le porte-échantillon (Fig. III-10) est adapté pour mesurer des échantillons massifs ayant de bonnes propriétés mécaniques. En effet, toutes les connexions entre l'échantillon sous forme de parallélépipède (barreau) et les composants (puits thermique, fours, capteurs de tension et de température) du porte-échantillon se font par le biais de vis.

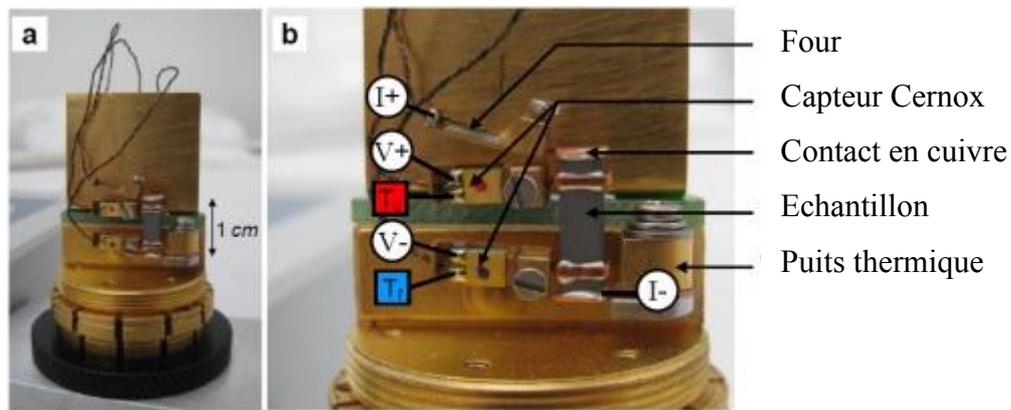


Figure III-10 : (a) Photos du porte-échantillon TTO et (b) d'un zoom sur l'assemblage. Une plaquette de cuivre est enserrée dans l'étau du puits thermique à l'aide d'une vis pour fixer le barreau sur le porte-échantillon. Les différents composants (four, capteurs de température et de potentiel) sont vissés aux contacts en cuivre. Le pulse de chaleur est délivré par un petit four résistif. Le courant I traverse l'échantillon à partir du four ($I+$) jusqu'au puits thermique ($I-$). Les tensions résultantes ($V+$, $V-$) ainsi que les différences de température (T_c , T_β) sont prises au niveau des deux contacts en cuivre comme indiqué sur la figure III-10b.

Les barreaux (longueur $l \sim 7-10$ mm, section $s \sim 2-3 \times 2-3$ mm²) sont préalablement découpés dans une pastille dense obtenue après densification à chaud (cf. Chap. IV) à l'aide d'une scie à fil diamanté. Pour minimiser l'incertitude sur la longueur l et la section s (utilisées dans la détermination de la résistivité électrique et de la conductivité thermique), une attention particulière doit être accordée au polissage de chaque échantillon afin d'obtenir des faces parfaitement parallèles.

Comme nous l'avons noté dans les paragraphes précédents, quatre contacts sur l'échantillon (deux sur les extrémités et deux le long du barreau) sont nécessaires pour effectuer des mesures électriques et thermiques. Pour permettre une bonne compatibilité avec les connexions à vis intégrées dans le porte-échantillon TTO, des contacts en cuivre ont été utilisés. Ces éléments, qui se présentent initialement sous la forme de fils ($\varnothing 0,5$ mm) ou de plaques (épaisseur 0,4 mm), doivent être mis en forme (étapes de laminage, découpage et pliage) afin d'être adaptés à la mesure de chaque échantillon en vue de garantir des conditions de mesure optimales. Pour assurer de bons contacts électriques et thermiques entre

l'échantillon et les éléments en cuivre, une résine chargée à l'argent (Epo-Tech H20E) a été utilisée. Un recuit à 120°C sous air pendant quinze minutes a ensuite été appliqué pour assurer le durcissement de la résine et lui conférer les propriétés électriques et thermiques requises.

Le montage de l'échantillon sur le porte-échantillon TTO consiste tout d'abord à connecter celui-ci au puits thermique. Cette opération est réalisée en plaçant une plaquette de cuivre situé à l'extrémité de l'échantillon dans un petit étau serré par une vis. Le four résistif et les deux capteurs de température (Cernox) sont ensuite connectés. Ces trois éléments sont collés sur une petite pièce en cuivre revêtue d'or ayant une cavité (~ 1 mm de diamètre) à son extrémité, où le fil de cuivre sera placé. Le contact est assuré au moyen d'une petite vis bloquant ce fil.

Les thermomètres, extrêmement sensibles, sont des Cernox (Cernox 1050) qui ont été préalablement calibrés. Le four, de nature résistive (~ 2000 Ω à l'ambiante) doit être également calibré. Outre les fils qui assurent le contrôle du four et des thermomètres, des fils supplémentaires pour les amenées de courant et les prises de potentiel sont inclus. Pour limiter les pertes par conduction thermique le long de ces fils, ceux-ci sont de faible diamètre (~ 0,08 mm) et composés d'alliages faiblement résistifs (manganin ou alliage de cuivre pour l'amenée de courant). Deux écrans de radiation (en cuivre doré) sont présents : un premier écran, sous forme de plaque, pour protéger l'échantillon de l'influence des connecteurs électriques et un second, sous forme cylindrique, qui vient se visser sur le porte échantillon et le protéger de l'environnement extérieur.

Deux modes, stationnaire ou continu, sont à la disposition de l'expérimentateur pour mesurer la conductivité thermique et le coefficient Seebeck sous vide secondaire ($<10^{-5}$ bar). Dans le premier mode, la mesure s'effectue à température constante et lorsque des conditions stationnaires sont atteintes, le four est alors alimenté électriquement afin d'extraire ΔT et ΔV et d'en déduire κ et S . Avec le second mode, le système effectue des mesures en continu à des températures qui sont fixées à la fois par la rampe de température que fixe l'expérimentateur et par la période du four. En effet, le four délivre une puissance électrique pendant un laps de temps (ou une demi-période) qui peut varier entre 15 et 750 secondes. Le courant qui circule dans le four se présente sous la forme d'un signal carré (Fig. III-11). Le régime stationnaire

n'est donc jamais atteint mais est simulé à partir de l'évolution de la différence de température ΔT et de la tension ΔV prise au niveau des contacts internes sur l'échantillon (Figure III-11) sur une période (chauffage + refroidissement). Le modèle thermique utilisé pour décrire le transfert de chaleur fait apparaître deux constantes de temps (modèle dit à deux τ). Il est basé sur le modèle développé par Maldonado [5] décrivant les réponses thermiques et thermoélectriques d'un échantillon soumis à une impulsion de chaleur de basse fréquence et de l'expérience acquise par Quantum Design pour extraire la chaleur spécifique (méthode de relaxation).

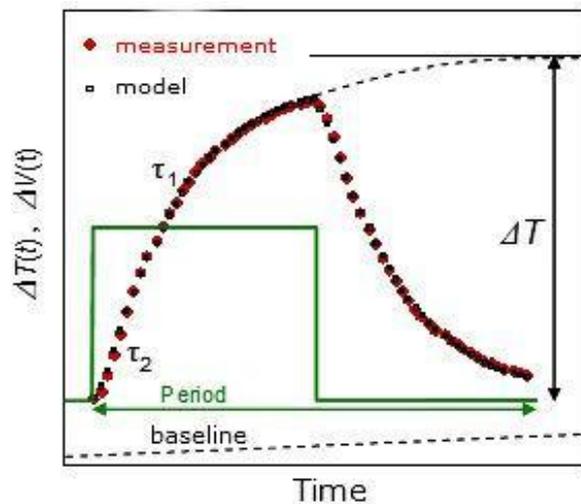


Figure III-11 : Exemple d'extrapolation de $\Delta T(t)$ (ou $\Delta V(t)$) pour modéliser l'état stationnaire et continu.

Sur la Figure III-11, la courbe verte représente le profil du courant appliqué pour le chauffage. La variation de température dans l'échantillon sous l'effet du pulse de chaleur est représentée en rouge et révèle deux constantes de temps τ_1 et τ_2 . Elles correspondent respectivement aux temps de diffusion de la chaleur dans l'échantillon et dans les pièces en cuivre. Ces valeurs, ainsi que la courbe, sont ajustées pour coller au modèle et déterminer les valeurs de ΔT et ΔV supposées si le four restait en chauffe indéfiniment (c'est-à-dire en régime stationnaire).

Toutes nos mesures ont été effectuées en mode continu. Ce mode permet d'acquérir les données plus rapidement que le mode stationnaire et est fortement recommandé par les développeurs du module TTO. En outre, un algorithme complexe permet de contrôler les différents paramètres de mesure et d'ajuster au mieux la période et la puissance du four. Les pertes par radiation (observables pour $T > 150$ K) sont également estimées, mais il s'avère, si

on se réfère aux données collectées à haute température, qu'elles restent néanmoins sous-estimées (3-7%). La déviation sera d'autant plus grande que la conductance de l'échantillon sera faible.

III-3-4) Mesure de la chaleur spécifique à basse température

La chaleur spécifique (ou capacité calorifique) est une grandeur thermodynamique dont la mesure permet d'obtenir de précieuses informations sur les propriétés physiques des solides. Citons de façon non exhaustive la détermination de la densité d'état au niveau de Fermi d'un matériau ainsi que sa température de Debye, l'estimation de la constante de couplage électron-phonon ou encore l'étude de transition de phase du second ordre telles que les transitions magnétiques ou supraconductrices. Cependant, deux grandeurs peuvent être définies: la chaleur spécifique à pression constante C_p et la chaleur spécifique à volume constant C_v . Ainsi, bien que la théorie de Debye de la chaleur spécifique des corps solides permette de décrire C_v , il est expérimentalement plus aisé de réaliser une mesure de chaleur spécifique à pression constante. La différence entre ces deux grandeurs est donnée par la relation suivante :

$$C_p - C_v = 9BV\alpha^2T \quad (\text{Eq. III - 2})$$

où α est le coefficient de dilatation thermique, B le module de rigidité, V le volume de l'échantillon et T la température. Cette différence est très faible dans le cas des solides et peut par conséquent être négligée notamment pour des températures inférieures à la température ambiante

De nos jours, la méthode ac [6] (méthode par chauffage alternatif) et la méthode de relaxation [7] sont les techniques les plus employées pour mesurer la chaleur spécifique d'échantillons de petite masse jusqu'à très basse température. La méthode de relaxation étant l'unique méthode que nous avons employée au cours de notre étude, nous allons nous focaliser sur celle-ci.

Pour réaliser ce type de mesure, l'échantillon est fixé sur une plateforme située au centre du porte-échantillon (Fig. III-12) grâce à une graisse spéciale (Apiezon N) qui permet d'assurer un bon contact thermique. L'ensemble est tout d'abord maintenu à une température

fixe T_0 . L'injection du courant dans ce dispositif provoque un accroissement de la température de l'échantillon. L'impulsion thermique ainsi générée est contrôlée pour atteindre en général environ 1% de la température T_0 . Le courant est ensuite arrêté et la température de l'échantillon décroît alors exponentiellement selon l'équation suivante :

$$T = T_0 + \Delta T e^{-t/\tau_1} \quad (\text{Eq. III - 3})$$

où ΔT représente la différence entre la température du puits thermique T_0 et la température T de l'échantillon après que celui-ci ait été soumis à l'impulsion thermique et τ_1 une constante de temps caractéristique décrivant la relaxation thermique de l'échantillon.



Figure III-12 : Porte-échantillon utilisé pour les mesures de C_p basses températures (PPMS)

La chaleur spécifique du matériau étudié est alors obtenue après soustraction de la chaleur spécifique du porte-échantillon par la relation suivante :

$$C_p = K \tau_1 \quad (\text{Eq. III - 4})$$

où K est la conductance thermique des fils supportant la plateforme. Celle-ci est déterminée à partir de la différence de température ΔT et de la puissance thermique P transmise à l'échantillon via la relation $K = P / \Delta T$.

Il est important de souligner que la précision de cette méthode dépend de façon drastique de la conductance thermique de l'échantillon. Si celle-ci est faible, l'impulsion thermique à laquelle il sera soumis engendrera un gradient thermique qui se traduira par une déviation à la décroissance exponentielle décrite par l'équation III-3. Cet effet est également caractérisé par une constante de temps τ_2 définie par $\tau_2 = C_p / k_{éch}$ où $k_{éch}$ est la conductance thermique de l'échantillon (pour cette raison, cet effet est communément appelé effet τ_2). Plusieurs modèles ont été développés afin de corriger ce dernier lors de la mesure de la chaleur spécifique d'un matériau. Parmi ces modèles, l'un des plus généraux est désigné sous

le terme de modèle à deux τ . Celui-ci permet de réaliser un ajustement de la réponse de l'échantillon à l'impulsion thermique, donnant accès aux paramètres τ_1 et τ_2 . La chaleur spécifique est alors calculée après correction de l'effet τ_2 .

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées via cette méthode sur un dispositif commercial Quantum Design (PPMS) utilisant le modèle à deux τ .

III-4) Techniques de mesures des propriétés de transport électriques et thermiques hautes températures

III-4-1) Mesure de la conductivité thermique

III-4-1.a) Principe de la mesure

Pour des températures supérieures à la température ambiante, les pertes thermiques par radiation (qui varient en T^3) deviennent dominantes ce qui rend les méthodes de type stationnaires inutilisables pour déterminer la conductivité thermique. Parmi les méthodes alternatives, la méthode flash, initialement développée par Parker [8], constitue la méthode indirecte de mesure la plus utilisée à ce jour. C'est une méthode dynamique permettant de déterminer la diffusivité thermique $a(T)$, d'échantillons solides, pulvérulents ou liquides. La conductivité thermique du matériau est alors déterminée via la relation :

$$\kappa(T) = a(T) \cdot \rho_{MV}(T) \cdot C_p(T) \quad (\text{Eq. III - 5})$$

où $C_p(T)$ est la chaleur spécifique massique à pression constante et $\rho_{MV}(T)$ la masse volumique.

Cette dernière est calculée suivant la relation bien connue :

$$\rho_{MV}(T) = \frac{m}{V(T)} \quad (\text{Eq. III - 6})$$

où m est la masse sèche du solide et $V(T)$ son volume.

Le principe de la méthode flash consiste à exciter thermiquement, à l'aide d'un laser ou d'une lampe flash (lampe au néon par exemple), la face avant d'un échantillon solide cylindrique d'épaisseur faible e et de rayon r_e . L'échantillon doit être opaque à la longueur d'onde du laser, homogène, isotrope et de propriétés thermophysiques constantes. Placé

initialement en conditions isothermes, l'excitation se fait au moyen d'une impulsion de chaleur de densité d'énergie uniforme. La partie irradiée forme un disque de rayon $r > r_e$. Suite à son échauffement, l'échantillon est soumis à des pertes thermiques sur ses trois faces. Ces dernières sont caractérisées par trois coefficients d'échange (h_1 sur la face avant, h_2 sur la face arrière et h_3 sur la face latérale), chacun étant supposé constant dans le temps et uniforme sur la face où il s'applique.

La détermination de la diffusivité $a(T)$ est faite à partir de l'évolution temporelle de la température de la face arrière du matériau, appelé thermogramme (Fig. III-13). Plusieurs modèles thermiques ont été proposés pour décrire le thermogramme issu d'une expérience flash.

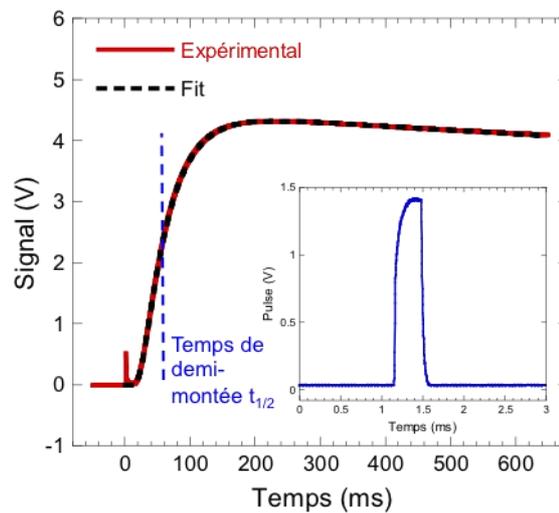


Figure III-13 : *Thermogramme type obtenu lors d'une mesure de diffusivité thermique. Le signal est proportionnel à la température de la face arrière. Le pic qui apparaît à $t=0$ est un artefact électronique dû à l'impact laser sur le couvercle. Le signal généré par le pulse laser est présenté en insert.*

Dans le cas idéal où il n'y a aucune perte thermique (cas adiabatique) et où l'impulsion laser est instantanée (distribution temporelle de Dirac), Parker [8] a montré que la diffusivité thermique s'exprime par :

$$a(t) = 0.139 \frac{e}{t_{1/2}} \quad (\text{Eq. III - 7})$$

où $t_{1/2}$ représente le temps de demi-montée en température du thermogramme (temps nécessaire pour atteindre la moitié de la température maximale) et e l'épaisseur de l'échantillon.

L'influence des pertes radiatives ou convectives et de la largeur finie de l'impulsion d'énergie sur la détermination de la diffusivité a été étudiée par plusieurs auteurs (Cowan [9, 10], Cape et Lehman [11], Josell et al [12], Faure [13], Jamet et coll. [14], Clark et Taylor [15], Blumm et Opfermann [16]). Des méthodes d'identification plus élaborées, utilisant exclusivement la partie ascendante du thermogramme, ont été développées par Degiovanni [17] (méthode des temps partiels), Maillet et coll. [18], Balageas [19] ou encore Degiovanni et Laurent [20] (méthode des moments temporels partiels). Dans la liste des modèles implémentés sur le dispositif utilisé, nous avons retenu principalement deux modèles : le modèle de Cowan [9, 10] et le modèle de Cape-Lehman révisé [11, 16]. Ces deux modèles incluent une correction de la forme du pulse d'énergie. Le premier considère un transfert thermique unidirectionnel et prend en compte les pertes radiatives sur les faces avant et arrière ($h_1 = h_2$ et $h_3 = 0$). Le second considère un écoulement bidimensionnel et des pertes radiatives sur les trois faces ($h_1 = h_2 = h_3$). Ces deux modèles intègrent aussi des corrections dues à la largeur finie et à la forme de l'impulsion laser. Le modèle de Cowan a été utilisé dans la majorité des cas, nos échantillons ayant en général des épaisseurs inférieures à 2 mm (les pertes de chaleur au niveau de la tranche sont alors négligeables). Pour des échantillons plus épais, le modèle de Cape-Lehmann est plus approprié. Nous n'avons pas souhaité détailler ici ces modèles mais le lecteur désirant avoir une vision plus détaillée peut se référer aux articles cités.

III-4-1.b) Dispositif expérimental de mesure hautes températures

Les mesures à hautes températures de la diffusivité thermique ont été réalisées à l'aide d'un dispositif laser flash LFA 427 de la société Netzsch (Fig. III-14). Le schéma du dispositif de mesure est reproduit Figure III-15. Le pulse thermique est délivré par un laser solide Nd:GGG (néodyme : gallium-gadolinium-garnet) de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm et d'une puissance maximale de 20 J par impulsion, connecté au système par une fibre optique. L'élévation de la température de la face arrière du composé est relevée par un détecteur infrarouge (InSb à filtre Ge) refroidi à l'azote liquide. Le porte-échantillon en alumine soutenant le matériau par des ergots est introduit dans un support tubulaire également en alumine qui, une fois la chambre fermée, est centré dans le four. Plusieurs porte-échantillons sont disponibles pour des géométries d'échantillon qui sont soit cylindrique soit carré.



Figure III-14 : Photographie du dispositif LFA 427 (Netzsch) utilisé à l'IJL.

L'ensemble est conçu pour minimiser le contact porte-échantillon/matière et ainsi réduire les pertes thermiques par conduction mais aussi pour assurer une irradiation laser uniforme et totale de la face avant de l'échantillon. Le diamètre du faisceau laser utilisé est, en effet, supérieur au diamètre interne du porte-échantillon. Pour ne pas endommager le détecteur ou perturber le signal, la partie du faisceau laser non absorbée par le composé et non masquée par le porte-échantillon est bloquée par un capot en SiC recouvrant l'assemblage en alumine. Un premier thermocouple, placé au niveau des éléments chauffants, permet de réguler la température du four. Un second, fixé au plus proche de l'échantillon, assure une mesure précise de la température du matériau. Une circulation d'eau ($1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) tempérée imposée à la base du four permet de prévenir tout risque de surchauffe. Une interface de contrôle dans laquelle sont entrés les paramètres laser et échantillon, permet de gérer la mesure selon deux modes : manuel ou automatique. L'appareil est généralement utilisé en mode automatique en renseignant les conditions dans un programme (dimensions - pas de température - rampe de chauffe $5 \text{ K}/\text{min}$ - largeur de pulse $0,3 \text{ ms}$ - durée entre chaque pulse 1 min - tension du laser 430 V). Le logiciel gère automatiquement les différents paramètres relatifs à la qualité des enregistrements (gain, diaphragme, durée d'acquisition) et assure une bonne reproductibilité des mesures en répondant à de nombreux critères (écart à la température de consigne $T < 0,5 \text{ K}$, stabilité en température $T < 0,3 \text{ K}$ pendant 30s , stabilité de la ligne de base $< 1 \text{ V}\cdot 10\text{s}^{-1}$). Les mesures ont été conduites sous un flux d'argon (75

ml.min⁻¹) après trois cycles de pompage-remplissage successifs pour limiter au maximum la teneur en oxygène.

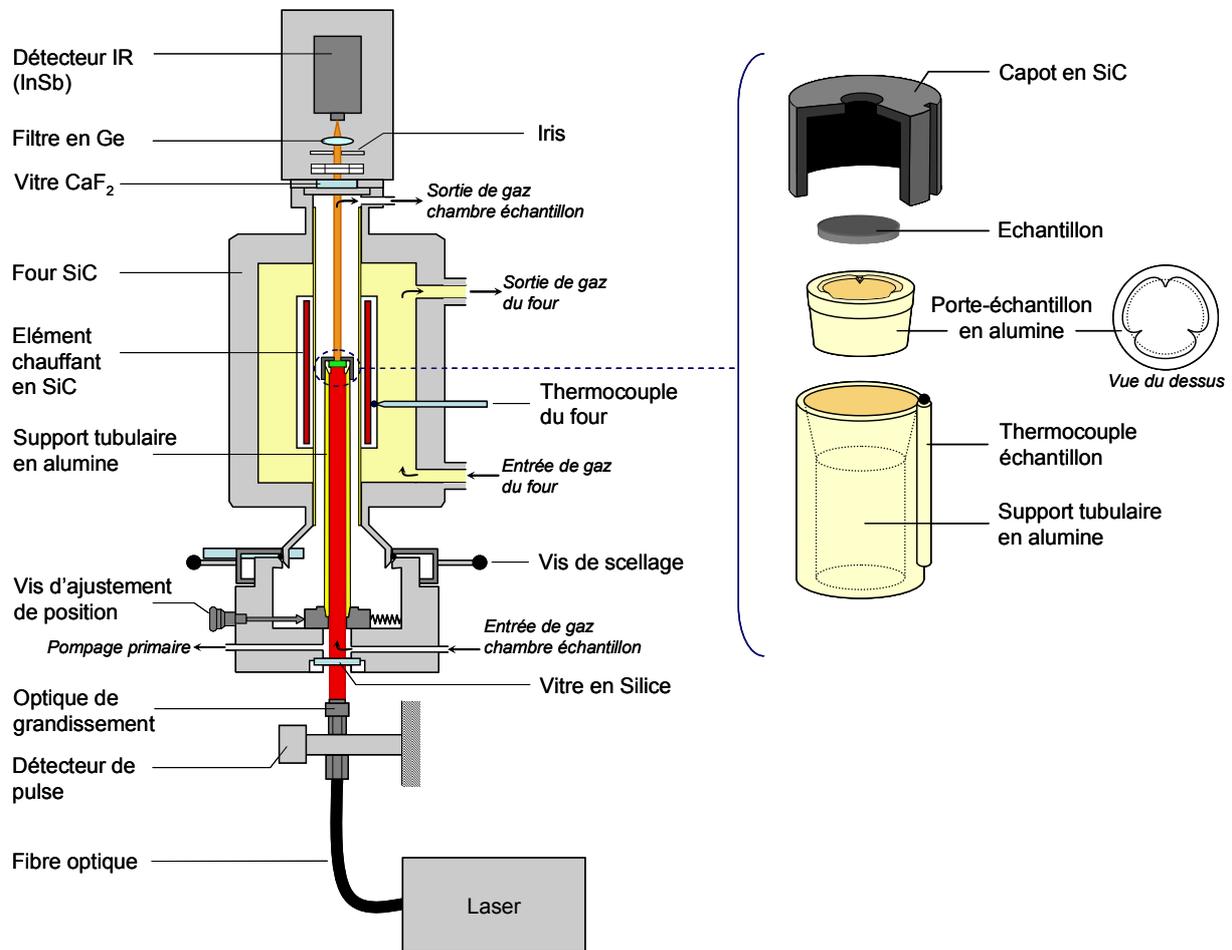


Figure III-15 : Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique (LFA 427 Netzsch).

Compte tenu de la précision apportée par cet appareillage, la préparation des échantillons doit être menée de manière rigoureuse afin de minimiser les incertitudes de mesure dues à l'opérateur. Les pastilles cylindriques ($0,8 < e < 1,2$ mm et $\varnothing \sim 10$ mm) ou bien carrées (6×6 mm²) sont découpées avec une scie à fil diamanté dans les lingots issus du frittage. Parmi les différents porte-échantillons existant, nous avons opté pour celui de $\varnothing=10$ mm afin d'éviter des étapes supplémentaires d'usinage des pièces. Les surfaces doivent être polies avec une grande précision ($De \leq 0,02$ mm) et les dimensions sont vérifiées au pied à coulisse. Pour limiter les effets de réflexion dus à l'éclat métallique de nos composés, les deux faces sont recouvertes d'une couche de graphite fine et homogène (épaisseur idéale : 5-10 μ m) à l'aide d'un spray. La technique du sablage peut aussi être utilisée si le matériau est

opaque et non fragile. Dans le cas où il serait transparent à la longueur d'onde du laser, divers types de revêtement constituent une alternative au spray graphite (or, platine...) mais il est impératif que la couche déposée adhère parfaitement au substrat et tienne en température. Lors de la mise sous atmosphère protectrice, il est également primordial d'insérer doucement le gaz dans la chambre où se trouve l'échantillon pour ne pas déloger la pastille de son emplacement. Il existe néanmoins un risque qu'une légère surpression contenue dans les tuyaux déplace l'échantillon voire le fasse tomber du porte-échantillon. En outre, une vérification de l'alignement du faisceau laser mais surtout un nettoyage régulier des vitres de protection (CaF_2 et silice) doivent être assurés.

Afin d'estimer la conductivité thermique, il est nécessaire de connaître l'évolution en température de la chaleur spécifique et de la masse volumique. Le volume est estimé à partir des dimensions géométriques à température ambiante de la pièce densifiée. Nous négligeons ici la dilatation thermique que subit l'échantillon si bien que le volume est supposé constant sur la gamme de température couverte.

III-4-1.c) Mesure de la chaleur spécifique à haute température

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur un système commercial Netzsch (DSC 404 F3 Pegasus). Ce système fonctionne à proprement parler comme une ATD et non pas comme une DSC (on mesure précisément la différence de température entre deux creusets qui contiennent l'échantillon et une référence afin d'en déduire le flux thermique), la mesure de C_p requiert des précautions drastiques si on cherche à obtenir une mesure fiable. En effet, pour ce type de dispositif, le calcul de C_p est permis à condition de remplir des hypothèses de géométrie qui permettent de simplifier les équations pour aboutir à la chaleur spécifique.

Une analyse requiert un minimum de trois expériences réalisées dans les mêmes conditions (même programme de température, même débit de gaz, mêmes creusets). On procède tout d'abord à l'enregistrement du signal pour des creusets vides afin de corriger la ligne de base des signaux DSC suivants. Cette expérience est réalisée au moins deux fois pour vérifier la stabilité de la ligne de base. Un standard (Al_2O_3 cristallin = saphir), puis l'échantillon sont ensuite mesurés. Il est important de bien choisir les masses m de la référence et de l'échantillon afin d'obtenir un produit mC_p le plus proche possible. Cette précaution permet d'assurer un signal équivalent entre les deux mesures et ainsi d'assurer une

meilleure fiabilité du calcul de C_p . Nous avons utilisé des creusets en platine contenant un sous-creuset en alumine et un débit d'argon de $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La méthode ASTM E 1269 a été retenue pour extraire les valeurs de C_p . Elle nécessite la présence d'une isotherme en début et en fin de mesure et assure une meilleure précision grâce à un terme de correction de dérive de la ligne de base. Cette dérive peut en effet intervenir dès lors que le système de mesure s'écarte des conditions de départ (mesure en fin de journée, position du creuset).

Souvent, pour les matériaux cristallins, on se sert de la loi de Dulong-Petit pour évaluer grossièrement la chaleur spécifique massique à haute température du composé. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$C_p = \frac{3n \cdot N_a \cdot k}{M} \quad (\text{Eq. III - 8})$$

où n est le nombre d'atomes par formule chimique, N_a le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), k la constante de Boltzmann ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) et M la masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour une formule chimique. Cette loi ne dépend donc que de la composition du matériau.

La loi de Dulong-Petit donne la chaleur spécifique à volume constant C_v et non celle à pression constante C_p . La différence entre ces deux chaleurs spécifiques est donnée par :

$$C_p - C_v = 9BV_l\alpha^2T \quad (\text{Eq. III - 9})$$

où B est le module de compressibilité isotherme, α le coefficient de dilatation thermique et V_l le volume de l'échantillon. Cela peut expliquer l'écart observé entre la mesure et le calcul.

L'erreur expérimentale totale pour une mesure de la conductivité thermique est estimée à environ 10 %, répartie entre les trois propriétés. La chaleur spécifique est obtenue avec une précision d'environ 5 % (c'est la plus élevée du fait des précautions à respecter dans le protocole de mesure). Le reste de l'incertitude est réparti entre la densité et la diffusivité thermique et provient principalement de l'erreur sur la mesure des dimensions de l'échantillon.

III-4-2) Mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique

III-4-2.a) Principe de la mesure

La meilleure méthode pour mesurer la résistivité électrique dans un matériau massif à faible résistivité électrique (métal ou semi-conducteur dégénéré) est une méthode quatre points colinéaires (à ne pas confondre avec la méthode quatre points de Van der Pauw) comparable à celle du PPMS pour les basses températures. Deux sondes aux extrémités du matériau servent à faire traverser un courant I et deux autres sondes situées entre les deux premières permettent de mesurer la différence de potentiel électrique résultante ΔV . On travaille sur un barreau à base rectangulaire ou circulaire sur lequel les électrodes sont placées comme présenté Figure III-16. Cette méthode à quatre contacts permet de s'affranchir des résistances de contact. La résistivité électrique ρ se calcule alors de la manière suivante à partir des mesures obtenues sur ΔV et I :

$$\rho = \frac{\Delta V S}{I l} \quad (\text{Eq. III - 10})$$

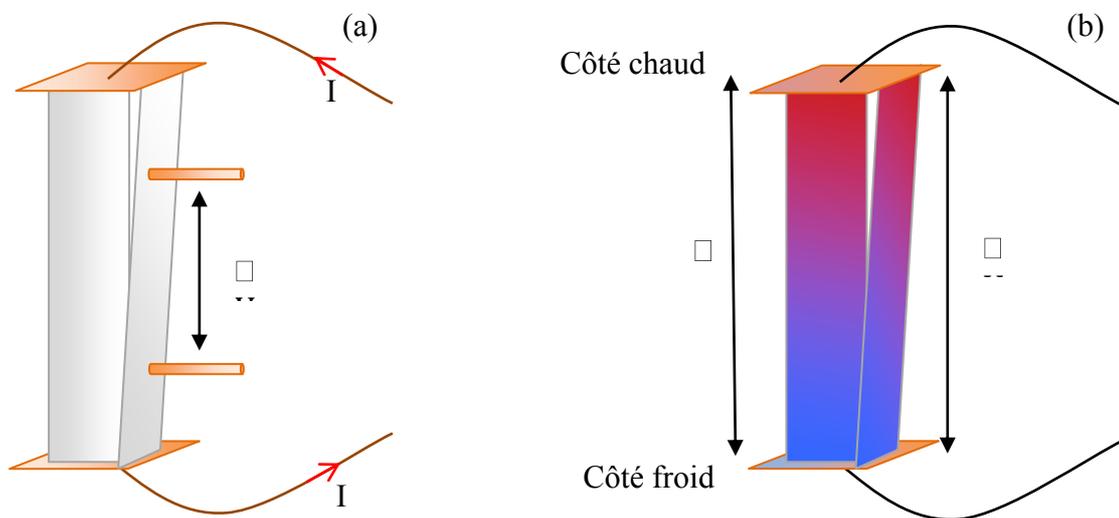


Figure III-16 : *Mesure de la résistivité électrique (a) et du coefficient Seebeck (b).*

Comme dans le cas des mesures basses températures, pour s'affranchir de la tension électrique parasite développée par l'effet Seebeck, il est nécessaire d'utiliser des courants faibles ou bien d'appliquer le courant électrique dans un sens puis dans l'autre, voire d'effectuer une mesure à l'aide d'un courant alternatif.

La mesure du pouvoir thermoélectrique peut, quant à elle, être réalisée simultanément sur le même barreau sans oublier de prendre en compte le coefficient Seebeck des fils qui contribue au coefficient Seebeck total. La formule et le principe restent les mêmes que pour la mesure à basses températures :

$$S = S_{fil} - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{Eq. III - 11})$$

Afin d'obtenir une mesure du coefficient Seebeck la plus fiable possible à une température donnée, il est nécessaire de mesurer ΔV pour différents gradients de température (en gardant le côté froid à une température fixe) et de faire ensuite une régression linéaire pour extraire le pouvoir thermoélectrique. Cette technique permet de s'affranchir des inévitables offset en tension provenant de gradients thermiques résiduels par exemple.

III-4-2.b) Dispositif expérimental de mesure hautes températures

Le pouvoir thermoélectrique ainsi que la résistivité électrique ont été mesurés à l'aide d'un dispositif ZEM-3 (Fig. III-17).

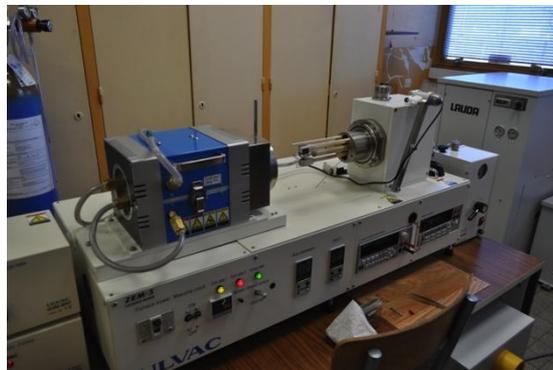


Figure III-17 : *Dispositif de mesure ZEM-3 de l'Institut Jean Lamour.*

Cet équipement, développé par l'entreprise japonaise ULVAC-RIKO, permet de mesurer simultanément ces deux propriétés sous atmosphère contrôlée, de la température ambiante jusqu'à 1373 K. Le dispositif est configuré pour accueillir deux géométries d'échantillon différentes, soit parallélépipédique (4 à 16 mm² de section), soit cylindrique (2 < Ø < 4 mm). Leur longueur peut varier de 5 à 22 mm. Dans la pratique, le matériau à caractériser est enserré par un système d'étau composé, à chaque extrémité, d'un bloc

d'alumine et d'une électrode en platine (Fig. III-18). Les deux sections de l'échantillon doivent donc être planes et parallèles pour assurer un bon contact thermique. Le dispositif contient un four à lampe dont la température est régulée par des contrôleurs (Yamatake SDC30). Ces derniers servent également à la mesure de ΔT .

Une pression réduite d'hélium est introduite dans l'enceinte pour favoriser les échanges thermiques mais également pour éviter toute oxydation du matériau à analyser. Le courant DC, de l'ordre du mA, est injecté dans un sens puis dans l'autre au travers de l'échantillon. Les mesures sont gérées par un programme informatique dans lequel sont définis les paliers de température (pas de 25 ou 50 K) ainsi que le nombre de gradients appliqués. Typiquement, quatre gradients de température sont imposés entre les électrodes de platine (10, 15, 20 et 30K). Ceux-ci sont générés de la façon suivante : le bloc d'alumine inférieur est chauffé par un ensemble de fils de Pt/Rh contenus en son centre et leur température est contrôlée par un thermocouple situé au cœur même des fils. Le bloc supérieur joue le rôle de puits thermique. Les différences de température relevées entre les thermocouples (de type K ou R) varient de 1 à 6 K pour nos échantillons (ces valeurs dépendent de la nature de l'échantillon mesuré). Le coefficient Seebeck est évalué en régime stationnaire à partir des ΔT et ΔV relevés par les thermocouples en contact avec le barreau et une méthode à 4 contacts est utilisée pour déterminer la résistivité électrique.

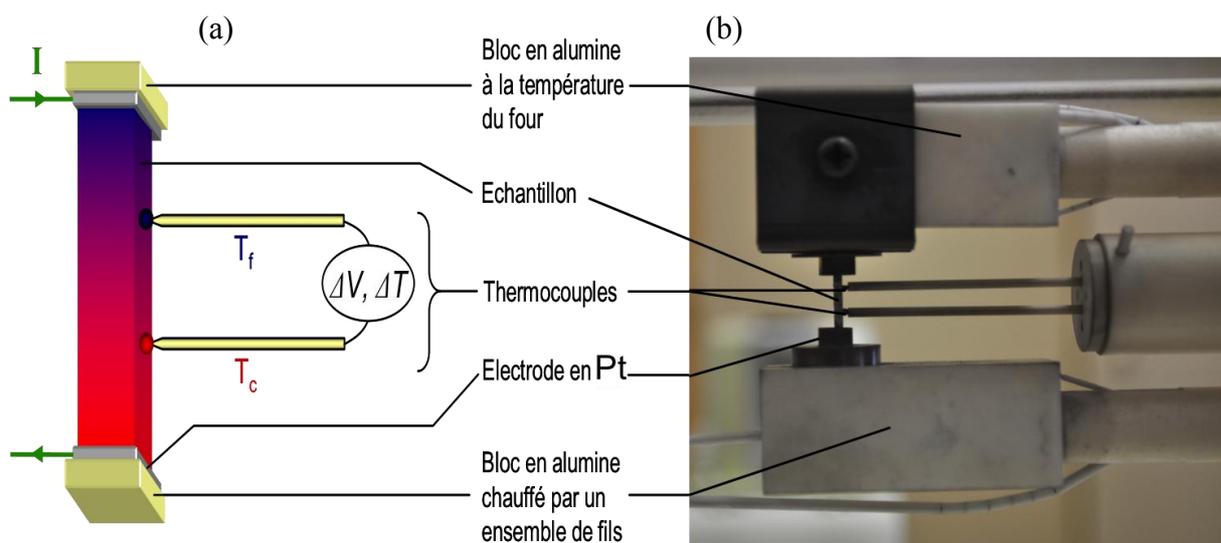


Figure III-18 : Schéma d'un échantillon enserré dans les étaux en alumine du ZEM-3 (a) et photographie de la chambre de mesure (b).

Outre la rapidité d'acquisition et la facilité de mise en œuvre de ce dispositif, il existe cependant quelques limites et des difficultés peuvent être rencontrées avec un échantillon possédant une résistivité supérieure à $1 \Omega \cdot m$ ou un coefficient Seebeck inférieur à $\pm 20 \mu V/K$ (qui est l'ordre de grandeur du coefficient Seebeck du fil de mesure).

Les erreurs de mesure dans ce dispositif sont d'environ 7 % pour le coefficient Seebeck et la résistivité électrique d'après Ulvac-Riko. Le cumul de toutes les incertitudes donne environ 20% d'erreur pour le facteur ZT pour $T \geq 300 K$.

III-5) Diffusion inélastique des neutrons

III-5-1) Diffusion inélastique des neutrons sur poudre

L'interaction neutrons-matière ou plus exactement neutrons-noyaux des atomes permet d'étudier les quanta d'énergie de vibration d'un solide cristallin (les phonons) et avec eux les mécanismes de transport thermique des solides. En particulier, la mesure de la densité d'état des phonons s'effectue par diffusion inélastique des neutrons à l'aide d'une source de neutrons thermiques (quelques dizaines de meV) dont le faisceau est concentré sur l'échantillon. Les informations obtenues en fonction de la température permettent alors de mieux cerner les mécanismes microscopiques qui gouvernent la conductivité thermique de l'échantillon.

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons ont été effectuées sur des échantillons sous forme de poudre à l'aide des spectromètres à temps de vol IN4 et IN6 de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble en France (Fig. III-19). Les deux spectromètres permettent l'étude de la dynamique de réseau sur une grande gamme de température (2 – 1273 K) en utilisant un large éventail de cryostats et de fours disponibles. Pour nos échantillons, nous avons utilisé un cryofour qui permet de couvrir une gamme de température allant de 4 à 773 K. L'instrument IN6 a été utilisé avec un faisceau incident de neutrons de longueur d'onde $4,14 \text{ \AA}$ alors qu'une longueur d'onde incidente de $2,2 \text{ \AA}$ a été utilisée sur IN4. Des procédures de correction standard ont été appliquées aux données collectées : mesure du porte-échantillon vide, correction du fond continu, normalisation par rapport à un échantillon de référence (vanadium) et correction pour tenir compte de l'efficacité des détecteurs de l'instrument. Les données corrigées ont été traitées à l'aide du logiciel LAMP et ont été converties afin

d'obtenir la fonction de diffusion $S(Q,\omega)$ qui permet ensuite de calculer la densité d'états généralisée $G(\omega)$. Tous ces calculs utilisent des relations mathématiques qui sont basées sur l'approximation incohérente.

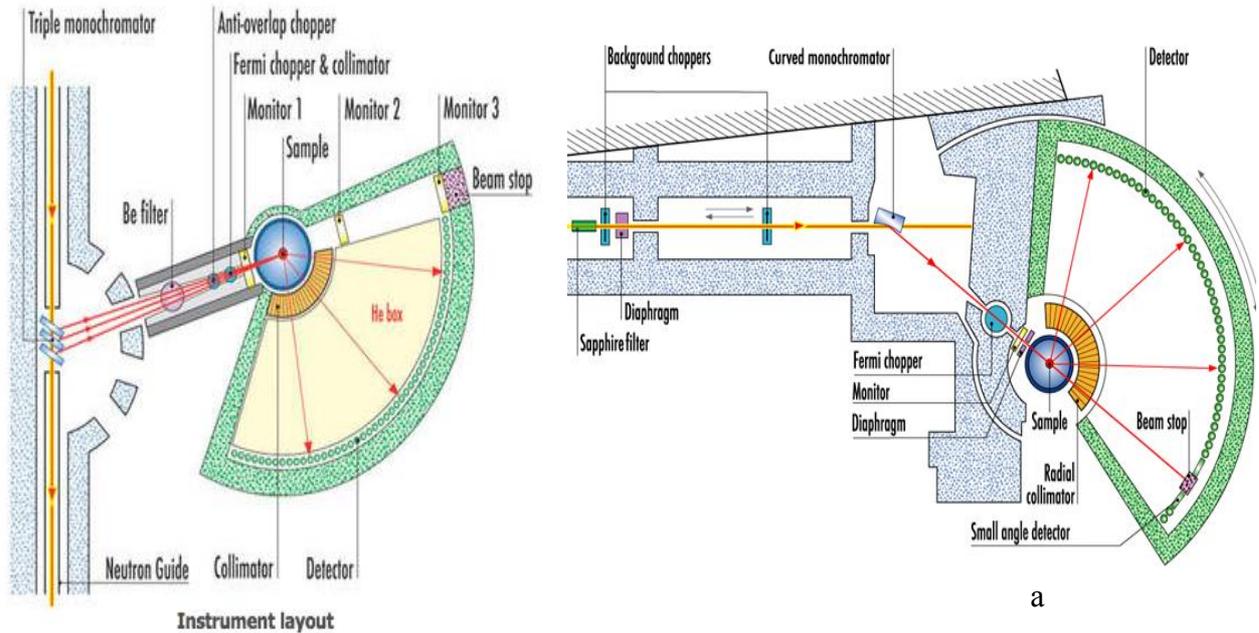


Figure III-19 : Schéma des spectromètres *IN6@ILL* (a) et *IN4C@ILL* (b).

Le schéma de principe des deux spectromètres utilisés est représenté Figure III-18. Les deux « choppers » du spectromètre IN4, situés en début de ligne où le faisceau de neutrons est dirigé, jouent le rôle de filtres passe-bas à large bande qui ne laissent passer les neutrons que dans une certaine gamme d'énergie thermique. Ils sont suivis d'un monochromateur cristal incurvé sélectionnant une bande étroite de longueur d'onde. Le « Fermi chopper », joue le rôle d'un collimateur à rotation rapide et distribue des pulses bien définies de 10 à 40 μs de largeur. L'assemblage de détecteurs est constitué de trois rangées couvrant une dispersion angulaire de 13° à 120° . Les détecteurs sont disposés à deux mètres de distance de l'échantillon. Le principe de fonctionnement du spectromètre IN6 est le même que pour IN4, excepté que l'enceinte des détecteurs n'est plus sous vide mais baigne dans de l'hélium liquide pour refroidir les détecteurs.

Le spectromètre IN4 possède un flux de particules supérieur à IN6 et d'énergie plus importante. Dans ce cas, ces neutrons dits « chauds » vont céder une partie de leur énergie à l'échantillon sur une gamme continue en énergie (quelques dizaines de meV). Il est ainsi possible d'obtenir une meilleure résolution sur les états de vibration de faible énergie avec ce

spectromètre. IN6 délivre quant à lui des neutrons dits « froids » (d'énergie plus faible) qui récupèrent de l'énergie lors de l'interaction neutrons-matière. L'échantillon ne peut céder que des énergies discrètes aux neutrons, ce qui a pour conséquence de diminuer la résolution des mesures mais d'augmenter leur intensité. Du fait de ces différences, le spectromètre IN6 ne permet de mesurer la densité d'états des phonons que jusqu'à une température d'environ 50 K (cette température dépend du pouvoir diffusif des atomes de l'échantillon). Le spectromètre IN4, en revanche, permet de réaliser ces mesures jusqu'à 4 K.

III-5-2) Diffusion inélastique des neutrons sur monocristal

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, la diffusion inélastique des neutrons permet notamment de sonder les excitations élémentaires des solides du fait de leur pénétration profonde dans le matériau. Elle peut par conséquent donner accès à la dispersion en énergie de ces excitations dans le réseau réciproque lorsque l'on dispose d'un monocristal. Grâce à l'utilisation d'un spectromètre 3 axes, les courbes de dispersion des phonons pour un matériau considéré sont accessibles et avec elles les modes d'excitations ainsi que les énergies associées en fonction du vecteur d'onde \vec{k} (Fig. III-20). A l'aide de cette technique, il est par conséquent possible d'obtenir des informations complémentaires à celles obtenues avec la diffusion inélastique des neutrons sur poudre.

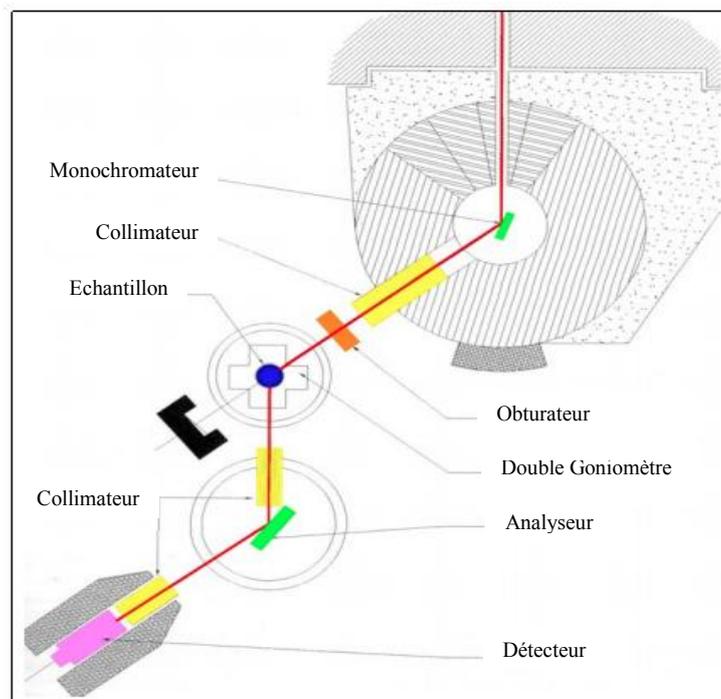


Figure III-20 : Schéma du spectromètre 2T1 du Laboratoire Léon Brillouin (LLB).

Ces mesures ont été réalisées avec le spectromètre 2T1 situé au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay. Celui-ci est composé de trois éléments, chacun situé autour d'un axe de basculement (Figure III-21). Le premier axe est constitué d'un monochromateur sélectionnant les neutrons avec une énergie incidente spécifique. On obtient ainsi des neutrons avec le même vecteur d'onde \vec{k} . Le monochromateur est courbé verticalement de façon à augmenter le flux incident. Cet élément est disposé à l'intérieur d'un bloc de béton mobile (appelé tambour). Le faisceau de neutrons traverse ensuite un filtre en graphite ou en béryllium pour éliminer les ordres multiples du vecteur d'onde sélectionné. Le filtrage peut s'effectuer avant ou après l'échantillon, selon le mode de travail (diffusion élastique ou inélastique). Le deuxième axe est lié à l'échantillon à étudier, qui peut être orienté dans n'importe quelle direction, où les neutrons sont diffusés. Après son passage, le faisceau est réfléchi sur l'analyseur qui compose le troisième axe. Il permet de déterminer l'énergie des neutrons en sélectionnant le vecteur d'onde final. Après avoir été sélectionnés par l'analyseur, les neutrons sont finalement dirigés vers le détecteur à ^3He . Il est localisé dans un bloc fermé de manière à réduire le bruit de fond. Par ailleurs, un four ou un cryostat peut être adapté sur le spectromètre afin d'effectuer des études en température sur les échantillons.



Figure III-21 : Photographie spectromètre 2T1 du laboratoire Léon Brillouin. (1) monochromateur, (2) table échantillon sur laquelle est fixé un cryostat, (3) analyseur et (4) détecteur.

III-6) Conclusion

Plusieurs techniques de mesure ont été utilisées au cours de ces travaux de thèse pour obtenir une caractérisation la plus complète des échantillons préparés. Dans ce chapitre, nous avons décrit en détail les procédures expérimentales et les systèmes de mesure utilisés pour la détermination de la structure cristallographique, de la stabilité chimique et thermique et des propriétés électriques et thermiques dans une large gamme de température couvrant les basses (5– 300 K) et hautes températures (300 – 700 K). Nous avons également décrit le principe des mesures de diffusion inélastique des neutrons, technique indispensable pour sonder les excitations thermiques au sein de nos matériaux. Un soin particulier a été pris pour décrire les dispositifs expérimentaux et leur protocole, mettant en évidence l'importance des processus de préparation d'échantillons et la complexité des mesures. Quelques conseils sur la prévention des problèmes principaux et incertitudes supplémentaires dans les données ont été mentionnés.

III-7) Références

1. Rietveld H., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of applied Crystallography, 1969. **2**(2): p. 65-71.
2. Wiles D.B.t. and R.A. Young, *A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns*. Journal of Applied Crystallography, 1981. **14**(2): p. 149-151.
3. Rodríguez-Carvajal J., *An introduction to the program FullProf*. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), 2001.
4. Rodríguez-Carvajal J., *Recent developments of the program FULLPROF*. Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter, 2001. **26**: p. 12-19.
5. Maldonado O., *Pulse method for simultaneous measurement of electric thermopower and heat conductivity at low temperatures*. Cryogenics, 1992. **32**(10): p. 908-912.
6. Sullivan P.F. and G. Seidel, *Steady-state, ac-temperature calorimetry*. Physical Review, 1968. **173**(3): p. 679.
7. Bachmann R., Disalvo F.J.Jr., Geballe T.H., Greene R.L., Howard R.E., King C.N., Kirsch H.C., Lee K.N., Schwall R.E., Thomas H.U., Zubeck R.B., *Heat capacity measurements on small samples at low temperatures*. Review of Scientific Instruments, 1972. **43**(2): p. 205-214.
8. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L., *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(9): p. 1679-1684.
9. Cowan R.D., *Proposed Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(7): p. 1363-1370.
10. Cowan R.D., *Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(4): p. 926-927.
11. Cape J.A. and G.W. Lehman, *Temperature and Finite Pulse - Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(7): p. 1909-1913.
12. Josell D., Warren J., Cezairliyan A., *Comment on "Analysis for determining thermal diffusivity from thermal pulse experiments"*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(11): p. 6867-6869.
13. Faure J., *Détermination de la diffusivité thermique des isolants par la méthode du signal très bref*. 1964, Ispra.
14. Jamet J., Jalin R., Letourneur C., *Etude expérimentale de la dégradation thermique d'un matériau ablatif*. Recherche aérospatiale, 1974. **4**: p. 233-244.
15. Clark III L.M. and R.E. Taylor, *Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity*. Journal of Applied Physics, 1975. **46**(2): p. 714-719.
16. Blumm J. and J. Opfermann, *Improvement of the mathematical modeling of flash measurements*. High Temperatures. High Pressures, 2002. **34**(5): p. 515-521.
17. Degiovanni A., *Identification de la diffusivité thermique par l'utilisation des moments temporels partiels*. High Temp., High Pressure, 1985. **17**: p. 683.
18. Maillet D., André S., Degiovanni A., *Les erreurs sur la diffusivité thermique mesurée par méthode flash: confrontation théorie-expérience*. Journal de Physique III, 1993. **3**(4): p. 883-809.
19. Balageas D.L., *Nouvelle méthode d'interprétation des thermogrammes pour la détermination de la diffusivité thermique par la méthode impulsionnelle (méthode « flash »)*. Revue Phys. Appl., 1982. **17**: p. 227-237.
20. Degiovanni A., *Identification de la diffusivité thermique par l'utilisation des moments temporels partiels*. High Temperatures. High Pressures, 1986. **17**(6): p. 683-689.

Chapitre IV : Elaboration et caractérisations structurales et physico-chimiques des composés tétraédrites synthétiques

IV-1) Introduction.....	135
IV-2) Synthèse et mise en forme des matériaux.....	135
IV-2-1) Synthèse des matériaux.....	136
IV-2-2) Densification de l'échantillon par « spark plasma sintering » (SPS)	140
IV-3) Caractérisations structurales et physico-chimiques des composés $Cu_{12-x}M_xSb_{4-y}B_yS_{13-z}C_z$.....	145
IV-3-1) Série ternaire (composition $Cu_{12}Sb_4S_{13}$).....	150
IV-3-2) Séries au tellure (composition $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$).....	163
IV-3-3) Série au cobalt (composition $Cu_{12-x}Co_xSb_{4-y}Te_yS_{13}$)	198
IV-3-4) Série au sélénium (composition $Cu_{12}Sb_3Te_1S_{13-z}Se_z$).....	211
IV-3-4) Séries supplémentaires (composition $Cu_{12-x}M_xSb_{4-y}Te_yS_{13}$ avec $M = Zn, Ni$) .	216
IV-4) Conclusion.....	222
IV-5) Références.....	224

IV-1) Introduction

Les résultats récents concernant les propriétés thermoélectriques de tétraédrites synthétiques ou naturelles nous ont incité à explorer en détail les propriétés de transport de ces matériaux en jouant sur les possibilités de substitutions sur le site du cuivre, de l'antimoine et du soufre du composé de référence $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Notre étude a par conséquent porté sur des composés de type $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{B}_y\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$ où M représente un métal de transition (Mn, Co, Fe, Zn ou Ni) ou une terre rare (Yb) et B un métalloïde (Bi, Te). Dans un premier temps, nos travaux se sont focalisés sur la synthèse de matériaux déjà obtenus dans la littérature afin de valider notre technique d'élaboration. Cette méthode, optimisée par rapport à celle de la littérature, a ensuite été appliquée pour préparer l'ensemble de nos matériaux. La caractérisation de nos composés a porté sur l'analyse de leur structure cristallographique, de leur homogénéité chimique et de la limite de solubilité des éléments en substitution à l'aide des techniques de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à balayage. De plus, leur stabilité thermique a été déterminée par analyse thermique différentielle et par diffraction des rayons X à haute température. La description détaillée de la méthode d'élaboration que nous avons utilisée et de l'ensemble de ces résultats fait l'objet de ce chapitre.

IV-2) Synthèse et mise en forme des matériaux

Les premières étapes de la synthèse des tétraédrites synthétiques consistent à chauffer des éléments simples ou des précurseurs préalablement pesés en quantité stoechiométrique dans une ampoule en quartz scellée sous vide secondaire puis de tremper cette ampoule dans de l'eau froide. Toutes les synthèses de cette étude ont été réalisées à l'Institut Jean Lamour à Nancy à l'aide des équipements dont dispose notre équipe (groupe de pompage, four,...).

Les composés sont préparés systématiquement à partir d'éléments de haute pureté afin d'éviter toute contamination qui pourrait entraîner un produit de réaction non désiré. Les synthèses ont été réalisées soit directement à partir des éléments purs, soit à partir de précurseurs préparés avec ces éléments. Les différents éléments purs utilisés lors cette étude sont listés dans le Tableau IV-1. Ces éléments sont conservés en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon ($\% \text{O}_2 \leq 0,1 \text{ppm}$; $\% \text{H}_2\text{O} \leq 0,1 \text{ppm}$) pour prévenir toute réaction indésirable avec l'air ambiant (ex : oxydation).

élément chimique	forme	pureté (%)	fournisseur
Bi	granule	99,999	CERAC
Co	poudre	99,99	Strem Chemicals
Cu	poudre	99,99	ChemPur
Fe	poudre	99,9	CERAC
Mn	poudre	99,95	Neyco
Ni	poudre	99,995	Alfa Aesar
S	granule	99,999	Strem Chemicals
Sb	granule	99,999	5N Plus
Se	granule	99,999	CERAC
Te	granule	99,999	5N Plus
Zn	granule	99,9999	Alfa Aesar

Tableau IV-1 : *Liste des éléments chimiques utilisés.*

IV-2-1) Synthèse des matériaux

Pour une composition donnée, les éléments simples ou les précurseurs, qui sont préalablement tous réduits en poudre à l'aide d'un mortier, sont pesés dans la boîte à gants dans les proportions stoechiométriques (pour typiquement un total de quelques grammes). Ils sont ensuite introduits dans un tube principal en quartz (\varnothing 18/15 mm) préparé par nos soins (Fig. IV-1) dans lequel se déroulera l'étape de synthèse. Un autre tube en quartz plus court et de diamètre plus petit (\varnothing 12/10 mm) y est ensuite introduit afin de servir de bouchon. Afin d'éviter la présence d'oxygène dans le tube, l'ensemble est ensuite rapidement installé sur un dispositif de pompage équipé d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion pour atteindre un vide final d'environ 10^{-6} mbar. Après dégazage sous vide primaire pendant environ cinq minutes, le mélange est maintenu sous vide secondaire pendant une heure. Finalement, le tube est scellé sous vide au niveau du bouchon à l'aide d'un chalumeau (oxygène/butane). Aucun mélange de gaz réducteur tel que He/H₂ (95/5%) n'a été utilisé du fait de la réactivité du soufre avec l'hydrogène formant H₂S, gaz très toxique.

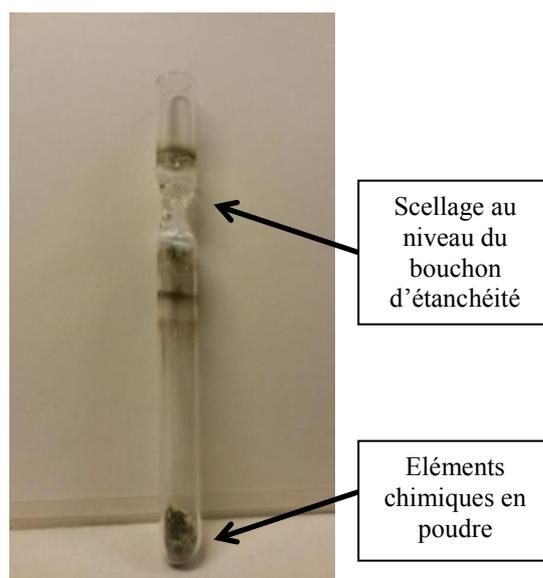


Figure IV-1: Photographie d'un tube principal en quartz contenant des poudres d'éléments chimiques de haute pureté ($\approx 5\text{g}$ de matière).

Le tube de quartz scellé contenant le mélange de poudres est ensuite placé dans un porte-tube pouvant supporter jusqu'à trois tubes (Fig. IV-2a), lui-même disposé dans un four vertical (Fig. IV-2b), pour y subir la réaction chimique sous température donnée.

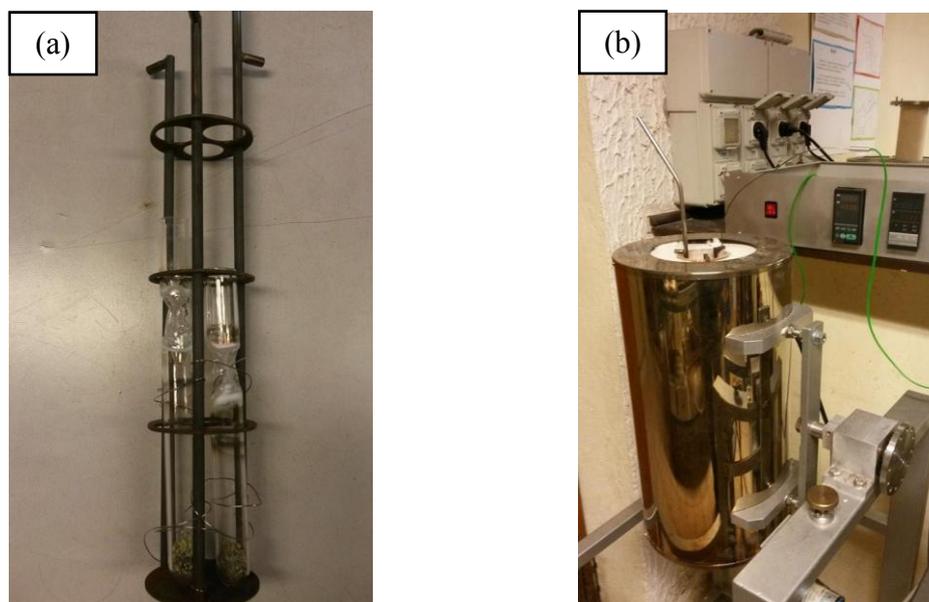


Figure IV-2 : Photographies du porte-tubes (a) et du four vertical (b).

Le programme en température utilisé s'apparente à celui établi par Morelli et coll. [1]. Il est schématisé Figure IV-3 et consiste en une lente montée en température ($0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

depuis la température ambiante jusqu'à 923 K (température au-dessus de laquelle tout est liquide), puis le maintien de cette dernière pendant 12h et finalement une descente lente en température (Pf_2) jusqu'à température ambiante ($0,4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Cette dernière descente peut éventuellement être remplacée par une trempe classique (Pf_1) dans de l'eau froide.

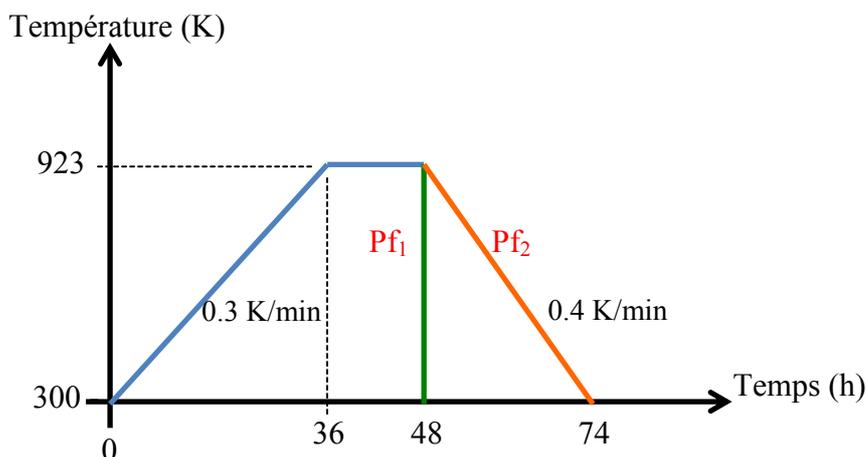


Figure IV-3 : Programme thermique utilisé pour la synthèse des tétraédrites.

La première étape, qui consiste en une lente montée en température, est nécessaire pour deux raisons : une montée lente assure une meilleure homogénéité du matériau et évite tout risque de fracture ou d'explosion du tube en quartz. En effet, la pression de vapeur saturante du soufre est très forte ($P_{\text{sat}} \approx 10^{-3} \text{ bar}$ à $T = 443 \text{ K}$) et peut conduire à une augmentation de la pression à l'intérieur du tube. Cette étape est suivie d'un palier de 12 heures à 923 K afin d'assurer une bonne homogénéité du liquide. La descente en température s'effectue de deux manières différentes selon la méthode de synthèse employée. Une descente lente en température (Pf_2) a été privilégiée pour les synthèses faites à partir des éléments simples. En revanche, lorsque des précurseurs tels que le sulfure de cuivre CuS et le trisulfure d'antimoine Sb_2S_3 ont été utilisés (avec éventuellement d'autres poudres additionnelles d'éléments simples comme le tellure par exemple), les ampoules ont alors été directement trempées dans de l'eau froide (Pf_1) du fait de l'absence de vapeur de soufre.

Quelle que soit la voie de synthèse employée, un matériau massif de couleur gris métallique est obtenu (Figure IV-4), d'environ 25 mm d'épaisseur.

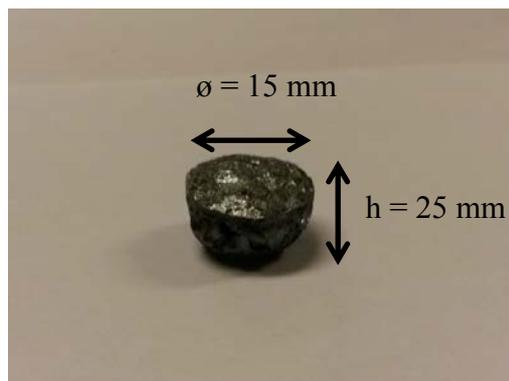


Figure IV-4 : *Matériau massif tétraédrite synthétique (« bulk »).*

L'échantillon présentant généralement des phases secondaires en quantité variable, un recuit est nécessaire pour obtenir une seule phase tétraédrite. La température et le temps de recuit varient selon la composition de l'échantillon. Les diagrammes de phases des échantillons quaternaires n'étant pas connus, il est difficile de prévoir l'évolution des phases en température. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons donc décidé de recuire dans un premier temps les échantillons à 723 K en se basant sur la stabilité du composé ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et sur les travaux de Morelli et coll. [1] et de Suekuni et coll. [2] sur les tétraédrites synthétiques.

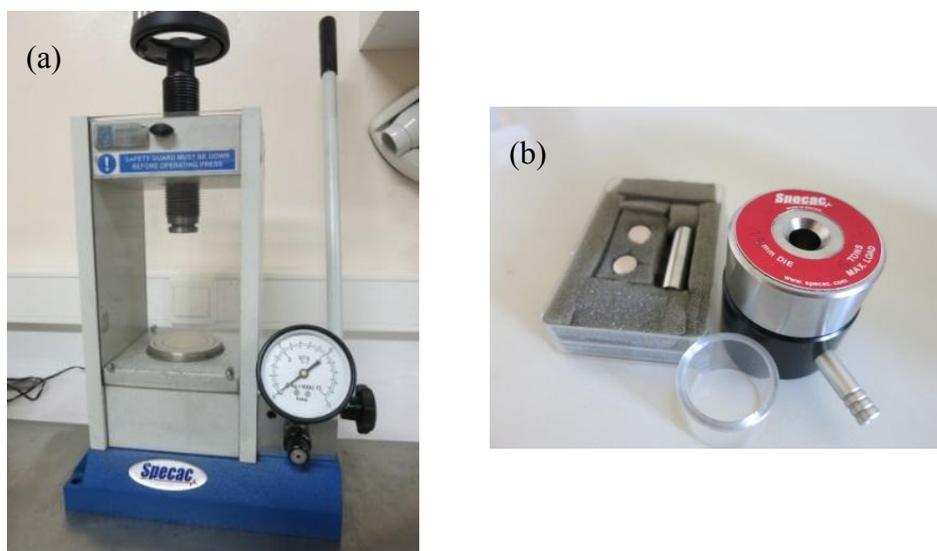


Figure IV-5 : *Photographies de la presse hydraulique (a) et de la matrice utilisée pour pastiller (b).*

Afin de faciliter la diffusion des éléments lors du recuit et donc d'éliminer les phases secondaires au profit de la phase majoritaire, ici la phase tétraédrite, les échantillons massifs obtenus après synthèse ont tout d'abord été réduits en poudre. Ils ont ensuite été pastillés à

froid dans une matrice en acier inoxydable à l'aide d'une presse hydraulique sous une pression de plusieurs tonnes (typiquement 5 tonnes dans notre cas, Figure IV-5). Des pastilles compactes de 12 mm de diamètre sont ainsi obtenues.



Figure IV-6 : *Fours horizontaux destinés à recuire les échantillons.*

Les échantillons sous forme de pastilles cylindriques sont finalement introduits dans un nouveau tube en quartz scellé sous vide secondaire (10^{-6} mbar). Ce dernier est ensuite placé dans un four horizontal (Fig. V-6) où la température sera maintenue constante pendant plusieurs jours.

IV-2-2) Densification de l'échantillon par « spark plasma sintering » (SPS)

IV-2-2.a) Principe du frittage

Le frittage est un processus faisant évoluer, lors d'un traitement thermique, la microstructure d'un système constitué de particules individuelles empilées en appliquant ou non une pression extérieure. Il se nomme frittage naturel sans pression externe ou frittage sous charge lorsque celle-ci est appliquée de manière uniaxiale. Le système évolue spontanément dans le sens de la réduction de son énergie libre globale ce qui entraîne le plus souvent une diminution importante, voire une élimination totale, de sa porosité et donc la densification du matériau (Fig. IV-7). L'augmentation de la densité du matériau qui en résulte permet de s'affranchir des effets liés à la porosité sur les propriétés thermiques et électriques.

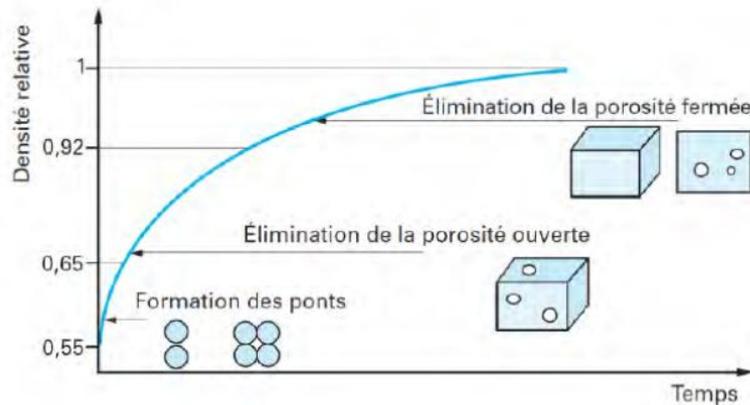


Figure IV-7 : Evolution type de la densité relative au cours du frittage [3].

Le chauffage du matériau jusqu'à une température suffisamment élevée a pour objectif d'activer les cinétiques des mécanismes de frittage. Pour chaque matériau, à une température donnée, il existe un ou plusieurs mécanismes de densification et donc une évolution particulière du matériau (taille de grains, porosité) qui dépend de sa microstructure initiale et de sa composition. Les intérêts d'employer une contrainte mécanique pendant le frittage sont d'augmenter cette cinétique de densification afin de l'améliorer et de densifier à des températures plus basses en limitant la croissance des grains [4]. La machine de frittage sous charge est donc la combinaison d'une presse uniaxiale et d'un four. La poudre à fritter est placée dans une matrice où pénètrent deux pistons qui permettent de transmettre la force appliquée. Ce dispositif est alors chauffé (traitement thermique), maintenu sous vide ou sous atmosphère inerte. Il a été démontré que l'application de la pression à basse température permet la réorganisation des grains par glissement et la fracture de certains agglomérats, ceci permettant de faciliter par la suite la densification [5].

