



**HAL**  
open science

# Synthèses, analyses structurales et propriétés thermoélectriques de matériaux sulfures

Cédric Bourgès

► **To cite this version:**

Cédric Bourgès. Synthèses, analyses structurales et propriétés thermoélectriques de matériaux sulfures. Matériaux. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC237 . tel-01693341

**HAL Id: tel-01693341**

**<https://theses.hal.science/tel-01693341>**

Submitted on 26 Jan 2018

**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.



Normandie Université

## THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'ENSICAEN et de l'UNICAEN

### Synthèses, analyses structurales et propriétés thermoélectriques de matériaux sulfures

Présentée et soutenue par  
**Cédric BOURGÈS**

Thèse soutenue publiquement le 30 Novembre 2017  
devant le jury composé de

M. Stéphane JOBIC	Directeur de recherche CNRS, Université Nantes	Rapporteur
M. Bertrand LENOIR	Professeur des Universités, Université Lorraine	Rapporteur
Mme Vivian NASSIF	Ingénieure de recherche, Institut Néel, Grenoble	Examinatrice
M. Pierric LEMOINE	Chargé de recherche CNRS, Université Rennes	Examineur
Mme Sylvie HEBERT	Directrice de recherche CNRS, ENSICAEN	Examinatrice
M. Sylvain MARINEL	Professeur des Universités, Université Caen Normandie	Examineur
M. Bernard RAVEAU	Professeur des Universités Emérite, Université Caen Normandie	Examineur
M. Emmanuel GUILMEAU	Directeur de recherche CNRS, ENSICAEN	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Emmanuel GUILMEAU, Laboratoire CRISMAT







---

# **Table des matières**

---



## **Chapitre I: Généralités**

1. Préface.....	11
2. Aspects historiques.....	12
3. Principes fondamentaux de la thermoélectricité.....	13
3.1. Effet Seebeck.....	13
3.2. Effet Peltier.....	15
3.3. Effet Thomson.....	16
4. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique.....	18
4.1. Bilan d'énergies et rendement de conversion.....	18
4.2. Rendement et figure de mérite $ZT$ .....	22
4.3. Relations complémentaires des grandeurs thermoélectriques.....	23
4.4. Critères de sélection des matériaux et voies de recherche actuelles.....	27
5. Du matériau au dispositif.....	33
5.1. Le couple thermoélectrique.....	33
5.2. Le module thermoélectrique.....	34
5.3. Les applications.....	35
6. Etat de l'art.....	39
6.1. Les matériaux thermoélectriques conventionnels.....	39
6.2. Les nouveaux matériaux thermoélectriques.....	42
7. Conclusion.....	57
Références bibliographiques:.....	58

## **Chapitre II: Contexte et objectifs de la thèse**

1. Contexte.....	69
2. Objectifs.....	70

## **Chapitre III: Mécanosynthèse et propriétés thermoélectriques du disulfure de titane $TiS_2$**

1. Introduction.....	75
2. Etat de l'art.....	76
2.1. Le disulfure de titane, $TiS_2$ .....	76
2.1.1. Structure cristalline et non-stœchiométrie.....	76
2.1.2. Intérêt et propriétés thermoélectriques du composé $TiS_2$ .....	78
2.2. Mécanosynthèse.....	79
3. Elaboration des matériaux.....	82

## Table des matières

3.1. Synthèse des poudres.....	82
3.2. Densification par Spark Plasma Sintering (SPS).....	87
4. Analyses structurales et microstructurales.....	89
5. Propriétés thermoélectriques.....	95
5.1. Propriétés de transport électriques et facteurs de puissance.....	95
5.2. Propriétés de transport thermiques.....	100
5.3. Figure de mérite.....	107
6. Conclusion.....	109
Références bibliographiques:.....	111

### **Chapitre IV: Etude du composé ternaire $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$**

1. Introduction.....	119
2. Etat de l'art.....	120
2.1. Structure cristalline.....	120
2.2. Intérêt et propriétés thermoélectriques du composé $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ .....	122
3. Premiers résultats.....	123
3.1. Elaboration des matériaux.....	123
3.2. Analyses chimiques et structurales.....	127
3.3. Propriétés thermoélectriques.....	134
4. Effet de la non-stœchiométrie.....	140
4.1. Analyses par diffraction de rayons X.....	141
4.2. Propriétés de transport électriques.....	142
4.3. Propriétés de transport thermiques et figures de mérite.....	145
4.4. Comportement type $p$ -métastable.....	146
5. Stabilité thermique.....	150
6. Conclusion.....	158
Références bibliographiques:.....	160

### **Chapitre V: Etude de composés $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$ et $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$**

1. Introduction.....	165
2. Thiospinelle.....	166
2.1. Etat de l'art.....	166
2.1.1. Structure cristalline.....	166
2.1.2. Intérêt et propriétés thermoélectriques.....	167
2.2. Elaboration des matériaux.....	169
2.3. Analyses structurales.....	170
2.4. Propriétés thermoélectriques.....	172
3. Colusites: $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ .....	178

3.1. Etat de l'art .....	178
3.1.1. Structure cristalline.....	179
3.1.2. Structure de bande et dispersion des phonons.....	180
3.1.3. Intérêt et propriétés thermoélectriques.....	182
3.2. Mécanosynthèse et substitution .....	185
3.2.1. Elaboration des matériaux .....	185
3.2.2. Analyses structurales.....	188
3.2.3. Microstructures et propriétés mécaniques .....	192
3.2.4. Propriétés thermoélectriques.....	195
3.3. Méthode d'élaboration et influence sur le désordre structurale .....	200
3.3.1. Elaboration des matériaux (Spark Plasma Sintering / Hot Pressing) .....	200
3.3.2. Analyses structurales.....	201
3.3.3. Propriétés thermoélectriques.....	206
4. Conclusion .....	210
Références bibliographiques:.....	212
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>215</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>221</b>
A. Techniques expérimentales.....	223
B. Données complémentaires.....	239
Références bibliographiques:.....	240



---

# **I. Généralités**

---





## **1. Préface**

Ce chapitre introductif a pour objectif d'aborder les différents principes et concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes thermoélectriques. La thermoélectricité, phénomène liant le flux de chaleur qui traverse un matériau au courant électrique qui le parcourt, présente de multiples intérêts en tant que nouvelle source d'énergie électrique et s'inscrit notamment au cœur de nombreux projets de recherche sur le développement durable.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire les différentes découvertes sur les effets thermoélectriques (effets Seebeck, Peltier et Thomson) au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ceci nous amènera à la description des relations mathématiques liées à ces effets afin de mieux appréhender les lois physiques qui régissent le fonctionnement de la conversion dans un dispositif thermoélectrique. On montrera alors que le rendement de conversion d'énergie est entre autres déterminé par les caractéristiques intrinsèques des matériaux thermoélectriques mis en œuvre, lesquelles sont rassemblées dans l'expression de la figure de mérite adimensionnelle  $ZT$ . Nous aborderons alors les critères de sélection des matériaux ainsi que les voies d'optimisation de ces derniers.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous montrerons un modèle de «convertisseur thermoélectrique» actuellement utilisé ainsi que quelques exemples d'applications, en réfrigération et en génération d'électricité.

Enfin, nous présenterons une liste non exhaustive de divers matériaux thermoélectriques. Cet état de l'art abordera, dans un premier temps, les composés dits «conventionnels», employés dans les dispositifs thermoélectriques actuels. Il s'en suivra la présentation des «nouveaux matériaux thermoélectriques» actuellement en développement: intermétalliques, oxydes et chalcogénures. Dans cette dernière partie, les composés chalcogénures, notamment ceux à base de soufre, seront plus particulièrement traités puisqu'ils constituent l'essence de ce travail de thèse.

## 2. Aspects historiques

Les effets Seebeck, Peltier et Thomson sont les trois manifestations des phénomènes de conversion d'énergie par effet thermoélectrique. Ces derniers ont été découverts au début du XIX<sup>ème</sup> siècle mais la première constatation d'un effet thermoélectrique semble avoir été observée lors d'une expérience, menée en 1794 par Alessandro Volta (1745-1827) et rapportée en 1796, par Mario Glozzi dans un ouvrage intitulé «Storia della Fisica». Volta avait constaté qu'une patte de grenouille, plongée à son extrémité dans de l'eau bouillante, se trouvait excitée sous l'effet d'un courant électrique.

Néanmoins, c'est en 1822 que l'Allemand Thomas Johann Seebeck (1770-1831), montra qu'une aiguille métallique était déviée si elle était placée entre deux matériaux conducteurs de natures distinctes formant un circuit fermé et dont une des deux jonctions était chauffée.<sup>1</sup> Il pensa être confronté à un phénomène d'origine magnétique et assigna cette déviation à un phénomène thermomagnétique (production d'un champ magnétique lié à un écart de température). Il crut alors fournir une explication au magnétisme terrestre en s'appuyant sur la différence de température existant entre les pôles et l'équateur. S'il avait, à l'époque, pu placer un galvanomètre dans un tel circuit, il se serait rapidement aperçu qu'un courant électrique circulait. Il établit, néanmoins, un classement des matériaux en fonction de ce que l'on nomme aujourd'hui le facteur de puissance thermoélectrique  $PF (= S^2/\rho$  où  $S$  est le coefficient Seebeck et  $\rho$  la résistivité électrique).

Une dizaine d'années plus tard en 1834, le scientifique français Jean-Charles Peltier (1785-1845) observe l'effet réciproque de l'effet Seebeck: l'apparition d'un gradient de température aux jonctions de deux matériaux de natures différentes traversés par un courant électrique.<sup>2</sup> Il venait de découvrir le second effet thermoélectrique, qui sera par la suite désigné «effet Peltier».

Cependant, c'est en 1851 que William Thomson (1824 - 1907), qui deviendra par la suite Lord Kelvin, établit les premières relations thermodynamiques entre l'effet Peltier et l'effet Seebeck. En effet, il obtint des écarts entre les résultats théoriques et expérimentaux d'une étude sur l'influence de la température sur la conduction électrique. Ces résultats vont le mener à la conclusion qu'un troisième effet thermoélectrique existe, l'effet connu à ce jour sous le nom de l'effet Thomson.<sup>3</sup> Cet effet décrit qu'un conducteur soumis à un gradient de température et traversé par un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Il établit alors les relations thermodynamiques de Kelvin qui relient les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson).

Finalement, en 1909, c'est Edmund Altenkirch, scientifique allemand, qui exprima une théorie satisfaisante de la thermoélectricité en montrant qu'un matériau thermoélectrique

performant doit posséder un fort coefficient Seebeck ( $S$ ), une faible conductivité thermique ( $k$ ) et une faible résistivité électrique ( $\rho$ ) au travers de la relation  $Z = \frac{S^2}{\rho k}$  où  $Z$  est la figure de mérite thermoélectrique exprimé en  $K^{-1}$ . Cette figure de mérite permet d'évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique.

Un peu plus tard, dans les années 1950, la thermoélectricité progresse quand Abraham Ioffe découvre que les semi-conducteurs dopés ont un effet thermoélectrique plus élevé que les autres.<sup>4</sup> D'un point de vue applicatif, ce n'est qu'en 1947, soit un siècle et demi après la découverte de Volta, que le premier générateur thermoélectrique est mis au point par Maria Telkes (1900-1995). Elle réussit alors à convertir l'énergie solaire en énergie électrique à l'aide d'un couple formé d'antimoniure de zinc et d'un alliage Bi-Sb.<sup>5</sup> C'est lors de cette période que les composés à base de Bi-Te, de figure de mérite adimensionnelle  $ZT \approx 1$ , ont été découverts. Après une période de «relâche» entre les années 60 et 90, la recherche dans le domaine de la thermoélectricité a connu un regain d'intérêt dû, d'une part, à la préoccupation grandissante pour les sources d'énergies renouvelables et, d'autre part, à l'émergence de nouveaux concepts théoriques de basse dimensionnalité et de nano-structuration permettant d'accroître les propriétés des matériaux.

### **3. Principes fondamentaux de la thermoélectricité**

Les effets thermoélectriques ont été mis en évidence dans un premier temps dans les conducteurs métalliques puis dans les semi-conducteurs.

#### **3.1. Effet Seebeck**

La première relation fondamentale de la thermoélectricité découle de la découverte de l'effet Seebeck en 1822. En considérant une tige d'un matériau conducteur et en appliquant un gradient de température entre les extrémités de cette tige, les porteurs de charge majoritaires (électrons ou trous) situés du côté chaud de la tige vont acquérir une énergie cinétique plus importante et auront tendance à diffuser vers le côté froid générant alors un courant électrique (Figure I-1). C'est ce que l'on appelle l'effet Seebeck.

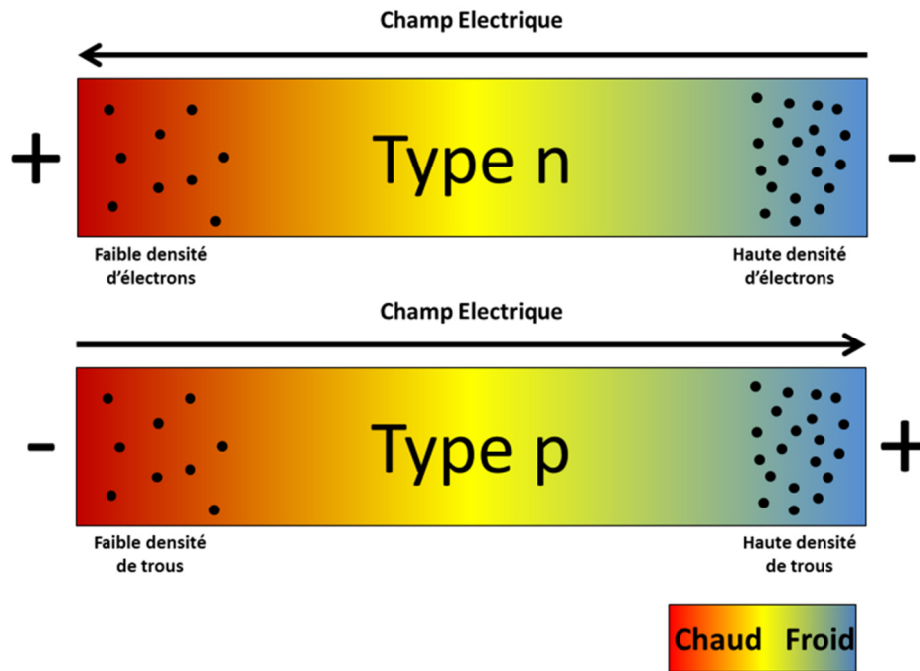


Figure I-1. Représentation de l'effet Seebeck

La différence de tension observée pour une différence de température est définie comme le coefficient Seebeck, ou le pouvoir thermoélectrique du matériau:

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad , \text{ en V/K} \quad \text{Relation I-1}$$

Où:  $\Delta V$ : Différence de potentiel observée aux extrémités de l'échantillon en V

$\Delta T$ : Différence de température mesurée aux extrémités de l'échantillon en K

Le signe du coefficient Seebeck dépend du type de porteurs majoritaires dans le matériau. Pour un matériau homogène, le coefficient Seebeck est positif pour un conducteur de type  $p$  dont les porteurs majoritaires sont les trous et négatif pour un conducteur de type  $n$  dont les porteurs majoritaires sont les électrons. En valeur absolue à température ambiante, les métaux/semi-métaux ont un coefficient Seebeck faible (de l'ordre de 1 à 50  $\mu\text{V/K}$ ) alors que ceux des semi-conducteurs sont plus élevés (supérieur à 100  $\mu\text{V/K}$ ). Par ailleurs, il convient de noter que le coefficient Seebeck évolue sensiblement avec la température.

Afin d'observer cette différence de potentiel  $\Delta V$ , il s'avère indispensable de fermer le circuit, c'est-à-dire de connecter un autre matériau conducteur, au milieu duquel se situe un galvanomètre. Le dispositif expérimental est souvent schématisé tel que deux conducteurs distincts A et B reliés en série à leurs extrémités par deux jonctions portées à des températures différentes (Figure I-2). C'est le principe même d'un thermocouple.

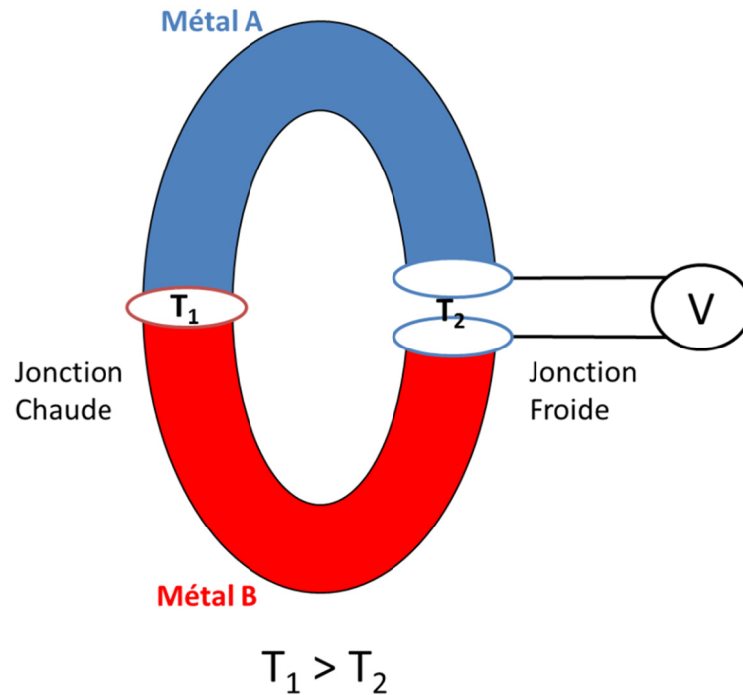


Figure I-2. Dispositif expérimental permettant de mesurer le coefficient Seebeck

Une différence de potentiel  $\Delta V$ , proportionnelle à la différence de température  $\Delta T$  entre les deux jonctions, apparaît alors selon la relation:

$$\Delta V = S_{AB} \cdot \Delta T = (S_A - S_B) \cdot \Delta T \quad \text{Relation I-2}$$

Où:  $S_{AB}$  représente le coefficient Seebeck de la jonction AB.

### 3.2. Effet Peltier

L'effet Peltier correspond à l'effet réciproque de l'effet Seebeck. En considérant à nouveau deux matériaux conducteurs homogènes A et B à la même température, lorsqu'un courant électrique  $I$  traverse la jonction entre ces deux matériaux, un dégagement ou une absorption de chaleur est observé à l'interface selon la direction du courant de façon réversible (Figure I-3).

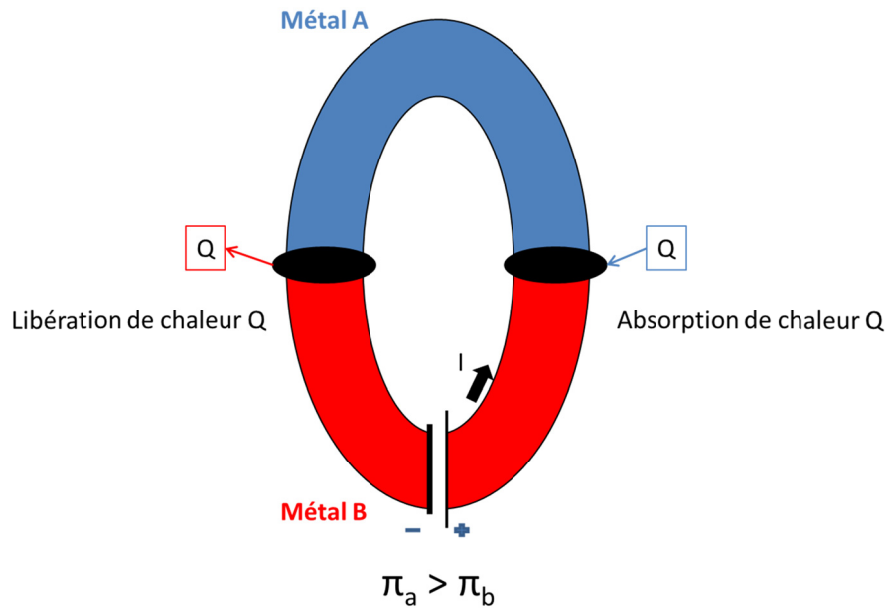


Figure I-3. Représentation de l'effet Peltier

La quantité  $Q$  de chaleur échangée est alors proportionnelle à l'intensité du courant  $I$  dans le circuit. Elle peut être exprimée ainsi:

$$Q = \pi_{AB} \cdot I = (\pi_A - \pi_B) \cdot I \quad \text{Relation I-3}$$

Le coefficient  $\pi_{AB}$ , exprimé en  $W/A$  ou  $V$ , correspond au coefficient Peltier de la jonction  $AB$ . Par convention, ce dernier est positif quand le courant électrique circule de  $B$  vers  $A$  et entraîne une absorption de chaleur à la jonction.

### 3.3. Effet Thomson

Le troisième effet thermoélectrique, dit effet Thomson, décrit la relation entre un courant électrique et un flux de chaleur au sein d'un matériau conducteur, mettant en évidence le lien entre effet Seebeck et effet Peltier. Ainsi, Thomson a montré qu'un matériau conducteur soumis à un gradient de température  $\Delta T$  et parcouru par un courant  $I$  échange, outre l'effet Joule, une quantité de chaleur  $Q$  avec le milieu extérieur (production ou absorption, en fonction du sens du courant). Réciproquement, un même matériau soumis à un gradient de température et parcouru par un flux de chaleur, génère un courant électrique. La différence fondamentale des effets Seebeck et Peltier avec l'effet Thomson est que l'effet Thomson ne décrit qu'un seul matériau et ne nécessite pas de jonction.

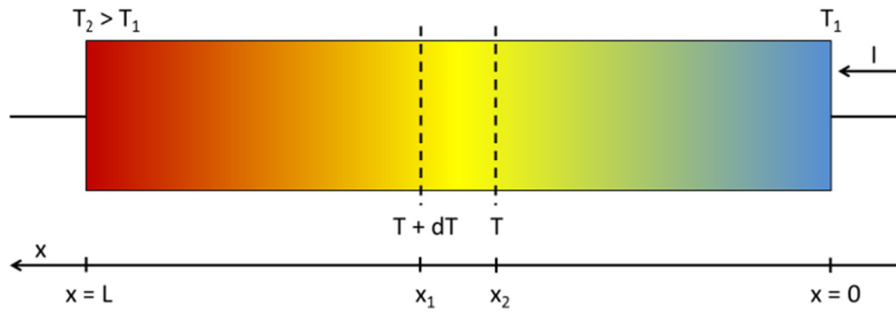


Figure I-4. Représentation de l'effet Thomson

Si  $\Delta T$  est faible alors la quantité  $Q$  de chaleur échangée, par unité de temps, est définie par l'équation suivante:

$$\frac{dQ(x)}{dx} = \tau \cdot I \cdot \frac{dT(x)}{dx} \quad \text{Relation I-4}$$

Où:  $\tau$  est le coefficient Thomson du matériau considéré exprimé en V/K  
 $x$  représente la coordonnée spatiale.

**Relation thermodynamique de Kelvin:** Lord Kelvin a montré que les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson), sont interdépendants. Les coefficients Seebeck ( $S$ ) et Peltier ( $\pi$ ), définis par les caractéristiques intrinsèques des matériaux, sont liés par les deux relations suivantes:

$$\pi_{AB} = S_{AB} \cdot T \quad \text{Relation I-5}$$

$$\frac{dS_{AB}}{dT} = \frac{\tau_A - \tau_B}{T} \quad \text{Relation I-6}$$

La relation I-5 démontre la réversibilité des deux effets, Seebeck et Peltier, et permet de déterminer le coefficient Peltier via le coefficient Seebeck, c'est-à-dire à partir de mesures de tension et de température beaucoup plus simples à réaliser que les mesures de transfert de chaleur.

En ce qui concerne l'équation I-6, elle relie les effets Seebeck et Thomson et permet de définir la valeur absolue du coefficient Seebeck d'un seul matériau selon:

$$S_{AB} = \int_0^T \frac{\tau_A}{T} dT - \int_0^T \frac{\tau_B}{T} dT = S_A - S_B \quad \text{Relation I-7}$$



d'où la valeur de coefficient Seebeck absolu d'un matériau est:

$$S_{AB} = \int_0^T \frac{\tau}{T} dT \quad \text{Relation I-8}$$

De la même manière, le coefficient Peltier absolu peut s'obtenir en combinant la relation I-5 et I-8.

Les relations de Kelvin montrent que les trois effets thermoélectriques existent simultanément dans tout matériau thermoélectrique lorsque celui-ci est parcouru par un courant électrique et soumis à un gradient de température.

### **4. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique**

Bien que les effets thermoélectriques aient été découverts au XIX<sup>ème</sup> siècle, ce n'est qu'un siècle plus tard que les premières applications de matériaux thermoélectriques virent le jour. En effet, la thermoélectricité, à travers les effets Seebeck et Peltier, révèlent qu'il est possible de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique et inversement. L'effet Seebeck permet de générer une tension et donc un courant électrique à partir d'un gradient de température, tandis que l'effet Peltier permet de créer un gradient de température entre deux extrémités d'un matériau par l'application d'un courant électrique. Les deux effets ont été exploités dans le domaine de la réfrigération (effet Peltier) et de la production d'électricité (effet Seebeck).

La conversion d'énergie est réalisée à l'aide d'un «convertisseur thermoélectrique». D'un point de vue thermodynamique, ces convertisseurs sont des moteurs thermiques qui sont similaires à des moteurs ou des réfrigérateurs conventionnels. Cependant, le fluide utilisé par ces derniers (gaz ou liquide) est remplacé par des charges électriques (électrons ou trous). Comme tout moteur conventionnel, il est important de déterminer le rendement de conversion et donc de faire le bilan des énergies.

#### **4.1. Bilan d'énergies et rendement de conversion**

Les «convertisseurs thermoélectriques», qu'ils soient destinés à la réfrigération ou à la production d'électricité, possèdent le même type d'architecture. Le «convertisseur thermoélectrique» élémentaire correspond à un couple de matériaux thermoélectriques (dits «jambes»), composé d'un matériau de type *n* et d'un matériau de type *p* assemblés en parallèle du point de vue thermique et en série d'un point de vue électrique (Figure I-5).

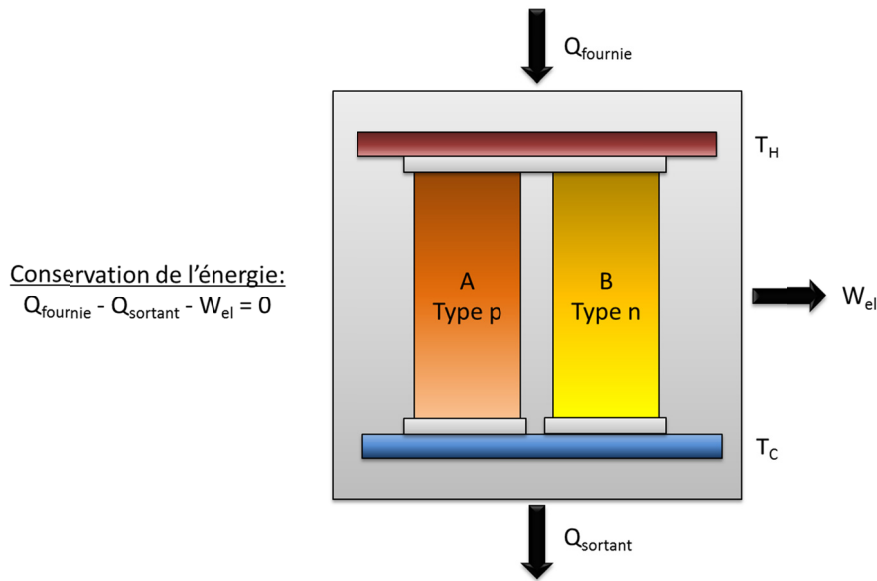


Figure I-5. Principe de conservation de l'énergie d'un «convertisseur thermoélectrique» en mode générateur de courant

Le rendement de conversion thermique-électrique d'un couple de matériaux thermoélectriques est donné par la relation I-9, qui suppose le système isolé, c'est-à-dire avec des pertes de chaleur négligeables. Le principe de conservation de l'énergie est applicable à tout système: la somme des énergies entrantes est égale à la somme des énergies sortantes (Figure I-5).

$$\eta = \frac{W}{Q_{fournie}} = \frac{\text{Puissance fournie à la charge}}{\text{Chaleur fournie}} \quad \text{Relation I-9}$$

Ainsi, le bilan des puissances est le suivant:<sup>4</sup>

Puissance électrique  $W_{el}$ :

➤  $W_{el}$ : Puissance électrique générée  $W_{el} = R_{load} \cdot I^2$  avec  $I = \frac{S \cdot \Delta T}{R_{int} + R_{load}}$

Soit:

$$W_{el} = \frac{S^2 \cdot \Delta T^2 \cdot R_{load}}{(R_{int} + R_{load})^2} \quad \text{Relation I-10}$$

Où:  $R_{load}$ , résistance de charge imposant au générateur de délivrer un courant ( $\Omega$ )

$R_{int}$ , Résistance interne du module ( $\Omega$ )

## Chapitre I: Généralités

### Chaleur fournie $Q_{fournie}$ :

Pour simplifier le bilan, nous avons choisi de décrire le bilan des chaleurs sur un matériau de type  $n$  en mode générateur de puissance (Figure I-6).

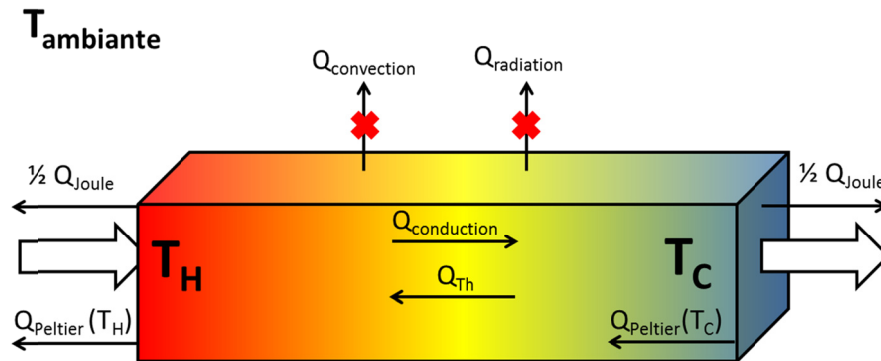


Figure I-6. Bilan des chaleurs échangées par une jambe d'un matériau de type  $n$  avec le milieu extérieur

- $Q_{conduction}$ : Chaleur par conduction:  $Q_{conduction} = \kappa \cdot \frac{A}{L} \cdot \Delta T$
- $Q_{Peltier}$ : Chaleur Peltier
  - libérée du côté chaud:  $Q_{Peltier}(T_H) = S \cdot T_H \cdot I$
  - absorbée du côté froid:  $Q_{Peltier}(T_C) = -S \cdot T_C \cdot I$
- $Q_{Th}$ : Chaleur Thomson produite par le barreau:
  - $Q_{Th} = \int_{T_H}^{T_C} \tau \cdot I \cdot dT = \int_{T_H}^{T_C} T \cdot \frac{dS}{dT} \cdot I \cdot dT$
- $Q_{Joule}$ : Chaleur dissipée par effet Joule:  $Q_{Joule} = -R_{int} \cdot I^2$
- $Q_{fournie}$ : Chaleur fournie, correspond à la somme des chaleurs  $Q_{conduction}$ ,  $Q_{Peltier}(T_H)$  et  $\frac{1}{2} Q_{Joule}$

$$Q_{fournie} = \kappa \cdot \frac{A}{L} \cdot \Delta T + S \cdot T_H \cdot I - 1/2 \cdot R_{int} \cdot I^2 \quad \text{Relation I-11}$$

Où:  $\kappa$ , conductivité thermique moyenne:  $\langle \kappa \rangle = \frac{\kappa_C + \kappa_H}{2}$  (W/m K)

$A$ , section de la jambe ( $\text{cm}^2$ )

$L$ , longueur de la jambe (cm)

$\Delta T$ , différence de température entre le côté chaud et le côté froid:  $\Delta T = T_H - T_C$  (K)

$S$ , coefficient Seebeck moyen :  $\langle S \rangle = \frac{S_C + S_H}{2}$  (V/K)

$T_C/T_H$ , température du côté froid/chaud (K)

$I$ , courant généré par le dispositif (A)

$R_{int}$ , résistance interne du module ( $\Omega$ )

Pour simplifier les calculs de rendement, les hypothèses suivantes ont été appliquées:

- La résistance interne est uniquement liée à la résistivité du matériau thermoélectrique.
- $Q_{Th} = 0$ , c'est-à-dire que les gradients du coefficient Seebeck, de la conductivité thermique et de la résistivité en fonction de la température sont négligeables.
- Les pertes de chaleur par convection et radiations sont négligées.
- La chaleur est dissipée de la même manière par effet Joule des deux côtés du barreau.
- Les contacts ne possèdent aucune résistance car ils sont supposés idéaux.