IV-2-2.b) Description de la méthode de densification

Le procédé spark plasma sintering (SPS) permet de chauffer directement un matériau sous forme de poudre contenu dans une matrice afin de le densifier par effet Joule, ce qui le différencie du procédé de pressage à chaud utilisant le chauffage par convection et rayonnement. Le frittage de poudre au moyen d'un courant électrique n'est pas une technique récente puisque les premières études sur le sujet datent des années 1930 (concept initié par Taylor [6]). En revanche, le procédé SPS n'a réellement été développé qu'à partir de 1960 par le groupe de Inoue [7] et commercialisé à partir des années 1990. L'intérêt majeur de cette technique est son extrême rapidité. En effet, grâce à l'action conjointe d'une pression uniaxiale et d'un courant électrique intense pulsé, le processus se déroule en quelques minutes alors que plusieurs heures sont nécessaires avec un pressage à chaud classique, pour obtenir un matériau de même densité. Dans le cas des matériaux cristallins, ces temps très courts permettent de conserver des microstructures très fines, ce qui rend cette technique incontournable pour la réalisation de composés nanostructurés [8-13] ou même texturés.

Le frittage SPS est basé sur l'ensemble des phénomènes inhérents à l'utilisation de décharges électriques, c'est-à-dire la création de plasmas autour des particules [14]. Dans cette approche (Fig. IV-8), l'arc et/ou le plasma généré au début du traitement lors de la décharge permet de nettoyer la surface des grains de toutes substances adsorbées [15, 16]. La surface des grains fond et permet la vaporisation des particules ionisées. La surface des grains étant rendue fortement active, une augmentation de la diffusion aux joints de grains est attendue. La forte élévation de la température due au plasma favoriserait le changement de phase (solide, liquide, gaz) localement et ainsi augmenterait le transfert de matière et les cinétiques de densification et de grossissement de grains [17]. Cependant, cette théorie n'a toujours pas été confirmée, et laisse place à de nombreuses interrogations sur les phénomènes et mécanismes présents lors du frittage des matériaux par la technique SPS.

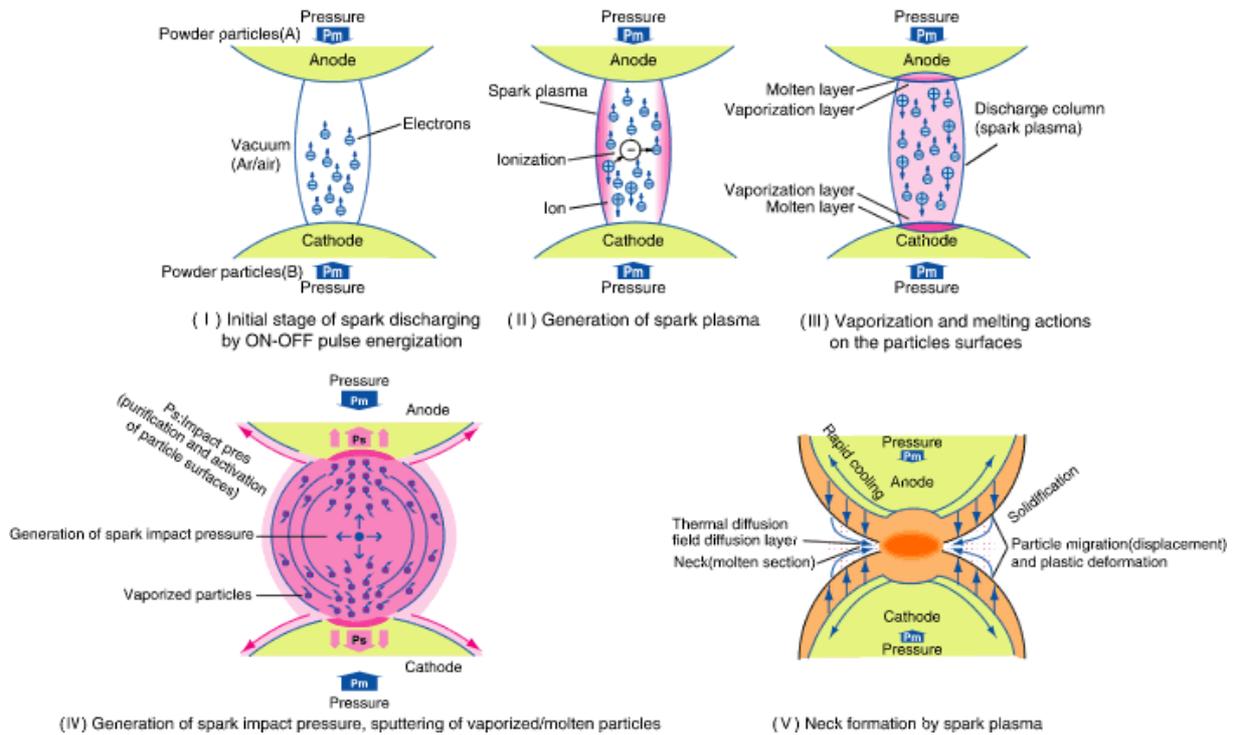


Figure IV-8 : Schéma de la création d'un plasma au niveau du contact entre deux particules d'après Tokita [18] dans le procédé SPS.

IV-2-2.c) Dispositif expérimental de densification par Spark Plasma Sintering

La machine utilisée à l'IJL est un modèle Dr Sinter 515S commercialisée par la société SPS Syntex Inc. (Fig. IV-9). Elle délivre un courant maximum de 1500 A et une force maximale de 50 kN peut être appliquée. Les expériences peuvent être conduites sous vide primaire, secondaire ou sous atmosphère d'argon.



Figure IV-9 : Photographie du SPS Dr Sinter 515S de SPS Syntex Inc. installé à l'IJL.

La densification de nos matériaux s'opère dans des matrices en graphite (Fig. IV-10a) selon un protocole expérimental bien établi. Ces matrices supportent une pression maximale de 100 MPa. Le trou de la matrice ($\varnothing = 10,4$ mm pour donner des lingots frittés de 10 mm de diamètre) est chemisé d'un papier en graphite découpé aux dimensions exactes afin de couvrir l'intérieur et de faciliter le démoulage. L'ensemble composé d'un piston inférieur, de deux rondelles de graphite, de la poudre, de deux rondelles de graphite et du piston supérieur est ensuite introduit dans la matrice. Cette dernière est alors placée dans la chambre du SPS (Fig. IV-10b) et le thermocouple servant à la régulation de la température est positionné dans le trou latéral percé. Un vide primaire est ensuite fait dans l'enceinte, suivi du processus de densification.

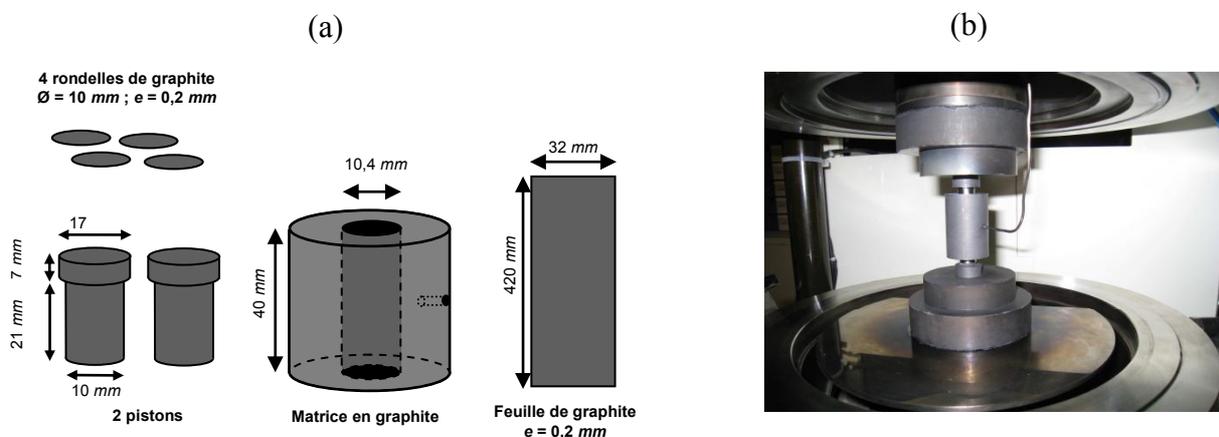


Figure IV-10 : (a) Schéma des matrices, des pistons et des feuilles de graphite utilisés ainsi que leurs cotes. (b) Photographie de la matrice installée dans la chambre du SPS. Le thermocouple est inséré dans le trou latéral pour contrôler la température au plus près de la poudre.

Dans le cas des composés tétraédrites, après optimisation du traitement thermique appliqué sur nos échantillons pour obtenir une densité relative supérieure ou égale à 95%, un seul type de programme en température et en pression a été utilisé pour la densification des poudres (Fig. IV-11). La première étape consiste à appliquer une pression de 80 MPa (6,3 kN), maintenue pendant tout le programme. La seconde est une montée en température de l'échantillon depuis la température ambiante jusqu'à 573 K en 4 minutes (vitesse de 75 K.min⁻¹), afin d'arriver rapidement à la température de début de frittage du matériau. Le programme continue ensuite avec une seconde montée en température de 573 à 723 K en 4 min également (vitesse de 37,5 K.min⁻¹). Cette étape de montée en température est plus lente que la précédente en raison de la faible conductivité thermique des tétraédrites. En effet, la température appliquée par effet Joule et celle réellement ressentie par l'échantillon sont d'autant plus décalées dans le temps que la conductivité thermique du matériau est faible. Cet

écart peut être réduit en diminuant la vitesse de chauffe, ce qui permet un meilleur contrôle du frittage. La dernière étape consiste en un palier en température où l'échantillon est maintenu à 723 K sous 80 MPa pendant 4 min. Cela contribue à l'obtention d'un meilleur frittage tout en relâchant les contraintes mécaniques dues à la pression et à la température. Par ailleurs, le palier permet également de continuer le frittage, bien que de manière réduite, sans avoir besoin d'atteindre des températures plus élevées qui risqueraient de décomposer le matériau (décomposition partielle, fluage, fusion...). Enfin, le courant et la pression sont coupés pour permettre à l'échantillon de revenir à température ambiante.

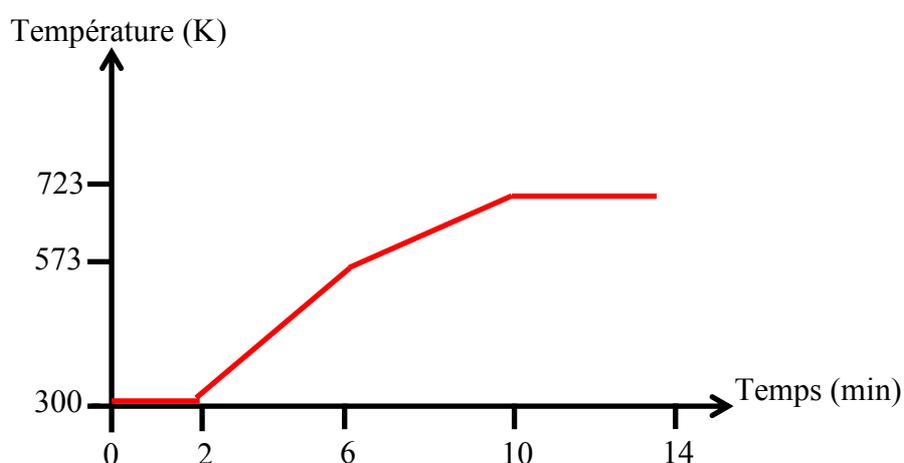


Figure IV-11 : Programme SPS en température type pour les tétraédrites synthétiques.

IV-3) Caractérisations structurales et physico-chimiques des composés $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{-y}\text{B}_y\text{S}_{13-z}\text{C}_z$

Lors de notre étude, plusieurs matériaux tétraédrites synthétiques de compositions différentes ont été préparés. Tous ces matériaux ont pour formule chimique générale $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{B}_y\text{S}_{13-z}\text{C}_z$ où M représente un métal de transition (Mn, Co, Fe, Zn et Ni) ou une terre rare (Yb) et B un métalloïde tel que Bi ou Te. La liste des échantillons que nous avons préparés est donnée dans le Tableau IV-2.

Composition nominale	Procédure de synthèse	Natures des phases analysées par DRX	Densité relative (%)
<i>Série ternaire</i>			
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	précurseurs ²	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	90
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - Cu_3SbS_4	99
$\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	précurseurs ²	Cu_3SbS_3	/
<i>Série au tellure (Te)</i>			
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	99
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{3,25}\text{Te}_{0,75}\text{S}_{13}$	précurseurs ²	?	/
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$	précurseurs ²	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	99
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2,75}\text{Te}_{1,25}\text{S}_{13}$	précurseurs ²	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	93
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_{1,5}\text{S}_{13}$	précurseurs ²	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	98
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2,25}\text{Te}_{1,75}\text{S}_{13}$	précurseurs ²	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	97
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$	précurseurs ²	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	98
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,5}\text{S}_{13}$	précurseurs ²	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - Cu_2S - Te	/
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{3,5}\text{S}_{13}$	précurseurs ²	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{10}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - Te	/
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$	98
<i>Série au bismuth (Bi)</i>			
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Bi}_1\text{S}_{13}$	précurseurs ²	$\text{Cu}_{19}\text{S}_{25}\text{Sb}_8$ - BiSb	/
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2,5}\text{Bi}_{1,5}\text{S}_{13}$	précurseurs ²	Cu_3SbS_3 - $\text{Bi}_{0,96}\text{Sb}_{0,03}$	/
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Bi}_2\text{S}_{13}$	précurseurs ²	Cu_3SbS_3 - Bi - CuS	/
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{2,5}\text{S}_{13}$	précurseurs ²	Cu_3SbS_3 - $\text{Bi}_{0,96}\text{Sb}_{0,03}$	/
$\text{Cu}_{12}\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$	précurseurs ²	$\text{Cu}_{11,4}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - Cu_3BiS_3	/
$\text{Cu}_{12}\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{11,4}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - Cu_3BiS_3	/
<i>Série au cobalt (Co)</i>			
$\text{Cu}_{10,25}\text{Co}_{1,75}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	89
$\text{Cu}_{10,5}\text{Co}_{1,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - CuSbS_2	91
$\text{Cu}_{10,75}\text{Co}_{1,25}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - CuSbS_2	90
$\text{Cu}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	94
$\text{Cu}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{3,25}\text{Te}_{0,75}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - Cu_3SbS_4	92
$\text{Cu}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	92
$\text{Cu}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{2,75}\text{Te}_{1,25}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	94
$\text{Cu}_{10,5}\text{Co}_{1,5}\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_{1,5}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	96
$\text{Cu}_{11}\text{Co}_1\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	93
$\text{Cu}_{11}\text{Co}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	97

Série au sélénium (Se)

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{12,75}\text{Se}_{0,25}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	92
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{12,5}\text{Se}_{0,5}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Cu}_2\text{S}$	91
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{12}\text{Se}_1$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	92
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{11,5}\text{Se}_{1,5}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	95
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{10}\text{Se}_3$	éléments ¹	$\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$	/
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_2\text{S}_{12}\text{Se}_1$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	/

Série à l'ytterbium (Yb)

$\text{Cu}_{11}\text{Yb}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{CuYb} - \text{CuSbS}_2$	/
$\text{Cu}_{10,5}\text{Yb}_{1,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{CuYb} - \text{CuSbS}_2$	/
$\text{Cu}_{10}\text{Yb}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{CuYb} - \text{CuSbS}_2$	/
$\text{Cu}_{11,5}\text{Yb}_{0,5}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{CuSbS}_2$	/

Série au zinc (Zn)

$\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{9,8}\text{Fe}_{2,2}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{CuSbS}_2$	96
$\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Cu}_3\text{SbS}_4 - \text{Sb}_2\text{Te}$	92
$\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{3,25}\text{Te}_{0,75}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Cu}_3\text{SbS}_4$	/
$\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	93
$\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{2,75}\text{Te}_{1,25}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	95
$\text{Cu}_{11}\text{Zn}_1\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	91

Série au fer (Fe)

$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{9,8}\text{Fe}_{2,2}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{CuSbS}_2$	93
$\text{Cu}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Te}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13} - \text{Cu}_2\text{FeS}_2 - \text{Te}$	/
$\text{Cu}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_3\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Cu}_3\text{SbS}_4$	/

Série au nickel (Ni)

$\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	87
$\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	91
$\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_{3,25}\text{Te}_{0,75}\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	91

Série au manganèse (Mn)

$\text{Cu}_{11,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Cu}_{1,8}\text{S}$	/
$\text{Cu}_{11,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$	éléments ¹	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	90

Notes: « éléments¹ » fait référence à la procédure de synthèse à partir des éléments simples sous forme de poudre avec une descente lente en température (Pfi). « précurseurs² » fait référence à la procédure de synthèse à partir des précurseurs CuS, Sb₂S₃ et des poudres d'éléments purs avec une trempe (Pfi2). « / » signifie que l'échantillon n'a pas été densifié à chaud par SPS.

Tableau IV-2 : *Echantillons tétraédrites synthétiques préparés et classés par composition chimique nominale. Les voies de synthèses utilisées ainsi que les phases détectées par diffraction des rayons X après synthèse et la densité relative des échantillons obtenus après frittage SPS sont également mentionnées.*

Nous avons dans un premier temps tenté de reproduire le composé ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, composé servant de référence pour l'ensemble des échantillons substitués, afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par Morelli et coll. [19] et par Suekuni et coll. [20].

D'autre part, nous nous sommes intéressés à des échantillons substitués au tellure à la place de l'antimoine en raison du degré d'oxydation supposé de cet élément (Te^{4+}) qui apporterait par conséquent un électron de valence supplémentaire par atome d'antimoine substitué (Sb^{3+}). Ce cas est similaire aux substitutions sur le site du cuivre (Cu^+) par un métal de transition à l'état d'oxydation +2, permettant d'assurer la neutralité des charges et d'optimiser les propriétés thermoélectriques de ces matériaux (cf Chapitre II). La substitution du soufre (S^{2-}) par le tellure (Te^{2-}) n'a jamais été détectée dans les tétraédrites naturelles jusqu'à nos jours. Il est raisonnable de penser que le tellure, dont le rayon ionique est supérieur à celui du soufre, ne peut se substituer au soufre en raison de la complexité de la structure cristallographique des tétraédrites.

Quand deux ions de Sb sont substitués par deux ions de Te, la neutralité électrique est aussi atteinte. Pour de plus fortes concentrations en Te, l'équilibre électrique est obtenu par des lacunes sur le site du cuivre [21, 22]. La goldfieldite (tétraédrite tellurifère), de composition idéale $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$, a pu être obtenue synthétiquement [21, 23] mais n'existe à l'état naturel minéral qu'avec un nombre de Te par formule unitaire inférieur à 3,4 [24].

Nous avons également préparé une série de composés tétraédrites à base de cobalt et de tellure $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ afin de sonder l'influence d'une double substitution sur la stabilité structurale, chimique et thermique mais également sur les propriétés thermoélectriques qui seront décrites au Chapitre V. D'autres séries de composés tétraédrites doublement substitués à base de tellure et d'un métal de transition (Ni, Fe, Zn, Mn) ont également été explorées.

Outre les substitutions sur le site du cuivre et de l'antimoine, il est également envisageable de substituer le soufre par du sélénium comme rapporté dans la publication de Spiridonov et Okrugin [25] sur les composés naturels « goldfieldites » à base de sélénium. Ainsi, nous avons cherché à synthétiser des tétraédrites à base de tellure et de sélénium pour mettre en évidence l'influence de ces substitutions sur les propriétés thermoélectriques.

Par ailleurs, nous avons tenté de substituer le cuivre par une terre rare divalente telle que l'ytterbium (Yb) afin de déterminer si des éléments autres que les métaux de transition peuvent s'intégrer dans la structure tétraédrite bien qu'ils n'apparaissent pas dans la composition des tétraédrites naturelles.

L'ensemble des échantillons a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre afin de vérifier la structure des composés avant et après l'étape de frittage. Pour certains échantillons, plusieurs recuits à différentes températures ont été nécessaires pour obtenir une phase tétraédrite pure. Pour d'autres éléments, aucune phase tétraédrite pure n'a pu être obtenue malgré plusieurs étapes de recuit. En raison de leur nature multi-phasée, nous avons décidé de ne pas les densifier par SPS. Ces échantillons sont signalés par « / » dans le tableau précédent. Ce cas concerne notamment la série des échantillons au bismuth (Bi) qui ne présentent pas de phase tétraédrite pure même après 2 semaines de recuit à 723 K, excepté pour une composition. En effet, l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ préparé par les deux voies de synthèse présente plusieurs phases tétraédrites mais également la phase Cu_3BiS_3 (dérivée skinnerite). Cependant, en raison de son inhomogénéité, nous ne l'avons pas non plus caractérisé d'un point de vue structural, chimique ou thermoélectrique. Ces remarques sont également valables pour les échantillons de la série à l'ytterbium (Yb). Ainsi, d'après notre étude, la substitution des tétraédrites par du bismuth, à la place de l'antimoine, en forte concentration ($1 \leq y \leq 2,5$) et par de l'ytterbium ($1 \leq x \leq 2$) à la place du cuivre, ne permet pas d'obtenir un composé tétraédrite monophasé.

Finalement, nous remarquons que les densités relatives obtenues pour les échantillons tétraédrites de la série au tellure sont supérieures à celles des autres séries. Le même programme de densification à chaud par SPS a cependant été utilisé, ce qui peut laisser penser que la différence est intrinsèque aux matériaux. Des tentatives pour essayer d'améliorer la densification en augmentant la température de frittage se sont révélées infructueuses, les matériaux s'étant décomposés.

IV-3-1) Série ternaire (composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)

IV-3-1.a) Propriétés structurales et physico-chimiques

La Figure IV-12 représente les diffractogrammes de rayons X obtenus à différentes étapes de la préparation de l'échantillon ternaire de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ synthétisé à partir des précurseurs (CuS et Sb_2S_3) et de la poudre de cuivre pur (Cu) en proportions stoechiométriques.

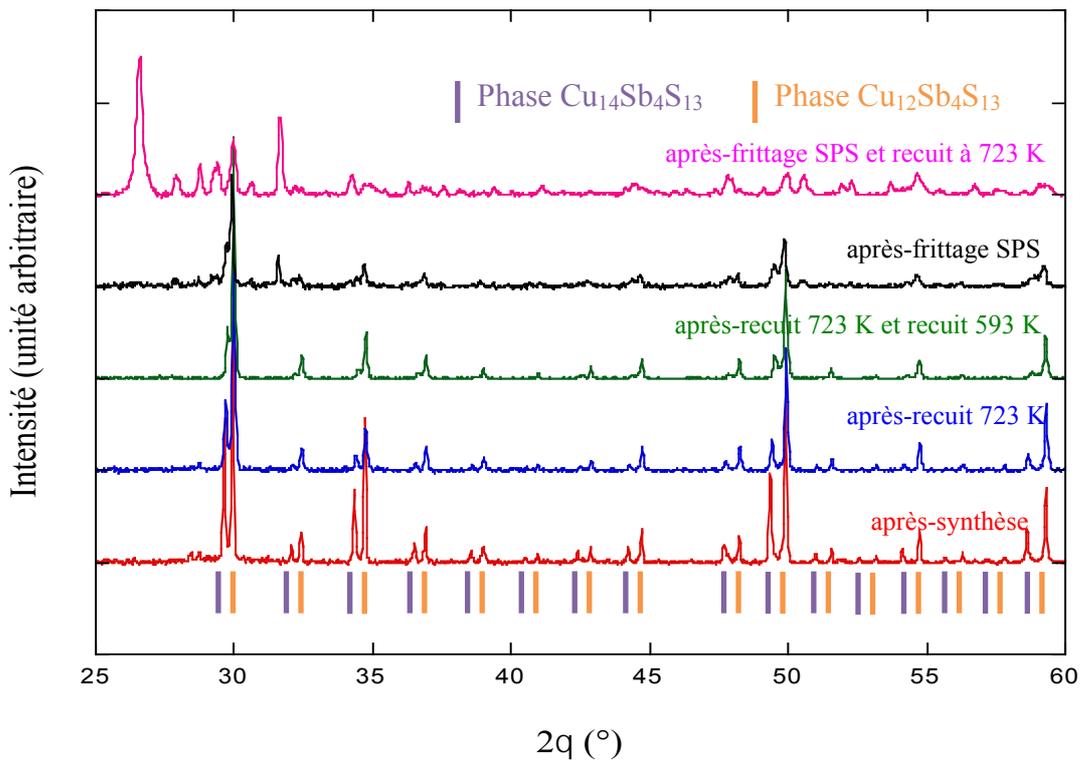


Figure IV-12 : *Diffractogrammes de rayons X à température ambiante de l'échantillon ternaire de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ préparé en proportions stoechiométriques à partir de CuS , Sb_2S_3 et Cu . Les diffractogrammes ont été réalisés sur l'échantillon directement après synthèse (courbe rouge), après recuit pendant deux semaines à 723 K (courbe bleue), après recuit de deux mois à 723 K suivi de deux mois à 593 K (courbe verte). A la suite de ce dernier recuit, l'échantillon a été densifié par SPS jusqu'à 773 K (courbe noire) et enfin recuit une dernière fois pendant deux semaines à 723 K (courbe rose).*

L'analyse par diffraction des rayons X de cet échantillon obtenu après synthèse à 923 K suivi d'une trempe dans l'eau froide, révèle la présence de plusieurs phases dans le matériau. De plus, nous remarquons sur les diffractogrammes un dédoublement systématique de tous les pics de diffraction. Sachant que la longueur d'onde utilisée est monochromatique ($\text{Cu K}\alpha_1$),

nous pouvons supposer que ce dédoublement de pics trahit la présence de deux phases tétraédrites dont les paramètres de maille sont proches.

Les deux phases identifiées par DRX dans l'échantillon ternaire sont $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (phase majoritaire) et $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (phase minoritaire). Les valeurs des paramètres de maille de ces deux phases ont été obtenues après affinement par la méthode de Rietveld (Fig. IV-13).

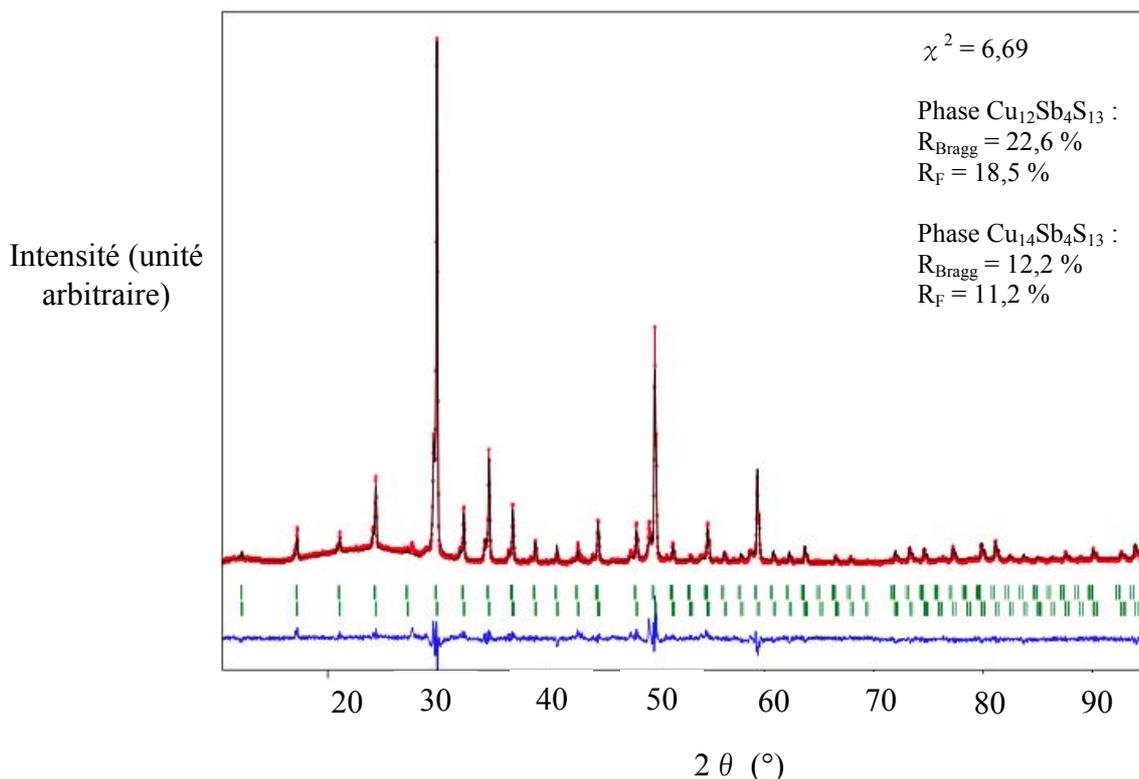


Figure IV-13 : Affinement par la méthode Rietveld (Full prof), du diffractogramme de l'échantillon ternaire obtenu après synthèse à partir des précurseurs (Pf_1).

Les valeurs obtenues des paramètres de mailles sont 10,323(2) Å et 10,362(3) Å. D'après les études de Tatsuka & Morimoto [26] et de Makovicky & Skinner [27], la présence de deux phases tétraédrites stables à 300 K dans le cas du composé tétraédrite ternaire, dont les paramètres de maille diffèrent, indique que la concentration en cuivre est plus riche dans l'une de celles-ci. Bien que la composition exacte de chacune de ces phases n'ait pu être affinée, nous désignerons dans la suite de ce chapitre la dénomination « phase riche » et « phase pauvre » en cuivre par les formules chimiques $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, respectivement, comme proposé dans les travaux des auteurs précédemment cités.

Afin d'obtenir une seule phase pure de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, nous avons effectué une étape de recuit supplémentaire afin de tenter d'éliminer la phase minoritaire. Un premier recuit en ampoule scellée sous vide pendant deux semaines à 723 K fut alors appliqué à l'échantillon. Malgré cette étape, nous constatons que les deux phases tétraédrites sont toujours présentes (Figure IV-12). Après un plus long recuit à 723 K (2 mois) suivi d'un autre à 593 K (2 mois), ce matériau reste toujours biphasé. Ce second recuit à 593 K, après étude du diagramme de phase du composé ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, semble en effet être plus favorable à l'obtention d'une phase tétraédrite pure. Toutefois, les résultats obtenus après recuits ne le confirment pas puisque notre échantillon n'évolue plus après la synthèse et que les deux phases tétraédrites coexistent toujours, même après plusieurs mois de recuit. Néanmoins, nous observons que la proportion de la phase minoritaire, dont le paramètre de maille est le plus grand, diminue après le premier recuit à 723 K pour ensuite se stabiliser. Après synthèse (courbe rouge sur la Figure IV-12), leur proportion s'établit à 2/3 – 1/3 pour $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, respectivement, tandis qu'après deux mois de recuit à 723 K suivi de deux mois de recuit à 593 K (courbe verte sur la même figure), la proportion de la phase $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ diminue pour ne plus représenter que 23% par rapport à la phase $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Bien que cet échantillon présente deux phases tétraédrites, nous avons tout de même tenté de le densifier. Malheureusement, cette étape conduit à une décomposition partielle ainsi qu'à une perte de cristallinité, les pics de diffraction étant moins bien définis. Afin d'améliorer la qualité cristalline de l'échantillon et d'éliminer les phases secondaires, nous avons choisi de recuire l'échantillon une dernière fois à 723 K pendant deux semaines. Le composé final densifié et recuit présente une structure Cu_3SbS_3 , produit de décomposition de la phase tétraédrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ à haute température (cf. Chapitre II). Par conséquent, la synthèse du composé ternaire à partir de précurseurs n'a pas permis d'obtenir une phase tétraédrite pure de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ malgré de longs recuits avant l'étape de frittage.

A la suite de ces résultats infructueux, nous avons tenté une seconde synthèse de ce composé à partir d'un mélange de poudres des éléments simples uniquement (P_{f_2}). C'est en effet cette voie de synthèse qui a été employée avec succès dans les travaux apparus récemment dans la littérature [19, 20, 28, 29].

La Figure IV-14 illustre les diffractogrammes de DRX obtenus à différentes étapes de la préparation de cet échantillon ternaire (P_{f_2}).

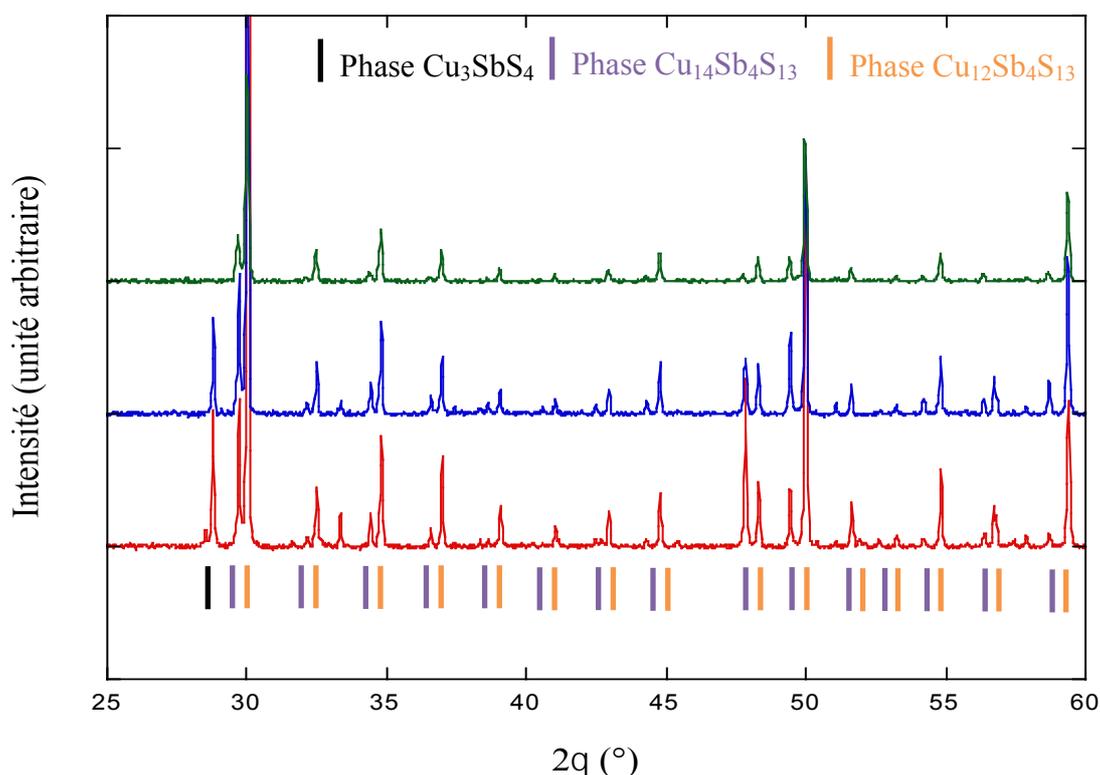


Figure IV-14 : *Diffraction patterns at room temperature of the ternary sample of nominal composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ prepared in stoichiometric proportions from simple elements (Cu, Sb, S). They were realized on the sample directly after synthesis (red curve), after annealing of this one for one month and a half at 723 K (blue curve), then after annealing for two months at 723 K followed by one month at 593 K (green curve).*

The diffraction pattern after synthesis (red curve of Figure IV-14) indicates the presence of three phases: Cu_3SbS_4 , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. This material, unlike the compound prepared from precursors, is contaminated by two secondary phases named famatinite of composition Cu_3SbS_4 and chalcostibite CuSbS_2 . Apart from this difference, this new sample also presents two tetradrite phases. After several annealings of the sample at 723 K but also at 593 K, the minority tetradrite rich in copper ($\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) is not completely eliminated. We can conclude that the mixture of two tetradrite phases remains stable at room temperature and that, whatever the thermal treatment undergone by the sample, these results are in perfect agreement with the work of Tatsuka & Morimoto on the one hand [26, 30] and of Makovicky & Skinner on the other hand [27, 31]. According to these authors, the ternary composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ is unstable at room temperature and separates into a product of two tetradrite phases of approximate composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, a phenomenon that corresponds to an exsolution. It has also been shown that this phenomenon occurs around 373 K (cf Chapter II). Thus,

le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ monophasé, stable au-dessus de 373 K, se sépare en deux phases isostructurales mais de composition différente en deçà de cette température.

Afin de déterminer si la présence de deux phases tétraédrites dans notre échantillon est également due au mécanisme d'exsolution, nous avons réalisé des mesures de DRX en température. La Figure IV-15 illustre les diffractogrammes obtenus pour l'échantillon ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ synthétisé à partir de précurseurs lors d'une montée en température (300 – 480 K) puis lors de la redescente vers la température ambiante. La montée et la descente en température ont été effectuées par pas de 30 K.

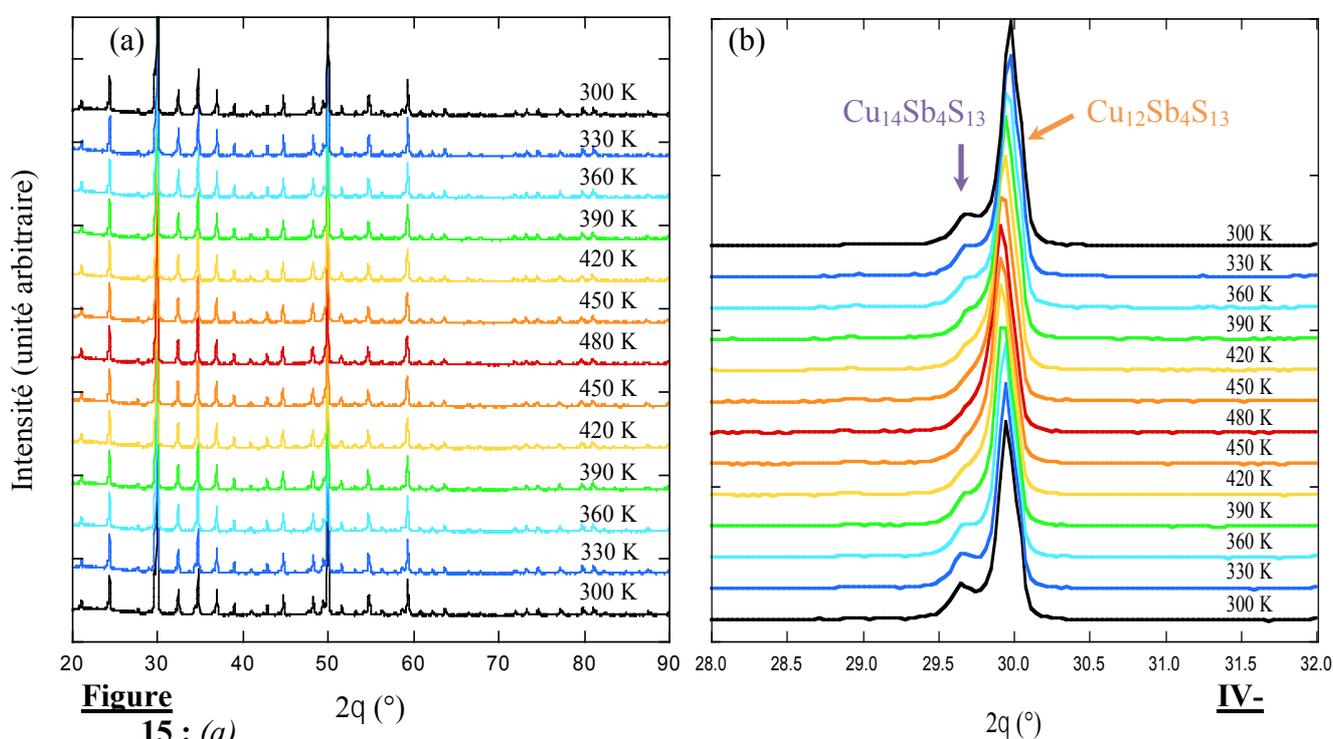


Figure 15: (a) Diffractogrammes en montée et descente en température de l'échantillon ternaire de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Pf_1) et (b) zoom sur une partie du domaine angulaire. Le cycle en température débute par le diffractogramme noir du bas.

Hormis les deux phases tétraédrites, aucune phase secondaire n'apparaît sur les diffractogrammes (Fig. IV-15a), ce qui signifie que le composé ne se décompose pas jusqu'à 480 K. Cependant, sur la Figure IV-15b, nous observons que la phase tétraédrite $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tend à disparaître autour de 390 K lors de la montée en température avant de réapparaître au cours du refroidissement à cette même température. Ce phénomène réversible de séparation de phases est caractéristique d'un processus d'exsolution. Ces résultats sont par conséquent en

parfait accord avec les résultats de Makovicky & Skinner [27] indiquant que le composé ternaire tend à se séparer vers 373 K.

L'affinement de ces différents diffractogrammes a permis de déterminer l'évolution en température des paramètres de maille de chacune des phases tétraédrites (Fig IV-16).

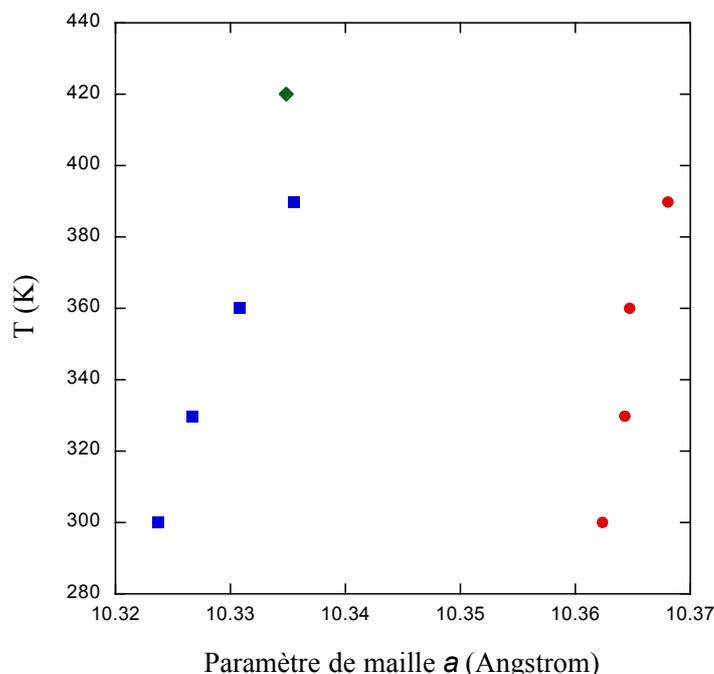


Figure IV-16 : *Dépendance en température du paramètre de maille des phases tétraédrites de l'échantillon ternaire. Les disques rouges sont ceux de la phase tétraédrite riche en Cu, tandis que les verts sont ceux de la phase pauvre en Cu. A 420 K, l'intensité des pics de diffraction de la phase riche en Cu n'est plus suffisante pour permettre un affinement. Une seule phase tétraédrite est alors présente (losange vert).*

Nous observons sur la Figure IV-16 que les paramètres de mailles des phases tétraédrites pauvre (bleu) et riche en cuivre (rouge) augmentent avec la température (300 – 390 K), caractéristique d'une dilatation de la structure tétraédrite. La valeur du paramètre de maille de la phase pauvre en cuivre évolue de 10,323(3) Å à 10,335(4) Å depuis l'ambiante jusqu'à 390 K, tandis que celle de la phase riche en cuivre évolue de 10,362(5) Å à 10,368(2) Å sur le même domaine de température. A plus haute température (420 K), l'affinement du diffractogramme avec deux phases n'est plus possible et une seule phase tétraédrite semble subsister dont le paramètre de maille est 10,3348 Å. Cette valeur est en accord avec celles obtenues pour le composé pur $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ dans la littérature. L'évolution en température des paramètres de maille est également en accord avec les travaux de Makovicky & Skinner [27].

A ce stade de nos investigations, nos résultats suggèrent que l'étape de trempe n'est pas suffisamment rapide pour éviter que le phénomène d'exsolution ne se produise. Ceci peut s'expliquer soit par une eau qui n'est pas suffisamment froide ou un tube en quartz présentant un diamètre trop important pour permettre à la chaleur d'être dissipée efficacement. Nous avons par conséquent tenté d'obtenir un matériau monophasé de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, en optant pour un tube en quartz d'un diamètre plus petit (\varnothing 8 mm) qui est trempé rapidement dans de l'eau glacée et salée à la suite d'un recuit à 573 K d'un échantillon ternaire préalablement préparé à partir de poudres d'éléments simples (Pf₂). Les diffractogrammes de DRX mesurés à température ambiante de cet échantillon trempé sont présentés Figure IV-16.

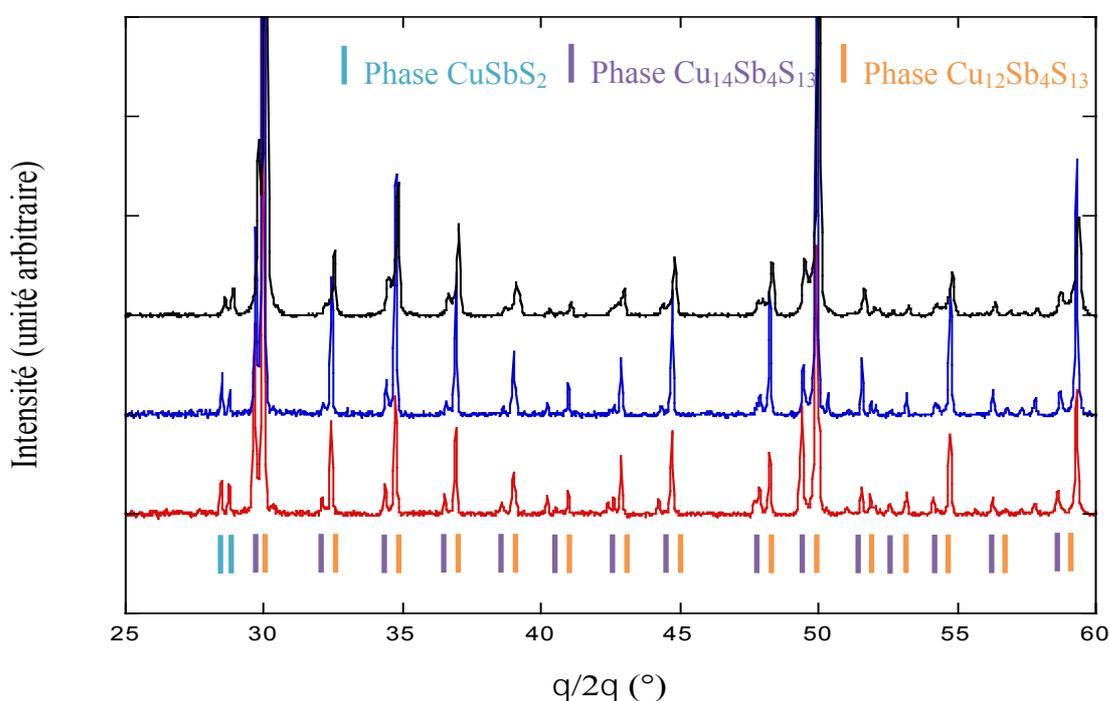


Figure IV-16 : *Diffractogrammes de l'échantillon ternaire de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (ref : CSS55) préparé en proportions stoechiométriques à partir des poudres d'éléments simples seulement (Cu, Sb, S). Les diffractogrammes ont été réalisés sur l'échantillon directement après synthèse et trempe dans de l'eau glacée (courbe rouge), après recuit de celui-ci pendant 4 jours à 573 K avec trempe dans de l'eau glacée (courbe bleue), puis après frittage à 723 K (courbe noire).*

Après la première étape de synthèse du composé, deux phases tétraédrites sont encore présentes. Par conséquent, l'utilisation d'un tube de plus petit diamètre n'a pas permis d'éviter le phénomène d'exsolution. Après avoir recuit l'échantillon à 573 K puis l'avoir trempé dans de l'eau glacée, les deux phases sont toujours présentes, dans une proportion d'environ 14 et 86 % pour $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, respectivement.

Nous avons décidé de tenter de densifier cet échantillon afin d'étudier ses propriétés de transport. La procédure de densification a cependant été modifiée afin de prendre en compte le phénomène d'exsolution et d'éviter la décomposition du matériau. Le programme en température a ainsi consisté en une montée en température de 273 à 503 K en 5 minutes ($46 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), suivi d'un palier de 5 minutes à cette température pendant lequel une pression de 80 MPa fut appliquée graduellement sur l'échantillon. Après ce palier, une seconde montée en température fut appliquée de 503 à 723 K en 4 minutes ($55 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) et finalement l'échantillon fut soumis à un second palier à cette dernière température. Ces modifications ont finalement permis d'obtenir un échantillon biphasé densifié et non décomposé. Le composé final présente néanmoins une phase secondaire identifiée comme CuSbS_2 qu'il convient de noter malgré sa faible proportion dans l'échantillon. En effet, les pics majoritaires de cette phase, positionnés à 28° sur le diffractogramme (Fig. IV- 16), sont de faible intensité en comparaison de ceux de la phase tétraédrite.

Nous avons également affiné le paramètre de maille de cet échantillon à partir des données DRX enregistrées. Les résultats sont présentés Figure IV-17 et Tableau IV-3.

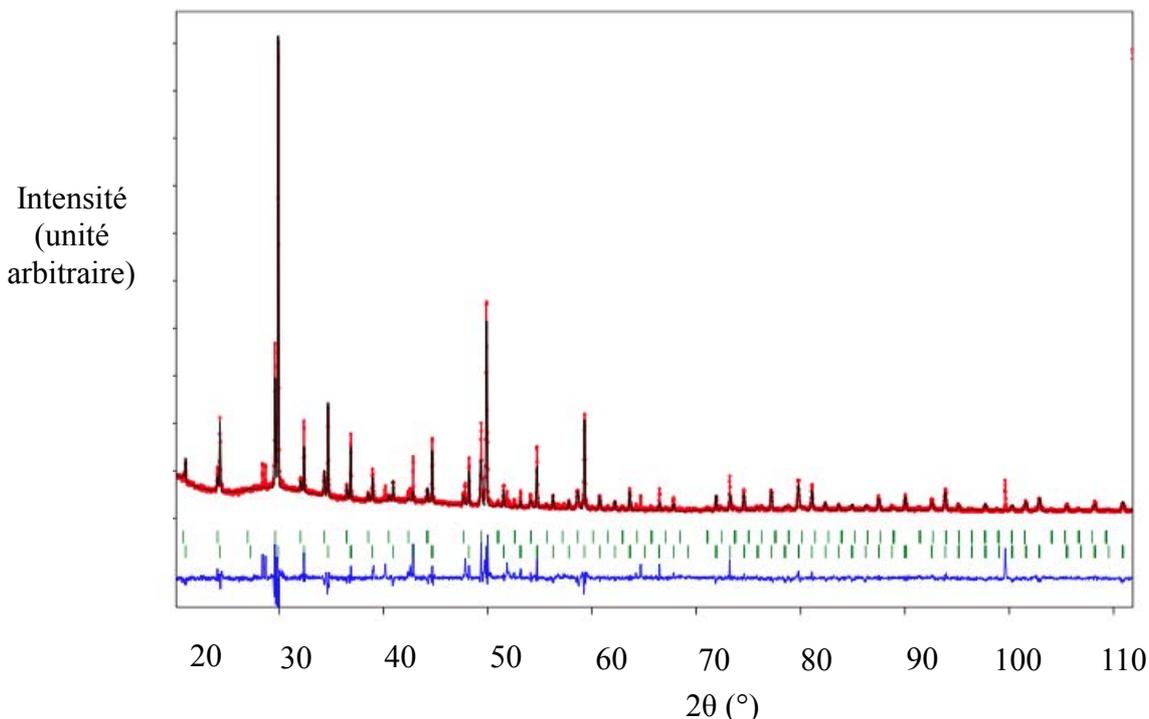


Figure IV-17 : Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme obtenu après densification. La phase secondaire présente est la phase CuSbS_2 .

Référence	Phase $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Phase $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
CSS1	10,36(2) Å	10,32(3) Å
CSS55	10,43(7) Å	10,331(8) Å
Makovicky & Skinner [27]	10,445 Å	10,322 Å

Tableau IV-3 : Paramètres de maille à température ambiante des phases tétraédrites $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ de plusieurs références.

Au final, nos résultats confirment ceux obtenus par différentes équipes scientifiques sur de nombreux échantillons de composition ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. La mise en évidence de cette instabilité à température ambiante est aussi en accord avec l'étude menée par Johnson et coll. [23] sur la stabilité électronique des composés tétraédrites. Néanmoins, des travaux récents dans le domaine de la thermoélectricité font état de l'obtention du matériau monphasé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ à température ambiante [1, 2, 19, 20, 29, 32]. Sachant que la procédure de synthèse utilisée dans le cadre de ces études est comparable à la nôtre, la synthèse aisée de ce composé ternaire reste une question ouverte.

D'autre part, aucune instabilité thermique ou chimique en fonction de la température n'a été observée pour ce matériau, laissant sous-entendre que ce composé est stable à température ambiante. Les propriétés thermoélectriques d'échantillons purs $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ont d'ailleurs été mesurées à basse et à haute température. Sachant que le composé monphasé est métastable à température ambiante, celui-ci devrait en principe se séparer en deux phases tétraédrites après un cycle de montée et de descente en température. Cependant, ce mécanisme n'a pas été mentionné jusqu'à présent du fait de l'absence de mesures réalisées depuis l'ambiante jusqu'à haute température, en montée et en descente. Seuls Suekuni et coll. [20] ont mesuré les propriétés thermoélectriques de ce composé en descente puis en montée à basses températures (2 – 350 K). Ils ont identifié la présence d'un phénomène d'hystérésis autour de 250 K (voir Fig. II-17) sans en déterminer l'origine exacte et ont observé une transition à 80 K attribuée à une transition d'origine purement électronique (transition métal-isolant).

Afin de vérifier si les transitions à 80 et 250 K révélées par l'équipe japonaise sont d'ordre structural ou non, nous avons entrepris une étude DRX à basses températures de notre échantillon préparé à partir des poudres d'éléments purs. La Figure IV-18 illustre les

diffractogrammes DRX mesurés entre 300 et 50 K pour cet échantillon, en descente (Fig. IV-18a) puis en remontée en température (Fig. IV-18b).

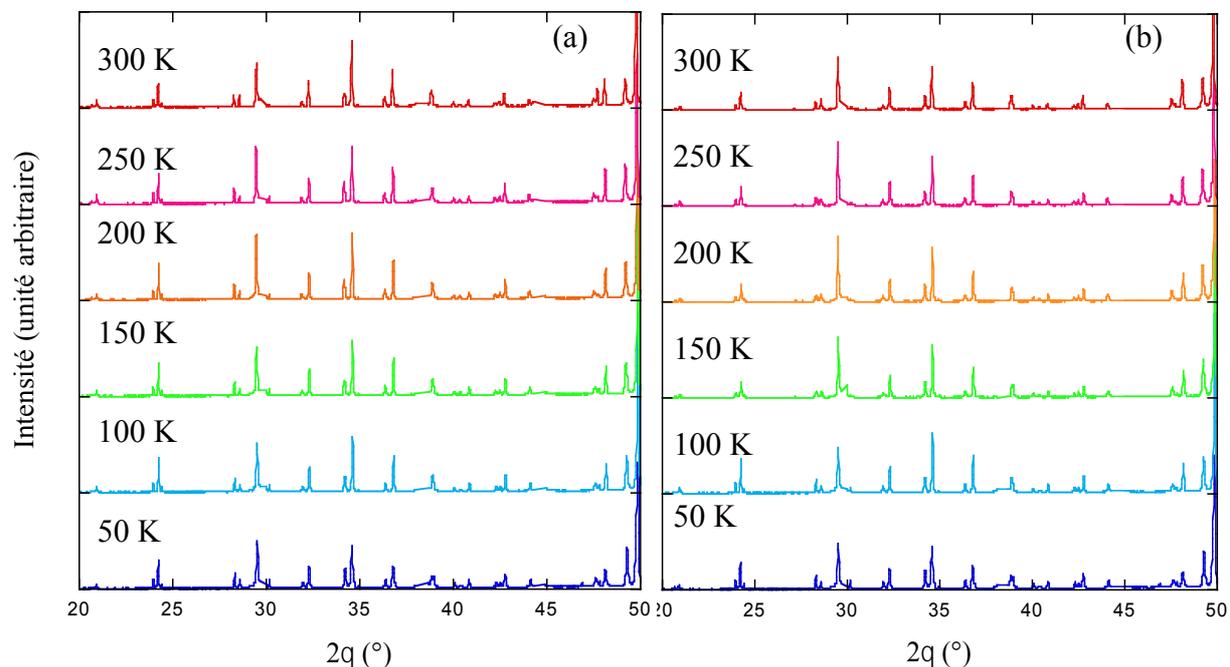


Figure IV-18 : Diffractogrammes en température de l'échantillon ternaire de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Pf_2) en montée (a) et descente (b) en température.

Entre 50 et 300 K, que ce soit en descente ou en montée en température, aucune transition structurale n'est mise en évidence par nos données expérimentales. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Suekuni et coll. [20] et semblent indiquer que la transition observée à 80 K est bien d'origine électronique. En revanche, le phénomène d'hystérésis vers 250 K ne semble pas être lié ou accompagné d'une évolution structurale. Cependant, nuancions ici l'accord de nos travaux avec les leurs puisque notre échantillon tétraédrite ternaire ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) présente deux phases tétraédrites tandis que l'échantillon ternaire de l'équipe japonaise a été décrit comme étant monophasé.

IV-3-1.b) Stabilité thermique

La stabilité thermique de l'échantillon ternaire a été mesurée depuis la température ambiante jusqu'à 923 K. Les données recueillies sont représentées Figure IV-19.

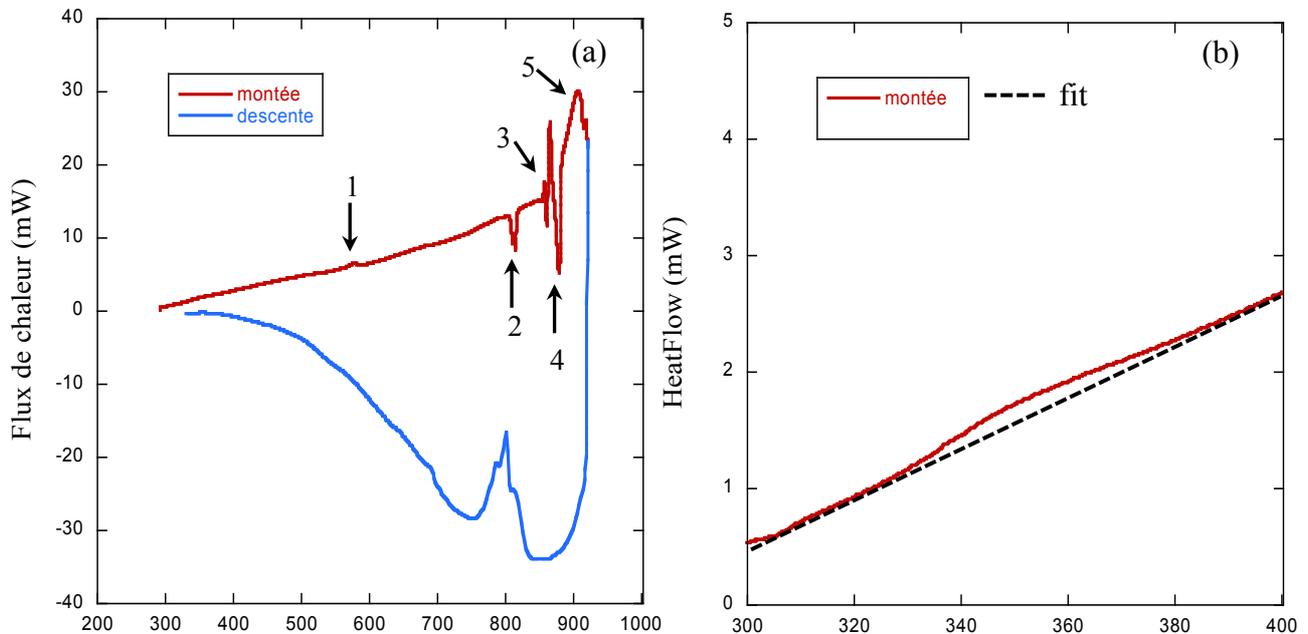


Figure IV-

19: (a) Dépendance T (K) en température du flux de chaleur de T (K) l'échantillon ternaire de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ mesurée par analyse calorimétrique différentielle (DSC). (b) zoom sur le domaine 300-400 K.

Lors de la montée en température (courbe rouge), de nombreux phénomènes thermiques interviennent. Un premier évènement exothermique dont l'amplitude reste faible (noté 1 sur le graphique) a lieu autour de 580 K. D'après les résultats de la littérature [31], l'unique évènement se déroulant entre 550 et 650 K est l'apparition de la phase famatinite (Cu_3SbS_4). Sur la base de ces travaux, nous pouvons donc associer cet évènement à la contamination de la phase tétraédrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ par la phase famatinite présente en faible proportion. Le second évènement à 800 K (2) est endothermique et correspond à la décomposition complète de la phase tétraédrite en chalcostibite (CuSbS_2), skinnerite (Cu_3SbS_3) et famatinite (Cu_3SbS_4). Les troisièmes (3) et quatrièmes (4) évènements endothermiques qui ont lieu à 850 K et 870 K, respectivement, peuvent être associés à la fusion des phases chalcostibite et skinnerite, respectivement. Toujours sur la base des travaux de Skinner & Makovicky [27], le dernier évènement (5) à 900 K correspond au début de la fusion de la phase famatinite et par conséquent au début du passage complet à l'état liquide de

l'échantillon. Nous pouvons donc conclure que le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est stable thermiquement jusqu'à environ 800 K. Au-delà de cette température, la phase tétraédrite se décompose complètement en trois autres phases (chalcostibite, skinnerite et famatinite).

La Figure IV-19b représente un zoom de la courbe DSC entre 300 et 400 K. Nous observons sur le graphique un changement de la ligne de base correspondant à un faible événement exothermique autour de 340 K. C'est à cette même température que le phénomène d'exsolution prend place pour la composition ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ d'après les résultats de DRX à haute température. Il est donc possible que ce faible signal soit dû au phénomène d'exsolution.

IV-3-1.c) Homogénéité chimique

Nous avons réalisé des cartographies X des différents éléments chimiques présents dans le composé ternaire après SPS. L'échantillon n'a pas été poli du fait de sa grande fragilité. Il nous est ainsi possible d'étudier la distribution de ces éléments dans le matériau pour en discuter son homogénéité et la présence éventuelle de phase(s) secondaire(s) non détectées par DRX. Les Figures IV-20a et IV-20b présentent les images MEB obtenues en électrons secondaires et rétrodiffusés.

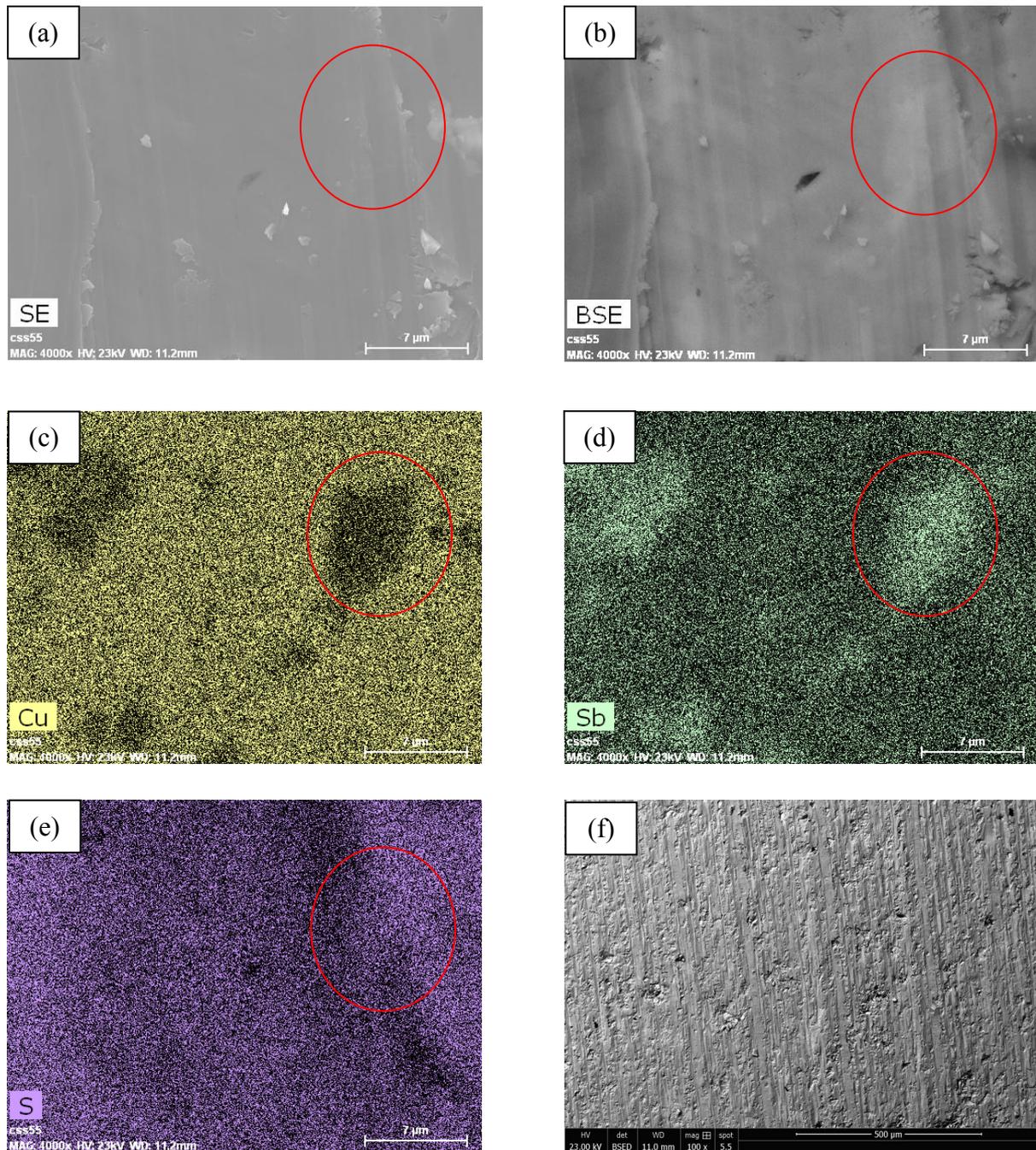


Figure IV-20 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ préparé à partir des poudres d'éléments simples. (a) Image en électrons secondaires (SE) d'une partie de l'échantillon (échelle $7\ \mu\text{m}$), (b) même image en électrons rétrodiffusés, cartographie X du cuivre (c), de l'antimoine (d), du soufre (e). (f) Autre image de l'échantillon en électrons rétrodiffusés (échelle $500\ \mu\text{m}$). Le cercle rouge délimite une zone correspondant à la phase secondaire CuSbS_2 .

La Figure IV-20f, qui représente l'image prise en électrons rétrodiffusés à une échelle de 500 μm , montre que les phases tétraédrites de compositions idéales $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ne sont pas différenciables du fait des faibles écarts en composition entre les deux phases.

D'autre part, la Figure IV-20b révèle la présence de plusieurs zones plus claires que la matrice grise, dont l'une est délimitée par un cercle rouge sur l'image, caractéristiques de la présence d'une phase secondaire. Cette dernière est également mise en évidence sur les Figures IV-20c et IV-20d où respectivement l'intensité du cuivre y est inférieure au sein de la phase qu'autour de celle-ci, tandis que l'intensité de l'antimoine y est supérieure. La composition de cette phase secondaire, déterminée par EDX, a pour composition CuSbS_2 , en accord avec les diagrammes de phases ternaires rapportés dans la littérature [30]. La taille de la zone correspondant à ces phases peut atteindre jusqu'à quelques dizaines de microns en surface.

IV-3-2) Séries au tellure (composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$)

Deux séries d'échantillons tétraédrites au tellure de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ont été préparées à partir de synthèses basées sur la réaction de précurseurs (Pf_1) et d'autres uniquement à partir de poudres d'éléments simples (Pf_2). Nous avons testé différents taux de substitution afin de déterminer le domaine de solubilité du tellure en supposant que celui-ci se substitue à l'antimoine. Pour la série Pf_1 , nous avons fait varier la teneur en tellure entre 0,75 et 2,50 atomes par formule unitaire alors que pour la série Pf_2 y varie de 0,5 à 2.

La première voie de synthèse utilisée fut celle des précurseurs pour des raisons de gain de temps et de sécurité. Cependant, comme nous allons le voir, les résultats obtenus se sont avérés être différents de ceux rapportés par Lu & Morelli [33] sur une même série d'échantillons au tellure préparés à partir des éléments simples et non de précurseurs. Nous avons par conséquent entrepris la synthèse d'une seconde série de composés tellurés dans des conditions similaires à celle de Lu & Morelli.

IV-3-2.a) Propriétés structurales de la série au tellure préparée à partir des précurseurs (Pf₁)

La série Pf₁ est constituée d'échantillons tétraédrites substitués au tellure préparés à partir du mélange de précurseurs (CuS, Sb₂S₃) et de poudres d'éléments purs (Cu, Te) en proportion stoechiométrique. Cette première voie de synthèse fut réalisée en raison de la possibilité de tremper le matériau depuis les hautes températures, sans risque d'explosion due au soufre pur sous forme gazeuse, car cet élément se retrouve ici allié au cuivre (CuS) et à l'antimoine (Sb₂S₃).

La Figure IV-21 montre les diffractogrammes DRX obtenus après synthèse des échantillons préparés à partir de précurseurs.

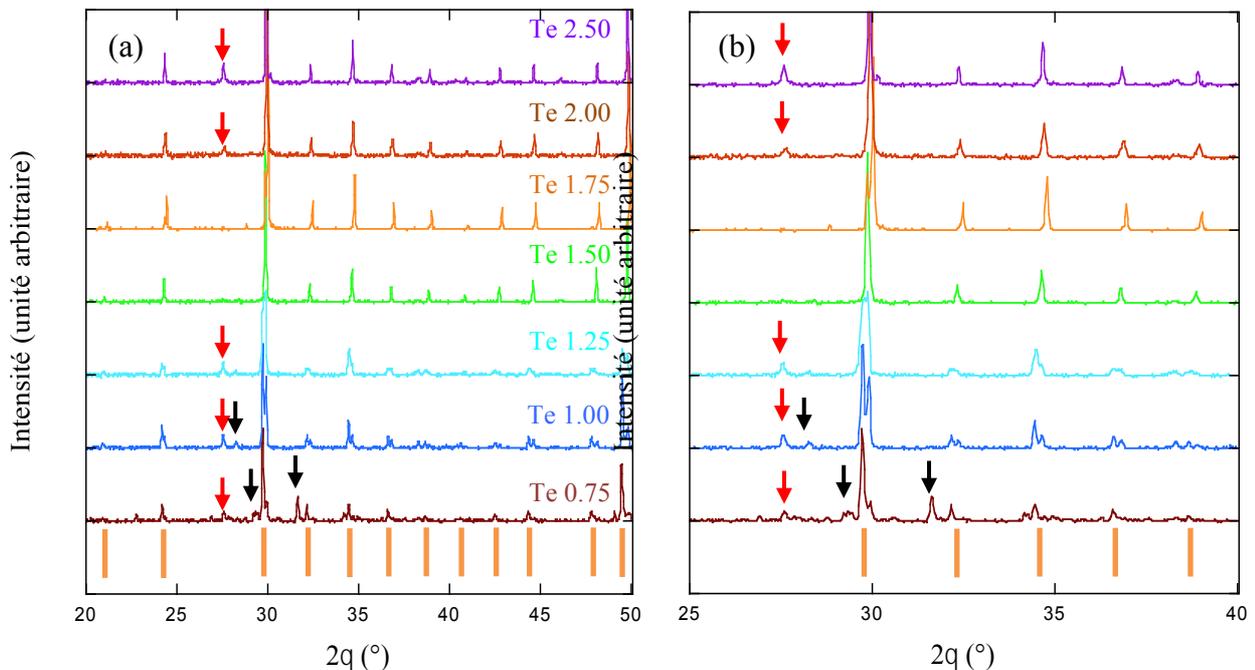


Figure IV-21 : (a) Diffractogrammes après synthèse des composés tétraédrites $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ préparés à partir des précurseurs (Pf₁). (b) zoom sur le domaine angulaire 25-40°. La position des pics de Bragg attendus pour la phase tétraédrite est identifiée par les barres oranges (|). Les phases secondaires ($Cu_{2-y}S$, $CuSbS_2$ ou Cu_3SbS_4) sont identifiées par une flèche noire tandis que la phase de tellure est notifiée par une flèche rouge.