Rendement de conversion  $\eta$ :

Pour une application de génération de puissance électrique, le rendement d'un seul barreau est déterminé à l'aide des relations I-9, I-10 et I-11 tel que:

$$\eta = \frac{W_{el}}{Q_{fournie}} = \frac{R_{load} \cdot I^2}{\kappa \cdot \frac{A}{L} \cdot \Delta T + S \cdot T_H \cdot I - 1/2 \cdot R_{int} \cdot I^2} \quad \text{Relation I-12.1}$$

En posant  $m = \frac{R_{load}}{R_{int}}$ , nous obtenons:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \cdot \frac{\frac{m}{(m+1)}}{1 + \frac{\kappa \cdot \frac{A}{L} \cdot R_{int} \cdot (m+1)^2}{S^2} \cdot \frac{1}{T_H} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_H} \cdot \frac{1}{(m+1)}} \quad \text{Relation I-12.2}$$

En posant  $Z_{AB} = \frac{S^2}{\rho \kappa}$ , nous obtenons:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \cdot \frac{m}{m+1 + \frac{(m+1)^2}{Z_{AB} \cdot T_H} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_H}} \quad \text{Relation I-12.3}$$

D'un point de vue technologique, afin d'obtenir une efficacité maximum, il convient d'ajuster la valeur de la résistance de charge (et ainsi la valeur de  $m$ ) pour avoir un rendement maximum. Ce maximum est obtenu quand  $\frac{d\eta}{dm} = 0$ .

D'après la dérivée de la relation I-12.3, nous obtenons  $m_{max} = \sqrt{Z_{AB} \cdot \bar{T} + 1}$  où  $\bar{T}$  est la température moyenne dans l'échantillon. L'efficacité obtenue avec  $m_{max}$  est:

$$\eta_{opt} = \frac{\Delta T}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{Z_{AB} \cdot \bar{T} + 1}}{\sqrt{Z_{AB} \cdot \bar{T} + \frac{T_C}{T_H}}} \quad \text{Relation I-13}$$

A noter que  $\eta_{opt}$  dépend du rendement de Carnot:  $\eta_{opt} = \frac{T_H - T_C}{T_H}$ .

## 4.2. Rendement et figure de mérite $ZT$

La relation I-13 montre que le rendement optimal  $\eta_{opt}$  du module thermoélectrique, constitué des deux jambes de matériaux thermoélectriques de type  $p$  et  $n$ , est une fonction croissante du facteur  $Z_{AB}$ , appelé figure de mérite. Ce facteur est uniquement dépendant des paramètres intrinsèques des matériaux, tel que:

$$Z_{AB} = \frac{(S_A - S_B)^2}{(\sqrt{\rho_A \kappa_A} + \sqrt{\rho_B \kappa_B})^2} \quad \text{Relation I-14}$$

Où:  $S_X$ , coefficient Seebeck du matériau X exprimé en V/K,  
 $\rho_X$ , résistivité électrique du matériau X exprimée en  $\Omega \cdot m$ ,  
 $\kappa_X$ , conductivité thermique du matériau X exprimée en W/m K  
 $Z_{AB}$ , figure de mérite du couple AB exprimée en  $T^{-1}$

Cette figure de mérite, présentée par la relation I.14, dépend des propriétés de transport des deux matériaux constituant le couple thermoélectrique. Ainsi, pour un rendement de conversion maximum, il convient de choisir des matériaux similaires pour former le couple. Cependant, dans la pratique, il est plus facile de s'intéresser aux deux jambes du couple individuellement, afin de les optimiser séparément. Pour cela, on définit une figure de mérite adimensionnel individuelle telle que:

$$ZT = \frac{S^2}{\rho \kappa} T = \frac{PF}{\kappa} T \quad \text{Relation I-15}$$

Où:  $PF = S^2/\rho$ , facteur de puissance exprimé en  $W/m K^2$   
 $T$ , température exprimée en K

D'après la relation I-15, un matériau thermoélectrique performant se doit d'avoir:

- Un coefficient Seebeck élevé afin de convertir efficacement une différence de température en différence de potentiel (ou inversement) et une faible résistivité électrique pour limiter les pertes électriques par effet Joule. Ces deux paramètres forment le facteur de puissance  $PF$  du matériau et représente la puissance électrique brut générée par le matériau sous l'effet d'une différence de température.
- Une faible conductivité thermique afin de stabiliser un gradient de température le plus élevé possible.

### 4.3. Relations complémentaires des grandeurs thermoélectriques

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de définir le matériau thermoélectrique idéal comme étant celui ayant à la fois un coefficient Seebeck  $S$  élevé ainsi qu'une résistivité électrique  $\rho$  et une conductivité thermique  $\kappa$  faibles. Cependant, ces trois grandeurs ne sont pas indépendantes puisqu'elles sont reliées à la concentration des porteurs de charge par les relations suivantes:

#### Coefficient Seebeck:

L'expression du coefficient Seebeck varie en fonction du matériau. Le coefficient Seebeck  $S$  peut être défini comme la chaleur ramenée à un porteur de charge ( $S \approx \frac{C}{q}$ ), avec  $q$  la charge électrique du porteur.

Pour un métal, les porteurs de charge sont assimilés à un gaz d'électrons pour lesquels chaque particule possède une énergie  $E = \frac{3}{2}(k_B T)$ .  $S$  peut alors s'exprimer en fonction de l'énergie de Fermi de la manière suivante:

$$S \approx \frac{C}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e}\right) \cdot \frac{k_B T}{E_F} \quad \text{Relation I-16}$$

La valeur de  $S$ , pour les métaux, est de l'ordre de quelques  $\mu\text{V/K}$  à température ambiante (Tableau I-1). Quand la température diminue ( $E_F \gg k_B T$ ),  $S$  diminue également.

Dans le cas d'un semi-conducteur ou d'un isolant, il est nécessaire de considérer le franchissement préalable du gap d'énergie  $E_g$  par la particule chargée. Alors l'expression de  $S$  est la suivante:

$$S \approx \frac{C}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e}\right) \cdot \frac{E_g}{k_B T} \quad \text{Relation I-17}$$

Les semi-conducteurs et les isolants ont des valeurs de  $S$  plus élevées pouvant aller jusqu'à quelques  $\text{mV/K}$  (Tableau I-1). Lorsque la température diminue, la valeur de  $S$  augmente.

Enfin, pour un semi-métal ou un semi-conducteur dégénéré, l'expression du coefficient Seebeck en fonction du taux porteurs de charge peut être exprimée ainsi:

$$S \propto m^* \cdot T \cdot n^{-2/3} \quad \text{Relation I-18}$$

## Chapitre I: Généralités

Avec  $m^*$  désignant la masse effective des porteurs de charge. Les semi-métaux ou semi-conducteurs ont des valeurs de  $S$  de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{V/K}$  (Tableau I-1). Lorsque le taux de porteurs de charge diminue, la valeur absolue de  $S$  augmente.

### Conductivité électrique:

La relation suivante permet de relier la résistivité électrique  $\rho$ /conductivité électrique  $\sigma$  à la concentration en porteurs de charge  $n$ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \cdot q \cdot \mu \quad \text{Relation I-19}$$

Avec  $q$  désignant la charge élémentaire et  $\mu$  la mobilité des porteurs de charge.

La relation I-19 révèle que, pour une mobilité constante des porteurs de charge, l'augmentation de la concentration des porteurs de charge permet d'atteindre des conductivités électriques élevées.

Pour les métaux, la concentration des porteurs de charge est élevée et permet des conductivités élevées. La bande de conduction est partiellement occupée et une augmentation de la température va provoquer une diminution de la conductivité électrique dû aux vibrations du réseau cristallin (phonon) qui s'accroissent et entraînent une réduction de la mobilité électronique.

Dans le cas des semi-conducteurs, la concentration des porteurs de charge est plus faible. Les électrons (type  $n$ ) ou les trous (type  $p$ ) vont se placer, respectivement, près de la bande de conduction ou près de la bande de valence. Un accroissement de la température va provoquer une augmentation du nombre de porteurs de charge mobiles et par conséquent, une augmentation de la conductivité électrique.

### Conductivité thermique:

La formule  $j_v = -\kappa \cdot \frac{dT}{dx} \cdot e$  permet de relier la conductivité thermique  $\kappa$ , le gradient de chaleur  $\frac{dT}{dx}$  et le flux d'énergie thermique  $j_v$ . Ce flux d'énergie entraîne ainsi les porteurs de charge qui traversent le matériau en subissant des collisions de natures diverses. La conductivité thermique dépend alors du libre parcours moyen des porteurs de charges (électrons ou trous) et des phonons au sein de l'échantillon. Ceci revient à relier la conductivité thermique  $\kappa$  à plusieurs processus de diffusion:<sup>6,7</sup>

- Diffusion des porteurs de charge par les joints de grains
- Diffusion des porteurs de charge par le réseau:  $\kappa \sim T^3$

- Diffusion des phonons (collision entre deux phonons):  $\kappa \sim T^{-1}$

La conductivité thermique peut donc être divisée en deux termes,  $\kappa_{tot} = \kappa_{elec} + \kappa_{latt}$  où  $\kappa_{elec}$  est la part électronique, et  $\kappa_{latt}$  la part phononique de la conductivité thermique. D'après la loi de Wiedemann-Franz,<sup>8</sup> dans les métaux, la conductivité thermique liée aux porteurs de charge est reliée à la résistivité électrique par la relation:

$$L = \frac{\kappa_{elec} \cdot \rho}{T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2.443 \times 10^8 \text{ (W } \Omega / K^2) \quad \text{Relation I-20.1}$$

Soit:

$$\kappa_{elec} = \frac{L \cdot T}{\rho} \quad \text{Relation I-20.2}$$

Où:  $k_B$ , la constante de Boltzmann

$L$ , la constante de Lorentz

$e$ , la charge élémentaire de l'électron:  $e = 1.602 \times 10^{-19}$  (C)

Pour les semi-conducteur, une déviation de la valeur de la constante de Lorentz, en lien avec le coefficient Seebeck, peut être considérée selon la relation:<sup>9</sup>

$$L = 1.5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right] \quad \text{Relation I-20.3}$$

Pour les métaux, la concentration élevée des porteurs de charge va induire une part électronique de la conductivité thermique très largement supérieure à celle des semi-conducteurs/isolants qui, au contraire, sera faible voir négligeable (isolant).

La contribution phononique est, quant à elle, une grandeur intrinsèque au matériau et ne dépend pas de la concentration des porteurs de charge. Elle s'exprime de la façon suivante:

$$\kappa_{latt} = \frac{1}{3} \cdot (V_S \cdot C_p \cdot L_{ph}) \quad \text{Relation I-21}$$

Où:  $V_S$ , la vitesse du son (m/s)

$C_p$ , la chaleur spécifique du réseau (J/K m<sup>3</sup>)

$L_{ph}$ , le libre parcours moyen des phonons (m)

Pour des températures supérieures à 300 K, dans la plupart des matériaux, les termes  $C_p$  et  $L_{ph}$  deviennent indépendants de la température et la contribution phononique de la conductivité thermique ne dépend plus que du libre parcours moyen des phonons. A basse température, le libre parcours moyen des phonons dépend de la taille des grains et de la présence de défauts tandis qu'à haute température, les interactions phonons-phonons mènent à la diminution du libre parcours moyen.



Les dépendances en concentration des porteurs de charge des propriétés thermoélectriques sont représentées par la Figure I-7, pour les trois groupes de matériaux: isolants, semi-conducteurs et métaux. D'après cette figure, il en résulte que ni les métaux, ni les isolants ne peuvent présenter des figures de mérite élevées. En effet, les métaux ont une excellente conductivité électrique  $\sigma$  mais un coefficient Seebeck  $S$  faible et une conductivité thermique  $\kappa$  très élevée. Les isolants ont des coefficients Seebeck élevés, mais contrebalancés par de trop faibles conductivités électriques. La conductivité thermique des isolants est très variables en fonction de la structure et de la composition (éléments légers ou lourds). Il apparaît donc clairement que seuls les semi-conducteurs peuvent atteindre des figures de mérite  $Z$  élevées. De plus, dans le cas des semi-conducteurs, il est possible de contrôler la concentration des porteurs de charge par dopage. Généralement, les figures de mérite les plus élevées sont obtenues pour des concentrations de porteurs de charge comprises entre  $10^{19}$  et  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ , ce qui correspond aux semi-conducteurs fortement dopés.<sup>10</sup>

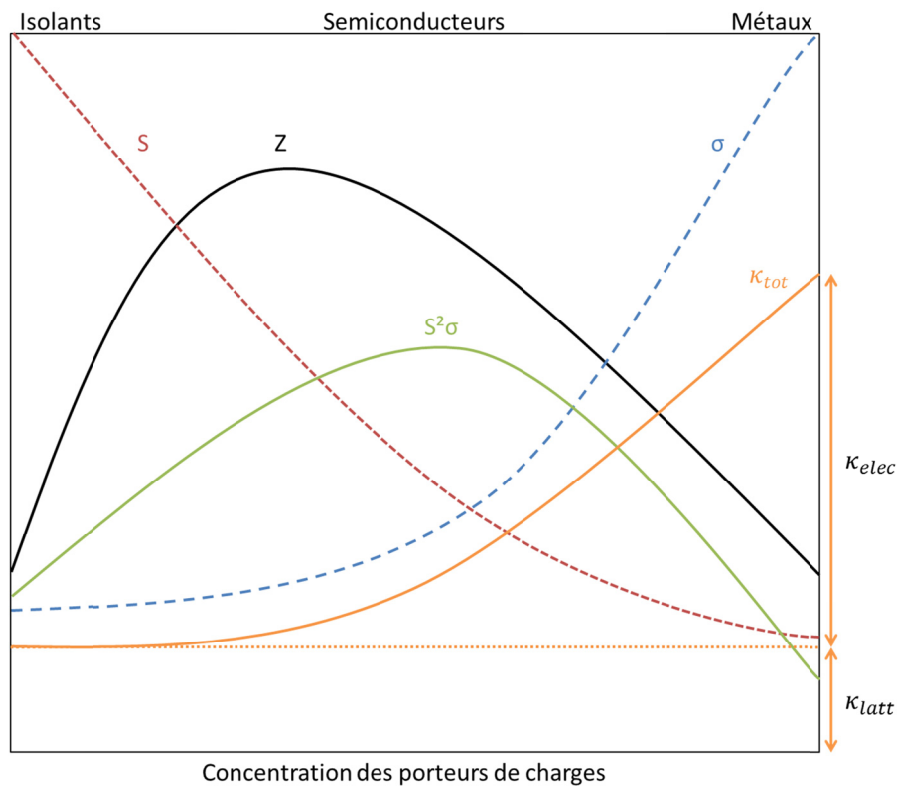


Figure I-7. Evolution du coefficient Seebeck ( $S$ ), de la conductivité électrique ( $\sigma$ ), du facteur de puissance ( $S^2\sigma$ ), de la conductivité thermique totale ( $\kappa_{tot}$ ), ainsi que les parts électronique et phononique de celle-ci ( $\kappa_{elec}/\kappa_{latt}$ ) et de la figure de mérite ( $Z$ ) en fonction de la concentration en porteurs de charge ( $n$ )

En résumé, le Tableau I-1 présente les gammes de valeurs des grandeurs thermoélectriques à la température ambiante des trois catégories de matériaux: isolants, semi-conducteurs et métaux.

Grandeurs	Isolants	Semi-conducteurs	Métaux
$S$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\approx 1000$	$\approx 200$	$\approx 5$
$\sigma$ ( $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ )	$\approx 10^{-10}$	$\approx 10^5$	$\approx 10^8$
$\kappa$ ( $\text{W/m K}$ )	0.1 - 100	1 - 100	10 - 1000
$Z$ ( $/\text{K}$ )	$\approx 10^{-16} - \approx 10^{-15}$	$\approx 10^{-5} - \approx 10^{-3}$	$\approx 10^{-6} - \approx 10^{-4}$

Tableau I-1. Gamme de valeurs des grandeurs thermoélectriques à température ambiante pour les catégories de matériaux isolants, semi-conducteurs et métaux

#### 4.4. Critères de sélection des matériaux et voies de recherche actuelles

Les relations présentées précédemment sur les différentes grandeurs thermoélectriques témoignent de la complexité de la recherche de matériaux performants dans le domaine de la thermoélectricité. Ces dernières montrent que la difficulté réside dans l'interdépendance des grandeurs qui caractérisent la figure de mérite. Cependant, bien que les grandeurs qui interviennent dans l'optimisation des matériaux thermoélectriques tendent à être mutuellement antagonistes, certains critères de sélection et d'optimisation des matériaux ont été établis de manière empirique au cours des années. Plusieurs voies de recherche se sont distinguées regroupant chacune un certain nombre de fondements et concepts.

##### Voies classiques:

Les voies classiques reposent sur des fondements théoriques bien connus à ce jour, raison pour laquelle elles sont encore largement utilisées dans les recherches actuelles. Les stratégies «classiques» visent, soit à augmenter le facteur de puissance, soit à diminuer la conductivité thermique par:<sup>11-13</sup>

1. Optimisation de la concentration de porteurs de charge entre  $10^{19}$  et  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ;

Comme il a été montré précédemment, l'ensemble des grandeurs dépendent de la concentration des porteurs de charge (Figure I-7). Son influence a largement été étudiée sur les semi-conducteurs à faible gap pour lesquels il est possible de la contrôler en utilisant des dopants. Il a été montré qu'en fonction du matériau, la gamme optimale de concentration des porteurs de charge, afin de maximiser la figure de mérite, varie entre  $10^{19}$  et  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .<sup>11,14</sup>

2. Utilisation de dopants qui peuvent introduire des niveaux d'énergies proches des niveaux résonnant avec le niveau de Fermi du matériau;

Ce point concerne l'amélioration du facteur de puissance  $PF$ . Outre l'optimisation de la concentration de porteurs de charge, les études théoriques montrent que le coefficient Seebeck peut être augmenté en modifiant la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi.<sup>15,16</sup> En effet, les donneurs ou les accepteurs d'électrons peuvent introduire des niveaux d'énergie proches du niveau de Fermi. De cette manière, la densité locale d'états électroniques, et donc la masse effective des charges  $m^*$ , peut être également augmentée sans modifier significativement la concentration de porteurs de charge. Il en résulte une augmentation du coefficient Seebeck. Cette approche est très intéressante puisqu'elle peut être combinée aux approches précédentes. Par exemple, il a été rapporté que le composé PbTe dopé Tl peut atteindre une figure de mérite adimensionnelle  $ZT$  élevée, jusqu'à 1.5 (Figure I-8),<sup>17</sup> soit le double de celle du composé PbTe dopé Na.<sup>17</sup> Cette forte amélioration du facteur de mérite est considérée comme résultant de l'augmentation du coefficient Seebeck ( $S \approx 350 \mu\text{V/K}$ ) grâce à la modification de la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi. Cette modification résulte de l'introduction de niveaux d'énergie résonnants par l'élément dopant (Tl).

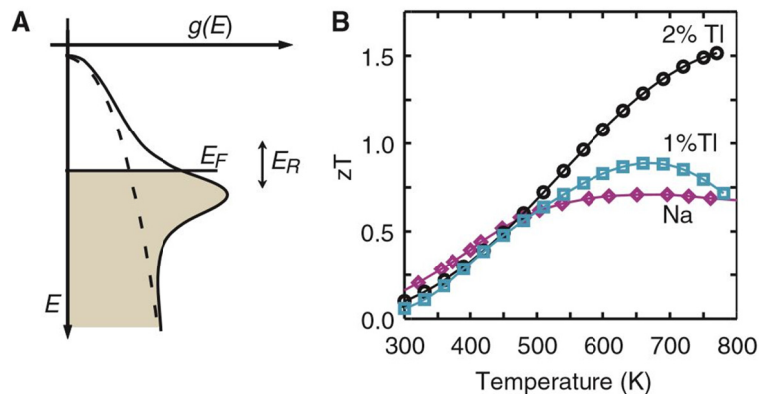


Figure I-8. Représentation a) de la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi du composé PbTe pure (Pointillé) en contraste avec celle du composé PbTe dopé Tl; b) de la dépendance en température de la figure de mérite  $ZT$  du composé PbTe sous l'effet de différents dopages <sup>17</sup>

3. Synthèse de matériaux composés d'éléments de grande masse atomique;
4. Synthèse de structures cristallines présentant des défauts ponctuels participant à la diffusion des phonons;
5. Utilisation de structures cristallines complexes ou désordonnées;

Les trois points suivants (3, 4, 5) portent sur différentes caractéristiques telles que la masse atomique, la présence de défauts ponctuels, et la structure cristalline. Ces voies

d'optimisation ont toutes pour objectif la diminution de la conductivité thermique par la diminution de la composante des phonons  $\kappa_{latt}$ . En effet, la conductivité thermique des semi-conducteurs est dominée par la composante des phonons  $\kappa_{latt}$ , la contribution de la composante électronique  $\kappa_{elec}$  ne représentant qu'une part modérée de la conductivité thermique totale  $\kappa$ . De plus, comme  $\kappa_{elec}$  est reliée à la conductivité électrique  $\sigma$  par la loi de Wiedemann-Franz (relation I-20), il est logique de chercher à diminuer la conductivité thermique par le biais de la composante  $\kappa_{latt}$ . Différentes approches depuis les années 50 ont été développées dans ce but.

→ La première approche (point 3) proposée par Ioffe vers la fin des années 50 consiste à utiliser des éléments de grande masse atomique.<sup>4</sup> En effet, les atomes lourds peuvent présenter des fréquences de vibration faibles. La conductivité thermique phononique  $\kappa_{latt}$  peut donc être faible aussi bien à température ambiante qu'à haute température.

→ La seconde approche (point 4) est de concevoir des matériaux présentant des défauts ponctuels pour accroître la diffusion des phonons. En effet, dans le réseau cristallin d'un composé, il est possible de créer des fluctuations par la différence de masse atomique d'un élément majoritaire et d'un élément de substitution. Ces fluctuations de masse jouent le même rôle que les défauts ponctuels à l'échelle atomique, et sont donc très efficaces pour accroître la diffusion des phonons et ainsi diminuer la conductivité thermique. Cette approche est considérée comme étant parmi la plus efficace pour diminuer la conductivité thermique.

→ La dernière approche «classique» (point 5) est celle qui a inspiré en partie mes travaux de thèse. Elle consiste à utiliser des matériaux ayant des structures cristallines complexes. L'essentiel de cette approche est issu des travaux de G.A. Slack qui décrit le concept de «Phonon Glass and Electron Crystal» (connu sous l'acronyme PGEC).<sup>18</sup> En effet, ce concept décrit que les matériaux recherchés doivent avoir une structure cristalline d'une certaine complexité afin que le transport thermique soit limité, comme dans les verres, et que le transport des charges reste libre ce qui reviendrait à un découplage des propriétés thermiques et électriques. Cela peut être obtenu en réalisant, par exemple, des structures cristallines présentant de grandes cages qui peuvent être comblées par des atomes faiblement liés – des «rattlers». Ces atomes faiblement liés peuvent vibrer dans ces espaces vides et diffuser ainsi de manière efficace les phonons. En ce qui concerne le transport des charges, le désordre induit par ces atomes n'occasionne pas de dégradation importante de la conductivité électrique. Cette approche constitue l'un des axes les plus utilisés dans le domaine des matériaux thermoélectriques massifs et a mené à l'étude de plusieurs matériaux thermoélectriques actuellement performants tels que les skutterudites et les clathrates qui seront développées lors de l'état de l'art en fin de chapitre. L'origine de ce concept peut être retrouvée dans les idées proposées par Ioffe dans les années 50.<sup>4</sup>

Nouvelles voies de développement:

Dans les années 90, l'émergence des matériaux nanostructurés apporte un nouvel élan à la recherche sur les matériaux thermoélectriques. Les nombreux travaux sur les matériaux thermoélectriques nanostructurés ont mené à d'importants progrès dans l'amélioration de la figure de mérite. L'idée est d'introduire au sein du matériau des constituants nanométriques ou d'utiliser des matériaux eux-mêmes nanostructurés, dont les dimensions caractéristiques sont inférieures à  $d \approx 100$  nm. Les intérêts sont:

1. d'augmenter la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi par effet de confinement quantique des charges pour augmenter le coefficient Seebeck;
2. de créer de nombreuses interfaces efficaces pour la diffusion des phonons et ainsi de diminuer la conductivité thermique de réseau.

Au sujet du point 1: Au début des années 90, Hick et Dresselhaus proposent une nouvelle approche par l'augmentation du coefficient Seebeck, et donc du facteur de puissance en utilisant un effet de confinement quantique des porteurs de charge.<sup>19-21</sup> Dans leurs travaux, ils ont montré une amélioration du facteur de mérite d'un facteur 10. En effet, le coefficient Seebeck est donné par les relations I-16-17-18 (page 23). Pour les métaux et les semi-conducteurs, il est calculé par:<sup>17</sup>

$$S = \frac{\pi k_B^2 T}{3 e} \left[ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad \text{Relation I-22}$$

Où:  $k_B$  est la constante de Boltzmann

$n(E) = g(E) f(E)$  représente la densité des porteurs de charge en fonction de l'énergie des électrons qui est déterminée par le produit de la densité d'états électroniques  $g(E)$  et la fonction de Fermi  $f(E)$

$\mu(E)$  représente la mobilité des porteurs de charge en fonction de l'énergie électronique

D'après la relation I-22, le coefficient Seebeck peut être augmenté par le facteur  $\frac{dn(E)}{dE}$ . Cela correspond à l'augmentation de la dérivée en énergie de la densité d'états électroniques,  $\frac{dg(E)}{dE}$ , au niveau de Fermi  $E_F$ .<sup>16,17</sup> Ainsi, un changement prononcé de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi peut conduire à un fort coefficient Seebeck. Ce changement peut être obtenu par la diminution de la dimensionnalité du système afin de confiner les porteurs de charge, en utilisant (Figure I-9) des super-réseaux sous forme de puits quantiques, des nanofils ou nanotubes, ou encore des nanoparticules.

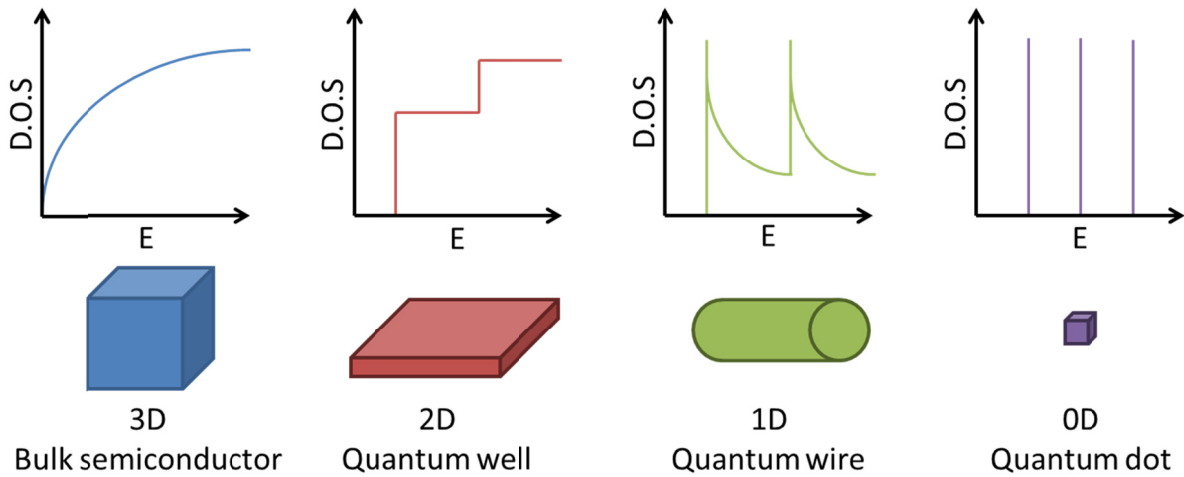


Figure I-9. Dépendance de la densité d'états (D.O.S) en énergie en fonction des dimensions du matériau

Toutefois, notons qu'à ce jour l'augmentation du coefficient Seebeck apportée par cette approche n'a pas encore clairement été vérifiée et confirmée par des résultats expérimentaux. Les résultats expérimentaux de Hicks et Harman sur des super-réseaux de PbTe/Te ont effectivement révélé une augmentation importante du coefficient Seebeck, mais l'amélioration du facteur de puissance  $PF$  et de la figure de mérite adimensionnelle  $ZT$  reste modeste.<sup>22</sup>

Au sujet du point 2: Comme précisé précédemment, la réduction de la conductivité thermique  $\kappa$  résulte essentiellement de la diminution de la composante des phonons  $\kappa_{latt}$ . L'utilisation de matériaux nanostructurés est susceptible d'apporter deux contributions supplémentaires pour diminuer  $\kappa$ :<sup>23,24</sup>

- Modification des mécanismes dominants de diffusion de phonons en vue de diminuer ainsi la capacité thermique et la vitesse de propagation moyenne
- Augmentation de la diffusion de phonons aux interfaces et aux joints de grains pour diminuer le libre parcours moyen des phonons

Pour certains matériaux, le libre parcours moyen des phonons s'étend sur une large gamme de valeurs allant de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Celui des porteurs de charge étant que de quelques nanomètres, il est tout à fait possible de renforcer de manière sélective la diffusion des phonons. La conductivité thermique peut être ainsi diminuée sans altérer le transport des porteurs de charge et donc la conductivité électrique. De plus, dans les nanostructures, les tailles de différentes «structures» (atomes, nanoparticules, défauts, joint de grains) sont de différentes dimensions, d'où la possibilité de diffuser des phonons de libre parcours moyen compris dans une large gamme de valeurs. Par

exemple, les inclusions de nanoparticules de faibles dimensions diffuseront (tout comme les défauts atomiques) plus efficacement les phonons de faible longueur d'onde, tandis que des inclusions de nanoparticules de plus grande tailles diffuseront plus efficacement les phonons de moyenne et grande longueur d'onde. Les joints de grains peuvent également jouer un rôle efficace dans la diffusion de ces phonons.<sup>25</sup>

En résumé, la Figure I-10 présente l'évolution de l'amélioration de la figure de mérite adimensionnelle  $ZT$  dans le temps. Sur cette figure, on retrouve les matériaux thermoélectriques découverts dans les années 50 à 60 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{SiGe}$ ) sur la base des voies classiques de recherche, à savoir l'optimisation de la concentration des porteurs de charge (augmentation du facteur de puissance  $PF$ ) et par la réduction de la conductivité thermique ( $\kappa$ ) en formant des compositions dérivées. Ensuite, il a fallu attendre les années 90 pour voir des percées spectaculaires grâce aux nouvelles approches basées sur la nanostructuration des matériaux.

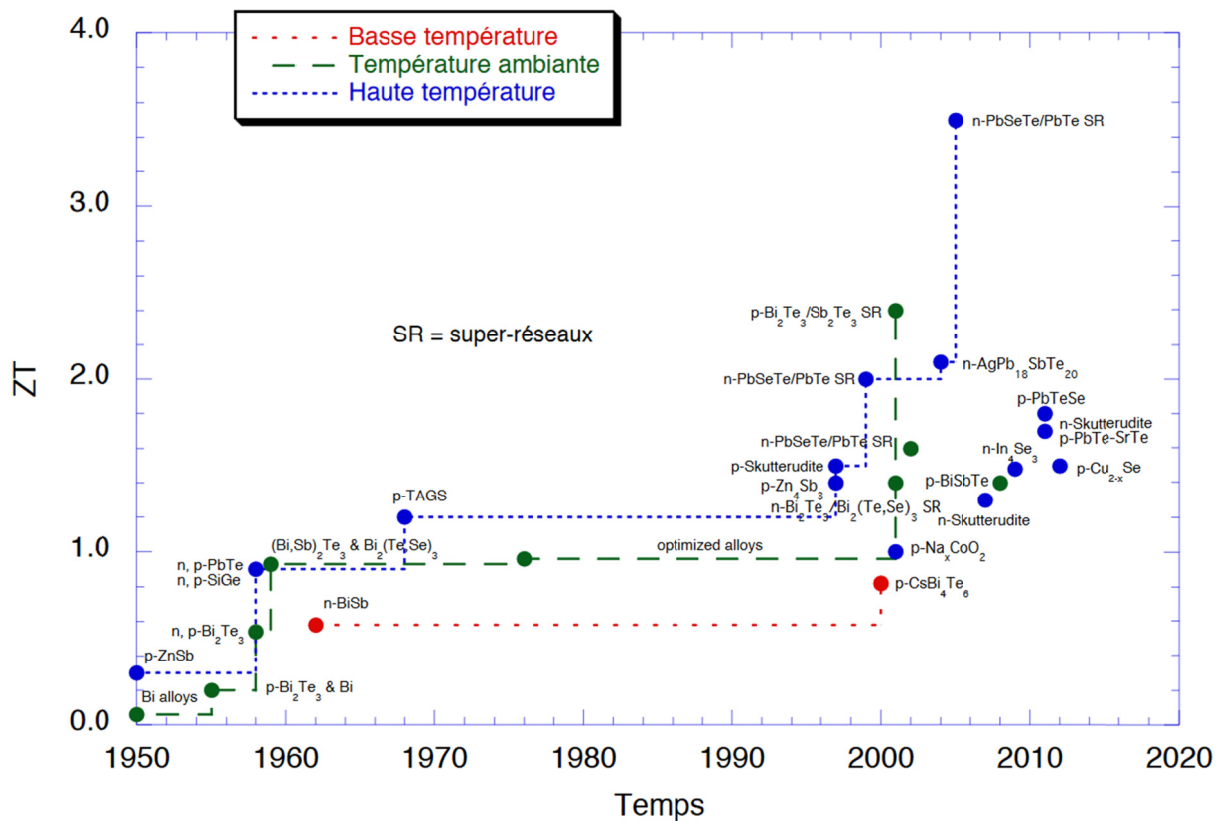


Figure I-10. Evolution du facteur de mérite adimensionnel ( $ZT$ ) en fonction du temps pour les principaux matériaux thermoélectrique. (B. Lenoir, Ecole thématique de Thermoélectricité, Juillet 2012, Ventron)

## 5. Du matériau au dispositif

### 5.1. Le couple thermoélectrique

Un «convertisseur thermoélectrique» est un assemblage de couple thermoélectrique élémentaire formant ainsi un module thermoélectrique. Pour rappel, le couple est composé de deux matériaux conducteurs (dits «jambes»), l'un de type  $p$  et l'autre de type  $n$ . Ces derniers sont reliés à une extrémité par une jonction métallique et à l'autre extrémité par un circuit électrique. Ainsi, les deux jambes sont connectées électriquement en série et thermiquement en parallèle. Du fait de la réversibilité du processus de conversion, le module thermoélectrique a deux configurations possibles, réfrigération et générateur électrique.

En configuration réfrigération (Figure I-11a), un courant électrique est imposé par le générateur créant un gradient de température par effet Peltier. Le côté froid du module absorbera la chaleur, qui est rejetée dans le milieu extérieur, au niveau de la face chaude. Ici, le flux de chaleur est opposé à la conduction thermique.

En configuration générateur électrique (Figure I-11b), un gradient de température est imposé entre les deux extrémités du couple. Celui-ci provoque le déplacement des porteurs de charge du côté chaud vers le côté froid, produisant ainsi par effet Seebeck, un courant électrique.

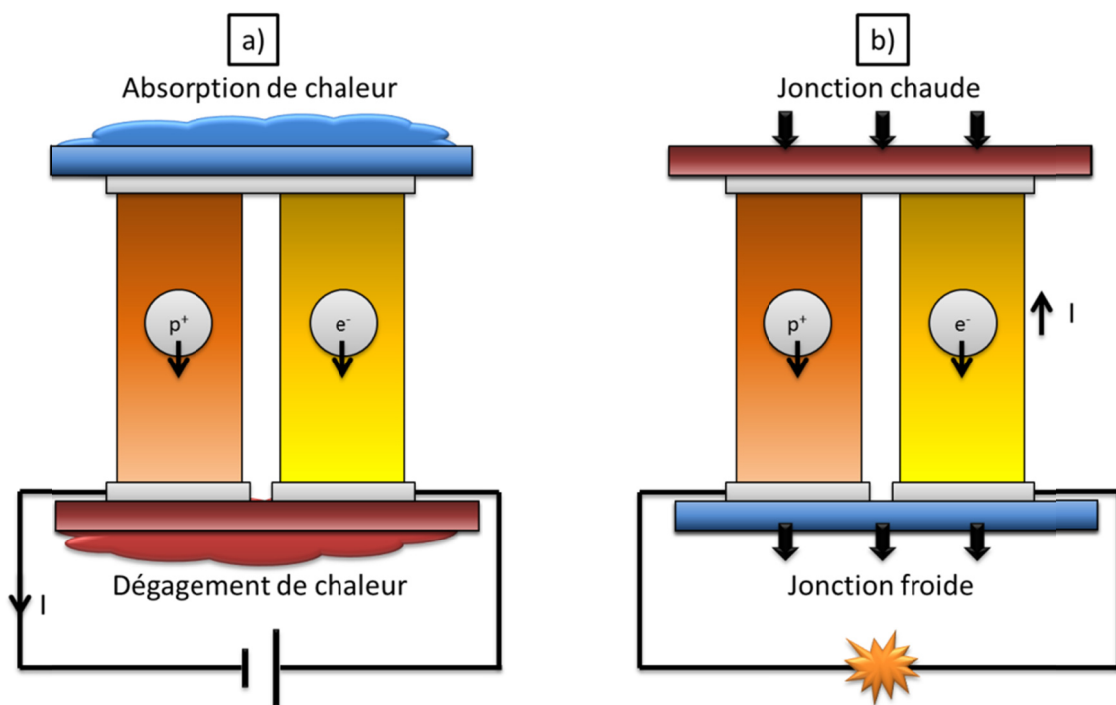


Figure I-11. Montage d'un couple thermoélectrique a) en mode réfrigération et b) en mode générateur de courant



## 5.2. Le module thermoélectrique

Au regard des applications visées actuellement, les performances de conversion d'un seul couple thermoélectrique ne se révèlent pas suffisantes. C'est pourquoi, l'assemblage de plusieurs couples de semi-conducteurs de type *p* et *n* au sein d'un dispositif appelé module, est primordial afin d'obtenir des performances suffisantes. Ces couples sont placés entre deux plaques de céramiques isolantes électriquement mais conductrices thermiquement (Figure I-12). Pour un module à génération de courant, l'application d'une différence de température à ses interfaces générera un courant électrique. Inversement, la circulation d'un courant électrique au travers du module réfrigérant engendrera une absorption de chaleur d'un côté du module et un rejet de l'autre, opérant ainsi en mode réfrigération.

Malgré leurs performances encore limitées, les modules thermoélectriques sont d'ores et déjà intégrés dans divers équipements en raison des avantages notables qu'ils présentent vis-à-vis des dispositifs conventionnels. En effet, l'aspect silencieux, le faible encombrement, ou encore l'absence de pièces mobiles supprimant toutes vibrations et toutes opérations de maintenance constituent des avantages indéniables. Il est devenu aisé de se procurer des modules thermoélectriques pour des systèmes de refroidissement (modules à effet Peltier). Pour les applications de conversion à haute température, les dispositifs sont cependant restreints à des secteurs de niches technologiques compte tenu de leurs coûts élevés (procédé d'élaboration, composants utilisés). De nombreux projets portent actuellement sur la recherche de nouveaux matériaux et le développement de nouveaux thermogénérateurs pour la production d'électricité à partir de la chaleur perdue.

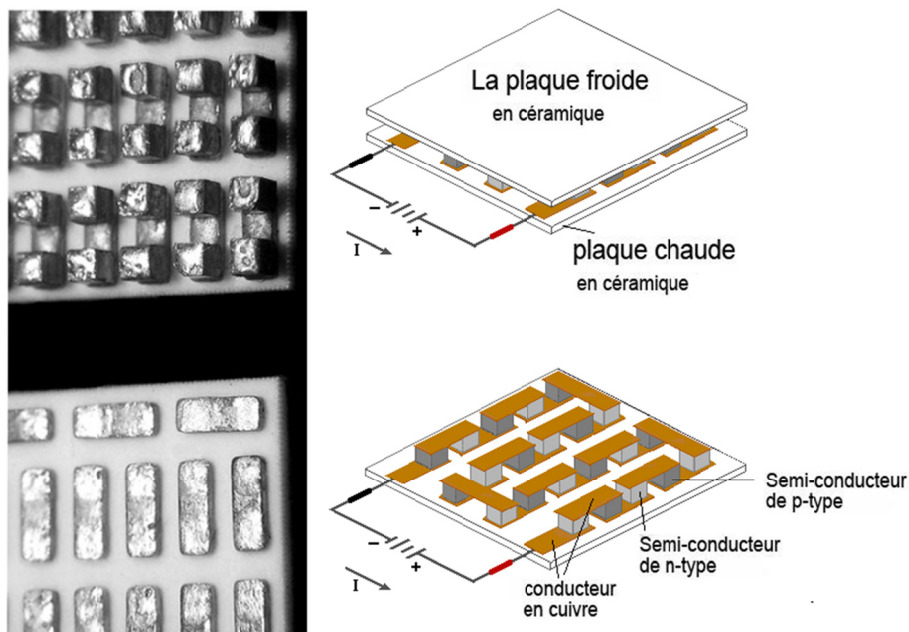


Figure I-12. Le module thermoélectrique (<http://energiein.e-monsite.com>)

### 5.3. Les applications

#### Application en mode «réfrigération»: Les modules à effet Peltier

Actuellement, les dispositifs thermoélectriques semblent être plus adaptés à leur utilisation en configuration réfrigération en raison des avantages précédemment cités. Outre leurs faibles rendements, le principal avantage de ces dispositifs par rapport aux systèmes classiques est l'absence de liquide ou de gaz réfrigérant.<sup>13,26</sup> De plus, grâce à leurs compacités, les modules réfrigérants peuvent être utilisés pour un refroidissement local des composants et systèmes électroniques (microprocesseurs sur-cadencés, LED...) (Figure I-13a). Cela permet de limiter l'échauffement de ces derniers et ainsi d'augmenter leurs performances et durées de vie.<sup>27</sup> Ces modules sont aussi utilisés dans des applications de réfrigération itinérante sous forme de réfrigérateurs portables, qu'ils soient alimentaires, ou utilisés pour le transport d'organes (Figure I-13b).

De nos jours, certains industriels utilisent l'effet Peltier à plus grande échelle comme dans des systèmes de climatisation. En effet, dans le secteur automobile, cette technologie, particulièrement fiable, a conduit à la conception de systèmes climatiseurs réversibles. Par exemple, depuis 1999, Gentherm, société américaine, anciennement Amerigon, commercialise un modèle de siège automobile chauffant ou refroidissant utilisant des dispositifs thermoélectriques (Figure I-13c). Cette société vise également à refroidir localement le passager en utilisant des ventilateurs thermoélectriques. L'idée est ici d'éviter de refroidir complètement l'habitacle du véhicule et ainsi de diminuer la consommation du moteur liée à une utilisation exagérée de la climatisation.

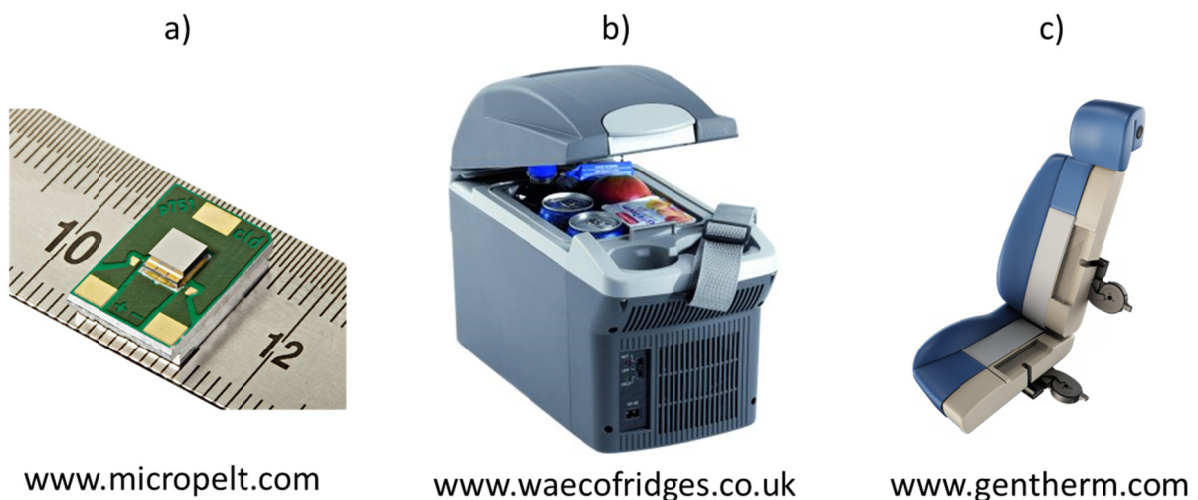


Figure I-13. Applications de refroidissement à base de modules thermoélectriques: a) circuit imprimé, b) réfrigérateur portable, et c) siège automobile

## Chapitre I: Généralités

D'autres groupes de recherche travaillent aussi sur l'intégration de microdispositifs à effet Peltier au sein des fibres textiles afin de confectionner des vêtements intelligents ayant la capacité de refroidir ou réchauffer la peau. Ces recherches intéressent notamment l'armée afin d'équiper les soldats, intervenant dans des milieux désertiques ou polaires, de systèmes de climatisation portables de faible masse. Ces vêtements intelligents pourraient être également utilisés par des personnes travaillant dans des zones de fortes températures (pompiers, ouvriers sidérurgistes, artisans verriers...).

Enfin, les modules offrant un contrôle très précis de la température (thermostabilisation) sont utilisés dans certains appareils de mesure où la température doit être parfaitement ajustée et stabilisée (polarimètre par exemple).

### Application en mode «générateur de courant»: Les thermogénérateurs

Les thermogénérateurs (TEG) basés sur le principe décrit précédemment sont utilisés depuis longtemps pour la génération de puissance électrique, allant des basses puissances (microwatts) jusqu'aux hautes puissances (quelques kilowatts), à partir de sources de chaleurs diverses. Par exemple, on peut citer les radios alimentées par des TEG chauffées par une lampe à pétrole dans des régions lointaines de Sibérie dans les années 50 (Figure I-14a), ou bien des fours à bois qui peuvent produire quelques dizaines de watt d'électricité grâce à un module TEG intégré (Figure I-14b). Ce type d'applications est donc spécifique aux zones isolées ou lointaines où il n'y a pas de réseaux électriques.



*Figure I-14. a) Module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole, et b) four à bois avec module thermoélectrique intégré (zhuoxins.en.alibaba.com)*

Un autre exemple célèbre d'application est celui des Radioisotopes Thermoelectric Generators (RTG).<sup>28,29</sup> Ces dispositifs utilisent le rayonnement naturel de la décomposition d'un élément radioactif ( $^{238}\text{Pu}$  comme le montre la Figure I-15b,  $^{90}\text{Sr}$  ou  $^{210}\text{Po}$  par exemple) comme source de chaleur (environ 1000 °C). Ils sont développés pour l'alimentation électrique d'équipements requérant une source d'énergie stable et fiable, sur plusieurs années et sans maintenance. Ces générateurs sont utilisés pour l'alimentation électrique de systèmes placés dans des environnements isolés ou inaccessibles (phares et balises de navigation, stations météo). L'application la plus connue des RTG concerne les sondes spatiales de la NASA (Figure I-15a).<sup>28,29</sup> Dans ce cas, l'utilisation de ce type de générateur est nécessaire car, lorsqu'une sonde est envoyée au-delà de Mars, les panneaux solaires ne reçoivent plus assez de rayonnement solaire pour alimenter les instruments de la sonde. Les thermogénérateurs RTG sont la preuve irréfutable de la grande fiabilité des dispositifs thermoélectriques. En effet, la sonde spatiale américaine Voyager, lancée en 1967, continue à transmettre des informations depuis les confins du système solaire plus de 40 ans après son lancement. Elle a quitté le système solaire en septembre 2013. Un autre exemple est la sonde Cassini qui vient d'émettre ses derniers signaux le 17 Septembre 2017 après 20 ans de fonctionnement notamment autour de Saturne.

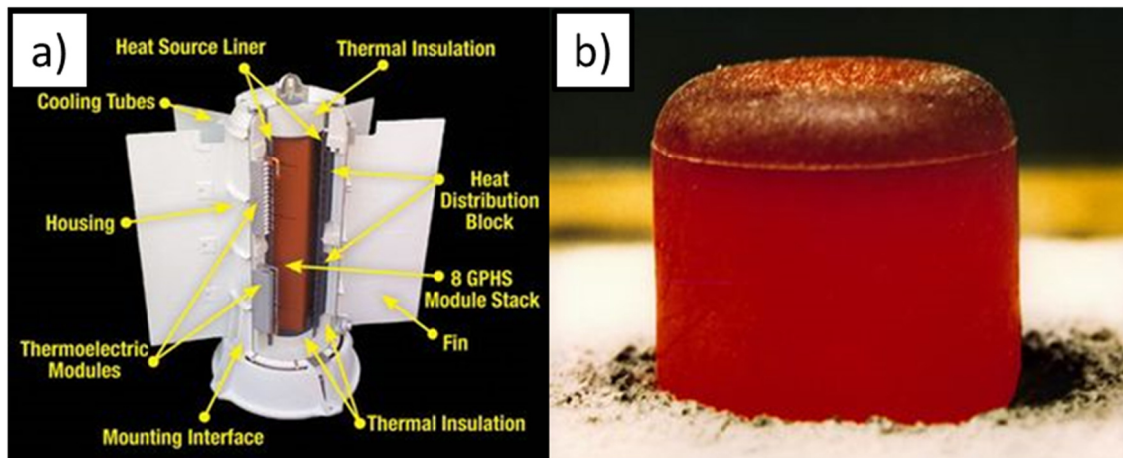


Figure I-15. Description a) d'un RTG dans le domaine de l'aérospatial, et b) d'une pastille de  $^{238}\text{Pu}$  utilisée dans certains RTG

A l'heure actuelle, la thermogénération est l'une des applications les plus prometteuses de la thermoélectricité compte tenu de l'énorme quantité de chaleurs perdues produites dans les secteurs industriel, automobile et du bâtiment. Cette énergie pourrait être récupérée et convertie en puissance électrique. Par exemple, au sein d'une automobile, 70% de l'énergie produite par un moteur thermique lors de la combustion du carburant est perdue sous forme de chaleur (Figure I-16a).<sup>30,31</sup> Ainsi, par l'utilisation de thermogénérateurs situés sur la ligne d'échappement (Figure I-16b), la chaleur perdue serait transformée en énergie électrique afin

## Chapitre I: Généralités

d'alimenter les différents dispositifs électroniques de la voiture. A noter qu'afin de pouvoir exploiter cette émission de chaleur, il est nécessaire d'utiliser un matériau thermoélectrique très stable à 400 °C. Ces thermogénérateurs permettront alors de diminuer la consommation en carburant et ainsi de réduire les émissions de gaz à effet de serre. De nombreux grands fabricants automobiles et équipementiers s'intéressent à la thermoélectricité tels que Renault Trucks, Fiat, GM, Toyota, Jaguar Land Rover, Valéo, Sango, Komatsu, Hutchinson. Certaines séries de véhicule de chez BMW ont déjà été équipées de prototype comme en témoigne la Figure I-16c. Néanmoins l'intégration de modules sur une ligne d'échappement est technologiquement compliquée, en raison des fortes vibrations et des cycles de température qui ne permettent pas de produire une source électrique constante. Aucun constructeur n'a à ce jour commercialisé ce type de produit.

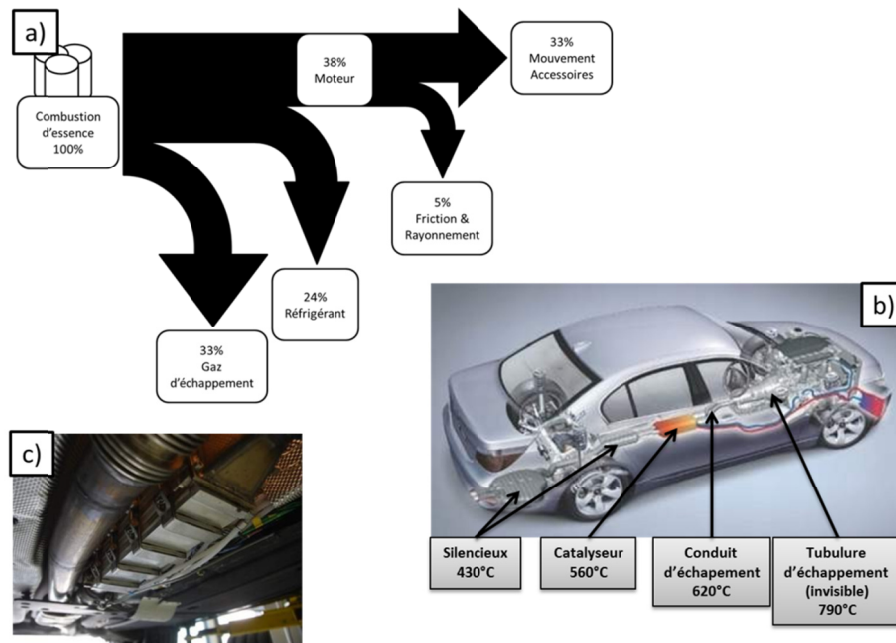


Figure I-16. a) Bilan énergétique d'un véhicule, b) source de chaleur possible pour la récupération d'énergie, et c) Module thermoélectrique intégré au catalyseur d'un véhicule

A plus petite échelle, il est possible d'exploiter la différence de chaleur entre le corps humain et l'air ambiant afin d'alimenter des appareils électroniques de petite taille. L'exemple le plus connu est la montre Thermic de Seiko. Le gradient de température entre le poignet et l'air ambiant est de 1 K. Ainsi, des modules installés dans la montre délivrent au maximum 22  $\mu\text{W}$  sous 300 mV et un amplificateur de tension est utilisé afin d'augmenter la tension à 1.5 V. La batterie de la montre est alors alimentée. L'alimentation électrique d'appareils médicaux (pacemaker, électro-encéphalogramme) existe également. L'autonomie fortement accrue de ces



appareils médicaux permet ainsi un suivi à distance du patient ainsi qu'une amélioration de son confort de vie.<sup>32</sup>

Tout comme dans les applications en réfrigération, plusieurs études portent également sur la réalisation de textiles thermoélectriques mais en thermogénération.<sup>33,34</sup> Dans le secteur militaire, la possibilité d'équiper les futurs soldats de «vêtements thermoélectriques» permettrait d'alimenter l'ensemble de l'équipement tactique de combat porté par les soldats (GPS, système de transmission d'informations...). En utilisant ces textiles, une réduction de poids (jusqu'à 30%) est espérée car ces thermogénérateurs permettraient de se dispenser des batteries habituellement utilisées pour l'équipement tactique. Les avancées scientifiques sont cependant encore très limitées.

## 6. Etat de l'art

### 6.1. Les matériaux thermoélectriques conventionnels

Les matériaux dits conventionnels sont ceux qui sont utilisés dans les dispositifs actuels, que ce soit en réfrigération ou en génération d'électricité. Bien que découverts il y a plusieurs dizaines d'années, les matériaux qui vont être évoqués dans cette partie font toujours l'objet de recherches actives de la part de la communauté scientifique, afin d'améliorer leurs propriétés. Ces matériaux peuvent être classés selon leur gamme de température optimale de fonctionnement.

#### ➤ **Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et ses dérivés (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub>(200 - 450 K)**

Les matériaux à base de tellure de bismuth sont les matériaux les plus performants au voisinage de la température ambiante et sont donc les plus couramment utilisés dans des applications de réfrigération ou génération sous faible gradient de température.<sup>35</sup> Le Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> présente une structure rhomboédrique (*R3m*) caractérisée par l'empilement de couches atomiques suivant: Te<sub>(1)</sub>-Bi-Te<sub>(2)</sub>-Bi-Te<sub>(1)</sub>

Le composé Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> est sujet à la non-stœchiométrie. En modifiant celle-ci, il est possible d'obtenir des coefficients Seebeck soit négatifs soit positifs. Effectivement, le composé non-dopé Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> avec 60 at.% de Te est de type *p* avec son meilleur coefficient Seebeck de  $S \approx 230 \mu\text{V/K}$ . En revanche, si la proportion de Te augmente, le coefficient Seebeck diminue vers zéro, puis devient négatif pour environ 63 at.% de Te. La conductivité thermique du composé Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> est de  $\kappa \approx 1.9 \text{ W/m K}$  à température ambiante et ne dépend pratiquement pas de la composition. Le facteur de mérite maximum, à température ambiante, du composé Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> du type *p* est de 0.75 et celui du type *n* est de 0.86. La figure de mérite *ZT* du composé peut être améliorée via la formation de solutions solides entre les composés Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et Bi<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>.

Les composés à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sont utilisés pour une gamme de température allant de 200 K à 450 K et sont principalement employés pour des applications de refroidissement. Au-delà, les performances sont fortement dégradées.

### ➤ **PbTe et ses dérivés (450 – 800 K)**

PbTe fut l'un des premiers matériaux à être étudié en thermoélectricité à haute température (700 K). Il présente une masse atomique élevée (335 g/mol) et une conductivité thermique de réseau relativement faible ( $\kappa_{latt} \approx 2 \text{ W/m K}$  à 300 K). Le PbTe présente une structure cubique ( $Fm\bar{3}m$ ) avec un site en (0, 0, 0) pour le Pb et un site en ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) pour le Te.

Tout comme pour le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , il est possible de moduler son coefficient Seebeck en jouant sur la composition du matériau. Des matériaux de types *p* ou *n* peuvent être obtenus par simple écart à la stœchiométrie ou par substitution sur les sites Pb (par Sn) ou Te (par S, Se).<sup>15,17,36</sup> D'autre part, la préparation de solutions solides (PbTe - SnTe) a permis une baisse de la conductivité thermique du réseau sans affecter les propriétés de transport électronique. La valeur de *ZT* approche l'unité en type *n* mais n'est que de 0.7 en type *p* à 700K. Ces matériaux ont été très étudiés pour des applications de thermogénérateur à radio-isotope (RTG). Néanmoins, des problèmes de stabilité chimique sont constatés sur les composés de type *p*. Ces matériaux peuvent être utilisés dans une gamme de température allant de 450 à 800 K. Au-delà, des problèmes de sublimation apparaissent et il est alors nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée.<sup>37</sup>

### ➤ **Composés TAGS (Tellurium-Antimony-Germanium-Silver)**

Ces composés sont obtenus par solution solides entre les alliages  $\text{AgSbTe}_2$  et  $\text{GeTe}$ . Ils peuvent être représentés suivant la formulation  $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$ . Ce dernier présente une structure cubique de type Rock-Salt, relativement similaire au PbTe à haute température.

Cette famille de composés est caractérisée par une grande dispersion des valeurs de *ZT* dues aux nombres importants de formulations possibles. Néanmoins, les valeurs de *ZT* dépassent généralement l'unité après optimisation de la formulation. Les formulations  $x = 0.8 - 0.85$  sont les compositions les plus étudiées. Ces dernières présentent de hautes valeurs de *ZT* liées à des propriétés de transport électriques et thermiques optimales<sup>38</sup>. De plus, ces compositions sont marquées par des propriétés mécaniques intéressantes, ce qui est un point positif en vue de l'intégration dans des modules thermoélectriques.

### ➤ **Alliages Si-Ge (1000 – 1300 K)**

Les alliages de formulation  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sont des matériaux thermoélectriques performants à très haute température. Ces derniers peuvent fonctionner jusqu'à des températures de 1300 K sous vide sans dégradation notable,<sup>28</sup> raison pour laquelle ils furent utilisés dans les sondes

spatiales Voyager. Le Si et Ge sont des semi-conducteurs qui présentent des facteurs de puissance  $PF$  élevés mais sont limités par leur conductivité thermique assez forte. Il est possible de réduire cette conductivité thermique par l'intermédiaire de la formation des solutions solides  $Si_{1-x}Ge_x$ . Ainsi, par exemple, une conductivité thermique à température ambiante de l'ordre de 3.6 à 4.5 W/m K est obtenue pour la solution solide  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ .<sup>39</sup> Ces valeurs sont nettement inférieures aux conductivités thermiques du Si (150 W/m K) ou du Ge pur (63 W/m K).<sup>15</sup> Les performances élevées de ces matériaux ont permis de remplacer les alliages Pb-Te habituellement employés dans les RTG. D'autre part, il est possible d'obtenir des matériaux de type  $p$  et  $n$  en utilisant des dopages au B ou P respectivement. Les formulations les plus intéressantes du point de vue thermoélectrique ont été observées dans les composés riches en Si (pour  $x = 0.1 - 0.3$ ), avec des figures de mérite  $ZT$  atteignant 0.7 à haute température.<sup>40,41</sup>

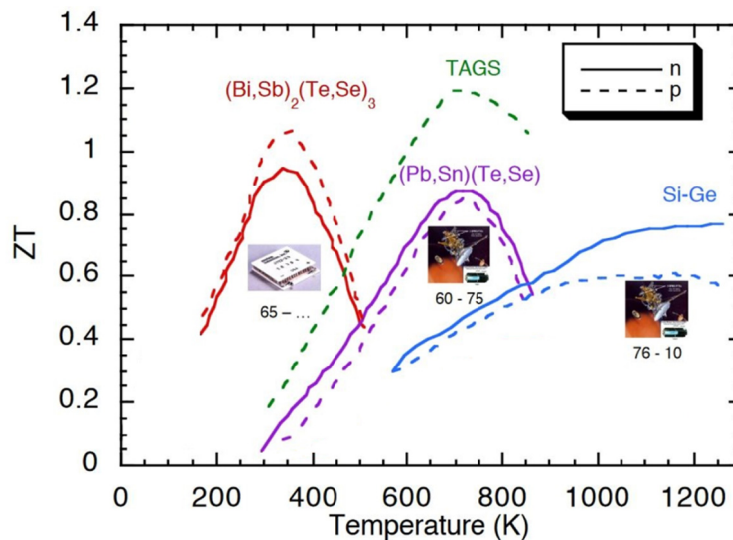


Figure I-17. Evolution de la figure de mérite  $ZT$  des composés thermoélectriques conventionnels en fonction de la température

La Figure I-17 montre, qu'à l'heure actuelle, les matériaux thermoélectriques conventionnels, bien qu'étendus sur une gamme de températures importante (150 - 1300 K), présentent des figures de mérite encore trop faibles pour porter le domaine de la thermoélectricité à grande échelle (Figure I-17). Ces dernières sont actuellement voisines de l'unité, ce qui conduit à des rendements de conversion d'environ 5 - 7%. Ces valeurs restent faibles en comparaison du rendement d'un moteur à combustion modernes ( $\approx 30 - 40\%$ ),<sup>42</sup> ou celui d'environ 30% pour les réfrigérateurs domestiques.<sup>13</sup> À ces résultats s'ajoutent d'autres limitations telles que la toxicité (Pb, Te) ou le coût élevé (Ge, Ag) des éléments employés. Si l'équilibre inconvénients/avantages est acceptable pour certaines applications de niche, il reste



néanmoins fortement limitant pour concurrencer les systèmes traditionnels, que ce soit en réfrigération ou en génération d'électricité. L'amélioration des matériaux existants et le développement de nouveaux matériaux sont donc primordiaux pour envisager des applications économiquement rentables.