Nous pouvons observer que tous les échantillons à base de tellure préparés dans le cadre de cette série présentent une phase tétraédrite majoritaire. Certains d'entre eux présentent également une phase secondaire qui est le plus souvent du tellure pur. D'autres phases secondaires sont également visibles. Cependant le faible nombre de pics de diffraction et leur

faible intensité ne nous ont pas permis de déterminer avec certitude la nature exacte de ces phases (Cu_{2-y}S , CuSbS_2 ou Cu_3SbS_4). Les diffractogrammes des échantillons faiblement substitués ($y = 0,75$; $1,00$ et $1,25$) montrent un dédoublement des pics de la phase tétraédrite (Figure IV-21b). Ceci suggère la présence d'une seconde phase tétraédrite de composition légèrement différente ayant par conséquent un paramètre de maille différent.

Afin de faire évoluer les phases en présence vers une unique phase pure tétraédrite, tous les échantillons présentant une phase secondaire ont été recuits à 723 K. Les composés $y = 1,50$; $1,75$ et $2,00$ de cette série n'ont donc subi aucun traitement thermique. Le temps de recuit nécessaire pour éliminer la ou les phases secondaires n'a pas été identique pour tous les échantillons. Par exemple, le composé $y = 1,00$ a dû être recuit 10 jours à 723 K, tandis que le composé $y = 1,25$ l'a été pendant 14 jours. La Figure IV-22 illustre les diffractogrammes obtenus sur les matériaux après recuit.

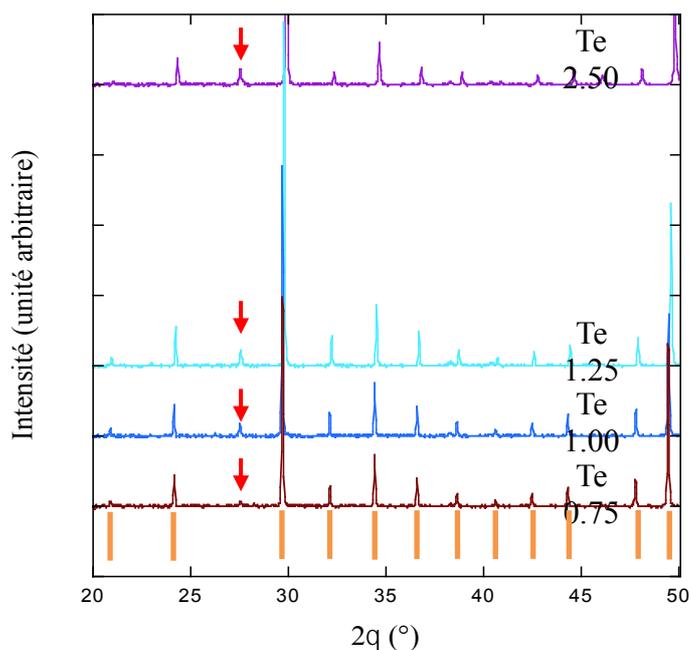


Figure IV-22 : *Diffractogrammes après recuit des composés tétraédrites tellurés ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$) préparés à partir des précurseurs (Pfi). La phase tétraédrite de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est identifiée par les barres oranges (■). La phase de tellure est notifiée par une flèche rouge.*

Les diffractogrammes montrent que les composés $y = 0,75$; $1,00$ et $1,25$ présentent après recuit une unique phase tétraédrite, contaminée seulement par une faible fraction de tellure dans le cas des deux derniers composés. L'étape de recuit a donc permis l'élimination de la seconde phase tétraédrite mais pas entièrement celle du tellure pur. Cet élément ne s'est

donc pas totalement intégré dans la matrice tétraédrite pour les composés $y = 1,00$ et $1,25$. Par ailleurs, aucun changement notable avant et après recuit (7 jours à 723 K) n'est survenu pour l'échantillon $y = 2,50$. D'après ces résultats, la limite haute de solubilité du tellure semble donc se situer entre $y = 2,0$ et $y = 2,5$.

A la suite de cette étape de recuit, les matériaux ont été densifiés par SPS. Afin de vérifier que l'étape de consolidation des poudres n'a pas engendré de dégradation des matériaux, nous avons systématiquement analysé les échantillons densifiés par DRX. Les résultats de ces mesures sont regroupés Figure IV-23.

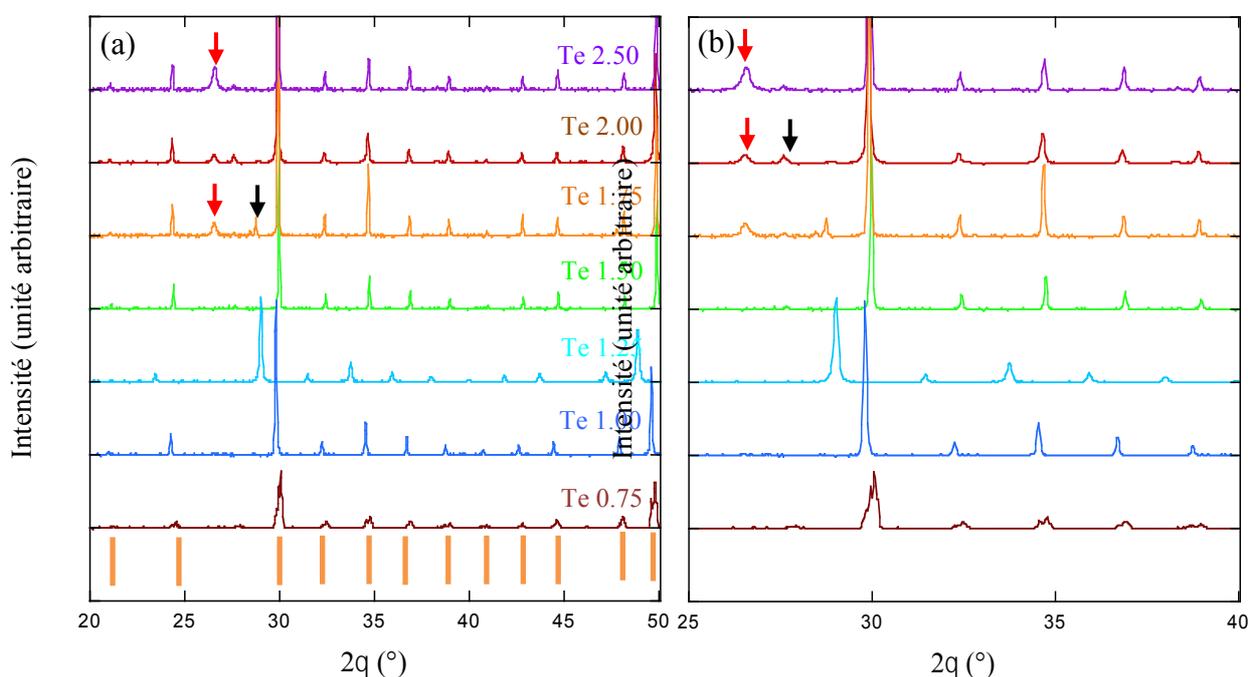


Figure IV-23 : (a) Diffractogrammes après densification par SPS des composés tétraédrites tellurés ($Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$) préparés à partir des précurseurs (Pfi) et (b) zoom sur le domaine angulaire $25-40^\circ$. La phase tétraédrite de composition $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ est identifiée par les barres oranges (I). Les phases secondaires ($Cu_{2-y}S$, $CuSbS_2$ ou Cu_3SbS_4) sont identifiées par une flèche noire tandis que la phase de tellure est notifiée par une flèche rouge.

Les diffractogrammes des composés $y = 1,00$; $1,25$ et $1,50$ révèlent la présence d'une unique phase tétraédrite après densification. Le composé $y = 0,75$ (Fig. IV-23b) s'est en revanche décomposé en deux phases tétraédrites, signe de son instabilité. L'échantillon $y = 2,50$ reste contaminé par une phase de tellure pur en dépit de plusieurs traitements thermiques. Nos résultats semblent donc indiquer que cette méthode de synthèse ne permet pas d'obtenir une phase tétraédrite pure avec une concentration de tellure inférieure à $y = 0,75$. Ceci entre en contradiction avec les résultats de Lu & Morelli [33] qui ont synthétisé avec succès une

série de composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ avec $0,10 \leq y \leq 1,50$. Bien que surprenante, cette différence entre les deux voies de synthèse est confirmée par les paramètres de maille de nos échantillons obtenus par affinement des diffractogrammes précédents. Deux exemples d'affinement sont illustrés Figure IV-24.

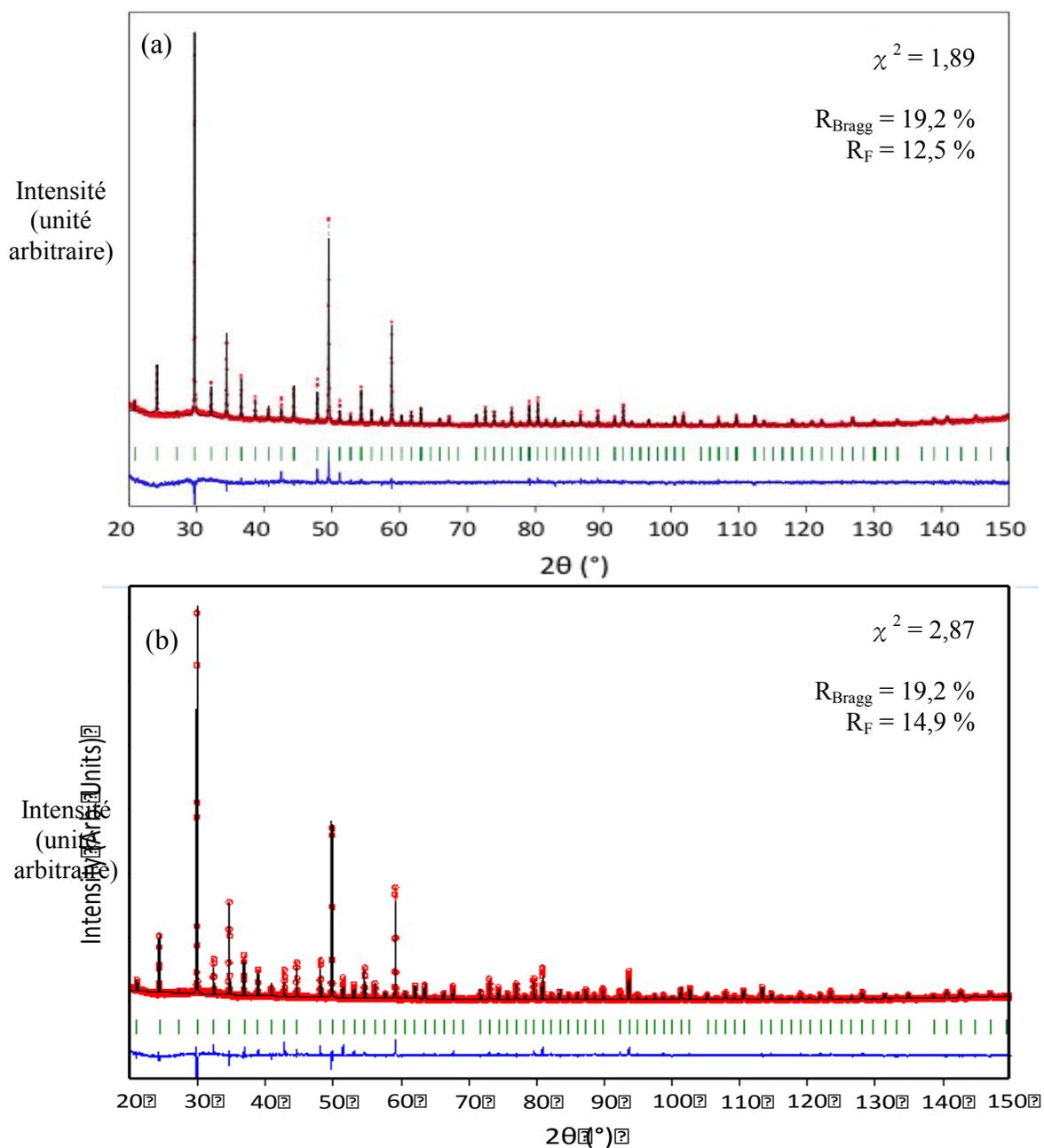


Figure IV-24 : Affinements des diffractogrammes DRX des matériaux $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ (b) obtenus sur poudre à température ambiante. Les données expérimentales sont représentées par des cercles rouges tandis que la courbe noire correspond au spectre calculé. La ligne bleue représente la différence entre le diffractogramme expérimental et calculé. Les barres verticales vertes correspondent aux réflexions de Bragg de la phase tétraédrite.

Les paramètres obtenus sont représentés Figure IV-25 en fonction de la concentration de tellure nominale.

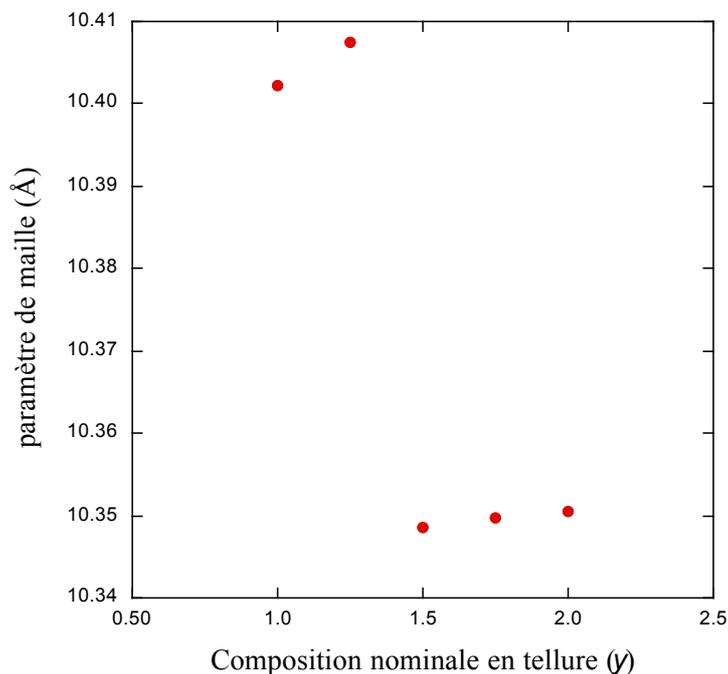


Figure IV-25 : Dépendance du paramètre de maille en fonction de la concentration en tellure des échantillons $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ préparés à partir des précurseurs (*Pf1*)

Comme nous pouvons le constater, les paramètres de maille des échantillons $y = 1,00$ et $1,25$ ($10,402(2)$ et $10,407(1)$ Å, respectivement) sont significativement plus élevés que ceux des échantillons $y = 1,50$; $1,75$ et $2,00$ qui présentent des paramètres de maille de l'ordre de $10,35$ Å. Le paramètre de maille de ces trois composés augmente quasi-linéairement avec la concentration en tellure en accord avec une loi de Vegard. Il est important de noter que les valeurs obtenues pour les composés $y = 1,00$ et $1,25$ ne sont pas dues à des erreurs expérimentales. Des diffractogrammes de ces deux échantillons, mesurés à l'aide d'un autre diffractomètre de l'Institut, ont confirmé ces résultats. De plus, nous avons également obtenu les mêmes résultats sur un deuxième échantillon préparé dans les mêmes conditions. Ces deux valeurs très élevées peuvent par conséquent être considérées comme intrinsèques à ces deux composés. Il est intéressant de noter que des valeurs au-delà de $10,40$ Å ont également été obtenues dans plusieurs échantillons du composé ternaire $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ par Makovicky & Skinner [27], pour la phase riche en Cu. Ils ont attribué l'augmentation de ce paramètre soit à la présence d'atomes de cuivre sur des sites interstitiels, soit à une concentration en antimoine supérieure à quatre atomes par formule chimique ou bien encore à une combinaison de ces deux possibilités. Nous pouvons donc supposer que les compositions réelles des composés $y =$

1,00 et 1,25 présentent également de tels écarts par rapport à la stoechiométrie nominale. Comme nous allons le voir dans la partie suivante, les résultats obtenus sur les échantillons préparés directement à partir de poudres confirment que des différences existent entre des échantillons préparés par les deux méthodes de synthèse.

IV-3-2.b) Série au tellure préparée à partir des poudres d'éléments simples (Pf₂)

Dans la partie précédente, nous avons noté que la limite basse de solubilité du tellure dans les composés tétraédrites préparés à partir des précurseurs (Pf₁) est plus haute que celle référencée dans la littérature par Lu & Morelli [33] sur une même série d'échantillons tétraédrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ synthétisée à partir de poudres d'éléments simples. Afin de vérifier que la voie de synthèse utilisée est responsable de cette différence, nous avons réalisé une nouvelle série d'échantillons au tellure préparés cette fois-ci à partir de poudres d'éléments simples uniquement (Pf₂).

La Figure IV-26 montre les diffractogrammes DRX obtenus après synthèse des échantillons de la série (Pf₂).

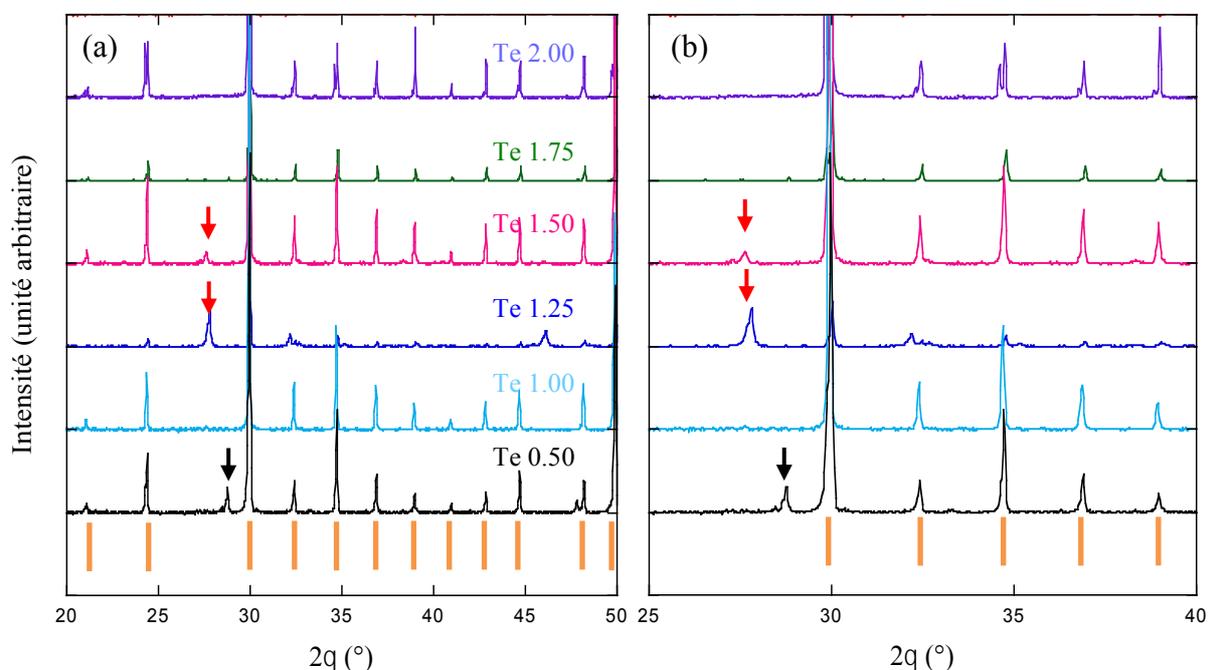


Figure IV-26 : (a) Diffractogrammes après synthèse des composés tétraédrites tellurés ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$) préparés à partir des poudres d'éléments simples uniquement (Pf₂) et (b) un zoom sur le domaine angulaire 25-40°. La position des pics de Bragg attendus pour la phase tétraédrite est identifiée par les barres oranges (I). Les phases secondaires sont identifiées par une flèche noire et rouge pour le tellure pur.

Nous observons que tous les échantillons à base de tellure de la série Pf_2 présentent une phase tétraédrite majoritaire, certains présentant une phase secondaire minoritaire qui est le plus souvent du tellure pur. Seul le composé $y = 0,50$ présente une autre phase secondaire dont la nature exacte n'a pas pu être déterminée à partir de ces données seules. Cette phase peut en effet correspondre à une phase Cu_{2-y}S , CuSbS_2 ou Cu_3SbS_4 .

D'autre part, aucun dédoublement des pics de diffraction n'est apparent quelle que soit la composition nominale de l'échantillon. Ce résultat marque une première différence avec la série précédente dans laquelle les échantillons avec une faible concentration de tellure présentaient ce type de séparation de phase. Il semble donc que cette méthode directe de synthèse permet d'obtenir une phase tétraédrite avec de faibles fractions de tellure. Nous verrons au Chapitre V consacré aux mesures des propriétés de transport que ces différences observées entre les deux séries ont des conséquences importantes sur les propriétés électroniques et thermiques de ces matériaux.

Tous les échantillons, à l'exception du composé $y = 2,00$, ont été recuits dans le but d'éliminer les phases secondaires résiduelles. La Figure IV-27 illustre les diffractogrammes DRX mesurés sur les matériaux après recuit de la série Pf_2 .

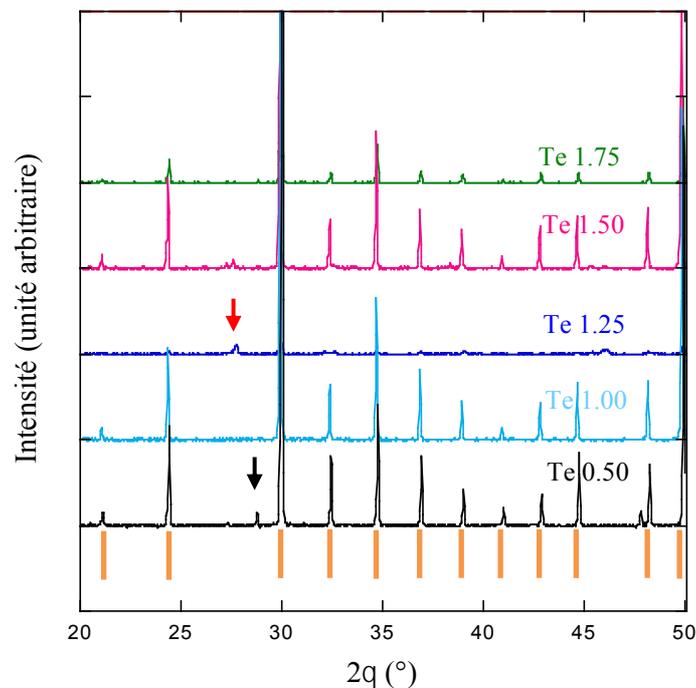


Figure IV-27 : (a) Diffractogrammes après recuit des composés tétraédrites tellurés ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$) préparés à partir des poudres d'éléments simples uniquement (Pf_2). La phase tétraédrite de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est identifiée par les barres oranges (|). Les phases secondaires sont identifiées par une flèche noire et rouge pour le tellure pur.

La proportion de phases secondaires des composés $y = 0,50$ et $1,50$ a nettement diminué, sans pour autant disparaître, après un premier recuit à 673 K pendant 7 jours et 573 K pendant 6 jours, respectivement. Le composé $y = 1,25$ s'est totalement décomposé après ce traitement thermique en une autre phase non identifiée par DRX, tandis que les phases secondaires dans le composé $y = 1,75$ ont disparu après 1 mois de recuit à 723 K .

A la suite de cette étape de recuit, les matériaux ont été densifiés. Afin de vérifier que cette étape de consolidation des poudres n'a pas engendré de dégradation des matériaux, nous avons analysé les échantillons frittés par DRX. Les résultats de ces mesures sont regroupés Figure IV-28.

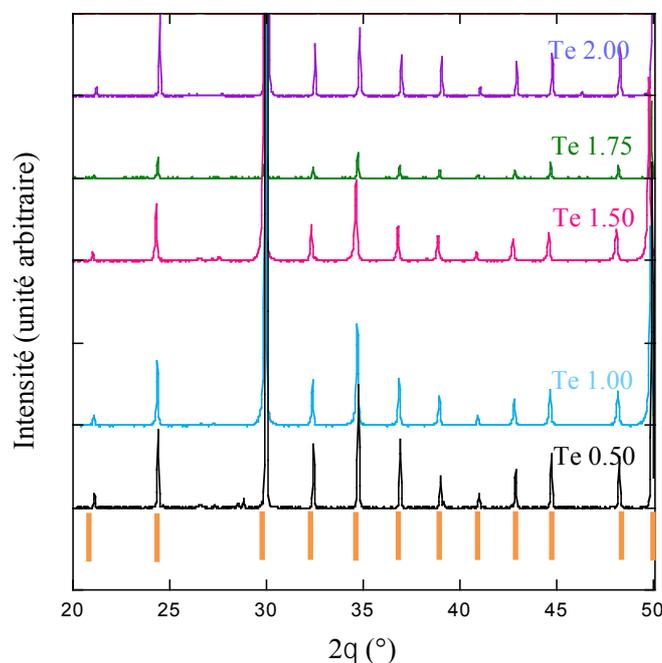


Figure IV-28 : *Diffraction patterns after densification by SPS of tellurite tetraedrites ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ from simple elements powders only (Pf_2). The tetraedrite phase of composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ is identified by the orange bars (|).*

Nous constatons tout d'abord que les composés $y = 1,00$; $1,50$; $1,75$ et $2,00$ de la série Pf_2 ne présentent pas de phases secondaires. Le composé $y = 0,50$, en revanche, présente des pics supplémentaires. Un recuit après densification à 673 K pendant 5 jours a par conséquent été nécessaire pour éliminer cette phase qui s'est formée durant le traitement par SPS. En revanche, le matériau $y = 1,25$ n'a pas été densifié en raison de sa décomposition après recuit.

Nous remarquons finalement que les deux voies de synthèse testées permettent l'obtention de composés tétraédrites au tellure bien que l'application de long recuits pour éliminer les phases secondaires résiduelles pour certaines compositions soit nécessaire. De plus, l'étape de densification par SPS peut conduire à la décomposition du matériau ou à l'élimination de phase(s) secondaire(s) dans certains cas.

Nous constatons également que la limite basse de solubilité du tellure de la série Pf_2 est inférieure à celle de la série Pf_1 . En effet, pour la série Pf_2 cette limite est égale ou inférieure à $x = 0,50$ (Fig. IV-28 et IV-29) tandis que celle de la série Pf_1 est située entre $y = 0,75$ et $y = 1,00$ (Fig. IV-23 et IV-24). La voie de synthèse par éléments simples semble donc donner accès à un plus grand domaine de solubilité du tellure que la voie par précurseurs.

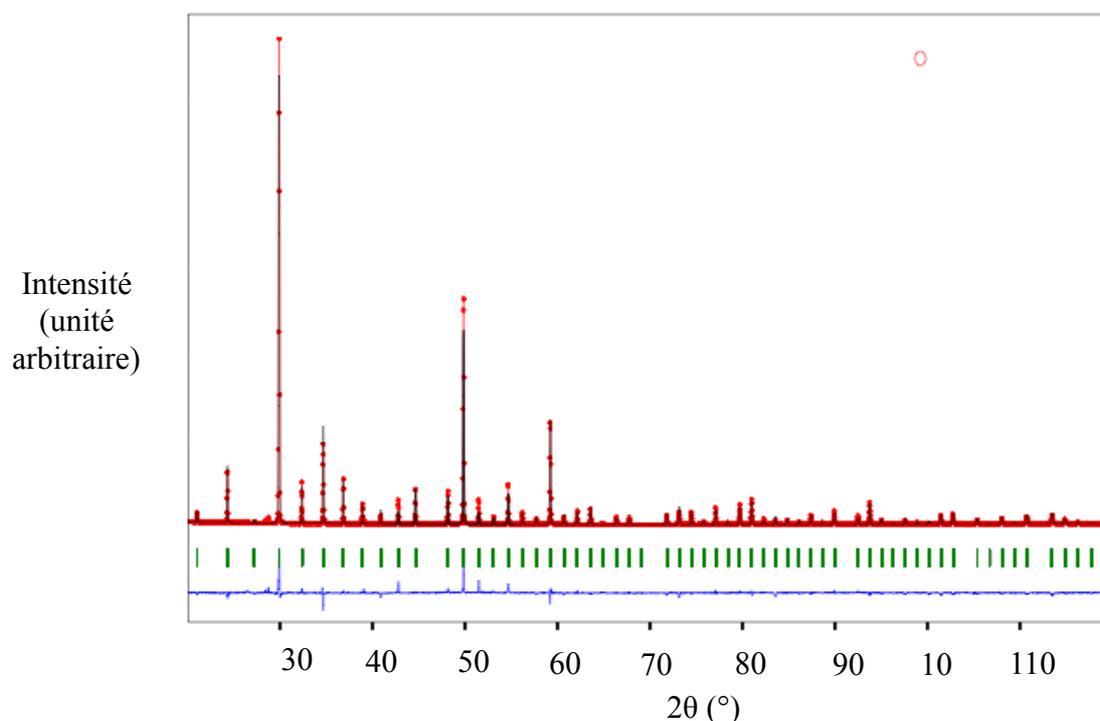


Figure IV-29 : Affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X du composé tétraédrite $Cu_{12}Sb_{3,5}Te_{0,5}S_{13}$ obtenu sur poudre à température ambiante. Les données expérimentales sont représentées par des cercles rouges tandis que la courbe noire correspond au spectre calculé. La ligne bleue, située au-dessous, représente la différence entre le spectre expérimental et celui calculé. Les marques vertes correspondent aux réflexions de Bragg de la phase tétraédrite.

Comme la Figure IV-29 le montre, nous avons affiné les paramètres de maille des échantillons de la série Pf_2 présentant une seule phase pure tétraédrite (Figure IV-30).

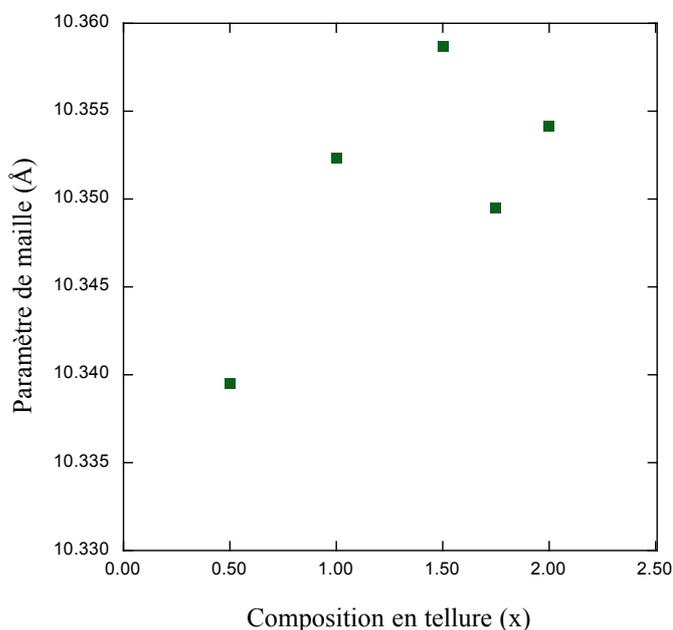


Figure IV-30 : *Dépendance du paramètre de maille en fonction de la concentration en tellure des échantillons $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ préparés à partir des éléments simples (Pf_2).*

Nous constatons ici que le paramètre de maille de cette série Pf_2 n'augmente pas de manière linéaire avec la concentration en tellure sur tout le domaine de solubilité de cet élément. Ce dernier augmente de $y = 0,50$ (10,339(2) Å) à $y = 1,50$ (10,358(2) Å) pour ensuite diminuer pour le composé $y = 1,75$ (10,349(1) Å). Finalement, il augmente de nouveau pour $y = 2,00$ (10,354(3) Å). Cependant, à la différence de la série Pf_1 , aucun échantillon (même faiblement substitué au tellure) de la série Pf_2 ne présente un paramètre de maille autour de 10,40 Å.

Les résultats obtenus pour la série d'échantillons préparés à partir des éléments simples (Pf_2) sont en parfait accord avec les travaux de Lu & Morelli [33] réalisés sur la même série de composés tellurés.

La première voie de synthèse que nous avons utilisée (avec des précurseurs) semble permettre d'obtenir des échantillons qui présentent vraisemblablement des écarts à la stoechiométrie. L'origine exacte des différences observées n'est cependant pas encore élucidée. Il serait intéressant par exemple de tenter de synthétiser des composés à partir des

poudres mais avec des compositions non stoechiométrique de façon à déterminer si ces écarts apparaissent et peuvent être contrôlés quelle que soit la technique de synthèse employée.

IV-3-2.c) Homogénéité chimique

La technique d'analyse de diffraction des rayons X présente une limite de détection qui varie en fonction de la composition chimique de la matrice. Celle-ci ne permet de détecter la présence d'impuretés qu'à des taux de concentration minimum de l'ordre de 2 %, voire au-delà. Ainsi, des phases secondaires en très faible proportion, ou même à l'état de trace, ne sont pas visibles sur les spectres DRX. Il est par conséquent essentiel de coupler cette technique à des techniques d'imagerie pour mettre en évidence la présence de toutes les phases d'un échantillon, leur proportion ainsi que leur distribution. La microscopie électronique à balayage couplée à son analyse X est une sonde de choix pour étudier l'homogénéité d'un échantillon. Par conséquent, nous avons caractérisé la distribution des éléments chimiques et la présence d'éventuelles phases secondaires minoritaires dans nos composés par cartographie des rayons X à l'aide de cette technique.

Les données recueillies après analyse des composés $y = 1,00$; $1,50$ et $2,00$ de la série **Pf₁** (voie par précurseurs) sont rassemblées sur les Figures IV-31, IV-32 et IV-33, tandis que celles recueillies sur les composés de la série **Pf₂** (voie directe) sont présentées sur les Figures IV-34, IV-35 et IV-36. Les études ont été menées sur les échantillons obtenus après frittage SPS. Chaque figure est composée de deux images en électrons rétrodiffusés (BSE), mettant l'accent sur la présence éventuelle de phases secondaires et sur l'homogénéité du matériau, et de quatre autres obtenues après analyse X de chacun des éléments chimiques présents dans le matériau (Cu, Sb, Te, S) révélant leur distribution au sein de celui-ci.

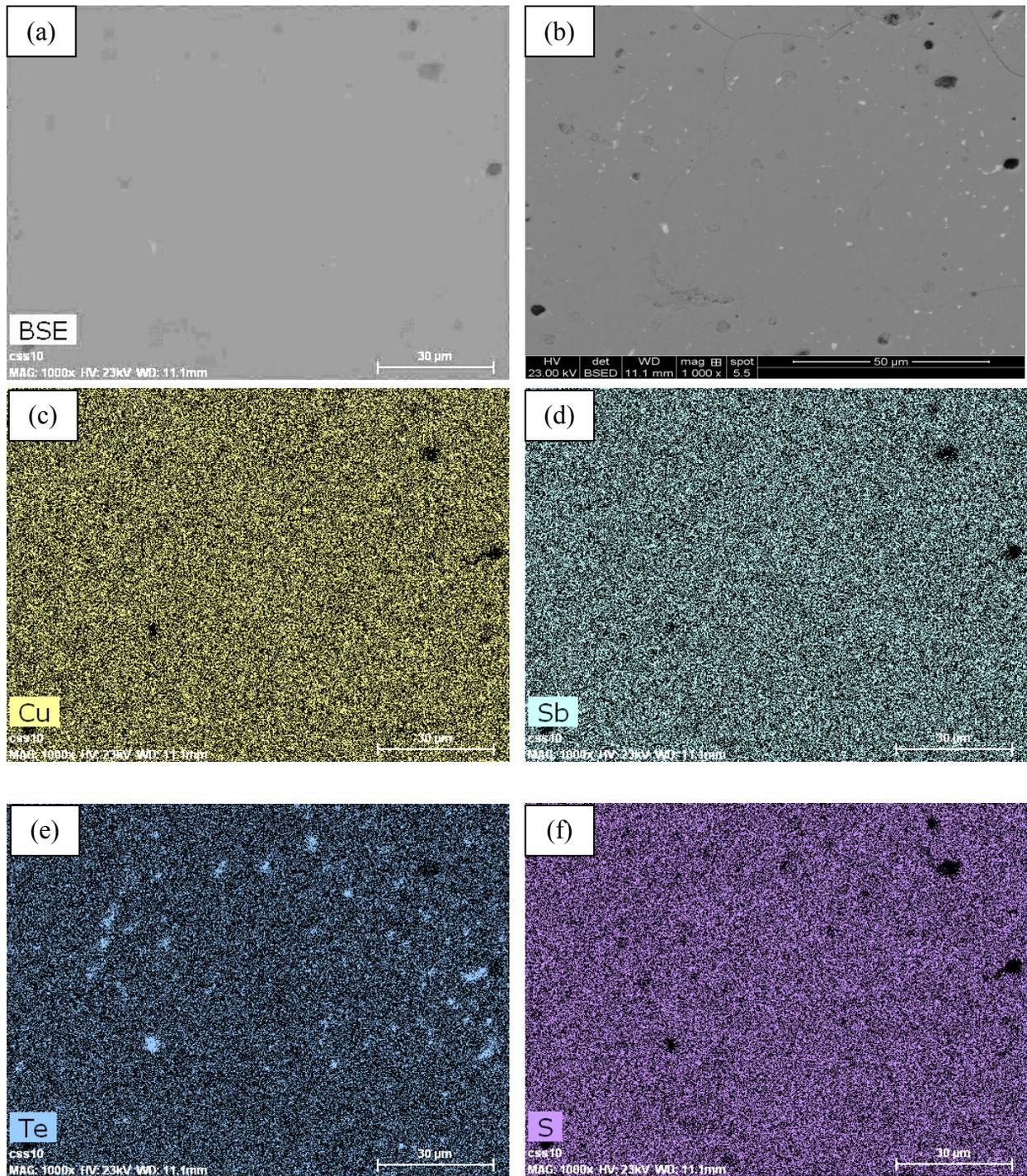


Figure IV-31 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$ préparé à partir des précurseurs (Pf₁) en proportion stoechiométrique. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 30 μm), (b) seconde image en BSE (échelle 50 μm), cartographie X du cuivre (c), de l'antimoine (d), du tellure (e) et du soufre (f)

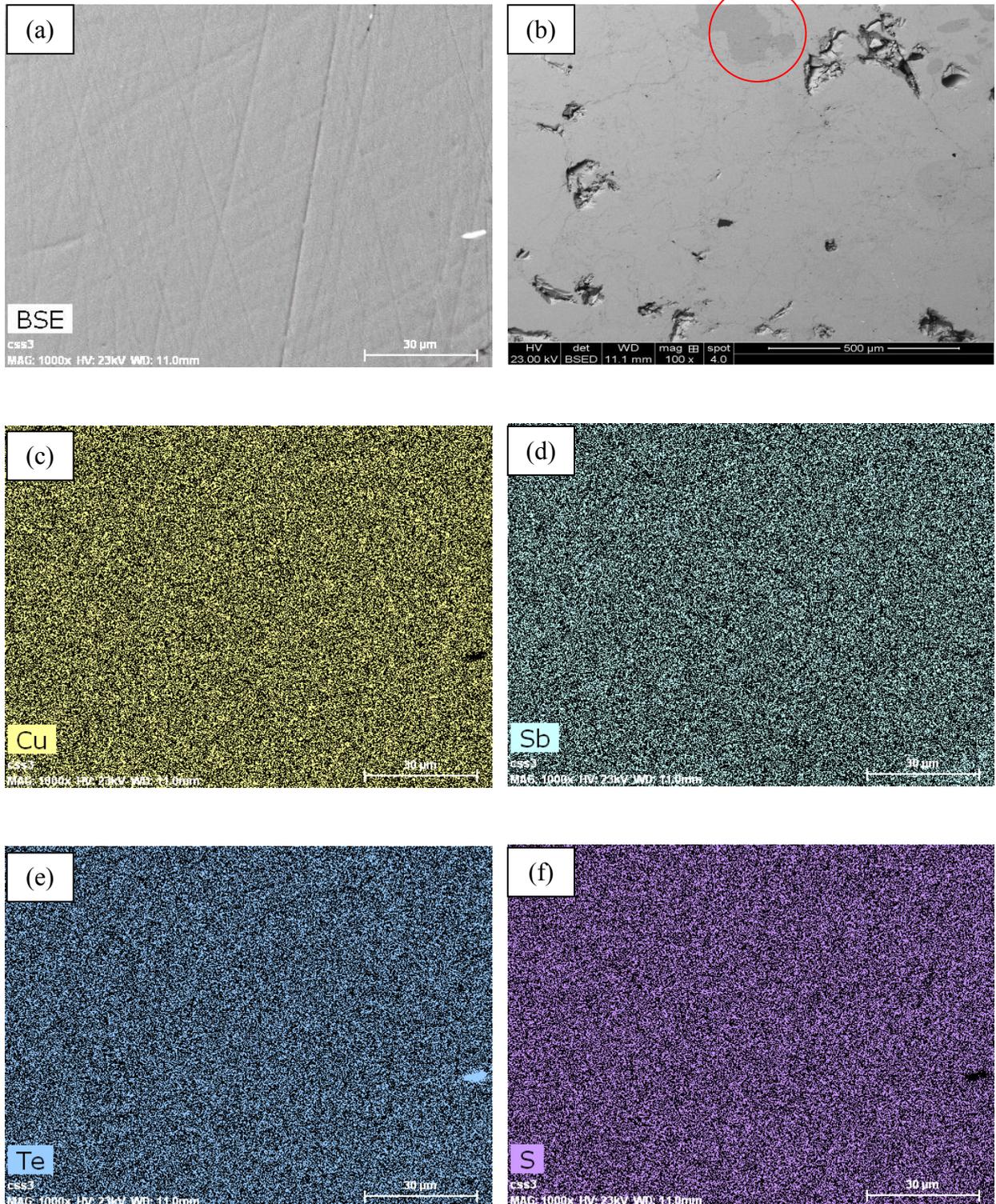


Figure IV-32: Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2.5}\text{Te}_{1.5}\text{S}_{13}$ préparé à partir des précurseurs (Pf_1) en proportion stoechiométrique. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 30 μm), (b) seconde image en BSE (échelle 500 μm), cartographie X du cuivre (c), de l'antimoine (d), du tellure (e) et du soufre (f). Le cercle rouge délimite la zone de la phase secondaire $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$.

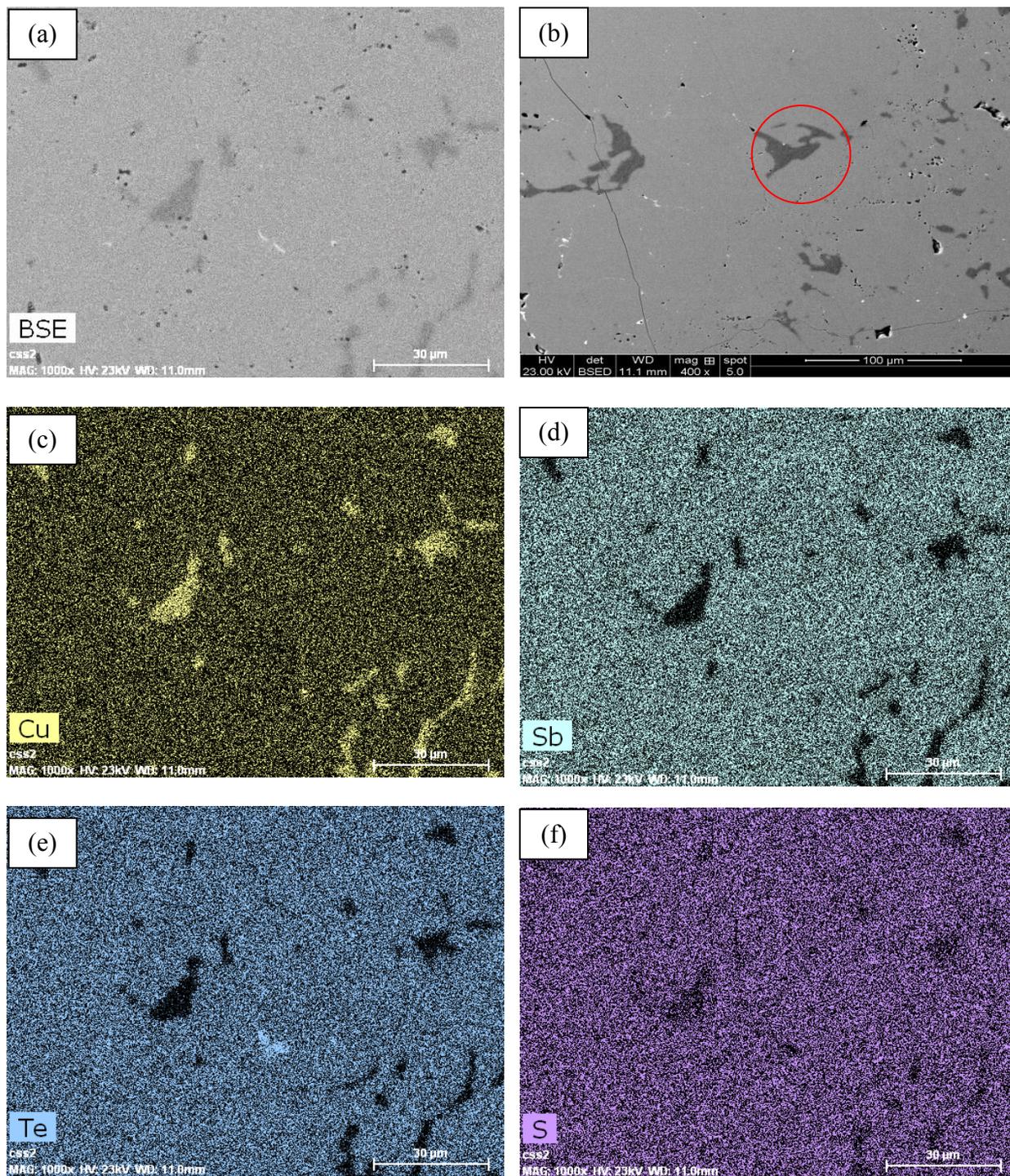


Figure IV-33 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ préparé à partir des précurseurs (Pf_1) en proportion stoechiométrique. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 30 μm), (b) seconde image en BSE (échelle 100 μm), cartographie X du cuivre (c), de l'antimoine (d), du tellure (e) et du soufre (f). Le cercle rouge délimite la zone de la phase secondaire $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$.

L'observation par MEB du composé $y = 1,00$ (Fig. IV-31) ne laisse entrevoir la présence d'aucune phase secondaire à l'échelle macroscopique. La distribution des éléments chimiques est homogène sur les images *c*, *d*, *e* et *f*, ce qui est également le cas sur l'ensemble du matériau. Néanmoins, nous remarquons la présence de petites zones blanches, de l'ordre du micron, en très faibles proportions, déterminées comme étant du tellure. Celui-ci n'aurait pas réagi. Ces résultats indiquent par conséquent que la composition réelle en tellure de la phase tétraédrite devrait être plus faible que la composition nominale.

Sur la Figure IV-32, nous voyons que le composé $y = 1,50$ semble être encore plus homogène que le précédent de part l'absence de ces petites zones blanches synonyme d'un taux d'insertion maximal du tellure dans la matrice. La distribution des éléments chimiques est aussi très homogène. Nous remarquons sur la Figure IV-32b une zone grise plus foncée déterminée comme étant une phase $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. Cette phase, non détectée par DRX, est ici mise en évidence en faible proportion sur l'ensemble de l'échantillon.

La proportion de cette phase sur les images du composé $y = 2,00$ semble être supérieure à celle de l'échantillon précédent (Fig. IV-33). En effet, les zones sombres y sont plus nombreuses bien que cette phase secondaire reste tout de même très minoritaire. De plus, des petits points blancs sur l'image IV-33b laissent sous-entendre que tout le tellure ne s'est pas totalement inséré dans la phase tétraédrite. Malgré tout, la distribution des éléments chimiques peut encore une fois être considérée comme homogène.

L'ensemble des composés de la série Pf_1 présente une distribution homogène des éléments chimiques dans la matrice tétraédrite. Une phase secondaire de composition $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ a été identifiée dans les échantillons $y = 1,50$ et $2,00$ alors qu'un peu de tellure non inséré dans cette matrice a été mis en évidence pour $y = 1,00$. La proportion de ces phases reste néanmoins très faible ($\leq 2\%$) si bien que les échantillons de cette série pour $1,00 \leq y \leq 2,00$ peuvent être considérés comme homogènes.

Les données recueillies par MEB sur les composés $y = 1,00$; $1,50$ et $2,00$ de la série Pf_2 sont présentées sur les Figures IV-34, IV-35 et IV-36 respectivement.

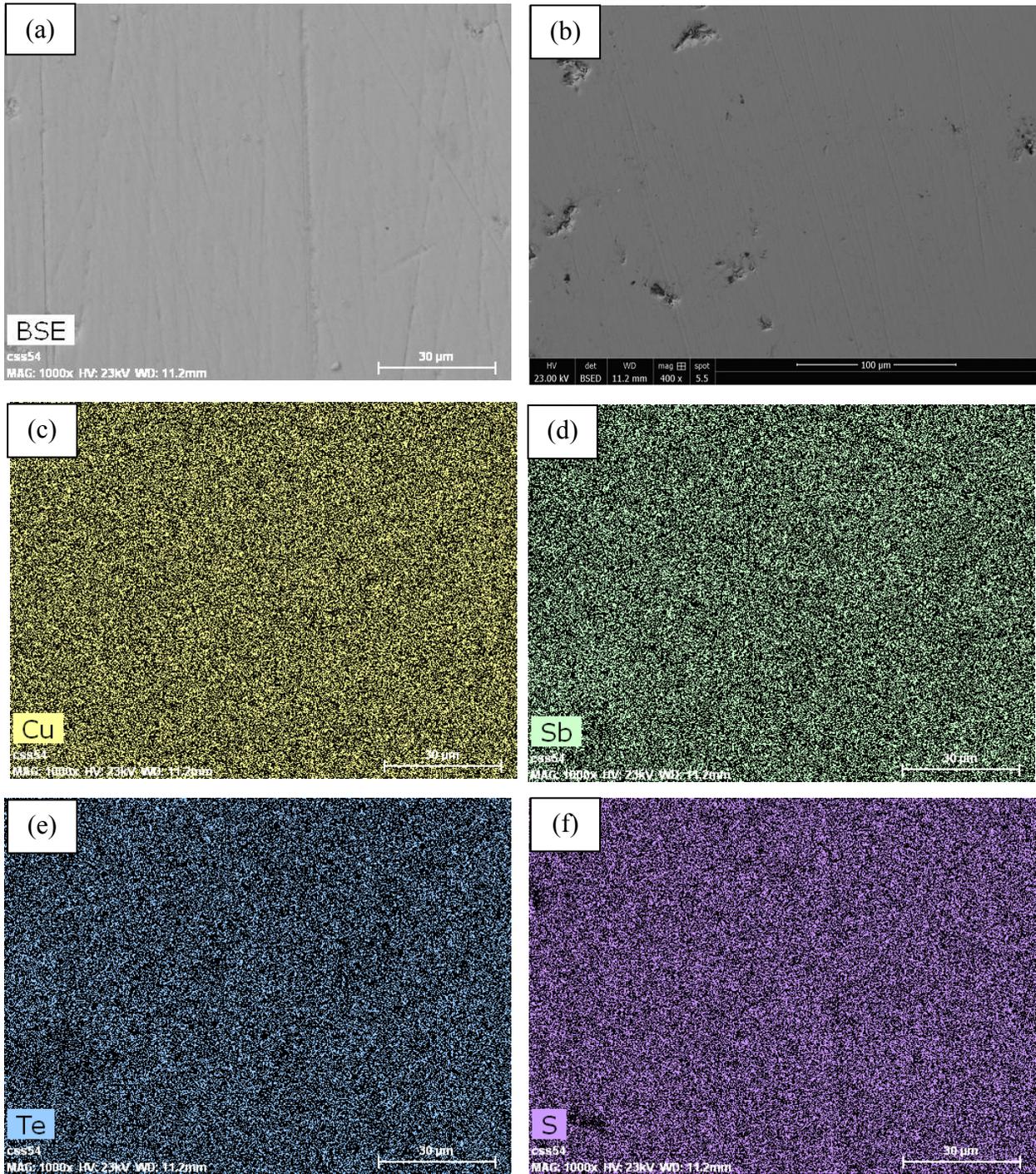


Figure IV-34 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$ préparé à partir des poudres d'éléments simples (P_{f_2}) en proportion stoechiométrique. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 30 μm), (b) seconde image en BSE (échelle 100 μm), cartographie X du cuivre (c), de l'antimoine (d), du tellure (e) et du soufre (f).

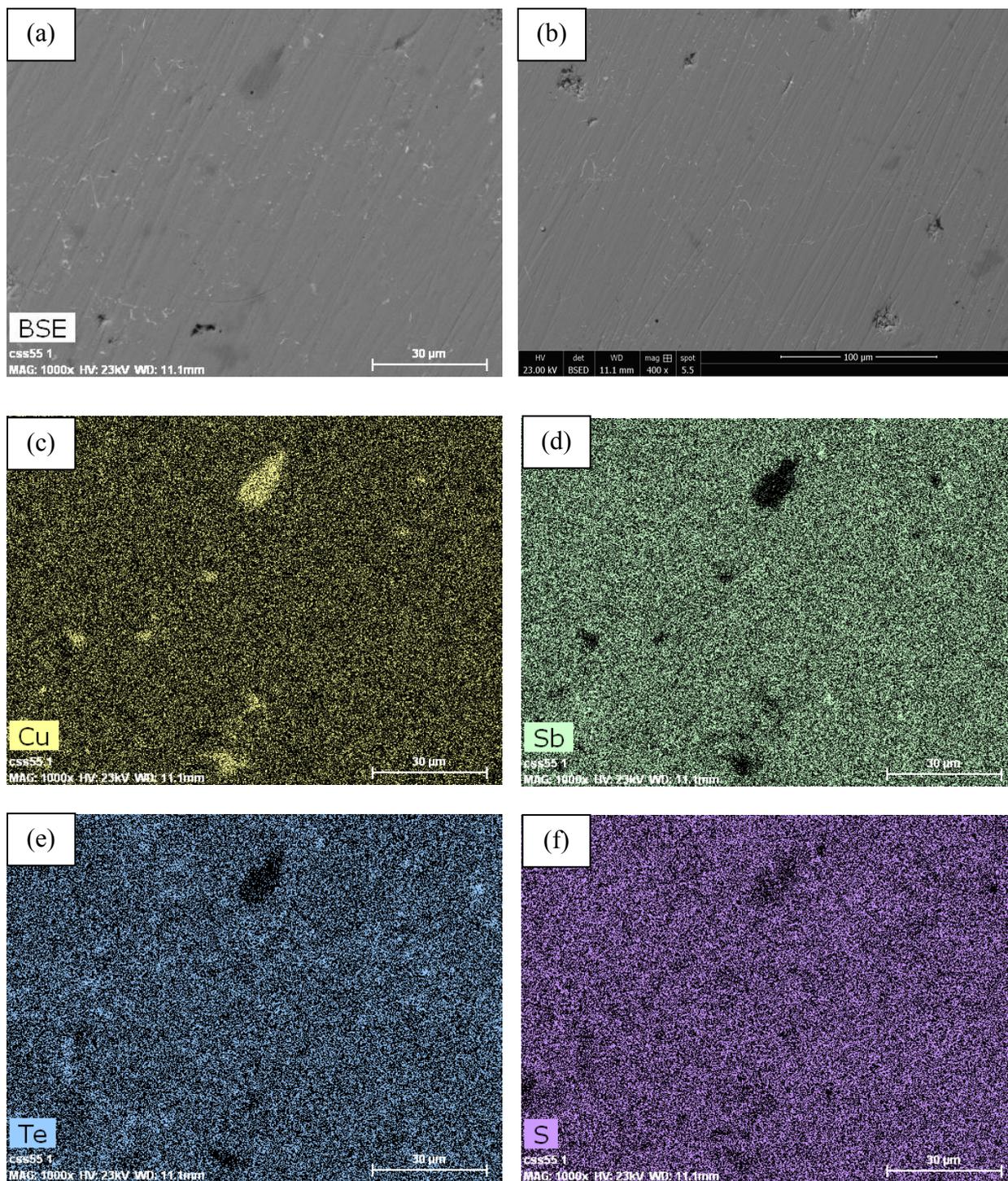


Figure IV-35 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $Cu_{12}Sb_{2.5}Te_{1.5}S_{13}$ préparé à partir des poudres d'éléments simples (Pf_2) en proportion stoechiométrique. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 30 μm), (b) seconde image en BSE (échelle 500 μm), cartographie X du cuivre (c), de l'antimoine (d), du tellure (e) et du soufre (f).

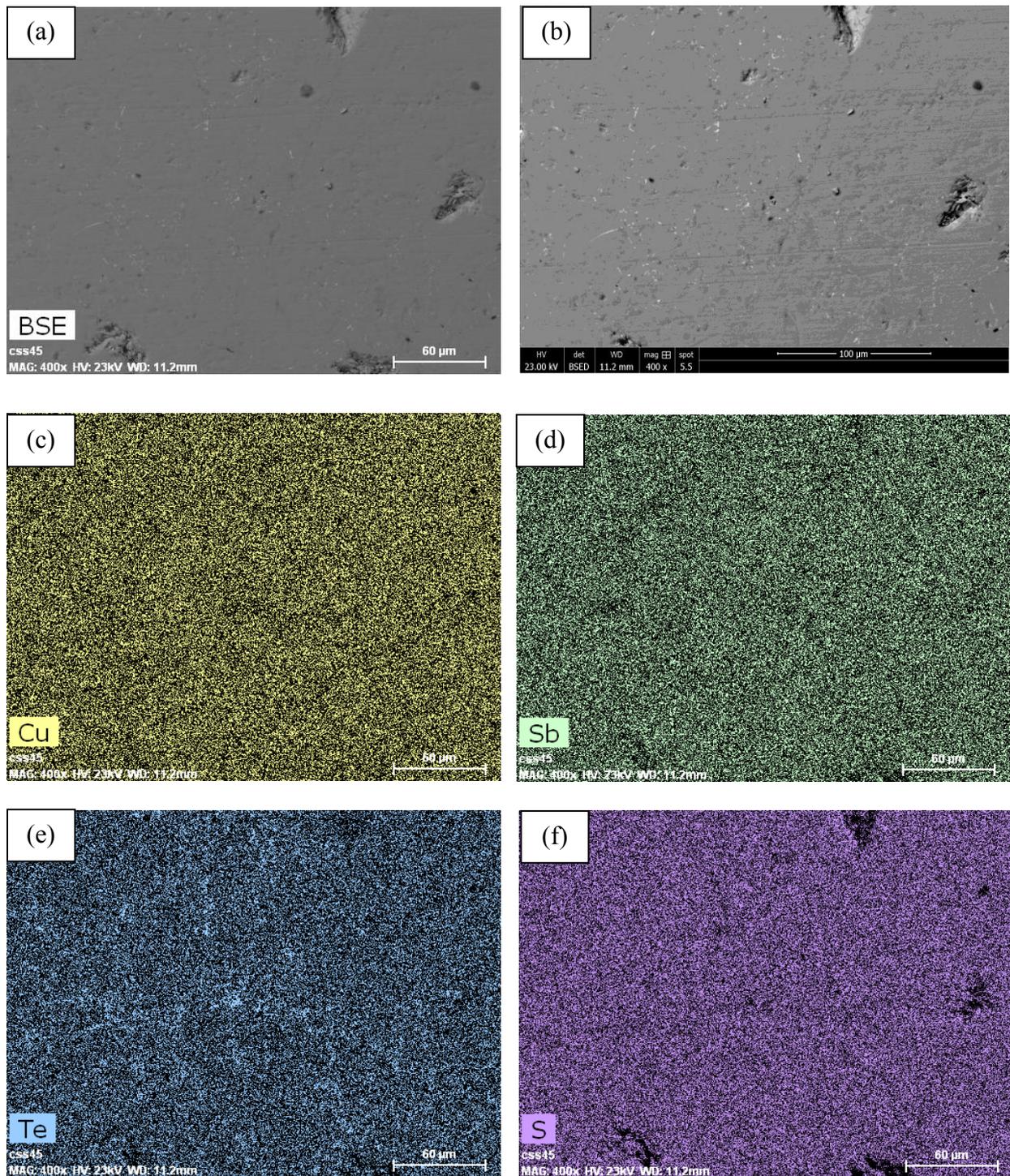


Figure IV-36 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $Cu_{12}Sb_2Te_2S_{13}$ préparé à partir des poudres d'éléments simples (Pf_2) en proportion stoechiométrique. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 30 μm), (b) seconde image en BSE (échelle 100 μm), cartographie X du cuivre (c), de l'antimoine (d), du tellure (e) et du soufre (f).

L'observation par MEB du composé $y = 1,00$ (Fig. IV-34) de la série Pf_2 montre que celui-ci ne présente pas de phases secondaires. La distribution des éléments chimiques est homogène d'après les images *c*, *d*, *e* et *f*, ce qui est également le cas sur l'ensemble du matériau comme dans le cas du composé $y = 1,00$ de la série Pf_1 . Ici, cependant, nous ne remarquons pas la présence de zones blanches attribuées au tellure. On peut ainsi supposer que la composition réelle en tellure de la phase tétraédrite du composé $y = 1,00$ est très proche de la composition nominale. Par conséquent, après densification, l'échantillon préparé uniquement à partir des poudres d'éléments simples apparaît comme étant plus homogène que son équivalent préparé à partir des précurseurs.

Dans le cas du composé $y = 1,50$ de la série Pf_2 , nous constatons sur la Figure IV-35 une distribution homogène des éléments Cu, Sb, Te et S dans la matrice (zone grise sur l'image en BSE) ainsi que la présence d'une autre phase plus sombre (entourée d'un cercle sur l'image IV-35a), déterminée comme étant Cu_2S . Cette phase, non détectée par DRX, est en faible proportion sur l'ensemble de l'échantillon (Fig. IV-35b). D'après ces observations, la proportion de la phase secondaire de l'échantillon $y = 1,50$ de la série Pf_2 est plus faible que celle du même composé pour la série Pf_1 , indiquant une meilleure homogénéité pour l'échantillon préparé à partir des poudres d'éléments simples.

La précédente remarque est également vraie pour l'échantillon $y = 2,00$ de la série Pf_2 puisque ce dernier ne présente pas de phase secondaire contrairement à son homologue de la série Pf_1 . Les images de cartographie X sur les Figures IV-36c, IV-36d, IV-36e et IV-36f montrent en effet une distribution homogène des éléments chimiques composant le matériau, traduisant également une forte homogénéité de celui-ci.

Pour conclure, tous les composés tellurés de la série Pf_2 présentent une distribution homogène des éléments chimiques dans la matrice tétraédrite. Une phase secondaire de composition Cu_2S a été identifiée dans l'échantillon $y = 1,50$ en très faible proportion ($\leq 2\%$). Ces conclusions restent vraies pour les autres échantillons ($y = 0,50$ et $1,75$) de cette série.

IV-3-2.d) Stabilité thermique

Nous nous sommes également intéressés à la stabilité thermique des tétraédrites synthétiques à base de tellure. A l'aide de mesures DSC, nous avons caractérisé le comportement en température de nos échantillons afin de déterminer leur domaine de stabilité. Les Figures IV-37 et IV-38 illustrent les données enregistrées pour deux composés de chaque série (Pf_1 et Pf_2 respectivement) lors de la montée en température.

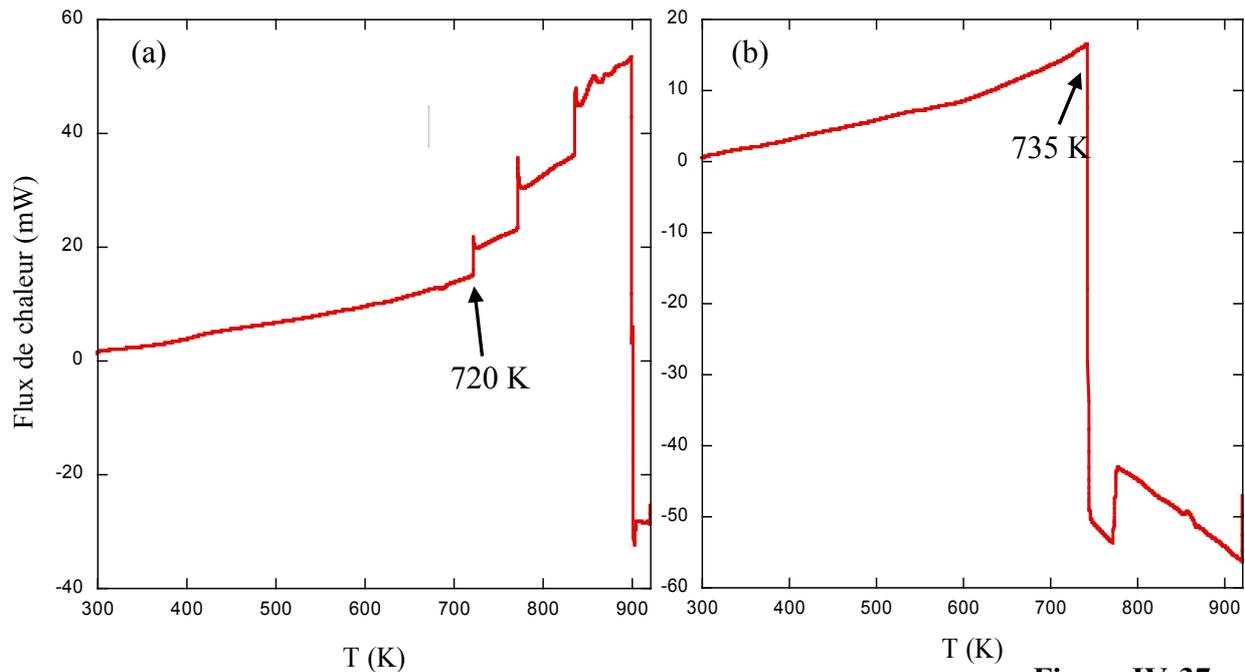


Figure IV-37 :

Dépendance en température du flux de chaleur des échantillons tétraédrites (a) $Cu_{12}Sb_2Te_2S_{13}$ et (b) $Cu_{12}Sb_3Te_1S_{13}$ de la série Pf_1 mesurées par analyse calorimétrique différentielle (DSC 121 SETARAM).

Les échantillons $y = 2,00$ et $1,00$ de la série Pf_1 montrent un comportement en température similaire en-deçà de la température à laquelle le premier événement thermique survient. L'augmentation quasi monotone du signal qui est observé peut être causé par l'utilisation de creuset acier inox non exactement identique entre celui contenant la référence et celui contenant l'échantillon à analyser (mC_p différent) ou par la faible conductivité thermique de nos matériaux entraînant une faible diffusion de la chaleur. Ces deux échantillons présentent respectivement un premier événement thermique important à 720 K et 735 K, traduisant leur instabilité thermique. Nous remarquons que ces événements ne sont pas uniformes et révèlent des intensités (flux de chaleur) différentes, ainsi qu'un caractère (endothermique ou exothermique) opposé.

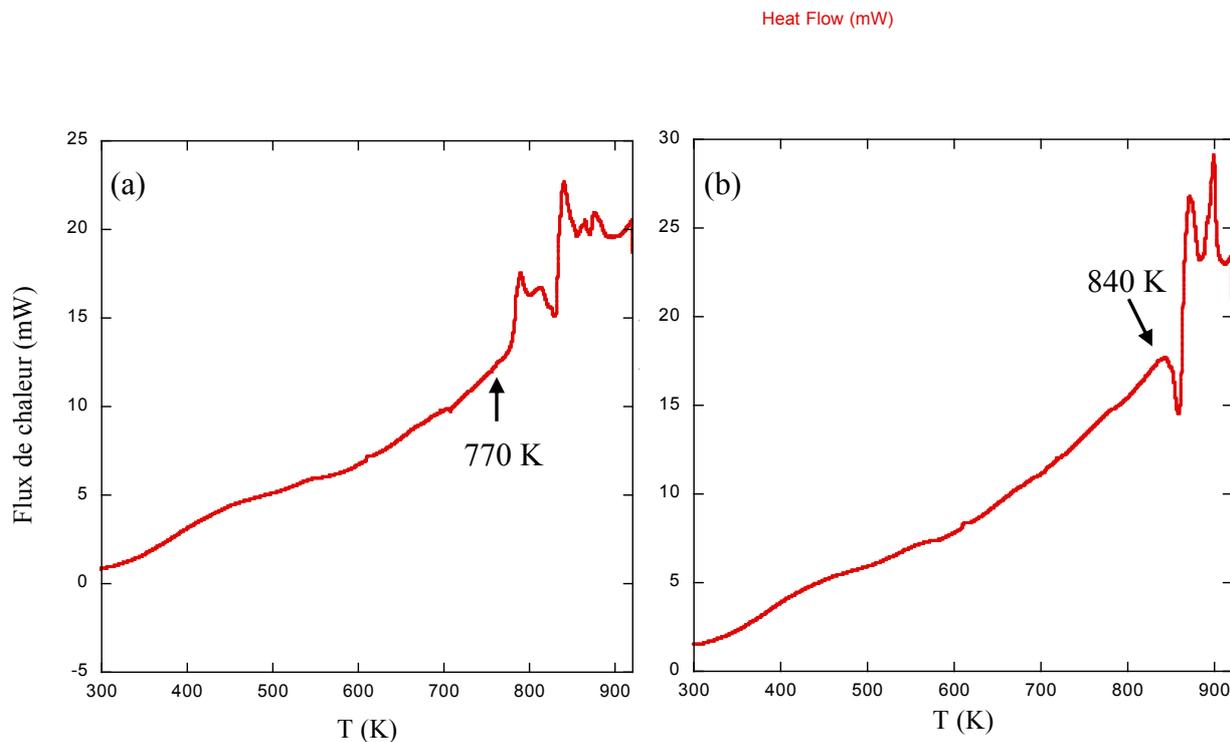


Figure IV-38 : *Dépendance en température du flux de chaleur des échantillons tétraédrites (a) $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ et (b) $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$ de la série Pf_2 mesurées par analyse thermogravimétrique (DCS 121 SETARAM)*

Sur les Figures IV-38a et IV-38b dévolues aux échantillons de la série préparée à partir des éléments simples (Pf_2), nous observons aussi que le flux de chaleur dégagé augmente de manière continue avec la température. A haute température, des phénomènes thermiques successifs prennent place bien que les températures auxquelles ces événements interviennent soient globalement plus élevées que celles observées sur les échantillons de la série précédente. L'échantillon $y = 2,00$ présente un premier événement thermique à 770 K, tandis que pour l'échantillon $y = 1,00$ celui-ci se situe à 840 K. Ce résultat semble indiquer que ces échantillons sont plus stables que les mêmes échantillons préparés à partir des précurseurs (série Pf_1). Ces événements thermiques traduisent probablement une décomposition partielle des composés de la série Pf_2 .

Les mesures précédentes ont également été combinées avec des mesures de diffraction des rayons X à haute température (300 – 800 K). Les résultats obtenus pour les échantillons $y = 1,00$ et $y = 2,00$ de la série Pf_1 sont regroupés Figure IV-39.