## **6.2. Les nouveaux matériaux thermoélectriques**

La thermoélectricité connaît, depuis le milieu des années 90, un fort regain d'intérêt notamment en raison des problèmes environnementaux et énergétiques auxquels notre planète est confrontée. L'identification de nouveaux composés moins toxiques, moins chers, et plus performants, est apparue ainsi nécessaire, avec l'essor des recherches sur les énergies renouvelables. Dans le même temps, l'émergence des nouveaux concepts de basse dimensionnalité ou encore du PGEC (Phonon Glass and Electron-Crystals), décrits précédemment, ont permis l'identification de nombreux nouveaux matériaux prometteurs.

### **a. Les composés intermétalliques**

Dans la famille des composés intermétalliques, la découverte de nouveaux matériaux thermoélectriques est basée en partie sur le concept de PGEC (Phonon Glass and Electron-Crystals). Pour rappel, l'idée globale de ce concept, énoncé par Slack en 1995,<sup>18</sup> consiste à fabriquer des matériaux dans lesquels seraient favorisées, simultanément, la diffusion des phonons (pour avoir une faible conductivité thermique de réseau) et la mobilité des porteurs de charges (pour avoir une faible résistivité électrique). Trois classes principales de matériaux intermétalliques ont émergé suite à ce concept:

#### **➤ Les Half-Heusler**

Les composés de type Half-Heusler, de formule générale XYZ avec X et Y des métaux de transition et Z un métalloïde ou un métal, cristallisent dans une structure cubique à face centrée.<sup>43</sup> L'absence d'une partie des atomes Y (phases d'Heusler : XY<sub>2</sub>Z), remplacée par un sous-réseau ordonné de lacunes, permet d'obtenir des propriétés semi-conductrices, voir semi-métalliques. Ces composés présentent ainsi des facteurs de puissance  $PF$  relativement élevés, à la fois en type  $n$  et en type  $p$ . De plus, le nombre considérable de substitutions et/ou dopages possibles permet de moduler aussi bien les propriétés de transport que le type de conduction électrique. Cependant, en raison de leur faible complexité cristalline, ces matériaux possèdent des conductivités thermiques trop élevées pour obtenir des  $ZT$  supérieurs à l'unité ( $ZT \approx 0.7$  à 700 - 800 K).<sup>44,45</sup>

➤ **Les Clathrates**

La deuxième grande famille de composés est celle des clathrates. Ces matériaux ont des structures dites à «cages». Les atomes qui les constituent forment des polyèdres complexes, à l'intérieur desquels peuvent se retrouver emprisonnés des atomes ou des molécules (on parle alors de «cages» ou de «cavités»). Les deux principales structures des clathrates thermoélectriques sont les types I et II; ces deux structures diffèrent par le nombre et la taille de leurs cavités. Ces composés présentent généralement une faible conductivité thermique et un très grand nombre de variétés structurales. A l'heure actuelle, les composés les plus étudiés sont constitués d'un réseau Si, Ga-Ge ou Ga-Sn, formant les «cages», tandis que les atomes emprisonnés sont principalement des terres-rares ou des alcalino-terreux.<sup>46</sup> Pour les clathrates et pour des températures proches de 800 K, des  $ZT$  de l'ordre de 1.2 en type  $p$  et de l'ordre de 1.4 en type  $n$  peuvent être atteints, comme c'est le cas pour  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ .<sup>46-49</sup> Néanmoins, ces matériaux sont coûteux, du fait des éléments qui les composent (Ge, Ga).

➤ **Les Skutterudites**

Les skutterudites font partie des matériaux les plus prometteurs pour des applications à température intermédiaire (600 - 900 K). Cette famille de matériaux regroupe des composés binaires de formule générale  $MX_3$ , où M désigne un métal de transition (Co, Rh, Ir) et X un atome du groupe V appelé pnictogène (P, As ou Sb). Ces matériaux possèdent de nombreuses possibilités de substitutions, aussi bien sur le site du métal que sur le site du pnictogène et ils offrent un très large éventail de propriétés physiques (thermoélectricité mais aussi propriétés magnétisme ou supraconductivité). Ces composés peuvent également être représentés sous la forme  $\#M_4X_{12}$  où # représente une lacune. Les skutterudites peuvent alors être «remplies» lorsque ces cavités, caractéristiques de leur structure, sont occupées par des atomes tels que des alcalins, des alcalino-terreux ou encore des terres-rares. Parmi tous les composés de cette famille qui ont été synthétisés et étudiés, le composé  $CoSb_3$  et ses dérivés possèdent à ce jour les meilleures performances thermoélectriques avec des  $ZT$  avoisinants l'unité à 773 K.<sup>50</sup> Ces matériaux sont aujourd'hui étudiés par la NASA pour une intégration dans des RTG.

➤ **Les phases de Zintl**

Pour des applications à hautes températures, les phases de Zintl, de formule générale  $A_{14}MPn_{11}$  (A : élément divalent, M : métal de transition et Pn : pnictogène) telle que  $Yb_{14}MnSb_{11}$  se positionnent parmi les meilleurs candidats opérant au-dessus de 1000 K.<sup>11,51-54</sup> Ces composés ternaires de type  $p$  possèdent une structure cristalline complexe qui leur confèrent une conductivité thermique basse et la possibilité de faire varier sa composition chimique. Avec des  $ZT$  supérieurs à l'unité dans plusieurs composés ( $ZT = 1.3$  à 1223 K),<sup>11</sup> ils se présentent comme les futurs remplaçants des composés Si-Ge au sein des RTGs, avec, une fois encore, une limitation

au niveau du coût des matières premières (Yb). Très récemment, un nouveau composé appartenant à la famille des phases de Zintl a été rapporté avec des performances thermoélectriques élevées ( $ZT = 1.51$  à  $716$  K), le composé  $Mg_3(Sb,Bi)_2$ .<sup>55,56</sup> Les performances de ce dernier proviennent d'un réseau de conduction électronique isotrope malgré une structure en couche hétérogène. Il a été montré, sur ce composé, que le désordre Sb/Bi permet de réduire la conductivité thermique phononique du matériau à sa limite intrinsèque sans affecter le transport électronique.

### **b. Les composés oxydes**

Les oxydes constituent un exemple de nouveaux composés explorés mais qui sont classés comme des matériaux thermoélectriques peu performants. En effet, les oxydes métalliques présentent des liaisons fortement ioniques qui induisent une faible mobilité des porteurs de charge en comparaison avec les composés covalents. Il en résulte donc des facteurs de puissance  $PF$  faibles en raison d'une résistivité électrique élevée. Néanmoins, les oxydes présentent de nombreux avantages pour la thermoélectricité puisqu'ils sont, à priori, stables thermiquement et qu'ils sont souvent constitués d'éléments peu coûteux et non toxiques. Comme les nouveaux matériaux cités ci-dessus, la communauté scientifique s'est fortement penchée sur la recherche de nouveaux matériaux oxydes thermoélectriques à la fin des années 90 et au début des années 2000. Ce regain d'intérêt est principalement né de propriétés thermoélectriques relativement élevées les composés  $ZnO$ ,  $In_2O_3$  (type  $n$ ) et les travaux sur les phases cobaltites telles que  $Na_xCoO_2$  et  $Ca_3Co_4O_9$  (type  $p$ ).<sup>57-59</sup>

### **c. Les composés chalcogénures (S, Se et Te)**

Après avoir présenté les familles des composés thermoélectriques intermétalliques et oxydes, nous arrivons à la famille de composés qui nous a intéressé lors de ces travaux de thèse: la famille des chalcogénures. Comme montrée dans l'état de l'art sur les matériaux conventionnels, cette famille contient de nombreux composés qui présentent des performances thermoélectriques élevées ( $Bi_2Te_3$ ,  $PbTe$ ). Comparés aux oxydes métalliques, les chalcogénures métalliques (S, Se et Te) présentent des liaisons plus covalentes, voir métalliques pour les composés à base de Te. Ils sont donc caractérisés par des conductivités électriques plus élevées en adéquation avec les critères des matériaux applicables au domaine de la thermoélectricité. De plus, de nombreux composés de cette famille présentent des structures en couche qui, en accord avec les théories de basse dimensionnalité de Hick et Dresselhaus,<sup>19,20</sup> sont susceptibles de présenter des coefficients Seebeck intéressants. A cela s'ajoute, dans le cas de ces structures en couche, de larges possibilités d'optimisation des propriétés à travers la maîtrise de la texturation de ces matériaux.

### ➤ Les dichalcogénures $\text{MX}_2$

Cette catégorie de composés, se nomme aussi «Transition Metal Dichalcogenides (TMDCs)», et a une formule générale  $\text{MX}_2$ , où  $X$  est un chalcogène (S, Se, Te), et  $M$  est Re, Pt, Sn, Pb ou un métal de transition des groupes IVb, Vb, VIb. D'un point de vue structural, ce sont des composés lamellaires qui possèdent donc une forte anisotropie de liaisons : des liaisons fortes covalentes au sein des couches et des interactions plus faibles de Van der Waals assurant le lien entre ces couches. Leur structure lamellaire résulte d'un empilement de feuillets bidimensionnels infinis comportant la succession de trois couches atomiques X-M-X. Les deux couches externes de chaque feuillet sont constituées d'atomes de chalcogènes en arrangement hexagonal compact, tandis que la couche centrale est composée d'atomes métalliques.

La coordination préférentielle est alors déterminée par le caractère plus ou moins covalent de la liaison métal/chalcogène (c'est-à-dire par la différence d'électronégativité entre le métal et le chalcogène). Ainsi, la coordination octaédrique sera privilégiée dans les composés plus ioniques pour les métaux issus du groupe IVb puisqu'elle maximisera la distance entre les chalcogènes chargés négativement. En revanche, le recouvrement des fonctions d'ondes du métal et du chalcogène est optimisé en coordination trigonal prismatique pour les métaux du groupe Vb et VIb (sauf Cr puisque  $\text{CrX}_2$  n'existe pas). L'empilement des feuillets S-M-S selon l'axe  $c$  donne naissance à de nombreux polytypes (Figure I-18).

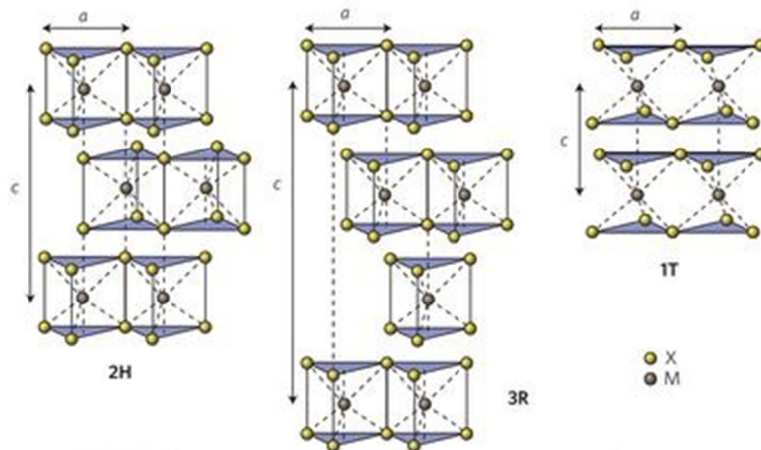


Figure I-18. Représentation des trois premiers polytypes  $\text{MX}_2$  <sup>60</sup>

Toutes les formes de polytypes possibles (notées selon la systématique de Ramsdell) résultent de glissements latéraux de feuillets, voire d'une alternance de feuillets octaédriques ou trigonaux prismatiques.<sup>61</sup> Ils sont répertoriés selon l'appellation 1T, 2H, 3R, 4H et 6R. Les trois

premiers étant représentés à titre d'exemple sur la Figure I-18. Dans cette notation, le chiffre indique le nombre de sandwiches S-M-S par cellule élémentaire le long de l'axe  $c$  ; T, H, et R indiquent respectivement les symétries trigonale, hexagonale ou rhomboédrique des mailles élémentaires. Le métal est en site octaédrique dans la phase 1T, alors qu'il peut être respectivement en site trigonal prismatique ou en coordination mixte, octaédrique et trigonale prismatique, dans les polytypes 2H, 3R, 4H et 6R.

Comme précisé précédemment, le comportement électrique de cette famille de composés varie grandement en fonction du métal associé au chalcogène. Par exemple, le comportement électrique des composés sulfures  $MS_2$  varie depuis l'isolant ( $HfS_2$ ) jusqu'au métal ( $NbS_2$ ), en passant par un caractère semi-conducteur ( $TiS_2$ ). Il en résulte que très peu de composés  $MX_2$  répondent réellement aux critères pour la thermoélectricité précédemment présentés.

Le composé le plus étudié dans ce domaine est le composé  $TiS_2$ . Les propriétés thermoélectriques de ce dernier ont été rapportées en 2001 par Imai *et coll.* avec une valeur de coefficient Seebeck élevée ( $S = -250 \mu V/K$  à 300 K) associée à une résistivité électrique relativement faible et métallique ( $\rho = 1.7 m\Omega cm$  à 300 K) sur monocristal.<sup>62</sup> Un facteur de puissance de  $3.71 mW/m K^2$  est alors obtenu. Cette valeur est comparable à celle du composé  $Bi_2Te_3$ . Néanmoins, la conductivité thermique de réseau de ce composé reste élevée d'où l'obtention d'un facteur de mérite  $ZT$  faible (0.15 à température ambiante, 0.4 à 700 K).<sup>63-65</sup> Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés au composé  $TiS_2$ , et plus particulièrement, à l'effet de l'élaboration par mécanosynthèse sur les propriétés thermoélectriques (Chapitre III). Un état de l'art de ses propriétés thermoélectriques y sera présenté de manière approfondie.

D'autre part, des travaux théoriques récents ont montré un certain potentiel d'amélioration des propriétés thermoélectriques d'autres composés de cette famille, tels que le  $MoX_2$  ou encore  $WX_2$  ( $X = S, Se$ ).<sup>66,67</sup> Néanmoins, malgré des améliorations significatives, les figures de mérites restent assez faibles.

### ➤ **Sulfures de type Misfit**

Les sulfures de type  $MS_2$  font aussi partie d'une famille encore plus large, les composés sulfures de type misfit de formule général  $[TS]_{1+m}[MS_2]_n$  où  $T = Sn, Pb, Bi$  et  $M = Ti, V, Cr, Nb$  et  $Ta$  avec  $n = 1, 2, 3$ .<sup>68</sup> La structure cristallographique de ces composés correspond en une alternance de couches  $TS$  et  $MS_2$ , comme le montre la Figure I-19 pour le composé  $(LaS)_{1.14}NbS_2$ . La structure cristalline et les propriétés physiques de cette famille de composés sulfures de type misfit ont été largement étudiées dans les années 1990 de par la diversité des comportements électriques qu'elles présentent en fonction de la nature des couches  $MS_2$ .<sup>68</sup> Au cours des dernières années, les sulfures de type misfit ont suscité un intérêt notable pour la communauté

thermoélectrique en raison de leur structure adaptée au concept PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) présenté précédemment. En effet, la couche  $TS$  intercalée est principalement responsable de la diffusion des phonons (réduction de  $\kappa_{latt}$ ) et la couche  $MS_2$  de type  $CdI_2$  correspond à la couche de transport des charges.<sup>69,70</sup>

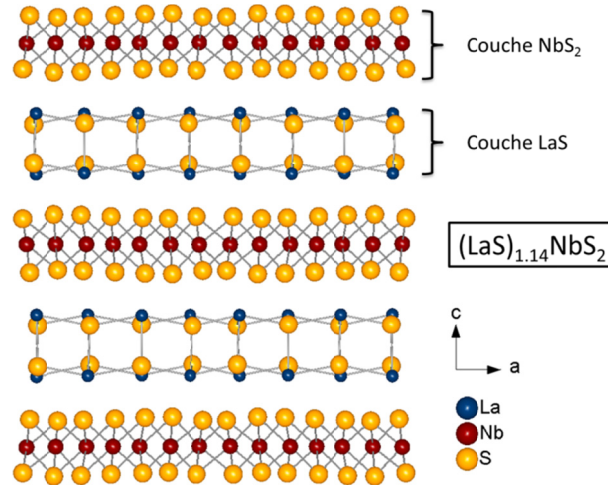


Figure I-19. Représentation de la structure du composé misfit  $(LaS)_{1.14}NbS_2$

Jusqu'à présent, seul  $[MS]_{1+m}NbS_2$  avec  $M$  = éléments de terres rares,  $[LaS]_{1.2}CrS_2$  et  $[MS]_{1+m}TiS_2$  avec  $M$  = Sn, Pb ou Bi ont été étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques.<sup>63,71-77</sup> Les systèmes à base de  $NbS_2$  possèdent une conduction de type  $p$ , tandis que les systèmes à base de  $CrS_2$  montrent un type de conduction  $n$ .

Les composés sulfures de type misfit sont très sensibles aux variations microstructurales en raison de la nature anisotrope de leurs liaisons atomiques. Cette anisotropie induit de grandes différences des propriétés de transport. Par exemple, dans les composés  $(LaS)_{1.2}CrS_2$  et  $(LaS)_{1.14}NbS_2$ , il a été démontré une faible conductivité thermique  $\kappa_{tot}$ , en particulier dans la direction hors-plan, avec un minimum observé pour les matériaux fortement texturés  $(LaS)_{1.2}CrS_2$  ( $\kappa_{tot} \approx 0.92$  W/m K) et  $(LaS)_{1.14}NbS_2$  ( $\kappa_{tot} \approx 1.34$  W/m K). Ceci résulte principalement de la très faible contribution phononique de la conductivité thermique de l'ordre de  $\kappa_{latt} \approx 0.84$  W/m K et  $\kappa_{latt} \approx 0.52$  W/m K, respectivement, à 950 K. Cette faible  $\kappa_{latt}$  est attribuée au fait que les interfaces entre les couches  $MS_2$  et les couches  $TS$  intercalées accroissent grandement la diffusion des phonons.<sup>71</sup> Cette anisotropie des propriétés se retrouve aussi sur les propriétés de transport électrique et notamment sur le coefficient Seebeck. Comme pour  $\kappa_{latt}$ , le coefficient  $S$  a été jugé hautement anisotrope pour les composés de misfit à base de  $NbS_2$  fortement texturés. Par exemple, les valeurs absolues  $|S|$  dans le plan et hors du plan sont

$|S| \approx 83 \mu\text{V/K}$  et  $|S| \approx 56 \mu\text{V/K}$  respectivement pour  $(\text{LaS})_{1.14}\text{NbS}_2$  à 950 K. Cette anisotropie provient de la structure des bandes. Les calculs de la structure de la bande ont montré que des dispersions d'énergies fortes entre les couches ( $\approx 1.0 \text{ eV}$ ) se produisent près du niveau de Fermi, tandis que des dispersions plus petites de  $0.01 - 0.05 \text{ eV}$  se produisent dans la direction intercalaire.<sup>78,79</sup> Des texturations contrôlées ont permis d'atteindre des valeurs de figure de mérite de  $ZT = 0.14$  à 950 K dans  $(\text{LaS})_{1.2}\text{CrS}_2$ , tandis que l'échantillon avec une texture faiblement orientée a un  $ZT$  de 0.15 le plus élevé à 950 K parmi les échantillons  $(\text{LaS})_{1.14}\text{NbS}_2$ .<sup>71</sup> D'autres composés de sulfures de type misfit ont été rapportés avec des figures de mérite intéressantes dans les séries  $(\text{MS})_{1+x}(\text{TiS}_2)_2$  ( $M = \text{Pb, Bi, Sn}$ ) notamment avec des  $ZT$  maximum de 0.37 à 700 K pour le composé  $(\text{SnS})_{1.2}(\text{TiS}_2)_2$ .<sup>63</sup>

### ➤ Les phases homologues

Les structures des phases de type homologues sont construites selon le même principe que les composés de sulfures de type misfit.<sup>80-84</sup> Elles consistent en une alternance de couches présentant des structures différentes.

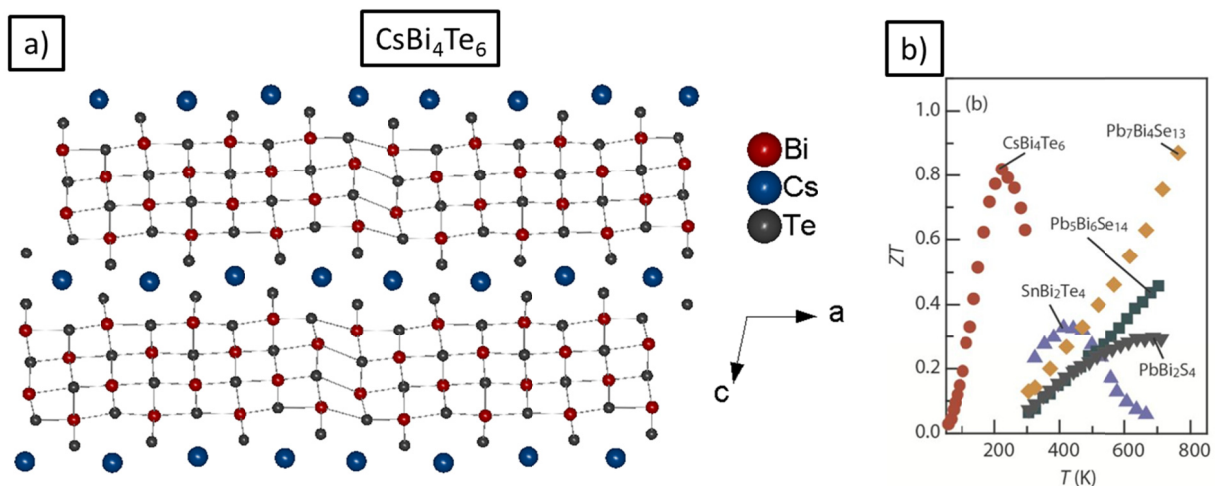


Figure I-20. a) Représentation de la structure de type homologues de  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$ , b) Figure de mérite de composés homologues<sup>85</sup>

Par exemple, la structure cristalline du composé homologues  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$  consiste en une alternance de couches de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  avec des couches composées uniquement d'atomes de Cs, tel que le présente la Figure I-20a.<sup>86,87</sup> Les deux couches sont empilées alternativement le long de l'axe c, résultant en une structure tridimensionnelle d'épaisseurs variables. Les propriétés thermoélectriques des composés homologues peuvent être altérées en modifiant la taille ou encore la forme du (des) module (s) structurel (s). Par conséquent, les composés de type

homologous sont des composés structurellement anisotropes pouvant présenter des propriétés physiques sensibles à l'orientation de leurs structures.

Du point de vue des propriétés thermoélectriques, la Figure I-20b montre les valeurs de figure de mérite  $ZT$  d'un échantillonnage de composé de type homologous. On y retrouve  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$  membre de la série homologous  $\text{Cs}_4[\text{Bi}_{2n+4}\text{Te}_{3n+6}]$ ,<sup>86,87</sup>  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ , membre de la série homologous  $[\text{SnTe}]_n[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_m$ ,<sup>88,89</sup>  $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ , un membre de la série homologous cannizzarite,<sup>90</sup>  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ , un membre de la série homologous galenobismuthite,<sup>90</sup> et  $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ , un membre de la série homologous lillianite.<sup>91</sup> On peut constater que la gamme de température efficace des composés de type homologous couvre les basses comme les hautes températures en fonction de leurs compositions. En sus, cette famille de composés est représentée par des matériaux de type  $p$  tout comme des matériaux de type  $n$ . Par exemple, le  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$  et  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  montrent un comportement de type  $p$ , tandis que  $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ,  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$  et  $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$  montrent un comportement de type  $n$ . La structure cristalline complexe de cette famille de composés contribue largement à des conductivités thermiques phononiques  $\kappa_{latt}$  très faibles de l'ordre de 0.15 à 1.15 W/m K sur une plage de température s'étalant de 100 K à 763 K, en fonction du composé. Ce sont les caractéristiques de conductivité thermique phononique  $\kappa_{latt}$  très faibles de cette famille de composés qui permettent d'obtenir des valeurs de figure de mérite  $ZT$  élevées. Par exemple, des  $ZT$  records, proches de 0.8 à 225 K et de 0.9 à 775 K ont été trouvés respectivement dans  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$  et  $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ .

### ➤ Chalcogénures d'étain $\text{SnQ}$ ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ )

Le composé  $\text{SnSe}$  est un cas particulier puisqu'il est caractérisé par une structure cristalline simple (Figure I-21) mais présente, malgré tout, une conductivité thermique intrinsèquement faible tel que le montre la Figure I-22d.<sup>92</sup> En effet, à des températures inférieures à 750 K, ce dernier possède une structure cristalline orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$  (Figure I-21a) composée de chaînes atomiques en zigzag.<sup>93</sup> À partir de 750 K, ce composé subit une transition de phase vers la phase de symétrie supérieure  $Cmcm$  (Figure I-21b).<sup>94,95</sup> Il a été démontré dans l'article de Kanatzidis *et coll.*,<sup>92</sup> que la transition de phase du composé  $\text{SnSe}$  affecte grandement les propriétés de transport électrique et permet un  $ZT$  record, sur monocristal, de 2.62 à 923 K le long de l'axe  $b$ , de 2.3 le long de l'axe  $c$ , et de 0.8 le long de l'axe  $a$ .



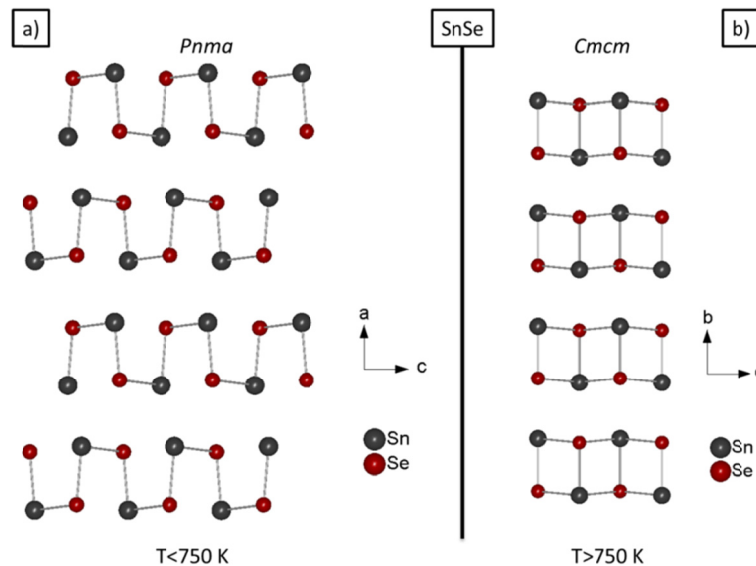


Figure I-21. Représentation de la structure de chalcogénure d'étain SnSe à la température a)  $T < 750$  K, groupe d'espace  $Pnma$  et b)  $T > 750$  K, groupe d'espace  $Cmcm$

En effet, il a été montré sur monocristal que lors de la transition structurale à 750 K, la conductivité électrique  $\sigma$  augmente (Figure I-22a) selon les axes cristallographiques  $b$  et  $c$  d'environ un ordre de grandeur. Le coefficient Seebeck diminue mais conserve une valeur élevée supérieure à  $300 \mu\text{V/K}$ , indépendamment de l'axe cristallographique (Figure I-22b), ce qui a pour effet une augmentation conséquente du facteur de puissance  $PF$  selon les orientations cristallographiques  $b$  et  $c$  (Figure I-22c). Le taux de porteurs de charge étant constant, l'explication de ces écarts provient de la mobilité des porteurs de charge plus élevée les axes  $b$  et  $c$ . D'autre part, la conductivité thermique présente de légers écarts en fonction des axes cristallographique mais reste relativement stable autour de  $\kappa_{tot} \approx 0.3 \text{ W/m K}$  à 975 K (Figure I-22d). L'augmentation importante du  $PF$  associée à la conductivité thermique très basse permet alors d'atteindre des valeurs de figure de mérite très élevées selon les axes  $b$  et  $c$ .