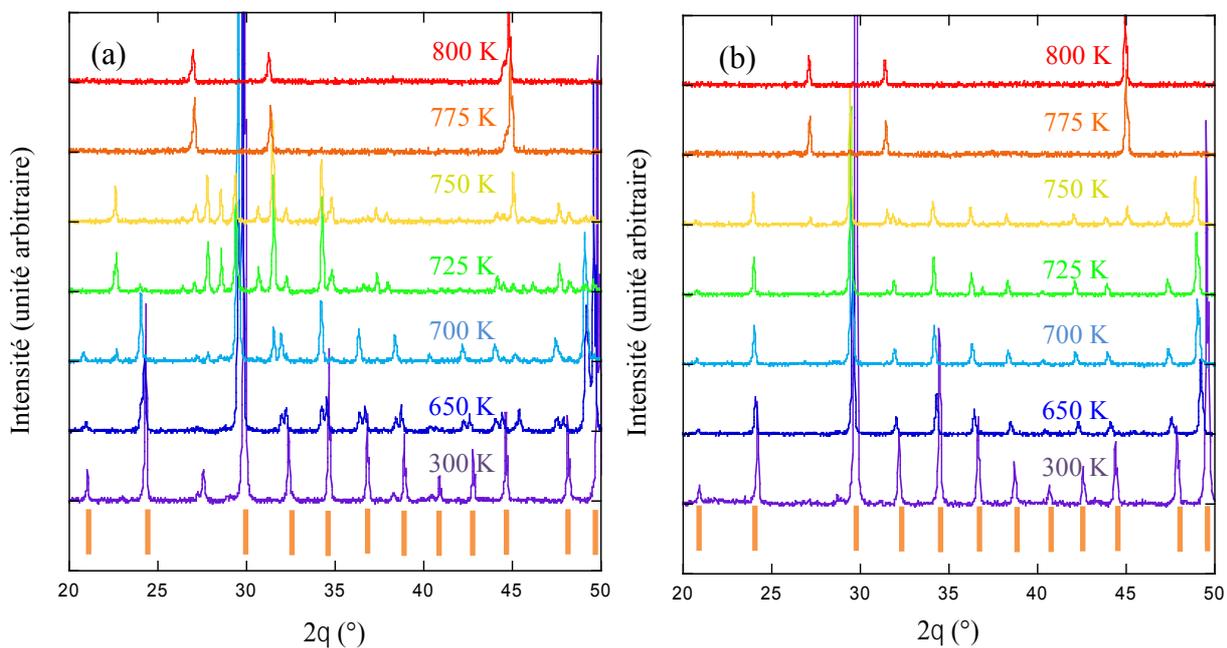


Figure IV-39 : *Diffractogrammes en température des échantillons $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$ (b) préparés à partir des précurseurs (série Pf_1). La phase tétraédrite de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est identifiée par les barres oranges (■).*

Il est important de noter qu'en raison des optiques primaires de l'instrument utilisé, le faisceau de rayons X n'est pas monochromatique ce qui implique la diffraction et la détection des deux raies $\text{CuK } \alpha_1$ et $\text{CuK } \alpha_2$. Ainsi, le dédoublement des pics de diffraction visible sur les diffractogrammes des Figures IV-39a et IV-39b, n'est dû qu'à l'utilisation de ces deux raies caractéristiques du cuivre et non à la présence de deux phases de même structure dont les paramètres de maille seraient différents.

Le composé $y = 2,00$ présente une unique phase tétraédrite de 300 à 700 K. A 725 K, des pics de diffraction supplémentaires apparaissent, traduisant l'apparition d'une phase secondaire et donc le début de la décomposition de la phase tétraédrite. Cette phase secondaire a été identifiée comme étant la chalcostibite (CuSbS_2) qui coexiste avec la phase tétraédrite jusqu'à 750 K. Au-delà de cette température, la phase tétraédrite est complètement décomposée en une phase Cu_2S nommée digenite qui reste stable jusqu'à environ 800 K. Les données obtenues par analyse thermique différentielle (Figure IV-37) sont en parfait accord avec l'analyse par diffraction des rayons X en température (Fig. IV-39). L'ensemble de ces résultats montrent que l'échantillon $y = 2,00$ de la série Pf_1 ne se décompose pas avant 700 K.

Cette information est précieuse pour connaître le domaine d'application et d'utilisation de ce matériau, ainsi que pour fixer une température maximale de mesure des propriétés thermoélectriques sans risque de dégradation du composé et de pollution de l'instrument de mesure.

L'évolution en température du composé $y = 1,00$ (**Pf₁**) est sensiblement similaire à celle observée précédemment puisqu'une unique phase tétraédrite est présente de 300 à 725 K. A 750 K, le diffractogramme révèle l'apparition d'une phase secondaire dont la nature n'a pas pu être identifiée du fait de la faible intensité des pics de diffraction. Néanmoins, nous pensons que la phase tétraédrite se décompose partiellement en chalcostibite (CuSbS_2) ou en skinnerite (Cu_3SbS_3) d'après les travaux de Makovicky et Skinner [27, 31]. Au-delà de 750 K, la phase tétraédrite ainsi que la phase secondaire disparaissent au profit d'une phase Cu_2S (digenite) qui reste stable jusqu'à au moins 800 K. Au final, nous notons que le produit de décomposition pour le composé $y = 1,00$ est le même que pour l'échantillon $y = 2,00$ à 800 K. Une nouvelle fois, les données obtenues par analyse thermique différentielle (Fig. IV-37) sont en parfait accord avec les données de diffraction des rayons X en température (Fig. IV-39).

Lors de cette dernière étude, aucun phénomène d'exsolution (cf chapitre II) n'a été mis en évidence comme dans le cas du composé ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Fig. IV-15). Du fait des paramètres de maille anormalement élevés des échantillons $y = 1,00$ et $y = 1,25$ par rapport à ceux des composés de la série **Pf₂**, nous nous attendions à caractériser également ce processus d'exsolution. En effet, les valeurs élevées (environ 10,40 Å) sont sensiblement proches des valeurs déterminées dans la littérature pour la phase tétraédrite ternaire riche en Cu qui présente ce phénomène. Afin de déterminer si ce processus est susceptible d'avoir lieu à plus basse température, nous avons décidé d'entreprendre une étude détaillée par DRX sur poudre à basses températures (100 – 300 K). La Figure IV-40 rassemble les résultats obtenus sur les échantillons $y = 1,00$; $y = 1,25$; $y = 1,50$ et $y = 1,75$ (série **Pf₁**).

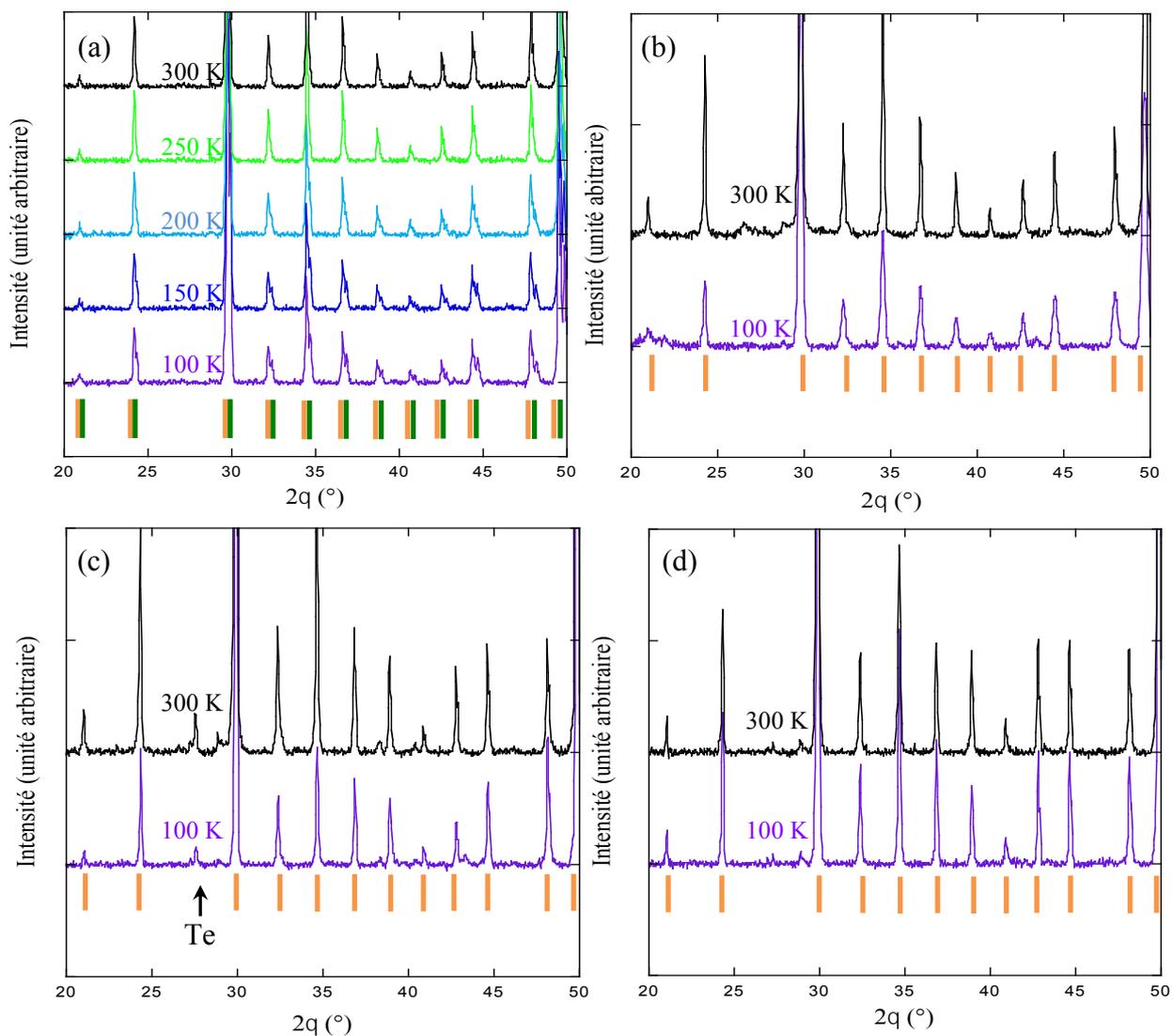


Figure IV-40 : Diffractogrammes à basses températures (100 – 300 K) des échantillons $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$ (a), $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2,75}\text{Te}_{1,25}\text{S}_{13}$ (b), $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_{1,5}\text{S}_{13}$ (c) et $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2,25}\text{Te}_{1,75}\text{S}_{13}$ (d) préparés à partir des précurseurs (Pfi). Phases tétraédrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (■) et $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$ (■).

Nous observons tout d’abord sur les figures IV-40b, IV-40c et IV-40d que les échantillons $y = 1,25$; $y = 1,50$ et $y = 1,75$ présentent une seule phase tétraédrite aussi bien à 100 qu’à 300 K. Aucune évolution notable n’est observée hormis le déplacement de l’ensemble des pics de diffraction qui résulte de la contraction de la maille cristalline lors du refroidissement. En revanche, dans le cas du composé $y = 1,00$ (Fig. IV-40a), un dédoublement clair et systématique de chaque pic de diffraction apparaît sur les données collectées à 100 K. Ce résultat est cohérent avec un phénomène d’exsolution qui se produit entre 250 et 200 K. Par conséquent, en dessous de cette dernière température, deux phases

tétraédrites de compositions différentes coexistent. Cette température d'exsolution est significativement plus basse que celle mesurée pour l'échantillon ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Fig. IV-15) qui est de 373 K. L'ajout de tellure semble donc déplacer la température à laquelle se déroule ce phénomène vers les basses températures, laissant penser que l'ajout d'autres éléments sur le site du cuivre pourrait également modifier la température à laquelle l'exsolution a lieu.

Nos tentatives de déterminer la composition des deux phases tétraédrites de l'échantillon $y = 1,00$ par des analyses électroniques ont été infructueuses. Il nous est donc impossible d'affirmer que ces deux phases présentent une phase pauvre en cuivre et une seconde riche en cet élément.

D'autre part, nous avons enregistré l'évolution des paramètres de maille des deux phases tétraédrites du composé $y = 1,00$ dont les résultats sont illustrés sur la Figure IV-41

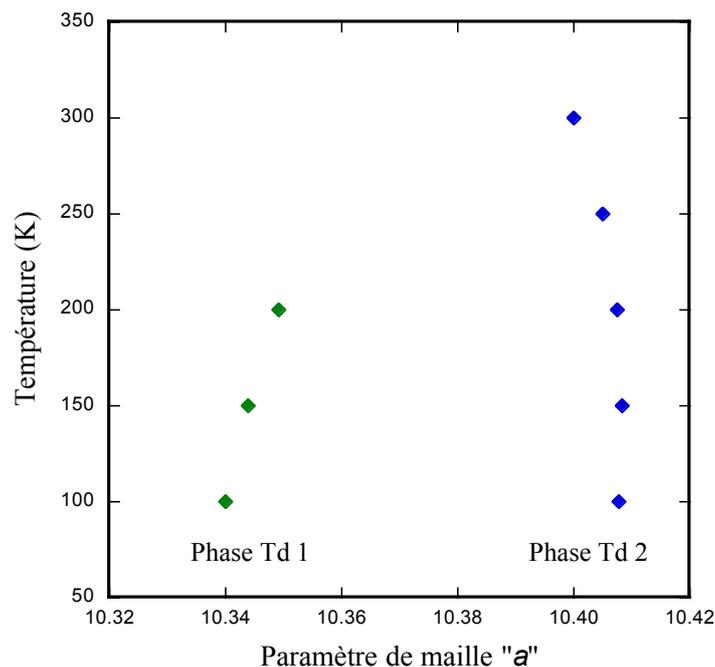


Figure IV-41 : Dépendance en température du paramètre de maille des phases tétraédrites de l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$.

Une des deux phases tétraédrites de l'échantillon $y = 1,00$ révèle un paramètre de maille de 10,34 Å à 100 K, tandis que la seconde présente une valeur de a de 10,41 Å à la même température. Cette dernière fait donc état d'un paramètre de maille largement supérieur à la

première phase identifiée, cas identique relevé dans le composé tétraédrite ternaire (cf Chapitre II). Au-dessus de 200 K, une seule phase tétraédrite est stable dont la valeur de a atteint 10,40 Å à 300 K. D'après les travaux de Tatsuka & Morimoto [26], lorsque la teneur en cuivre ou en antimoine dans le composé tétraédrite ternaire augmente au delà de la stoechiométrie 12 et 4, respectivement, le paramètre de maille augmente également. On peut donc supposer que la composition réelle de l'échantillon $y = 1,00$ dévie de la stoechiométrie qui serait la cause de ce paramètre de maille élevé de 10,40 Å.

Les données rassemblées sur la Figure IV-42 sont les résultats des mesures DRX basses températures (100 – 300 K) des échantillons $y = 0,50$ et $y = 1,00$ de la série Pf_2 .

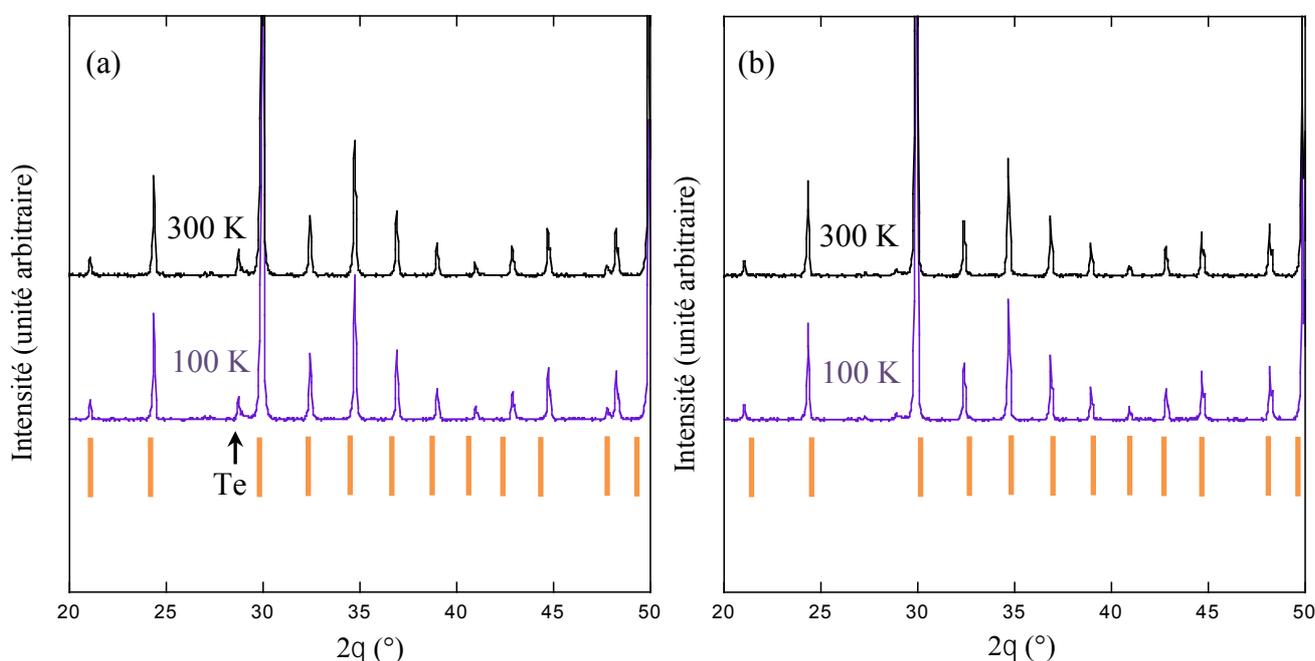


Figure IV-42 : *Diffractogrammes basses températures (100 – 300 K) des échantillons $Cu_{12}Sb_{3,5}Te_{0,5}S_{13}$ (a) et $Cu_{12}Sb_3Te_1S_{13}$ (b) préparés à partir des poudres d'éléments simples (Pf_2). Phases tétraédrites $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (I).*

Les échantillons $y = 0,50$ et $y = 1,00$ de la série Pf_2 ne révèlent pas de transition structurale à basse température (100 – 300 K) à la différence des composés faiblement substitués au tellure de la série Pf_1 vu précédemment. L'absence de processus d'exsolution dans la série $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ préparée à partir des éléments simples dans ce domaine de température est corrélé avec la valeur de paramètre de maille de 10,34 Å et 10,35 Å pour $y = 0,50$ et $y = 1,00$ respectivement.

IV-3-2.e) Composition réelle

Les différences notées jusqu'à présent entre les deux séries d'échantillons (homogénéité, stabilité thermique, phénomène d'exsolution) semblent indiquer que celles-ci sont liées à des différences de composition. Par conséquent, nous avons déterminé les compositions chimiques réelles de nos matériaux à l'aide du microscope électronique à balayage JEOL J7600F du laboratoire du Service Commun de Microscopie Electronique et Microanalyses X situé à la Faculté des Sciences de Vandoeuvre-lès-Nancy. Les résultats traités sont réunis dans les tableaux IV-4 et IV-5 pour les séries Pf_2 et Pf_1 respectivement.

voie de synthèse par éléments simples (Pf_2)		
composition nominale	composition réelle	paramètre de maille (Å)
$Cu_{12}Sb_{3,5}Te_{0,5}S_{13}$	$Cu_{12,37}Sb_{3,50}Te_{0,52}S_{13}$	10,339(2)
$Cu_{12}Sb_3Te_1S_{13}$	$Cu_{12,39}Sb_{3,16}Te_{1,01}S_{13}$	10,352(2)
$Cu_{12}Sb_{2,5}Te_{1,5}S_{13}$	$Cu_{12,41}Sb_{2,73}Te_{1,41}S_{13}$	10,358(2)
$Cu_{12}Sb_{2,25}Te_{1,75}S_{13}$	$Cu_{11,97}Sb_{2,40}Te_{1,85}S_{13}$	10,349(2)
$Cu_{12}Sb_2Te_2S_{13}$	$Cu_{12,24}Sb_{2,13}Te_{1,99}S_{13}$	10,354(2)

Tableau IV-4 : *Composition nominale versus composition réelle normalisées par rapport au soufre des échantillons $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ de la série Pf_2 . Les paramètres de maille ont été ajoutés pour comparaison.*

Nous avons choisi de normaliser l'ensemble des compositions en supposant l'absence de déviation notable sur le site du soufre. Ce choix arbitraire a été dicté par l'absence de déviations dans les échantillons naturels analysés jusqu'à présent dans la littérature. De plus, de nombreux travaux ont montré que les concentrations de cuivre et d'antimoine sont susceptibles de varier, comme dans le cas du composé ternaire $Cu_{12+x}Sb_{4+y}S_{13}$ [26, 34].

Nous remarquons que les compositions réelles en tellure sont proches des compositions nominales. Par exemple, l'échantillon de composition nominale $Cu_{12}Sb_3Te_1S_{13}$ présente une composition réelle $Cu_{12,39}Sb_{3,16}Te_{1,01}S_{13}$. Le tellure semble donc s'intégrer en grande partie dans les matrices tétraédrites, même s'il en subsiste une très faible proportion hors de celle-ci en accord avec les résultats de microscopie électronique à balayage ou de diffraction des rayons X. D'autre part, nous notons que les compositions réelles des autres éléments (Cu, Sb) dévient de la stoechiométrie nominale pour la majorité des échantillons de la série. Dans

l'exemple précédent, la proportion de cuivre sondée est supérieure à la stoechiométrie nominale ($12,39 > 12$) de même que celle de l'antimoine ($3,16 > 3$).

Une tendance se dessine quand nous regardons les différentes compositions réelles sondées en dépit de l'erreur expérimentale, de telle sorte que nous pourrions proposer une formule chimique représentative de la composition réelle de tous les échantillons de la série : $\text{Cu}_{12+x}(\text{Sb}+\text{Te})_{4+y}\text{S}_{13}$ avec $0 \leq x \leq 0,4$ et $0 \leq y \leq 0,3$. Cette formulation a déjà été suggérée dans des études de Tatsuka et Morimoto [26] ainsi que de Skinner & Makovicky [31] sur les composés tétraédrites ternaires. Nos travaux pourraient également mettre en évidence que les matériaux tétraédrites synthétiques (quaternaires) dévient de la stoechiométrie par rapport aux composés naturels, seulement si ces déviations ne sont pas simplement dues aux erreurs de mesure. Celles-ci ont été estimées pour chaque élément à partir des erreurs instrumentales connues de l'appareillage de mesure et sont illustrées dans le Tableau IV-5.

Elément	wt% sigma
S	0,13
Cu	0,47
Sb Lb	0,4
Te La	0,2

Tableau IV-5 : Erreur statistique sur pourcentage massique donnée à un sigma près pour les éléments S, Cu, Sb et Te.

Les erreurs de mesure commises sur les éléments Cu, Sb et Te sont très faibles. En effet, si nous prenons le composé $\text{Cu}_{12,24}\text{Sb}_{2,13}\text{Te}_{1,99}\text{S}_{13}$ et que nous appliquons une erreur compté négativement pour l'élément Cu (0,47 % wt) mais aussi pour Sb (0,4% wt) alors la composition devient $\text{Cu}_{12,13}\text{Sb}_{2,08}\text{Te}_{1,99}\text{S}_{13}$. L'erreur expérimentale ne peut donc pas être responsable de la déviation par rapport à la stoechiométrie naturelle $\text{Cu}_{12}(\text{Sb}+\text{Te})_4\text{S}_{13}$.

Lorsque la composition s'enrichit en cuivre et que la concentration en tellure diminue au profit de celle de l'antimoine, le paramètre de maille augmente (par exemple : $\text{Cu}_{11,97}\text{Sb}_{2,40}\text{Te}_{1,85}\text{S}_{13}$ $a = 10,3495 \text{ \AA}$; $\text{Cu}_{12,41}\text{Sb}_{2,73}\text{Te}_{1,41}\text{S}_{13}$ $a = 10,3587 \text{ \AA}$). Nous remarquons dans un second temps que si le rapport stoechiométrique Sb+Te est comparable d'un échantillon à un autre, alors la composition en cuivre influe sur le paramètre de maille. En effet, plus la concentration en cuivre est élevée, plus le paramètre de maille l'est aussi. Il en

est de même pour le rapport Sb+Te. Ces observations sont également vraies pour le composé ternaire (voir tableau II-6) dont les paramètres de maille sont comparables.

Si l'ajout d'atomes de cuivre dans la structure tétraédrite au-delà de la stoechiométrie 12 (par exemple l'échantillon $\text{Cu}_{12,41}\text{Sb}_{2,73}\text{Te}_{1,41}\text{S}_{13}$) est confirmé alors celui-ci imposerait le placement en position interstitielle d'atomes Cu dans le réseau cristallin puisque les positions cristallographiques Cu1 et Cu2 sont entièrement remplies. Il en est de même pour les atomes d'antimoine et de tellure, dans des proportions non connues ici.

Regardons maintenant les résultats du tableau IV-6 concernant des échantillons de la série Pf_1 , afin de comparer l'influence des deux voies de synthèses sur les compositions et paramètres de maille des composés tétraédrites.

voie de synthèse par précurseurs (Pf_1)		
composition nominale	composition réelle	paramètre de maille (Å)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12,24}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,61}\text{S}_{13}$	10,402(2)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2,75}\text{Te}_{1,25}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12,44}\text{Sb}_{3,73}\text{Te}_{0,80}\text{S}_{13}$	10,40(2)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_{1,5}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12,51}\text{Sb}_{2,82}\text{Te}_{1,40}\text{S}_{13}$	10,348(2)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{2,25}\text{Te}_{1,75}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11,98}\text{Sb}_{1,96}\text{Te}_{1,81}\text{S}_{13}$	10,349(1)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$	10,3505(1)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,5}\text{S}_{13}$	-	10,351(2)

Tableau IV-6 : Composition nominale versus composition réelle normalisée par rapport au soufre des échantillons $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ de la série Pf_1 . Les paramètres de maille ont été ajoutés pour comparaison.

Tout d'abord, nous notons que l'écart entre composition nominale et réelle en tellure est beaucoup plus prononcé dans les échantillons de cette série. En effet, les composés préparés à partir des précurseurs, faiblement substitués au tellure notamment, ont une composition réelle en tellure bien inférieure à la composition nominale (par exemple $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{12,24}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,61}\text{S}_{13}$). Les échantillons tétraédrites préparés à partir des poudres (série Pf_2) montrent donc un meilleur accord entre composition nominale et composition réelle que ceux préparés à partir des précurseurs (série Pf_1).

Nous remarquons également que les concentrations réelles en tellure dans les composés $y = 1,75$ et $y = 2,00$ sont similaires ($y = 1,81$ et $y = 1,79$ respectivement) ainsi que leur paramètre de maille respectif (10,349 Å et 10,3505 Å), suggérant que la limite de solubilité du tellure dans la matrice tétraédrite est d'environ 1,80. Cette valeur diffère dans la série **Pf₂** puisque l'échantillon $y = 2,00$ présente une concentration réelle en tellure de $y = 1,99$ démontrant une fois de plus la différence qui existe entre les deux voies de synthèse.

Les échantillons de la série **Pf₁** faiblement substitués au tellure ($x = 0,61$ et $0,80$ réelles) présentent une concentration plus élevée en antimoine ($\text{Cu}_{12,44}\text{Sb}_{3,73}\text{Te}_{0,80}\text{S}_{13}$ – rapport Sb+Te = 4,53) que tous les autres échantillons, y compris ceux de la série **Pf₁**. D'ailleurs, ce sont ces deux mêmes échantillons faiblement substitués au tellure (série **Pf₁**) qui présentent les paramètres de mailles les plus élevés de tous les composés tellurés synthétisés jusqu'ici (10,402 Å pour $y = 0,61$ et 10,40 Å pour $y = 0,80$). Ces valeurs de paramètres de maille sont proches de celles de phases tétraédrites ternaires riches en cuivre (de composition idéale $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$, cf. Tableau II-6) en dépit d'une teneur en cuivre qui ne dépasse pas 12,44 ($\ll 14$). L'ambiguïté ici est que ces phases pauvres en cuivre, pour $y = 0,61$ et $0,80$, présentent un paramètre de maille élevé lorsque l'on compare leurs compositions avec celles d'autres matériaux tétraédrites référencés dans la littérature. Leur rapport élevé Sb+Te de 4,39 et 4,53 pour $y = 0,61$ et $0,80$, respectivement, pourrait donc être à l'origine des forts paramètres de maille observés et du phénomène d'exsolution qui se produit à basse température.

IV-3-2.f) Structure cristallographique sur monocristal

Nous avons été en mesure d'extraire de petits monocristaux (dimensions de l'ordre de quelques dizaines de μm) de l'échantillon $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ à la suite de sa synthèse. Les tétraédrites cristallisent facilement et produisent des monocristaux de dimensions suffisantes pour les étudier par diffraction des rayons X. À l'aide du diffractomètre Kappa APEX II de l'Institut nous avons donc caractérisé leurs propriétés cristallographiques. Les données brutes récoltées de la température ambiante jusqu'à 100 K ont ensuite été affinées à l'aide du logiciel SHELX afin de déterminer les paramètres cristallographiques (paramètre de maille, distances interatomiques et angles, facteur d'agitation thermique) du composé.

Le tableau IV-7 présente les données calculées pour la structure du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$. A partir du calcul du paramètre de maille il est possible de remonter au volume de celle-ci et enfin à la densité théorique du matériau de telle sorte que :

$$d_{\text{théorique}} = \frac{Z * M}{a^3 * N_A} \quad (\text{Eq. IV} - 1)$$

avec Z le nombre de motifs, M la masse molaire, a le paramètre de maille et N_A le nombre d'Avogadro.

Formule chimique	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$
Masse molaire (g.mol^{-1})	1678,02
Symétrie	Cubic
Groupe d'espace	$I-43m$
a (Å)	10,35061
V (Å ³)	1108,91(1)
Z	2
ρ (g.cm^{-3})	5,025
Radiation	Mo $K\alpha$
Domaine angulaire θ	$3 - 79,39^\circ$
Coeff. Linear Abs. μ (mm^{-1})	17,24
Réflexion collectée	3465
Réflexion unique	666
Nombre de paramètres	18
Valeur finale R (%)	2,79
S (Qualité du fit)	0,942

Tableau IV-7 : *Données collectées sur le monocristal $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ et affinement de la structure à 300 K.*

Le Tableau IV-8 regroupe les données obtenues pour le monocristal $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ incluant les coordonnées atomiques des différents éléments, leur taux d'occupation (s.o.f.) et les facteurs d'agitation thermique anisotropes (U_{xy}).

Site	Atome	x	y	z	s.o.f	U_{11}	U_{22}	U_{33}	$U_{23}=U_{13}$	U_{12}
12d	Cu1	0,5	0	0,25	0,25	0,0192(3)	0,0192(3)	0,0256(5)	0	0
12e	Cu2	0	0	0,2168(3)	0,25	0,0737(1)	0,0737(1)	0,0185(1)	0	-0,052(1)
8c	Sb/Te	0,26391(4)	0,26391(4)	0,26391(4)	0,1667	0,0124(2)	0,0124(2)	0,0124(2)	-0,0008(1)	-0,0008(1)
24g	S1	0,8855(1)	0,8855(1)	0,3622(2)	0,5	0,0141(4)	0,0141(4)	0,0110(6)	0,001(4)	-0,011(5)
2a	S2	0	0	0	0,04167	0,0174(1)	0,0174(1)	0,0174(1)	0	0

Tableau IV-8 : *Coordonnées atomiques, taux d'occupation (s.o.f.) et paramètres de déplacement atomique (U_{xy} : facteur d'agitation thermique Å^2) du monocristal $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ à 300 K.*

La principale caractéristique révélée par ces données est liée aux atomes de cuivre Cu2 situés sur les sites trigonaux plan qui possèdent un facteur de déplacement atomique U_{11} et U_{22} ($0,0737 \text{ Å}^2$) plus de 3 fois supérieur à ceux des autres atomes présents dans la structure (Sb/Te $0,0124 \text{ Å}^2$, S1 $0,0141 \text{ Å}^2$, S2 $0,0174 \text{ Å}^2$ et Cu1 $0,0192 \text{ Å}^2$). Le terme U_{12} des atomes Cu2 ($-0,052 \text{ Å}^2$) présente une valeur négative élevée. Ces résultats indiquent que les atomes Cu2 vibrent avec une large amplitude dans la direction perpendiculaire au plan CuS_3 .

Grâce aux données des Tableaux IV-7 et IV-8, nous avons représenté la structure cristalline de la maille tétraédrite à l'aide du logiciel Crystal Maker, prenant en compte les facteurs de déplacement atomique anisotropes de tous les éléments chimiques (Figure IV-43).

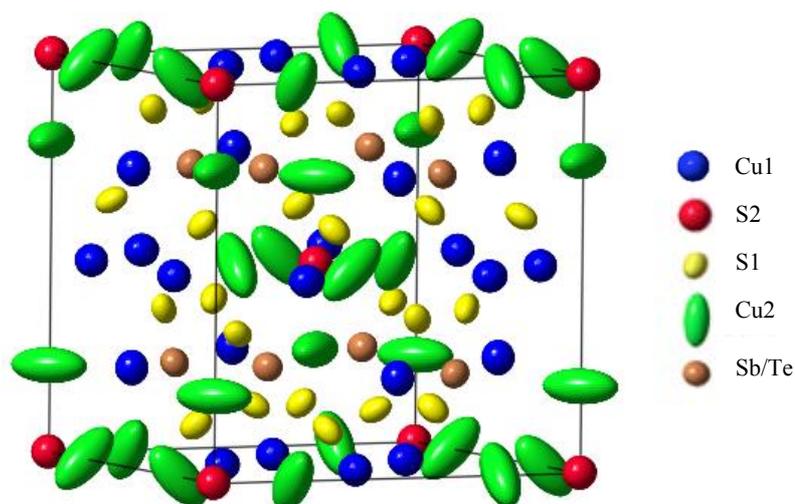


Figure IV-43 : Représentation 3D de la structure cristallographique de $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ calculé à partir des données cristallographiques obtenues sur monocristal, prenant en compte les facteurs de déplacement atomique (U_{11} , U_{22} et U_{33}).

Les facteurs d'agitation thermique des atomes Cu1, Cu2, S1, S2 et Sb du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ ont été mesurés de 100 à 300 K. La Figure IV-44 illustre la dépendance en température des facteurs d'agitation thermique isotropes de tous les atomes de ce matériau, ainsi que les facteurs anisotropes des atomes Cu2.

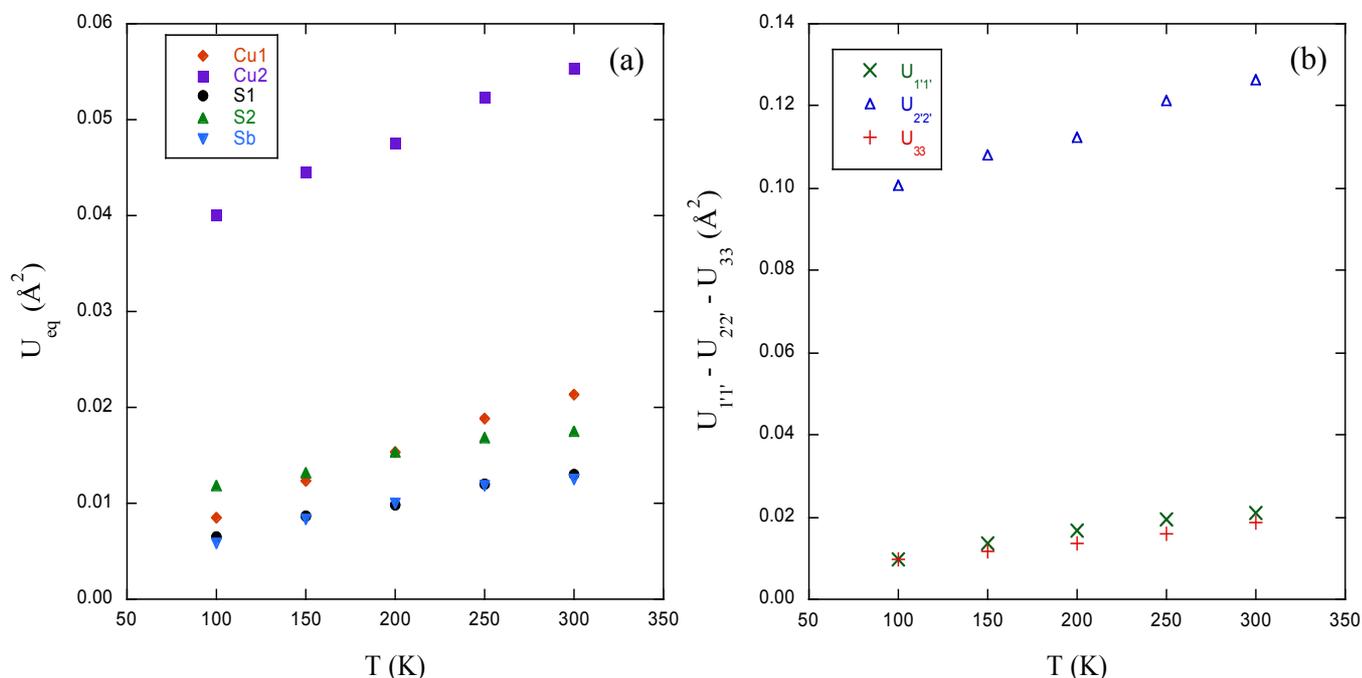


Figure IV-44: (a) Dépendance en température des facteurs d'agitation thermique isotropes moyen (U_{eq} , Å²) pour tous les atomes du monocristal $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$. (b) Dépendance en température des facteurs d'agitation thermique anisotropes $U_{1'1'}$ et $U_{2'2'}$ des atomes Cu en position Cu2 dans $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$. U_{33} a été ajouté pour comparaison.

La dépendance en température des facteurs isotropes U_{eq} des différents atomes de la structure (Fig. IV-44a) est en accord parfait avec les travaux de Suekuni et coll. [2] pour le composé $Cu_{11}Ni_1Sb_4S_{13}$. Le facteur des atomes Cu2 évolue de 0,04 à 0,05 Å² de 100 à 300 K. Sur la Figure IV-44b, le facteur $U_{2'2'}$ ($U_{11}-U_{12}$) des atomes Cu2 est 5 fois supérieur à $U_{1'1'}$ ($U_{11}+U_{12}$). L'extrapolation de ces données vers 0 K semble indiquer une ordonnée à l'origine d'environ 0.04 Å². Cette valeur est généralement considérée comme un révélateur du désordre statique associé à l'atome en question. La forte valeur observée ici suggère qu'un désordre important est lié aux atomes Cu2. De telles valeurs ont également été observées dans des composés à cages tels que les pyrochlores KOs_2O_6 , les clathrates $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ et $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ ou encore le composé VAl_{10} . Comme nous le verrons au chapitre suivant, la forte agitation thermique des atomes Cu2 est à l'origine de la très faible conductivité thermique des composés tétraédrites.

Le tableau IV-9 rassemble les informations obtenues à l'aide du logiciel SHELX concernant les distances interatomiques et les angles de liaisons dans les monocristaux $Cu_{12}Sb_2Te_2S_{13}$ et $Cu_{12}Sb_4S_{13}$.

Composition	$Cu_{12}Sb_2Te_2S_{13}$	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$
Cu1 – S1 (×4)	2,33508	2.3133(8)
Cu2 – S1 (×2)	2,25911	2.264(2)
Cu2 – S2	2,16048	2.249(2)
Cu2 – Cu2 (×4)	3,05538	3.180(3)
Cu2 – Sb/Te (×2)	3,47533	3.4090(4)
Sb/Te – S1 (×3)	2,45991	2.438(1)
S1 – Cu1 – S1 (×2)	112,55	106.37(4)
S1 – Cu2 – S1	91,24	96.6(1)
S2 – Cu2 – S1 (×2)	134,38	131.70(7)
Sb/Te – Cu2 – Sb/Te	170,48	174.6(1)
S1 – Sb/Te – S1 (×3)	96,67	95.87(4)

Tableau IV-9 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) obtenus à partir de l'affinement des données sur le monocristal $Cu_{12}Sb_2Te_2S_{13}$ à température ambiante (300 K). Les données sur le composé $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ obtenues par [35] ont été ajoutées pour comparaison.

Les distances interatomiques entre les différents atomes Cu1-S1, Cu2-S1 et Sb/Te-S1 des deux composés sont proches, tandis que celles pour Cu2-S2, Cu2-Cu2 et Cu2-Sb/Te ne le sont pas. En effet, les liaisons Cu2-S2 (2,16 Å) et Cu2-Cu2 (3,05 Å) sont plus courtes dans $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ que dans $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, alors que la liaison Cu2-Sb/Te y est plus longue. Les angles de liaison sont également affectés puisque par exemple S1-Cu2-S1 passe de $96,6^\circ$ pour $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ à $91,24^\circ$ pour le composé ternaire.

IV-3-3) Série au cobalt (composition $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$)

Dans cette partie, nous allons maintenant nous intéresser aux composés tétraédrites qui présentent une substitution partielle du cuivre par du cobalt et de l'antimoine par du tellure et dont la formule chimique générale s'écrit $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$. Le nombre de compositions accessibles étant très grands, nous avons décidé de nous restreindre à l'étude d'un nombre limité de compositions. Nos choix ont principalement été dictés par les résultats obtenus dans la littérature suggérant que l'ajout d'un électron supplémentaire par formule chimique optimisait les propriétés thermoélectriques de ces composés. En supposant que les atomes de cobalt amènent également un électron supplémentaire, les compositions qui sont potentiellement les plus intéressantes sont celles pour lesquelles $x + y = 1$. Nous nous sommes aussi appuyés sur des publications récentes [1, 20] où les propriétés thermoélectriques de quelques composés au cobalt ont été rapportées.

Afin de mieux cerner l'influence du cobalt sur la structure cristalline de ces matériaux, nous avons préalablement préparé une série d'échantillons sans tellure de composition $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. La voie de synthèse à partir des poudres d'éléments simples (Pf_2) a été privilégiée dans le cas des deux séries $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$. Les conditions de synthèse n'ont pas été modifiées (ampoule scellée sous vide, chauffage dans un four vertical à 923 K, refroidissement lent).

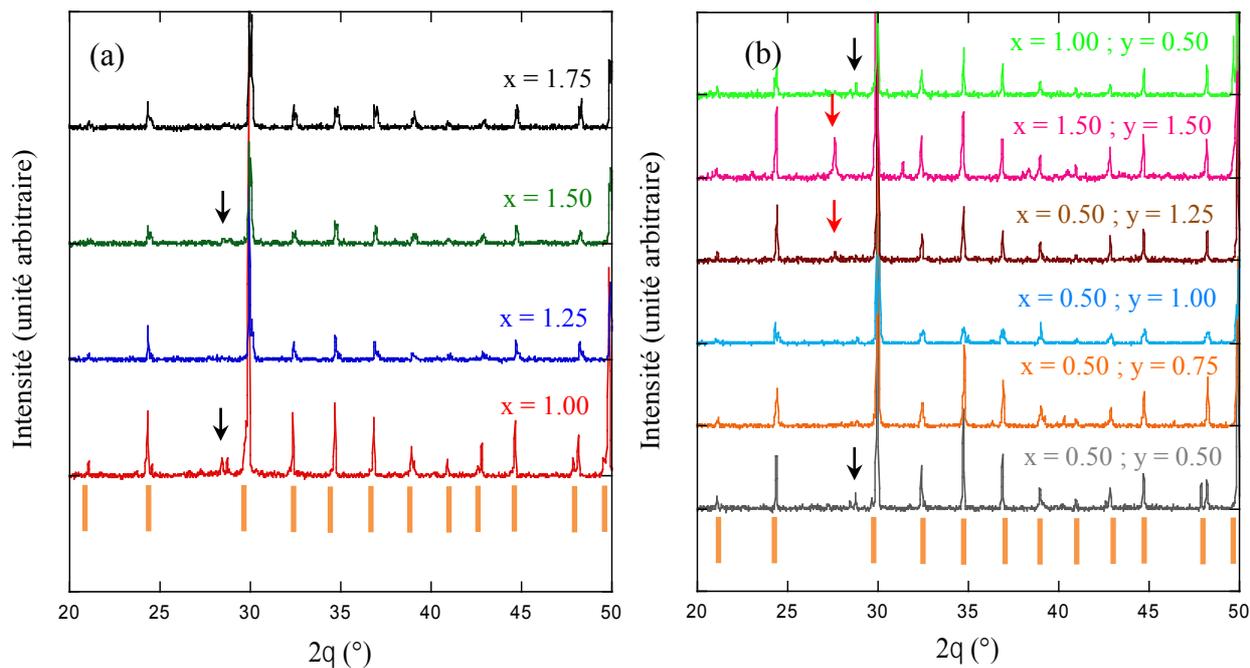


Figure IV-45 : *Diffractogrammes après synthèse des composés tétraédrites $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (b) à 300 K. La phase tétraédrite de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est identifiée par les barres oranges (■), tandis que les phases secondaires sont repérées par une flèche (noire pour CuSbS_2 et rouge pour Te).*

La Figure IV-45a illustre les diffractogrammes enregistrés pour la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($1,00 \leq x \leq 1,75$) après synthèse et avant recuit. Nous remarquons que les pics de diffraction du composé $x = 1,00$ sont dédoublés, résultat caractéristique de la présence de deux phases tétraédrites à température ambiante. En plus de ce dédoublement, des réflexions supplémentaires sont observées à $2\theta = 28^\circ$, en proportion plus ou moins importante selon la composition du matériau. Ces pics correspondent à des phases secondaires de type CuSbS_2 (chalcostibite). Afin de réduire leurs proportions et d'améliorer la qualité cristalline des échantillons, les composés $x = 1,00$; $1,25$ et $1,50$ ont été recuits à 723 K pendant une semaine. Le composé $x = 1,75$ a quant à lui nécessité un recuit pendant une semaine à 723 K suivi d'un recuit supplémentaire d'une semaine à 673 K.

Les diffractogrammes enregistrés pour les composés de la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (Figure IV-45b) montrent, en plus de la phase tétraédrite, la présence de phases secondaires telles que CuSbS_2 et Te pour certains d'entre eux. La phase secondaire CuSbS_2 se retrouve dans les deux séries d'échantillons à base de cobalt. Nous pouvons également noter qu'une partie du tellure n'a pas réagi après synthèse pour les composés les plus substitués au tellure

($x,y = 0,50;1,25$ et $0,50;1,50$). Afin de réduire au maximum la proportion de ces phases secondaires, un recuit a été nécessaire pendant deux semaines à différentes températures selon les compositions.

Après densification, les échantillons ont de nouveau été analysés par DRX afin de vérifier qu'aucune décomposition n'est intervenue lors de cette étape. Les diffractogrammes obtenus ont révélé que les composés de la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ présentent une phase tétraédrite pure alors que certains échantillons de la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ont nécessité un recuit post-frittage en raison d'une décomposition partielle. L'échantillon (x,y) = (0,50;0,50) a par exemple subi un recuit à 593 K pendant 3 semaines avant de présenter une seule phase tétraédrite, tandis que l'échantillon (x,y) = (0,50;1,25) a du être maintenu à 673 K pendant 2 semaines pour parvenir au même résultat.

Les diffractogrammes enregistrés pour les échantillons de la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ après SPS ainsi que ceux des échantillons de la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ obtenus après SPS suivi d'un recuit sont illustrés Figures IV-46a et IV-46b, respectivement.

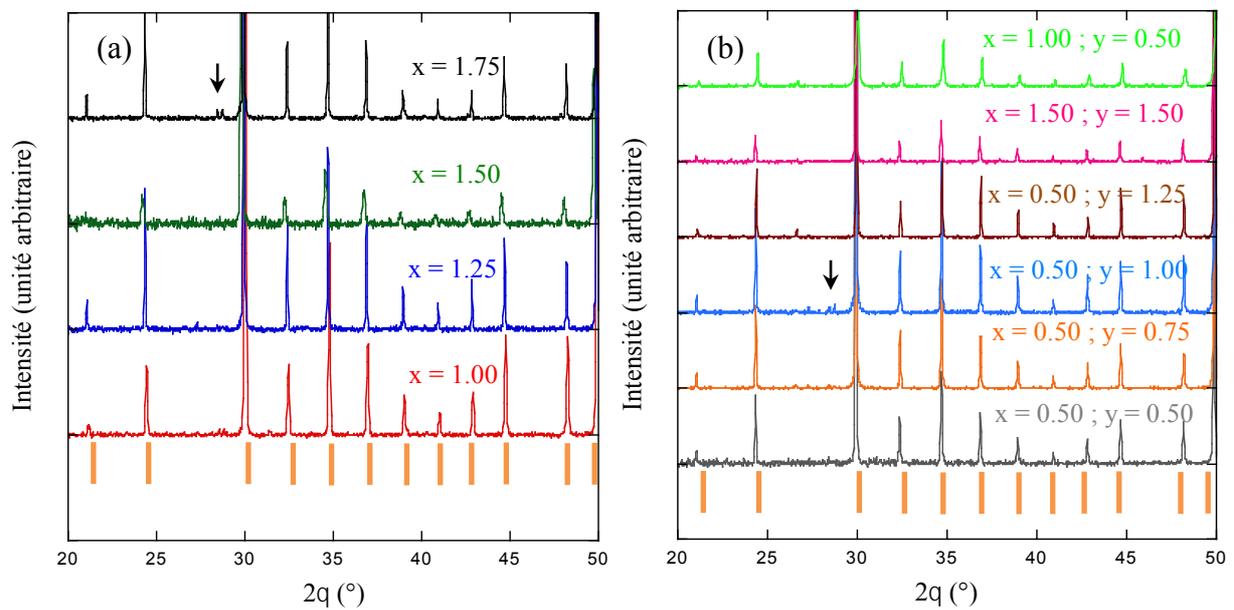


Figure IV-46 : *Diffractogrammes après frittage SPS des composés tétraédrites $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (a) et après frittage + recuit des composés $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (b). La phase tétraédrite de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est identifiée par les barres oranges (■), tandis que la phase secondaire CuSbS_2 est repérée par une flèche noir.*

Le composé $x = 1,75$ (Fig. IV-46a) présente la phase CuSbS_2 comme phase secondaire. La proportion de cette dernière est néanmoins très faible puisque l'intensité des pics de

diffraction de cette phase est très faible devant l'intensité de ceux de la phase tétraédrite. Cette remarque est également vraie pour l'échantillon $(x,y) = (0,50;1,00)$ (Fig. IV-46b). Les autres échantillons ne présentent pas de phases secondaires d'après ces analyses.

La Figure IV-47 illustre l'affinement du diffractogramme de l'échantillon $\text{Cu}_{10,75}\text{Co}_{1,25}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ après SPS mettant en évidence le pureté de la phase tétraédrite.

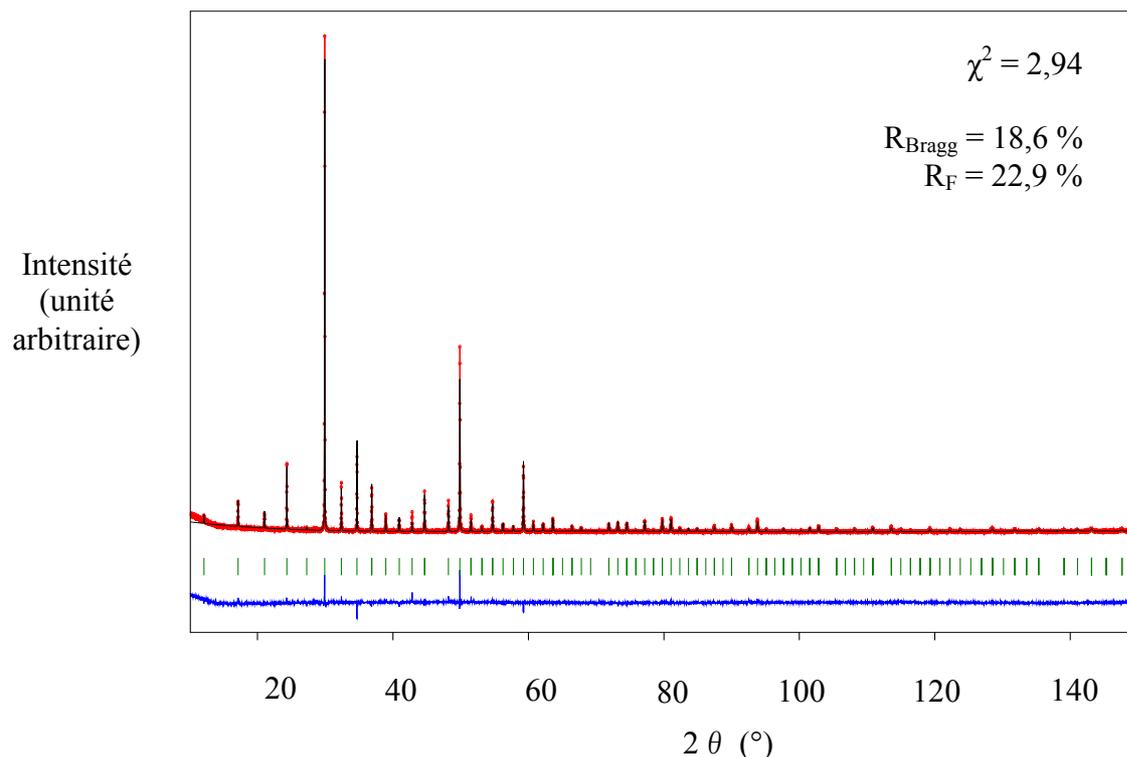


Figure IV-47 : Affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X du composé tétraédrite $\text{Cu}_{10,75}\text{Co}_{1,25}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$ obtenu sur poudre à température ambiante. Les données expérimentales sont représentées par des cercles rouges tandis que la courbe noire correspond au spectre calculé. La ligne bleue, située au-dessous, représente la différence entre le spectre expérimental et celui calculé. Les marques vertes correspondent aux positions des réflexions de Bragg de la phase tétraédrite.

Les analyses complémentaires réalisées à l'aide d'un MEB ont révélé la présence de phases secondaires en faible proportion. Les cartographies X réalisées sur nos échantillons ont également apporté des informations importantes sur leur homogénéité en composition. Ces résultats sont regroupés Figures IV-48, IV-49, IV50 et IV-51.

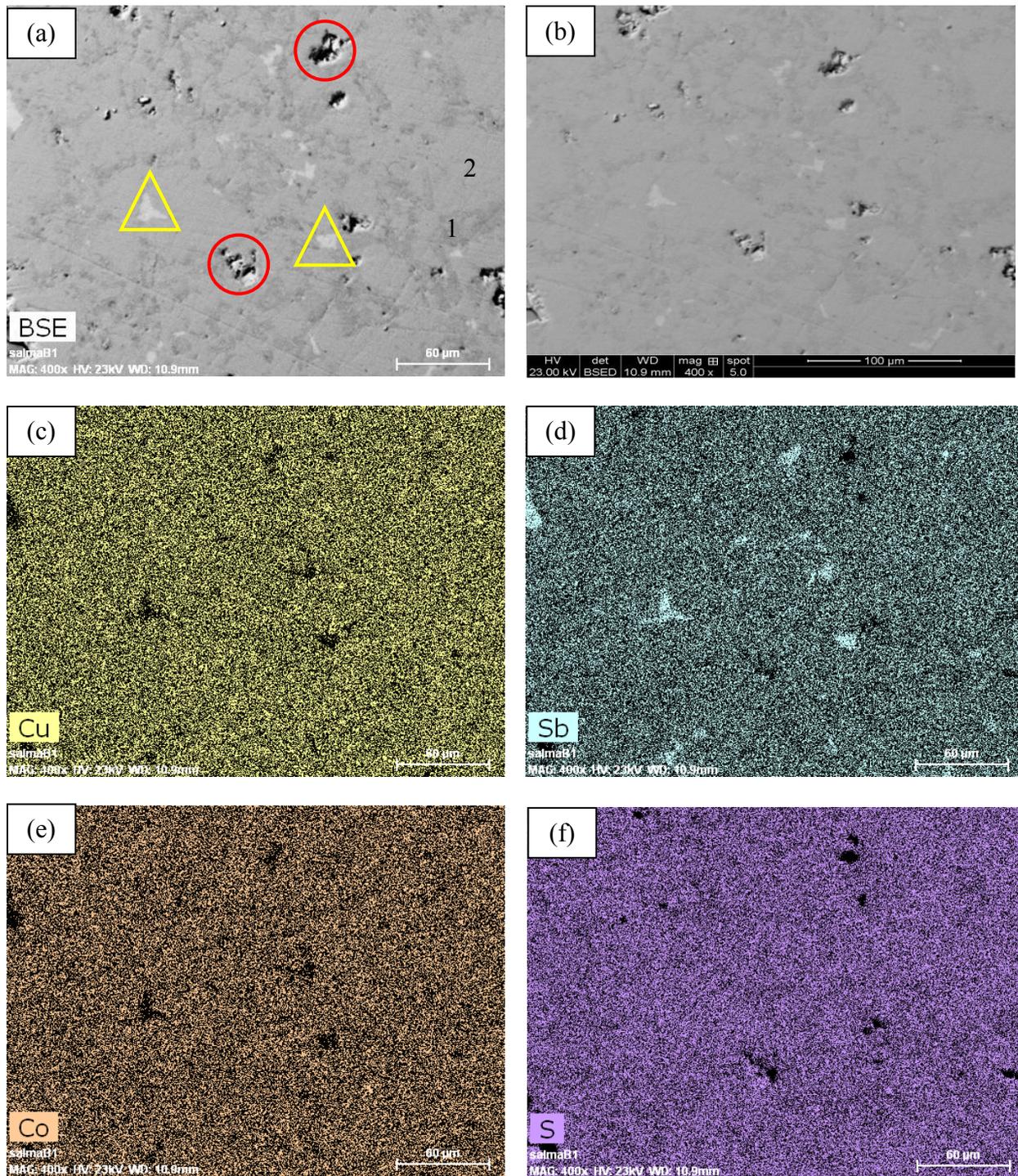


Figure IV-48 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{10.75}\text{Co}_{1.25}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 60 μm), (b) d'une seconde image en BSE (échelle 100 μm), (c) cartographie X du cuivre, (d) cartographie X de l'antimoine, (e) cartographie X du cobalt et (f) celle du soufre. Le triangle jaune indique la présence d'une phase secondaire (CuSbS_2). Le cercle rouge indique la présence de défauts à la surface de l'échantillon.

Les images des Figures IV-48a et IV-48b collectées sur l'échantillon $\text{Cu}_{10.75}\text{Co}_{1.25}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ montrent un état de surface aussi bien composé de défauts (trous, porosités) que de phases secondaires (zones claires) disséminées dans une matrice tétraédrite. Nous observons que la proportion des phases secondaires reste très faible devant celle de la phase tétraédrite. Par ailleurs, nous notons que le niveau de gris entre le point 1 et le point 2 sur la Figure IV-48a est différent. Cependant, après avoir sondé les compositions des deux zones par analyse X, celles-ci se sont révélées être trop proches pour être différenciables.

Les Figures IV-48c, IV-48d, IV-48e et IV-48f montrent la distribution des éléments chimiques Cu, Sb, Co et S, respectivement, de l'image BSE de la Figure IV-48a. Les triangles jaunes mettent en évidence une zone plus claire par rapport à la matrice grise tétraédrite indiquant la présence d'une phase secondaire déterminée ici comme étant CuSbS_2 . Outre la présence de cette phase en faible proportion, nous notons que la distribution des éléments chimiques dans la matrice est homogène.

La Figure IV-49 illustre la même étude entreprise pour l'échantillon $\text{Cu}_{10.25}\text{Co}_{1.75}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Outre une distribution homogène des éléments chimiques dans la matrice et la présence de la phase CuSbS_2 , nous remarquons la présence d'une troisième phase (zone sombre – Fig. IV-49a) délimitée par un triangle bleu et déterminée comme étant CoS_2 . La proportion de ces deux phases secondaires reste faible par rapport à celle de la matrice tétraédrite, ce qui explique pourquoi elles ne sont pas visibles par DRX. Enfin, les échantillons $x = 1,25$ et $1,75$ sont globalement homogènes.

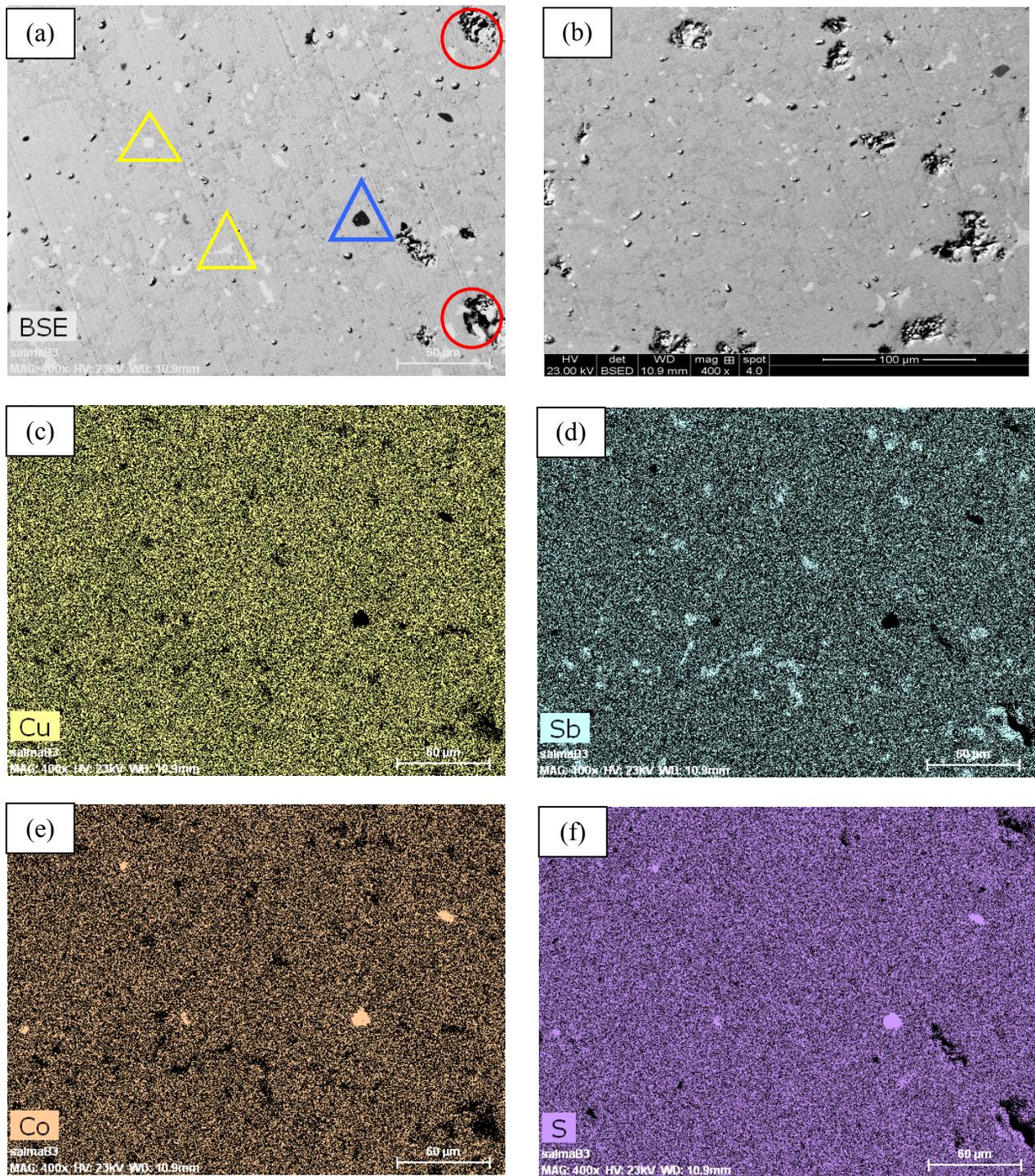


Figure IV-49 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{10.25}\text{Co}_{1.75}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 60 μm), (b) d'une seconde image en BSE (échelle 100 μm), (c) cartographie X du cuivre, (d) cartographie X de l'antimoine, (e) cartographie X du cobalt et (f) celle du soufre. Le triangle indique la présence d'une phase secondaire (CuSbS_2 -jaune ; CoS_2 -bleu). Le cercle rouge indique la présence de défauts à la surface de l'échantillon.

Les Figures IV-50 et IV-51 illustrent les images obtenues pour les composés $\text{Cu}_{11.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{3.5}\text{Te}_{0.5}\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{11}\text{Co}_1\text{Sb}_{3.5}\text{Te}_{0.5}\text{S}_{13}$. Nous remarquons la présence de zones claires et sombres sur la surface. Les cartographies X montrent que les zones claires correspondent à la présence de la phase CuSbS_2 et que les zones sombres sont riches en Co et S mais dépourvues de Cu et Sb, suggérant la présence de la phase CoS_2 .

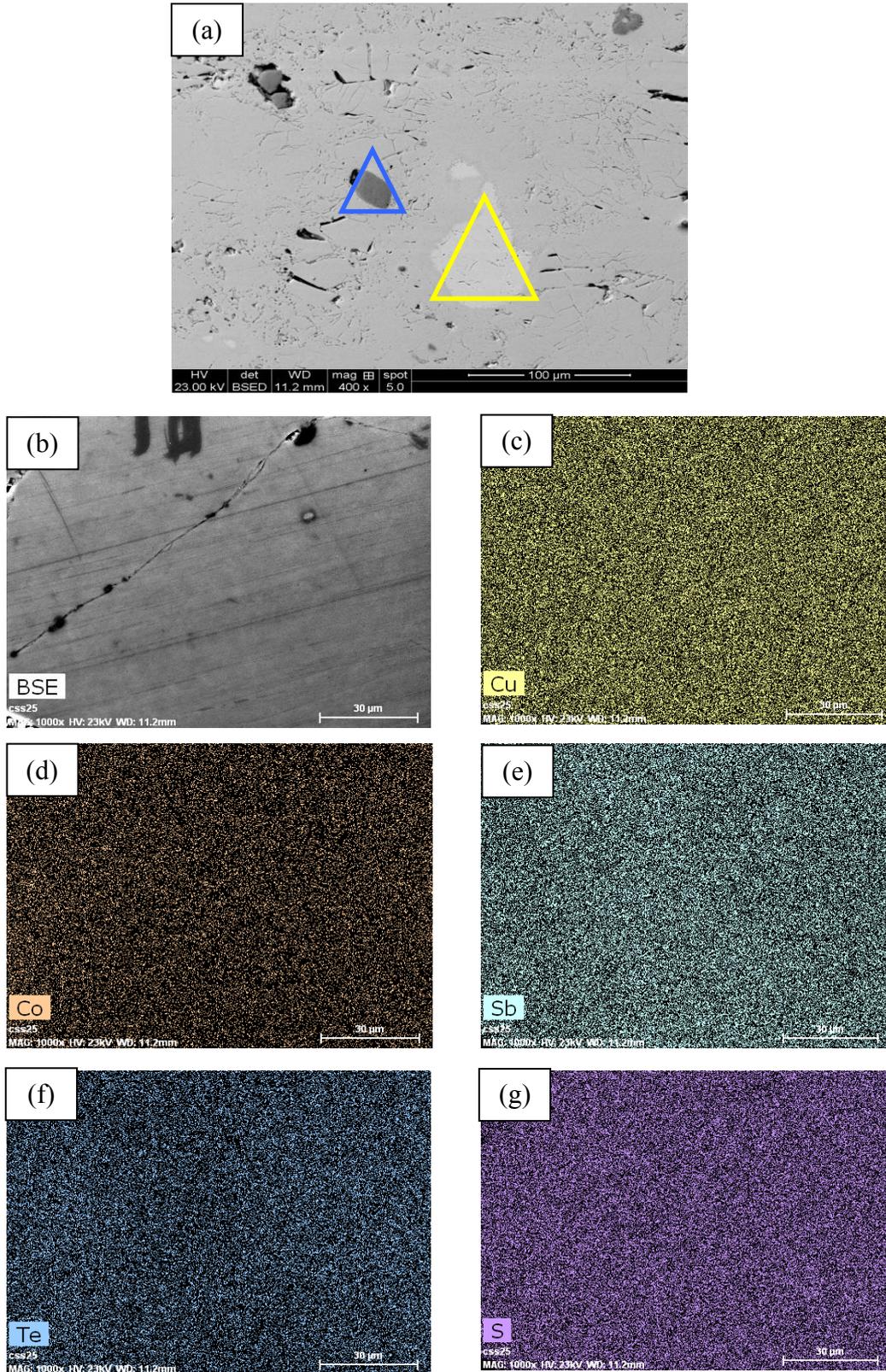


Figure IV-50 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $Cu_{11.5}Co_{0.5}Sb_{3.5}Te_{0.5}S_{13}$. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 100 μm), (b) d'une seconde image en BSE (échelle 30 μm), (c) cartographie X du cuivre, (d) cartographie X du cobalt, (e) cartographie X de l'antimoine, (f) cartographie X du tellure et (g) celle du soufre. Le triangle indique la présence d'une phase secondaire ($CuSbS_2$ -jaune ; CoS_2 -bleu).

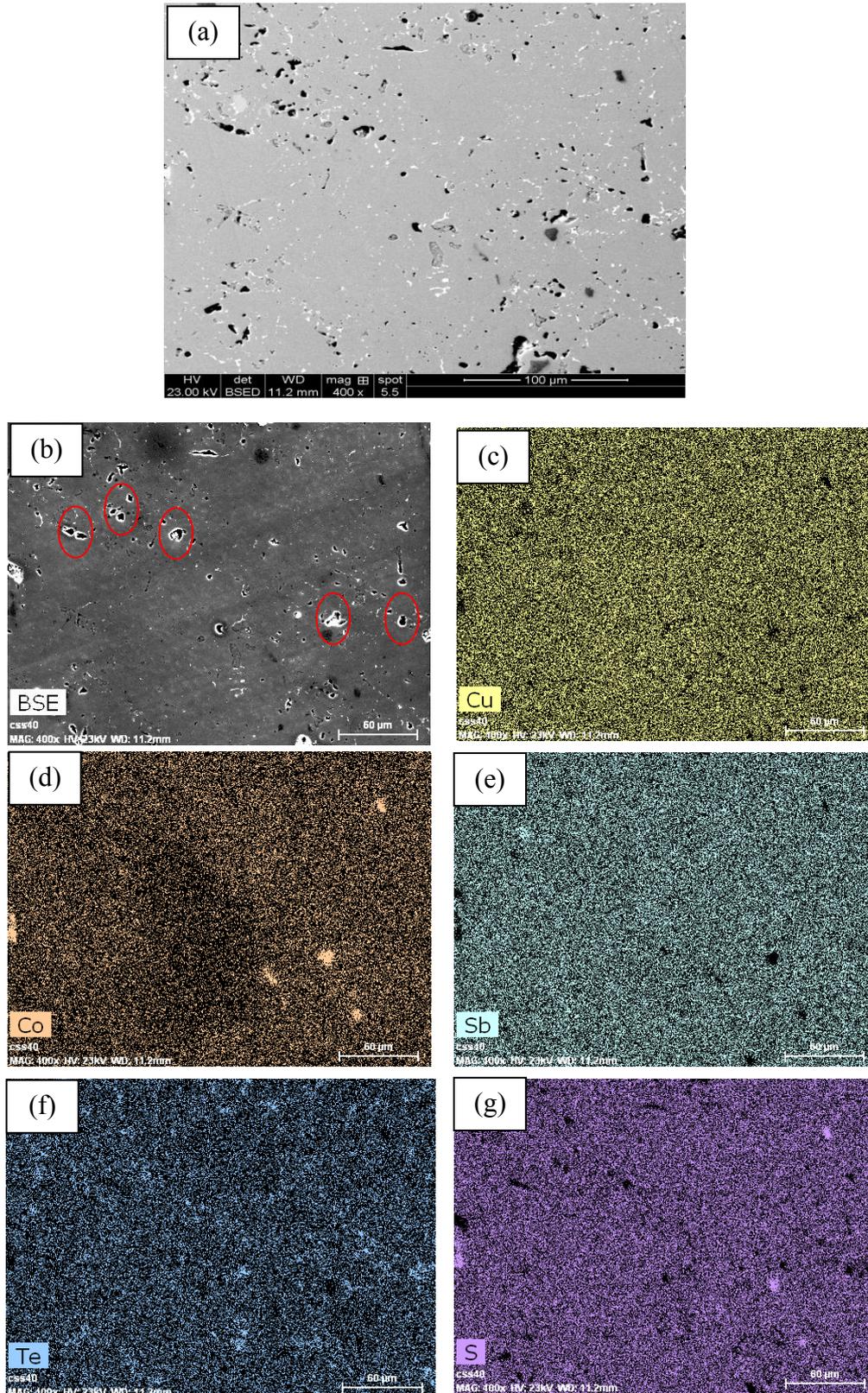


Figure IV-51 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{11}\text{Co}_1\text{Sb}_{3.5}\text{Te}_{0.5}\text{S}_{13}$. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 100 μm), (b) d'une seconde image en BSE (échelle 60 μm), (c) cartographie X du cuivre, (d) cartographie X du cobalt, (e) cartographie X de l'antimoine, (f) cartographie X du tellure et (g) celle du soufre.

Les résultats DSC obtenus sur les échantillons $\text{Cu}_{11.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{3.25}\text{Te}_{0.75}\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{11.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$ sont représentés Figure IV-52.

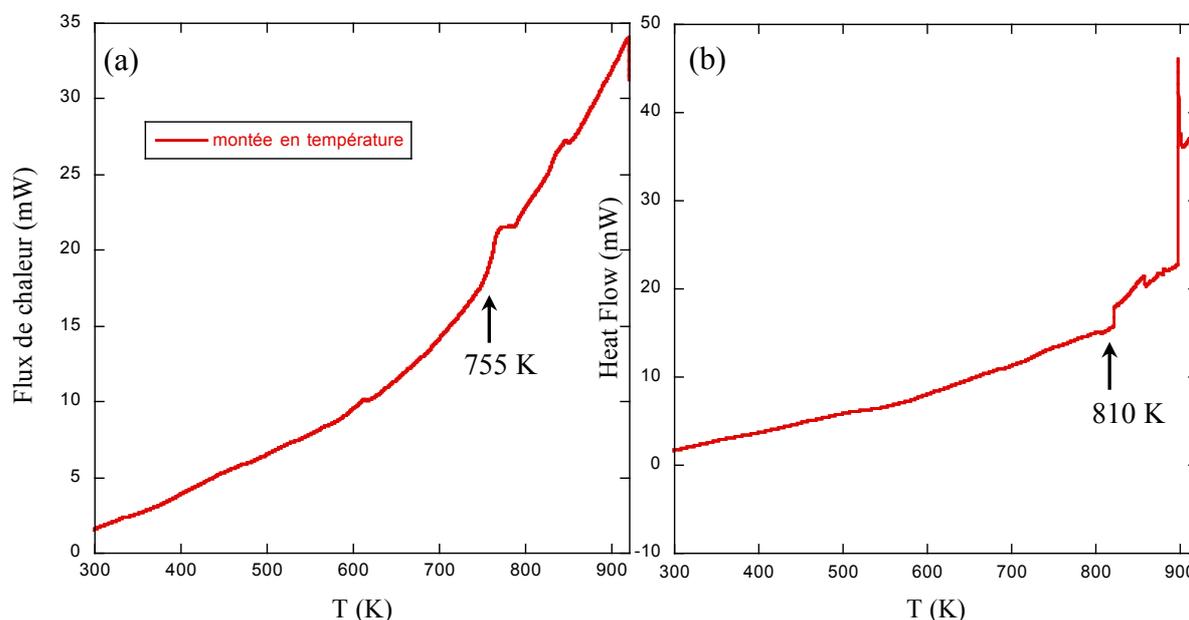


Figure IV-52 : Dépendance en température du flux de chaleur des échantillons tétraédrites (a) $\text{Cu}_{11.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{3.25}\text{Te}_{0.75}\text{S}_{13}$ et (b) $\text{Cu}_{11.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$ mesurées par analyse thermique différentielle (DCS 121 SETARAM).

Outre l'augmentation du flux de chaleur avec la température lors de l'analyse thermique différentielle déjà discuté auparavant, nous observons la présence d'un premier événement thermique à 755 K et 810 K pour les composés $\text{Cu}_{11.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{3.25}\text{Te}_{0.75}\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{11.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$, respectivement. Ces composés sont par conséquent stables thermiquement jusqu'à ces deux températures. A plus hautes températures, d'autres événements surviennent et dont l'étude de leur origine n'a pas été approfondie.

Les compositions réelles des deux séries d'échantillons tétraédrites à base de cobalt ont été mesurées et les résultats sont présentés dans les Tableaux IV-10 et IV-11 pour les deux séries $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$, respectivement. Les paramètres de maille de chacun des composés ont été ajoutés.

série Co		
composition nominale	composition réelle	paramètre de maille (Å)
$\text{Cu}_{11,00}\text{Co}_{1,00}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11,62}\text{Co}_{0,90}\text{Sb}_{4,16}\text{S}_{13}$	10,343(2)
$\text{Cu}_{10,75}\text{Co}_{1,25}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10,96}\text{Co}_{1,30}\text{Sb}_{3,83}\text{S}_{13}$	10,333(2)
$\text{Cu}_{10,50}\text{Co}_{1,50}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10,73}\text{Co}_{1,51}\text{Sb}_{4,07}\text{S}_{13}$	10,333(2)
$\text{Cu}_{10,25}\text{Co}_{1,75}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10,48}\text{Co}_{1,70}\text{Sb}_{4,01}\text{S}_{13}$	10,339(2)

Tableau IV-10 : Composition nominale versus composition réelle normalisée par rapport au soufre des échantillons de la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Les paramètres de maille ont été ajoutés pour comparaison.

Les compositions réelles en cobalt de tous les échantillons de la série sont proches des compositions nominales. Le paramètre de maille des composés $x = 1,25$ (10,3337 Å), $x = 1,50$ (10,3338 Å) et $x = 1,75$ (10,3399 Å) augmente avec la concentration en cobalt dans la matrice tétraédrite. Le composé $x = 1,00$ représente une exception notable à cette tendance. Bien que l'origine de cette différence demeure inconnue, deux principaux mécanismes semblent pouvoir en être à l'origine. Le premier concerne les écarts à la stoechiométrie idéale observée dans les composés qui présentent de faibles taux de substitution. En effet, la proportion totale $\text{Cu}+\text{Co}$ (=12,52) est la plus élevée de la série pour cet échantillon. Une autre possibilité est liée à la présence d'atomes de cobalt sur les sites Cu1 et Cu2 qui conduirait à une variation non linéaire des distances interatomiques et donc du paramètre de maille selon la concentration en cobalt.

Le tableau IV-11 illustre les compositions réelles et les paramètres de maille obtenus pour la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$.

série Co-Te		
composition nominale	composition réelle	paramètre de maille (Å)
$\text{Cu}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12,18}\text{Co}_{0,25}\text{Sb}_{3,68}\text{Te}_{0,62}\text{S}_{13}$	10,341(2)
$\text{Cu}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{3,25}\text{Te}_{0,75}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11,67}\text{Co}_{0,47}\text{Sb}_{3,36}\text{Te}_{0,77}\text{S}_{13}$	10,338(2)
$\text{Cu}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11,88}\text{Co}_{0,32}\text{Sb}_{3,11}\text{Te}_{1,05}\text{S}_{13}$	10,341(2)
$\text{Cu}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{2,75}\text{Te}_{1,25}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12,22}\text{Co}_{0,07}\text{Sb}_{2,83}\text{Te}_{1,32}\text{S}_{13}$	10,348(2)
$\text{Cu}_{10,5}\text{Co}_{1,5}\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_{1,5}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11,05}\text{Co}_{1,26}\text{Sb}_{3,50}\text{Te}_{0,76}\text{S}_{13}$	10,349(3)
$\text{Cu}_{11}\text{Co}_1\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11,47}\text{Co}_{0,82}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,41}\text{S}_{13}$	10,349(4)

Tableau IV-11 : Composition nominale versus composition réelle normalisée par rapport au soufre des échantillons de la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$. Les paramètres de maille ont été ajoutés pour comparaison.

Aucune corrélation claire ne se dégage entre composition réelle et paramètre de maille dans cette série de composés. Les rapports Cu+Co ou Sb+Te ne permettent pas à eux seuls d'expliquer l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition. Cependant, à l'exception du composé $\text{Cu}_{11,05}\text{Co}_{1,26}\text{Sb}_{3,50}\text{Te}_{0,76}\text{S}_{13}$, tous les échantillons présentent une teneur réelle en tellure plus proche de la composition nominale que pour la série au tellure. Ainsi, ces résultats semblent indiquer que le tellure s'intègre ici de manière plus importante dans la matrice tétraédrite. Néanmoins, il convient de noter que le tellure est présent ici en plus faible proportion que dans le cas de la série au tellure (cf Chapitre IV-3-2). L'ensemble de ces résultats suggère qu'il existe une compétition entre les éléments substitutifs pour leur intégration dans la matrice tétraédrite (vrai aussi dans la nature).

IV-3-4) Série au sélénium (composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$)

Outre les substitutions sur le site du cuivre et de l'antimoine dans les tétraédrites, nous avons étudié l'influence d'une substitution sur le site du soufre par du sélénium. Les travaux de Spiridonov et coll. [25] ont en effet rapporté l'existence de cette dernière substitution dans les composés tétraédrites.

Comme dans le cas des autres séries étudiées précédemment, les composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$ (avec $z = 0,25 ; 0,50 ; 1,00$ et $1,50$) présentent aussi des phases secondaires. Ils ont par conséquent été recuits à 673 K pendant une semaine après synthèse.

Les diffractogrammes enregistrés après densification montrent une phase tétraédrite bien cristallisée et des pics supplémentaires caractéristiques de phases secondaires et ce, pour trois des quatre composés (Fig. IV-53).

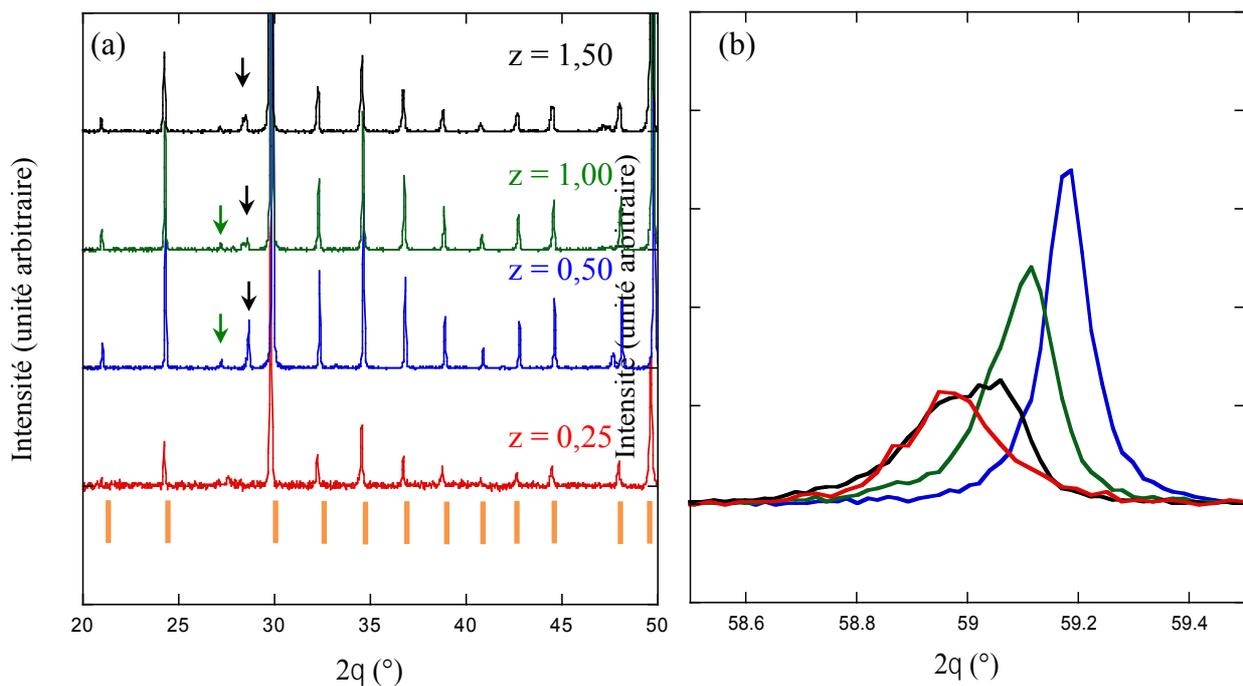


Figure IV-53 : *Diffractogrammes après frittage SPS des composés tétraédrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$ (a) et leur superposition dans le domaine angulaire $58,5-59,5^\circ$ (b). La phase tétraédrite de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est identifiée par les barres oranges (|), tandis que la phase secondaire $\text{CuSb}(\text{S},\text{Se})_2$ est repérée par une flèche noire (↓) et Cu_2S par une flèche verte (↙).*

Ces phases secondaires ont été identifiées comme étant les phases Cu_2S et $\text{CuSb}(\text{S},\text{Se})_2$. Sur la Figure IV-53b, la superposition des quatre spectres des composés de cette série au sélénium montre que les pics du composé le plus riche ($z = 1,50$) sont dédoublés, propriété qui se remarque notamment pour les réflexions à hauts angles. Ce dédoublement est probablement dû à la présence de deux phases tétraédrites de compositions voisines qui par conséquent possèdent des paramètres de maille légèrement différents. Nous remarquons également un épaulement sur le pic de diffraction pour $z = 0,25$; $0,50$ et $1,00$ suggérant également la présence de phases tétraédrites de compositions voisines.

Dans le cas du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{12,75}\text{Se}_{0,25}$ (Fig. IV-54), l'analyse au microscope électronique à balayage montre une distribution homogène des éléments dans la matrice tétraédrite dans laquelle les phases secondaires Cu_2S et Te sont présentes en quantité minoritaire. La proportion de ces dernières est néanmoins plus importante dans cet échantillon que dans les autres composés des séries étudiées précédemment, comme il est possible de le voir sur la Figure IV-54a.

Dans le cas du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{11,5}\text{Se}_{1,5}$, l'analyse met en évidence la présence de plusieurs phases tétraédrites dont les niveaux de gris diffèrent sur l'image IV-55a. Ceci indique des compositions légèrement différentes les unes des autres, corroborant ainsi les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Les images obtenues par cartographie sur l'échantillon $z = 1,50$ confirment une distribution inhomogène des différents éléments (Fig. IV-55c, d, e, f et g). Les résultats observés pour les échantillons $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{12}\text{Se}_1$ et $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{12,5}\text{Se}_{0,5}$ sont équivalents à ceux du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{11,5}\text{Se}_{1,5}$ indiquant une distribution hétérogène des éléments Sb , Te , S et Se dans la matrice. Ces résultats révèlent par conséquent que les échantillons sont d'autant plus homogènes que la teneur en sélénium est faible puisque seul l'échantillon $z = 0,25$ est homogène.

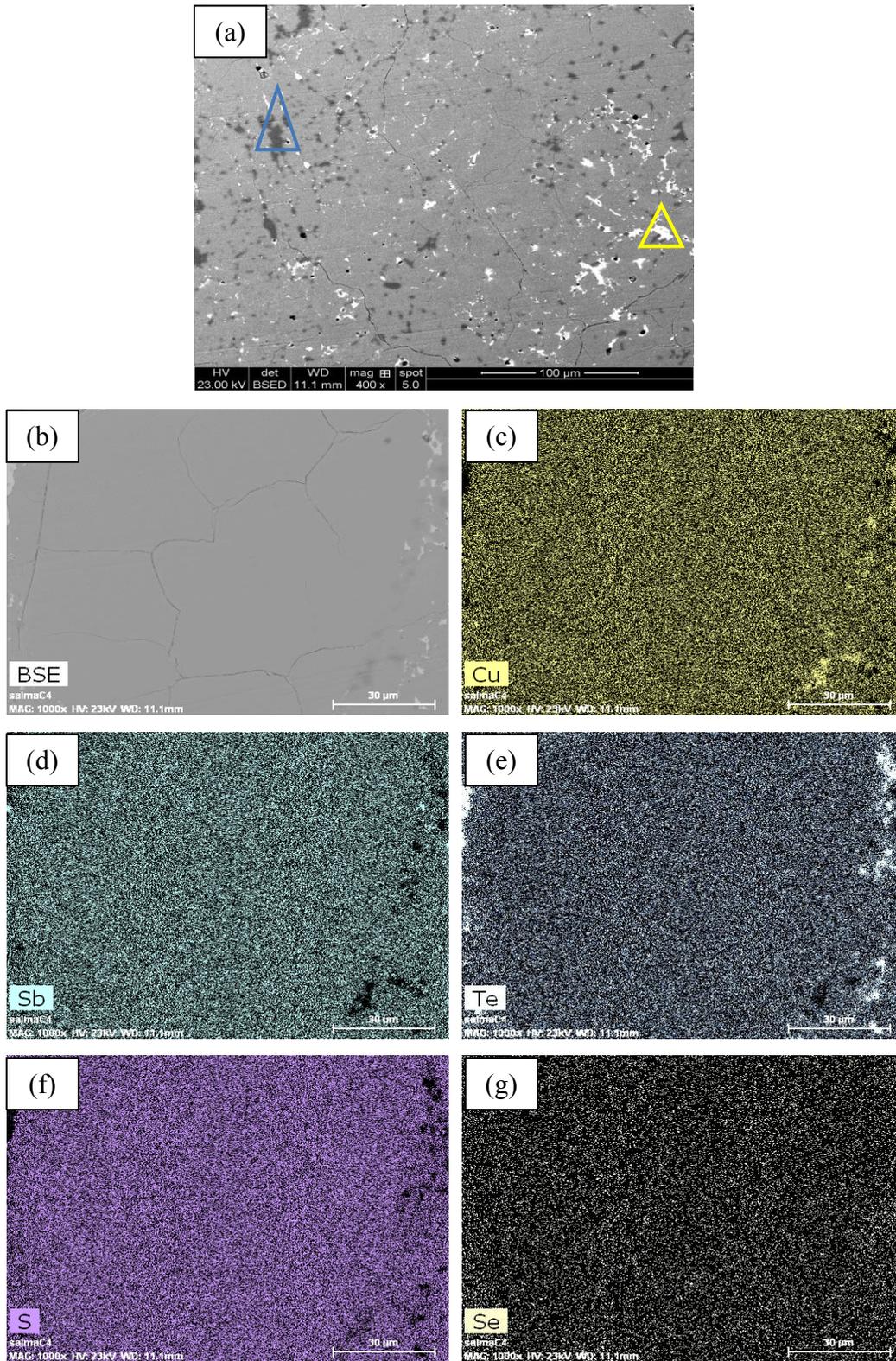


Figure IV-54 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $Cu_{12}Sb_3Te_1S_{12.75}Se_{0.25}$. (a) image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 100 μm), (b) d'une seconde image en BSE (échelle 30 μm), (c) cartographie X du cuivre, (d) cartographie X de l'antimoine, (e) cartographie X du tellure, (f) cartographie X du soufre et (g) celle du sélénium. Le triangle indique la présence d'une phase secondaire (Cu_2S -jaune ; Te-bleu).

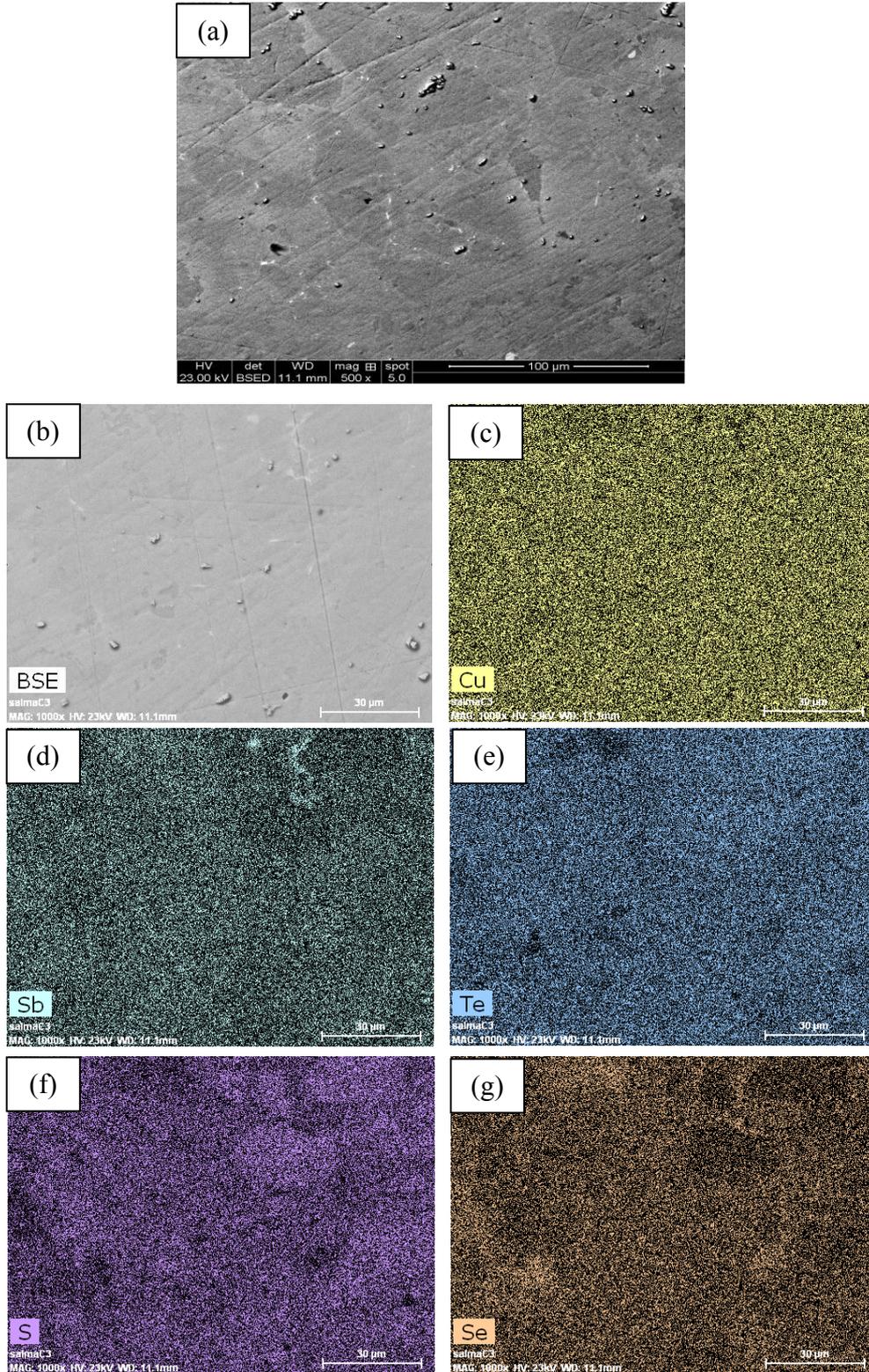


Figure IV-55 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{11.5}\text{Se}_{1.5}$. (a) image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 100 μm), (b) d'une seconde image en BSE (échelle 30 μm), (c) cartographie X du cuivre, (d) cartographie X de l'antimoine, (e) cartographie X du tellure, (f) cartographie X du soufre et (g) celle du sélénium.

Les compositions réelles et les paramètres de maille des échantillons de cette série ont été déterminés et sont regroupés dans le Tableau IV-12.

série au sélénium		
composition nominale	composition réelle	paramètre de maille (Å)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{12,75}\text{Se}_{0,25}$	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{3,60}\text{Te}_{0,82}\text{S}_{12,56}\text{Se}_{0,23}$	10,388(3)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{12,5}\text{Se}_{0,5}$	/	10,350(3)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{12}\text{Se}_1$	/	10,361(2)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{11,5}\text{Se}_{1,5}$	/	10,376(4)

Tableau IV-12 : *Composition nominale versus composition réelle normalisée par rapport au cuivre des échantillons de la série $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$. Les paramètres de maille ont été ajoutés pour comparaison.*

En raison de l'inhomogénéité des échantillons $z = 0,50$; $1,00$ et $1,50$, seuls les résultats obtenus sur le composé $z = 0,25$ sont discutés ici. En effet, dans les trois autres composés, les pourcentages massiques des éléments Sb, Te, S et Se varient énormément d'une zone à l'autre de la surface. Par exemple, après compilation des données sondées, l'écart type des pourcentages massiques moyens de chaque élément atteint facilement les 3% au minimum. Comme décelé par cartographie, ces composés montrent plusieurs phases tétraédrites de composition légèrement différentes en Sb, Te, S et Se. La composition stoechiométrique réelle du composé $z = 0,25$ est proche de la composition nominale en ce qui concerne les éléments Te et Se. Nous remarquons que le rapport réel Sb+Te (4,42) est nettement supérieur au rapport nominal (4). Ceci a également été mis en évidence pour les autres séries d'échantillons tétraédrites préparés au cours de cette thèse.

IV-3-4) Séries supplémentaires (composition $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ avec $M = \text{Zn, Ni}$)

Dans cette partie, nous nous intéressons aux composés tétraédrites avec une substitution du cuivre par du zinc ou du nickel et de l'antimoine par du tellure dont la formule chimique générale est $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ($M = \text{Zn}$ ou Ni). De manière similaire à la série au cobalt, les compositions les plus avantageuses d'un point de vue thermoélectrique sont celles pour lesquelles $x + y = 1$.

Notons tout d'abord que l'échantillon à base de zinc de composition nominale $\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$ densifié par SPS n'a pas pu être obtenu pur même après un mois de recuit à 673 K. Celui-ci n'a donc pas été étudié du fait de son hétérogénéité. Outre ce composé, d'autres ont été synthétisés puis densifiés tout en obtenant une phase tétraédrite pure. Les diffractogrammes enregistrés après densification par SPS sont illustrés Figure IV-56a. En parallèle, la Figure IV-56b montre les spectres DRX d'une série d'échantillons tétraédrites à base de nickel et de tellure.

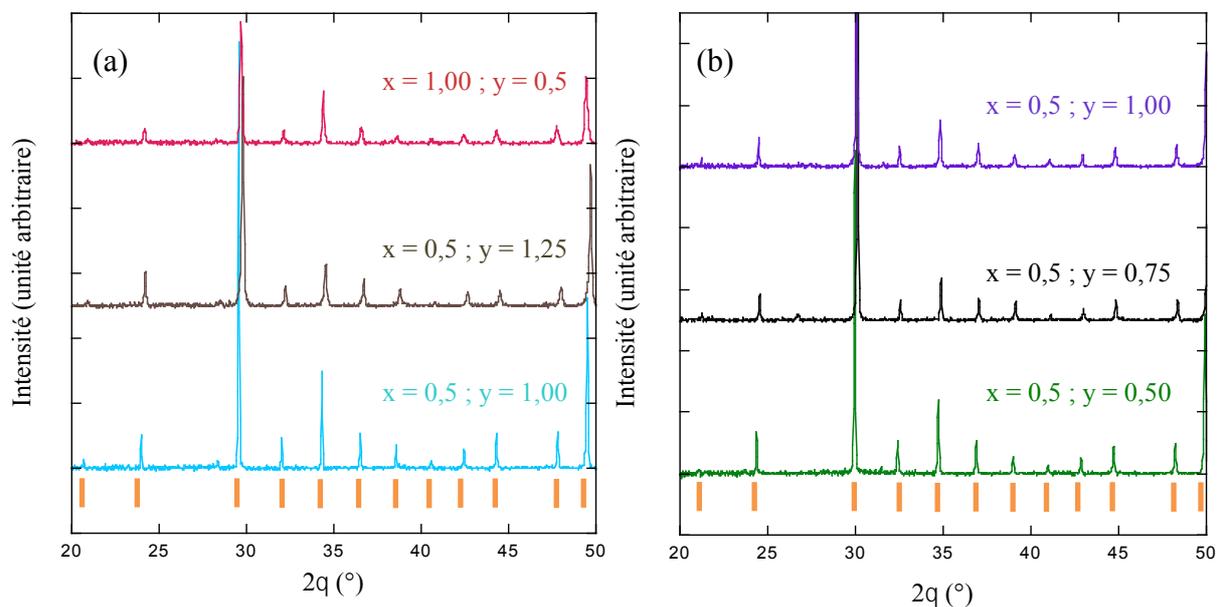


Figure IV-56 : *Diffractogrammes après frittage SPS des composés tétraédrites $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (b). La phase tétraédrite de composition $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est identifiée par les barres oranges (I).*

Les trois diffractogrammes respectifs des séries $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (Fig. IV-56) ne présentent pas de pics supplémentaires autre que ceux de la phase tétraédrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Excepté l'échantillon $\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$ recuit deux semaines à 673

K après SPS, tous les échantillons de ces deux séries n'ont pas subi de recuit post-densification. Aucune phase secondaire n'a été décelée par DRX, indiquant la présence d'une seule phase tétraédrite pure. Ces résultats ont été vérifiés par affinement de Rietveld sur poudre dont la Figure IV-57 illustre celui obtenu pour le composé $\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$ (paramètre de maille de 10,331 Å).

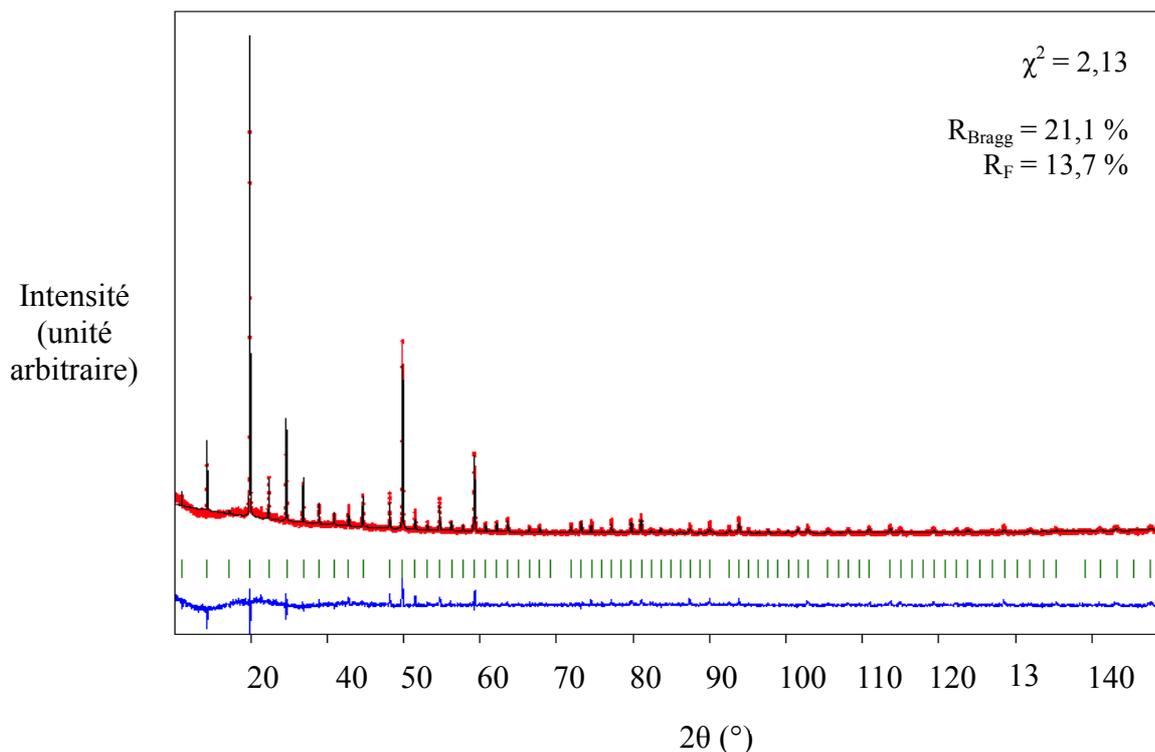


Figure IV-57 : Affinement de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon $\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$ obtenu sur poudre à température ambiante. Les données expérimentales sont représentées par des cercles rouges tandis que la courbe noire correspond au spectre calculé. La ligne bleue, située au-dessous, représente la différence entre le spectre expérimental et celui calculé. Les marques vertes correspondent aux positions des réflexions de Bragg de la phase tétraédrite.

Les cartographies X d'un échantillon représentatif de chacune des deux séries sont présentées Figure IV-58 pour $\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{2,75}\text{Te}_{1,25}\text{S}_{13}$ et Figure IV-59 pour $\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_{3,25}\text{Te}_{0,75}\text{S}_{13}$.

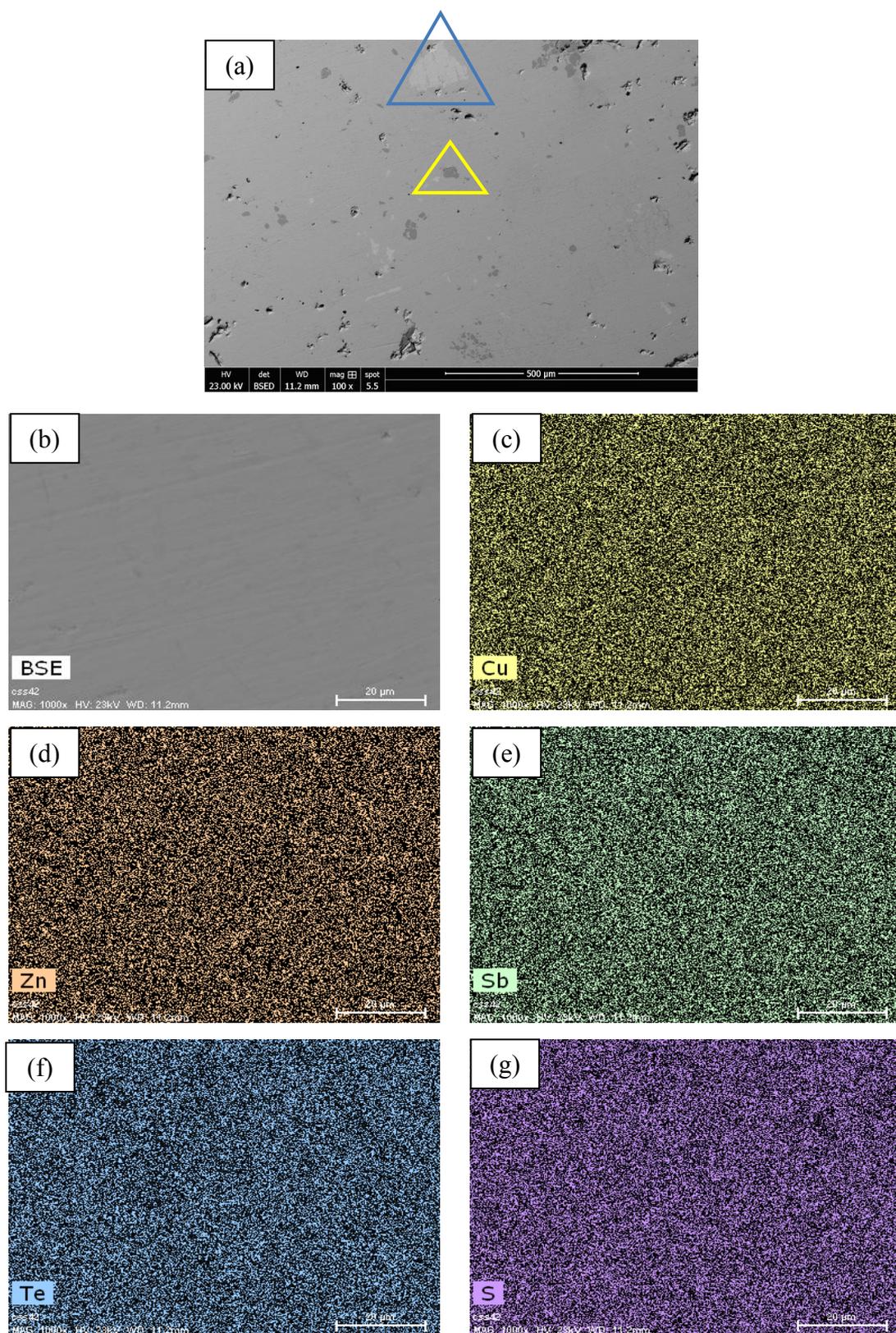


Figure IV-58 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $Cu_{11.5}Zn_{0.5}Sb_{2.75}Te_{1.25}S_{13}$. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 500 μm), (b) d'une seconde image en BSE (échelle 20 μm), (c) cartographie X du cuivre, (d) cartographie X du zinc, (e) cartographie X de l'antimoine, (f) cartographie X du tellure et (g) celle du soufre. Le triangle indique la présence d'une phase secondaire (ZnS-jaune ; $CuSb_2S_4$ -bleu).

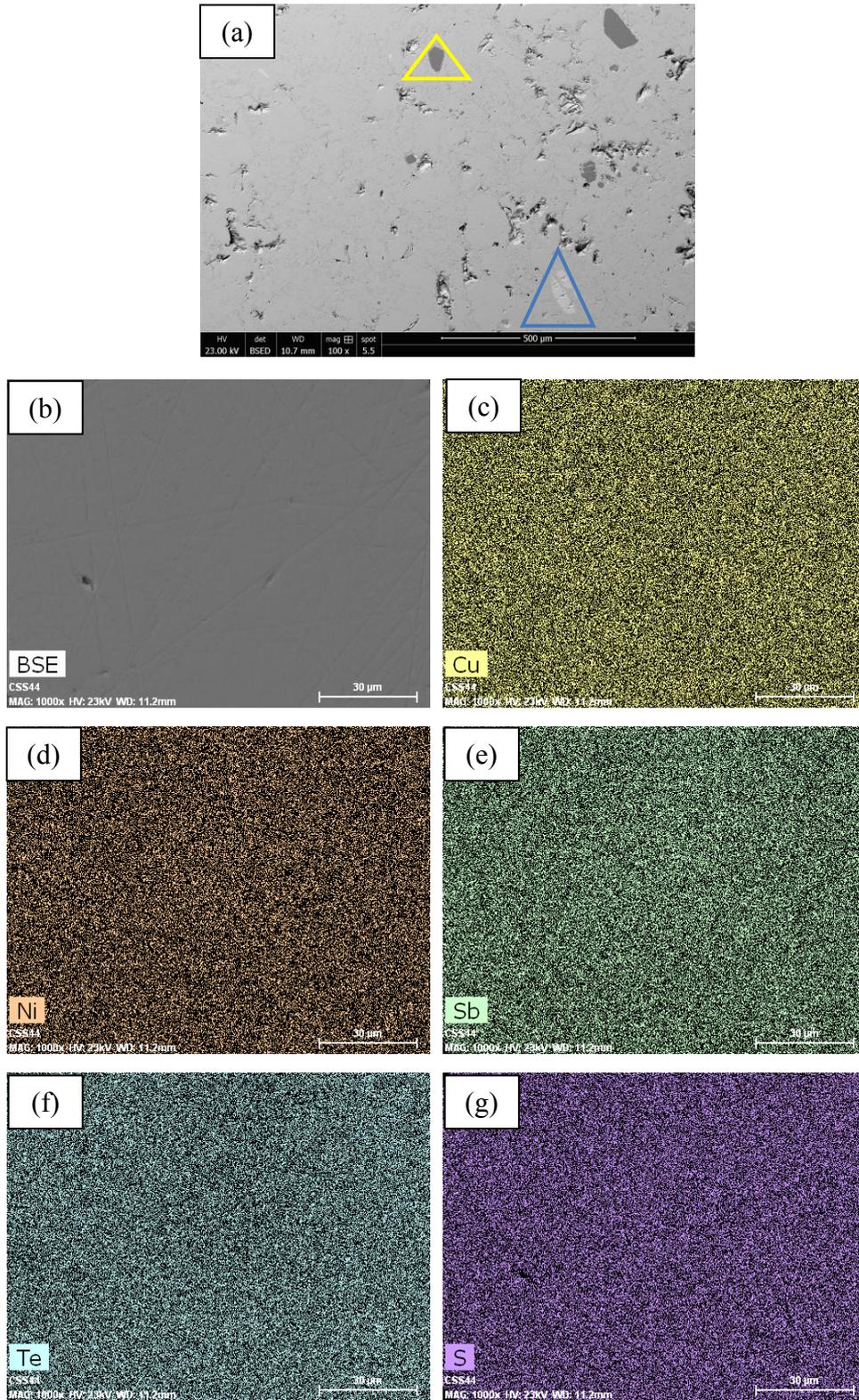


Figure IV-59 : Cartographies X de l'échantillon de composition nominale $Cu_{11,5}Ni_{0,5}Sb_{3,25}Te_{0,75}S_{13}$. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) d'une partie de l'échantillon (échelle 500 μm), (b) d'une seconde image en BSE (échelle 30 μm), (c) cartographie X du cuivre, (d) cartographie X du nickel, (e) cartographie X de l'antimoine, (f) cartographie X du tellure et (g) celle du soufre. Le triangle indique la présence d'une phase secondaire (NiS_2 -jaune ; $CuSbS_2$ -bleu).

Les cartographies des échantillons $\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{2,75}\text{Te}_{1,25}\text{S}_{13}$ (Fig. IV-58) et $\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_{3,25}\text{Te}_{0,75}\text{S}_{13}$ (Fig. IV-59) révèlent une distribution homogène des éléments chimiques dans la matrice tétraédrite. Les images BSE des Figures IV-58a et IV-59a mettent en évidence la présence de phases secondaires au sein de la matrice : ZnS et CuSbS_2 ainsi que NiS_2 et CuSbS_2 pour le composé à base de zinc et de nickel, respectivement. Leur proportion reste cependant faible par rapport à celle de la phase tétraédrite.

Le Tableau IV-13 regroupe les compositions nominales et réelles des échantillons de la série à base de zinc et de tellure avec leur paramètre de maille respectif.

série Zn-Te		
composition nominale	composition réelle	paramètre de maille (Å)
$\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$	/	10,450(3)
$\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{2,75}\text{Te}_{1,25}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12,03}\text{Zn}_{0,10}\text{Sb}_{2,62}\text{Te}_{1,48}\text{S}_{13}$	10,401(3)
$\text{Cu}_{11}\text{Zn}_1\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12,07}\text{Zn}_{0,48}\text{Sb}_{4,12}\text{Te}_{0,16}\text{S}_{13}$	10,263(4)

Tableau IV-13 : *Composition nominale versus composition réelle normalisée par rapport au soufre des échantillons de la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$. Les paramètres de maille ont été ajoutés pour comparaison.*

Les compositions réelles des échantillons à base de zinc et de tellure ont été sondées dans les mêmes conditions d'analyse que pour les échantillons des séries précédentes. Lors des mesures effectuées sur l'échantillon $\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$, les résultats ont révélé des pourcentages massiques non homogènes pour les éléments Cu, Sb et Te entre les différentes zones sélectionnées à la surface du matériau.. Les écarts types moyens calculés sont respectivement de 6,7%, 9,9% et 4,2%. Ces valeurs importantes reflètent les compositions très différentes sondées en différents points de l'échantillon. Une composition réelle moyenne ne saurait donc être représentative de l'ensemble de l'échantillon.

Les deux autres composés à base de zinc et de tellure ont quant à eux conduit à des résultats plus homogènes sur les différentes zones sélectionnées. Dans ces deux cas, une composition réelle moyenne a pu être calculée. Nous remarquons cependant que les compositions réelles ne sont pas aussi proches des compositions nominales que pour d'autres séries de matériaux tétraédrites étudiés au cours de ce chapitre (série au tellure ou série au cobalt). En effet, le composé $\text{Cu}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Sb}_{2,75}\text{Te}_{1,25}\text{S}_{13}$ affiche une composition réelle moyenne de $\text{Cu}_{12,03}\text{Zn}_{0,10}\text{Sb}_{2,62}\text{Te}_{1,48}\text{S}_{13}$, où la concentration de tellure est supérieure à celle de

la composition nominale ($\text{Te} : 1,48 > 1,25$). On observe également que la quantité de zinc diminue d'un facteur 5 ($0,5 > 0,10$). Ceci peut se traduire par la présence en plus forte proportion de phases secondaires dans ces échantillons (ZnS et CuSbS_2) que dans les autres composés tétraédrites étudiés précédemment.

En ce qui concerne la valeur des paramètres de maille des échantillons de cette série zinc/tellure, il est difficile d'en extraire des informations pertinentes du fait de l'absence d'informations sur une des trois compositions. Néanmoins, nous remarquons que ce paramètre de maille évolue énormément, passant de 10,263 à 10,401 Å lorsque la composition en tellure augmente dans la matrice.

Le Tableau IV-14 récapitule les compositions et paramètres de maille des échantillons de la série nickel/tellure ($\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$) obtenus dans les mêmes conditions que pour la série précédente.

série Ni-Te		
composition nominale	composition réelle	paramètre de maille (Å)
$\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_{3,5}\text{Te}_{0,5}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11,87}\text{Ni}_{0,30}\text{Sb}_{3,50}\text{Te}_{0,59}\text{S}_{13}$	10,331(3)
$\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_{3,25}\text{Te}_{0,75}\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11,82}\text{Ni}_{0,29}\text{Sb}_{3,33}\text{Te}_{0,80}\text{S}_{13}$	10,337(3)
$\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11,75}\text{Ni}_{0,27}\text{Sb}_{3,09}\text{Te}_{0,99}\text{S}_{13}$	10,346(2)

Tableau IV-14 : *Composition nominale versus composition réelle normalisée par rapport au soufre des échantillons de la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$. Les paramètres de maille ont été ajoutés pour comparaison.*

Précisons dans un premier temps que les trois échantillons à base de nickel ont présenté des résultats homogènes en composition en différents points de leur surface. Ensuite, nous observons que les compositions réelles en cuivre et en nickel entre les trois composés sont proches les unes des autres. Par ailleurs, la composition réelle en tellure est aussi proche de la composition nominale pour tous les échantillons et leur paramètre de maille évolue principalement en fonction de la concentration de cet élément. La valeur du paramètre de maille augmente de 10,331 Å pour $y = 0,59$ à 10,346 Å pour $y = 0,99$. Finalement, les échantillons de la série nickel/tellure sont plus homogènes en terme de composition que ceux de la série zinc/tellure.

IV-4) Conclusion

De nombreuses séries de matériaux tétraédrites ont été préparées au cours de cette thèse en suivant deux voies de synthèse distinctes. L'une de celles-ci se base sur la réaction de précurseurs (CuS , Sb_2S_3) combinés à des poudres d'éléments purs (Cu , Te) chauffés à haute température suivi d'une trempe à l'eau froide, tandis que l'autre méthode consiste à faire réagir uniquement des poudres d'éléments simples (Cu , Sb , S , Te) à haute température puis à refroidir lentement. Les échantillons ont ensuite été recuits pour tenter d'éliminer les phases secondaires résiduelles, et enfin densifiés par SPS.

La série d'échantillons ternaires $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ a démontré que cette composition monophasique est métastable à température ambiante. En effet, deux phases tétraédrites stables, l'une étant plus riche en Cu que l'autre, coexistent depuis les basses températures jusqu'à 373 K en dépit de toutes nos tentatives d'obtenir une phase unique. Au-delà de 373 K, la phase riche en Cu disparaît au profit de la seconde phase, phénomène caractéristique d'un processus d'exsolution. La phase « haute température » reste alors stable thermiquement jusqu'à 700 K avant de se décomposer totalement en Cu_2S , CuSbS_2 , et Cu_3SbS_4 .

Nous avons également entrepris la synthèse de matériaux tétraédrites quaternaires. Plusieurs substitutions ont ainsi été tentées et étudiées sur les sites du cuivre, de l'antimoine mais également du soufre. Les composés obtenus ont dans un second temps été caractérisés à l'aide de différentes techniques (DRX, MEB, DSC) afin de déterminer leur structure cristallographique, leur homogénéité chimique, leur stabilité en température ainsi que leur composition chimique réelle.

Les composés au tellure ont fait l'objet d'une étude très détaillée puisque deux séries d'échantillons Pf_1 et Pf_2 ont été préparés à partir de voie de synthèse différente. Nous avons ainsi pu déterminer que la méthode à partir d'élément simple (Pf_2) conduit à l'obtention de matériaux plus homogènes en composition. Par ailleurs, nous avons mis en évidence que les échantillons faiblement substitués au tellure dans le cas de la série Pf_1 présentent une séparation en deux phases tétraédrites (phénomène d'exsolution) à basse température (250 K). Deux comportements bien distincts en terme de stabilité thermique ont finalement été mis en lumière entre les différents échantillons de ces deux séries au tellure. L'étude sur

monocristaux a permis de confirmer des facteurs d'agitation thermique très élevés pour les atomes Cu₂.

Outre la substitution sur le site de l'antimoine par du tellure, nous avons également étudiés des tétraédrites à base de cobalt et de cobalt/tellure. D'après nos résultats, cette double substitution conduit à l'obtention de composés moins homogènes chimiquement. Par ailleurs, nous avons noté une stabilité thermique et chimique de ces échantillons similaires à ceux des séries au tellure.

D'autre part, nous avons observé que la substitution du soufre par du sélénium ne semble possible qu'à de faible taux pour l'obtention de matériaux homogènes chimiquement.

Au final, d'autres doubles substitutions ont été étudiées pour mesurer l'impact d'autres éléments comme le zinc et le nickel dans la matrice tétraédrite. Les séries Cu_{12-x}Zn_xSb_{4-y}Te_yS₁₃ et Cu_{12-x}Ni_xSb_{4-y}Te_yS₁₃ suggèrent l'existence d'une compétition entre les éléments au niveau de leur insertion dans la matrice. De plus, la série à base de nickel a montré une meilleure homogénéité que celle à base de zinc, ce qui traduit une meilleure stabilité des échantillons pour cette substitution.

L'influence sur les propriétés thermoélectriques de ces différentes substitutions est discutée en détail dans le prochain chapitre. Nous verrons notamment l'influence de la concentration des éléments en substitution sur les propriétés thermoélectriques à haute température. Nous verrons également que l'environnement chimique particulier des atomes Cu₂ est directement responsable de la très faible capacité des tétraédrites à conduire la chaleur.

IV-5) Références

1. Lu X., Morelli D., Xia Y., Zhou F., Ozolins V., Chi H., Zhou X., Uher C., *High Performance Thermoelectricity in Earth-Abundant Compounds Based on Natural Mineral Tetrahedrites*. *Advanced Energy Materials*, 2013. **3**(3): p. 342-348.
2. Suekuni K., Tsuruta K., Kunii M., Nishiata H., Nishibori E., *High-performance thermoelectric mineral $Cu_{12-x}Ni_xSb_4S_{13}$ tetrahedrite*. *Journal of Applied Physics*, 2013. **113**(4): p. 043712.
3. Bernache-Assollant D. and Bonnet J.P., *Frittage: aspects physico-chimiques*. 2005: Ed. Techniques Ingénieur.
4. Rahaman M.N., *Sintering of ceramics*. 2007: CRC press.
5. German R.M., *Sintering Theory and Practice*, by Randall M. German, pp. 568. ISBN 0-471-05786-X. Wiley-VCH, January 1996., 1996. **1**.
6. G.F, T., *Apparatus for Making Hard Metal Compositions*. 1933: US.
7. Honda H., Sanada Y., Inoue K., *Diamond synthesis by electric discharge shock technique*. *Carbon*, 1964. **1**(2): p. 127-128, IN1-IN2, 129-131.
8. Katsuyama S. and Okada H., *Synthesis of rare earth filled skutterudite composite with dispersed oxide particles by mechanical milling and SPS techniques and investigation of its thermoelectric properties*. *Funtai Oyobi Fumatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2007. **54**(5): p. 375-380.
9. Kuo C.H., Chien H.S., Hwang C.H., Chou Y.W., Jeng M.S., Yoshimura M., *P-Type PbTe thermoelectric bulk materials with nanograins fabricated by attrition milling and spark plasma sintering*. *Journal of Electronic Materials*, 2009. **38**(9): p. 1956-1961.
10. Baily S.A., Emin D., Li H., *Hall mobility of amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$* . *Solid State Communications*, 2006. **139**(4): p. 161-164.
11. Liu W.S., Zhang B.P., Li J.F., Zhao L.D., *Thermoelectric property of fine-grained $CoSb_3$ skutterudite compound fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007. **40**(2): p. 566.
12. Recknagel C., Reinfried N., Höhn P., Schnelle W., Rosner H., Grin Y., Leithe-Jasper A., *Application of spark plasma sintering to the fabrication of binary and ternary skutterudites*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007. **8**(5): p. 357.
13. Zhang J.X., Lu Q.M., Zhang L., Zhou M.L., *Synthesis and thermoelectric properties of $CoSb_3$ compounds by spark plasma sintering*. *Materials Letters*, 2004. **58**(14): p. 1981-1984.
14. Tokita M., *Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering*. *Materials Science Forum*, 1999. **308-311**: p. 83-88.
15. Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Groza J.R., Munir Z.A, *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity*. *Materials Science and Engineering A*, 2005. **394**(1-2): p. 132-138.
16. Groza J.R. and A. Zavaliangos, *Nanostructured bulk solids by field activated sintering*. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2003. **5**(1): p. 24-33.
17. Nygren M. and Z. Shen, *On the preparation of bio-, nano-and structural ceramics and composites by spark plasma sintering*. *Solid State Sciences*, 2003. **5**(1): p. 125-131.
18. Tokita M., *Mechanism of Spark Plasma Sintering*. *J. Japan Soc. Powder & Powder Metal.*, 1993. **30**: p. 790.
19. Lu X. and D.T. Morelli, *Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials*. *Phys Chem Chem Phys*, 2013. **15**(16): p. 5762-6.

20. Suekuni K., Tsuruta K., Arigita T., Koyano M., *Thermoelectric Properties of Mineral Tetrahedrites $Cu_{10}Tr_2Sb_4S_{13}$ with Low Thermal Conductivity*. Applied Physics Express, 2012. **5**(5): p. 051201.
21. Kalbskopf R., *Synthese und Kristallstruktur von $Cu_{12-x}Te_4S_{13}$, dem Tellur-Endglied der Fahlerze*. Tscherma's mineralogische und petrographische Mitteilungen, 1974. **21**(1): p. 1-10.
22. Dmitrieva M.T., V.A. Efremov, and V.A. Kovalenker, *Crystal-structure of As-goldfieldite*. Doklady akademii nauk sssr, 1987. **297**(3): p. 687-690.
23. Johnson M.L. and R. Jeanloz, *A Brillouin-zone model for compositional variation in tetrahedrite*. Am Mineral, 1983. **68**: p. 220-226.
24. Trudu A.G. and U. Knittel, *Crystallography, mineral chemistry and chemical nomenclature of goldfieldite, the tellurian member of the tetrahedrite solid-solution series*. Canadian mineralogist, 1998. **36**: p. 1115-1138.
25. Spiridonov E.M. and V.M. Okrugin. *Selenium goldfieldite, a new fahlore variety*. in Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sect. 1985.
26. Tatsuka K. and N. Morimoto, *Composition variation and polymorphism of tetrahedrite in Cu-Sb-S system below 400°C*. American Mineralogist, 1973. **58**(5-6): p. 425-434.
27. Makovicky E. and B.J. Skinner, *Studies of the sulfosalts of copper; VI, Low-temperature exsolution in synthetic tetrahedrite solid solution, $Cu_{12+x}Sb_{4+y}S_{13}$* . The Canadian Mineralogist, 1978. **16**(4): p. 611-623.
28. Fan X., Case E., Lu X., Morelli D., *Room temperature mechanical properties of natural-mineral-based thermoelectrics*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(21): p. 7540-7550.
29. Chetty R., et al., *Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2014.
30. Tatsuka K. and N. Morimoto, *Tetrahedrite stability relations in the Cu-Fe-Sb-S system*. American Mineralogist, 1977. **62**(11-12): p. 1101-1109.
31. Skinner B.J., Luce F.D., Makovicky E., *Studies of the sulfosalts of Copper III; phases and phase relations in the system Cu-Sb-S*. Economic Geology, 1972. **67**(7): p. 924-938.
32. Heo J., Laurita G., Muir S., Subramanian M.A., Keszler D.A., *Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(6): p. 2047-2051.
33. Lu X. and D. Morelli, *The Effect of Te Substitution for Sb on Thermoelectric Properties of Tetrahedrite*. Journal of Electronic Materials, 2013. **43**(6): p. 1983-1987.
34. Maske S. and B.J. Skinner, *Studies of the sulfosalts of copper; I, Phases and phase relations in the system Cu-As-S*. Economic Geology, 1971. **66**(6): p. 901-918.
35. Pfitzner A., Evain M., Petricek V., *$Cu_{12}Sb_4S_{13}$: A temperature-dependent structure investigation*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1997. **53**(3): p. 337-345.

Chapitre V : Structure de bande et propriétés de transport des composés tétraédrites synthétiques

V-1) Introduction	227
V-2) Structure de bandes électroniques des composés de type $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$	228
V-3) Propriétés thermoélectriques de l'échantillon biphasé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	233
V-4) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$	235
V-4-1) Propriétés de transport à basses températures (2 – 300 K)	236
V-4-2) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K) série Pb_1	245
V-4-3) Etude des vibrations de réseau dans les matériaux tétraédrites	253
V-5) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$	268
V-5-1) Propriétés de transport à basses températures (2 – 300 K)	268
V-5-2) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K)	271
V-6) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$	275
V-6-1) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K)	275
V-7) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}$)	280
V-7-1) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K)	280
V-8) Conclusion	285
V-9) Références	287

V-1) Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons les résultats des calculs de structure de bandes électroniques mais également des mesures des propriétés de transport des échantillons de type $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{B}_y\text{S}_{13-z}\text{C}_z$ où M représente les métaux de transition Mn, Co, Fe, Zn et Ni ; B les métalloïdes tels que Bi et Te et enfin C un chalcogène tel que Se.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons l'étude approfondie des structures de bandes électroniques du composé de référence $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ainsi que des tétraédrites substituées au tellure $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$. Cette étude a été menée en étroite collaboration avec le Pr. Janusz Tobola de l'Université des Sciences et Technologies de Cracovie (Pologne).

Dans un second temps, nous nous intéresserons aux données enregistrées sur les propriétés thermoélectriques tels que le coefficient Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique des tétraédrites préparées au cours de nos travaux sur une large gamme de température (2 – 700 K). Si le domaine des basses températures (2 – 300 K) nous permettra de dévoiler les phénomènes fondamentaux qui gouvernent l'évolution des propriétés de transport de nos matériaux et notamment de leur conductivité thermique, les mesures à haute température (300 – 700 K) permettront de déterminer le potentiel de cette nouvelle classe de matériaux pour des applications thermoélectriques via la dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel ZT . Des mesures de chaleur spécifique basse température (2 – 300 K) viendront aussi étoffer la discussion.

Finalement, les résultats des mesures de diffusion inélastique des neutrons sur poudres et sur monocristal d'échantillons tétraédrites tellurés, réalisées à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble et au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay, viendront apporter des éléments de réponse sur l'origine de la très faible conductivité thermique de ces matériaux.

V-2) Structure de bandes électroniques des composés de type $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$

Afin de mieux cerner les mécanismes de transport électroniques de nos composés, nous avons réalisé, en étroite collaboration avec le Pr. J. Tobola, des calculs de structure de bandes électroniques. La méthode employée pour ces calculs, dérivée de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), est la méthode Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [1-3] qui permet de déterminer les courbes de dispersion et la densité d'états électroniques. Couplée à l'approximation du potentiel cohérent (CPA), elle offre l'avantage de traiter de manière explicite le désordre chimique induit par la substitution partielle de l'antimoine par du tellure. Le lecteur intéressé par une description plus détaillée de cette méthode est invité à lire les articles référencés [4-6].

La structure de bandes électroniques a été calculée pour des composés de formule générale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ($0 \leq y \leq 3$). Pour l'échantillon $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$, nous avons utilisé les paramètres de maille et les coordonnées atomiques expérimentaux déterminés à partir de l'affinement des données DRX sur monocristal (cf chapitre IV). Les paramètres cristallographiques obtenus par Pfitzner et coll. [7] ont en revanche été utilisés pour le composé ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Dans le cas du composé hypothétique $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_1\text{Te}_3\text{S}_{13}$, les paramètres cristallographiques ont été estimés à partir de l'extrapolation linéaire des données cristallographiques des échantillons $y = 0$ et $y = 2$. Les densités d'état électronique totales et partielles (pour chaque élément) ont été calculées ainsi que les courbes de dispersion calculées selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin de structure cubique centré (*bcc*).

Les structures de bandes électroniques des composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ sont illustrées sur la Figure V-1. L'analyse s'est limitée ici aux bandes situées de part et d'autres du niveau de Fermi à quelques eV.

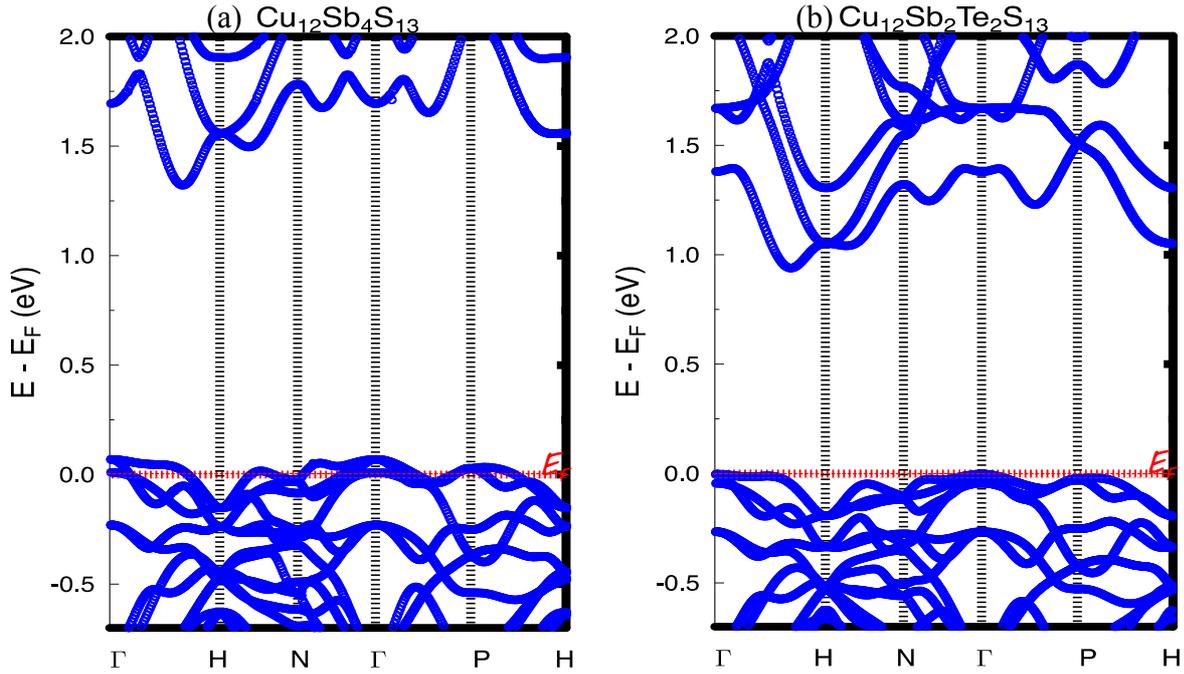


Figure V-1 : Courbes de dispersion selon les directions de haute symétrie (Γ , H, N, H et P) des composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ (b). Les courbes bleues représentent les courbes de dispersion tandis que la ligne en pointillés rouges indique la position du niveau de Fermi (E_F) arbitrairement fixé à zéro.

Les relations de dispersion $E(k)$ (avec k le vecteur d'onde) calculées pour le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Fig. V-1a) sont en accord avec les résultats obtenus par Lu et coll. [8] mais aussi par Suekuni et coll. [9]. La structure électronique du composé ternaire est caractérisée par un gap d'énergie indirect entre la bande de valence BV et la bande de conduction BC d'environ 1,4 eV (dans la direction Γ -H). De plus, les bandes de valence sont peu dispersives selon les directions Γ -H, N-H et N-P suggérant des masses effectives des trous élevées. Le niveau de Fermi E_F est positionné au sein de la bande de valence, synonyme d'une conduction électrique métallique de type p assurée par les trous. Le sommet de la bande de valence centré au point Γ se compose de trois bandes asymétriques avec un maximum à 0,11 eV.

La substitution de l'antimoine par du tellure apporte des électrons supplémentaires qui viennent remplir la bande de valence. Ceci se traduit par un déplacement du niveau de Fermi qui vient se positionner au sommet de la bande de valence dans le gap (Fig. V-1b). Le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ est donc semi-conducteur de type p .

Nos calculs se révèlent être en parfait accord avec les calculs réalisés dans des études précédentes et indiquent que l'ajout de deux électrons par formule chimique permet de passer progressivement d'un métal vers un semi-conducteur de type p , état plus favorable d'un point de vue thermoélectrique. Dans le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ (Fig. V-1b), le gap d'énergie entre la BV et la BC ($\approx 0,9$ eV) est réduit par rapport à celui du composé sans tellure ($\approx 1,2$ eV). Cette réduction est due à l'augmentation du paramètre de maille lorsque l'on substitue l'antimoine par le tellure dans la structure. Le recouvrement des orbitales atomiques augmente, ce qui a pour conséquence d'augmenter la dispersion des bandes électroniques et donc de réduire le gap d'énergie.

Ce gap a d'ailleurs tendance à se rétrécir d'avantage avec l'augmentation de la concentration de tellure, propos confirmés plus loin par les calculs effectués pour le composé hypothétique $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_1\text{Te}_3\text{S}_{13}$. Nous observons également que la forme du sommet de la bande de valence est modifiée avec le rapport Sb/Te et que la bande est plus dispersive dans le cas de $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ que de $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, traduisant une masse effective plus importante pour le composé telluré. Cet effet semble être lié à l'évolution des distances interatomiques dans la série $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (cf chapitre IV).

La densité d'état (DOS) totale et les densités d'état partielles des éléments composant $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ et hypothétiquement $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_1\text{Te}_3\text{S}_{13}$ sont représentées sur la Figure V-2.

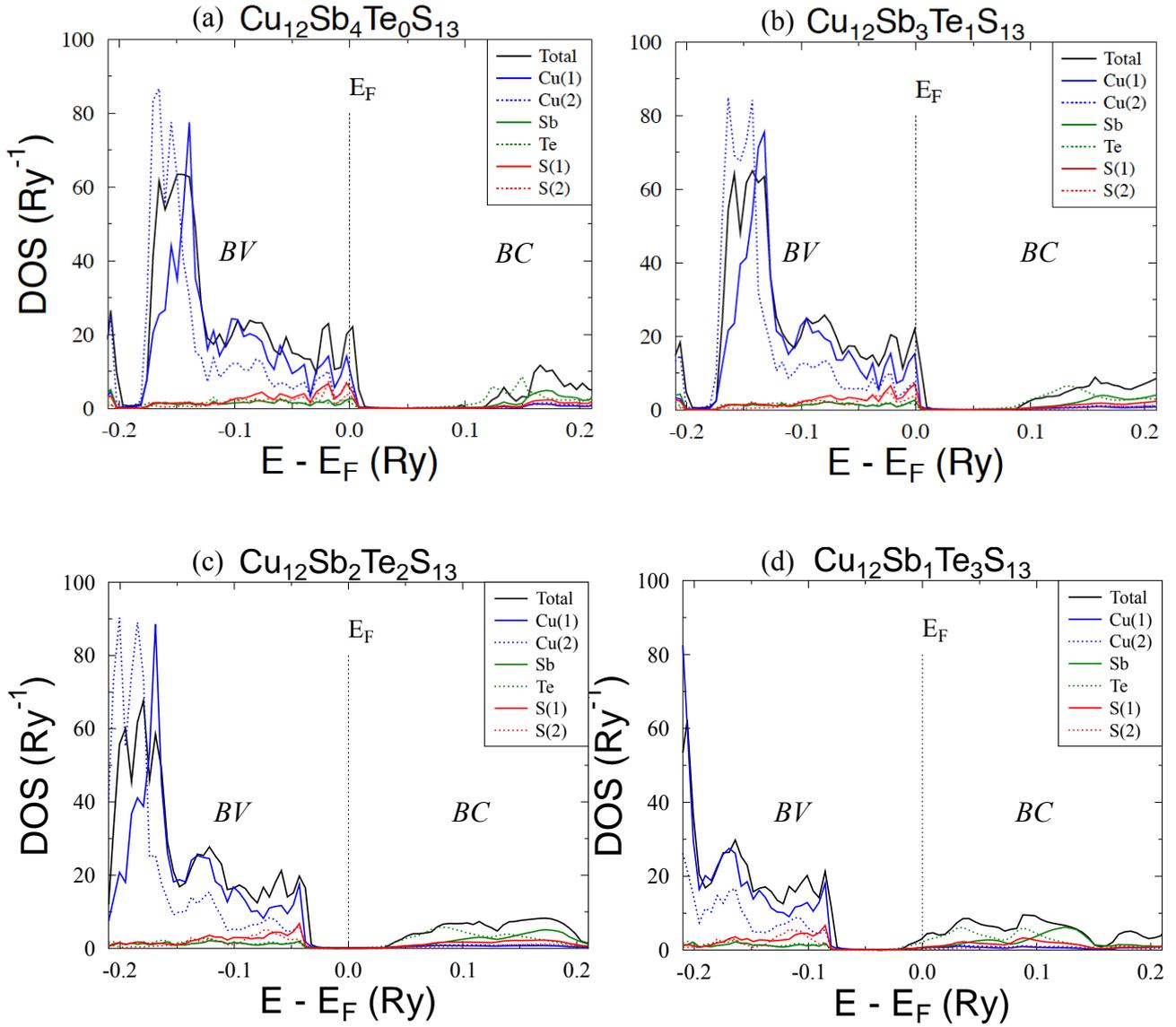


Figure V-2 : Densités d'état totale et partielle des composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (a), $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$ (b), $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ (c) et hypothétiquement $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_1\text{Te}_3\text{S}_{13}$ (d). Un Ry (Rydberg) vaut 13,6 eV.

Les propriétés de transport électronique de ces matériaux sont gouvernées par la forme de la BV près du niveau de Fermi E_F . C'est pourquoi il est essentiel de mieux comprendre la nature des états électroniques qui forment cette bande. Indépendamment de la concentration de tellure, nous observons sur la Figure V-2 que la DOS autour de E_F est dominée principalement par la contribution des orbitales $3d$ de Cu1 (atomes de cuivre en position tétraédrique dans la maille), suivi par la contribution des orbitales $3p$ de S1 (atomes de soufre en position également tétraédrique) et enfin celles de Cu2 (atomes de cuivre en position trigonale plan). Les bandes plates (peu dispersives) autour de E_F donnent lieu à une forte

variation de la DOS, probablement à l'origine des larges coefficients Seebeck mesurés dans les tétraédrites [10].

Nous remarquons sur les Figures V-2b, 2c et 2d que le degré de chevauchement des DOS de Sb et Te (états $5p$) est très important puisque les deux contributions ne sont pas distinguables par le calcul. Notons que la BV montre un fort caractère liant tandis que la BC présente un caractère non liant à cause de la faible hybridation. Ceci reflète probablement l'extension spatiale plus large des états p du tellure par rapport aux états p de l'antimoine.

Pour le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$, E_F est positionné au sommet de la BV (Fig.V-2b) indiquant un caractère métallique de type p . La valeur du gap d'énergie est de 0,9 eV, valeur équivalente à celle du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ (Fig. V-2c). La forme de la densité d'état totale de $y = 1$ est très similaire à celle observée pour l'échantillon $y = 2$, ce qui suggère une évolution quasi-rigide de la structure de bande au voisinage de E_F lorsque la concentration en tellure augmente.

Pour le composé hypothétique $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_1\text{Te}_3\text{S}_{13}$, nous observons sur la Figure V-2d que E_F est situé dans la BC , traduisant un caractère conducteur de type n c'est-à-dire une conduction électrique dominée par les électrons. Par conséquent, nous remarquons que E_F s'ajuste en fonction du taux de tellure dans les matériaux tétraédrites de type $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$. D'un point de vue théorique, il est ainsi possible de passer d'un matériau conducteur électrique de type p ($y = 0$) à un semi-conducteur de type p ($y = 2$), voir hypothétiquement à un conducteur de type n ($y = 3$).

Les calculs de structure de bandes montrent que l'augmentation de la concentration en Te dans les tétraédrites se traduit par un passage progressif d'un comportement métallique à un comportement semi-conducteur. Cette modulation des propriétés électriques est en parfait accord avec les résultats expérimentaux mentionnés dans la littérature par plusieurs groupes de recherche [8, 9]. Il est effectivement possible de modifier le caractère conducteur ou semi-conducteur de ces matériaux en faisant varier le taux de substitution du cuivre par un métal de transition divalent (cf Chapitre II). Le tellure se comporte par conséquent de façon similaire en apportant un électron supplémentaire par atome de tellure dans la structure tétraédrite. La possibilité de moduler les propriétés de transport ouvre donc la voie à l'optimisation des propriétés électriques de ces matériaux.

V-3) Propriétés thermoélectriques de l'échantillon biphasé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Nous avons vu au Chapitre IV que la synthèse du composé ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ a conduit à l'obtention d'un échantillon présentant deux phases tétraédrites, l'une riche et l'autre pauvre en cuivre. En dépit de plusieurs tentatives infructueuses pour obtenir une seule phase tétraédrite, un échantillon a pu être densifié à chaud par SPS sans décomposition notable. Par conséquent, nous avons pu mesurer ses propriétés thermoélectriques à hautes températures.

La Figure V-3 illustre la dépendance en température (300 – 700 K) de la résistivité électrique ρ et du coefficient Seebeck S de ce composé.