Sur échantillon polycristallin, des observations similaires de l'évolution de la conductivité électrique  $\sigma$  sont observées selon le plan et hors plan perpendiculaire à l'axe de pression de mise en forme du matériau. Néanmoins, des figures de mérite plus modestes ont été rapportées autour de  $ZT = 0.5$  à 820 K.<sup>96</sup> Il a été montré que l'origine de ces performances thermoélectriques plus faibles est liée à des conductivités thermiques totales  $\kappa$  plus élevées sur le composé SnSe polycristallin que sur monocristal. Par exemple, des valeurs  $\kappa_{tot}$  proches de  $0.6 \text{ W/m K}$  à 850 K et  $0.7 \text{ W/m K}$  à 750 K ont été rapportées sur les échantillons polycristallins purs et substitués, respectivement, alors qu'elles sont autour de  $0.3 \text{ W/m K}$  à 975 K sur monocristal. Des études utilisant la méthode de calcul *ab initio* ont suggéré que la présence d'une forte anisotropie de la conductivité thermique de réseau  $\kappa_{latt}$  entre tous les axes cristallographiques expliquerait ces différences de  $ZT$  observées entre polycristal et monocristal.<sup>97</sup> Cette étude

théorique semble en accord avec les valeurs des échantillons polycristallins, mais diffère nettement des valeurs pour les échantillons monocristallins. Les résultats obtenus sur monocristal restent aujourd'hui très controversés. D'autre part, de récents résultats sur l'influence de la non-stœchiométrie du Se ainsi que de la substitution du Se par le Te ont montré qu'un type de conduction  $n$  est possible dans le composé SnSe.<sup>98,99</sup>

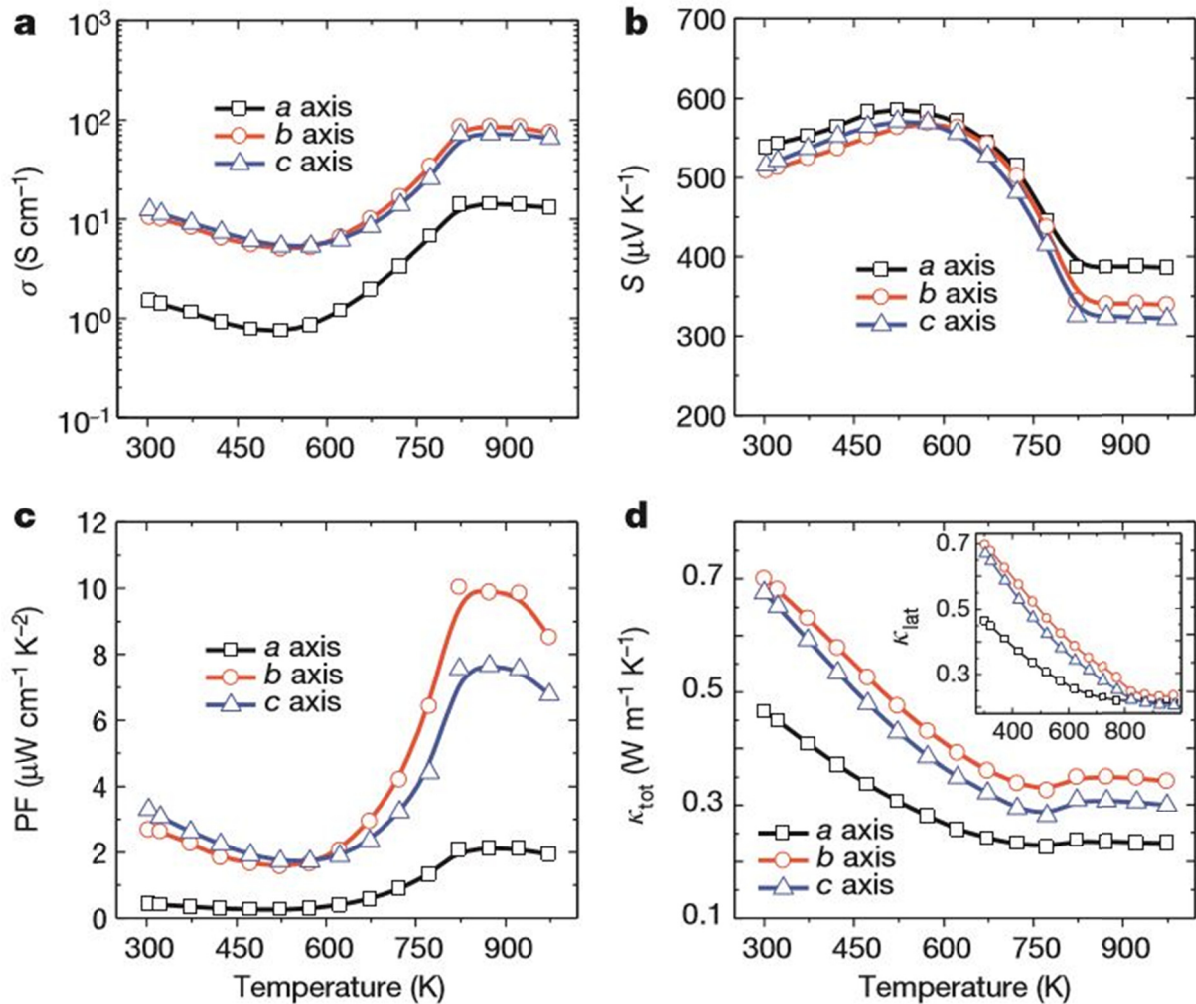


Figure I-22. Dépendance en température a) de la conductivité électrique  $\sigma$ , b) du coefficient Seebeck  $S$ ; c) du facteur de puissance  $PF$ , d) de la conductivité thermique totale  $\kappa_{tot}$  et de la part phononique de la conductivité thermique en insert  $\kappa_{latt}$ , du composé SnSe sur monocristal selon les orientations  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la structure<sup>92</sup>

Par analogie avec le composé SnSe, le composé SnS, a lui aussi attiré l'attention de la communauté thermoélectrique. Ce composé, peu coûteux et de toxicité réduite en comparaison du SnSe, présente également une structure en couches.<sup>100,101</sup> Les premiers rapports sur les propriétés thermoélectriques du composé SnS ont montré des valeurs encourageantes de figure de mérite de  $ZT = 0.6$  à 973 K pour les composés substitués avec de l'Ag.<sup>36,102,103</sup>

➤ **Phases minérales à base de Sulfure de Cuivre**

Depuis quelques années, une part croissante de la communauté thermoélectrique s'intéresse aux phases issues de minéraux naturels. En effet, de nombreux composés issus de phases minérales sulfures à base de Cu ont été rapportés en tant que matériaux thermoélectriques prometteurs pour des températures de fonctionnement de l'ordre de 300 - 700 K.<sup>104,105</sup> Ces derniers présentent de multiples avantages intrinsèques. Les compositions chimiques sont généralement constituées d'éléments relativement abondants et peu, voir, non-toxiques. De plus, de nombreuses phases minérales appartenant à cette famille sont caractérisées par des structures cristallographiques complexes ( $\kappa_{latt}$  faible) et des comportements électriques (semi-métallique/semi-conducteur) en accord avec les critères de sélection donnés précédemment.<sup>106</sup> Il est difficile de présenter une liste exhaustive de l'ensemble des composés appartenant à cette «famille» de matériaux; néanmoins, quelques exemples représentatifs sont présentés ci-dessous.

• **Tétraédrite (Type p)**

Contrairement à de nombreuses familles de composés chalcogènes présentées précédemment, la phase tétraédrite n'est pas une structure en couche, mais une structure cubique (groupe d'espace  $I\bar{4}3m$ ) présentant une structure et des propriétés isotropes (Figure I-23).

C'est un minéral naturel de formulation générale  $(Cu, Fe, Ag, Zn)_{12}Sb_4S_{13}$  dont les propriétés thermoélectriques ont été rapportées pour la première fois par Suekuni *et coll.* en 2012.<sup>107</sup> Ce dernier a rapporté sur ce composé un facteur de puissance  $PF$  relativement important et une conductivité thermique très faible autour de la température ambiante. Suite à ce premier rapport, de nombreuses études ont été consacrées à cette phase et à l'optimisation de sa figure de mérite  $ZT$ .<sup>108-111</sup> Grâce à la très faible conductivité thermique de réseau et à l'optimisation du taux de porteurs de charge de la phase tétraédrite, la figure de mérite  $ZT$  maximale est de l'ordre de 0.8 à 700 K.

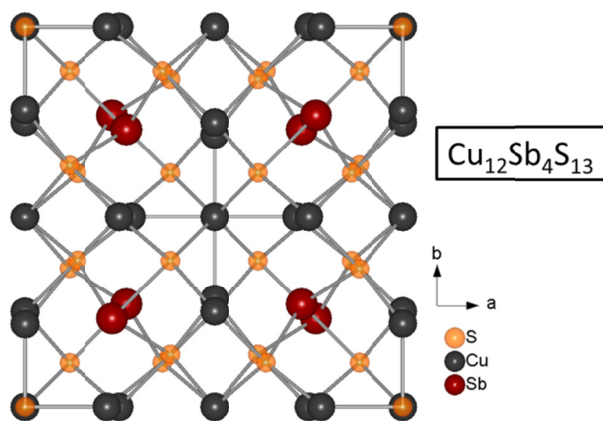


Figure I-23. Représentation de la structure de la tétraédrite  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$

• **Kesterite et Stannoidite (Type p)**

Un autre exemple est le composé  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , appelé communément kesterite. Ce composé cristallise dans une structure tétragonale de type stannite composée de tétraèdre  $[\text{CuS}_4]$ ,  $[\text{ZnS}_4]$  et  $[\text{SnS}_4]$  (Figure I-24). Les propriétés thermoélectrique de cette phase minérale ont été étudiées par Liu *et coll.* suivant la formulation  $\text{Cu}_{2+x}\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  ( $x = 0$  et  $0.1$ ) à  $T \leq 700$  K.<sup>112</sup> Un comportement semi-conducteur, caractérisé par un coefficient Seebeck  $S$  élevé de  $+300 \mu\text{V/K}$  à  $300$  K, a été rapporté sur l'échantillon  $x = 0$ . La maîtrise du rapport stœchiométrique Cu/Zn de ce composé a permis une réduction significative de résistivité électrique  $\rho$  et du coefficient  $S$ . Un facteur de puissance  $PF$  maximum de  $0.58 \text{ mW/m K}^2$  à  $700$  K a pu être atteint pour  $x = 0.1$ . D'autre part, des conductivités thermiques phononiques très faibles de l'ordre de  $0.9 \text{ W/m K}$  à  $700$  K ont été rapportées et ont été attribuées à une distorsion de la structure induite par la substitution du Zn par le Cu qui s'additionne à la structure relativement complexe du composé. La combinaison de ces grandeurs conduit à un  $ZT$  modérément élevé de  $0.36$  à  $700$  K. En outre, il a été prouvé que ce composé est stable jusqu'à  $830$  K.<sup>113</sup>

Au sein du laboratoire CRISMAT, des travaux récents ont été menés sur un composé appartenant à la même famille de composés: la stannoidite de formulation  $\text{Cu}_8\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{S}_{12}$ .<sup>114</sup> Par analogie au composé kesterite, l'ajustement du rapport stœchiométrique Cu/Fe et la très faible conductivité thermique phononique du matériau ont permis de rapporter une figure de mérite intéressante de  $0.35$  à  $630$  K pour la composition  $\text{Cu}_{8.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Sn}_2\text{S}_{12}$ .<sup>114</sup>

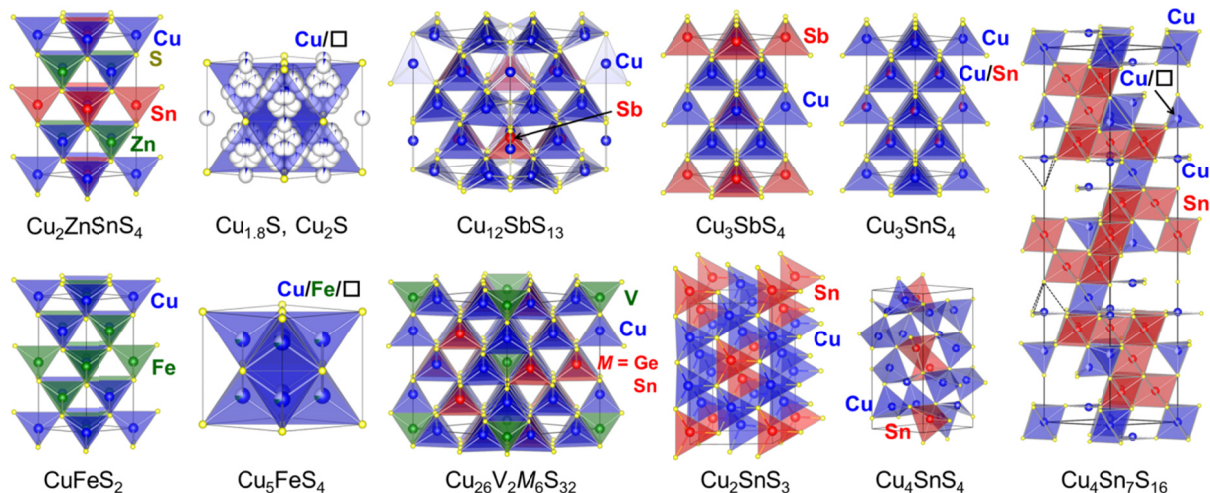


Figure I-24. Les structures cristallines des minéraux à base de Cu-S et des composés apparentés. Le  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  binaires adoptent les structures cubiques décrites ici à haute température, qui se transforment en structures de symétrie inférieure en refroidissant à température ambiante<sup>104</sup>

- **Digenite et chalcocite (Type p)**

Les systèmes binaires digenite  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  et chalcocite  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  sont d'autres exemples représentatifs de la famille des sulfures de Cu. Ces deux composés possèdent plusieurs formes polymorphes. Le composé digenite  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  possède deux polymorphes possibles avec une température de transition à 345 K.<sup>115</sup> La phase haute température (Dg) cristallise dans une structure cubique face centrée stable, alors que la forme basse température ( $\alpha\text{Dg}$ ) cristallise dans une structure rhomboédrique métastable (Figure I-24). Le composé  $\text{Cu}_2\text{S}$  stœchiométrique, pour sa part, possède trois formes polymorphes: une forme cubique (Dg) à  $T \geq 708$  K, une forme hexagonale ( $\beta\text{Ch}$ ) à  $T = 376\text{-}708$  K et une forme monoclinique ( $\alpha\text{Ch}$ ) à  $T \leq 376$  K.<sup>115</sup> Dans la formes Dg de ces composés, les atomes de soufre forment un sous-réseau rigide tandis que les cations Cu sont distribués sur plusieurs sites aléatoirement et sont dotés d'une certaine mobilité dans le réseau.<sup>116</sup> Il a donc été rapporté que la phase Dg est une phase superionique caractérisée par la présence de cations Cu mobiles.<sup>117</sup> Les premières propriétés thermoélectriques du composé  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ont été rapportées par Ge *et coll.*<sup>118</sup> Pour le composé  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  en forme Dg, la combinaison d'une résistivité électrique  $\rho$  métallique de  $\rho = 5 \mu\Omega \text{ m}$  et d'un coefficient Seebeck  $S$  relativement élevé de  $S = +70 \mu\text{V/K}$  a conduit à un facteur de puissance  $PF$  élevé de l'ordre de  $PF \approx 1 \text{ mW/m K}^2$  à 673 K. Cependant, la valeur de conductivité thermique élevée ( $\kappa_{tot} \approx 2.3 \text{ W/m K}$  à 673 K), reliée à la structure relativement simple du matériau, limite la figure de mérite  $ZT$  à des valeurs inférieures à  $ZT = 0.3$  sur la gamme de température.

Dans le cas du composé  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ , les propriétés thermoélectriques sont fortement dépendantes de la non-stœchiométrie  $\delta$ . L'augmentation de  $\delta$  influent grandement sur le nombre de porteurs de charge qui peut alors augmenter de deux ordres de grandeurs (entre  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). L'exploitation de ce phénomène a mené à une amélioration significative du facteur de puissance de  $PF \approx 0.2 \text{ mW/m K}^2$  ( $\delta = 0$ ) à  $0.8 \text{ mW/m K}^2$  ( $\delta = 0.03$ ) au-dessus de 700 K. En conséquence, une valeur de figure de mérite remarquablement élevée a été rapportée de  $ZT = 1.7$  à 1000 K pour  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  avec  $\delta = 0.03$ .

Il convient de noter cependant que la conductivité ionique de ces matériaux empêchera certainement leur utilisation dans des dispositifs de conversion thermoélectrique.

- **Chalcopyrite et bornite (Type n et p)**

Les composés chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$  et bornite  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  sont issus de minéraux naturels et sont connus pour leur conduction de type  $n$  et  $p$ , respectivement. Le premier cristallise dans une structure tétragonale liée à la structure de type blende (Figure I-24).<sup>119</sup> Le composé bornite adopte, pour sa part, une structure orthorhombique (pseudo-tétragonale) constituée de cellule de type antifuorite et de sous-cellules de type sphalérite à température ambiante (Figure I-24).<sup>120</sup> Cette forme structurale «basse température» subit deux transitions de phase en

température. Une première transition a lieu vers la forme cubique (intermédiaire) à 473 K puis une seconde transition à 543 K vers la forme stable à haute température de type cubique antifluorite. Dans cette dernière forme, stable à haute température, les cations occupent aléatoirement six des huit sites tétraédriques.<sup>120</sup> Il est possible de considérer cette structure comme la structure stable Dg du composé chalcocite dopé au Fe.

Le composé chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$  a fortement intéressé la communauté thermoélectrique depuis que Li *et coll.* ont rapporté un  $ZT$  de 0.21 pour  $\text{CuFeS}_{2-x}$  (pour  $x = 0.2$ ) à 700 K associé à un type de conduction  $n$ .<sup>121</sup> En sus, il est possible de contrôler la concentration de porteurs de charge par la création de lacunes de soufre. En effet, les lacunes de soufre permettent d'augmenter la concentration en porteur de charge mais aussi de diminuer la conductivité thermique phononique. D'autre part, Tsujii *et coll.* ont rapporté les premiers effets de la substitution du Cu par le Fe ou le Zn selon les formulations  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$  ( $x = 0 - 0.3$ ) et  $\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{FeS}_2$  ( $y = 0, 0.03$ ).<sup>122-124</sup> Ces substitutions ont permis d'obtenir un facteur de puissance de l'ordre de  $PF \approx 1 \text{ mW/m K}^2$  à 400 K. Plusieurs groupes ont rapporté des  $ZT$  similaires entre 0.15 et 0.3 dans différents composés ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ ,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ).<sup>125,126,127</sup> Le facteur limitant le  $ZT$  du composé chalcopyrite est sa conductivité thermique phononique élevée en raison de la «simplicité» de la structure.

Pour le composé bornite, la transition de phase s'accompagne d'effet important sur les propriétés de transport électronique. La dépendance en température de type «semi-conducteur» de la résistivité électrique permet d'obtenir des facteurs de puissances de  $PF = 0.25 \text{ mW/m K}^2$  à 700 K. Malgré ces propriétés de transport électroniques modérément élevées, le point fort de ce composé est sa conductivité thermique qui est extrêmement faible avec des valeurs de  $\kappa_{tot} < 0.5 \text{ W/m K}$  sur la gamme de température comprise entre 100 et 700 K. Ces valeurs sont corrélées à la microstructure complexe du composé à basse température et à l'effet de désordre cationique à haute température.<sup>120</sup> Pour le composé bornite  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , la combinaison du facteur de puissance  $PF$  associé à la conductivité thermique intrinsèquement faible du composé aboutissent à une figure de mérite  $ZT = 0.4$  à 700 K.<sup>128</sup> Par analogie au composé chalcopyrite, la maîtrise de la stœchiométrie du composé par la substitution du Cu par le Fe a permis d'améliorer sensiblement le  $ZT$  à des valeurs de 0.5 à 700 K pour  $\text{Cu}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_4$  ( $x = 0.02, 0.04$ ).

- **Autres systèmes Cu-Sb-S et Cu-Sn-S (Type n et p)**

Il existe de nombreux autres composés dans cette «famille» qui ont fait l'objet d'études pour leurs propriétés thermoélectriques suite à la révélation du potentiel élevé des composés décrit précédemment. Parmi ces derniers, on peut retrouver la famatinite  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , la kuramite  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , la mohite  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  et les systèmes synthétiques apparentés  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  et  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Même s'il est difficile de pouvoir l'affirmer de manière empirique, les caractéristiques de ces composés

## Chapitre I: Généralités

à base de Cu et S sont, généralement, un facteur de puissance modéré ( $PF \approx 10^{-4}$ - $10^{-3}W/m K^2$ ) associé à une conductivité thermique de réseau faible ( $\kappa_{latt} \approx 1W/m K$ ).

Dans le cadre de ma thèse, nous avons grandement exploré cette famille de matériaux prometteurs et nous nous sommes intéressés à l'identification et au développement, en vue d'application thermoélectriques, de plusieurs composés issus de cette famille de phases minérales à base de Cu et de S. Nous avons, notamment, étudié l'influence de la stœchiométrie et des défauts structuraux sur les propriétés de transport des composés  $Cu_4Sn_7S_{16}$  et  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  appelé aussi colusite. Un état de l'art de leurs propriétés thermoélectriques sera présenté de manière plus approfondie au début des chapitres correspondants (Chapitre IV et V).

## **7. Conclusion**

L'objectif de ce chapitre a été de mettre en évidence le fort potentiel des systèmes de conversion thermoélectrique en tant que nouvelle source d'énergie fiable et non polluante. Cependant, le rendement encore faible de ces systèmes de conversion thermoélectriques constitue un frein important au développement et à l'utilisation de ces dispositifs à grande échelle.

Lors de ce chapitre, il a été démontré que l'amélioration du rendement passe nécessairement par l'optimisation des matériaux utilisés. Ces matériaux doivent répondre aux exigences en termes de stabilité thermique et chimique dans toute la gamme de température visée, de disponibilité de ressources naturelles des éléments constitutifs (problème de coût), de toxicité et nocivité. De plus, ils doivent présenter une figure de mérite la plus élevée possible dans cette gamme de température. Enfin, il a été présenté, de manière non exhaustive, les tendances actuelles de recherche ainsi que l'état de l'art sur les principales familles de matériaux développées dans ce but.



## Références bibliographiques:

1. Seebeck, T. J. Magnetische Polarisation der Metalle Und Erze Durch Temperature-Differenz. (1823).
2. Peltier, J. C. Mémoire sur la formation des tables des rapports qu'il y a entre la force d'un courant électrique et la déviation des aiguilles des multiplicateurs ; suivi de recherches sur les causes de perturbation des couples thermo-électriques et sur les moyens de s'. *Ann. Chim.* **1**, 371 (1834).
3. Thomson, W. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh. *Proc. R. Soc. Edinburgh* 91–97 (1957).
4. Ioffe, A. F. *Semiconductor thermoelements, and thermoelectric cooling, Infosearch.* (1957).
5. Telkes, M. The efficiency of thermoelectric generators. I. *J. Appl. Phys.* **18**, 1116–1127 (1947).
6. Callaway, J. Model for lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. *Phys. Rev.* **113**, 1046–1051 (1959).
7. Zhang, Y. First-principles Debye-Callaway approach to lattice thermal conductivity. *J. Mater.* **2**, 237–247 (2016).
8. Wiedemann, G. & Franz, R. Uber die Warme-Leitungsfahigkeit der Metalle. *Ann. der Phys. und Chemie* 139 (1853).
9. Kim, H. S., Gibbs, Z. M., Tang, Y., Wang, H. & Snyder, G. J. Characterization of Lorentz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Mater.* **3**, 1–6 (2015).
10. Nolas, G. S., Sharp, J. & Goldsmid, J. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Development.* (2001).
11. Toberer, E. S. *et al.* Traversing the metal-insulator transition in a zintl phase: Rational enhancement of thermoelectric efficiency in Yb<sub>14</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Sb<sub>11</sub>. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2795–2800 (2008).
12. Szczech, J. R., Higgins, J. M. & Jin, S. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials. *J. Mater. Chem.* **21**, 4037–4055 (2011).
13. DiSalvo, F. J. Thermoelectric Cooling and Power Generation. *Science (80- )*. **285**, 703–706 (1999).
14. Rowe, D. M. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano.* (2005).
15. Rowe, D. M. *CRC Handbook of Thermoelectrics.* (1995).
16. Mahan, G. D. & Sofo, J. O. The best thermoelectric. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **93**, 7436–7439 (1996).
17. Heremans, J. P. *et al.* Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science (80- )*. **321**, 554–557 (2008).
18. Slack, G. A. *CRC Handbook of Thermoelectrics.* (1995).

19. Hicks, L. D., Harman, T. C. & Dresselhaus, M. S. Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3230–3232 (1993).
20. Hicks, L. D. & Dresselhaus, M. S. Effect of quantum-well structures on the thermomagnetic figure of merit. *Phys. Rev. B* **47**, 727–731 (1993).
21. Hick, L. D. & Dresselhaus, M. S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. **47**, 8–11 (1993).
22. Harman, T. C., Spears, D. L. & Walsh, M. P. PbTe/Te superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit. *J. Electron. Mater.* **28**, L1–L5 (1999).
23. Harman, T. C. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science (80-. )*. **297**, 2229–2232 (2002).
24. Harman, T. C., Taylor, P. J., Spears, D. L. & Walsh, M. P. Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT. *J. Electron. Mater.* **29**, L1–L4 (2000).
25. Vineis, C. J., Shakouri, A., Majumdar, A. & Kanatzidis, M. G. Nanostructured thermoelectrics: Big efficiency gains from small features. *Adv. Mater.* **22**, 3970–3980 (2010).
26. Bell, L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science* **321**, 1457–1461 (2008).
27. Goldsmid, H. J. *Electronic Refrigeration*. (1986).
28. O'Brien, R. C., Ambrosi, R. M., Bannister, N. P., Howe, S. D. & Atkinson, H. V. Safe radioisotope thermoelectric generators and heat sources for space applications. *J. Nucl. Mater.* **377**, 506–521 (2008).
29. Howe, S. D. *et al.* The Mars Hopper: An impulse driven, long range, long-lived mobile platform utilizing in-situ Martian resources. *Acta Astronaut.* **69**, 1050–1056 (2011).
30. Yang, J. & Stabler, F. R. Automotive applications of thermoelectric materials. *J. Electron. Mater.* **38**, 1245–1251 (2009).
31. Espinosa, N., Lazard, M., Aixala, L. & Scherrer, H. Modeling a thermoelectric generator applied to diesel automotive heat recovery. *J. Electron. Mater.* **39**, 1446–1455 (2010).
32. Leonov, V., Torfs, T., Vullers, R. J. M. & Van Hoof, C. Hybrid thermoelectric-photovoltaic generators in wireless electroencephalography diadem and electrocardiography shirt. *J. Electron. Mater.* **39**, 1674–1680 (2010).
33. Leonov, V. & Vullers, R. J. M. Wearable thermoelectric generators for body-powered devices. *J. Electron. Mater.* **38**, 1491–1498 (2009).
34. Leonov, V. Thermoelectric energy harvesting of human body heat for wearable sensors. *IEEE Sens. J.* **13**, 2284–2291 (2013).
35. Goldsmid, H. J. *Thermoelectric refrigeration*. (1964).

36. Tan, Q. *et al.* Thermoelectrics with earth abundant elements: low thermal conductivity and high thermopower in doped SnS. *J. Mater. Chem. A* **2**, 17302–17306 (2014).
37. Yang, J. & Caillat, T. Thermoelectric Materials for Space. *MRS Bull.* **31**, 224–229 (2006).
38. Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* **7**, 105–114 (2008).
39. Fleuriel, J.-P. Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials. in *the 9th CIMTECH-World ceramics congress and forum on new materials* 733–744 (1998).
40. Yamashita, O. & Sadatomi, N. Thermoelectric properties of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . *J. Appl. Phys.* **88**, 245 (2000).
41. Tritt, T. M. & Subramanian, M. a. Thermoelectric Materials , Phenomena , and Applications : A Bird ' s Eye View. *MRS Bull.* **31**, 188–198 (2006).
42. Goldsmid, H. J. *Introduction to Thermoelectricity.* (2010).
43. Uher, C. Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr,Hf). *Phys. Rev. B* **59**, 8615–8621 (1999).
44. Shen, Q. *et al.* Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4165–4167 (2001).
45. Mao, J. *et al.* Thermoelectric Properties of n-type ZrNiPb-Based Half-Heuslers. *Chem. Mater.* **29**, 867–872 (2017).
46. Nolas, G. S., Cohn, J. L., Slack, G. A. & Schujman, S. B. Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 178–180 (1998).
47. Saramat, A. *et al.* Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . *J. Appl. Phys.* **99**, (2006).
48. Kleinke, H. New bulk materials for thermoelectric power generation: clathrates and complex antimonides. *Chem. Mater.* **22**, 604–611 (2010).
49. Christensen, M., Johnsen, S. & Iversen, B. B. Thermoelectric clathrates of type I. *Dalt. Trans.* **39**, 978–992 (2010).
50. Dong, Y., Puneet, P., Tritt, T. M. & Nolas, G. S. High-temperature thermoelectric properties of p-type skutterudites  $\text{Yb}_x\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ . *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **7**, 418–420 (2013).
51. Toberer, E. S., May, A. F. & Snyder, G. J. Zintl chemistry for designing high efficiency thermoelectric materials. *Chem. Mater.* **22**, 624–634 (2010).
52. Cox, C. A. *et al.* Structure, Heat Capacity, and High-Temperature Thermal Properties of  $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ . *Chem. Mater.* **21**, 1354–1360 (2009).
53. Kauzlarich, S. M., Brown, S. R. & Jeffrey Snyder, G. Zintl phases for thermoelectric devices. *Dalt. Trans.* 2099 (2007).

54. Brown, S. R., Kauzlarich, S. M., Gascoin, F. & Snyder, G. J. Yb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub>: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chem. Mater.* **18**, 1873–1877 (2006).
55. Tamaki, H., Sato, H. K. & Kanno, T. Isotropic Conduction Network and Defect Chemistry in Mg<sub>3+δ</sub>Sb<sub>2</sub>-Based Layered Zintl Compounds with High Thermoelectric Performance. *Adv. Mater.* **28**, 10182–10187 (2016).
56. Zhang, J. *et al.* Discovery of high-performance low-cost n-type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-based thermoelectric materials with multi-valley conduction bands. *Nat. Commun.* **8**, 13901 (2017).
57. Ohta, H., Seo, W.-S. & Koumoto, K. Thermoelectric Properties of Homologous Compounds in ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Journal of the American Ceramic Society* **79**, 2193–2196 (1996).
58. Terasaki, I., Sasago, Y. & Uchinokura, K. Large Thermopower in a Layered Oxide NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Proc. ICT 98. XVII Int. Conf. Thermoelectr.* 10–12 (1999).
59. Masset, A. C. *et al.* Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. *Phys. Rev. B* **62**, 166–175 (2000).
60. Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. & Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699–712 (2012).
61. Rouxel, J. Structural Chemistry of Layered Materials and their Intercalates. *Phys. B* **99**, 3–11 (1980).
62. Imai, H., Shimakawa, Y. & Kubo, Y. Large Thermoelectric Power Factor in TiS<sub>2</sub> Crystal with Nearly Stoichiometric Composition. *Phys. Rev. B* **64**, 241104 (2001).
63. Wan, C., Wang, Y., Wang, N. & Koumoto, K. Low-thermal-conductivity (MS)<sub>1+x</sub>(TiS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (M = Pb, Bi, Sn) misfit layer compounds for bulk thermoelectric materials. *Materials (Basel)*. **3**, 2606–2617 (2010).
64. Guilmeau, E., Bréard, Y. & Maignan, A. Transport and thermoelectric properties in Copper intercalated TiS<sub>2</sub> chalcogenide. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 6–9 (2011).
65. Ohta, M. *et al.* Thermoelectric properties of Ti<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> prepared by CS<sub>2</sub> sulfurization. *Acta Mater.* **60**, 7232–7240 (2012).
66. Huang, Z. *et al.* Enhancement of anisotropic thermoelectric performance of tungsten disulfide by titanium doping. *J. Mater. Chem. A* **4**, 10159–10165 (2016).
67. Kong, S. *et al.* Dramatically Enhanced Thermoelectric Performance of MoS<sub>2</sub> by Introducing MoO<sub>2</sub> Nano-inclusions. *J. Mater. Chem. A* 2004–2011 (2016).
68. Wiegers, G. A. Misfit Layer Compounds: Structures and Physical Properties. *Prog. Solid St. Chem* **24**, 1–139 (1996).
69. Kato, K., Kawada, I. & Takahashi, T. Die Kristallstruktur von LaCrS<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. B* **4**, 2390–2393 (1976).