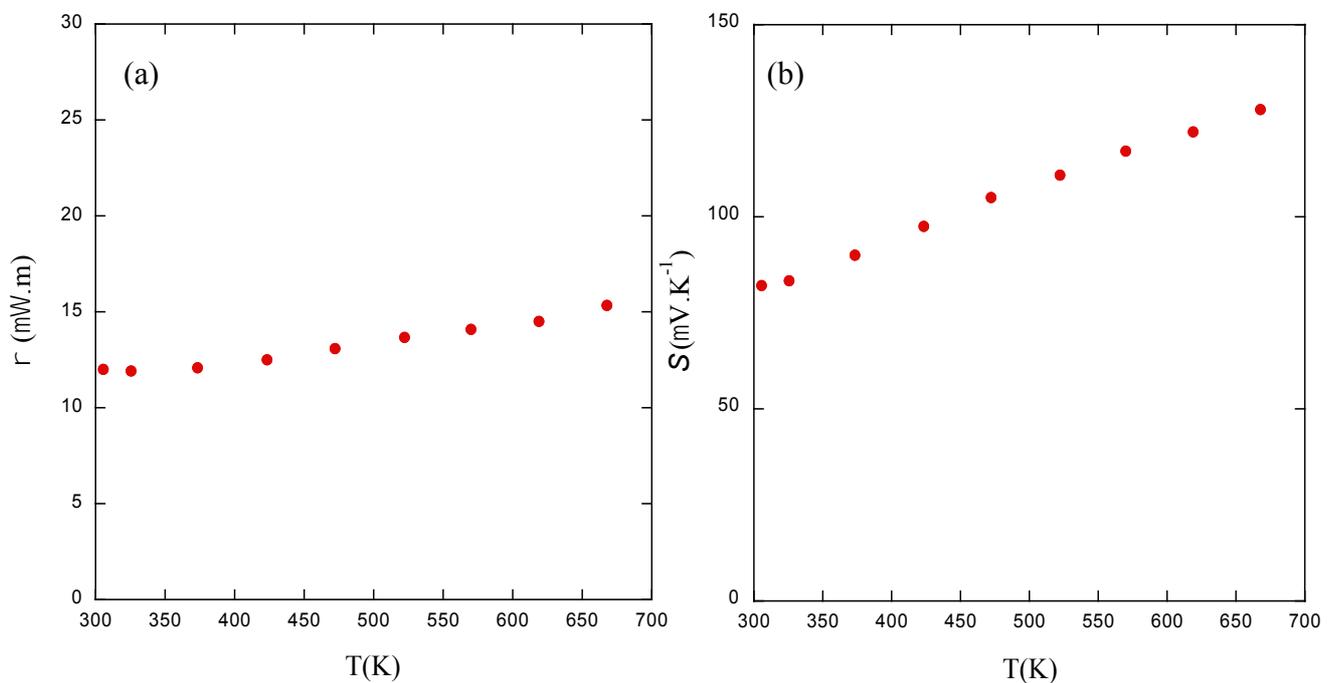


Figure V-3 : Dépendance en température de la résistivité électrique ρ (a) et du coefficient Seebeck S (b) du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ biphasé.

En accord avec les calculs présentés précédemment, la résistivité électrique augmente avec la température, comportement caractéristique d'un état métallique. La résistivité électrique varie peu sur la gamme de température étudiée, sa valeur augmentant légèrement de 12 à environ 15 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ à 700 K. Le coefficient Seebeck est positif dans toute la gamme de température étudiée traduisant une conduction électrique dominée par les trous et augmente de manière monotone de 80 à 130 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 700 K. Malgré la nature biphasée de notre échantillon, ces données sont en parfait accord avec celles obtenues par Lu & Morelli [8] et par Suekuni et coll. [11] sur des échantillons $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ supposés être monophasés.

Rappelons que notre composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ présente deux phases tétraédrites à température ambiante et que ce dernier devient monophasique au-dessus de 373 K (processus d'exsolution) pour ensuite rester stable jusqu'à décomposition de la phase tétraédrite à haute température (cf Chapitre IV). Pourtant, aucune transition n'est notable à 373 K sur les propriétés électriques (Fig. V-3), température à laquelle la phase riche en Cu ($\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) disparaît au profit de la phase pauvre en Cu ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) qui est la plus conductrice des deux. Cette dernière caractéristique pourrait expliquer pourquoi la disparition de la phase riche en Cu en faible proportion n'affecte pas ou très peu les propriétés électriques de notre échantillon ternaire lors de sa montée en température depuis l'ambiante.

La dépendance en température de la conductivité thermique de l'échantillon $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est représentée Figure V-4. En accord avec les données de la littérature, la conductivité thermique κ varie très peu avec la température et augmente faiblement de 0,8 à 300 K à 1,0 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 700 K.

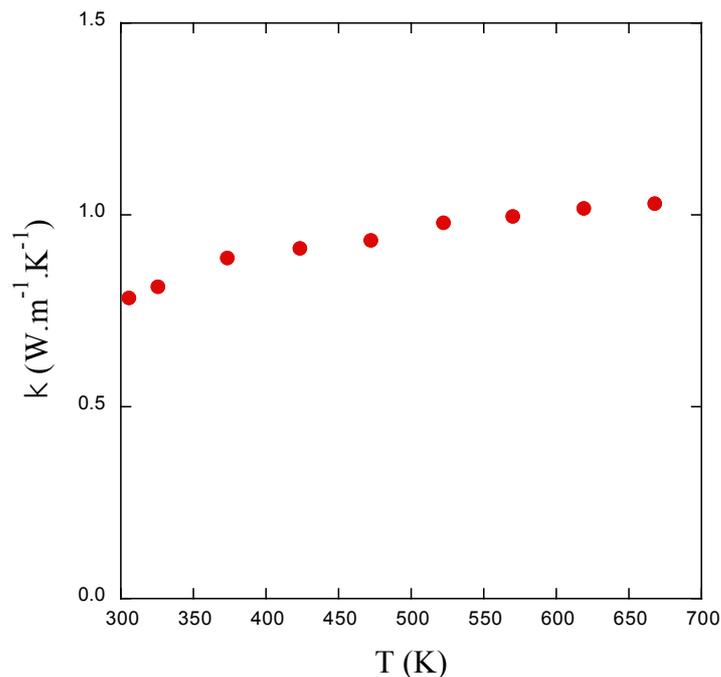


Figure V-4 : Dépendance en température de la conductivité thermique κ du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ biphasé.

Il est intéressant de noter que la valeur maximale atteinte ici ($1,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est inférieure à celle mesurée par Lu & Morelli [8] ainsi que par Suekuni et coll. [12], bien que l'origine de cette différence ne soit pas totalement élucidée.

Les trois propriétés de transport nous permettent de déterminer l'évolution en température du facteur de mérite adimensionnel ZT qui est représentée sur la Figure V-5.

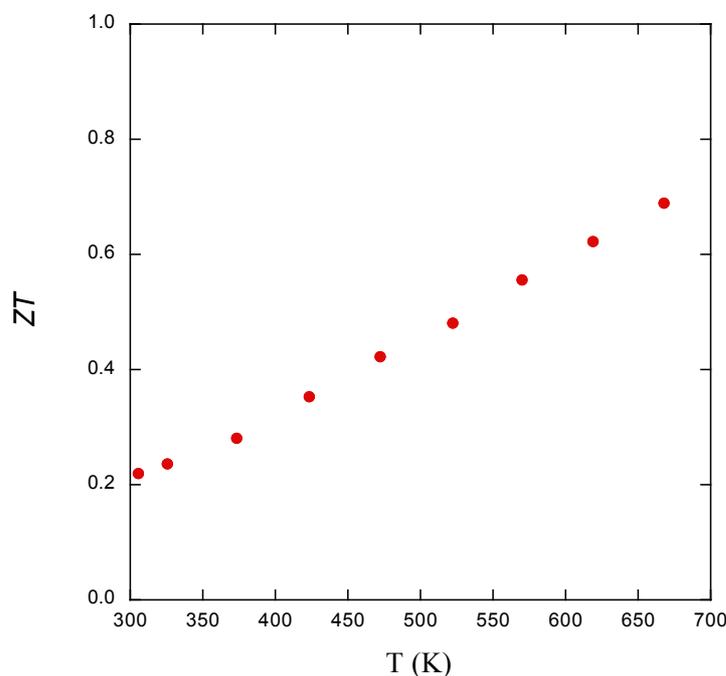


Figure V-5 : Dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel du composé $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ biphasé.

Le facteur ZT augmente avec la température pour atteindre une valeur maximale de 0,65 à 673 K. Ainsi, ce composé ternaire présente un facteur de mérite relativement intéressant pour un composé dont les propriétés de transport ne sont pas optimisées.

V-4) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés thermodynamiques et de transport (chaleur spécifique, conductivité thermique, résistivité électrique et coefficient Seebeck) des composés de type $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ afin de mettre en évidence les mécanismes de transport thermique et électrique à basses températures, de déterminer l'évolution des propriétés thermoélectriques en fonction de la concentration de tellure et de mieux cerner l'influence de la méthode de synthèse sur ces propriétés. Par conséquent, nous présentons dans cette partie les mesures des propriétés de transport réalisées à basses et à hautes températures sur les deux séries d'échantillons à base de tellure (Pf_1 et Pf_2).

V-4-1) Propriétés de transport à basses températures (2 – 300 K)

La conductivité thermique κ , la résistivité électrique ρ et le coefficient Seebeck S des composés tétraédrites préparés à partir des précurseurs (Pf_1) mais également à partir des poudres d'éléments simples (Pf_2) ont été mesurés de 2 à 300 K. Cette étude a été réalisée dans le but de caractériser les mécanismes de transport thermique et électrique de nos échantillons sulfurés.

V-4-1.a) Résistivité électrique

Les dépendances en température de la résistivité électrique des échantillons au tellure préparés à partir des précurseurs (série Pf_1) et de ceux préparés à partir des poudres d'éléments simples (série Pf_2) sont illustrées sur la Figure V-6.

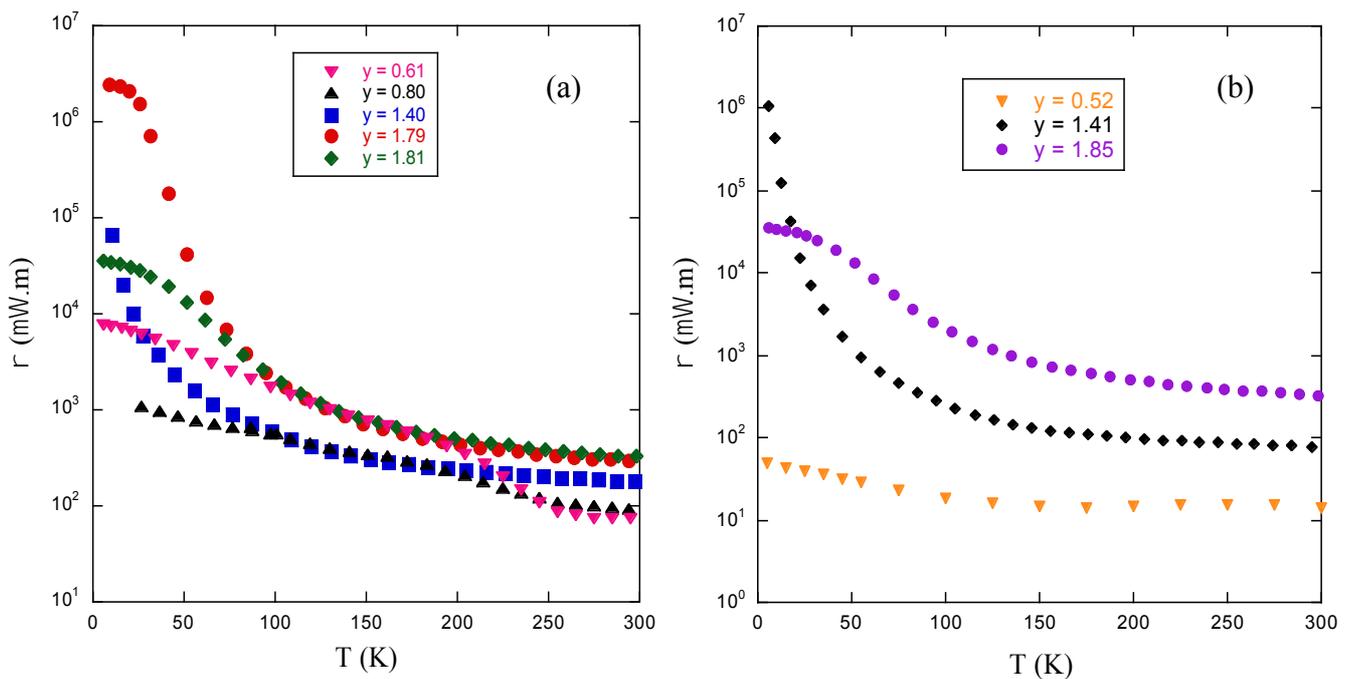


Figure V-6 : *Dépendance en température de la résistivité électrique ρ des échantillons $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ de la série Pf_1 (a) et de la série Pf_2 (b).*

Tous les échantillons tétraédrites présentent une résistivité électrique dont la tendance est similaire en fonction de la température. En effet, quel que soit l'échantillon, ρ diminue lorsque la température augmente. Ce comportement indique un caractère semi-conducteur des échantillons de ces deux séries Pf_1 et Pf_2 . A 300 K, les valeurs de ρ sont corrélées à la teneur en tellure dans la composition du matériau. Ainsi, celles-ci augmentent de 70 à 600 $\mu\Omega.m$

lorsque la concentration en tellure dans la série Pf_1 passe de 0,61 à 1,81.

L'évolution de la résistivité électrique en fonction de la teneur en tellure dans les échantillons $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ est en bon accord avec la règle simple de comptage des électrons (cf Chapitre II) dans les composés tétraédrites. Celle-ci suggère que le composé stoechiométrique $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ est un métal de type p avec deux trous par formule chimique, en accord avec les calculs de structure de bande (cf Chapitre V-2). En substituant Sb^{3+} par Te^{4+} , un électron supplémentaire par atome de tellure est apporté, faisant progressivement évoluer le système vers un état semi-conducteur.

Sur la Figure V-6a, la résistivité électrique diminue de plusieurs ordres de grandeur lorsque la température s'élève pour les échantillons où $y > 1,4$. N'ayant pas d'informations sur la concentration des porteurs de charge et leur mobilité au sein de ces composés (matériaux compensés, impossibilité d'obtenir un résultat par mesure d'effet Hall), nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses sur l'origine de l'augmentation de ρ lorsque la température diminue. Tout d'abord, les trous pourraient voir leur mobilité augmenter avec la température, diminuant inexorablement la résistivité électrique (comportement semi-conducteur). Une autre possibilité est liée à la localisation des porteurs de charge à très basse température conduisant à une conduction électrique par saut. En utilisant le modèle « *Variable Range Hopping* » développé par Mott, nous aurions pu décrire la conduction électronique à très basses températures et peut être vérifier la présence ou non de porteurs de charge localisés

Pour les échantillons $y = 0,61$ et $y = 0,80$, l'évolution de ρ en température (Fig. V-6a) révèle une transition à 250 K, survenant à la même température que le processus d'exsolution mis en évidence dans le Chapitre IV pour le composé $y = 0,61$ à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) à basse température. Cette transition est plus visible sur la Figure V-6a pour $y = 0,61$ que pour $y = 0,80$. Nous pouvons par conséquent penser que le processus d'exsolution est présent dans ces deux échantillons mais que ce dernier est moins important pour $y = 0,80$. Il se peut que les deux phases tétraédrites soient plus proches en composition pour $y = 0,80$ que pour $y = 0,61$ et donc que la transition soit plus facilement discernable dans cet échantillon.

Dans le cas de la série Pf_2 (Fig. V-6b), l'évolution de ρ en fonction de la concentration en tellure dans les échantillons $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ est également en bon accord avec la règle

simple de comptage des électrons dans les composés tétraédrites. Les valeurs de résistivité électrique diminuent elles aussi de plusieurs ordres de grandeur lorsque la température s'élève pour les échantillons où $y > 1,4$. Cependant dans cette série d'échantillons, aucun ne présente une quelconque transition dans le domaine de température 0 – 300 K, en accord avec les résultats du Chapitre IV et l'absence de processus d'exsolution.

V-4-1.b) Coefficient Seebeck

Les dépendances en température du coefficient Seebeck des échantillons au tellure préparés à partir des précurseurs (série Pf_1) et de ceux préparés à partir des poudres d'éléments purs (série Pf_2) sont illustrées sur la Figure V-7.

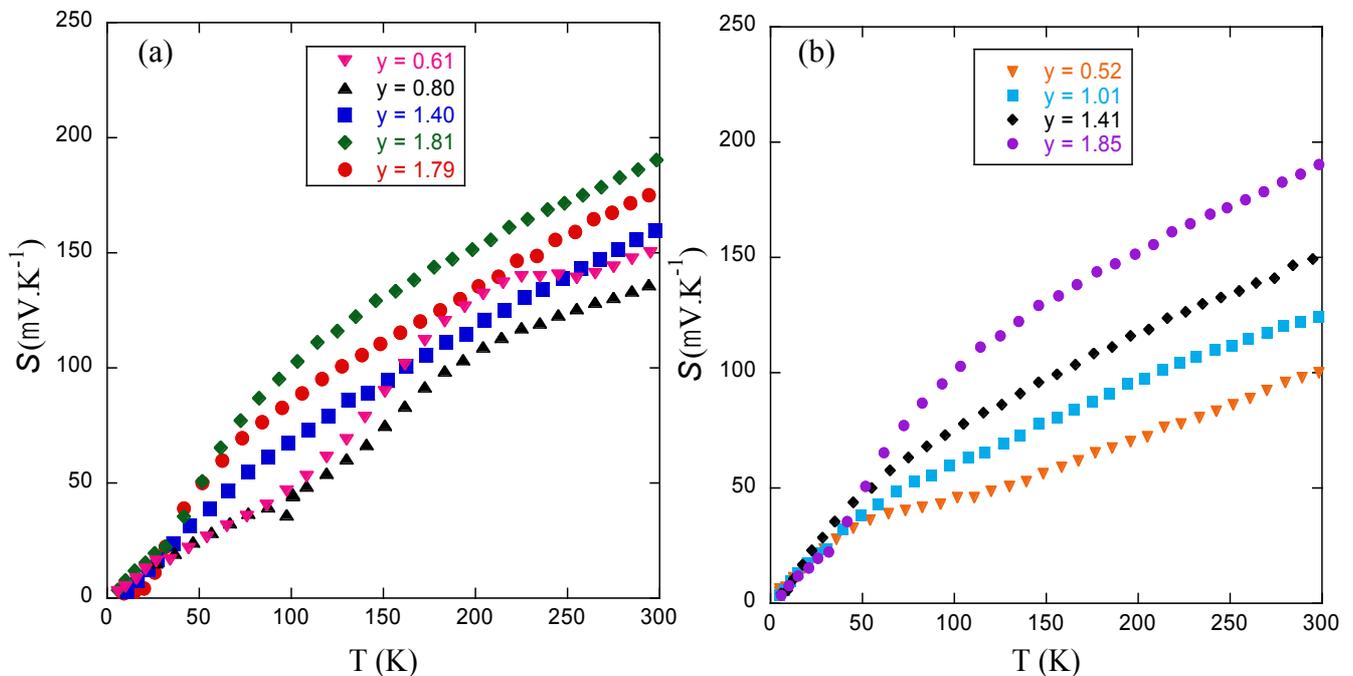


Figure V-7 : Dépendance en température du coefficient Seebeck S des échantillons $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ de la série Pf_1 (a) et de la série Pf_2 (b).

Les résultats pour S (Fig. V-7) présentent la même tendance que ceux obtenus pour ρ (Fig. V-6). A 300 K, on observe également que le coefficient Seebeck dépend de la concentration en Te du composé tétraédrite. S augmente de 125 à 190 $\mu V.K^{-1}$ à 300 K quand y passe de 0,61 à 1,81 pour la série Pf_1 tandis que celui-ci évolue de 100 à 195 $\mu V.K^{-1}$ entre $y = 0,52$ et $y = 1,85$ pour la série Pf_2 . Par ailleurs, nous observons que S est positif sur toute la gamme de température pour tous les échantillons au tellure, ce qui confirme que nos matériaux sont semi-conducteurs ou métalliques de type p .

Pour $y = 0,61$ et $y = 0,80$ de la série Pf_1 , les données révèlent une transition autour de 250 K, déjà mise en évidence sur la dépendance en température de la résistivité électrique (Fig. V-6). Cette transition déterminée précédemment comme étant un phénomène d'exsolution est donc visible sur les deux propriétés électriques, comme attendu dans un tel cas. Ce phénomène est en revanche absent sur les données recueillies pour les échantillons de la série Pf_2 confirmant que les composés faiblement substitués au tellure et préparés à partir de poudres d'éléments simples ne présentent pas de séparation de phases lors du refroidissement.

V-4-1.c) Conductivité thermique

La Figure V-8 montrent les résultats obtenus sur la conductivité thermique des composés $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ de la série Pf_1 mais aussi de la série Pf_2 mesurée à basse température (2 - 300 K).

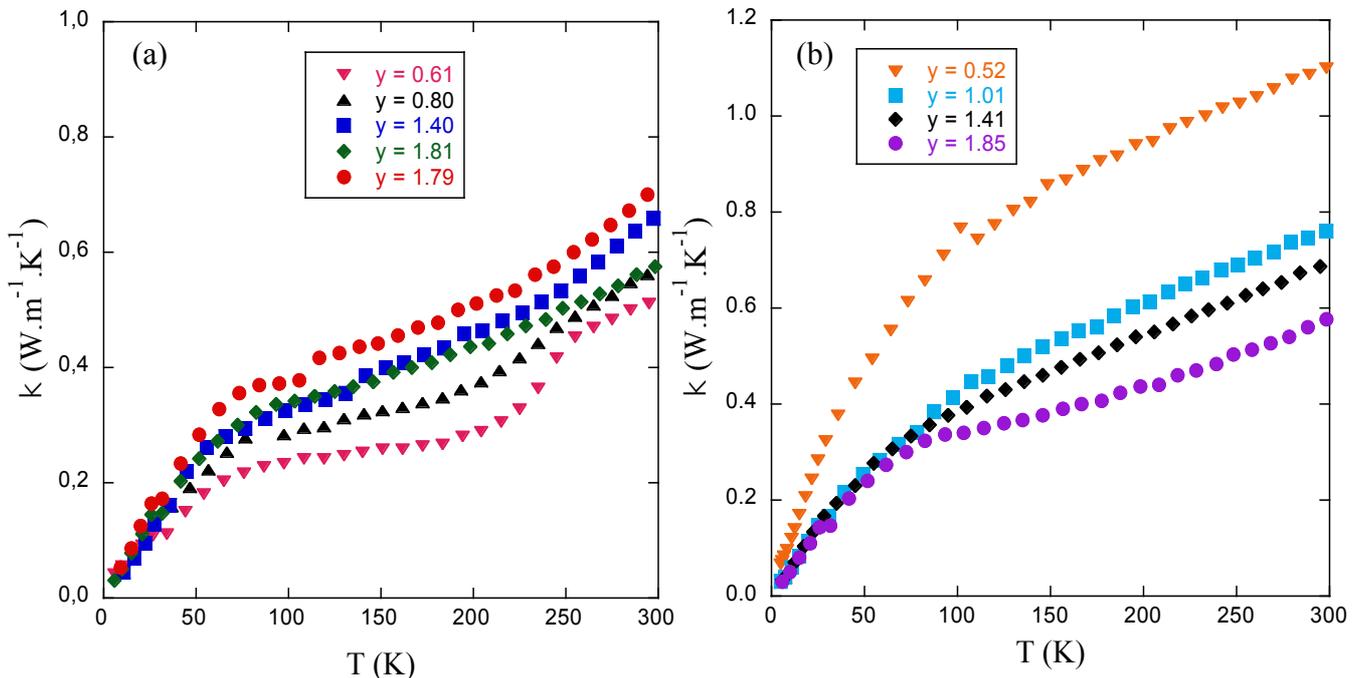


Figure V-8 : Dépendance en température de la conductivité thermique totale κ des échantillons tétraédrites $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ (a) préparées à partir des précurseurs (Pf_1) et (b) des poudres d'éléments simples (Pf_2).

Les composés $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ présentent (Figure V-8a) une conductivité thermique totale qui augmente avec la température. Les valeurs de κ oscillent entre 0,52 et 0,70 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ à 300 K pour la série Pf_1 , tandis que celles de la série Pf_2 varient entre 0,6 et 1,1 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

$^1.K^{-1}$, sachant que toutes ces valeurs sont surestimées en raison des radiations thermiques inhérentes à la technique de mesure utilisée. De manière remarquable, ces matériaux ne présentent aucun maximum diélectrique à basse température, caractéristique des matériaux cristallins. Cette absence apparente par conséquent les tétraédrites à base de tellure à des composés amorphes du point de vue du transport thermique [13-16]. Le fait que des matériaux parfaitement cristallisés conduisent la chaleur comme des verres implique l'existence de mécanismes de diffusion des phonons particulièrement efficaces. Ces mécanismes seront présentés dans la partie consacrée à la diffusion inélastique des neutrons.

Ainsi, ces valeurs placent ces composés parmi les composés présentant les valeurs de conductivité thermique les plus faibles connues à ce jour dans des matériaux cristallisés. Citons par exemple les composés $Gd_{117}Co_{56}Sn_{112}$ [17], Ag_9TlTe_5 [18], $Yb_{14}MnSb_{11}$ [19] et $PbTe_{0.5}Se_{0.5}$ [20], pour lesquels les valeurs atteignent 0,28 ; 0,23 ; 0,55 et 0,58 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300 K, respectivement.

De plus, nous remarquons que la conductivité thermique des échantillons $y = 0,61$ et $y = 0,80$ (**Pf₁**) chute brutalement en-dessous de 250 K de 0,52 à 0,25 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 200 K. De plus, cette chute semble plus prononcée dans l'échantillon $y = 0,61$ que dans l'échantillon $y = 0,80$. La température à laquelle se produit cette diminution spectaculaire est en parfait accord avec le mécanisme d'exsolution mis en évidence pour ces deux échantillons au Chapitre IV. Ce phénomène, qui conduit à une coexistence de deux phases de compositions voisines, semble donc être un mécanisme particulièrement efficace pour diminuer davantage le transport thermique. Bien que nos tentatives d'imager directement cette séparation de phases à basse température aient échouées, il semble raisonnable de supposer que cette séparation s'effectue à l'échelle du micron engendrant l'apparition de très nombreuses interfaces susceptibles d'augmenter la diffusion des phonons et donc de conduire à une plus faible valeur de conductivité thermique [21, 22].

La conductivité thermique est la somme des contributions du réseau κ_r et électronique κ_e qui peuvent être séparées en utilisant la relation de Wiedemann-Franz $\kappa_e = LT / \rho$. En principe, le nombre de Lorenz L dépend de la température au travers de la concentration de porteurs de charge et de leurs mécanismes de diffusion. En raison du manque d'informations sur ces derniers, nous avons supposé L constant et égal à $2,44 \times 10^{-8} V^2.K^{-2}$ (soit la valeur d'un gaz de

trous complètement dégénéré) pour les échantillons $y = 0,61$ et $y = 0,80$ qui présentent un caractère métallique (Fig. V-9).

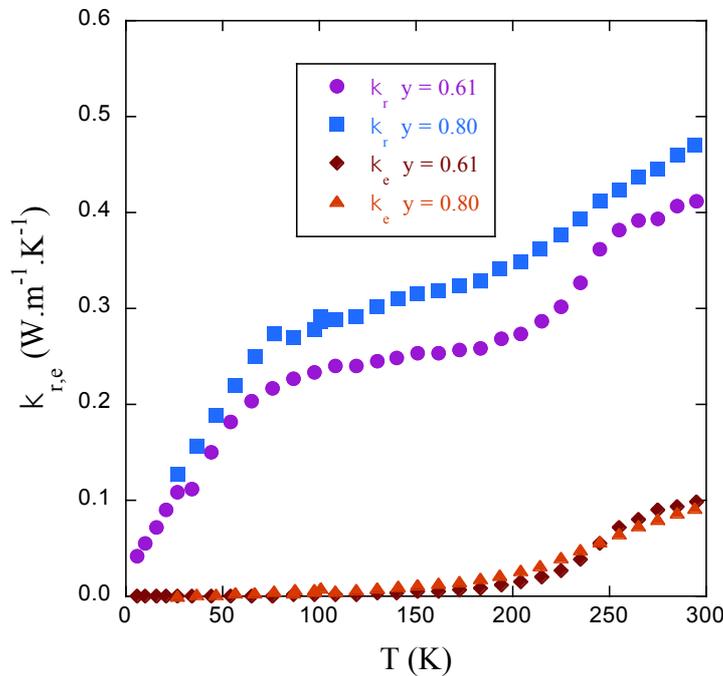


Figure V-9 : Dépendance en température de la conductivité thermique de réseau κ_r , ainsi que de la conductivité thermique électronique κ_e des composés $y = 0,61$ et $0,80$ de la série Pf_1 .

A cause des fortes valeurs de résistivité électrique, la conductivité thermique totale reflète quasi intégralement la conductivité thermique de réseau en dessous de 200 K, la contribution électronique ne s'élevant qu'à $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 250 K pour ces deux composés (25% de la conductivité thermique totale).

V-4-1.d) Chaleur spécifique

Les mesures de résistivité électrique réalisées sur les échantillons de la série Pf_1 (Fig. V-6) ont révélé une forte augmentation des valeurs mesurées lorsque la température diminue. Ce comportement semble être en désaccord avec le caractère métallique prédit par les calculs de structure de bande pour des composés faiblement substitués au tellure ($y \leq 1$). Afin d'apporter des éléments de réponse quant à cette différence, nous avons réalisé des mesures complémentaires de chaleur spécifique à basse température qui, dans la limite où T tend vers 0 K, permet de sonder la densité d'états au niveau de Fermi.

La dépendance en température de la chaleur spécifique C_p de l'échantillon $\text{Cu}_{12,24}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,61}\text{S}_{13}$ mesurée entre 2 et 300 K est présentée Figure V-10.

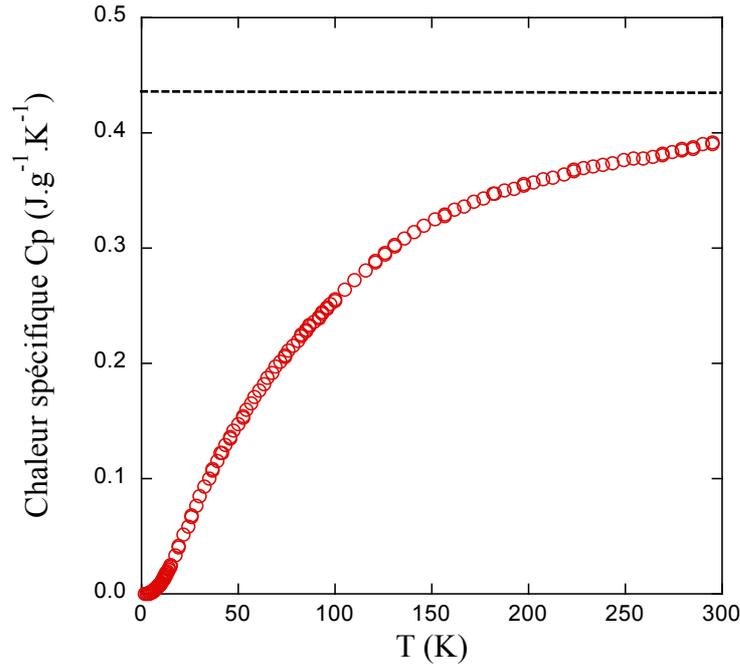


Figure V-10 : Dépendance en température de C_p du composé $Cu_{12,24}Sb_{3,78}Te_{0,61}S_{13}$. La courbe en pointillé correspond à la valeur de C_p calculée par la loi Dulong-Petit.

Près de la température ambiante, la chaleur spécifique tend vers une valeur constante qui est proche de la limite de Dulong-Petit de $3NR/M$ ($0,434 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits, N est le nombre d'atomes par formule chimique et M la masse molaire du composé.

Dans la théorie de Debye, à très basses températures ($T \ll \theta_D$), seul les modes acoustiques de grandes longueurs d'onde sont excités thermiquement, les modes optiques de courtes longueurs d'onde étant trop énergétiques pour être peuplés de manière significative à basse température. Dans ce domaine de température, la chaleur spécifique varie alors en T^3 . A cette contribution due au réseau cristallin (contribution des phonons) doit être ajoutée la contribution électronique qui est non nulle lorsque la densité d'états présente une valeur finie à $T = 0 \text{ K}$. Dans ce cas, la chaleur spécifique peut s'écrire :

$$C_V = C_{\text{phonon}} + C_{\text{électron}} = \gamma T + \frac{12\pi^4 N k_B}{5\theta_D^3} T^3 \quad (\text{Eq.V} - 1)$$

où γ est la constante de Sommerfeld proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi, N est cette fois-ci le nombre d'atomes dans la maille et T est la température.

En divisant C_V par T , on obtient :

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + \beta T^2 = \gamma + \frac{12\pi^4 N k_B}{5\theta_D^3} T^2 \quad (\text{Eq. V - 2})$$

En traçant C_V/T en fonction de T^2 , il est alors possible de déterminer la valeur des coefficients γ et β (Eq. V-2), ce dernier étant relié à la température de Debye du matériau. La Figure V-11 illustre les données expérimentales de l'échantillon $\text{Cu}_{12,24}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,61}\text{S}_{13}$.

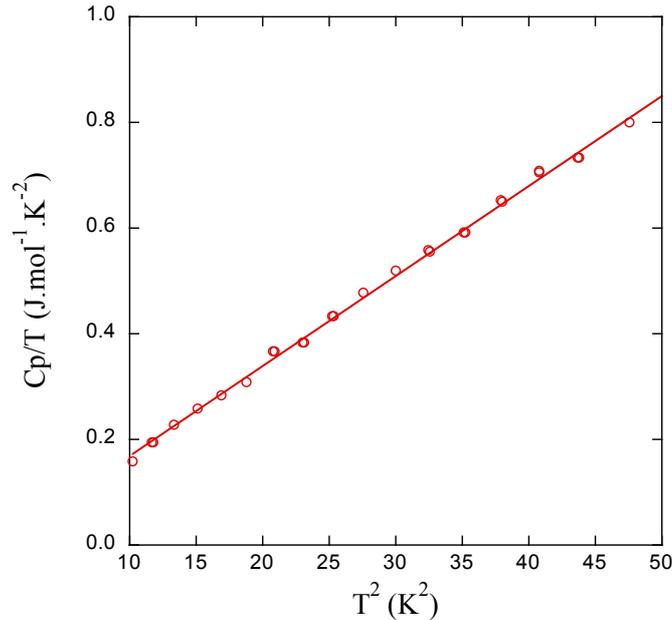


Figure V-11 : Dépendance de C_p/T en fonction de T^2 pour le composé $\text{Cu}_{12,24}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,61}\text{S}_{13}$.

Le coefficient γ est proportionnel à la densité d'états électroniques (DOS) au niveau de Fermi E_F :

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 \frac{N k^2}{E_F} \quad (\text{Eq. V - 3})$$

Ainsi, si γ est égal à zéro pour l'échantillon étudié, cela signifie que ce dernier est un matériau semi-conducteur (DOS nulle). A l'opposé, si cette valeur est différente de zéro, le matériau est considéré comme métallique du point de vue électronique puisque E_F est alors situé dans une bande électronique.

Dans le cas du composé $\text{Cu}_{12,24}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,61}\text{S}_{13}$, la valeur de γ très proche de zéro nous indique que le matériau est métallique et que l'augmentation de sa résistivité électrique à basse température n'est pas caractéristique d'un comportement semi-conducteur.

La valeur du coefficient β obtenue correspond à une température de Debye de 149 K pour l'échantillon $\text{Cu}_{12,24}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,61}\text{S}_{13}$.

Toujours d'après le modèle proposé par Debye, la température de Debye est reliée à la vitesse du son selon la relation :

$$\theta_D = \frac{h v}{2 a k_B} \sqrt[3]{\frac{6 N}{\pi}} \quad (\text{Eq. V} - 4)$$

où h est la constante de Planck, a est le paramètre de maille (m), k_B est la constante de Boltzmann, v est la vitesse du son (m.s^{-1}) et N est le nombre d'atomes par maille.

Il nous est alors possible de remonter à la vitesse du son du composé $y = 0,61$ connaissant sa température de Debye θ_D :

$$v_{y=0,61} = 1693 \text{ m.s}^{-1}$$

Cette faible valeur pour un solide se trouve être proche de celle d'autres matériaux thermoélectriques dont la conductivité thermique est elle aussi très faible (AgTlTe_5 : 1203 m.s^{-1} ; $0,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 600 K) [18, 23]. Une faible vitesse du son dans le matériau traduit donc une faible conductivité thermique de celui-ci qui peut être expliquée par différents mécanismes microscopiques de diffusion des phonons (cf Chapitre I).

V-4-2) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K) série Pf_1

V-4-2.a) Résistivité électrique

L'évolution de la résistivité électrique ρ des échantillons $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ des séries Pf_1 et Pf_2 sur le domaine de température 300 – 700 K est illustrée sur la Figure V-12.

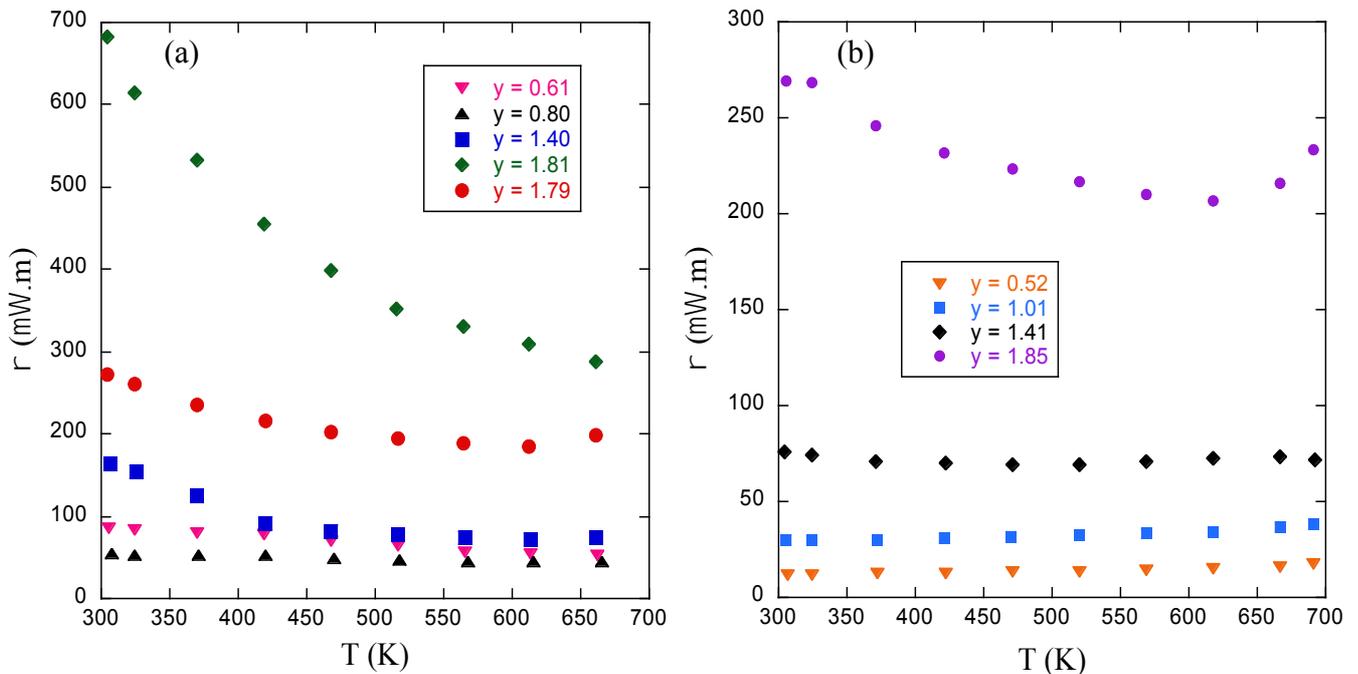


Figure V-12 : Dépendance en température de la résistivité électrique ρ des composés tellurés $Cu_{12}Sb_{4-y}Te_yS_{13}$ de la série Pf_1 (a) et de la série Pf_2 (b).

La résistivité électrique des échantillons de la série Pf_1 augmente avec la teneur en tellure, sur toute la gamme de température en accord avec le passage progressif d'un état métallique à faible concentration en Te à un comportement semi-conducteur pour des concentrations plus élevées. Les échantillons les plus métalliques ($y = 0,61$ et $0,80$) présentent des valeurs de ρ qui diminuent très légèrement jusqu'à 673 K. A cette température, ρ atteint 45 et 290 $\mu\Omega.m$ pour $y = 0,80$ et $y = 1,81$, respectivement.

Les mesures effectuées sur les échantillons de la série Pf_2 révèlent des différences importantes avec celles des échantillons de la série Pf_1 . Une première différence est liée aux valeurs de résistivité électrique qui tendent à être plus faibles pour la série Pf_2 (Figure V-12b). Si l'échantillon $y = 1,85$ présente un comportement semi-conducteur, les échantillons $y = 1,01$ et $0,52$ possèdent des valeurs plus faibles qui n'augmentent que faiblement avec la

température. L'échantillon $y = 1,41$ se situe entre ces deux tendances et présente des valeurs qui sont pratiquement constantes sur la gamme de température étudiée. Les valeurs mesurées sont comparables à celles obtenues par Lu & Morelli [24] sur des tétraédrites à base de tellure pour des concentrations nominales identiques. La tendance générale observée pour ces deux séries est donc équivalente à celle observée dans des tétraédrites où le cuivre est partiellement substitué par un métal de transition tel que Zn, Ni, Co [8], [11].

V-4-2.b) Coefficient Seebeck

La dépendance en température du coefficient Seebeck des composés tétraédrites tellurés préparés à partir des précurseurs (Pf_1) et des poudres d'éléments simples (Pf_2) est représentée sur la Figure V-13.

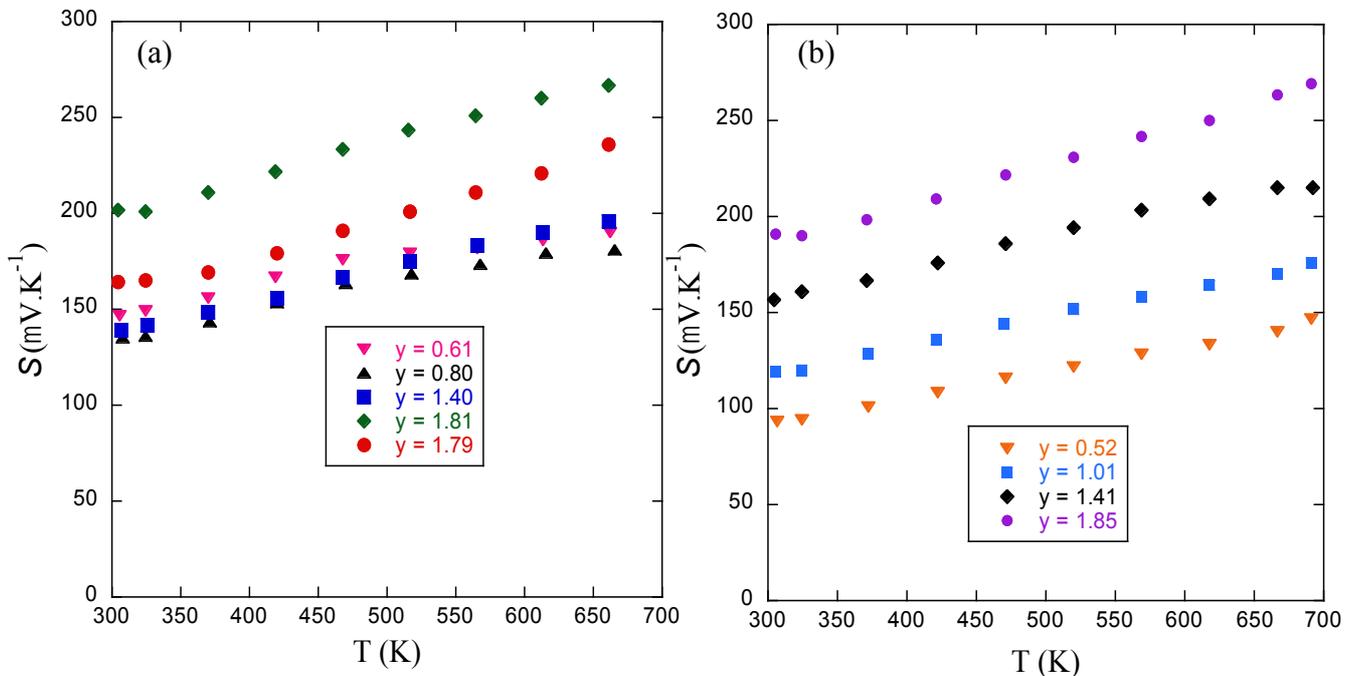


Figure V-13 : Dépendance en température du coefficient Seebeck S des composés tellurés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ de la série Pf_1 (a) et de la série Pf_2 (b).

L'évolution de S avec la concentration de tellure (Fig. V-13) est en accord avec celle révélée par ρ (Fig. V-12). La valeur de S oscille entre 150 et 275 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 673 K pour les différents échantillons des deux séries au tellure. L'influence de la concentration en tellure suit la même tendance ici qu'aux basses températures, c'est-à-dire que S augmente avec la

teneur de cet élément. Les valeurs du coefficient Seebeck des échantillons $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ des séries Pf_1 et Pf_2 sont comparables à celles obtenues par Lu & Morelli [24].

Nous remarquons finalement que les substitutions sur le site du cuivre par différents métaux de transition [25] mais aussi de l'antimoine par du tellure dans les tétraédrites conduisent à l'augmentation du coefficient Seebeck et à la diminution de la résistivité électrique lorsque la température augmente [26]. Ainsi, en intégrant du tellure dans la matrice, il est possible de moduler les propriétés électriques et de les optimiser par rapport au composé ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Fig. V-4).

V-4-2.c) Conductivité thermique

Les chaleurs spécifiques des échantillons $\text{Cu}_{12,44}\text{Sb}_{3,73}\text{Te}_{0,80}\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ préparés à partir des précurseurs (Pf_1) ont été mesurés entre 300 et 700 K. La valeur de C_p a également été calculée à partir de la loi Dulong-Petit. La Figure V-14 illustre la dépendance expérimentale en température de la chaleur spécifique des échantillons $\text{Cu}_{12,44}\text{Sb}_{3,73}\text{Te}_{0,80}\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ (300 – 700 K).

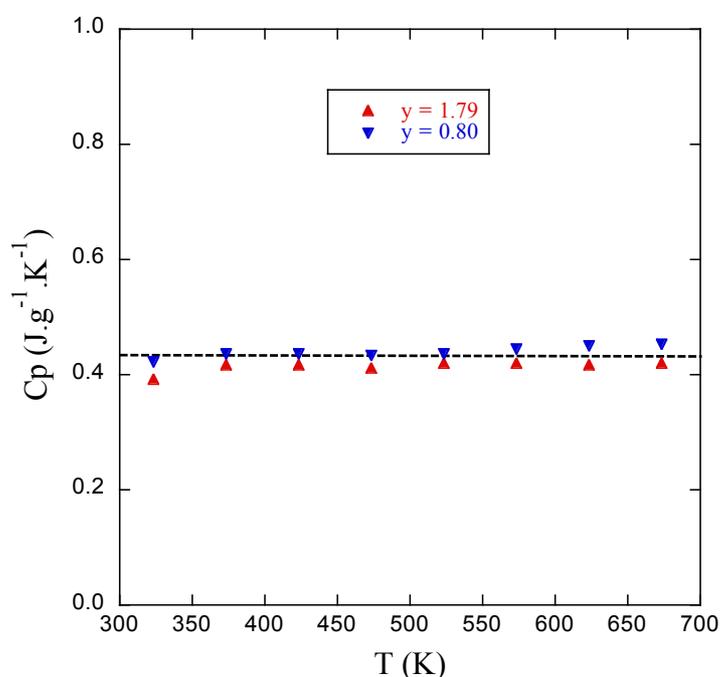


Figure V-14 : Dépendance en température de C_p des échantillons $\text{Cu}_{12,44}\text{Sb}_{3,73}\text{Te}_{0,80}\text{S}_{13}$ (triangle bleu) et $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ (triangle rouge). La courbe en pointillée correspond à la valeur de C_p calculée par Dulong-Petit.

A partir de 350 K, C_p est constant pour $y = 0,80$ et $y = 1,79$ et atteint une valeur expérimentale de $0,45$ et $0,42 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivement. Cette valeur est en accord avec celle calculée par la loi de Dulong-Petit selon laquelle, pour des températures supérieures à la température de Debye, la capacité thermique massique tend vers une valeur constante indépendante de la nature des atomes telle que :

$$C_p = \frac{3.N.Na.k_B}{M * Z} \quad (\text{Eq.V - 5})$$

où N est le nombre d'atomes par maille, Na le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), k_B la constante de Boltzmann (J.K^{-1}), M la masse molaire (g.mol^{-1}) et Z le nombre de motif par maille. En considérant la formule $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$, on a alors pour $y = 0,80$; $n = 58$ atomes, $Z = 2$ et $M = 1672,2 \text{ g.mol}^{-1}$ soit $C_p = 0,43 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ d'après l'équation V-5. D'autre part, ces résultats sont en parfait accord avec la mesure réalisée par Lu et coll. [8], dont les valeurs de C_p sont également proches de la limite Dulong-Petit donnée pour $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

La Figure V-15 présente la dépendance en température de la conductivité thermique des échantillons à base de tellure à hautes températures (300 – 700 K)

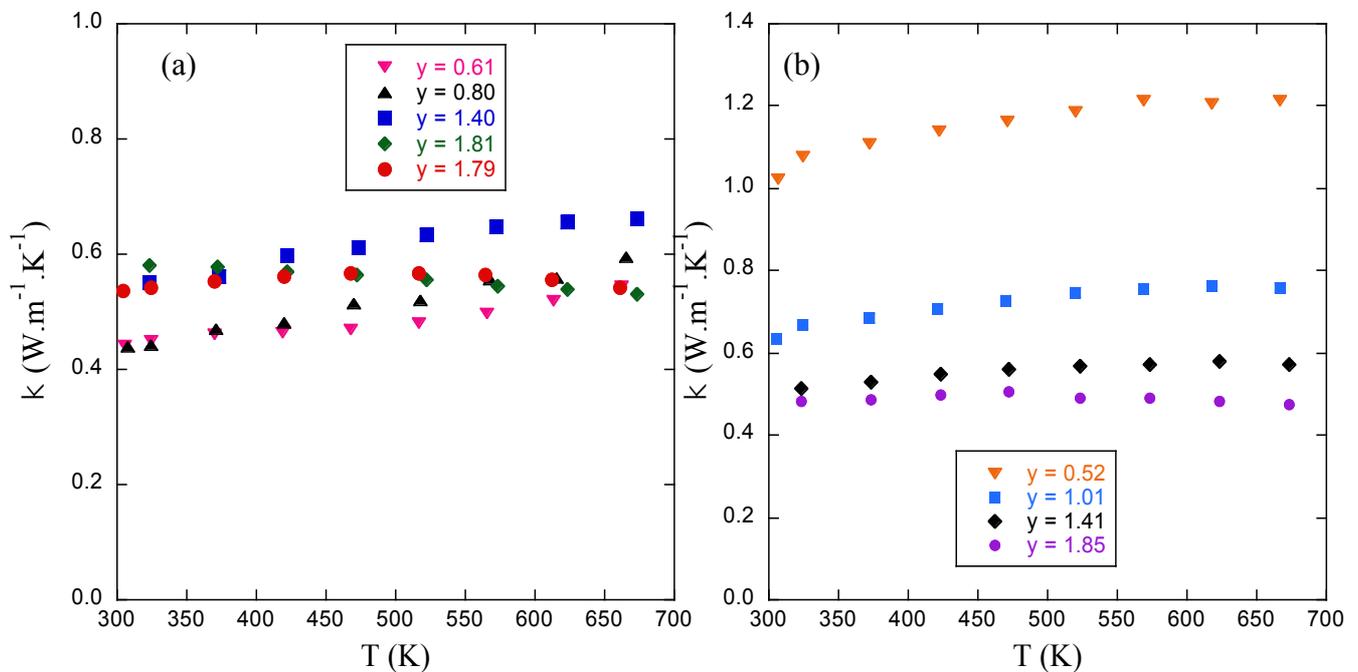


Figure V-15 : Dépendance en température de la conductivité thermique totale κ des composés tellurés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ de la série Pf_1 (a) et de la série Pf_2 (b).

κ présente de très faibles valeurs (Figure V-15a) qui varient de 0,45 à 0,62 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ entre 300 et 700 K pour les différents échantillons de la série **Pf₁**. Ces résultats sont également comparables à ceux obtenus dans la littérature pour des composés tétraédrites $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \dots$) [8, 11, 24-26], confirmant que les substitutions sur le site de l'antimoine, comme celles sur le cuivre, conduisent à une diminution de la conductivité thermique par rapport au composé ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($1,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 673 K).

Par ailleurs, nous notons que la valeur de κ est également faible pour les différents échantillons de la série **Pf₂**. Elle oscille entre 0,50 et 1,20 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sur la gamme de température étudiée. Nous remarquons sur la Figure V-15b que la teneur en Te influe sur la conductivité thermique puisque cette dernière augmente quand la concentration de Te augmente. Ceci est dû à la contribution électronique de la conductivité thermique κ_e qui est d'autant plus forte pour les échantillons faiblement substitués au tellure qui présentent un caractère plus métallique

Comme représenté sur la Figure V-16, la valeur de la conductivité thermique de réseau κ_r des échantillons à base de tellure est très faible sur toute la gamme de température. Elle est notamment comparable à température ambiante à la très faible conductivité thermique de réseau de composés complexes tels que $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ($0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [19]), $\text{Yb}_9\text{Mn}_{4,2}\text{Sb}_9$ ($0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [30]) et $\text{Ag}_x\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ ($3,4 \leq x \leq 3,8$; $0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [31]). De plus, les valeurs mesurées sont indépendantes de la composition et donc du désordre chimique induit par la substitution de l'antimoine par le tellure. Ceci suggère que la contribution de réseau a atteint sa valeur minimale.

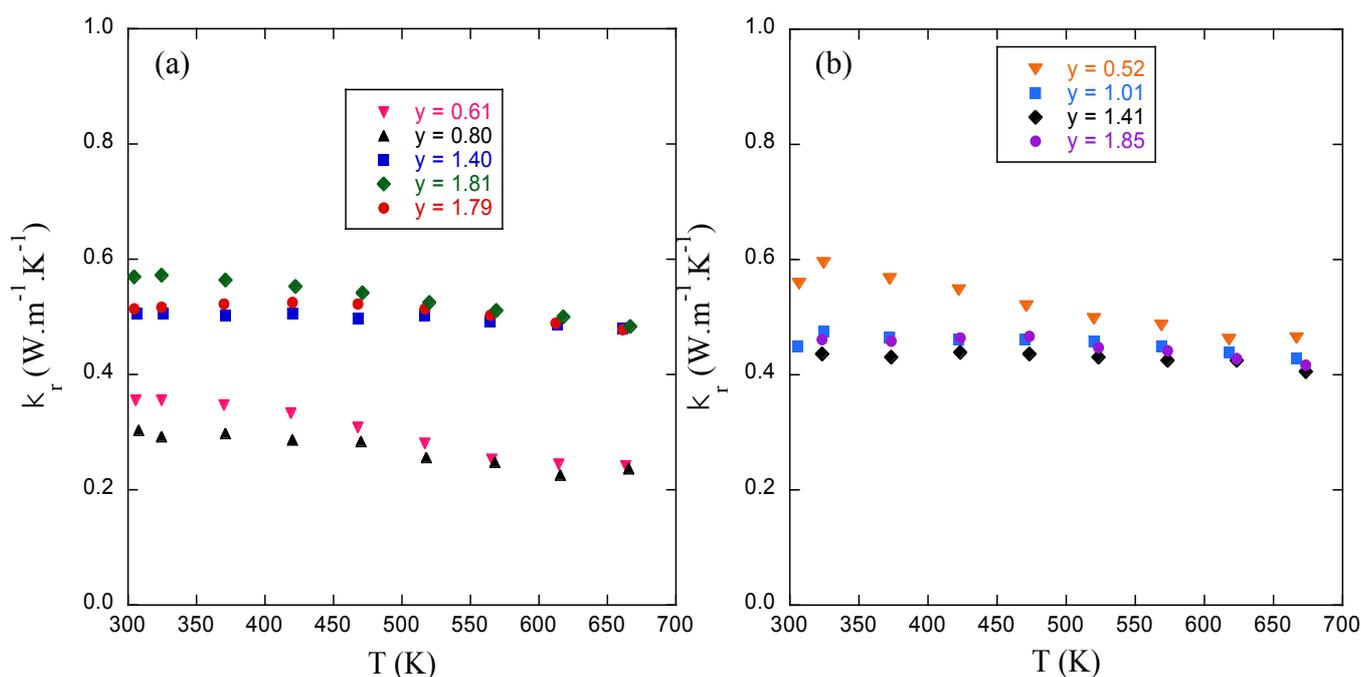


Figure V-16 : *Dépendance en température de la conductivité thermique de réseau κ_r des composés tellurés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ de la série Pf_1 (a) et de la série Pf_2 (b).*

Notons qu'un nombre de Lorenz L de $1,8\cdot 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$ a été pris pour calculer la contribution électronique de la conductivité thermique κ_e de tous les échantillons $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ pour les hautes températures. Le choix de cette valeur nous semble plus appropriée que celle du gaz de trous libres en raison de la plus faible dégénérescence. Elle a été proposée dans de nombreux matériaux thermoélectriques faiblement dégénérés. Les valeurs de κ_r sont minimales pour les échantillons métalliques qui voient leur conductivité thermique de réseau chuté avec la température. Cette tendance est causée par le fait que L diminue avec l'augmentation de la température. Hors nous n'avons pas estimé cette diminution et avons assumé que L reste constant pour calculer κ_e et donc obtenir κ_r . Une conductivité thermique de réseau de $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à haute température est donc certainement sous-estimée pour $y = 0,61$ et $y = 0,80$ (Pf_1). Seule la valeur autour de l'ambiante est réellement représentative de la contribution de réseau de la conductivité thermique des échantillons.

Il est intéressant de comparer les valeurs expérimentales de κ_r à la valeur théorique minimale calculée selon le modèle développé par Cahill & Pohl [32] dans lequel cette dernière a pour expression :

$$\kappa_m = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} k_B V^{-\frac{2}{3}} \sum_i v_i \left(\frac{T}{\theta_i}\right)^2 \int_0^{\theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{1}{2,48} k_B n^{\frac{2}{3}} (2v_T + v_L) \quad (Eq.V - 6)$$

où V représente le volume moyen par atome, n la densité d'atomes par unité de volume (m^{-3}), θ_i et v_i la température de Debye et la vitesse du son, respectivement, associées au mode. Dans cette expression, la somme est effectuée en considérant un mode de vibration longitudinal et deux modes de vibration transverse. Une estimation de v_L et v_T pour les composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ a été obtenue en utilisant les données rapportés par Fan et coll. [33] à propos des propriétés mécaniques à température ambiante de matériaux composites tétraédrites $(\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13})_y(\text{Cu}_{9,7}\text{Zn}_{1,9}\text{Fe}_{0,4}\text{As}_4\text{S}_{13})_{1-y}$, avec $0 \leq y \leq 1$. Dans cette étude, les modules de cisaillement G et de compressibilité B ont été mesurés pour différentes compositions (notamment $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ lorsque $y = 1$ dans la formule précédente). Ces deux modules élastiques sont reliés aux vitesses du son longitudinales et transverses selon les relations suivantes :

$$G = \rho v_T^2 \quad (Eq.V - 7)$$

$$B = \rho \left(v_L^2 - \frac{4}{3} v_T^2 \right) \quad (Eq.V - 8)$$

où ρ est la masse volumique (kg.m^{-3}) de l'échantillon.

Bien que les valeurs de G et B varient de manière significative selon la composition (de $G = 12,5$ GPa pour $y = 1$ à $G = 22$ GPa pour $y = 0$), nous avons considéré celles obtenues pour $y = 1$ puisque nos matériaux à base de tellure se rapprochent le plus de cette stoechiométrie. Finalement, en considérant $G = 12,5$ GPa, $B = 35,3$ GPa et $\rho = 5,0$ g.cm^{-3} pour notre échantillon $\text{Cu}_{12,24}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,61}\text{S}_{13}$, nous obtenons $v_T = 1581$ m.s^{-1} et $v_L = 3223$ m.s^{-1} à 300 K. La validité de l'approximation utilisée ici est confirmée par la valeur de la vitesse moyenne v_m calculée selon la relation :

$$\frac{3}{v_m^3} = \frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \quad (Eq.V - 9)$$

et qui donne $v_m = 1775$ m.s^{-1} , valeur très proche de celle obtenue en considérant la température de Debye ($v_m = 1693$ m.s^{-1}) estimée à partir des données de chaleur spécifique collectées à basses températures.

Nous pouvons finalement évaluer κ_m à $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K à partir des données recueillies pour $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [33] et de nos résultats expérimentaux pour $\text{Cu}_{12,24}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,61}\text{S}_{13}$. Nous remarquons que la conductivité thermique de réseau κ_r (Fig. V-16) est très proche de la limite basse de la conductivité thermique κ_m , ce qui suggère que le ou les mécanismes de diffusion des phonons limitent efficacement leur libre parcours moyen à la valeur minimale qui correspond approximativement à $\lambda/2$ pour un phonon de longueur d'onde λ .

V-4-2.d) Facteur de mérite ZT

Les trois propriétés de transport que nous venons d'analyser nous permettent de déterminer l'évolution en température du facteur de mérite adimensionnel ZT . La dépendance en température de ce facteur pour les deux séries $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ est représentée sur la Figure V-17.

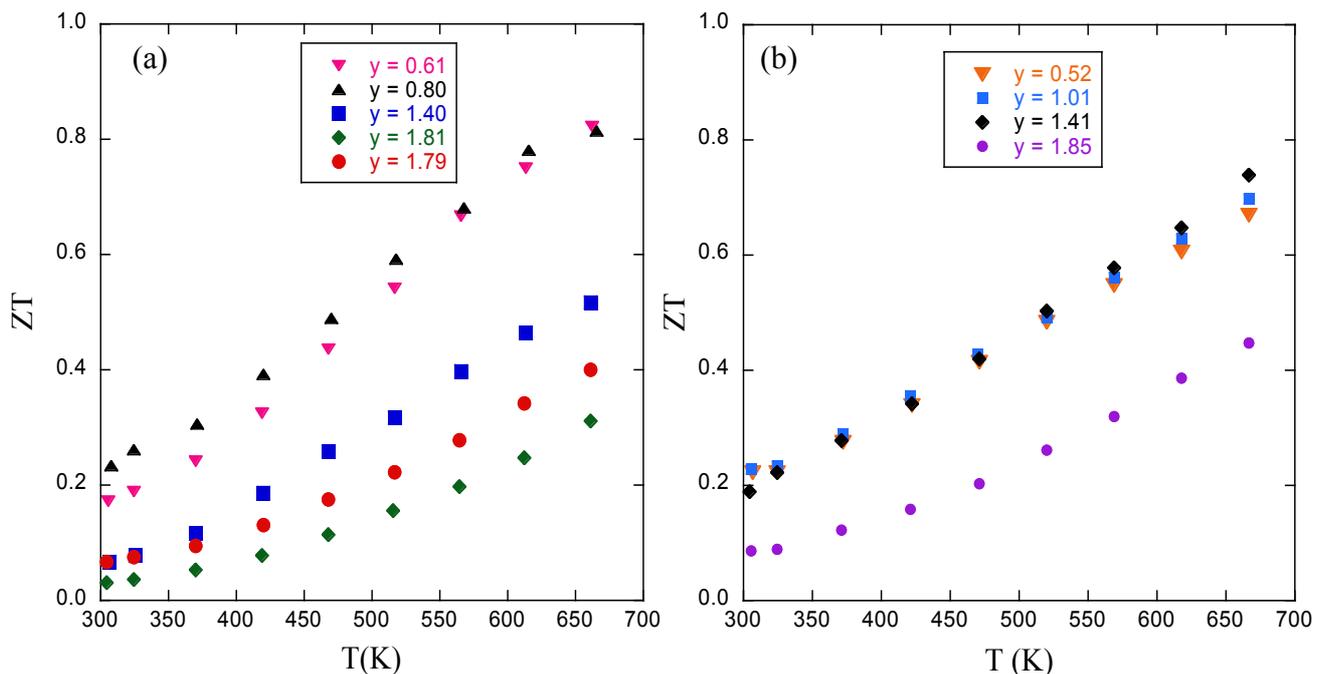


Figure V-17 : Dépendance en température du facteur de mérite des composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ préparés à partir des précurseurs Pf_1 (a) et des poudres d'éléments purs Pf_2 (b).

Nous observons que l'évolution du facteur ZT en température pour tous les échantillons de la série Pf_1 (Fig. V-17a) est similaire à celle de l'échantillon ternaire (Fig. V-5). Cependant, nous notons qu'en fonction de la teneur en tellure dans le composé, il est possible d'optimiser le facteur ZT . Pour la série Pf_1 , une valeur maximale de l'ordre de 0,8 à 673 K a

été obtenue pour $y = 0,61$ et $y = 0,80$. Cette valeur est supérieure à la valeur de ZT maximale obtenue pour l'échantillon $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ qui est de l'ordre de 0,6 à la même température. Au final, la substitution de Sb par Te permet l'optimisation des propriétés thermoélectriques au même titre que la substitution de Cu par un métal de transition [8, 11, 25, 26] dans ces matériaux sulfurés.

Les valeurs obtenues pour la série $\text{P}f_2$ (Fig. V-17b) sont sensiblement similaires à celles de la première série avec un facteur ZT maximal égal à 0,7-0,8 à 673 K pour $y = 1,41$. Seul le composé $y = 0,52$ présente une faible valeur de ZT (0,4 à 673 K) due à son caractère métallique.

V-4-3) Etude des vibrations de réseau dans les matériaux tétraédrites

Au cours de notre étude sur les composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$, nous nous sommes également intéressés au composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$. La substitution complète de l'antimoine par le tellure induit la présence d'un excès d'électrons qui est compensé par l'apparition de deux lacunes sur le site du cuivre. Ce composé présente donc un comptage électronique similaire au composé $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ qui devrait conduire à des propriétés semi-conductrices. Cette prédiction est en parfait accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur le composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ et présentés dans l'Annexe 1.

La propriété la plus spectaculaire de ce composé est sans conteste liée à la dépendance en température de la conductivité thermique qui présente, non pas un comportement de verre comme dans les autres tétraédrites étudiées jusqu'à présent, mais un comportement classique observé dans les matériaux cristallins (Figure V-18). La différence de transport thermique qui existe entre les composés $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ ouvre par conséquent une fenêtre expérimentale unique pour mettre en évidence les mécanismes microscopiques responsables de la conductivité thermique exceptionnellement faible de ces matériaux. Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur ces deux composés par diffusion inélastique des neutrons sur poudre, sur monocristal ainsi que par spectroscopie Raman.

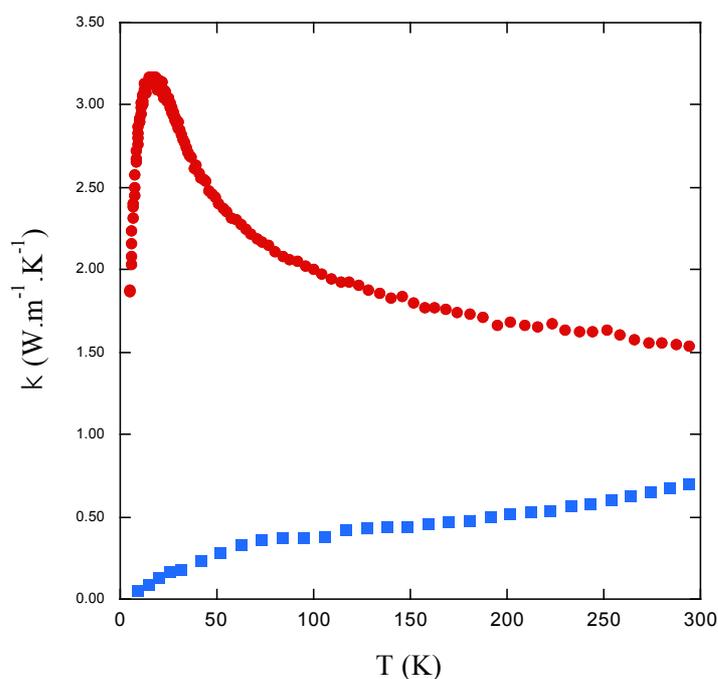


Figure V-18 : *Dépendance en température de la conductivité thermique totale κ des échantillons $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ (courbe bleue) et $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ (courbe rouge).*

La conductivité thermique de l'échantillon $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ ne fait pas exception au comportement observé dans les tétraédrites puisque celle-ci augmente légèrement sur la gamme 0 – 300 K et que sa valeur reste très faible ($0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K). Cette dernière contraste avec l'évolution de κ de $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ qui présente une valeur deux fois plus élevée à 300 K et un maximum diélectrique à basse température, caractéristique d'un cristal. Précisons que les deux composés sont semi-conducteurs et possèdent une résistivité électrique élevée (Fig. V-12 et Fig. A1-5). Les valeurs de κ reflètent ainsi majoritairement la contribution du réseau κ_r .

Les études cristallographiques réalisées sur les tétraédrites ont montré que les atomes Cu2 situés dans un plan trigonal formé par trois atomes de soufre (CuS3) présentaient des facteurs d'agitation thermique anormalement élevés, excepté pour la composition $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$. Il semble donc raisonnable de penser que ces atomes ainsi que leur environnement chimique jouent un rôle prépondérant dans le transport thermique des tétraédrites.

Les mesures de diffraction des rayons X réalisées sur monocristal à température ambiante (Tab. IV-8 $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$, Tab. A1-2 $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$) révèlent que les valeurs des facteurs d'agitation thermique des atomes Cu en position trigonale plan dans la structure cristallographique (site Cu2) diffèrent fortement d'un composé à l'autre. En effet, le facteur

d'agitation thermique isotrope U_{eq} pour la position Cu2 présente une valeur plus de trois fois supérieure dans le composé $Cu_{11,99}Sb_{2,33}Te_{1,79}S_{13}$ que dans $Cu_{10}Te_4S_{13}$ (Figure V-19). Les atomes de cuivre Cu2 vibrent par conséquent plus fortement autour de leur position d'équilibre dans le composé $y = 1,79$.

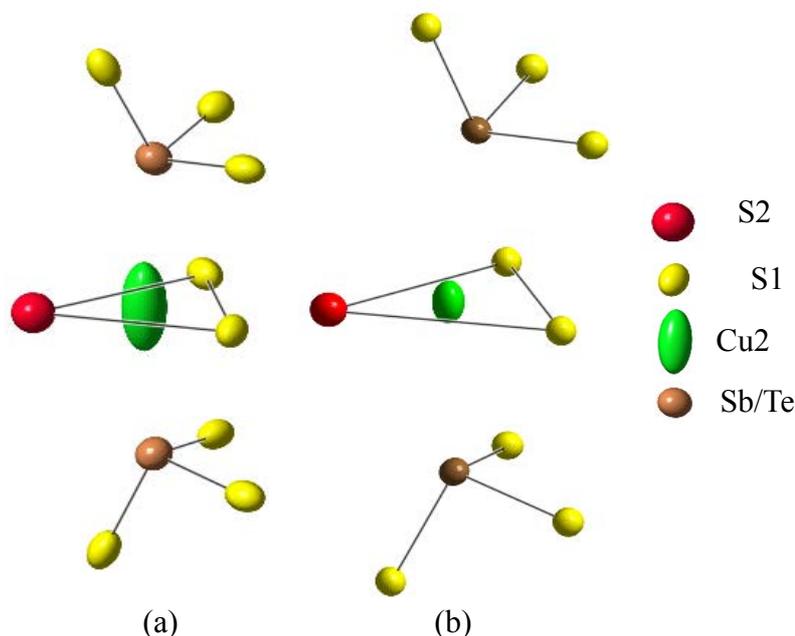


Figure V-19 : Environnement atomique voisin autour de l'atome de cuivre en site Cu2 dans le composé $Cu_{11,99}Sb_{2,33}Te_{1,79}S_{13}$ (a) et de $Cu_{10}Te_4S_{13}$ (b). Les atomes Cu2 sont triplement coordonnés à des atomes de soufre (2 S1 et 1 S2) dans un site trigonal plan (cf Chapitre II) dans lequel ils vibrent perpendiculairement au plan CuS₃ où deux atomes métalloïdes (Sb et Te) sont localisés. C'est selon cette direction que le déplacement atomique de Cu2 est trois fois supérieur dans le cas du composé $Cu_{11,99}Sb_{2,33}Te_{1,79}S_{13}$ que celui de $Cu_{10}Te_4S_{13}$.

V-4-3.a) Densité d'états des phonons à 300 K

Dans les composés à cage tels que les clathrates ou les skutterudites, les atomes localisés au centre des cages oscillent fortement autour de leur position d'équilibre et présentent par conséquent de fortes valeurs de facteur d'agitation thermique [35]. Cette propriété se traduit par la présence de modes de vibrations de faibles énergies qui peuvent être directement observés sur les spectres de densité d'états de phonons [34, 36]. Les similarités avec les résultats obtenus pour les atomes Cu2 laissent penser que des modes de basse énergie devraient être également présents dans les tétraédrites.

Les densités d'états de phonons des composés $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ mesurées à l'ILL sur le spectromètre IN6 confirment cette hypothèse (Fig. V-20).

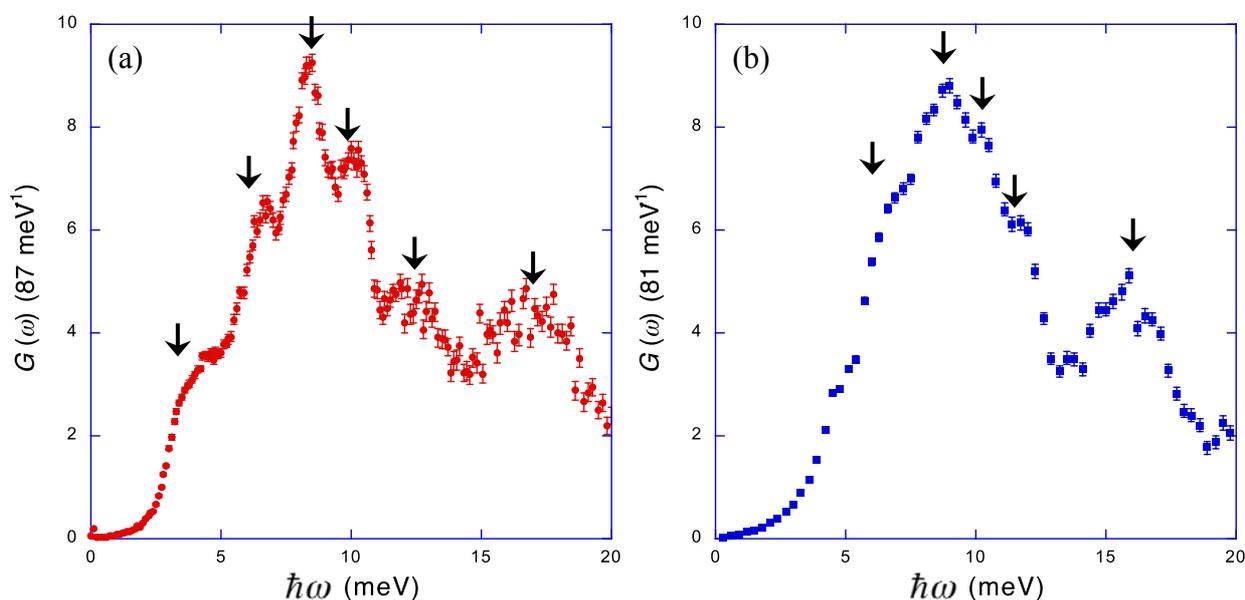


Figure V-20 : (a) Densité d'états vibrationnels généralisée (GVDOS, $G(\omega)$) à température ambiante des composés $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ (b) mesurée sur le spectromètre IN6 à l'ILL. Les données ont été normalisées à 87 et 81 modes, respectivement, soit à $3N$ modes par composé où N est le nombre d'atomes par formule chimique.

Les données représentées sur la Figure V-20 indiquent la présence de différents modes jusqu'à une énergie de coupure d'environ 20 meV. Les deux spectres sont caractérisés par la présence de 5 modes situés au-delà de 5 meV à $\hbar\omega \approx 6,5$; 8,3 ; 10 ; 12,5 et 17 meV. La principale différence est liée à la présence d'un mode supplémentaire dans le composé $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ révélé par un large épaulement situé à environ 3 meV.

De façon à mieux visualiser la région à basse énergie, les données sont représentées Figure V-21 sous la forme $G(\omega)/\omega^2$ en fonction de l'énergie $\hbar\omega$. La principale différence à température ambiante entre les deux réponses inélastiques sur la Figure V-21a est observée à basse énergie ($\hbar\omega \leq 6$ meV) où figure un excès de modes vibrationnels exclusivement présents dans $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$, dont le maximum se situe à 3 meV. Notons que la présence de ce mode à basse énergie est en accord avec l'analyse de la chaleur spécifique du composé $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ de Lara-Curzio et coll. [39] suggérant la présence d'un mode avec une énergie caractéristique de 2,8 meV. La présence de cet excès de densité d'états à basse énergie a également été confirmée par spectroscopie Raman réalisée sur les deux composés

étudiés (Figure V-21b). L'outil spectroscopique permet en effet de sonder sélectivement les vibrations optiques au centre de la zone de Brillouin (point Γ). L'excès de vibrations enregistrés pour $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ lorsque $\hbar\omega \leq 6$ meV peut donc être attribué à une vibration optique.

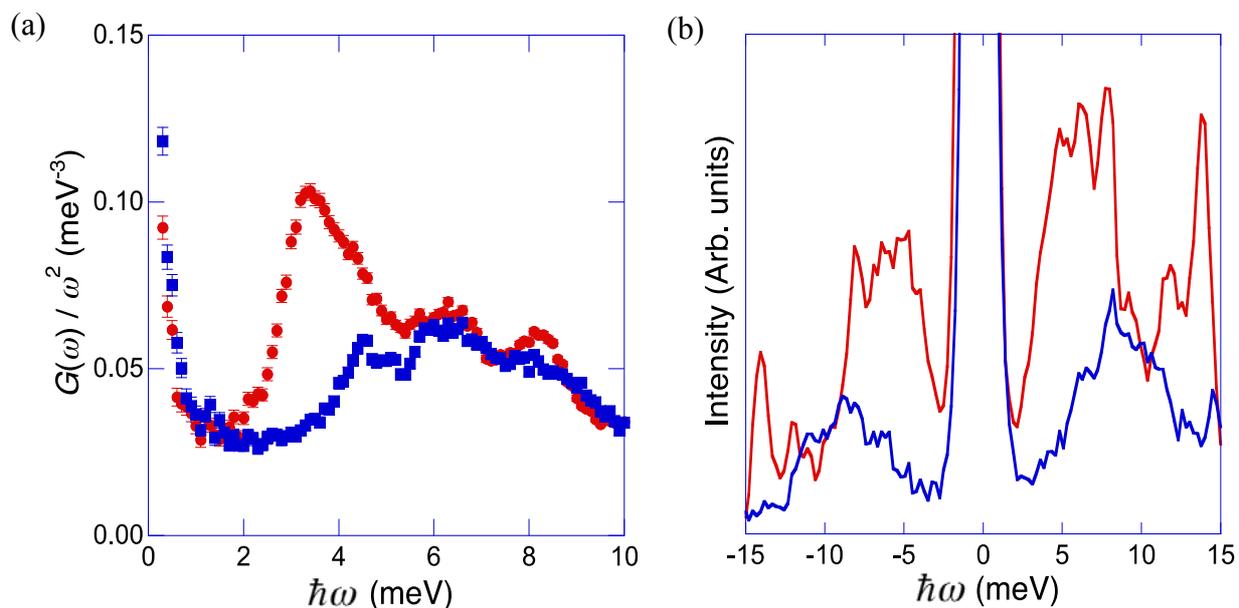


Figure V-21 : (a) $G(\omega)/\omega^2$ en fonction de $\hbar\omega$ à température ambiante des composés $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ (cercle rouge) et $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ (carré bleu). (b) Spectre Raman de $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ (rouge) et $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ (bleu).

L'absence de ce mode de basse énergie dans le composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ est cohérente avec les résultats de diffraction des rayons X indiquant des différences significatives dans le comportement vibrationnel des atomes Cu2. L'excès de densité d'états semble donc être intimement lié à ces atomes. Cette hypothèse est corroborée par les calculs de courbes de dispersion des phonons réalisés sur le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ par Lu et coll [8].

V-4-3.b) Dépendance en température de la densité d'état vibrationnelle

Les densités d'états vibrationnelles des deux composés ont également été mesurées entre 50 et 500 K sur IN6 (Figure V-22). Mentionnons ici le fait que ce spectromètre mesure le signal inélastique dans le domaine anti-Stokes (gain d'énergie des neutrons). Cette caractéristique permet de suivre l'évolution en température de la densité d'état seulement jusqu'à environ 50 K.

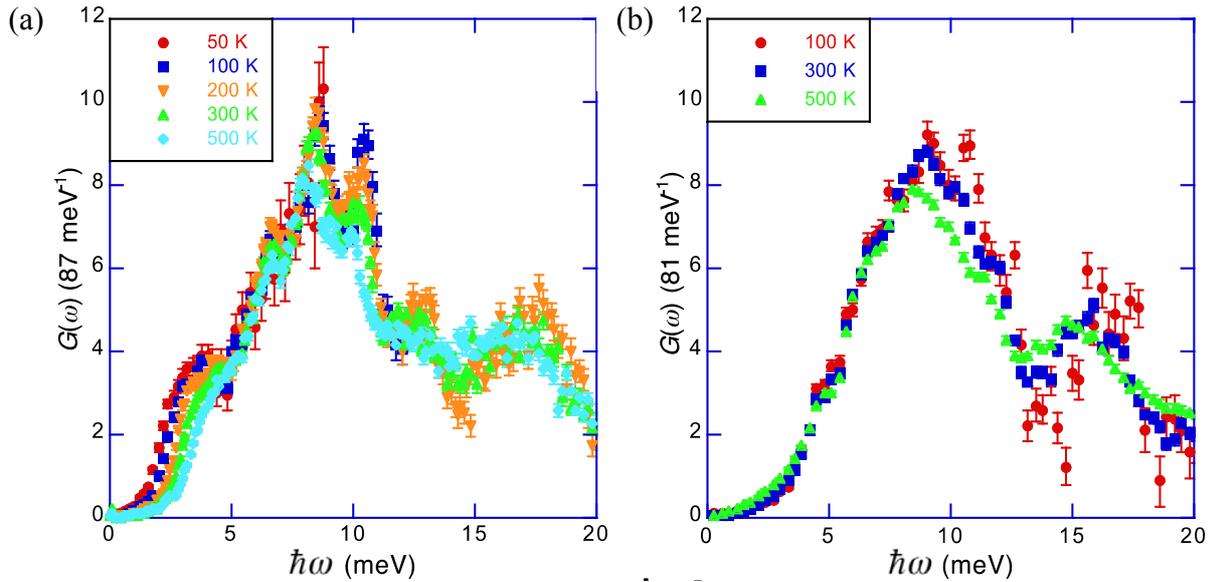


Figure V-22 : *Dépendance en température de la densité d'états vibrationnelles des composés $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ (b). Les données ont également été normalisées à 87 et 81 modes, respectivement.*

Dans le cas du composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$, l'ensemble du spectre se déplace vers les hautes énergies lorsque la température diminue. Pour le composé $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$, les modes dont l'énergie caractéristique est supérieure à environ 6 meV se comportent de manière identique. Ce déplacement des modes vers les hautes énergies est caractéristique d'un comportement quasi-harmonique et est simplement dû à la contraction de la maille cristalline lorsque la température diminue. En revanche, nous pouvons très clairement observer que le mode de basse énergie caractérisant le composé $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ présente un comportement opposé : un déplacement vers les basses énergies. Cette dépendance particulière en température a été observée dans des composés à cages tels que les pyrochlores (KOs_2O_6) [40] ou les composés de type $MV_2\text{Al}_{20}$ ($M = \text{lacune}, \text{Sc}, \text{Ce}$) [41, 42] et est caractéristique d'un comportement anharmonique.

Afin de suivre l'évolution de ce mode en dessous de 50 K, des mesures complémentaires de diffusion inélastique des neutrons ont été réalisées à l'aide du spectromètre IN4 de l'ILL. Les résultats obtenus pour le composé $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ sont présentés Figure V-23. Ces données montrent que le déplacement de ce mode se poursuit jusqu'à environ 20 K où le mode se situe à 2,2 meV. En dessous de cette température, aucun déplacement notable n'est observé.

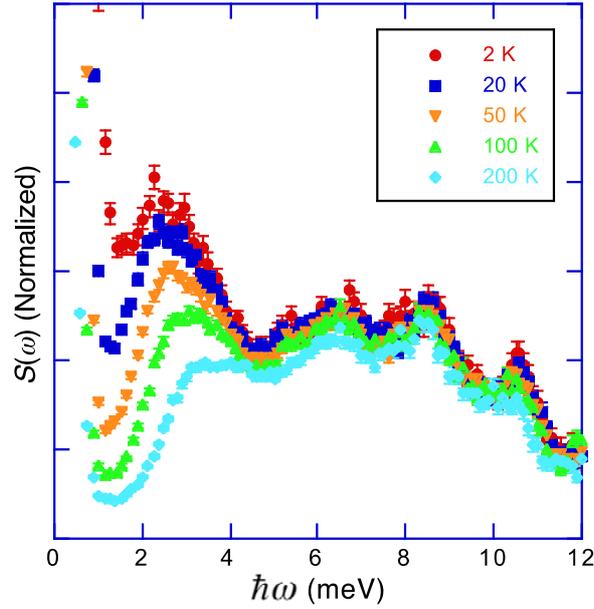


Figure V-23 : Dépendance en température du facteur de structure dynamique mesuré de 2 à 200 K pour $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$.

La perte significative en intensité de ce mode lors de l'élévation de température est une conséquence directe du facteur d'agitation thermique élevé des atomes Cu2 (cf Chapitre IV). Le signal est donc d'autant plus atténué que les facteurs de Debye-Waller sont élevés [43]. Cette signature fournit une preuve expérimentale directe du caractère dominant des atomes Cu2 dans les excitations à basse énergie.

La dépendance en température de l'énergie caractéristique de ce mode de basse énergie est représentée Figure V-24. Dans le but de caractériser cette variation en température, les données expérimentales sont comparées à deux courbes théoriques calculées à partir du modèle proposé par Dahm & Ueda [44]. Ce modèle a été développé dans le cadre d'une étude sur les matériaux à cages (notamment les composés pyrochlores cités précédemment) visant à étudier l'influence d'un mode de vibration anharmonique sur la résistivité électrique. La variation en température d'un tel mode est alors donnée par l'équation non linéaire suivante :

$$\left(\frac{\omega_0}{\omega_{00}}\right)^2 = 1 + \beta \frac{\omega_{00}}{\omega_0} \left[\frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\omega_0}{\omega_{00}} \right] \quad (\text{Eq. V} - 10)$$

où ω_0 est la fréquence de vibration du mode, ω_{00} est la fréquence de ce mode dans la limite $T = 0$ K et β est une constante sans dimension qui caractérise le degré d'anharmonicité du mode. Une valeur élevée de ce paramètre correspond ainsi à un comportement fortement anharmonique.

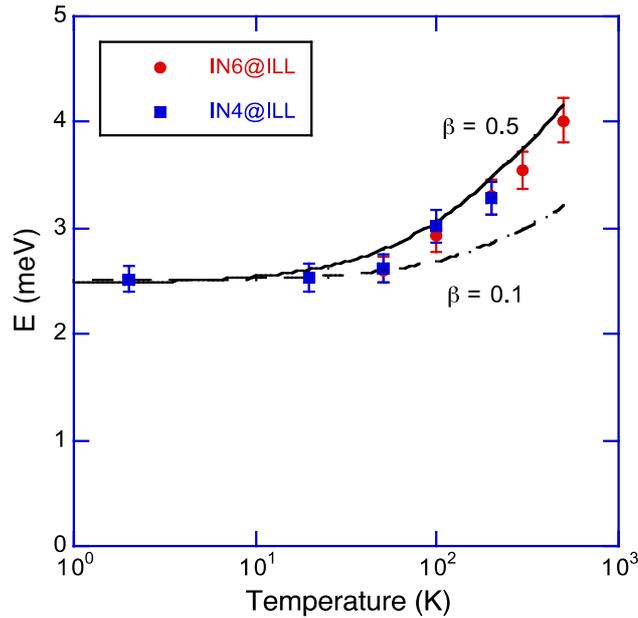


Figure V-24 : *Dépendance en température de l'énergie caractéristique du mode de basse énergie observé dans le composé $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$. Les courbes noires représentent les dépendances en température théoriques dérivées de la théorie de Dam et Ueda [44] avec un paramètre $\beta = 0,5$ (courbe solide) et $\beta = 0,1$ (courbe en pointillé).*

Ce modèle est généralement employé dans les matériaux à cages et permet de quantifier l'anharmonicité des vibrations des atomes localisés au centre de ces dernières. La comparaison des données expérimentales avec les courbes calculées indique que la dépendance en température de ce mode correspond approximativement à un paramètre β de 0,5. Cette valeur est comparable à celles observées dans les composés KOs_2O_6 ($\beta \approx 0,7$) et $\text{ScV}_2\text{Al}_{20}$ ($\beta \approx 0,5$) dans lesquels les atomes K et Sc, respectivement, évoluent dans un potentiel fortement anharmonique [45].

V-4-3.c) Courbes de dispersion des phonons

Afin de mieux comprendre le rôle du mode optique à très basse énergie sur la conductivité thermique, des mesures de diffusion inélastique des neutrons sur monocristaux ont été entreprises au Laboratoire Léon Brillouin de Saclay. Ces mesures, qui permettent d'obtenir des informations pertinentes sur les courbes de dispersion des phonons, ont été réalisées sur un monocristal de taille centimétrique de tétraédrite naturelle de composition $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{0,4}\text{Zn}_{1,6}\text{As}_{3,7}\text{Sb}_{0,3}\text{S}_{13}$. Ce choix a été dicté par le fait que les deux composés au tellure précédents n'ont pas pu être obtenus sous forme monocristalline dans des dimensions adéquates pour ce type de mesure.

Les dispersions des phonons acoustiques transverses (TA) se propageant le long de la direction de haute symétrie $\Gamma - H$ (100), et polarisées dans la direction (001), ont été étudiées en effectuant des analyses en énergie autour du pic de Bragg (044). Ces analyses ont été collectées entre 0 et 17 meV pour une série de vecteurs d'onde espacés d'un pas régulier ($0,12 \text{ \AA}^{-1}$) couvrant entièrement deux zones de Brillouin. Les données sont représentées sur la Figure V-25a comme une image fausse couleur. La Figure V-25b illustre l'analyse des données brutes de l'énergie en fonction d'un vecteur d'onde (q_1), correspondant à une coupe au travers des courbes de dispersion, représentée par une ligne blanche sur la Figure V-25a.

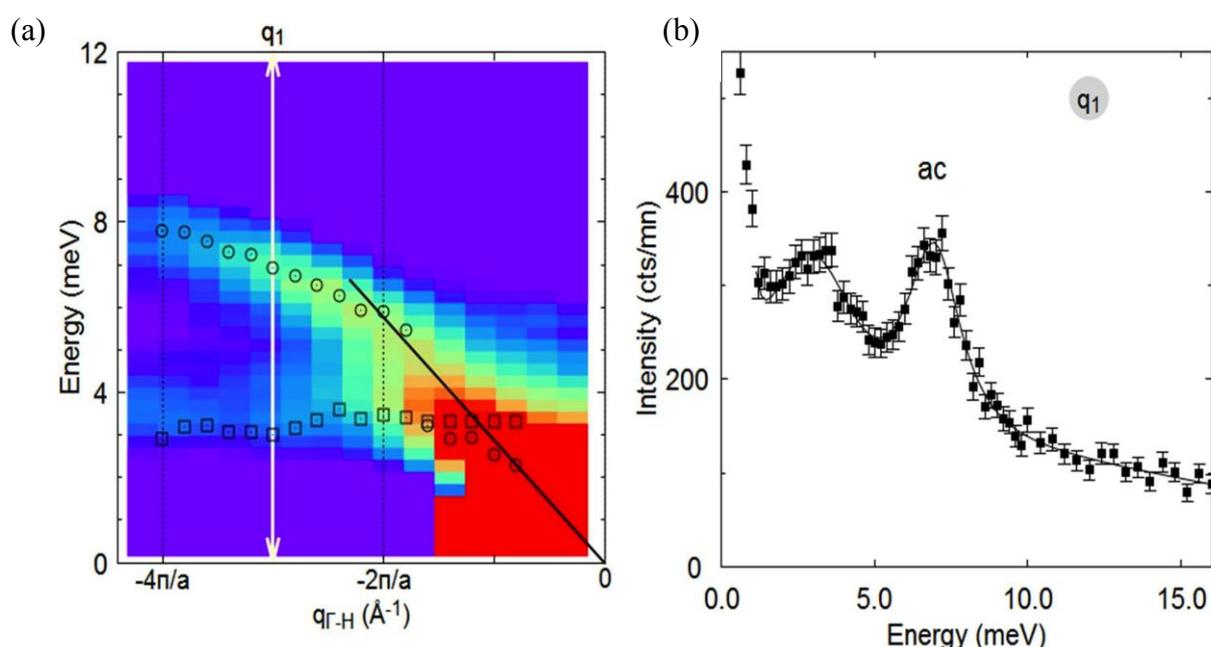


Figure V-25 : (a) Courbes de dispersion des phonons mesurées sur un monocristal de tétraédrite naturelle ($\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{0.4}\text{Zn}_{1.6}\text{As}_{3.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_{13}$) par diffusion inélastique des neutrons. L'intensité expérimentale des neutrons (après soustraction du bruit de fond) y est tracée en fonction du vecteur d'onde (q) et de l'énergie. Les cercles représentent les points d'une courbe dispersive attribuée aux phonons acoustiques transverses (TA), tandis que les carrés identifient une courbe non dispersive attribuée aux phonons optiques. (b) Données mesurées en fonction de l'énergie à vecteur d'onde constant $|q_1| = 0,91 \text{ \AA}^{-1}$. Le vecteur d'onde est représenté par une flèche verticale sur la figure (a). Les pics mesurés ont été ajustés en utilisant des oscillateurs harmoniques amortis dans le cas des phonons acoustiques (nommés «ac» sur la figure (b)) et des fonctions gaussiennes pour les excitations optiques à basse énergie.

La Figure V-25a montre la présence d'une courbe dispersive dont l'énergie augmente jusqu'à environ 8 meV et d'une courbe non dispersive située à environ 3 meV. La première branche correspond à une branche acoustique transverse (TA) alors que la seconde branche optique est attribuée aux vibrations des atomes Cu2, donnant naissance aux modes de basse

énergie observés sur les données obtenues sur poudre. L'intensité des phonons TA est pratiquement supprimée et leur dispersion est interrompue dans l'intervalle d'énergie 3,5 – 6 meV. En-dessous de 3,5 meV, la dispersion linéaire TA se courbe fortement lorsque celle-ci s'approche du mode optique à 3,5 meV. La pente de cette dispersion, correspondant à la vitesse transverse du son, est estimée à environ 1450 m.s⁻¹. Cette valeur est en bon accord avec celle déduite par Lu & Morelli à partir des mesures du module élastique par spectroscopie de résonance ultrasonique sur le composé Cu₁₂Sb₄S₁₃ (1577 m.s⁻¹) [33]. Ces résultats montrent clairement que les phonons TA sont fortement couplés avec la branche optique peu dispersive localisée à 3 meV.

La présence de phonons optiques à très basse énergie peut avoir plusieurs effets sur les vibrations de réseau et par conséquent, sur la conductivité thermique de réseau [46]. L'effet principal est une suppression des états acoustiques des phonons sur une large région de l'espace de phase (en q et ω). En raison de leurs vitesses élevées, ces états acoustiques sont très efficaces pour propager la chaleur et s'ils sont supprimés, la conductivité thermique du matériau diminue [47]. Ceci est le cas lorsque le spectre de phonons forme un ensemble dense de branches optiques peu dispersives (qui conduisent inefficacement la chaleur) qui interagissent à basse énergie avec les phonons acoustiques [48]. L'interaction entre la branche optique et la branche acoustique des phonons, qui a été observée dans d'autres composés thermoélectriques, notamment à cages [49], est également présente dans la tétraédrite naturelle Cu₁₀Fe_{0,4}Zn_{1,6}As_{3,7}Sb_{0,3}S₁₃ (Fig. V-25a).

Afin de montrer que ce mécanisme est bien à l'origine des dépendances en température de la conductivité thermique très différentes entre les composés Cu_{11,99}Sb_{2,33}Te_{1,79}S₁₃ et Cu₁₀Te₄S₁₃ (Fig. V-22), nous allons à présent nous intéresser aux processus de diffusion Umklapp c'est-à-dire aux processus phonon-phonon. Les données de la Figure V-25a montrent que le régime acoustique prend fin pour un vecteur d'onde q_c défini par $q_c = E_c / v_{ac}$ où E_c est l'énergie du phonon optique de plus basse énergie et v_{ac} est la vitesse du son des phonons acoustiques (longitudinaux ou transverses) [49]. A partir de l'énergie du mode optique (environ 3 meV) et de la vitesse du son de la branche acoustique, la limite du régime acoustique dans le composé Cu_{11,99}Sb_{2,33}Te_{1,79}S₁₃ correspond à un vecteur d'onde d'environ 0,35 Å⁻¹. Cette valeur de q_c est très proche de la valeur $\frac{G}{4} = \frac{1}{4} \left(\frac{4\pi}{a} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{4\pi}{10,3502} \right) = 0,30 \text{ \AA}^{-1}$, où G représente un vecteur du réseau réciproque de la maille cubique centrée

conventionnelle de paramètre a [50]. La valeur $\frac{G}{4}$ correspond à la valeur minimum des vecteurs d'onde requise pour satisfaire les conditions de conservation de la quantité de mouvement pour un processus de diffusion Umklapp à trois phonons. En effet, de manière générale, les deux processus Umklapp les plus probables dans un cristal sont [51]:

$$LA \leftrightarrow TA + TA$$

$$LA \leftrightarrow TA + LA$$

où LA et TA représentent les phonons acoustiques longitudinaux et transversaux, respectivement. Or, ces processus sont gelés dans le composé $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ du fait de l'absence de phonons acoustiques avec le vecteur d'onde adéquat ($q_c \geq G/4$). Cependant, la présence d'une branche optique de basse énergie offre la possibilité à de nouveaux processus de diffusion Umklapp du type "phonon acoustique + phonon optique \Leftrightarrow phonon optique" d'avoir lieu [52]. La faible énergie de cette branche optique implique que ces processus restent actifs même à basse température. Ces considérations nous permettent maintenant de comprendre la présence ou l'absence d'un maximum diélectrique sur la courbe de conductivité thermique. Dans le cas du composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$, les processus Umklapp « classiques » sont gelés à basse température et l'absence du mode optique à basse énergie ne permet pas l'apparition de nouveaux processus Umklapp. Par conséquent, un maximum diélectrique apparaît à basse température. En revanche, dans le composé $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$, le mode optique ouvre un nouveau canal de diffusion des phonons qui supprime le maximum diélectrique. Notons enfin que les processus Umklapp supplémentaires contribuent à diminuer davantage la conductivité thermique de réseau ce qui permet d'expliquer les valeurs plus élevées observées dans le composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$.

V-4-3.d) Origine du caractère anharmonique du mode optique de basse énergie

La nature harmonique, quasi-harmonique ou anharmonique qui caractérise le comportement en température d'un mode est liée à la forme de l'énergie potentielle (ou potentiel) du solide. De manière générale, le potentiel peut être développé sous la forme :

$$U_{x+n} = U_{x+n}^0 + U_{x+n}^1 + U_{x+n}^2 + U_{x+n}^3 + \dots = 0 + \frac{1}{2}Kx^2 + \frac{1}{3}Kx^3 + \dots \quad (\text{Eq. V - 11})$$

avec U_{x+n}^0 l'énergie potentielle du solide en l'absence de tout mouvement des atomes qui est une constante que l'on peut fixer à zéro en décalant l'origine des énergies et les termes suivants des termes correctifs au mouvement des atomes du deuxième ordre (U_{x+n}^2) troisième ordre U_{x+n}^3, \dots

Dans un modèle harmonique des vibrations de réseau, seul le premier terme du développement c'est-à-dire le terme quadratique (U_{x+n}^2) est conservé. Le modèle quasi-harmonique prend en compte le terme d'ordre trois (U_{x+n}^3) et permet de rendre compte de la dilatation thermique de la maille. Les termes d'ordre supérieur ou égal à trois sont à l'origine de l'anharmonicité. Dans le cas des tétraédrites, le comportement fortement anharmonique du mode optique lié aux atomes Cu2 implique nécessairement un terme au minimum d'ordre 4 dans le potentiel ressenti par ces atomes. Dans les composés à cage tels que les clathrates [47] ou les composés $A_2V_2Al_{20}$ [41], la forme de l'énergie potentielle est déterminée par l'environnement chimique des atomes hôtes c'est-à-dire les cages elles-mêmes. Il apparaît naturel de se demander quel mécanisme physique est à l'origine du potentiel anharmonique ressenti par les atomes Cu2 dans les tétraédrites. Bien que les mesures de diffusion inélastique des neutrons ne permettent pas de trancher de manière définitive, deux mécanismes semblent pouvoir être mis en avant.

Le premier mécanisme est lié à la présence d'une paire d'électrons libres située sur les atomes d'antimoine. En effet, Skoug & Morelli [53] ont mis en évidence que la présence de paires d'électrons libres permet en principe d'obtenir de très faibles valeurs de κ_r . Au coeur de cette approche se trouve l'hypothèse que la paire d'électrons libres est en mesure d'interagir avec les électrons de valence des atomes voisins en raison de l'agitation thermique. Ce mécanisme a été proposé pour rendre compte des très faibles valeurs de conductivité thermique mesurées dans les composés $AgSbTe_2$ et Cu_3SbSe_3 [53] ainsi que $NaSbSe_2$ et $NaBiTe_2$ [54]. Dans les tétraédrites, les atomes d'antimoine sont liés à seulement 3 atomes de

soufre (cf Chapitre IV) alors qu'ils sont localisés sur un site tétraédrique. Ceci est également le cas dans les composés CuSbSe_2 (Fig V-26b) et Cu_3SbSe_3 (Fig. V-26c) comme rapporté par Skoug et Morelli.

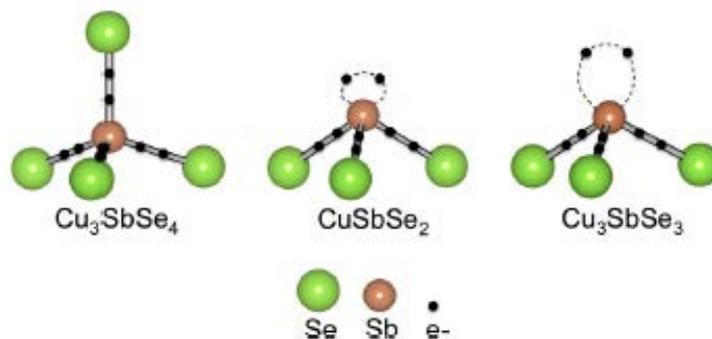


Figure V-26 : Représentation schématique de l'environnement atomique local de l'atome d'antimoine dans les sels sulfurés Cu_3SbSe_4 (a), CuSbSe_2 (b) et Cu_3SbSe_3 (c) [53]. Les lignes ombrées représentent les liaisons Sb-Se et les points noirs sont des électrons (libres ou non).

Dans les tétraédrites, bien que les atomes Cu2 ne forment pas une liaison chimique avec les atomes de Sb ou Te, leur déplacement perpendiculaire au plan CuS_3 pourrait induire une interaction des orbitales d du cuivre avec le champ électrostatique créé par les paires d'électrons libres (orbitale $5s$ des atomes de Sb). Cette interaction serait à l'origine de la forte anharmonicité observée contribuant à diminuer la conductivité thermique de réseau. La différence de comportement de la conductivité thermique dans le composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ serait alors liée à l'inactivité de la paire d'électrons libres des atomes de Te (Fig. V-27).

Wei et coll. [55] ont récemment rapporté dans la littérature des simulations et calculs entrepris sur le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, par méthode DFT, qui viennent conforter nos résultats sur les mécanismes responsables de la très faible conductivité thermique dans les tétraédrites. Ils ont en effet rapporté que l'interaction de Cu2 avec la paire d'électrons libres de l'antimoine voisin dans la structure modifie le site cristallographique de cet atome de cuivre aussi bien que celui de l'antimoine. Le potentiel ressenti par ces atomes serait de nature anharmonique. Ce potentiel induit des modes vibrationnels de basses énergies qui se propagent le long de la direction perpendiculaire au plan CuS_3 , ce qui est en accord avec nos travaux.

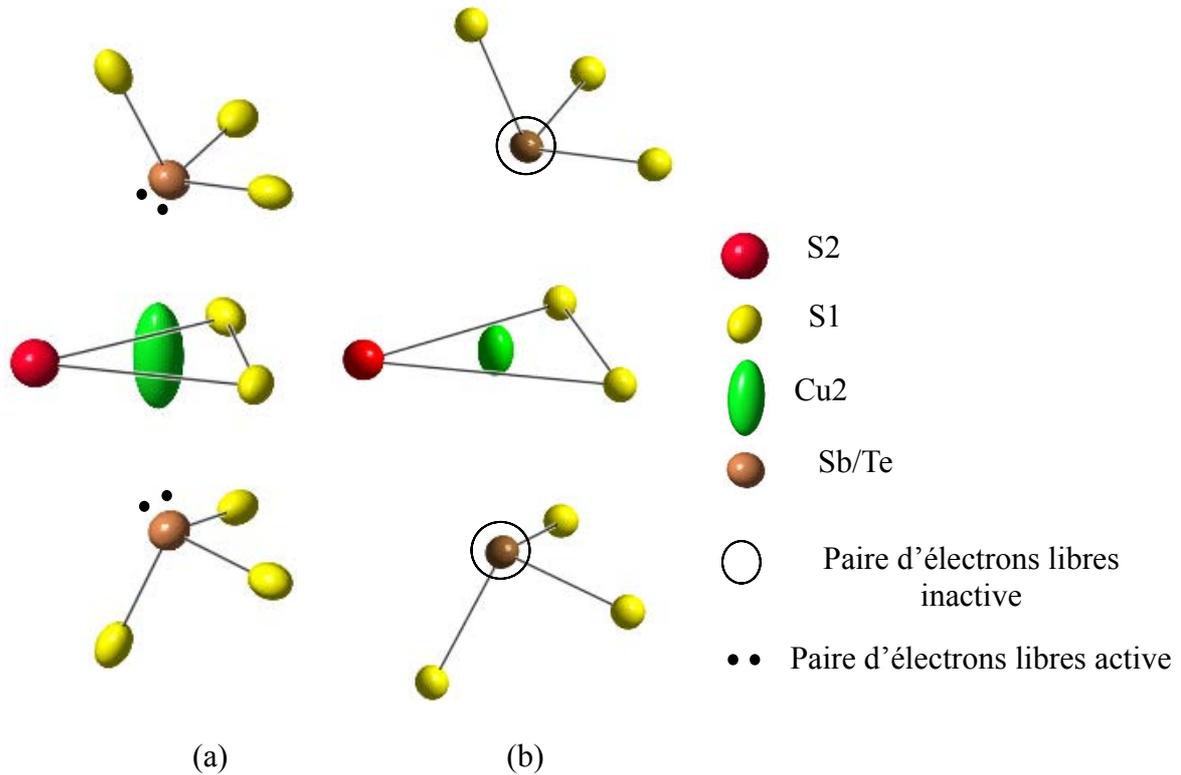


Figure V-27 : Environnement atomique voisin autour de l'atome de cuivre en site Cu2 dans le composé $Cu_{11,99}Sb_{2,33}Te_{1,79}S_{13}$ (a) et de $Cu_{10}Te_4S_{13}$ (b).

Le second mécanisme qui pourrait expliquer une forte anharmonicité est associé à un potentiel en double puits ressenti par les atomes Cu2. Dans ce cas, ces atomes seraient localisés sur des sites cristallographiques alternatifs situés de part et d'autre du plan CuS_3 (Figure V-28). Les atomes occuperaient alors chaque site avec une probabilité $\frac{1}{2}$ et oscilleraient entre les deux positions par effet tunnel.

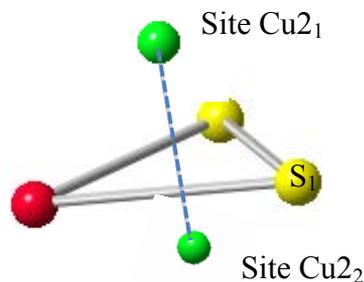


Figure V-28 : Modèle cristallographique du site Cu2 avec deux positions équivalentes

Une situation similaire a été mise en évidence dans certains clathrates de type I (matériaux thermoélectriques à cages) tels que $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ ou $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ dans lesquels, les

atomes Sr et Eu ne sont pas localisés sur le site au centre des cages mais sur un site voisin d'ordre 4 avec une probabilité $\frac{1}{4}$ de se trouver sur chacune de ces positions [41, 42]. Safarik et coll. ont montré que la dépendance en température des facteurs d'agitation thermique était corrélée à la forme du potentiel ressenti par les atomes (Fig. V-29b). Les données recueillies sur le composé $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ à basse température (Fig. V-29a) ont révélé un fort désordre statique dans la limite où T tend vers 0 K qui pourrait être dû à ce split sur le site alternatif.

L'absence d'une forte anharmonicité dans le composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ serait dans ce cas expliquée par la contraction des distances interatomiques entre les atomes de soufre formant le plan CuS_3 induisant des facteurs d'agitation thermique des atomes Cu2 plus faibles (cf Annexe1).

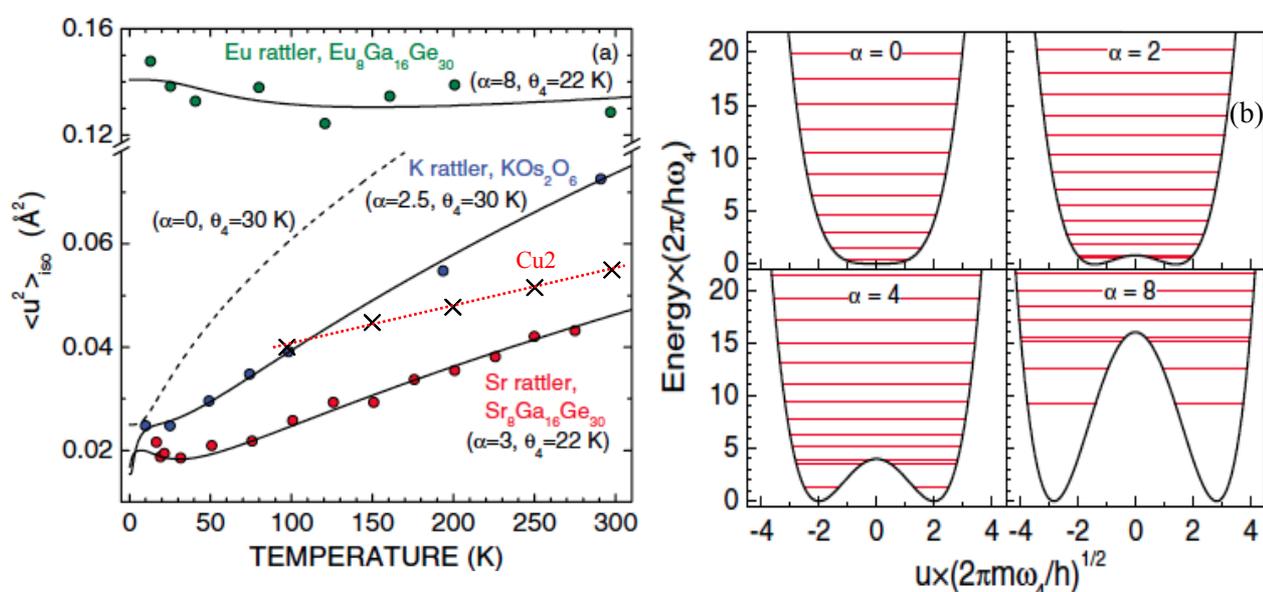


Figure V-29 : (a) Dépendance en température du facteur d'agitation thermique isotrope moyen (U_{iso} , Å²) des atomes Eu, K et Sr dans les différents matériaux indiqués sur la figure. Les données sont issues des références [56], [57] et [58], respectivement. Les données obtenues et présentées Chapitre IV-3-2f pour les atomes Cu2 dans $\text{Cu}_{11,99}\text{Sb}_{2,33}\text{Te}_{1,79}\text{S}_{13}$ ont été ajoutées sur la Figure pour comparaison (croix noires). Les courbes, à l'exception de celle des atomes Cu2, sont calculées pour un potentiel en double puits exprimé seulement à l'aide des termes carré (2) et quadratique (4) en utilisant la masse de l'atome, la valeur indiquée de α et de θ_4 tel que $V(u) = -\frac{1}{2}\alpha m\omega_4^2 u^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{m^2\omega_4^3}{\hbar}\right)u^4$. (b) Schémas des potentiels interatomiques pour les valeurs indiquées de α , tracés en terme d'énergie sans dimension $E/\hbar\omega_4$ qui est fonction du déplacement sans dimension $\xi = u\sqrt{(m\omega_4/\hbar)}$. Les énergies propres sont notées par des lignes horizontales de couleur rouge [41].

V-5) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_1$

V-5-1) Propriétés de transport à basses températures (2 – 300 K)

Dans ce paragraphe, les propriétés thermoélectriques de tétraédrites doublement substituées à la fois sur le site du cuivre par du cobalt et sur le site de l'antimoine par du tellure sont présentées. Afin de mieux cerner l'influence du cobalt sur les propriétés de transport, nous avons également synthétisé une série d'échantillons avec uniquement du cobalt en substitution.

V-5-1.a) Résistivité électrique et coefficient Seebeck

La Figure V-30 représente la dépendance en température de la résistivité électrique des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ dans l'intervalle 0 – 300 K.

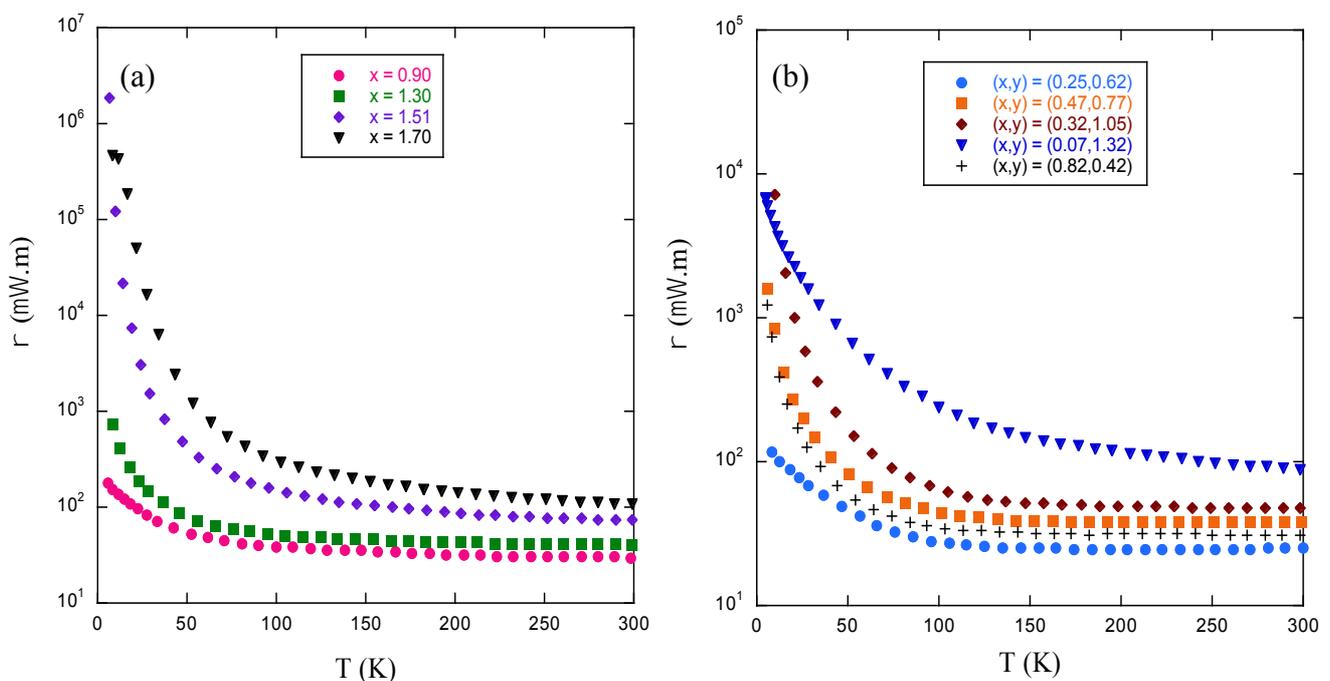


Figure V-30 : Dépendance en température de la résistivité électrique ρ (a) des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et (b) $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$.

Sur la Figure V-30, les valeurs de ρ diminuent avec la température sur toute la gamme étudiée traduisant un caractère semi-conducteur. A 300 K, la résistivité électrique dépend de la teneur en cobalt (Fig. V-30a) mais aussi de la teneur en tellure (Fig. V-30b) et oscille entre 50 et 100 $\mu\Omega.m$. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus pour les séries d'échantillons tétraédrites au tellure, à l'exception qu'ici aucune transition n'est observée.

Les dépendances en température du coefficient Seebeck des échantillons au cobalt sont illustrées sur la Figure V-31.

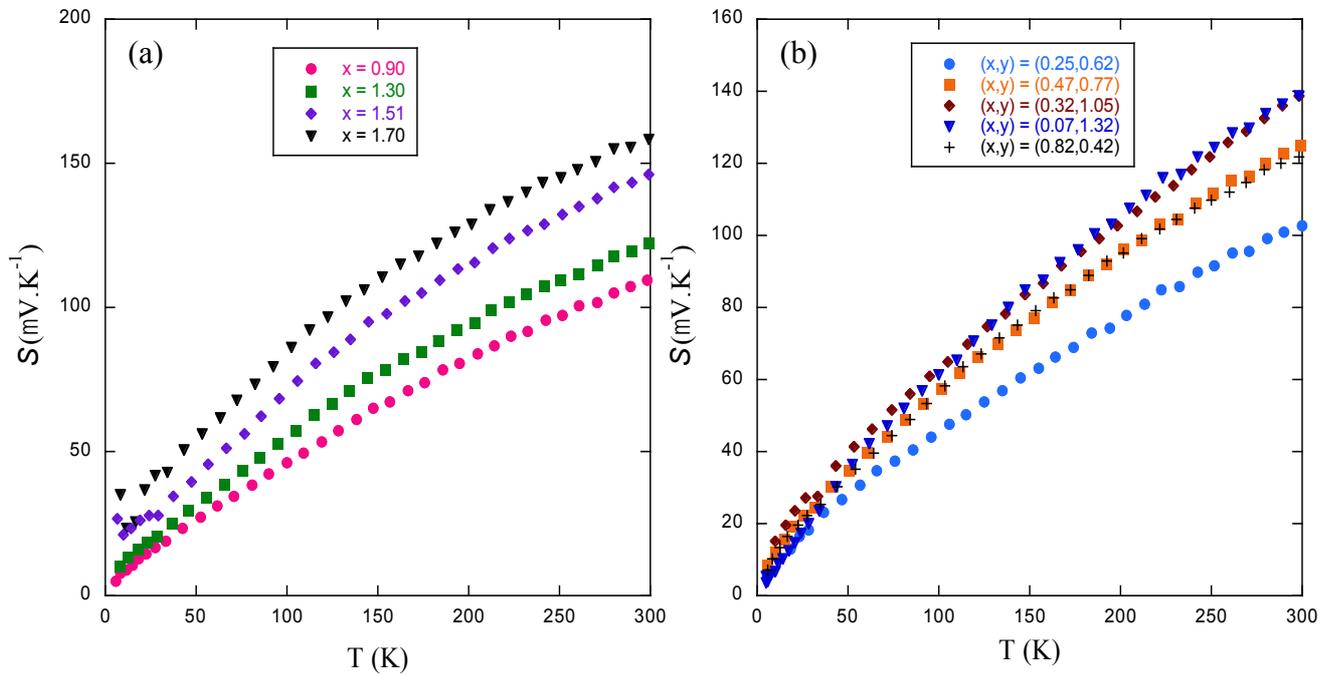


Figure V-31 : Dépendance en température du coefficient Seebeck S (a) des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et (b) $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$.

Les deux séries d'échantillons révèlent la même évolution de S avec la température. En effet, les valeurs du coefficient Seebeck augmentent jusqu'à $100 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300 K pour $x = 0.90$ et $(x,y) = (0,25;0,62)$. Notons également l'absence de mécanisme d'exsolution dans ces deux séries à l'opposé de ce que nous avons observé pour des échantillons faiblement substitués en tellure.

V-5-1.b) Conductivité thermique

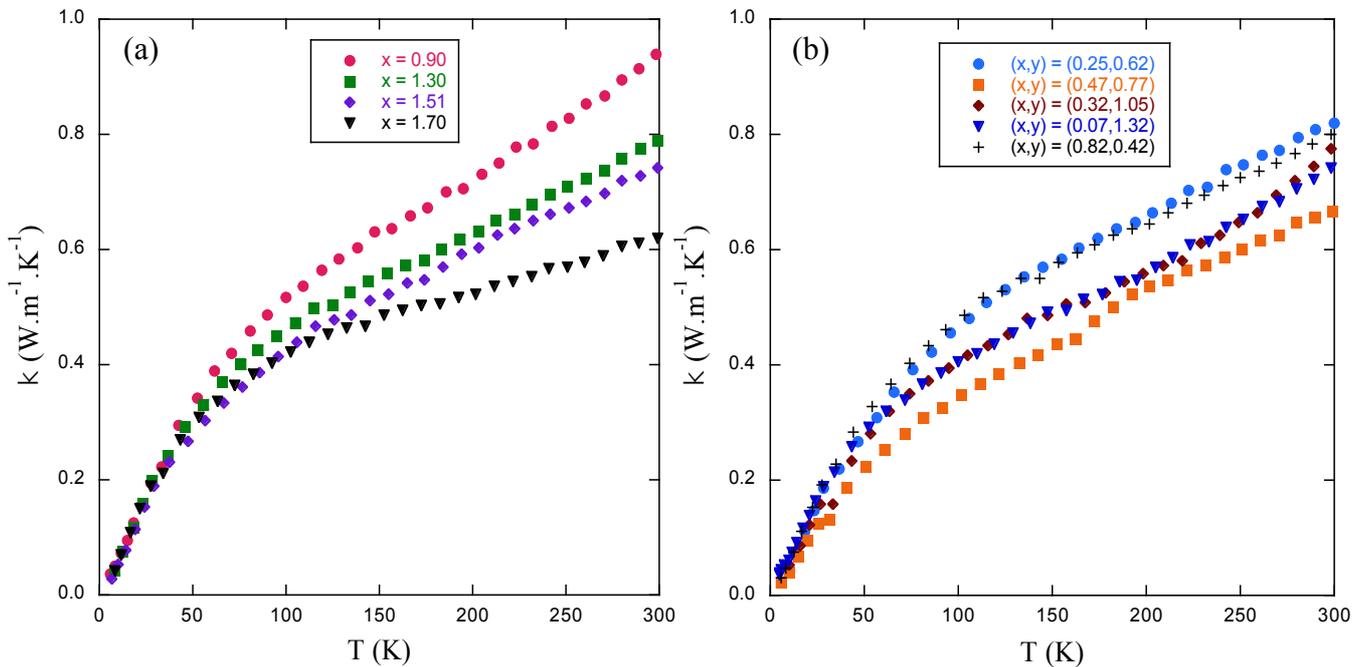


Figure V-32 : Dépendance en température de la conductivité thermique κ (a) des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et (b) $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$.

Les composés tétraédrites $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ présentent une conductivité thermique κ qui augmente avec la température. Les valeurs atteignent 0,6-0,9 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K selon la concentration en cobalt. En effet, lorsque la teneur x diminue, la conductivité thermique augmente. Par ailleurs, les matériaux de ces séries ne présentent aucun maximum diélectrique à basse température, caractéristique des matériaux cristallins. Cette absence traduit une fois encore un comportement amorphe du point de vue du transport thermique [13-16].

V-5-2) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K)

V-5-2.a) Résistivité électrique et coefficient Seebeck

Les dépendances en température de la résistivité électrique des échantillons au cobalt sont présentées Figure V-33 entre 300 et 700 K.

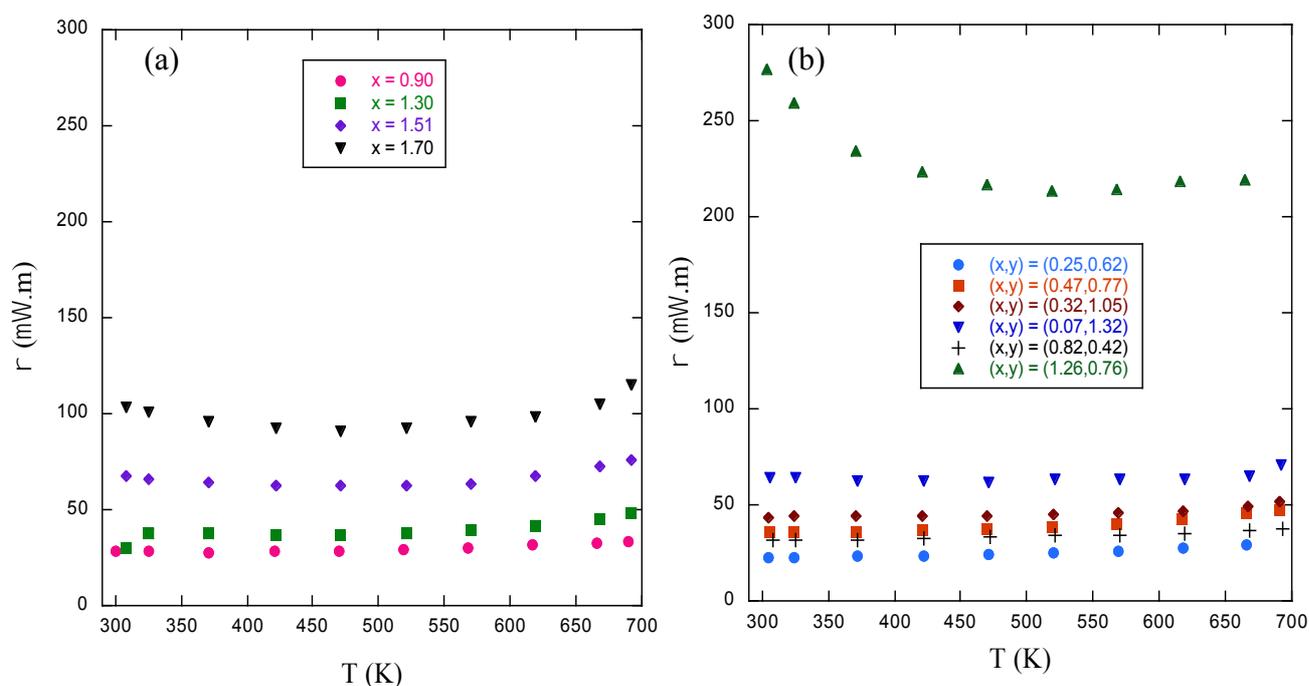


Figure V-33 : Dépendance en température de la résistivité électrique ρ (a) des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et (b) $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$.

La résistivité électrique des échantillons de la série au cobalt n'évolue que très peu de 300 à 700 K quelle que soit la concentration en Co (Fig. V-33a et 33b). Le composé $(x,y) = (1,26;0,76)$ est la seule exception notable puisqu'il présente un comportement semi-conducteur. La résistivité électrique des composés $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Fig. V-33a) augmente avec la teneur en cobalt de $33 \mu\Omega.m$ pour $x = 0,90$ à $115 \mu\Omega.m$ pour $x = 1,70$ à 670 K. Du point de vue électronique, la substitution de Cu par Co apporte un électron de valence supplémentaire par formule chimique, ce qui est en tout point similaire à la substitution de Sb par Te. Le nombre total d'électrons de valence augmente et se rapproche de la valeur requise pour atteindre un état semi-conducteur. Par conséquent, en variant la teneur en cobalt dans la matrice tétraédrite, il est également possible de passer d'un état métallique à un état semi-conducteur.

Concernant les échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (Fig. V-33b), une tendance identique se dessine lorsque nous additionnons les concentrations $\text{Co} + \text{Te}$ ($x + y$). Plus la concentration ($x + y$) est élevée et plus la résistivité électrique des composés l'est également. L'échantillon $(x,y) = (0,25;0,62)$ montre effectivement une valeur de ρ de $29 \mu\Omega\cdot\text{m}$ à 665 K qui est légèrement inférieure à celle de $(x,y) = (0,82 ; 0,42)$ à la même température ($37 \mu\Omega\cdot\text{m}$).

Si nous regardons maintenant les composés $(x,y) = (0,82;0,42)$ et $(x,y) = (0,47;0,77)$ présentant le même compte ($x + y$) de 1,24 alors nous pouvons noter que les valeurs de ρ sont remarquablement proches (Fig. V-33b) bien que tout de même distinctes. En effet, l'échantillon avec la plus forte concentration en cobalt (x), c-a-d $(x,y) = (0,82;0,42)$, présente une résistivité électrique légèrement inférieure à celle de $(x,y) = (0,47;0,77)$.

Finalement, en comparant les échantillons des séries $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$, nous remarquons que les valeurs de résistivité électrique sont relativement proches. Les valeurs minimales de ρ sont atteintes pour $x = 0,90$ ($33 \mu\Omega\cdot\text{m}$) et $(x,y) = (0,25;0,62)$ ($29 \mu\Omega\cdot\text{m}$). La présence ou non de Te, en plus de Co, dans la composition tétraédrite n'influence donc que très peu l'évolution de la résistivité électrique.

Les dépendances en température du pouvoir thermoélectrique des deux séries sont illustrées sur la Figure V-34.

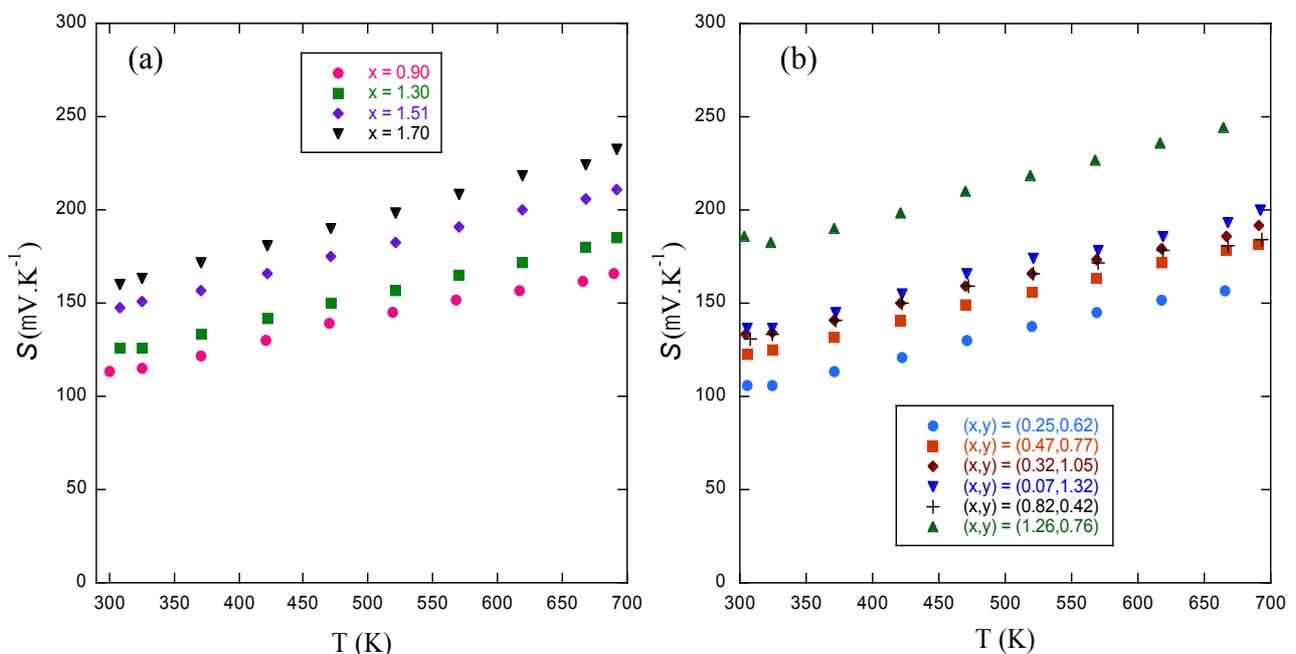


Figure V-34 : Dépendance en température du coefficient Seebeck S (a) des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et (b) $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$.

Nous observons tout d'abord que le coefficient Seebeck de tous les échantillons est positif ce qui signifie que l'introduction de cobalt ne modifie pas le type de porteurs de charge majoritaires. Dans les composés $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, les valeurs de S augmentent avec la température mais également avec la teneur en cobalt (Fig. V-34a). Pour les échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$, outre l'augmentation de S avec la température, le coefficient Seebeck est d'autant plus élevé que la concentration totale ($x + y$) l'est, en accord avec l'évolution de la résistivité électrique.

Les composés tétraédrites doublement substitués présentent une valeur de S élevée qui varie entre 150 et 250 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 673 K. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour les échantillons de la série au tellure (cf Chapitre V-4).

V-5-2.b) Conductivité thermique

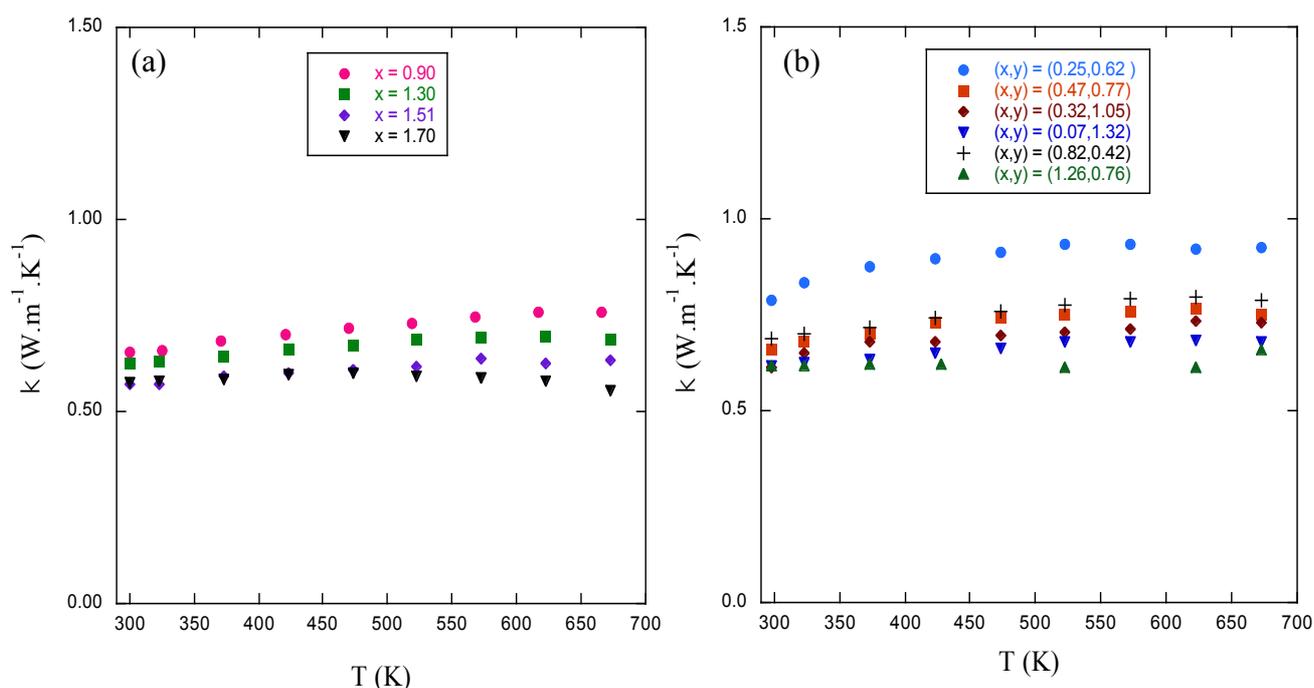


Figure V-35 : Dépendance en température de la conductivité thermique κ (a) des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et (b) $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$.

A l'instar des composés de la série au tellure, les valeurs de κ (Fig. V-35) sont très faibles sur toute la gamme de température (300 – 700 K) et varient entre 0,55 et 0,90 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 673 K et ce, quelle que soit la composition des échantillons. Les valeurs plus élevées dans certains échantillons doublement substitués sont dues à une plus forte contribution électronique de la conductivité thermique du fait de leur plus faible résistivité électrique.

V-5-2.c) Facteur de mérite adimensionnel ZT

A partir des mesures de résistivité électrique, coefficient Seebeck et de conductivité thermique, nous avons calculé le facteur de mérite adimensionnel ZT relatif à chaque composé dans ces deux séries d'échantillons tétraédrites au cobalt (Figure V-36).

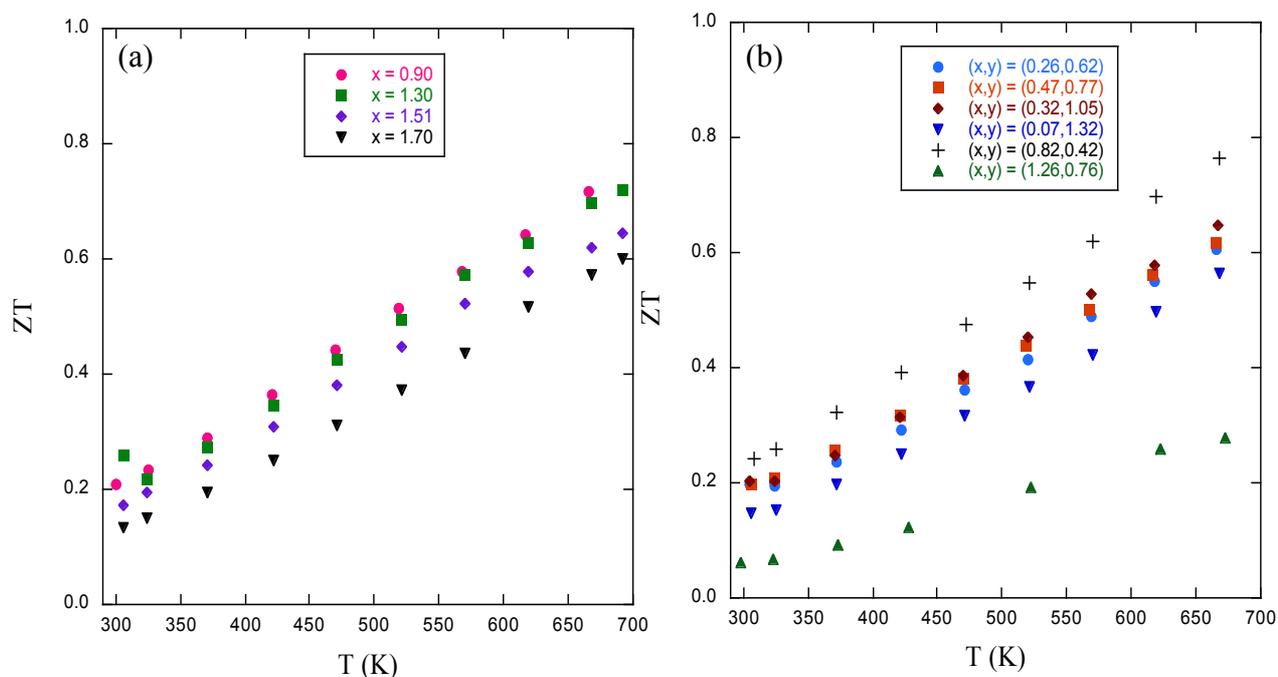


Figure V-36 : Dépendance en température du facteur de mérite ZT des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (b).

Mis à part le composé $(x,y) = (1,26;0,76)$, les résultats obtenus pour les échantillons de la série au cobalt sont comparables. Le ZT varie entre 0,6 et 0,8 à haute température selon la concentration en Co pour la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Fig. V-36a) et selon la concentration $(x + y)$ pour la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (Fig. V-36b). Une valeur maximum de 0,75 est obtenue à 673 K pour le composé $(x,y) = (0,82;0,42)$. Cette valeur est supérieure à la valeur de ZT mesurée pour $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ pour la même température ($ZT = 0,6$) et du même ordre de grandeur que celle obtenue dans la série au tellure. En conclusion, les substitutions au tellure et au cobalt sur les sites de l'antimoine et du cuivre, respectivement, permettent d'augmenter les performances de conversion des matériaux tétraédrites quaternaires par rapport au composé ternaire cité précédemment mais ne permettent pas d'optimiser davantage le ZT par rapport aux échantillons des séries au tellure (cf Chapitre V-4).

V-6) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$

Les propriétés thermoélectriques de composés tétraédrites à base de sélénium n'ont pas été étudiées jusqu'à présent. Dans le but de déterminer son influence sur les propriétés de transport, nous avons synthétisé une série d'échantillons contenant du tellure et du sélénium $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$. La concentration de tellure choisie correspond au ZT maximum atteint dans la série au tellure. Afin de limiter nos investigations, nous avons donc choisi de maintenir le taux de tellure à $x = 1$ et de faire varier la concentration en sélénium de $z = 0,25$ à $1,50$. De plus, nous nous limiterons dans cette partie à la description des propriétés thermoélectriques à hautes températures.

V-6-1) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K)

V-6-1.a) Résistivité électrique et coefficient Seebeck

Comme nous l'avons vu au Chapitre IV-3-4, les compositions réelles de nos échantillons au sélénium n'ont pas pu être déterminées en raison de leur forte inhomogénéité en composition (plusieurs phases tétraédrites de composition proches coexistent). En dépit de ce manque d'informations, nous nous attellerons ici à décrire l'évolution des propriétés thermoélectriques de $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$ avec $0,25 \leq z \leq 1,50$. La Figure V-37 illustre leurs propriétés électriques de 300 à 700 K (résistivité électrique ρ et coefficient Seebeck S).

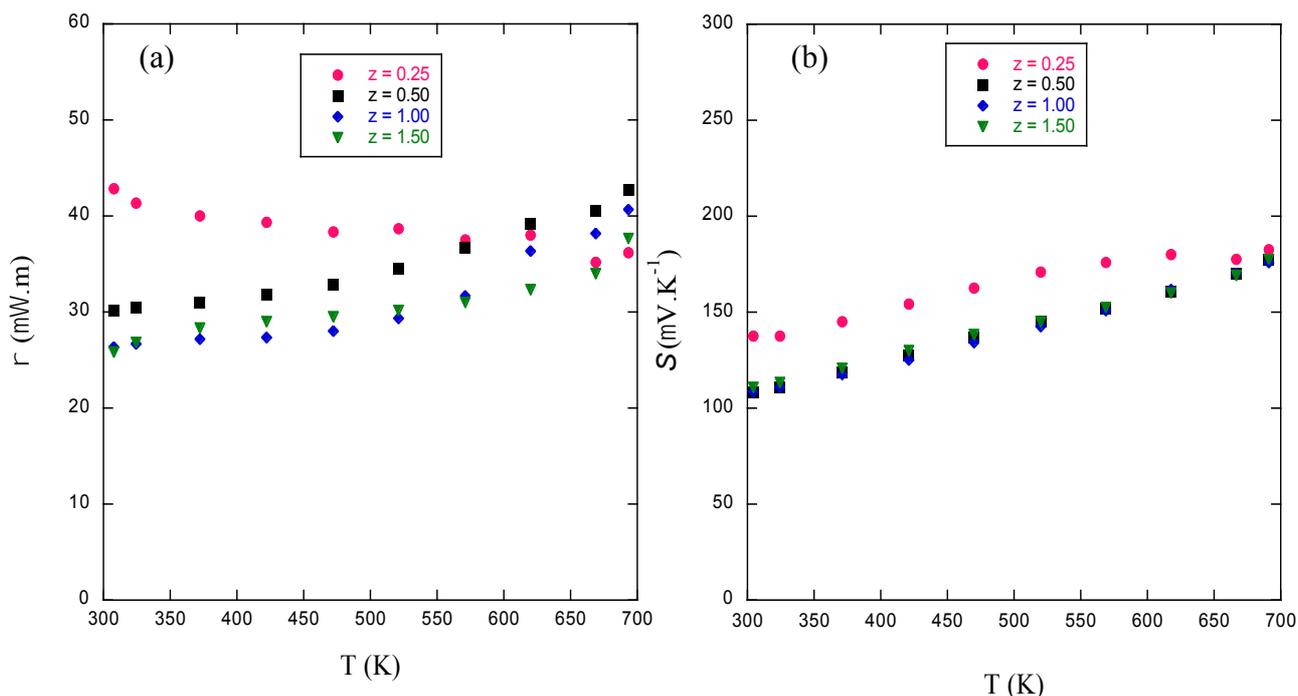


Figure V-37 : Dépendance en température de la résistivité électrique ρ (a) et du coefficient Seebeck S (b) des échantillons $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$.