## Chapitre I: Généralités

70. Wiegers, G. A. & Meerschaut, A. Structures of misfit layer compounds  $(MS)_nTS_2$  ( $M = Sn, Pb, Bi$ , rare earth metals;  $T = Nb, Ta, Ti, V, Cr$ ; 1.08. *J. Alloys Compd.* **178**, 351–368 (1992).
71. Jood, P. *et al.* Microstructural Control and Thermoelectric Properties of Misfit Layered Sulfides  $(LaS)_{1+m}TS_2$  ( $T=Cr, Nb$ ): The Natural Superlattice Systems. *Chem. Mater.* **26**, 2684–2692 (2014).
72. Wan, C. *et al.* Intercalation: Building a natural superlattice for better thermoelectric performance in layered chalcogenides. *J. Electron. Mater.* **40**, 1271–1280 (2011).
73. Putri, Y. E. *et al.* Effects of alkaline earth doping on the thermoelectric properties of misfit layer sulfides. *Scr. Mater.* **66**, 895–898 (2012).
74. Wan, C., Wang, Y., Norimatsu, W., Kusunoki, M. & Koumoto, K. Nanoscale stacking faults induced low thermal conductivity in thermoelectric layered metal sulfides. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 101913 (2012).
75. Putri, Y. E. *et al.* Effects of transition metal substitution on the thermoelectric properties of metallic  $(BiS)_{1.2}(TiS_2)_2$  misfit layer sulfide. *J. Electron. Mater.* **43**, 1870–1874 (2014).
76. Miyazaki, Y., Ogawa, H. & Kajitani, T. Preparation and thermoelectric properties of misfit-layered sulfide  $[Yb_{1.90}S_2]_{0.62}NbS_2$ . *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **43**, 7–10 (2004).
77. Miyazaki, Y., Ogawa, H., Nakajo, T., Kikuchii, Y. & Hayashi, K. Crystal structure and thermoelectric properties of misfit-layered sulfides  $[Ln_2S_2]_pNbS_2$  ( $Ln =$  lanthanides). *J. Electron. Mater.* **42**, 1335–1339 (2013).
78. Fang, C. M. *et al.* Electronic structure of the misfit-layer compound  $(SnS)_{1.17}NbS_2$  deduced from band-structure calculations and photoelectron spectra. *Phys. Rev. B* **52**, 2336–2347 (1995).
79. Smaalen, S. van. Superspace-group approach to the modulated structure of the inorganic misfit layer compound  $(LaS)_{1.14}NbS_2$ . *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 1247–1263 (1991).
80. Makovicky, E. The building principles and classification of bismuth–lead sulphosalts and related compound. *Fortschr Miner.* **59**, 137–190 (1981).
81. Mrotzek, A. & Kanatzidis, M. G. ‘Design’ in solid-state chemistry based on phase homologies. The concept of structural evolution and the new megaserie  $Am[M_{1+i}Se_{2+i}]_{2m}[M_{2l+n}Se_{2+3l+n}]$ . *Acc. Chem. Res.* **36**, 111–119 (2003).
82. Kanatzidis, M. G. New Bulk Materials For Thermoelectric Applications : Synthetic Strategies Based. (2003).
83. Kanatzidis, M. G. Structural evolution and phase homologies for ‘design’ and prediction of solid-state compounds. *Acc. Chem. Res.* **38**, 359–368 (2005).
84. Makovicky, E. Crystal Structures of Sulfides and Other Chalcogenides. *Rev. Mineral. Geochemistry* **61**, 7–125 (2006).
85. Jood, P. & Ohta, M. Hierarchical architecturing for layered thermoelectric sulfides and

- chalcogenides. *Materials (Basel)*. **8**, 1124–1149 (2015).
86. Chung, D. CsBi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>: A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications. *Science (80-. )*. **287**, 1024–1027 (2000).
  87. Chung, D. *et al.* A New Thermoelectric Material : CsBi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>. *Mater. Res.* **126**, 6414–6428 (2003).
  88. Kuropatwa, B. A. & Kleinke, H. Thermoelectric properties of stoichiometric compounds in the (SnTe)<sub>x</sub>(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>y</sub> system. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **638**, 2640–2647 (2012).
  89. Kuropatwa, B. A., Assoud, A. & Kleinke, H. Effects of cation site substitutions on the thermoelectric performance of layered SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> utilizing the triel elements Ga, In, and Tl. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **639**, 2411–2420 (2013).
  90. Ohta, M., Chung, D. Y., Kunii, M. & Kanatzidis, M. G. Low lattice thermal conductivity in Pb<sub>5</sub>Bi<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, and PbBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : promising thermoelectric materials in the cannizzarite, lillianite, and galenobi. *J. Mater. Chem. A* **2**, 20048–20058 (2014).
  91. Olvera, A. *et al.* Correction to Pb<sub>7</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>13</sub> : A Lillianite Homologue with Promising Thermoelectric Properties. **6**, 11231 (2015).
  92. Zhao, L.-D. *et al.* Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature* **508**, 373–7 (2014).
  93. Lefebvre, I., Szymanski, M. A., Olivier-Fourcade, J. & Jumas, J. C. Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe. *Phys. Rev. B* **58**, 1896–1906 (1998).
  94. Chattopadhyay, T., Pannetier, J. & Von Schnering, H. G. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe. *J. Phys. Chem. Sohds* **47**, 879–885 (1986).
  95. Peters, M. J. & McNeil, L. E. High-pressure Mössbauer study of SnSe. *Phys. Rev. B* **41**, 5893–5897 (1990).
  96. Sassi, S. *et al.* Assessment of the thermoelectric performance of polycrystalline p -type SnSe. *Appl. Phys. Lett.* **104**, (2014).
  97. Carrete, J., Mingo, N. & Curtarolo, S. Low thermal conductivity and triaxial phononic anisotropy of SnSe. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 10–14 (2014).
  98. Chen, S., Cai, K. & Zhao, W. The effect of Te doping on the electronic structure and thermoelectric properties of SnSe. *Phys. B Condens. Matter* **407**, 4154–4159 (2012).
  99. Chen, C.-L., Wang, H., Chen, Y.-Y., Day, T. & Snyder, G. J. Thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe doped with Ag. *J. Mater. Chem. A* **2**, 11171 (2014).
  100. Parker, D. & Singh, D. J. First principles investigations of the thermoelectric behavior of tin sulfide. *J. Appl. Phys.* **108**, 3–6 (2010).
  101. Bera, C. *et al.* Integrated computational materials discovery of silver doped tin sulfide as a thermoelectric material. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 19894 (2014).

102. Fadavieslam, M. R., Shahtahmasebi, N., Rezaee-Roknabadi, M. & Bagheri-Mohagheghi, M. A study of the photoconductivity and thermoelectric properties of  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  optical semiconductor thin films deposited by the spray pyrolysis technique. *Phys. Scr.* **84**, 35705 (2011).
103. Tan, Q. & Li, J.-F. Thermoelectric properties of Sn-S bulk materials prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *J. Electron. Mater.* **43**, 2435–2439 (2014).
104. Suekuni, K. & Takabatake, T. Research Update: Cu-S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures. *APL Mater.* **4**, 104503 (2016).
105. Zhang, R., Chen, K., Du, B. & Reece, M. J. Screening for Cu-S based thermoelectric materials using crystal structure features. *J. Mater. Chem. A* **5**, 5013–5019 (2017).
106. Moëlo, Y. *et al.* Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral.* **20**, 7–62 (2008).
107. Suekuni, K., Tsuruta, K., Ariga, T. & Koyano, M. Thermoelectric properties of mineral tetrahedrites  $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  with low thermal conductivity. *Appl. Phys. Express* **5**, 4–6 (2012).
108. Suekuni, K. *et al.* High-performance thermoelectric mineral  $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  tetrahedrite. *J. Appl. Phys.* **113**, 43712 (2013).
109. Lu, X. & Morelli, D. T. Rapid synthesis of high-performance thermoelectric materials directly from natural mineral tetrahedrite. *MRS Commun.* **3**, 129–133 (2013).
110. Chetty, R. *et al.* Thermoelectric properties of Co substituted synthetic tetrahedrite. *Acta Mater.* **100**, 266–274 (2015).
111. Barbier, T. *et al.* Thermoelectric Materials: A New Rapid Synthesis Process for Nontoxic and High-Performance Tetrahedrite Compounds. *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 51–56 (2015).
112. Liu, M. L., Huang, F. Q., Chen, L. D. & Chen, I. W. A wide-band-gap p -type thermoelectric material based on quaternary chalcogenides of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnQ}_4$  (Q=S,Se). *Appl. Phys. Lett.* **94**, 2007–2010 (2009).
113. Kosuga, A., Matsuzawa, M., Horie, A., Omoto, T. & Funahashi, R. High-temperature thermoelectric properties and thermal stability in air of copper zinc tin sulfide for the p-type leg of thermoelectric devices. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 61801 (2015).
114. Pavan Kumar, V. *et al.* Copper Hyper-Stoichiometry: The Key for the Optimization of Thermoelectric Properties in Stannoidite  $\text{Cu}_{8+x}\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_2\text{S}_{12}$ . *J. Phys. Chem. C* **121**, 16454–16461 (2017).
115. Chakrabarti, D. J. & Laughlin, D. E. The Cu-S (Copper-Sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **4**, 254–271 (1983).
116. Will, G., Hinze, E. & Abdelrahman, A. R. M. Crystal structure analysis and refinement of digenite,  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , in the temperature range 20 to 500 °C under controlled sulfur partial

- pressure. *Eur. J. Mineral.* **14**, 591–598 (2002).
117. Hirahara, E. The Physical Properties of Cuprous Sulfides-Semiconductors. *Journal of the Physical Society of Japan* **6**, 422–427 (1951).
  118. Ge, Z.-H. *et al.* Synthesis and transport property of  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  as a promising thermoelectric compound. *Chem. Commun.* **47**, 12697 (2011).
  119. Hall, S. R. & Stewart, J. M. The crystal structure refinement of chalcopyrite,  $\text{CuFeS}_2$ . *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **29**, 579–585 (1973).
  120. Kanazawa, Y., Koto, K. & Morimoto, N. Bornite ( $\text{Cu}_5\text{Fe}_4$ ): Stability and crystal structure of the intermediate form. *Can. Miner.* **16**, 397–404 (1978).
  121. Li, J., Tan, Q. & Li, J. F. Synthesis and property evaluation of  $\text{CuFeS}_{2-x}$  as earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials. *J. Alloys Compd.* **551**, 143–149 (2013).
  122. Tsujii, N., Mori, T. & Isoda, Y. Phase stability and thermoelectric properties of  $\text{CuFeS}_2$ -based magnetic semiconductor. *J. Electron. Mater.* **43**, 2371–2375 (2014).
  123. Tsujii, N. & Mori, T. High Thermoelectric Power Factor in a Carrier-Doped Magnetic Semiconductor  $\text{CuFeS}_2$ . *Appl. Phys. Express* **6**, 43001 (2013).
  124. Tsujii, N. Possible enhancement of thermoelectric properties by use of a magnetic semiconductor: Carrier-doped chalcopyrite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ . *J. Electron. Mater.* **42**, 1974–1977 (2013).
  125. Li, Y. *et al.* Thermoelectric transport properties of diamond-like  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$  tetrahedral compounds. *J. Appl. Phys.* **116**, 203705 (2014).
  126. Berthebaud, D., Lebedev, O. I. & Maignan, A. Thermoelectric properties of n-type cobalt doped chalcopyrite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeS}_2$  and p-type eskebornite  $\text{CuFeSe}_2$ . *J. Mater.* **1**, 68–74 (2015).
  127. Carr, W. D. & Morelli, D. T. The Thermoelectric Properties and Solubility Limit of  $\text{CuFeS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ . *J. Electron. Mater.* **45**, 1346–1350 (2016).
  128. Tsujii, N., Meng, F., Tsuchiya, K., Maruyama, S. & Mori, T. Effect of Nanostructuring and High-Pressure Torsion Process on Thermal Conductivity of Carrier-Doped Chalcopyrite. *J. Electron. Mater.* **45**, 1642–1647 (2016).





---

## **II. Contexte et objectifs de la thèse**

---



## **1. Contexte**

L'humanité est maintenant confrontée à un double défi de nature énergétique. D'une part les ressources conventionnelles vont rapidement arriver à un niveau d'exploitation tel que leur pérennité ne puisse être durablement assurée pour les générations à venir. D'autre part, la pollution atmosphérique engendrée par la surconsommation actuelle de ces énergies, essentiellement fossiles, nous oblige à considérer le plus rapidement et massivement possible les sources d'énergie dites alternatives. Les sources d'énergie renouvelable actuelles (solaire, éolienne et géothermique) ne fournissent aujourd'hui qu'une petite fraction de l'électricité consommée. Il existe néanmoins des ressources abondantes, à faible coût et encore relativement peu exploitées sous forme de chaleur. Il s'agit de toute la chaleur résiduelle produite par de nombreuses et diverses sources (activités industrielles, échappement de voitures, incinérateurs,...) jusqu'au très généreux rayonnement solaire. Cette énergie peut être récupérée et transformée en électricité, notamment à l'aide de dispositifs thermoélectriques.

Les matériaux thermoélectriques conventionnels utilisés dans des dispositifs thermoélectriques sont les composés  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à température ambiante, les composés du système Pb-Te aux températures intermédiaires et les composés du système Si-Ge pour les hautes températures. Cependant, sans tenir compte de leurs performances thermoélectriques, ces composés comportent de nombreux désavantages tels que des éléments toxiques et/ou nocifs pour l'environnement (Pb, Te), une abondance faible ou encore un coût élevé des éléments (Te, Ge). Par ailleurs, la conversion thermoélectrique de l'énergie, bien que découverte il y a plus d'un siècle, n'a pas trouvé à ce jour d'applications industrielles généralisées du fait de son faible rendement (inférieur à 10%). Ces matériaux ne sont donc utilisés que pour des applications très spécifiques telles que la réfrigération des containers permettant le transport des organes, ou encore pour la génération d'électricité dans les sondes spatiales; deux domaines où la fiabilité et la durabilité des dispositifs priment. Il s'avère donc nécessaire de développer des matériaux thermoélectriques performants, robustes, peu coûteux, composés d'éléments non toxiques, et transposables à un développement industriel.

L'émergence des nouveaux concepts dans les années 90 a mené à la découverte de nombreux nouveaux matériaux thermoélectriques. Les composés oxydes présentent de réels avantages tels qu'une stabilité thermique élevée et une toxicité réduite des éléments. Cependant, leurs performances thermoélectriques se révèlent encore trop faibles notamment aux températures intermédiaires. Les composés intermétalliques et chalcogénures (Se/Te) font partie des candidats les plus prometteurs en termes de performances à ces températures. Néanmoins, les coûts ainsi que la toxicité de certains éléments utilisés dans ces composés restent un frein non négligeable à des applications à grande échelle. Dans ce contexte, ce travail de thèse s'est focalisé sur des matériaux sulfures, constitués le plus souvent d'éléments

relativement abondants et peu coûteux. Par ailleurs, les composés sulfures appartiennent à l'une des classes de composés les plus riches, en termes de structures cristallines et de diversité des propriétés physiques. C'est un terrain de jeu propice à de nombreuses et fascinantes découvertes pour les céramistes, chimistes, et physiciens.

## 2. Objectifs

Mes travaux de thèse se sont articulés autour de la synthèse et la caractérisation structurale et physico-chimique de composés sulfures à propriétés thermoélectriques. Lors de ces travaux, l'intérêt s'est porté sur plusieurs familles de composés.

Le composé  $\text{TiS}_2$  à structure lamellaire a été le premier objectif de mon travail de thèse (cf chapitre III). Ce composé à structure simple possède des propriétés électriques intéressantes, d'un point de vue thermoélectrique. Cependant, sa conductivité thermique doit être significativement diminuée afin d'obtenir une valeur de  $ZT$  élevée. Ce point a été le premier objectif de ma thèse. Nous avons donc effectué une approche d'optimisation du matériau par micro-/nanostructuration du composé. Pour cela, nous avons utilisé une méthode d'élaboration encore jamais développée sur ce composé: la mécanosynthèse. Le but de cette approche est la création de barrières, comme les interfaces (structurales) ou les joints de grains, pouvant jouer un rôle majeur dans la diffusion des phonons. De plus, afin d'atteindre des valeurs de conductivités thermiques les plus faibles possibles, nous avons substitué le titane avec un élément plus lourd (niobium) afin d'induire des effets de fluctuation de masse.

Par la suite, nous avons porté un intérêt croissant aux composés à structures plus complexes. Les structures dites complexes sont favorables à l'obtention de conductivités thermiques intrinsèquement faibles. Nous nous sommes donc intéressés à une seconde famille de composés, les sulfures à base de Cu, et notamment au composé ternaire  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  (cf chapitre IV). Ce composé de type semi-conducteur, bien que potentiellement intéressant pour la thermoélectricité, n'a jamais fait l'objet d'investigations plus poussées. Nous avons synthétisé ce matériau selon deux modes d'élaborations distincts: la voie conventionnelle en tube scellé et la mécanosynthèse. Les analyses structurales et chimiques seront présentées et reliées aux propriétés de transport.

Enfin, mes travaux se sont orientés vers d'autres composés présentant également des structures relativement complexes mais caractérisés par un comportement électrique de type métallique: les composés  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  et colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  (cf chapitre V). Le premier composé appartient à la famille des thiospinelles à base de Cu. Ces derniers encore peu étudiés pour la thermoélectricité sont caractérisés par des conductivités électriques élevées dépendantes de la valence des éléments. Une étude portée sur l'influence de l'occupation du site

(Co/Ti) a été développée afin, d'une part d'ajuster le taux de porteurs (et donc d'optimiser le  $PF$ ) et également de mieux comprendre le mécanisme de conduction dans ce système. Le second composé, rapporté récemment comme matériau prometteur du point de vue de la thermoélectricité, présente des divergences de propriétés de transport importantes dans la littérature. La synthèse de ce composé par mécanosynthèse combinée à deux techniques de densification différentes (SPS et pressage à chaud) a été étudiée afin d'obtenir un composé homogène et stœchiométrique. Cette approche nous a permis de comprendre les mécanismes à l'origine de ces divergences et d'accroître ses performances thermoélectriques.



---

**III. Mécanosynthèse et  
propriétés thermoélectriques du  
disulfure de titane  $\text{TiS}_2$**

---





## **1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à un composé binaire déjà étudié au sein du laboratoire CRISMAT, le composé TiS<sub>2</sub>. Diverses études réalisées ont démontré le fort potentiel de ce matériau pour des applications thermoélectriques à basse et moyenne température (300 – 700 K). En effet, les performances électriques ( $S$  et  $\rho$ ) du composé TiS<sub>2</sub> sont équivalentes à celles des meilleurs matériaux existants tel que le composé de référence Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Ce composé possède également une structure lamellaire propice à la chimie d'intercalation permettant d'influencer ses propriétés physiques. Cependant, ce dernier est caractérisé par une conductivité thermique élevée, principalement liée à sa structure cristallographique simple et «légère», qui limite l'obtention d'une figure de mérite  $ZT$  élevée.

Les objectifs de ces travaux sur le composé TiS<sub>2</sub> étaient doubles. D'une part, nous souhaitions étudier la faisabilité de l'élaboration du composé par mécanosynthèse suivi d'une densification par Spark Plasma Sintering (SPS) pour réaliser des matériaux de haute densité. D'autre part, nous voulions connaître l'influence de ce mode d'élaboration sur la structure et les propriétés de transport.

Au travers de ce chapitre, nous présenterons l'état de l'art du composé TiS<sub>2</sub>, mais aussi celui de la mécanosynthèse afin d'introduire cette méthode de synthèse qui a été très largement utilisé lors de ces travaux de thèse. Il s'ensuivra alors la présentation des résultats obtenus le composé TiS<sub>2</sub> et sa solution solide Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub>.

## 2. Etat de l'art

### 2.1. Le disulfure de titane, $TiS_2$

Le composé  $TiS_2$  a tout d'abord fasciné la communauté scientifique dans le domaine de la chimie d'intercalation et des batteries. Jean Rouxel, l'un des pères fondateurs de la chimie douce et personnalité du monde des chalcogènes, donna naissance au premier sulfure à large domaine d'intercalation,  $Na_xTiS_2$ .<sup>1,2</sup> La crise de l'énergie en 1973 souligna l'intérêt de ces matériaux qui se prêtaient à une utilisation comme cathodes de batteries Na ou Li.<sup>1,2</sup> Suite à ces travaux, de nombreuses études ont été menées sur l'intercalation du Li au sein du composé  $TiS_2$ .<sup>3-6</sup> Durant cette même période, le composé lamellaire  $TiS_2$  a fait l'objet de travaux en raison de la diversité des propriétés physiques, électriques ou encore mécaniques qu'il peut présenter.<sup>7-9</sup>

#### 2.1.1. Structure cristalline et non-stœchiométrie

Le composé  $TiS_2$  appartient à la famille des dichalcogénures de métaux de transition en couche (TMDC) de formule  $MX_2$  (M = métaux de transition des colonnes IVb, Vb ou VIb, X = S, Se, Te). Dans sa forme 1T (la plus stable), la structure est constituée de couches S-Ti-S, séparées par un gap de Van der Waals (Figure III-1).<sup>9</sup> Cette structure anisotrope appartient au groupe d'espace trigonal  $P\bar{3}m1$  (n°164) avec des paramètres de maille  $a = 3.312 \text{ \AA}$  et  $c = 5.449 \text{ \AA}$ .

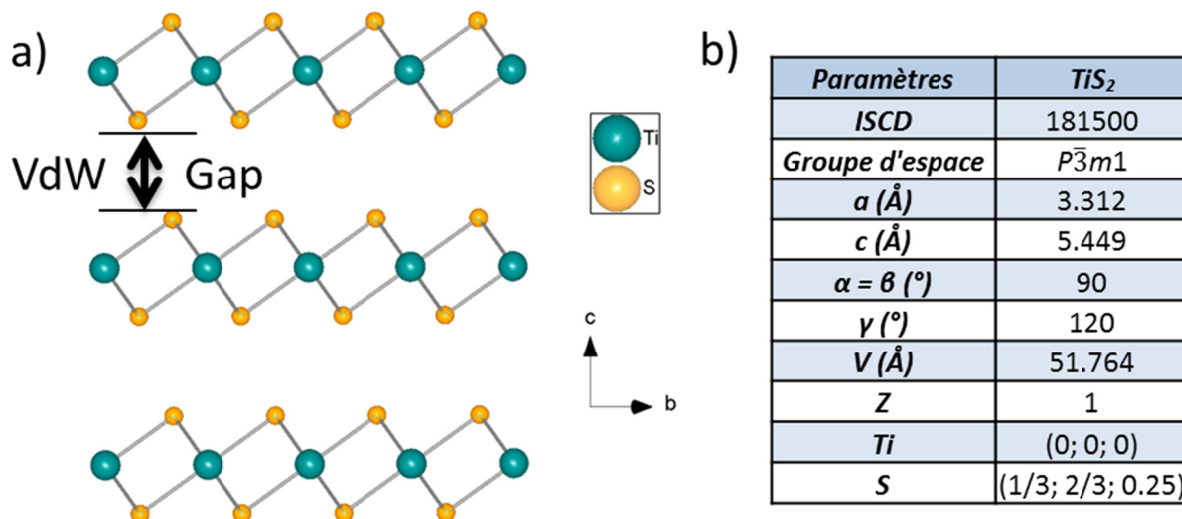


Figure III-1. a) Représentation du composé 1T- $TiS_2$ ; b) Principaux paramètres structuraux du composé 1T- $TiS_2$

Le composé  $TiS_2$  est connu pour sa non-stœchiométrie en soufre en raison de la volatilisation de cet élément lors de la synthèse. Ainsi, d'après Murray *et coll.* et Mikkelsen *et coll.*, la température optimale pour former un composé  $TiS_2$  «stœchiométrique» serait de  $632 \text{ °C}$ .<sup>10,11</sup> Au-delà de cette température, la non-stœchiométrie du composé est accrue en raison

de la forte perte de soufre.<sup>12-14</sup> Ceci engendre alors un excès d'atomes de Ti qui s'intercalent dans le gap de Van der Waals du composé, d'où l'obtention du composé de stœchiométrie formelle  $Ti_{1+x}S_2$ .

Les écarts à la stœchiométrie (1:2) sont responsables d'une grande divergence des propriétés de transport dans la littérature.<sup>12,15-27</sup> Par exemple, un large éventail de valeurs de coefficient Seebeck  $S$  peut être observé avec une forte amplitude de valeurs qui varient de  $S = -38 \mu V/K$  pour Li *et coll.*<sup>24</sup> à  $S = -300 \mu V/K$  pour Beaumale *et coll.*<sup>12</sup> Entre ces deux valeurs limites, de nombreuses données de la littérature viennent s'intercaler tel que l'illustre la Figure III-2. L'origine de cette large gamme de valeurs possibles provient de la variation de la concentration en porteurs de charge liée à l'intercalation naturelle de Ti dans le gap de Van der Waals. En effet, chaque atome de Ti en excès est supposé être donneur de quatre électrons à la bande de conduction.<sup>12,28</sup> Plus l'intercalation de Ti sera importante, et donc le taux de porteurs de charge élevé, plus le coefficient Seebeck sera faible en valeur absolue. Les travaux de thèse de Marine Beaumale ont ainsi permis de corréliser les variations des propriétés de transport électriques à l'écart à la stœchiométrie.<sup>29</sup>

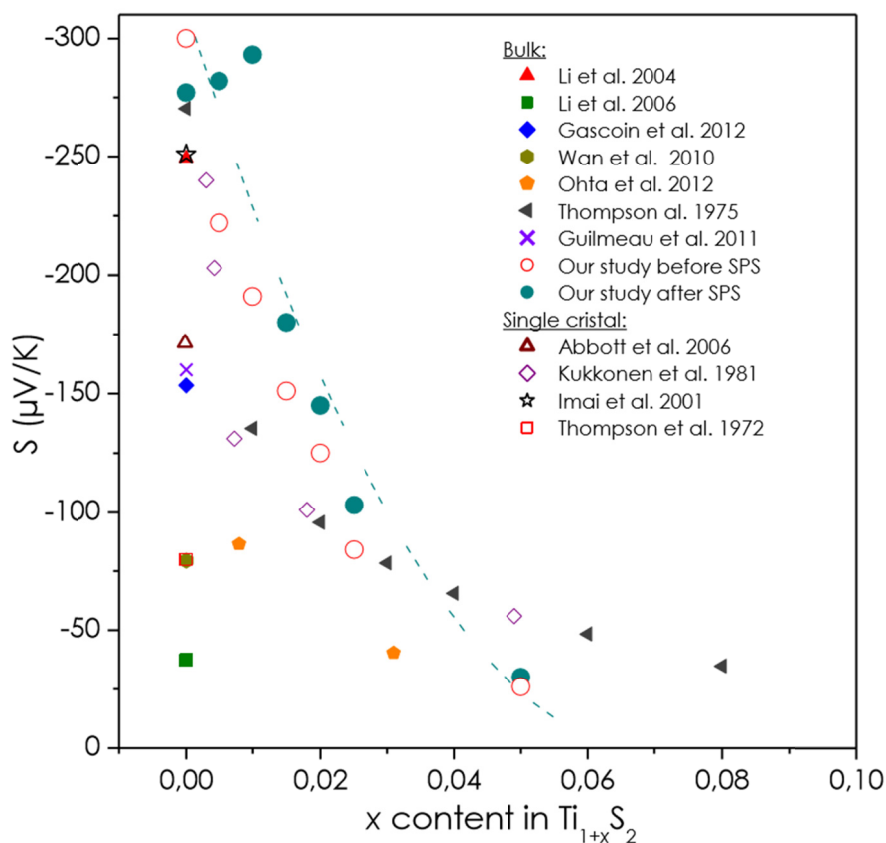


Figure III-2. Evolution du coefficient Seebeck ( $S$ ) en fonction de la non-stœchiométrie  $x$  dans  $Ti_{1+x}S_2$  à 300 K, les résultats «our study» correspondent aux données de Beaumale *et coll.*<sup>12</sup>(avant et après SPS), en comparaison de celles d'autres auteurs<sup>15-27</sup>

### 2.1.2. Intérêt et propriétés thermoélectriques du composé TiS<sub>2</sub>

Du point de vue de la thermoélectricité, le composé lamellaire TiS<sub>2</sub> semble être un candidat potentiel pour des applications aux basses et moyennes températures en rapport avec sa gamme de stabilité thermique ( $T < 673$  K). Ce composé présente une toxicité réduite, une densité relativement faible (3.2 g/cm<sup>3</sup> contre 7.6 g/cm<sup>3</sup> pour le composé Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) et un faible coût par comparaison à certains matériaux thermoélectriques conventionnels (7 €/kg contre 122 €/kg pour le composé Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, hors coût de production).

C'est en 2001 que Imai *et coll.* rapportent pour la première fois une valeur de coefficient Seebeck  $S$  élevée sur un monocristal de TiS<sub>2</sub> ( $S = -250$   $\mu$ V/K à 300 K) associée à une résistivité électrique relativement faible et métallique ( $\rho = 1.7$  m $\Omega$  cm à 300 K).<sup>17</sup> Un facteur de puissance ( $PF = S^2/\rho$ ) très attractif de 3.7 mW/m K<sup>2</sup> à 300 K est alors rapporté sur monocristal. Il convient de noter que cette valeur est proche de celles obtenues sur les composés Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ( $PF \approx 4.2$  mW/m K<sup>2</sup> à 300 K).<sup>30</sup> Les travaux menés au laboratoire CRISMAT sur l'élaboration d'échantillons massifs (non-stœchiométrie, solutions solides, intercalation) ont conduit à l'optimisation de la concentration en porteurs de charge de ce composé et ont abouti à l'obtention d'une valeur maximale relativement élevée de  $PF \approx 1.7$  mW/m K<sup>2</sup> à 300 K. Cependant, le facteur limitant l'obtention d'une figure de mérite élevée demeure la conductivité thermique phononique  $\kappa_{latt}$  élevée du composé TiS<sub>2</sub> de l'ordre de 2.3 W/m K à 300 K.<sup>24</sup> Ce dernier a donc fait l'objet d'un certain nombre d'études visant à réduire la contribution phononique à la conductivité thermique.

Une première approche vise à intercaler des éléments (cation/sous-structure) dans le gap de Van der Waals du composé TiS<sub>2</sub> pour induire un désordre structural. Ce phénomène entraînerait des vibrations à basse fréquence des atomes/sous-structure qui accroissent la diffusion des phonons et favoriserait des conductivités thermiques faibles. Cette approche s'est vue concrétisée par les travaux de Li *et coll.* qui ont proposé l'intercalation d'atomes de Nd ou de Bi dans le gap de Van der Waals du composé TiS<sub>2</sub>. L'intercalation de ces éléments a donné lieu à une amélioration substantielle de la figure de mérite  $ZT$  à travers une réduction de la part phononique de la conductivité thermique importante.<sup>23,24</sup> De même, une réduction de 50% de cette dernière a été observée par l'intercalation de Cu ou Ag dans le composé TiS<sub>2</sub> avec des valeurs variant de  $\kappa_{latt} \approx 1.8$  W/m K pour le composé mère TiS<sub>2</sub> à  $\kappa_{latt} \approx 0.8 - 0.9$  W/m K pour le composé M<sub>0.1</sub>TiS<sub>2</sub> (M = Cu ou Ag), à 700 K.<sup>31</sup> Ces résultats prouvent que la création d'une couche intermédiaire entre les feuillets du composé TiS<sub>2</sub>, même uniquement composée de quelques atomes, est efficace afin de diminuer la conductivité thermique phononique des composés TiS<sub>2</sub>. Ce phénomène a notamment été mis en évidence dans des composés de sulfures de type misfit (MS)<sub>1+x</sub>(TiS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (M = Pb, Bi, Sn).<sup>26</sup>

Une seconde approche consiste à créer un désordre structural sur les sites anioniques et

cationiques par substitution des éléments. Par exemple, une réduction significative de la conductivité thermique a été rapportée à l'aide d'une occupation mixte S/Se des sites anioniques dans TiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>.<sup>18</sup> Gascoin *et coll.* ont ainsi rapporté une diminution de la conductivité thermique phononique de  $\kappa_{latt} \approx 3$  W/m K à  $\kappa_{latt} \approx 1.5$  W/m K pour TiSSe soit une diminution notable de 50% à 300 K. Ce désordre peut aussi être induit en substituant le Ti par des cations lourds, tels que le Ta ou le Nb afin de générer un effet de fluctuations de masse. Beaumale *et coll.*<sup>32</sup> ont rapporté une diminution de la conductivité thermique phononique de  $\kappa_{latt} \approx 1.27$  W/m K pour le composé mère TiS<sub>2</sub> à  $\kappa_{latt} \approx 0.55$  W/mK pour le composé Ti<sub>0.6</sub>Ta<sub>0.4</sub>S<sub>2</sub> à 700K.

En résumé, ces différentes approches consistent essentiellement à créer un désordre structural au sein du composé TiS<sub>2</sub> par substitution et intercalation afin de favoriser la diffusion des phonons par le réseau. La maîtrise de ces approches a permis d'accroître la figure de mérite *ZT* des composés TiS<sub>2</sub> jusqu'à des valeurs optimales de  $ZT \approx 0.5$  à 700 K.<sup>12,33</sup> Cependant, cette valeur de *ZT* reste encore faible pour envisager un développement à plus grande échelle de ce matériau dans des modules thermoélectriques.

Le facteur limitant les performances thermoélectriques du composé TiS<sub>2</sub> étant sa conductivité thermique, nous avons entrepris de développer la synthèse de ce composé par mécanosynthèse. Cette méthode d'élaboration simple, transposable à des applications à plus grande échelle, est de plus en plus couramment utilisée dans la synthèse de composés sulfures. De plus, cette dernière est propice à la création de défauts structuraux/microstructuraux (taille de grains, contraintes, défauts...) susceptibles de favoriser la diffusion des phonons.

## 2.2. Mécanosynthèse

Le broyage est sans nul doute l'une des activités les plus anciennes de l'homme. Il constitue maintenant un nouveau moyen d'élaboration de matériaux. La mécanosynthèse ("mechanical alloying")<sup>34-36</sup> se définit comme un procédé de synthèse par cobroyage, en général à sec, de mélanges de poudres d'éléments purs ou combinés dans un broyeur à haute énergie. L'énergie mécanique fournie à la charge (poudres + billes) est telle que les billes sont dans leur grande majorité et en permanence en mouvement relatif. Limitée d'abord à l'élaboration de superalliages à dispersion d'oxydes, la mécanosynthèse connaît un développement considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux ainsi qu'aux matériaux métastables. En effet, l'élaboration de matériaux par voie mécanique peut mettre en œuvre un grand nombre de mécanismes réactionnels susceptibles de modifier l'équilibre de formation de composés et de favoriser la formation d'espèce métastable.<sup>37</sup> Il convient de noter que de nombreux travaux tentent, en outre, de comprendre et modéliser les mécanismes de synthèse intervenant lors du broyage.<sup>38,39</sup>

L'un des effets majeurs du broyage, même réactif, est la réalisation de poudre micro-/nanométrique. Par exemple, la Figure III-3 illustre une évolution classique de la granulométrie d'un alliage métallique lors d'un broyage énergétique similaire à la mécanosynthèse. Il est possible d'identifier deux étapes majeures. La première étape, au début du broyage jusqu'au point b, illustre la coalescence des éléments entre eux. Il s'ensuit une phase de réduction de la taille des particules.

La première étape correspond à l'étape «réactive» du broyage. Le mouvement des bols de broyage provoque des collisions bille/paroi et bille/bille sous l'action de la force centrifuge. Les billes vont ainsi transférer, par chocs inélastiques, une partie de l'énergie cinétique qu'elles ont acquise aux précurseurs sous forme de contraintes mécaniques au sein des précurseurs, mais aussi sous forme de chaleur. C'est cette énergie thermique transférée, associée à la relaxation des contraintes créées, qui vont entraîner la formation des liaisons chimiques et mener à la formation de la phase plus ou moins bien cristallisée. L'énergie ainsi transférée peut être aussi grande que l'énergie thermique pouvant être apportée lors d'un recuit en four classique.<sup>39</sup> Cependant, certaines études ont permis de démontrer que l'énergie thermique transférée par les chocs inélastiques reste limitée et que la température des bols lors d'un broyage (même très intense) ne dépassait que rarement les 573 - 673 K.<sup>38</sup>

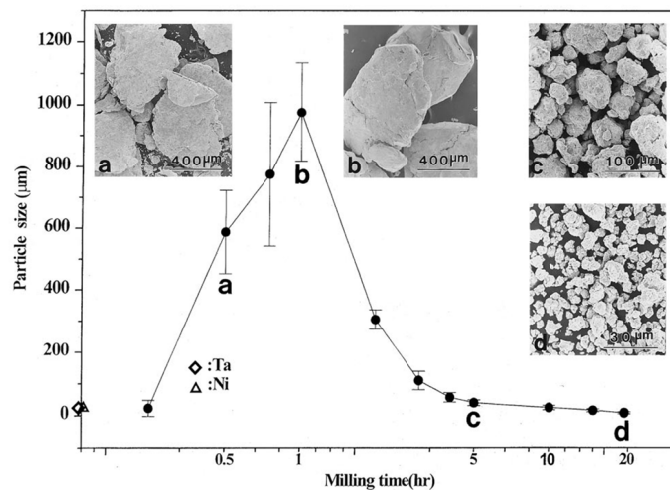
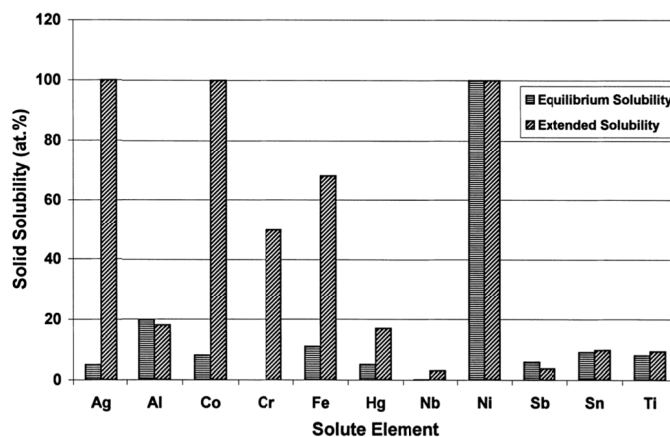


Figure III-3. Evolution de la distribution granulométriques en fonction du temps de broyage pour un alliage Ta-Ni<sup>35</sup>

La seconde étape, du point b à la fin du broyage, correspond à l'étape d'équilibre suivant la formation de la phase. En fonction de la granulométrie des poudres ainsi que des paramètres de broyage, la taille des particules formées lors de l'étape précédente va être réduite par l'effet du broyage mécanique. Par ailleurs, le mouvement des billes et les collisions possèdent un rôle de brassage; les poudres produites vont généralement être caractérisées par une grande

homogénéité. Cela s'explique aisément par le fait que les poudres formées sont perpétuellement mélangées au sein des bols; les éléments présents sont donc distribués de manière homogène. Cet effet intrinsèque peut être valorisable puisqu'il peut limiter les équilibres locaux pouvant mener à la genèse de phases secondaires. Cela peut, notamment, se traduire par une extension de la limite de solubilité de certains éléments dans des matrices métalliques. Ce phénomène a communément été observé comme l'illustre la Figure III-4 où l'on peut observer l'extension de la solubilité de divers éléments dans une matrice métallique de Cu.<sup>35</sup> Il convient, néanmoins, de noter qu'un broyage trop intense et/ou durée élevé peut mener à la décomposition de la phase initialement formée. Il est donc important de maîtriser les paramètres du broyage en vue de former une phase homogène et pure.



*Figure III-4. Extension de la solubilité d'élément dans une matrice en Cu <sup>35</sup>*

Dans le cas de la synthèse de composés sulfures, des mécanismes similaires à ceux observés sur les alliages métalliques peuvent être envisagés malgré une nature différente des précurseurs en terme de ductilité, dureté, réactivité, etc... Cette méthode d'élaboration a déjà été utilisée avec succès pour la synthèse de plusieurs composés sulfures tels que les composés CuCrS<sub>2</sub><sup>40</sup>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>41</sup>, SnS<sup>42,43</sup>, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub><sup>44-46</sup> ou Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>47-49</sup>. Au laboratoire CRISMAT, la mécanosynthèse a été étudiée avec succès pour la synthèse de composés ternaires et quaternaires tels que les composés Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, Cu<sub>8</sub>Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, Cu<sub>11</sub>Fe<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>16</sub>. En effet, les synthèses par voie conventionnelle en tubes scellés ne mènent pas systématiquement à l'obtention de matériaux de grandes puretés en raison de problèmes d'équilibre thermodynamique, d'homogénéité ou encore de volatilisation du soufre lors des cycles thermiques. La méthode d'élaboration par mécanosynthèse est donc très intéressante puisqu'elle offre une approche alternative dans la réalisation de matériaux sulfures thermoélectriques. Par ailleurs, cette méthode permet de produire des lots de poudres plus



importants et est transposable à une mise en œuvre à plus grande échelle en vue d'applications industrielles.

Dans le cadre de ma thèse, la mécanosynthèse a été utilisée avec pour objectif d'étudier la faisabilité de la synthèse de composés sulfures par cette technique mais aussi en vue d'exploiter les effets propres à cette technique sur l'homogénéité, la structure et la microstructure des matériaux.

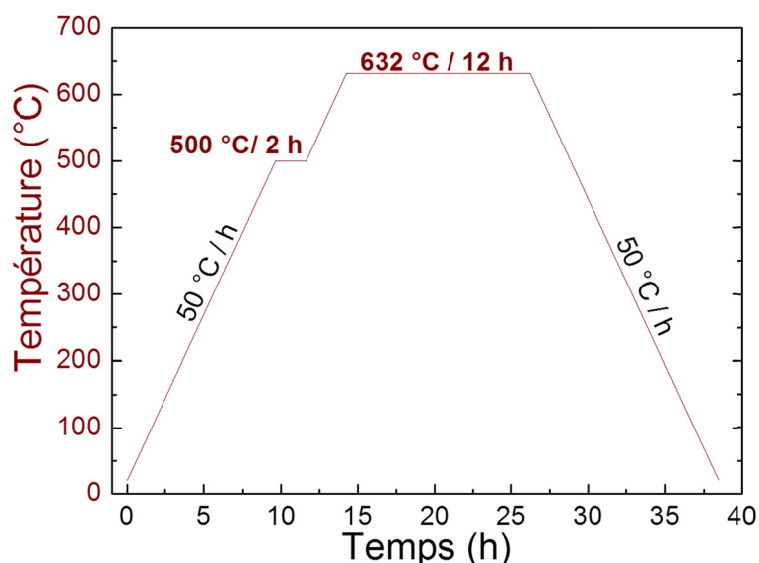
### **3. Elaboration des matériaux**

Le cycle d'élaboration d'un matériau céramique suit le procédé suivant: synthèse des poudres - mise en forme - frittage. Comme décrit en annexe, l'élaboration des matériaux s'effectue en deux principales étapes: la synthèse des poudres par voie mécanosynthèse suivi d'une étape de densification par Spark Plasma Sintering.

#### **3.1. Synthèse des poudres**

- **Synthèse d'un échantillon de référence TiS<sub>2</sub> par voie conventionnelle en tube scellé**

Dans le but de pouvoir observer les effets de la mécanosynthèse sur la structure, la microstructure, ou bien encore sur les propriétés de transport électriques et thermiques, un échantillon référence a été synthétisé par voie conventionnelle en tube scellé tel que décrit dans la littérature.<sup>10,31</sup> Les poudres de Ti (Alfa Aesar, 325 mesh, 99.5%) et de S (Alfa Aesar, 325 mesh, 99.5%) sont mélangées (stœchiométrie 1:2) dans un mortier à la main puis placées en tube scellé sous vide primaire. Le mélange est ensuite chauffé à 632°C pendant 12 heures (montée et descente à 50°C/h) tel que le présente la Figure III-5.



*Figure III-5. Cycle thermique de la synthèse du composé TiS<sub>2</sub> référence*

• **Synthèse des poudres Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> par mécanosynthèse**

Les poudres de Ti (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%), S (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%) et Nb (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%), sont directement placés dans des bols en carbure de tungstène contenant un nombre de billes équivalant à un ratio de 25/1 fois la masse de poudre pesée. Les bols sont par la suite mis dans un broyeur à haute énergie (Fritsch Pulverisette 7 Premium line) selon un cycle défini.

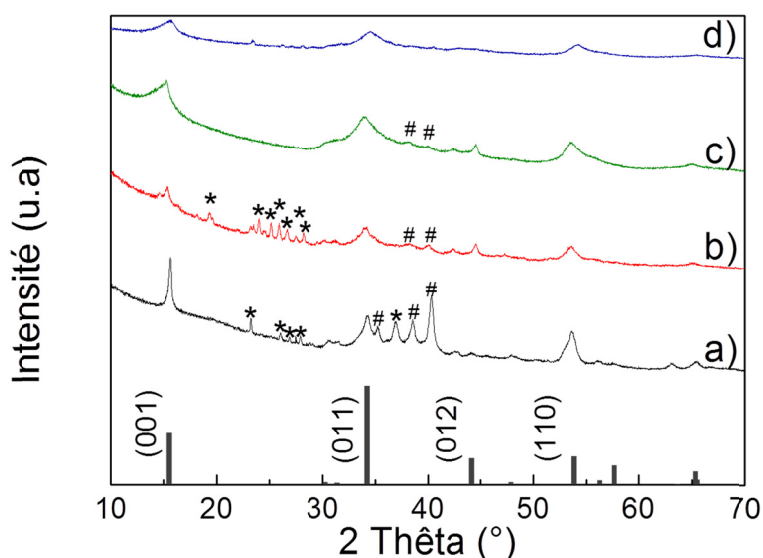
Afin d'éliminer la présence inopportune de traces d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), les synthèses ont été réalisées en pesant les précurseurs en boîte à gants. En effet, lors des premières synthèses, des traces d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sont observées sur les analyses structurales par diffraction de rayons X sur poudre (DRX). Cette présence inopportune d'oxyde induit des effets néfastes sur les propriétés de transport. Les manipulations réalisées en boîte à gants permettent de limiter l'adsorption d'eau ou d'hydroxydes à la surface des poudres, qui provoquent l'oxydation du Ti pendant la synthèse et/ou l'étape de densification. De plus, la mécanosynthèse est une technique très sensible à l'atmosphère d'où l'importance de mettre les bols sous gaz inerte pour s'affranchir des risques de contaminations (de l'argon dans notre cas).

La synthèse par voie mécanique du composé TiS<sub>2</sub> n'étant pas rapportée dans la littérature, les paramètres de broyage ont été déterminés suite à une étude bibliographique sur la mécanosynthèse d'autres matériaux sulfures. En recoupant les informations, des conditions initiales ont été choisies, et suite à quelques tests préliminaires sur la taille des billes à utiliser ainsi que sur la vitesse du broyeur, seul le temps de broyage a été ajusté (Tableau III-1).

Paramètres bol		Paramètres broyage		Paramètres Poudre		Paramètres Billes	
<i>Volume</i>	45 ml	<i>Durée d'un cycle</i>	30 min	<i>Masse de poudre</i>	5 g	<i>Diamètre</i>	10 mm
<i>Revêtement</i>	Carbure de Tungstène	<i>Nombre de cycle / Temps total</i>	24/ 12h 48/24h 72/36h 96/48h	<i>Précurseurs</i>	Titane (Alfa Aesar. 325 mesh. 99.5%)	<i>Revêtement</i>	Carbure de Tungstène
		<i>Inversion rotation entre cycle</i>	oui		Niobium (Alfa Aesar. 325 mesh. 99.5%)		
		<i>Pause entre cycle</i>	1 min		Soufre (Alfa Aesar. 325 mesh. 99.5%)		
<i>Atmosphère</i>	Argon	<i>Vitesse du broyage</i>	600 rotation par minute			<i>Nombre</i>	14 billes

Tableau III-1. Conditions expérimentales de la mécanosynthèse pour les échantillons de TiS<sub>2</sub> et les solutions solides Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub>

Des temps de broyage de 12h, 24h, 36h ainsi que 48h ont été testés afin d’observer l’évolution de la formation de la phase. Les diffractogrammes de rayons X sur poudre sont présentés sur la Figure III-6. Les quatre réflexions principales de la phase 1T-TiS<sub>2</sub> ((001), (011), (012), (110)) sont signalées par la présence des réflexions théoriques (bas de la figure) afin de rendre compte de la formation de la phase. Pour des temps de broyage de 12h et 24h, la phase TiS<sub>2</sub> tend à se former mais la présence de réflexions correspondant aux précurseurs utilisés (Ti et S), est observée. À partir de 36h de broyage, les intensités de ces réflexions sont significativement réduites ne laissant que les réflexions principales de la phase 1T-TiS<sub>2</sub> apparentes. Les diagrammes de diffraction des poudres ayant subi un broyage de 48h sont caractérisées par la présence moindre des réflexions correspondant aux précurseurs utilisés, ce temps de broyage a donc été retenu pour la suite de l’élaboration de la série de composés Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.075$ ).



*Figure III-6. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de l'échantillon TiS<sub>2</sub> élaboré par mécanosynthèse après a) 12h, b) 24h, c) 36h, d) 48h de temps de broyage, \* et # correspondent respectivement aux réflexions du soufre et du titane*

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre avant densification par Spark Plasma Sintering de la série de composés Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.075$ ) sont présentés sur la Figure III-7. Chaque diffractogramme a été analysé par affinement Rietveld (voir Annexes Techniques Expérimentales) afin de confirmer la formation de la phase TiS<sub>2</sub> et d’obtenir les paramètres structuraux des poudres après l’étape de mécanosynthèse. L’affinement systématique du profil des diffractogrammes, par l’utilisation du modèle de Thomson-Cox-Hasting, a permis de confirmer que la phase TiS<sub>2</sub> est majoritairement formée dans l’ensemble des échantillons de la série.<sup>50</sup> Les affinements confirment la formation d’une phase trigonale (groupe d’espace  $P\bar{3}m1$  (n°164),  $a = 3.409 \text{ \AA}$  et  $c = 5.669 \text{ \AA}$ ) avec des facteurs de reliabilité assez faibles (Tableau III-2).<sup>51</sup>

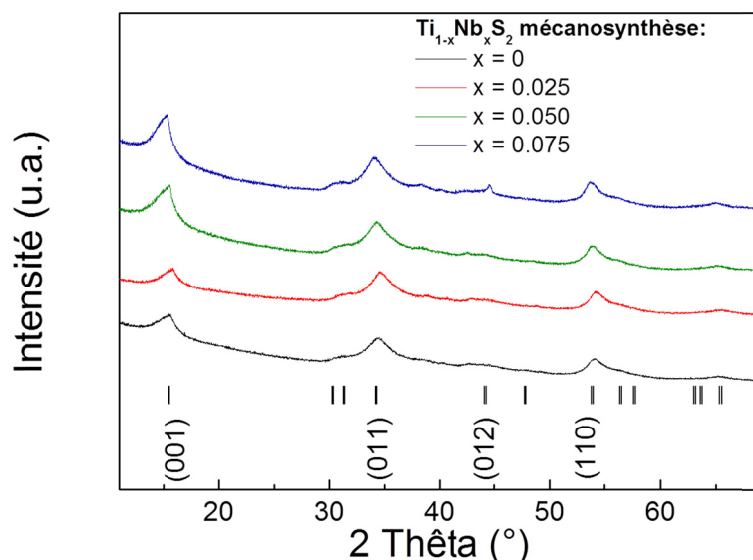


Figure III-7. Diffractogrammes de rayons X sur poudre des composés de la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  pour  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$

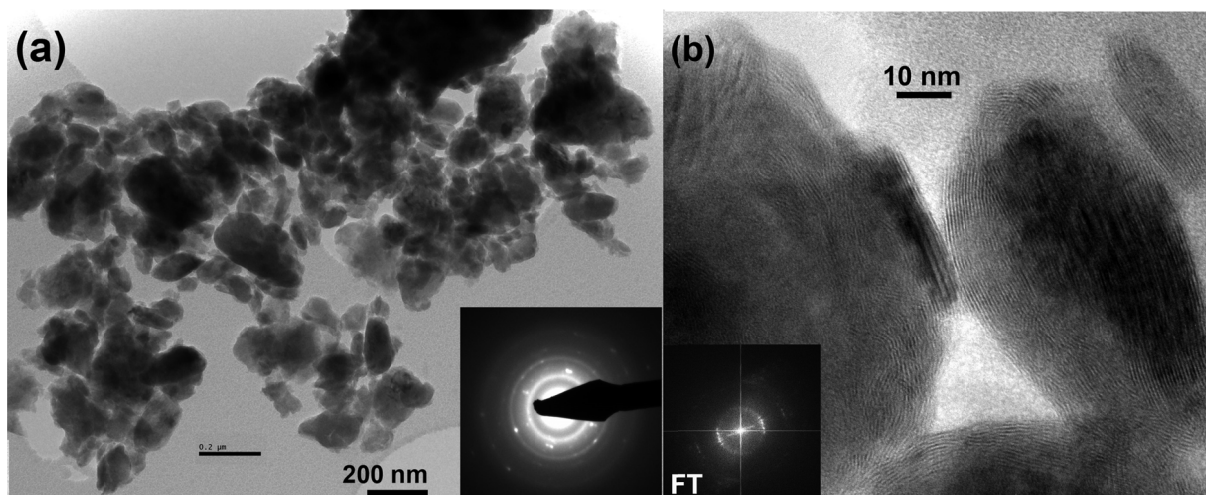
En raison de la largeur importante des pics de diffraction, les paramètres de mailles n'ont pas pu être déterminés avec précision (Tableau III-2). À cela s'ajoute la présence d'éventuelles phases secondaires difficilement identifiables en raison d'un bruit de fond élevé des diffractogrammes. A ce stade, il est impossible de conclure quant à la substitution du Nb sur le site du Ti. Toutefois, le modèle structural a permis d'extraire une estimation de la taille des domaines cohérents diffractants. Ces domaines présentent une distribution étroite, indépendante de la composition, comprise entre 20 et 40 nm (Tableau III-2) et sont susceptibles de correspondre à la taille des cristallites formées.

<b><math>Ti_{1-x}Nb_xS_2</math> Mécanosynthèse</b>				
$x$	$\chi^2$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Estimation des domaines de cohérence (nm)
0	2.51	3.451(1)	6.217(4)	34.96
0.025	1.99	3.476(1)	6.439(2)	32.3
0.05	3.13	3.454(1)	6.384(2)	24.49
0.075	2.33	3.483(1)	6.276(3)	31.63

Tableau III-2. Paramètres des affinements pour les échantillons de  $TiS_2$  et les solutions solides  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$

Cette hypothèse est supportée par les observations effectuées par microscopie électronique à transmission (MET) comme le montre la Figure III-8. L'étude MET a démontré la présence de particules de faibles dimensions composées par des domaines nanocristallins correspondant à la structure 1T- $TiS_2$ . Ces domaines sont caractérisés par des dimensions

comprises entre plusieurs nanomètres et quelques dizaines de nanomètres qui se révèlent en accord avec la taille des domaines diffractants déterminés par affinement des diffractogrammes de rayons X sur poudre (Tableau III-2). La structure cristalline semble, néanmoins, très désordonnée avec des domaines nanocristallins pseudo-reliés par des plans atomiques courbés (Figure III-8b). Une telle nanostructure «courbée» a été observée, par exemple, dans des nanotubes de nitrure de bore (BN), synthétisés par mécanosynthèse.<sup>52,53</sup> Cela n'a jamais été observée dans des poudres de sulfures métalliques à notre connaissance.



*Figure III-8. a) Micrographie MET des particules et cliché de diffraction électronique correspondant à l'analyse d'une particule (insert); b) Micrographie haute résolution (HRTEM) des nanoparticules avec le modèle de transformé de fourrier correspondant du composé  $TiS_2$  mécanosynthèse*

Les micrographies effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres sont également présentées sur la Figure III-9. Celles-ci mettent en évidence des microstructures très différentes selon la méthode d'élaboration. Nous pouvons, en effet, constater que l'échantillon de référence synthétisé par voie conventionnelle en tube scellé présente des tailles de grains comprises entre 1 et 5  $\mu m$  (Figure III-9.a) et est caractérisé par des grains typiquement anisotropes sous forme de plaquette hexagonale. Cette croissance de grains est principalement régie par la structure cristalline de la phase  $TiS_2$ . En effet, elle est généralement observée dans des structures anisotropes constituées de chaînes ou de couches de polyèdres qui présentent des énergies superficielles anisotropes. Les plans atomiques fermés ont une faible énergie de surface et sont plus stables thermodynamiquement. En sus, de tels plans ont également tendance à être atomiquement lisses, rendant la croissance perpendiculaire au plan difficile à nucléer ce qui favorise une croissance dans le plan. Le long temps de synthèse utilisé dans les réactions solide-liquide-vapeur (tube scellé) favorise également la croissance de ces grains de grande taille en forme de plaquette. Par opposition, nous pouvons constater que les

poudres synthétisées par mécanosynthèse présentent des tailles de particules significativement plus faibles (Figure III-9b). Ces particules, sous forme d'agrégats de grains isotropes, possèdent un diamètre moyen compris entre 20 et 500 nm.

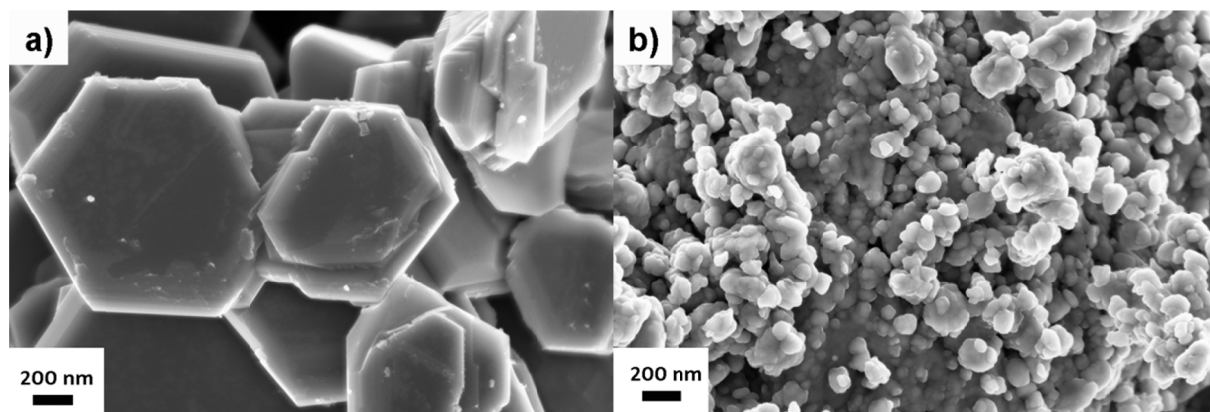


Figure III-9. Micrographies MEB des poudres TiS<sub>2</sub> élaborées par a) tube scellé (référence) b) mécanosynthèse (48h)

### 3.2. Densification par Spark Plasma Sintering (SPS)

Les poudres synthétisées par voie conventionnelle et mécanosynthèse ont été densifiées selon les mêmes conditions de traitement thermique. Ces conditions sont décrites dans le Tableau III-3a. La température de palier est de 800 °C avec un temps de palier de 30 min sous une pression uniaxiale de 64 MPa dans une matrice en graphite de diamètre 10 mm. Ces conditions de densification permettent d'obtenir des échantillons de haute densité (> 96 %) en un temps de traitement thermique relativement court (Tableau III-3). Il convient de noter que l'ensemble des densités sont déterminées géométriquement et comparées à la densité théorique calculée à partir des paramètres de maille réels déterminés par affinement Rietveld.

<b>Paramètres SPS</b>	<b>TiS<sub>2</sub></b>	<b>Echantillon</b>	<b>Densité relative (%)</b>
<b>Température maximum</b>	800 °C	<b>Tube Scellé - Référence</b>	
<b>Temps de plateau</b>	30 min	TiS <sub>2</sub>	96.9
<b>Force uniaxiale appliquée</b>	5 KN	<b>Mécanosynthèse</b>	
<b>Matrice utilisée</b>	Graphite φ 10 mm	TiS <sub>2</sub>	97.6
<b>Pression résultante</b>	64 MPa	Ti <sub>0,975</sub> Nb <sub>0,025</sub> S <sub>2</sub>	98.8
<b>Atmosphère</b>	Vide primaire	Ti <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub>	97.5
<b>Masse de poudre</b>	1.8 g	Ti <sub>0,925</sub> Nb <sub>0,075</sub> S <sub>2</sub>	99.0

Tableau III-3. Conditions SPS utilisées pour l'échantillon TiS<sub>2</sub> issu de la voie conventionnelle en tube scellé et les solutions solides Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> issues de la mécanosynthèse ainsi que les densités relatives des échantillons après densification

Les conditions de densification ont été fixées à partir du comportement au frittage de l'échantillon issu de la mécanosynthèse. En effet, les poudres issues de la mécanosynthèse sont des poudres structurellement contraintes, mal cristallisées et de taille de particules réduite telles que l'ont démontré les analyses structurales précédentes. Ces caractéristiques induisent une réactivité accrue des poudres lors de l'étape de densification ce qui nous a permis d'utiliser une température de densification sensiblement plus faible que dans la littérature ( $T \approx 900 \text{ °C}$ )<sup>12,54</sup> pour obtenir des matériaux purs et denses. Les courbes de retrait permettent d'observer cette différence de réactivité des échantillons issus de la mécanosynthèse. En effet, il est possible de distinguer une différence importante entre les courbes de retrait de l'échantillon de référence et celles issues de poudres préparées par mécanosynthèse. Les courbes de retrait et de température de traitement thermique SPS sont présentées sur la Figure III-10.

Trois phases peuvent être identifiées: la montée en température (phase 1), le palier de 30 min à 800°C (phase 2) et enfin la descente en température (phase 3).

➤ Phase 1:

Ces courbes mettent en évidence une température de début de retrait autour de 110°C pour l'échantillon issu de poudres préparées par mécanosynthèse (Figure III-10b; phase 1a). Par comparaison, l'échantillon de référence est caractérisé par une température de début de retrait de l'ordre de 525 °C (Figure III-10a; phase 1a). Ces différences observées lors de la phase 1 s'expliquent principalement à travers la réactivité élevée des poudres issues de la mécanosynthèse. La courbe de retrait est non linéaire lors de la montée en température (Figure III-10b; phase 1b) ce qui peut illustrer la relaxation des contraintes progressive ayant lieu lors de la cristallisation de la phase. Ces résultats seront approfondis ultérieurement à l'aide des analyses structurales suivant l'étape de densification. Il s'ensuit alors une vitesse de retrait qui se réduit progressivement à partir de 720°C jusqu'à 800°C pour les échantillons mécanosynthèse (Figure III-10b; phase 1b) témoignant de la fin de la phase de densification du matériau à cette température de traitement thermique. Dans le cas de l'échantillon de référence, cette vitesse reste constante jusqu'à la température de palier de 800°C (Figure III-10a; phase 1b).

➤ Phase 2:

Il s'ensuit un retrait, plus ou moins constant, des échantillons lors du palier en température traduisant une consolidation du matériau et une diminution nette du volume de l'échantillon (Figure III-10; phase 2). Ce retrait est plus important pour l'échantillon de référence.

➤ Phase 3:

La descente en température déclenche une dernière phase de retrait due à la contraction thermique des échantillons et des pistons (Figure III-10; phase 3).



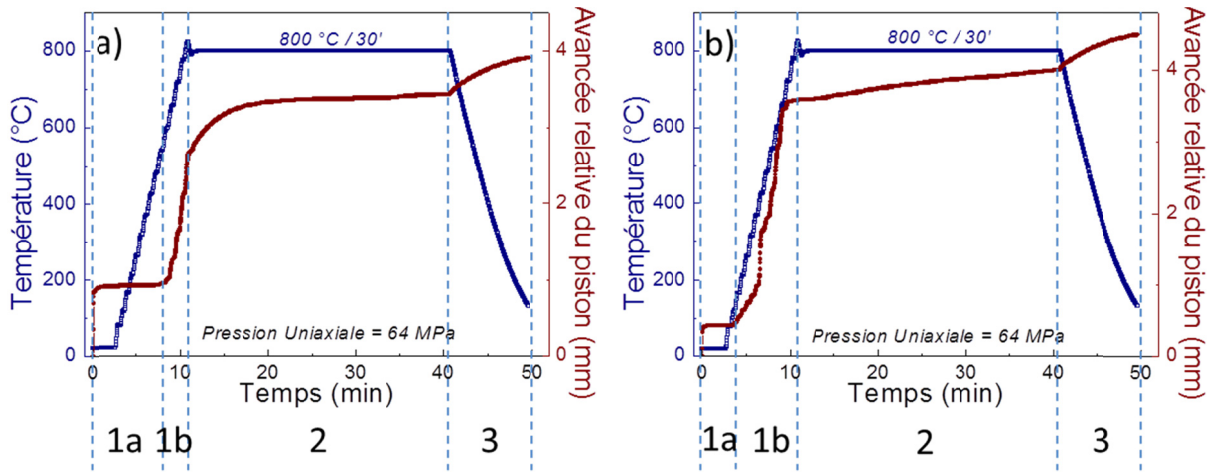


Figure III-10. Courbes de retrait et de température de traitement thermique par SPS effectuées pour l'échantillon de a)  $TiS_2$  référence synthétisé en tube scellé; b) pour la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  synthétisée par mécanosynthèse

#### 4. Analyses structurales et microstructurales

La Figure III-11 illustre l'importance de l'étape de densification sur la formation de la phase issue de la mécanosynthèse. Cette figure présente l'analyse par diffraction de rayons X sur poudre des échantillons  $TiS_2$  synthétisés par mécanosynthèse avant et après SPS. La forte diminution de la largeur à mi-hauteur des réflexions permet de confirmer par affinement Rietveld la formation de la phase 1T- $TiS_2$  pure et bien cristallisée après seulement 30 min de cycle thermique de densification.