Sur la Figure V-37a, nous observons que le composé $z = 0,25$ présente un comportement différent par rapport aux trois autres échantillons au sélénium. Ces derniers possèdent un caractère métallique puisque leur résistivité électrique augmente avec la température, pour atteindre une valeur comprise entre 35 et 45 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ à 673 K. En revanche, le composé le moins substitué au sélénium ($z = 0,25$) voit sa résistivité électrique diminuer avec la température jusqu'à $\rho = 35 \mu\Omega\cdot\text{m}$ à 669 K, dépendance caractéristique d'un comportement semi-conducteur.

Les données de la Figure V-37b révèlent que les valeurs de S sont positives pour l'ensemble des échantillons étudiés. Les coefficients Seebeck des composés $z = 0,50$; 1,00 et 1,50 présentent les mêmes dépendances en température avec des valeurs très voisines (Fig. V-37b). S augmente lorsque la température augmente et ce, pour les trois composés. Il atteint une valeur maximale de 175 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 667 K pour $z = 0,50$; équivalente à celle de $z = 0,25$ à cette même température. L'évolution similaire des trois échantillons les plus substitués au sélénium pourrait être expliquée par le fait que la limite de solubilité du sélénium dans la matrice tétraédrite est déjà atteinte pour $z = 0,25$.

En l'absence d'information sur les compositions réelles de ces échantillons, il est difficile de statuer sur l'influence du sélénium sur les propriétés de transport. Néanmoins,

nous savons que Se n'apporte pas d'électrons supplémentaires à la structure tétraédrite lorsqu'il se substitue au soufre. Nous pouvons alors supposer que l'ajout en forte concentration engendre une compétition entre l'insertion de cet élément et le tellure dans la matrice tétraédrite. Si la concentration en Te diminue par rapport à $y = 1,00$ quand $x > 0,25$ alors le composé présente un nombre d'électrons de valence équivalent aux échantillons tétraédrites faiblement substitués au tellure des séries Pf_1 et Pf_2 , pouvant expliquer le comportement métallique de $z = 0,50 ; 1,00$ et $1,50$.

Une deuxième hypothèse sur le comportement semi-conducteur ou métallique de ces échantillons est liée au fait qu'il a été rapporté que dans des sels sulfurés [59], la substitution du soufre par du sélénium entraîne la diminution du gap en raison de la présence de bandes plus dispersives pour cet élément. Le niveau de Fermi E_F , qui n'est pas modifié par la substitution puisque le sélénium n'apporte pas d'électrons supplémentaires, peut alors rester localisé dans une bande. Le composé peut ainsi présenter un comportement semi-conducteur ou métallique en fonction du taux de substitution.

L'échantillon $Cu_{12,39}Sb_{3,16}Te_{1,01}S_{13}$ de la série au tellure (cf Chapitre V-4-5) présente une valeur de ρ de $36 \mu\Omega.m$ et S de $177 \mu V.K^{-1}$ à $666 K$ (Fig. V-12b et V-13b). Ces valeurs s'accordent parfaitement avec celle mesurées pour $z = 0,25$. La faible substitution du soufre par le sélénium ne semble pas modifier l'évolution des propriétés électriques en température des matériaux tétraédrites.

V-6-1.b) Conductivité thermique

La dépendance en température de la conductivité thermique des échantillons de cette série est montrée Figure V-38.

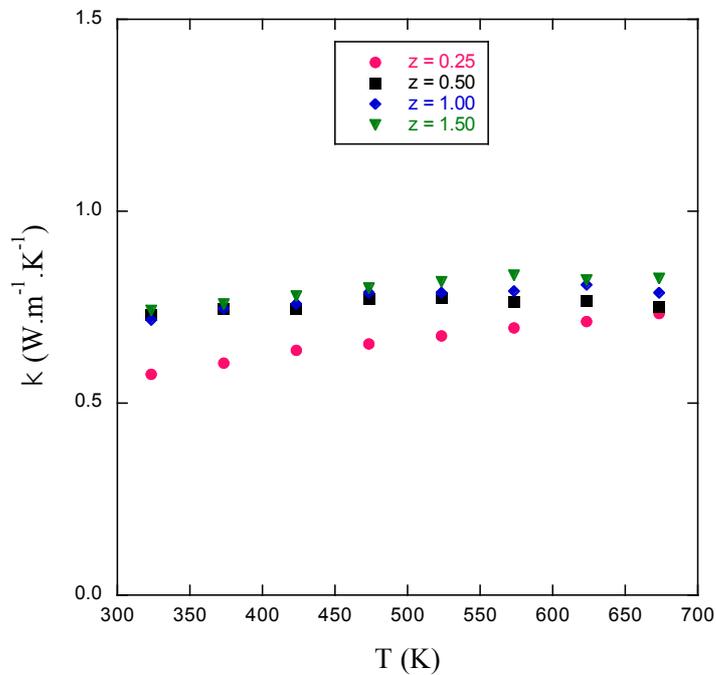


Figure V-38 : Dépendance en température de la conductivité thermique κ des échantillons $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$

Les composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$ présentent des valeurs de κ très faibles, équivalentes à tous les autres matériaux tétraédrites étudiés jusqu'à présent. Elles varient entre 0,73 et 0,78 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 673 K et sont comparables à la valeur de la conductivité thermique du composé sans sélénium $\text{Cu}_{12,39}\text{Sb}_{3,16}\text{Te}_{1,01}\text{S}_{13}$ ($0,75 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) mesurée à cette température. Par conséquent, la substitution du soufre par le sélénium modifie peu la conductivité thermique.

V-6-1.c) Facteur de mérite adimensionnel ZT

La dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel ZT est représentée Figure V-39.

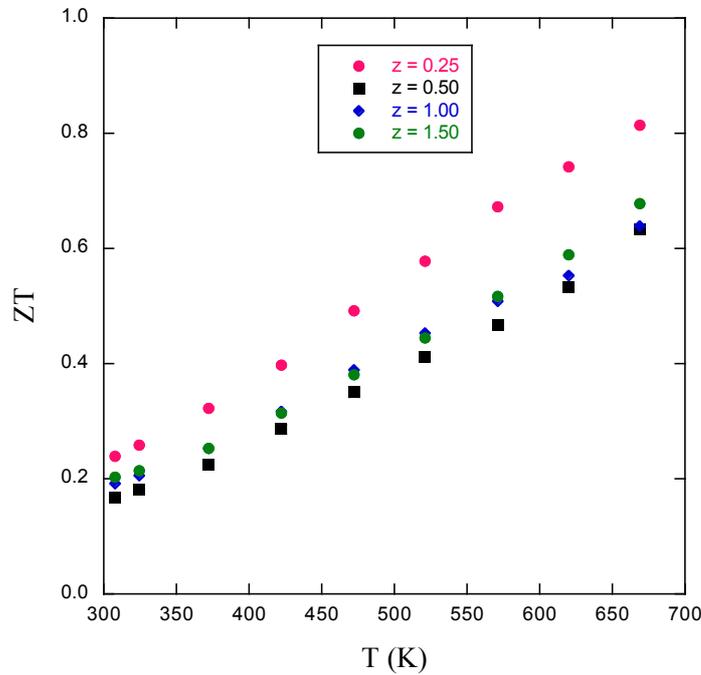


Figure V-39 : Dépendance en température du facteur de mérite ZT des échantillons $Cu_{12}Sb_3Te_1S_{13-2}Se_z$

Une valeur maximum de l'ordre de 0,8 est obtenue à 670 K pour le composé $Cu_{12}Sb_{3,60}Te_{0,82}S_{12,56}Se_{0,23}$. Ce résultat est similaire à celui recueilli pour le composé de la série au tellure Pf_1 $Cu_{12,44}Sb_{3,73}Te_{0,80}S_{13}$ qui possède un ZT maximal de 0,8-0,9 à 673 K. L'ajout de sélénium dans les composés tétraédrites ne semble donc pas permettre d'optimiser davantage leurs propriétés thermoélectriques.

V-7) Propriétés thermoélectriques des échantillons synthétiques $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}$)

Nous terminons ce chapitre par les résultats que nous avons obtenu avec les composés de type $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$. Dans l'optique d'optimiser les propriétés thermoélectriques de nos composés, nous avons fait varier la nature de l'élément en substitution sur le site du cuivre. Encore une fois, nous avons fait varier la concentration de tellure autour de $y = 1$ puisque le ZT maximal est atteint pour cette concentration dans la série d'échantillons au tellure.

V-7-1) Propriétés de transport à hautes températures (300 – 700 K)

V-7-1.a) Résistivité électrique et coefficient Seebeck

Les résultats de la dépendance en température de la résistivité électrique des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}$) sont rassemblées Figure V-40.

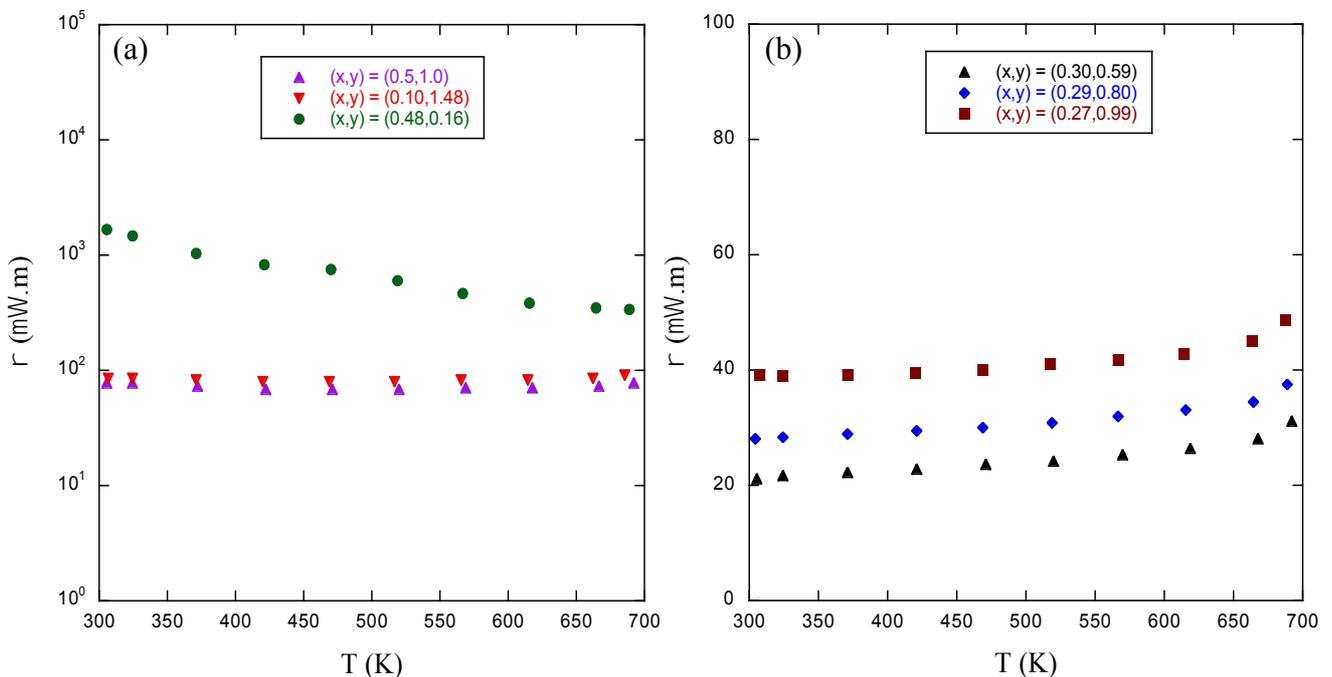


Figure V-40 : Dépendance en température de résistivité électriques ρ des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (b).

Deux caractéristiques distinctes émergent des données Figure V-40a. Les valeurs de ρ des composés $(x,y) = (0,5;1,0)$ et $(x,y) = (0,10;1,48)$ restent constantes en température (77 et 90 $\mu\Omega.m$) tandis que celles du composé $(x,y) = (0,48;0,16)$ diminuent pour atteindre 335 $\mu\Omega.m$ à 690 K. Ce dernier échantillon présente donc un caractère semi-conducteur alors que les deux autres présentent un comportement métallique.

Les échantillons $Cu_{12-x}Ni_xSb_{4-y}Te_yS_{13}$ (Fig. V-40b) présentent tous sans exception un comportement métallique. En effet, la résistivité électrique augmente avec la température mais également avec la concentration totale $(x + y)$, résultant vraisemblablement de la diminution du nombre de porteurs de charge dans le matériau. Les valeurs de ρ varient de 30 à 50 $\mu\Omega.m$ à 690 K lorsque $(x + y)$ varie de 0,89 à 1,26.

Nous notons ici que les composés tellurés à base de nickel présentent une résistivité électrique inférieure à celle des tétraédrites à base de zinc. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour les composés $Cu_{12-x}Co_xSb_{4-y}Te_yS_{13}$ pour des taux de substitution (x,y) équivalents. En comparant ces données, nous remarquons que la nature des éléments substitutifs (Co, Ni) modifient peu la résistivité électrique des tétraédrites et que l'évolution de ρ est alors gouvernée par le nombre d'électrons de valence.

La Figure V-41 montre la dépendance en température du coefficient Seebeck des composés tétraédrites à base nickel/tellure et de zinc/tellure.

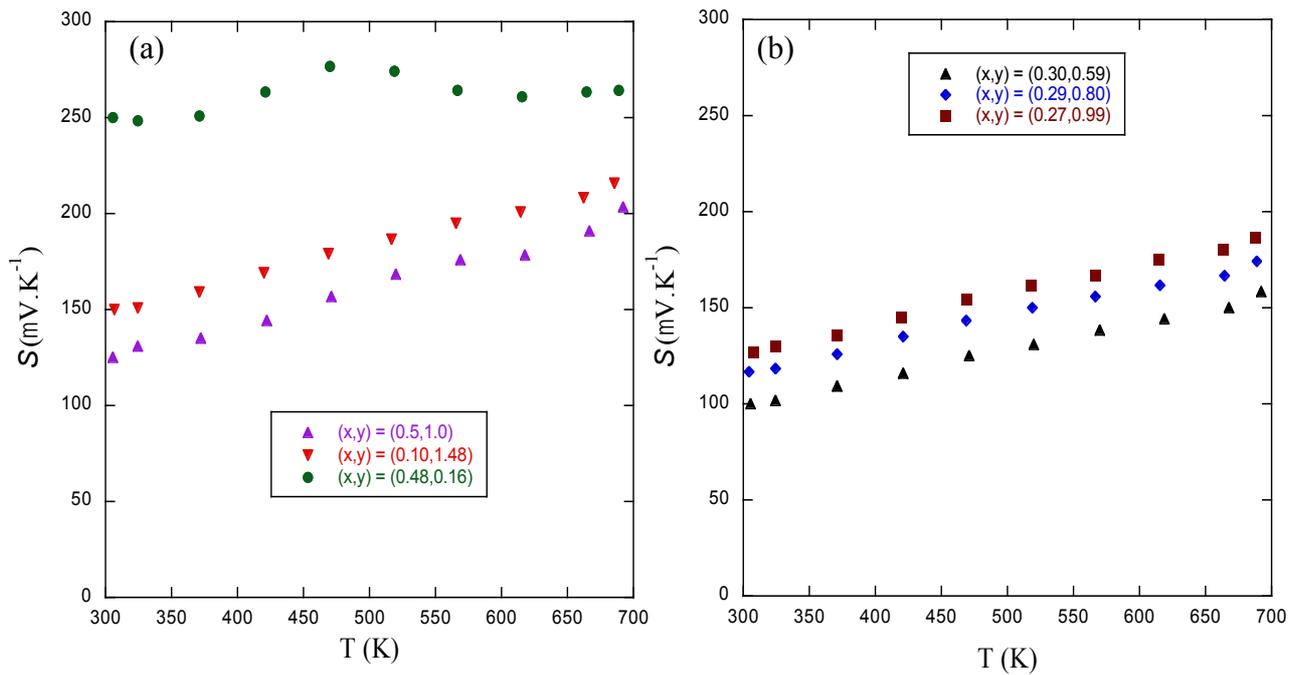


Figure V-41 : *Dépendance en température du coefficient Seebeck S des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (b).*

Le composé $(x,y) = (0,48;0,16)$ de la série $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ semble présenter une anomalie autour de 400 à 550 K sur la Figure V-41a. Les valeurs de S augmentent vers 400 K pour ensuite s'infléchir à partir de 475 K jusqu'à 550 K où elles sont finalement constantes jusqu'à 690 K. Cette anomalie n'est pas observable sur la dépendance en température de la résistivité électrique de cet échantillon en raison de l'échelle logarithmique (Fig V-40a). De plus, ce composé montre un paramètre de maille anormalement faible (10,2636 Å à 300 K) qui se distingue de ceux des deux autres composés à base de zinc et de tellure (10,3378 Å pour $(x,y) = (0,5;1,0)$ et 10,3497 Å pour $(x,y) = (0,10;1,48)$). L'origine de cette anomalie (transition structurale, électronique ou décomposition partielle) n'a pas été abordée dans cette étude par faute de temps. De plus amples investigations sont par conséquent nécessaires.

Outre l'évolution de $(x,y) = (0,48;0,16)$; le coefficient Seebeck des échantillons à base de zinc et de nickel (Fig. V-41) présente un comportement similaire. Celui-ci augmente avec la température mais aussi avec la concentration totale $(x + y)$. Les valeurs de S pour les composés $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ dépassent cependant les 200 $\mu\text{V}.\text{K}^{-1}$ à 690 K à l'inverse des composés $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$.

V-7-1.b) Conductivité thermique

La dépendance en température de la conductivité thermique des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ($M=\text{Zn},\text{Ni}$) est présentée Figure V-42.

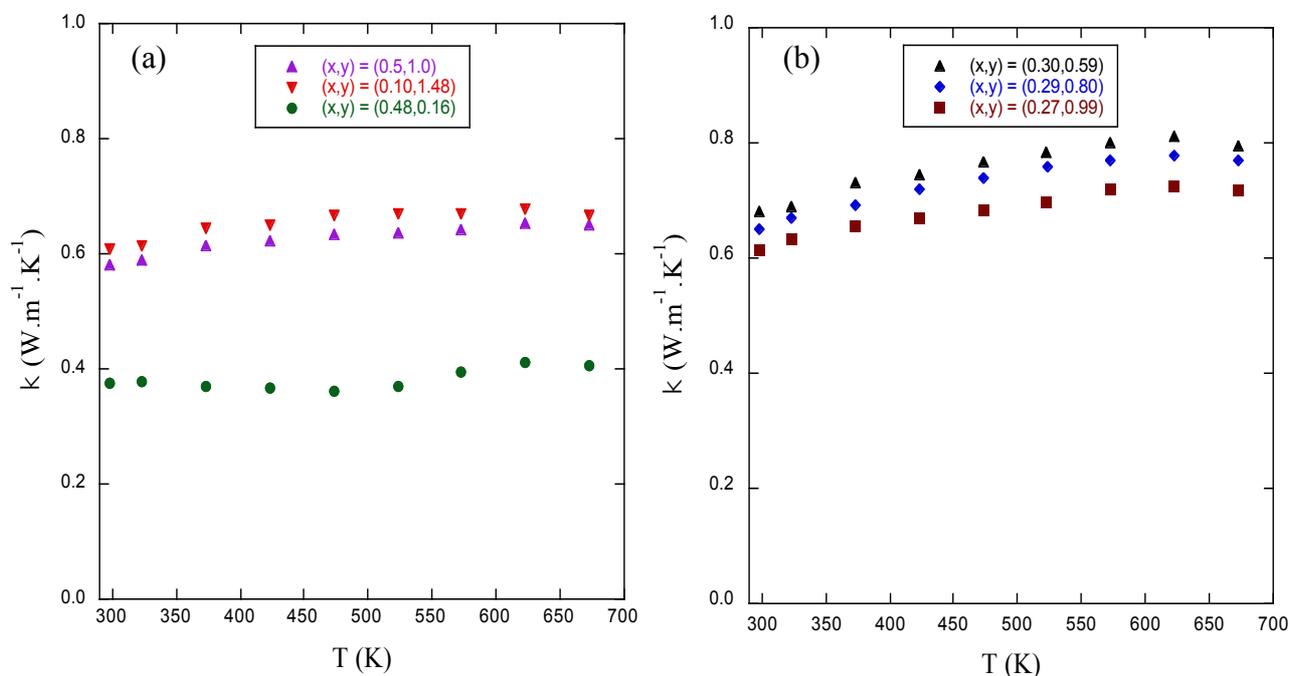


Figure V-42 : Dépendance en température de la conductivité thermique κ des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (b).

Les valeurs de κ des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (Fig. V-42a) atteignent 0,62 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 673 K pour $(x,y) = (0,5;1,0)$ et $(x,y) = (0,10;1,48)$ alors que $(x,y) = (0,48;0,16)$ présente une conductivité thermique inférieure à 0,4 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à la même température. Ce dernier composé présente donc un comportement différent des deux autres échantillons à base de zinc et de tellure. L'anomalie observée précédemment pourrait être causée par l'inhomogénéité de ce matériau qui conduirait à cette très faible valeur de conductivité thermique.

Les échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ montrent également une faible conductivité thermique qui varie entre 0,7 et 0,8 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 673 K et dont les comportements sont similaires en température. Ces valeurs sont supérieures à celles des composés tétraédrites à base de zinc et de tellure, ce qui suggère que la nature de l'élément substitutif du cuivre (Zn, Ni) affecte κ à composition égale ($x + y$).

V-7-1.c) Facteur de mérite adimensionnel ZT

La dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel ZT est représentée Figure V-43.

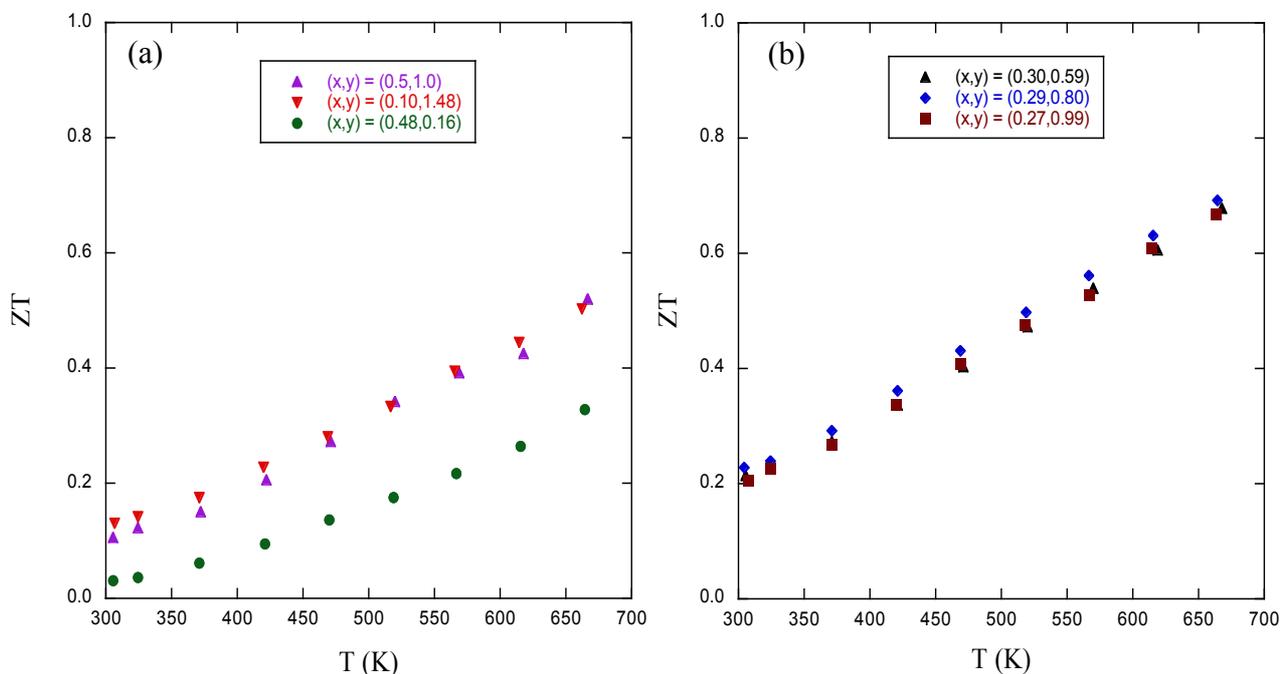


Figure V-43 : Dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel ZT des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (a) et $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (b).

Les valeurs de ZT augmentent avec la température pour les deux séries d'échantillons. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour d'autres compositions (série au tellure, série au cobalt et au sélénium) sur la même gamme de température. Nous observons cependant que les matériaux $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (Fig. V-43b) présentent des performances supérieures aux composés $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ (Fig. V-43a). En effet la valeur maximale de ZT relevée pour la série à base de zinc est de l'ordre de 0,6 à haute température, au lieu de 0,7 pour la série à base de nickel. Pour cette dernière, bien que les compositions des échantillons soient différentes, nous observons que les trois composés étudiés présentent des performances thermoélectriques pratiquement équivalentes à haute température. Il en est de même pour deux des trois échantillons à base de zinc. Par conséquent, la double substitution du cuivre par un métal de transition et de l'antimoine par du tellure entreprise dans ces échantillons semble conduire, en dépit de différentes compositions testées, à un facteur de mérite similaire.

V-8) Conclusion

Le composé tétraédrite ternaire $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ est un matériau métallique de type p dans lequel il est possible de substituer différents éléments chimiques sur les trois sites disponibles que sont Cu, Sb et S. Lorsque l'on substitue le cuivre par un métal de transition ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$) et/ou l'antimoine par du tellure $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$, le nombre d'électrons de valence des composés varie permettant de passer progressivement d'un état métallique à un état semi-conducteur de type p . Ces substitutions permettent l'optimisation des propriétés thermoélectriques des tétraédrites.

Les résultats obtenus sur les propriétés de transport des deux séries d'échantillons au tellure (**Pf₁** et **Pf₂**) montrent une très faible conductivité thermique de réseau ($0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et des propriétés électriques (résistivité électrique et coefficient Seebeck) modulables en fonction du taux de substitution en tellure « y ». Une valeur maximale de ZT de 0,8 à 673 K a été obtenue dans les composés $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ faiblement substitués de la série **Pf₁**. Les mesures réalisées à basses températures sur ces deux séries ont révélé un comportement amorphe de la conductivité thermique ainsi que la présence d'une transition à 250 K pour certaines compositions de la série **Pf₁** correspondant à un phénomène d'exsolution. Les données de la série **Pf₂** sont en excellent accord avec les travaux réalisés par Lu & Morelli sur des échantillons du type $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$.

Les doubles substitutions testées au cours de ces travaux sur des composés tétraédrites de formule $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$) n'ont pas permis d'optimiser davantage les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. Cependant, d'autres substitutions peuvent être envisagées comme par exemple avec le manganèse ou encore le fer, de même que des doubles substitutions sur le site du cuivre.

A l'aide de mesures de diffusion inélastique des neutrons sur poudre et sur monocristal en fonction de la température, nous avons pu mettre en évidence que la vibration anharmonique des atomes de cuivre en position trigonal plan dans la maille tétraédrite est à l'origine de la très faible conductivité thermique de ces matériaux. En accord avec des travaux récents, l'origine du mode anharmonique est très probablement dû à l'environnement chimique complexe des atomes Cu₂, et notamment de la présence de paires d'électrons libres

sur les atomes d'antimoine capable d'interagir localement avec les électrons de valence des atomes Cu₂.

V-9) Références

1. Korringa J., *On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal*. Physica, 1947. **13**(6): p. 392-400.
2. Korringa J., Physica (Amsterdam) 13, 392 (1947); W. Kohn and N. Rostoker. Phys. Rev, 1954. **94**: p. 1111.
3. Bruno E. and B. Ginatempo, *Algorithms for Korringa-Kohn-Rostoker electronic structure calculations in any Bravais lattice*. Physical Review B, 1997. **55**(19): p. 12946.
4. Parr R.G. and R.G.P.W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. 1989: Oxford university press.
5. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G., *Density functional theory of electronic structure*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(31): p. 12974-12980.
6. Engel E. and R.M. Dreizler, 2011.
7. Pfitzner A., Evain M., Petricek V., *Cu₁₂Sb₄SI₃: A temperature-dependent structure investigation*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1997. **53**(3): p. 337-345.
8. Lu X., Morelli D.T., Xia Y., Zhou F., Ozolins V., Chi H., Zhou X., Uher C., *High Performance Thermoelectricity in Earth-Abundant Compounds Based on Natural Mineral Tetrahedrites*. Advanced Energy Materials, 2013. **3**(3): p. 342-348.
9. Suekuni K., Tomizawa Y., Ozaki T., Koyano M., *Systematic study of electronic and magnetic properties for Cu_{12-x}TM_xSb₄SI₃ (TM = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite*. Journal of Applied Physics, 2014. **115**(14): p. 143702.
10. Pei Y., Wang H., Snyder G.J., *Thermoelectric Materials: Band Engineering of Thermoelectric Materials* (Adv. Mater. 46/2012). Advanced Materials, 2012. **24**(46): p. 6124-6124.
11. Suekuni K., Tsuruta K., Kunii M., Nishiata H., Nishibori E., Maki S., Ohta M., Yamamoto A., Koyano M., *High-performance thermoelectric mineral Cu_{12-x}NixSb₄SI₃ tetrahedrite*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(4): p. 043712.
12. Suekuni K., Tsuruta K., Ariga T., Koyano M., *Thermoelectric Properties of Mineral Tetrahedrites Cu₁₀Tr₂Sb₄SI₃ with Low Thermal Conductivity*. Applied Physics Express, 2012. **5**(5): p. 051201.
13. Zeller R.C. and R.O. Pohl, *Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids*. Physical Review B, 1971. **4**(6): p. 2029-2041.
14. Hunklinger S., *Phonons in amorphous materials*. Le Journal de Physique Colloques, 1982. **43**(C9): p. C9-461-C9-474.
15. Allen P.B. and J.L. Feldman, *Thermal Conductivity of Glasses: Theory and Application to Amorphous Si*. Physical Review Letters, 1989. **62**(6): p. 645-648.
16. Cahill D.G., Watson S.K., Pohl R.O., *Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals*. Physical Review B, 1992. **46**(10): p. 6131.
17. Schmitt D.C., Haldolaarachchige N., Xiong Y., Young D.P., Jin R., Chan J.Y., *Probing the Lower Limit of Lattice Thermal Conductivity in an Ordered Extended Solid: Gd₁₁₇Co₅₆Sn₁₁₂, a Phonon Glass–Electron Crystal System*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(13): p. 5965-5973.
18. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Uno M., Yamanaka S., *Ag₉TlTe₅: a high-performance thermoelectric bulk material with extremely low thermal conductivity*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(6): p. 061919-061919-3.
19. Brown S.R., Kauzlarich S.M., Gascoin F., Snyder G.J., *Yb₁₄MnSb₁₁: New high efficiency thermoelectric material for power generation*. Chemistry of materials, 2006. **18**(7): p. 1873-1877.

20. Tian, Z., Garg J., Esfarjani K., Shiga T., Shiomi J., Chen G., *Phonon conduction in PbSe, PbTe, and PbTe_{1-x}Sex from first-principles calculations*. Physical Review B, 2012. **85**(18): p. 184303.
21. Goldsmid H.J. and A.W. Penn, *Boundary scattering of phonons in solid solutions*. Physics Letters A, 1968. **27**(8): p. 523-524.
22. Bhandari C.M. and D.M. Rowe, *Boundary scattering of phonons*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1978. **11**(9): p. 1787.
23. Finkel P., Seaman B., Harrell K., Palma J., Hettinger J. D., Lofland S. D., Ganguly A., Barsoum M. W., Sun Z., Li S., Ahuja R., *Electronic, thermal, and elastic properties of Ti₃Si_{1-x}GexC₂ solid solutions*. Physical Review B, 2004. **70**(8).
24. Lu X. and D. Morelli, *The Effect of Te Substitution for Sb on Thermoelectric Properties of Tetrahedrite*. Journal of Electronic Materials, 2013. **43**(6): p. 1983-1987.
25. Heo J., Laurita G., Muir S., Subramanian M.A., Keszler D.A., *Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(6): p. 2047-2051.
26. Chetty R., et al., *Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2014.
27. Gonçalves A.P., Delaizir G., Lopes E.B., Ferreira L.M., Rouleau O., Godart C., *Chalcogenide Glasses as Prospective Thermoelectric Materials*. Journal of Electronic Materials, 2011. **40**(5): p. 1015-1017.
28. Lucas P., Conseil C., Yang Z., Hao Q., Cui S., Boussard-Pledel C., Bureau B., Gascoin F., Caillaud C., Gulbiten O., Guizouarn T., Baruah P., Li Q., Lucas J., *Thermoelectric bulk glasses based on the Cu-As-Te-Se system*. Journal of Materials Chemistry A, 2013.
29. Vaney J. B., Piarristeguy A., Pradel A., Alleno E., Lenoir B., Candolfi C., Dauscher A., Gonçalves A. P., Lopes E. B., Delaizir G., Monnier J., Ribes M., Godart C., *Thermal stability and thermoelectric properties of CuxAs_{40-x}Te_{60-y}Se_y semiconducting glasses*. Journal of Solid State Chemistry, 2013. **203**(0): p. 212-217.
30. Bux S.K., Zevalkink A., Janka O., Uhl D., Kauzlarich S., Snyder J.G., Fleurial J.P., *Glass-like lattice thermal conductivity and high thermoelectric efficiency in Yb₉Mn_{4.2}Sb₉*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(1): p. 215-220.
31. Zhou T., Lenoir B., Colin M., Dauscher A., Al Rahal Al Orabi R., Gougeon P., Potel M., Guilmeau E., *Promising thermoelectric properties in Ag_xMo₉Se₁₁ compounds (3.4 ≤ x ≤ 3.9)*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(16): p. 162106-162106-3.
32. Cahill D.G. and R.O. Pohl, *Lattice vibrations and heat transport in crystals and glasses*. Annual Review of Physical Chemistry, 1988. **39**(1): p. 93-121.
33. Fan X., Case E., Lu X., Morelli D., *Room temperature mechanical properties of natural-mineral-based thermoelectrics*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(21): p. 7540-7550.
34. Fultz B., *Vibrational thermodynamics of materials*. Progress in Materials Science, 2010. **55**(4): p. 247-352.
35. Godart C., Gonçalves A.P., Lopes E.B., Villeroy B., *Role of Structures on Thermal Conductivity in Thermoelectric Materials, in Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, V. Zlatić and A. Hewson, Editors. 2009, Springer Netherlands. p. 19-49.
36. Toberer E.S., Zevalkink A., Snyder G.J., *Phonon engineering through crystal chemistry*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(40): p. 15843-15852.
37. Squires G.L., *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. 2012: Cambridge university press.

38. Taraskin S.N. and S.R. Elliott, *Nature of vibrational excitations in vitreous silica*. Physical Review B, 1997. **56**(14): p. 8605.
39. Lara-Curzio E., May A.F., Delaire O., McGuire M.A., Lu X., Liu C.Y., Case E.D., Morelli D.T., *Low-temperature heat capacity and localized vibrational modes in natural and synthetic tetrahedrites*. Journal of Applied Physics, 2014. **115**(19): p. 193515.
40. Kuneš J., Jeong T., Pickett W.E., *Correlation effects and structural dynamics in the β -pyrochlore superconductor KOs_2O_6* . Physical Review B, 2004. **70**(17): p. 174510.
41. Safarik D.J., Klimczuk T., Llobet A., Byler D.D., Lashley J.C., O'Brien J.R., Dilley N.R., *Localized anharmonic rattling of Al atoms in $VAl_{10}I$* . Physical Review B, 2012. **85**(1): p. 014103.
42. Safarik D.J., Llobet A., Lashley J.C., *Harmonic Debye-Waller analysis of anharmonic vibrations*. Physical Review B, 2012. **85**(17): p. 174105.
43. Koza M. M., Leithe-Jasper A., Rosner H., Schnelle W., Mutka H., Johnson M. R., *Vibrational dynamics of the filled skutterudite $Yb_{1-x}Fe_4Sb_{12}$: Debye-Waller factor, generalized density of states, and elastic structure factor*. Physical Review B, 2014. **89**(1): p. 014302.
44. Dahm T. and K. Ueda, *NMR relaxation and resistivity from rattling phonons in pyrochlore superconductors*. Physical review letters, 2007. **99**(18): p. 187003.
45. Mutka H., Koza M.M., Johnson M.R., Yamaura J.I., Nagao Y., *Generalized density-of-states and anharmonicity of the low-energy phonon bands from coherent inelastic neutron scattering response in the pyrochlore osmates AOs_2O_6 ($A = K, Rb, Cs$)*. Physical Review B, 2008. **78**(10): p. 104307.
46. Koza M.M., Johnson M.R., Viennois R., Mutka H., Girard L., Ravot D., *Breakdown of phonon glass paradigm in La- and Ce-filled Fe_4Sb_{12} skutterudites*. Nature Materials, 2008. **7**(10): p. 805-810.
47. Euchner H., Pailhes S., Nguyen L.T.K., Assmus W., Ritter F., Haghighirad A., Grin Y., Paschen S., de Boissieu M., *Phononic filter effect of rattling phonons in the thermoelectric clathrate $Ba_8Ge_{40+x}Ni_{6-x}$* . Physical Review B, 2012. **86**(22): p. 224303.
48. Dong J., Sankey O.F., Myles C.W., *Theoretical study of the lattice thermal conductivity in Ge framework semiconductors*. Physical review letters, 2001. **86**(11): p. 2361.
49. Pailhes S., Euchner H., Giordano V.M., Debord R., Assy A., Gomes S., Bosak A., Machon D., Paschen S., de Boissieu M., *Localization of Propagative Phonons in a Perfectly Crystalline Solid*. Physical review letters, 2014. **113**(2): p. 025506.
50. Klemens P.G., *Thermal conductivity and lattice vibrational modes*. Solid state physics, 1958. **7**: p. 1-98.
51. Klemens P.G., *Decay of High - Frequency Longitudinal Phonons*. Journal of Applied Physics, 1967. **38**(12): p. 4573-4576.
52. Lee C.H., Hase I., Sugawara H., Yoshizawa H., Sato H., *Low-lying optical phonon modes in the filled skutterudite $CeRu_4Sb_{12}$* . Journal of the Physical Society of Japan, 2006. **75**(12).
53. Skoug E.J. and D.T. Morelli, *Role of Lone-Pair Electrons in Producing Minimum Thermal Conductivity in Nitrogen-Group Chalcogenide Compounds*. Physical Review Letters, 2011. **107**(23).
54. Nielsen M.D., Ozolins V., Heremans J.P., *Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(2): p. 570.

55. Lai W., Wang Y., Morelli D.T., Lu X., *From Bonding Asymmetry to Anharmonic Rattling in Cu₁₂Sb₄Si₁₃ Tetrahedrites: When Lone-Pair Electrons Are Not So Lonely*. *Advanced Functional Materials*, 2015: p. 3648-3657.
56. Sales B.C., Chakoumakos B.C., Jin R., Thompson J.R., Mandrus D., *Structural, magnetic, thermal, and transport properties of X₈Ga₁₆Ge₃₀ (X= Eu, Sr, Ba) single crystals*. *Physical Review B*, 2001. **63**(24): p. 245113.
57. Yamaura J.I., Yonezawa S. Muraoka Y., Hiroi Z., *Crystal structure of the pyrochlore oxide superconductor KOs₂O₆*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006. **179**(1): p. 336-340.
58. Qiu L.Y., Swainson I.P., Nolas G.S., White M.A., *Structure, thermal, and transport properties of the clathrates Sr₈Zn₈Ge₃₈, Sr₈Ga₁₆Ge₃₀, and Ba₈Ga₁₆Si₃₀*. *Physical Review B*, 2004. **70**(3): p. 035208.
59. Chen S., Gong X.G., Walsh A., Wei S.H., *Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X= S and Se) photovoltaic absorbers: first-principles insights*. *Applied Physics Letters*, 2009. **94**(4): p. 041903-041903-3.

Conclusion générale

Les générateurs thermoélectriques, qui permettent de convertir directement la chaleur en électricité et vice-versa, nécessitent des matériaux présentant une combinaison inhabituelle de propriétés de transport : un coefficient Seebeck élevé S , une faible résistivité électrique ρ et une faible conductivité thermique κ . Les matériaux amorphes et métalliques ne sont pas des candidats intéressants pour la thermoélectricité puisque les premiers sont de bons isolants électriques tandis que les seconds présentent une forte conductivité thermique. Les matériaux thermoélectriques doivent donc être à la frontière de ces deux types de composés. Ces considérations sont quantifiées au travers du facteur de mérite adimensionnel $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ utilisé pour évaluer la performance en terme de conversion d'un matériau thermoélectrique à une température de fonctionnement T donnée.

Les trois propriétés de transport citées précédemment ne sont pas indépendantes les unes des autres et varient avec la concentration de porteurs de charge. Le meilleur compromis est obtenu dans les matériaux semi-métalliques et semi-conducteurs dopés qui possèdent une structure cristalline complexe. Parmi les différentes stratégies développées pour optimiser les valeurs de ZT , la recherche de matériaux qui présentent naturellement de très faibles conductivités thermiques de réseau κ_r ont conduit à la découverte de nouvelles classes de composés présentant de hautes performances thermoélectriques.

Parmi eux, les sels sulfurés dénommés tétraédrites ont récemment attiré l'attention dans le domaine de la thermoélectricité en raison de leur abondance sur Terre, de leur structure complexe (cubique $I\bar{4}3m$) et de leur conductivité thermique aussi faible que dans les matériaux amorphes (de l'ordre de $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ entre 300 et 700 K). Nous nous sommes également intéressés à ces matériaux dont la chimie riche permet de jouer avec de nombreuses substitutions sur les différents sites cristallographiques de la structure. L'objectif de cette thèse était donc la synthèse, la caractérisation physico-chimique et l'étude des propriétés de transport de tétraédrites synthétiques.

Nous avons pour cela synthétisé avec succès différentes séries d'échantillons tétraédrites de formule chimique générale $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13-z}\text{Se}_z$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$). Ces composés ont été préparés à partir de la réaction à haute température de poudres (ou de

précurseurs) d'éléments purs placés dans un tube en quartz scellé sous vide. Pour s'affranchir des effets liés à la porosité sur les propriétés thermiques et électriques, nous avons densifié tous nos échantillons par la technique de Spark Plasma Sintering.

La diffraction des rayons X sur poudres et sur monocristal, la microscopie électronique à balayage, la microsonde de Castaing et l'analyse thermique différentielle sont les techniques de caractérisation que nous avons utilisées afin de sonder la structure cristallographique, l'homogénéité chimique et la stabilité thermique des différents composés étudiés. Leurs propriétés thermoélectriques ont été mesurées à basse température (2 – 300 K) afin d'identifier les mécanismes de transport thermique et électrique, tandis qu'à haute température (300 – 700 K), les données collectées nous ont permis de mettre en évidence le potentiel de ces sels sulfurés pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques.

Nous avons montré lors de notre étude que les substitutions sur le site du Cu par différents métaux de transition et sur le site de Sb par du Te du composé de référence $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ permettent de stabiliser structurellement le composé depuis l'ambiante jusqu'à haute température. Le phénomène d'exsolution présent dans le matériau ternaire n'est effectivement plus observé dans cette gamme de température pour les échantillons quaternaires. Cette séparation de phase peut être cependant déplacée en température, notamment pour les échantillons faiblement substitués au tellure ($y = 0,60$ et $y = 0,81$) qui révèlent une exsolution autour de 250 K.

Par ailleurs, certains éléments substitutifs perturbent davantage l'homogénéité chimique de la matrice tétraédrite que d'autres comme par exemple le zinc dans les échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$. Leurs compositions réelles n'ont pu être moyennées en raison de l'inhomogénéité en composition de la phase tétraédrite, à l'opposé de celles des composés de la série au tellure $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ qui présentent une matrice plus homogène. La solubilité de ces éléments est aussi discutable puisqu'il existerait d'après nos résultats une compétition entre eux pour leur intégration dans cette matrice. En effet, quand nous substituons à la fois sur les sites du Cu et de Sb par d'autres éléments, leur solubilité n'est pas totale et conduit à la présence de phases secondaires. Ces résultats sont cependant à compléter puisque certaines compositions n'ont pas pu être testées notamment pour les séries $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$).

Nous avons également mis en évidence au cours de notre étude que les tétraédrites synthétiques présentent une déviation à la stoechiométrie idéale $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Celle-ci est d'ailleurs responsable d'une distorsion de la maille cristallographique. Le paramètre de maille peut alors varier sensiblement entre 10,35 et 10,40 Å. Ce comportement a été observé pour les échantillons de la série au tellure faiblement substitués. Les échantillons préparés soit à partir de précurseurs soit à partir de poudres d'éléments purs ne conduisent pas au même produit final. Des études supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer l'influence de la méthode de préparation sur le paramètre de maille en partant notamment de quantités non stoechiométriques pour la synthèse et non plus stoechiométriques comme ce fut le cas ici.

D'après nos calculs de structure de bandes électroniques, les propriétés électriques des tétraédrites dépendent de la teneur en électrons de valence, ce qui permet d'optimiser leur résistivité électrique et leur coefficient Seebeck. Ces composés présentent alors un comportement métallique ou semi-conducteur de type *p*. Ainsi, l'échantillon $y = 0,61$ préparé à partir des précurseurs possède un facteur de mérite adimensionnel ZT de 0,83 à 673 K (10,40 Å), tandis que les composés $y = 0,52$ et $y = 1,01$ préparés à partir des poudres révèlent une valeur de ZT de 0,65 et de 0,70 à 673 K, respectivement.

Que cela soit des échantillons simplement substitués au tellure ou doublement substitués, à la fois sur le site du Cu par un métal de transition et sur le site de Sb par du Te, les valeurs maximales de ZT à haute température sont cantonnées entre 0,7 et 0,8. Les valeurs de résistivités électriques varient entre 25 et 300 $\mu\Omega\cdot\text{m}$, tandis que les valeurs de coefficients Seebeck oscillent entre 150 et 250 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à haute température dans les composés $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$). Seule la conductivité thermique de réseau est naturellement faible (0,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et peu sensible à la nature de l'élément en substitution. Sa valeur approche celle de la conductivité thermique minimale κ_m qui est de 0,5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à haute température. Ajoutons à cela, que la substitution du soufre par le sélénium ne semble pas modifier de façon notable les propriétés thermoélectriques des composés tétraédrites.

Dans l'objectif de déterminer la nature des mécanismes responsables de la diffusion des phonons dans nos composés et donc de leur très faible conductivité thermique, nous avons sondé les vibrations de réseau en température par diffusion inélastique des neutrons. Ces résultats, couplés à ceux de la diffraction des rayons X sur monocristal, ont confirmé que l'oscillation de l'atome de cuivre en position trigonale plan (Cu2) dans la structure est très

élevée et que celui-ci ressent un potentiel fortement anharmonique. L'environnement cristallographique voisin de Cu₂ à l'origine de ce potentiel est lié à la présence d'une paire d'électrons libres sur les atomes d'antimoine.

Les nombreuses substitutions testées au cours de notre étude ne nous ont pas permis d'optimiser davantage leurs propriétés thermoélectriques par rapport à celles récemment rapportées en 2013 par Suekuni et coll. ainsi que Morelli et coll.. Celles-ci ont néanmoins confirmé que ces matériaux présentent une valeur de ZT relativement élevée à haute température et une très faible conductivité thermique de réseau. Pour conclure, les sels sulfurés semblent être de bons candidats pour le domaine de la thermoélectricité : composés naturels, abondants sur Terre, non polluants pour l'environnement, ZT élevé à haute température et très faible conductivité thermique.

Une autre voie de recherche initiée par Lu & Morelli nous permettant de s'affranchir d'une longue procédure de synthèse est l'utilisation des tétraédrites naturelles comme source directe de matériaux thermoélectriques. Mélangées à des composés synthétiques par le biais d'une méthode Ball Milling, l'obtention rapide de composés tétraédrites est alors possible. Les premières mesures des propriétés thermoélectriques rapportées dans la littérature semblent très encourageantes avec une valeur de ZT proche de l'unité à haute température. Cette étude qui semble être prometteuse mériterait d'être exploré davantage.

Jusqu'à présent, toutes les compositions tétraédrites rapportées dans la littérature révèlent des matériaux dont les porteurs de charge majoritaires sont les trous. Si l'on envisage la conception d'un module thermoélectrique uniquement à base de tétraédrites, alors se pose naturellement la question du composé de type n . Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont révélé que le composé Cu₁₀Te₄S₁₃ est un composé type n mais dont les performances en termes de conversion d'énergie par effets thermoélectriques restent très faibles (cf. Annexe 1). Notons cependant qu'aucune optimisation n'a été entreprise pour ce composé et que par conséquent de plus amples investigations sont nécessaires.

Annexe 1 : Etude de l'échantillon $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$

L'échantillon $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ a été préparé à partir de poudres d'éléments purs (Cu, Te et S) placées dans un tube scellé sous vide dans les mêmes conditions de synthèse que les échantillons de la série au tellure Pf_2 (cf Chapitre IV).

La Figure A1-1 illustre le diffractogramme DRX enregistré après synthèse de ce composé à base de tellure.

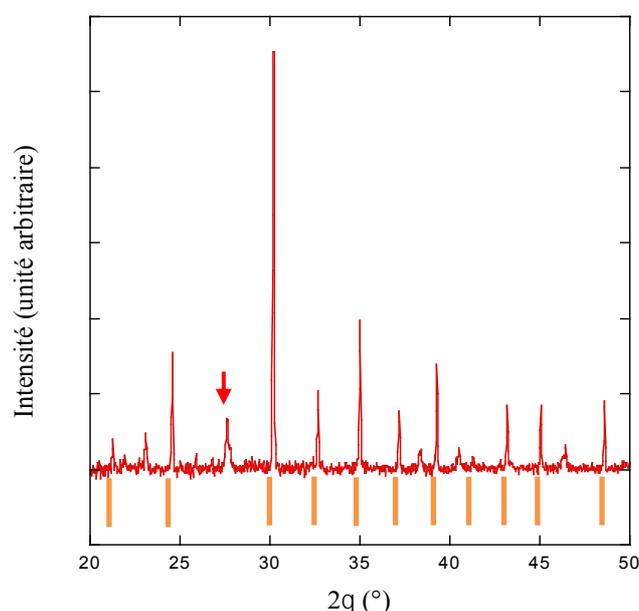


Figure A1-1 : *Diffractogramme après synthèse du composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ préparé à partir de poudres d'éléments purs uniquement (Pf_2). La position des pics de Bragg attendus pour la phase tétraédrite est identifiée par les barres oranges (▮). Une phase de tellure pure est identifiée par une flèche rouge.*

Nous constatons que l'échantillon présente après synthèse à 923 K une phase tétraédrite, contaminée par un peu de tellure. Celui-ci a donc été recuit dans le but d'éliminer cette phase résiduelle.

Notons que la composition $\text{Cu}_{12}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ n'a jamais été répertoriée dans la nature ou la littérature contrairement à cette dernière. D'après le modèle de structure électronique présenté au Chapitre II, le composé $\text{Cu}_{12}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ n'est pas stable électroniquement de part son nombre d'électrons de valence trop important. Nous avons toutefois testé la synthèse du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{3.5}\text{S}_{13}$ afin de vérifier expérimentalement que les matériaux fortement substitués au

tellure avec 12 atomes de cuivre par formule sont instables. Le résultat expérimental a démontré qu'aucune phase tétraédrite n'est obtenue même après un long temps de recuit.

La Figure A1-2 présente le diffractogramme de l'échantillon $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ après 7 jours de recuit à 723 K.

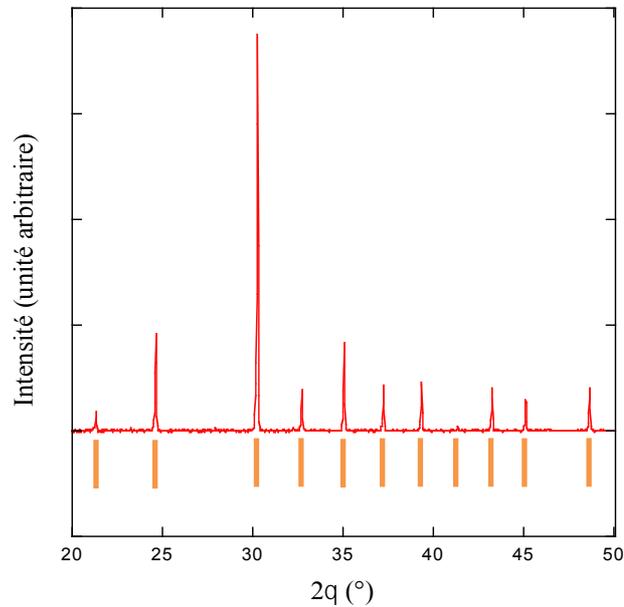


Figure A1-2 : *Diffractogramme après recuit du composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ préparé à partir de poudres d'éléments purs uniquement (Pf_2). La position des pics de Bragg attendus pour la phase tétraédrite est identifiée par les barres oranges (|).*

Nous remarquons que la phase de tellure a été complètement éliminée suite au recuit à 723 K pendant une semaine.

La Figure suivante montre le diffractogramme du composé ternaire obtenu après densification SPS.

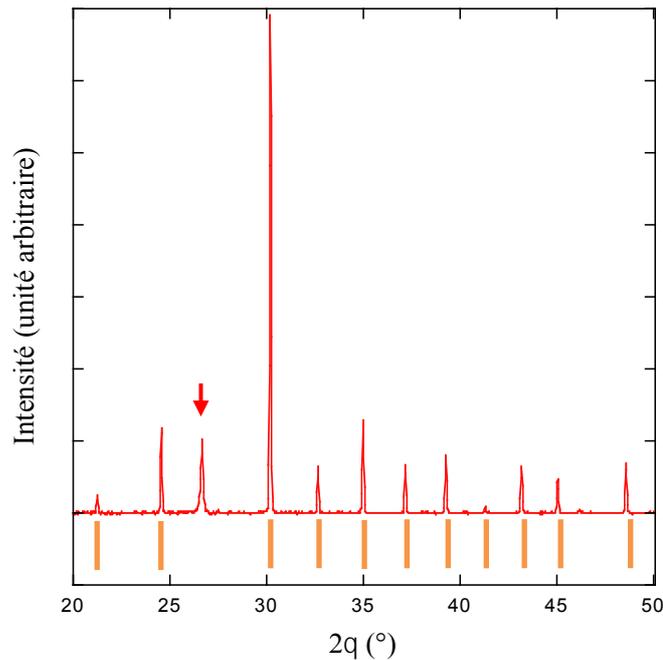


Figure A1-3 : *Diffractogramme après densification par SPS du composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ préparé à partir de poudres d'éléments purs uniquement (PF_2). La position des pics de Bragg attendus pour la phase tétraédrite est identifiée par les barres oranges (). Une phase de tellure pure est identifiée par une flèche rouge.*

Finalement, le diffractogramme du composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ présente toujours après frittage une unique phase tétraédrite mais de nouveau accompagnée d'une phase secondaire déterminée comme étant du tellure pur.

A partir du diffractogramme précédent, les paramètres de maille de l'échantillon ont été affinés à l'aide de FullProf (Figure A1-4).

La phase tétraédrite et la phase de tellure ont toutes les deux été prises en compte dans le modèle pour en évaluer les proportions. Elle s'élève à 4% pour le Te et donc à 96% pour la phase $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ dont le paramètre de maille est de 10,2623 Å, valeur en bon accord avec celle de la littérature.

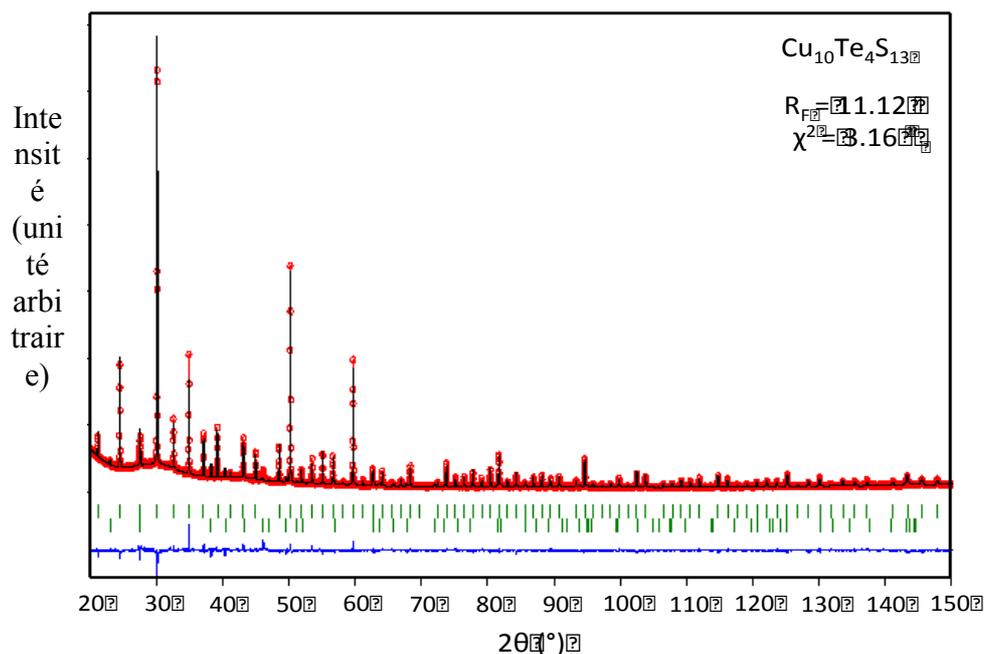


Figure A1-4: Affinements de Rietveld du diffractogramme DRX du composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ obtenu sur poudre à température ambiante. Les données expérimentales sont représentées par des cercles rouges tandis que la courbe noire correspond au spectre calculé. La ligne bleue, située au-dessous, représente la différence entre le spectre expérimental et celui calculé. Les marques vertes correspondent aux réflexions de Bragg de la phase tétraédrite.

Le tableau A1-1 rassemble les données enregistrées pour la composition réelle du composé ternaire à base de tellure ainsi que la paramètre de maille et la composition nominale.

Composition nominale	Composition réelle	Paramètre de maille (Å)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10,37}\text{Te}_{4,13}\text{S}_{13}$	10,2673

Tableau A1-1 : Composition nominale versus composition réelle normalisée par rapport au soufre de l'échantillon $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ préparé à partir des poudres. Le paramètre de maille a été ajouté pour comparaison.

La composition réelle de l'échantillon est proche de la composition nominale, indiquant que la méthode de synthèse est relativement efficace pour préparer des composés tétraédriques stoechiométriques. Le paramètre de maille de $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ est faible devant ceux des autres échantillons préparés au cours de cette thèse (séries au tellure, au cobalt, etc.), généralement supérieur à 10,30 Å.

Nous avons été en mesure d'extraire de petits monocristaux (dimensions de l'ordre de quelques dizaines de μm) de l'échantillon $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ à la suite de sa synthèse.

Le Tableau A1-2 regroupe les données affinées à l'aide du logiciel SHELX afin de déterminer les paramètres cristallographiques (paramètre de maille, distances interatomiques et angles, facteur d'agitation thermique) de ce composé.

Formule Chimique	$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1689,7
Symétrie	Cubic
Groupe d'espace	$I-43m$
a (\AA)	10,2623(1)
V (\AA^3)	1080,77
Z	2
ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	5,191
Radiation	Mo $K\alpha$
Domaine angulaire θ	3 – 95,45°
Coeff. Linear Abs. μ (mm^{-1})	-
Réflexion collectée	4032
Réflexion unique	571
Nombre de paramètre	17
Valeur finale R (%)	5,85
S (Qualité du fit)	-

Tableau A1-2 : Données collectées sur le monocristal $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ et affinement de la structure à 300 K.

Le Tableau A1-3 regroupe les données obtenues pour le monocristal $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ incluant les coordonnées atomiques des différents éléments, leur taux d'occupation (s.o.f.) et les facteurs d'agitation thermique anisotropes (U_{xy}).

Site	Atome	x	y	z	s.o.f	U_{11}	U_{22}	U_{33}	$U_{23}=U_{13}$	U_{12}
12d	Cu1	0,5	0	0,25	0,24427	0,0194(4)	0,0194(4)	0,0270(9)	0	0
12e	Cu2	0	0	0,21003(3)	0,16210	0,0276(7)	0,0276(7)	0,0143(1)	0	-0,0069(9)
8c	Te	0,26043(4)	0,26043(4)	0,26043(4)	0,16667	0,0132(1)	0,0132(1)	0,0132(1)	-0,0008(1)	-0,0000(5)
24g	S1	0,88831(1)	0,88831(1)	0,35980(2)	0,5	0,0143(3)	0,0143(3)	0,0129(6)	-0,0029(3)	-0,011(5)
2a	S2	0	0	0	0,04167	0,0200(1)	0,0200(1)	0,0200(1)	0	0

Tableau A1-3 : *Coordonnées atomiques, taux d'occupation et paramètres de déplacement atomique (facteur d'agitation thermique Å^2) du monocristal $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ à 300 K.*

Nous pouvons remarquer que les atomes de cuivre dans leur site cristallographique Cu2 (site trigonal plan) présentent un facteur de déplacement atomique U_{11} et U_{22} ($0,0276 \text{ Å}^2$) nettement inférieurs à ceux observés dans le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ (cf Chapitre IV).

Le Tableau A1-4 rassemble les informations obtenues à l'aide du logiciel SHELX à propos des distances interatomiques et des angles de liaisons dans les monocristaux $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$.

Composition	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$
Cu1 – S1 (×4)	2,33508	2,32346
Cu2 – S1 (×2)	2,25911	2,23380
Cu2 – S2	2,16048	2,15539
Cu2 – Cu2 (×4)	3,05538	3,04818
Cu2 – Sb/Te (×2)	3,47533	3,49009
Sb/Te – S1 (×3)	2,45991	2,38743
S1 – Cu1 – S1 (×2)	112,55	111,91
S1 – Cu2 – S1	91,24	93,05
S2 – Cu2 – S1 (×2)	134,38	133,48
Sb/Te – Cu2 – Sb/Te	170,48	170,03
S1 – Sb/Te – S1 (×3)	96,67	97,90

Tableau A1-4 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) obtenus à partir de l'affinement des données sur monocristal à température ambiante (300 K).

Les distances interatomiques entre les différents atomes des deux composés sont proches. La même remarque est vraie pour les angles de liaison des deux structures. Cependant, la distance entre les atomes de cuivre en site Cu2 et les atomes d'antimoine/tellure est plus faible dans le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ (3,47533 Å) que dans le composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ (3,49009 Å). De plus, nous observons que le composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$, dans lequel l'agitation thermique de Cu2 reste faible (cf. Tableau IV-8), présente une distance Cu2-S1 et Cu2-S2 plus faible que pour $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$, du fait de la contraction du site trigonal plan autour du cuivre. L'ajout de tellure dans la structure tétraédrite au détriment de l'antimoine diminue ici les distances interatomiques mais également l'agitation thermique du cuivre en site Cu2.

Les propriétés thermoélectriques mesurées à basses et à hautes températures sont représentées Figure A1-5.

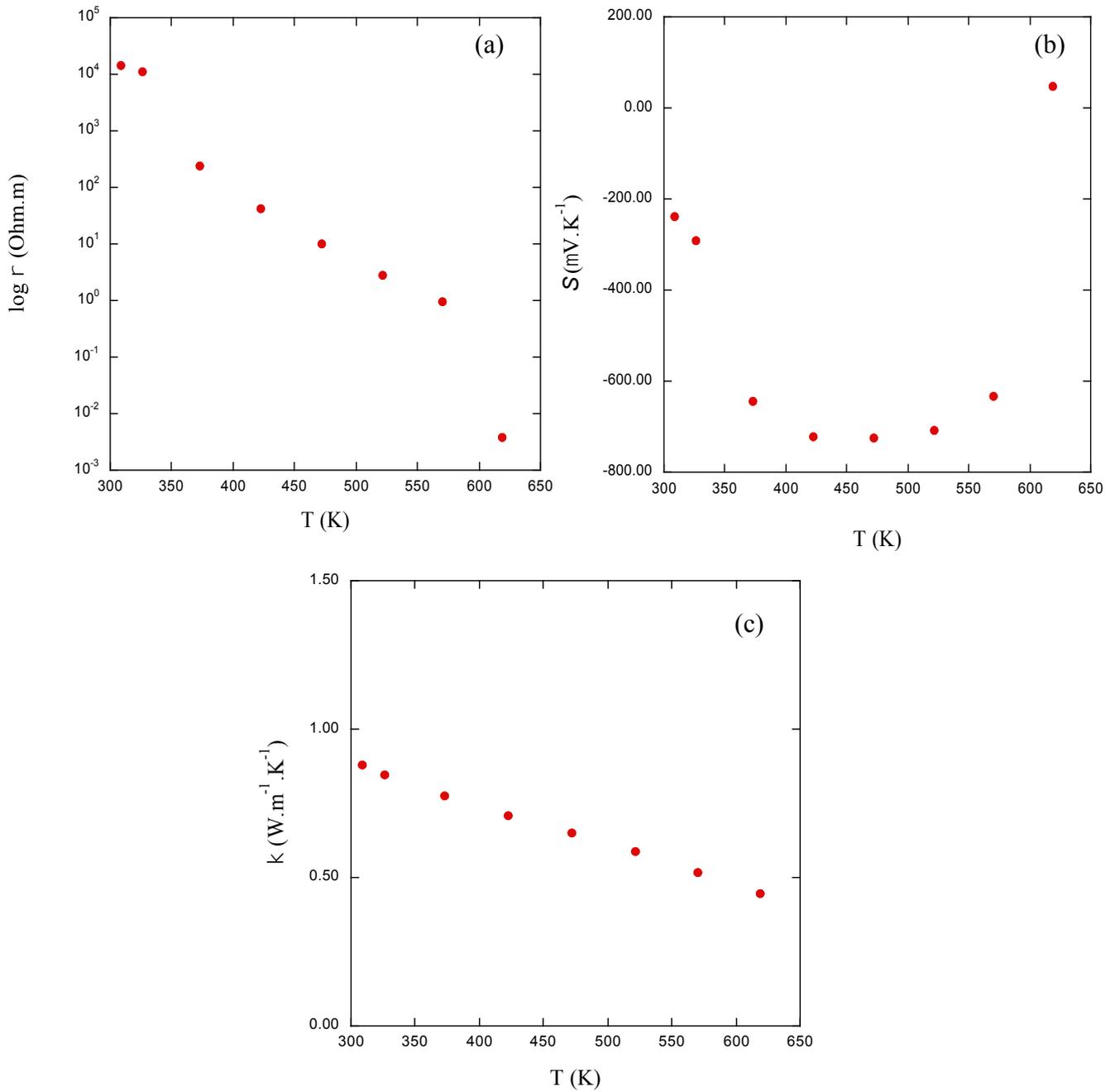


Figure A1-5 : Dépendance en température de la résistivité électrique ρ (a), du coefficient Seebeck S (b) et de la conductivité thermique κ (c) du composé $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$.

Le caractère semi-conducteur de l'échantillon $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ est mis en évidence sur la Figure A1-5a où sa résistivité électrique chute fortement avec l'élévation de température pour atteindre 5.10^{-3} Ohm.m à 673 K. Le fait le plus remarquable concernant ce composé est le signe négatif du coefficient Seebeck indiquant que ce composé est le premier et unique exemple de tétraédrite de type *n*. S diminue de -200 à -700 $\mu\text{V.K}^{-1}$ entre 300 et 475 K (Fig. A1-5b). Les fortes valeurs mesurées suggèrent que ce composé est proche d'un état de semi-conducteur intrinsèque. Au-delà de 475 K, les valeurs diminuent (en valeur absolue) pour atteindre 50 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à 673 K, très probablement dû à l'influence des porteurs minoritaires. La dépendance en température de la conductivité thermique de $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ (Figure A1-5c) montre que de très faibles valeurs sont atteintes à haute température (0,5 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), valeurs qui sont similaires à celles observées dans les autres composés tétraédrites.

Résumé :

Les matériaux tétraédrites de formule chimique $[(\text{Cu,Ag})_{10}(\text{Zn,Fe})_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}]$ sont des roches naturelles particulièrement abondantes sur Terre appartenant à la famille des sels sulfurés. Longtemps étudiées du point de vue structural et pour leur composition, ce n'est que récemment qu'ils ont suscité un intérêt pour la thermoélectricité en raison de leur très faible conductivité thermique. Afin d'étudier les performances de ces matériaux en terme de conversion d'énergie, les travaux de cette thèse ont consisté à les synthétiser par métallurgie des poudres puis à mesurer leurs propriétés thermoélectriques aussi bien à basse température (2 – 300 K) pour identifier les mécanismes microscopiques qui gouvernent les propriétés de transport qu'à haute température (300 – 700 K) pour déterminer leur domaine d'application optimal.

L'étude de leur homogénéité chimique et de leur stabilité thermique a permis de confirmer l'existence d'une transition structurale pour certaines compositions menant à la séparation de phases lors du refroidissement, mécanisme connu en minéralogie et en géologie sous le terme d'exsolution. Celui-ci peut être responsable d'une modification des propriétés de transport et notamment d'une diminution de la conductivité thermique de l'ordre de 50%.

De nombreuses substitutions ont été entreprises afin de tenter d'optimiser les performances de ces composés. Les matériaux tétraédrites présentent un caractère métallique qui évolue vers un état semi-conducteur selon la nature de l'élément en substitution et de sa concentration. D'autre part, une étude détaillée des propriétés thermiques de ces matériaux par diffusion inélastique des neutrons a permis de déterminer l'origine microscopique des très faibles valeurs de conductivité thermique observées dans ces matériaux.

Summary :

Tetrahedrite with general chemical formula $[(\text{Cu,Ag})_{10}(\text{Zn,Fe})_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}]$ are a family of natural minerals, widely spread on Earth, which belongs to the sulfosalt class of compounds. Discovered in the 19th century and extensively studied by mineralogists over the last 60 years from both structural and chemical points of view, it is not until recently however that they have focused attention in thermoelectricity due to their very low thermal conductivity. In order to study the performance of these materials in terms of energy conversion by thermoelectric effect, this thesis consisted in synthesizing tetrahedrite materials by powder metallurgy method and in determining their transport properties both at low (2-300 K) and high temperatures (300-700 K). This wide temperature range enabled us to identify the microscopic mechanisms that govern the transport properties and to assess their thermoelectric performances.

The study of their chemical homogeneity and thermal stability has confirmed the existence of a structural transition for certain compositions leading to phase separation upon cooling, a mechanism known in mineralogy and geology as an exsolution process. This mechanism is responsible for a modification of the transport properties and especially an impressive decrease in the thermal conductivity of the order of 50%.

Numerous substitutions have been undertaken in an attempt to optimize the thermoelectric performances of these compounds. Tetrahedrite materials exhibit a metallic character that evolves into a semiconductor state depending on the chemical nature of the substituting element and on its concentration. Moreover, a detailed study of the thermal properties of these materials by inelastic neutron scattering has unveiled the microscopic origin of the very low thermal conductivity values observed in these materials.

Mots clés : Tétraédrite, thermoélectrique,