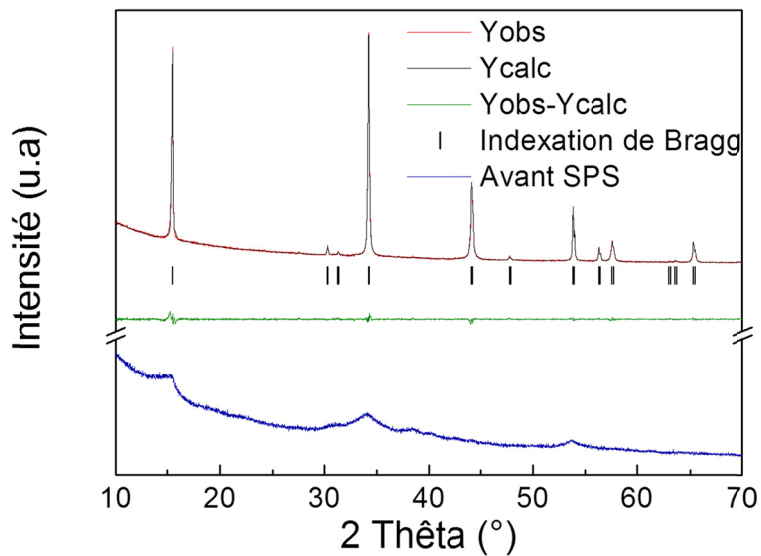


Figure III-11. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de l'échantillon de  $TiS_2$  issu de la mécanosynthèse avant (bas) et après densification par Spark Plasma Sintering (haut)



La Figure III-12 présente les diffractogrammes de l'échantillon de référence ainsi que ceux des composés de la solution solide  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  ( $0 \leq x \leq 0.075$ ) après densification par Spark Plasma Sintering. Les diffractogrammes sont indexés selon la phase 1T- $TiS_2$  (groupe d'espace  $P\bar{3}m1$ , N°164,  $a = 3.409 \text{ \AA}$  et  $c = 5.669 \text{ \AA}$ ) en considérant un site Ti ( $1a (0, 0, 0)$ ) et un site soufre ( $2d (1/3, 2/3, \approx 1/4)$ ). Aucune trace visible de réflexions supplémentaires (Figure III-12a) n'est observée sur les diffractogrammes attestant de la haute pureté des échantillons obtenus. Les affinements Rietveld ont été réalisés en tenant compte d'une répartition statistique du Nb sur le site du Ti à hauteur du taux de substitution théorique. Toutes les tentatives de modélisation de mise en ordre entre les atomes de Ti et Nb lors de l'analyse des diagrammes de diffraction de rayons X n'ont abouti à aucune solution satisfaisante. Ces résultats suggèrent une substitution des atomes de Nb sur les positions du Ti entièrement aléatoire.

En outre, il convient de noter que le modèle d'affinement Rietveld a entraîné des écarts importants entre les largeurs à mi-hauteur calculées et expérimentales lors des premières tentatives d'affinement, en particulier sur les réflexions d'indexations (011) et (012). La Figure III-12b illustre cet écart où un élargissement important a lieu uniquement sur la réflexion (012) par comparaison à la réflexion (110) sur les échantillons issus de la mécanosynthèse. Nous avons alors utilisé un modèle qui permet de tenir compte de la morphologie des cristallites, en se basant sur des observations similaires rapportées pour les composés polycristallins  $Ag_xTiS_2$ .<sup>33</sup>

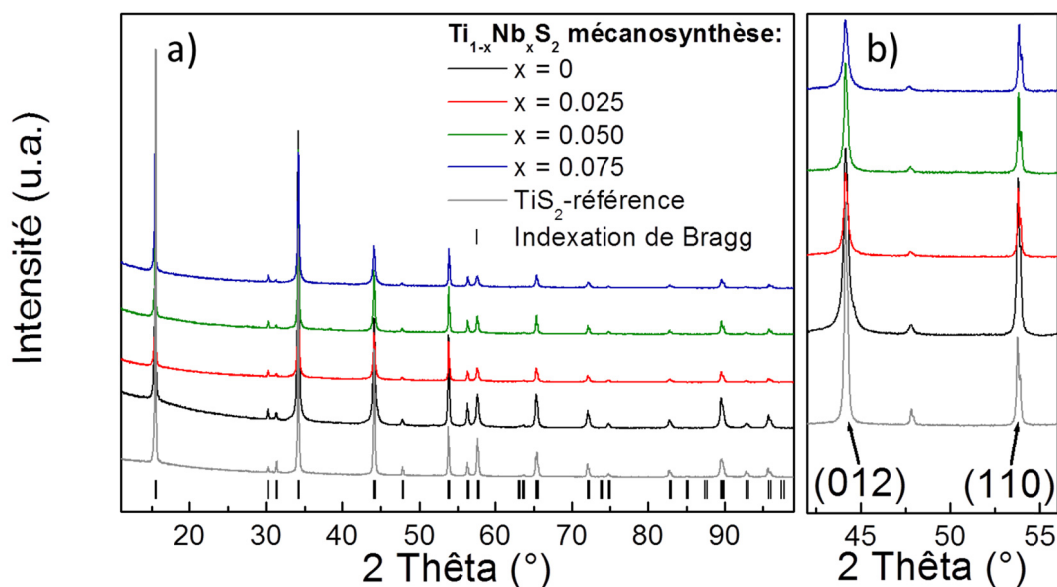
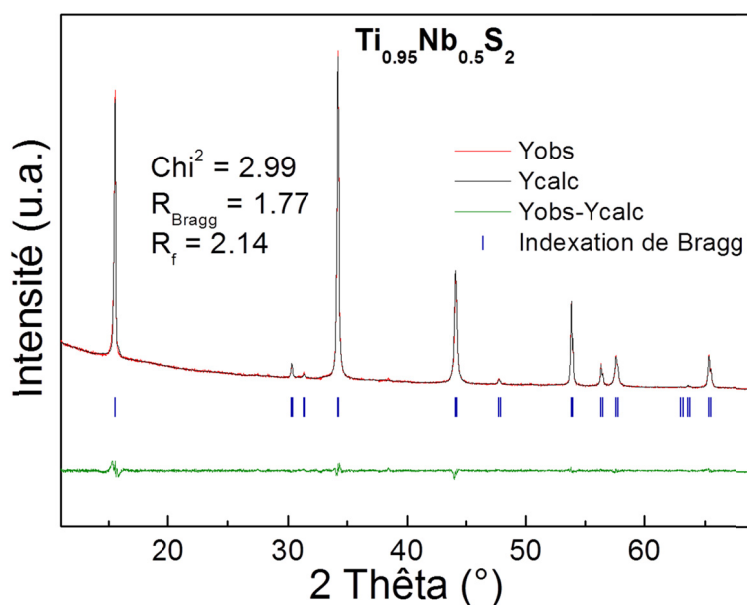


Figure III-12. Diffractogrammes de rayons X sur poudre a) du composé  $TiS_2$  de référence et des composés  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  pour  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$  densifié par Spark Plasma Sintering; b) Agrandissement des réflexions d'indexation (012) et (110)

Ce modèle anisotrope plus complexe, mis en œuvre dans le logiciel Fullprof, se nomme “Spherical harmonics expansion of the crystallite shape model” (Laue Class  $\bar{3}mH$ , N.C. Popa et coll.<sup>55</sup>) et permet de tenir compte d’une forme anisotrope complexe des cristallites. Suite à l’utilisation de ce modèle, les affinements obtenus sur les échantillons issus de la mécanosynthèses ont pu être grandement améliorés, ce qui se traduit par des facteurs de reliabilité assez faibles (Tableau III-4). La représentation de l’affinement Rietveld de l’échantillon de composition  $Ti_{0.95}Nb_{0.05}S_2$  ( $x = 0.05$ ) est présentée sur la Figure III-13 afin de souligner le bon accord entre le profil expérimental et celui calculé après affinement.



*Figure III-13. Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du composé  $Ti_{0.95}Nb_{0.05}S_2$  densifié par Spark Plasma Sintering*

Les résultats des affinements Rietveld réalisés sur la série de composés  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  après densification par Spark Plasma Sintering sont présentés dans le Tableau III-4. Ces résultats révèlent une forte augmentation de l’agitation thermique isotrope des sites cationiques pour les échantillons substitués. Ce point atteste d’une modification structurale pouvant, dans notre cas, être liée à l’occupation mixte du site pour les concentrations  $x > 0$  en Nb. L’absence de réflexions supplémentaires dans les diffractogrammes de rayons X après SPS (Figure III-12) semble confirmer la formation de la phase 1T- $TiS_2$  jusqu’à une limite de solubilité de 7.5% at. de Nb.

<b>Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> après SPS</b>				
<b>x =</b>	0	0.025	0.05	0.075
<b>Chi<sup>2</sup></b>	4.69	3.34	2.99	3.44
<b>R<sub>F</sub></b>	1.47	2.04	1.77	2.11
<b>R<sub>Bragg</sub></b>	1.55	2.87	2.14	2.38
<b>a (Å)</b>	3.406(1)	3.405(1)	3.404 (1)	3.402(1)
<b>c(Å)</b>	5.701(1)	5.705(1)	5.708 (1)	5.712(1)
<b>B<sub>iso</sub> Ti/Nb (Å)</b>	1.293 ( 52)	3.504 ( 79)	2.965 ( 82)	3.608(116)
<b>B<sub>iso</sub> S (Å)</b>	0.434 ( 38)	1.089 ( 51)	1.255 ( 54)	1.011( 62)
<b>z</b>	0.246(1)	0.244(1)	0.247(1)	0.242(1)
<b>Taille moyenne des domaines de cohérence (nm)</b>	368	463	564	378
<b>Taille minimum/maximum des domaines (nm)</b>	222/675	237/907	332/985	161/841

Tableau III-4. Paramètres des affinements Rietveld pour les solutions solides  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  après densification par Spark Plasma Sintering

Cette hypothèse est soutenue par l'évolution des paramètres de maille (Tableau III-4 et Figure III-14). En effet, les paramètres de maille suivent une loi de Vegard en fonction de la concentration théorique de Nb. L'espacement moyen entre les couches du composé  $TiS_2$  (paramètre  $c$ ) augmente linéairement de  $c = 5.701(1) \text{ \AA}$  à  $c = 5.712(1) \text{ \AA}$ , respectivement pour  $x = 0$  et  $x = 0.075$ . Inversement, le paramètre de maille  $a$  diminue légèrement de  $a = 3.406(1) \text{ \AA}$  à  $a = 3.402(1) \text{ \AA}$ , respectivement pour  $x = 0$  et  $x = 0.075$ . Ces résultats sont en accord avec la distorsion de l'octaèdre  $MS_6$ , en raison de la différence des rayons ioniques du  $Ti^{4+}$  ( $0.605 \text{ \AA}$ ) et du  $Nb^{4+}$  ( $0.68 \text{ \AA}$ ), déjà rapportée dans le composé  $TiS_2$  sur la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )<sup>54,56</sup> mais aussi sur les solutions solides  $Ti_{1-x}Ta_xS_2$ <sup>32,57</sup> et  $Mo_xW_{1-x}S_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).<sup>58</sup>

La limite de solubilité du Nb dans notre composé  $TiS_2$  est supérieure à la valeur maximum rapportée dans les travaux de Beaumale *et coll.* de 5% at. de Nb sans formation de la phase  $3R-NbS_2$ .<sup>29,54</sup> Cette limite de solubilité plus élevée peut être attribuée à la mécanosynthèse. Cette technique, de par sa nature, induit une dispersion et une homogénéité des éléments plus importante que lors d'une synthèse par voie conventionnelle solide-liquide-vapeur en tube scellé. Cette méthode est donc favorable à une extension de la limite de solubilité d'éléments. Ce point a déjà été abordé lors de l'état de l'art sur la mécanosynthèse en début de chapitre (Figure III-4). La synthèse par voie solide-liquide-vapeur, pour sa part, reste sensible au gradient de température dans le four, à la pression interne du tube ou encore à la stœchiométrie locale des éléments présents qui peut mener à des équilibres locaux pouvant limiter la solubilité des éléments.

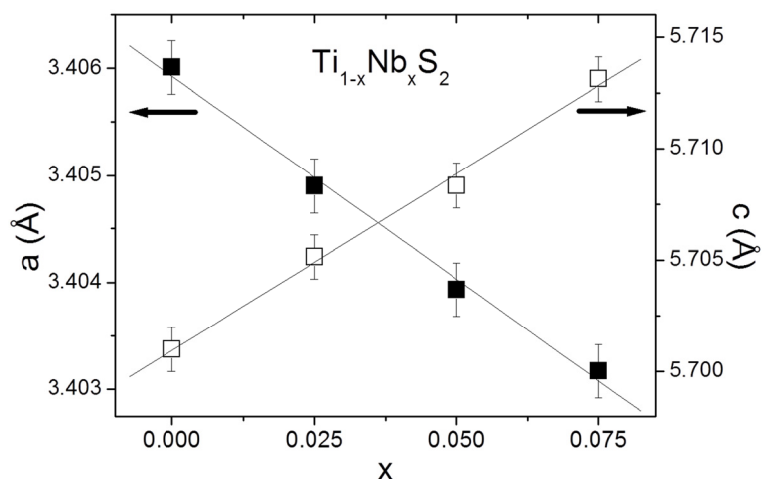


Figure III-14. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution

Le modèle d'affinement Rietveld utilisé permet de modéliser en 3D la forme des cristallites. Celles-ci sont exposées dans la Figure III-15. La modélisation 3D semble dans sa globalité en accord avec la structure lamellaire de la phase  $TiS_2$  et propose une forme plane ovoïdale selon les plans  $ab$  de la maille cristalline. L'excroissance au centre de la cristallite selon l'axe  $c$  a été attribuée à un probable artefact du modèle. Les tailles des domaines de cohérence, pouvant être assimilées aux tailles des cristallites, présentent des valeurs moyennes de l'ordre de la centaine de nanomètres (Tableau III-4). Un large écart entre les valeurs minimales et maximales est notable mais peut s'expliquer par les dimensions anisotropes des cristallites. En effet, des tailles significativement variables selon les axes cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  (Figure III-15) peuvent être attendues.

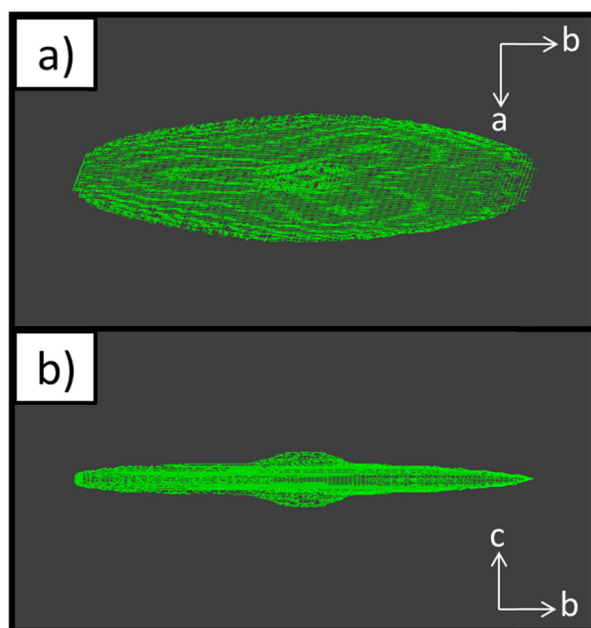
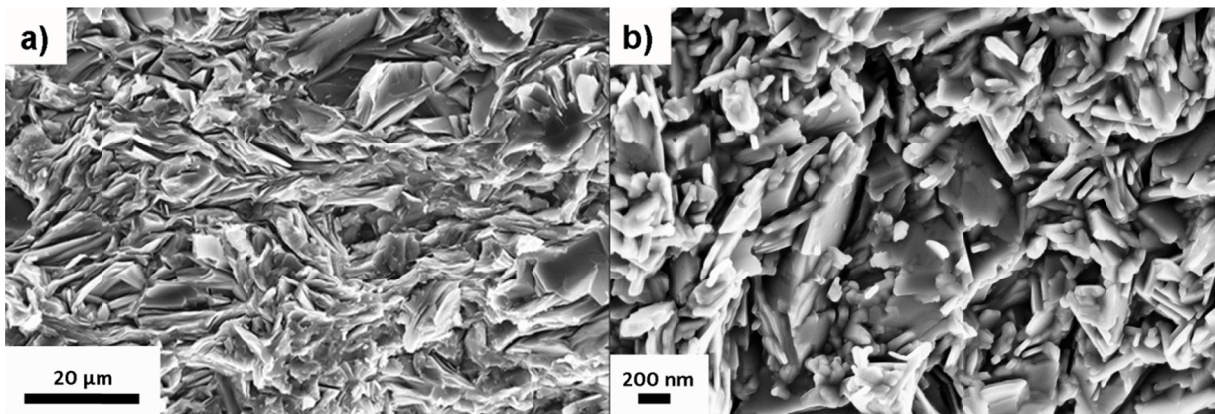


Figure III-15. Représentation en 3D de la forme des cristallites selon les plans a) (110) et b) (011)

Afin de constater l'évolution de la microstructure après SPS, des observations par microscopie électronique à balayage et transmission (MEB et MET) ont été réalisées. La Figure III-16 présente les micrographies MEB d'une section transversale des échantillons non-substitués réalisés par la voie conventionnelle en tube scellé et mécanosynthèse. La taille de grains des échantillons issus de poudres synthétisées par mécanosynthèse après SPS reste réduite, avec une taille (diamètre) moyenne comprise entre 200 nm et 1  $\mu$ m (Figure III-16b). L'échantillon référence (Figure III-16a) présente, pour sa part, des tailles de grains de l'ordre de la dizaine de  $\mu$ m.



*Figure III-16. Micrographies d'une fracture des composés  $TiS_2$  élaborées par a) tube scellé (référence) b) mécanosynthèse (48h) densifié par Spark Plasma Sintering*

Le cycle thermique de densification reste court (30 min) ce qui limite la croissance granulaire et permet de conserver la taille de grains faible des échantillons issus de la mécanosynthèse. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la morphologie des grains des échantillons issus de poudres synthétisées par mécanosynthèse, change après la densification. En effet, la forme sphérique avant SPS devient anisotrope après seulement 30 min de traitement thermique à 800°C. Cela indique clairement que la cinétique de croissance selon les plans  $ab$  de la maille est très élevée dans la structure cristalline en couche du composé  $TiS_2$ .

Les observations par microscopie électronique à transmission ont confirmé la forme prédite par la modélisation structurale (Figure III-17). En effet, on peut observer des formes de grains anisotropes cristallisés sous forme de plaquettes de dimensions d'une centaine de nanomètres d'épaisseur et pouvant aller jusqu'à des diamètres proches du  $\mu$ m (Figure III-17a).

Des analyses de texture doivent également être réalisées pour vérifier l'alignement des plaquettes en fonction des conditions de synthèses des poudres.

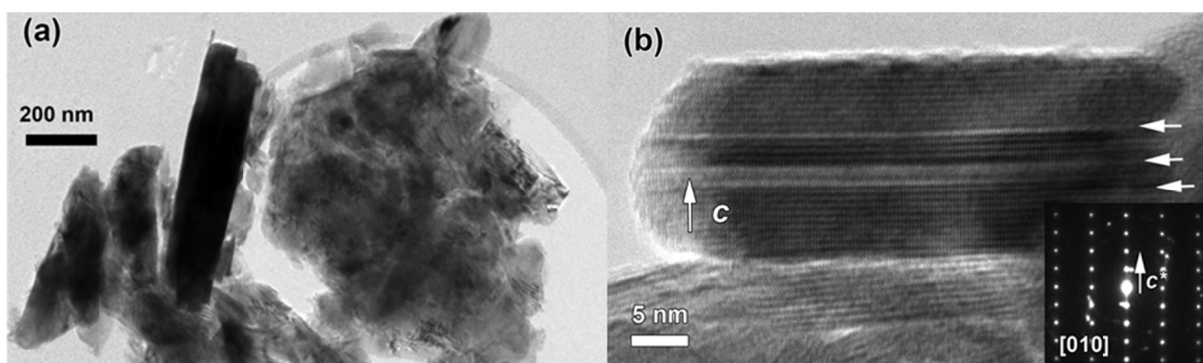


Figure III-17. a) Micrographies MET et b) micrographie MET haute résolution d'une nanoparticule de l'échantillon  $TiS_2$  issu d'une poudre synthétisée par mécanosynthèse et densifiée par SPS. L'insert correspond à un cliché de diffraction électronique suivant la direction  $[010]$

Les micrographies haute résolution (HRTEM) ont également mis en évidence la présence de défauts étendus selon l'axe  $c$  des grains (Figure III-17b). L'utilisation de la diffraction électronique de zone sélective (SAED) n'a montré aucun écart avec la structure 1T- $TiS_2$  dans ces zones permettant d'affirmer qu'il s'agit bien de faute d'empilement et non de l'apparition d'une sur-structure. Nous avons attribué la formation de ces défauts à l'étape de densification par Spark Plasma Sintering. En effet, c'est lors de cette étape d'élaboration que l'apport d'énergie nécessaire à la cristallisation des poudres issues de la mécanosynthèse a été réalisé. L'association du faible degré de cristallisation des poudres (Figure III-7 et Figure III-8) et des conditions de densification rapides sont des facteurs favorables à la formation de défauts structuraux. Néanmoins, les mécanismes intervenant lors de cette étape de cristallisation/densification par traitement thermique n'ont pas été analysés en détails. Il reste donc périlleux d'en affirmer l'origine.

## 5. Propriétés thermoélectriques

### 5.1. Propriétés de transport électriques et facteurs de puissance

- **Comparaison voie conventionnelle et mécanosynthèse**

La Figure III-18 présente les dépendances en température des propriétés de transport électriques de l'échantillon référence en comparaison de l'échantillon mécanosynthèse non substitué. Les valeurs négatives du coefficient Seebeck indiquent que les porteurs de charge majoritaires sont les électrons (type  $n$ ) en accord avec la littérature.<sup>17</sup> Une dépendance croissante en température de la valeur absolue du coefficient Seebeck est observable dans les



deux échantillons correspondant à un comportement de type semi-conducteur dégénéré tel qu'attendu pour le composé  $TiS_2$ .<sup>29</sup>

La valeur absolue du coefficient Seebeck à température ambiante (Figure III-18a et Tableau III-5) est sensiblement plus élevée dans l'échantillon issu de la mécanosynthèse ( $|S| = 180 \mu V/K$ ) par rapport à l'échantillon synthétisé par voie conventionnelle ( $|S| = 156 \mu V/K$ ). Ce point tend à indiquer que l'échantillon issu de la voie conventionnelle possède une concentration en porteurs de charge plus élevée que celle de l'échantillon issu de la mécanosynthèse. En effet, une non-stœchiométrie en soufre plus élevée dans l'échantillon issu de la voie conventionnelle est plausible. La volatilisation du soufre peut s'avérer plus importante lors de la synthèse par voie conventionnelle en tube scellé en raison du cycle thermique à plus haute température. Plusieurs études ont rapporté que les températures maximales atteignables lors de la mécanosynthèse excèdent rarement la gamme de température 573 - 673 K.<sup>35,38</sup> Ces températures théoriquement plus faibles lors de l'élaboration par mécanosynthèse sont susceptibles de limiter la volatilisation du soufre ayant généralement lieu à des températures supérieures à 700 - 800 K. En mécanosynthèse, le mélange continue des poudres durant la synthèse évite également la ségrégation de soufre. Le mélange est donc plus homogène et stœchiométrique.

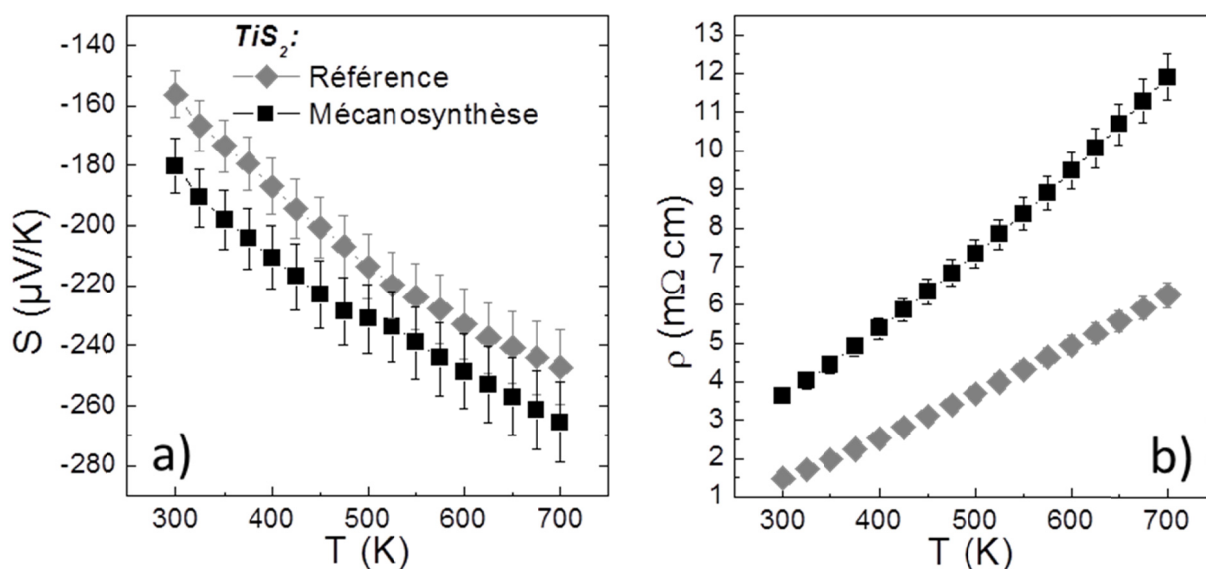


Figure III-18. Dépendances en température a) du coefficient Seebeck  $S$  et b) de la résistivité électrique  $\rho$  des composés  $TiS_2$  issus de la voie conventionnelle en tube scellé et de la mécanosynthèse

Cette hypothèse est, notamment, appuyée par l'évolution des paramètres de maille  $c$  respectifs. L'échantillon de référence possède un paramètre  $c = 5.702(1) \text{ \AA}$  très légèrement supérieur à celui déterminé sur l'échantillon mécanosynthèse ( $c = 5.701(1) \text{ \AA}$ ) par diffraction de rayons X sur poudre. Il est possible de corrélérer ce paramètre avec le rapport Ti/S sur la base des

travaux de Beaumale *et coll.*<sup>12,29</sup> On a pu alors estimer une valeur de non-stœchiométrie Ti<sub>1+δ</sub>S<sub>2</sub> de  $\delta = 0.022$  et  $\delta = 0.02$  respectivement pour l'échantillon référence et l'échantillon mécanosynthèse. Des mesures de concentration de porteurs de charge par effet Hall ont confirmé cette hypothèse avec une concentration de porteurs plus élevée dans l'échantillon référence ( $n = 7.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) par rapport à celle de l'échantillon issu de la mécanosynthèse ( $n = 5.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ).

La Figure III-18b illustre les dépendances en température de la résistivité électrique  $\rho$ . Indépendamment de la méthode d'élaboration, les deux échantillons présentent un comportement métallique. L'échantillon issu de la mécanosynthèse présente une résistivité électrique significativement plus élevée en comparaison de l'échantillon référence. En effet, l'échantillon issu de la mécanosynthèse possède des valeurs variant de  $\rho = 3.63 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à  $\rho = 11.90 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ , respectivement de 300 à 700 K, correspondant à une augmentation de 100% par rapport à l'échantillon de référence ( $\rho = 1.49 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à  $\rho = 6.26 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ , respectivement de 300 K à 700 K).

Les densités des deux échantillons étant similaires (Tableau III-3), nous avons pu expliquer les plus grandes valeurs de résistivité électrique de l'échantillon mécanosynthèse par l'intermédiaire de deux contributions majeures:

- D'une part, ce dernier est caractérisé par une concentration de porteurs de charge sensiblement plus faible que l'échantillon référence, telles qu'en attestent les valeurs présentées dans le Tableau III-5a obtenues par effet Hall.
- La seconde contribution provient de la taille des grains significativement plus faible dans l'échantillon issu de la mécanosynthèse (Figure III-9). Cette taille de grain réduite induit une densité de joints de grains plus grande dans l'échantillon ce qui a pour conséquence une réduction significative de la mobilité électronique des porteurs de charge de  $\mu = 5.84 \text{ cm}^2/\text{V s}$  dans l'échantillon référence à  $\mu = 3.25 \text{ cm}^2/\text{V s}$  dans l'échantillon mécanosynthèse à 300 K (Tableau III-5a).

<b>a)</b>	<i>S</i>	$\rho$	$K_{tot}$	$K_{latt}$	<i>PF</i>	<i>ZT</i>	<i>n</i> (300 K)	$\mu$
<b>300 K</b>	( $\mu\text{V/K}$ )	( $\text{m}\Omega \text{ cm}$ )	( $\text{W/m K}^2$ )	( $\text{W/m K}$ )	( $\text{mW/m K}^2$ )	( $\text{mW/m K}^2$ )	( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )
<i>TiS<sub>2</sub></i> -Référence	-156.21	1.49	4.30	3.80	1.64	0.11	7.20	5.84
<i>TiS<sub>2</sub></i>	-180.04	3.63	2.51	2.31	0.89	0.11	5.30	3.25
<i>Ti<sub>0.975</sub>Nb<sub>0.025</sub>S<sub>2</sub></i>	-163.50	3.88	2.58	2.39	0.69	0.08	9.15	1.76
<i>Ti<sub>0.95</sub>Nb<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub></i>	-123.13	3.34	2.47	2.26	0.45	0.05	11.10	1.69
<i>Ti<sub>0.925</sub>Nb<sub>0.075</sub>S<sub>2</sub></i>	-108.67	3.53	2.16	1.95	0.33	0.05	43.00	0.41

<b>b)</b>	<i>S</i>	$\rho$	$K_{tot}$	$K_{latt}$	<i>PF</i>	<i>ZT</i>
<b>700K</b>	( $\mu\text{V/K}$ )	( $\text{m}\Omega \text{ cm}$ )	( $\text{W/m K}^2$ )	( $\text{W/m K}$ )	( $\text{mW/m K}^2$ )	( $\text{mW/m K}^2$ )
<i>TiS<sub>2</sub></i> -Référence	-247.21	6.26	2.56	2.29	0.98	0.27
<i>TiS<sub>2</sub></i>	-265.33	11.90	1.71	1.57	0.59	0.24
<i>Ti<sub>0.975</sub>Nb<sub>0.025</sub>S<sub>2</sub></i>	-254.63	8.52	1.79	1.59	0.76	0.29
<i>Ti<sub>0.95</sub>Nb<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub></i>	-203.44	5.29	1.78	1.46	0.78	0.30
<i>Ti<sub>0.925</sub>Nb<sub>0.075</sub>S<sub>2</sub></i>	-174.93	4.74	1.71	1.35	0.65	0.26

Tableau III-5. Tableau récapitulatif des propriétés thermoélectriques a) à 300 K et b) à 700 K



- **Effet de la substitution au Nb**

Les dépendances en température du coefficient Seebeck  $S$  des composés de la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  issus de la mécanosynthèse sont présentées sur la Figure III-19a. La valeur absolue du coefficient Seebeck diminue avec l'augmentation de la concentration en Nb, en accord avec l'augmentation de la concentration en porteurs de charge (Tableau III-5a). Par exemple, à température ambiante, la valeur absolue du coefficient Seebeck diminue de  $|S| = 180 \mu V/K$  pour  $x = 0$  à  $|S| = 109 \mu V/K$  pour  $x = 0.075$ . Ceci est en accord avec l'augmentation du taux de porteurs de  $n = 5.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour  $x = 0$  à  $n = 4.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pour  $x = 0.075$  à 300 K.

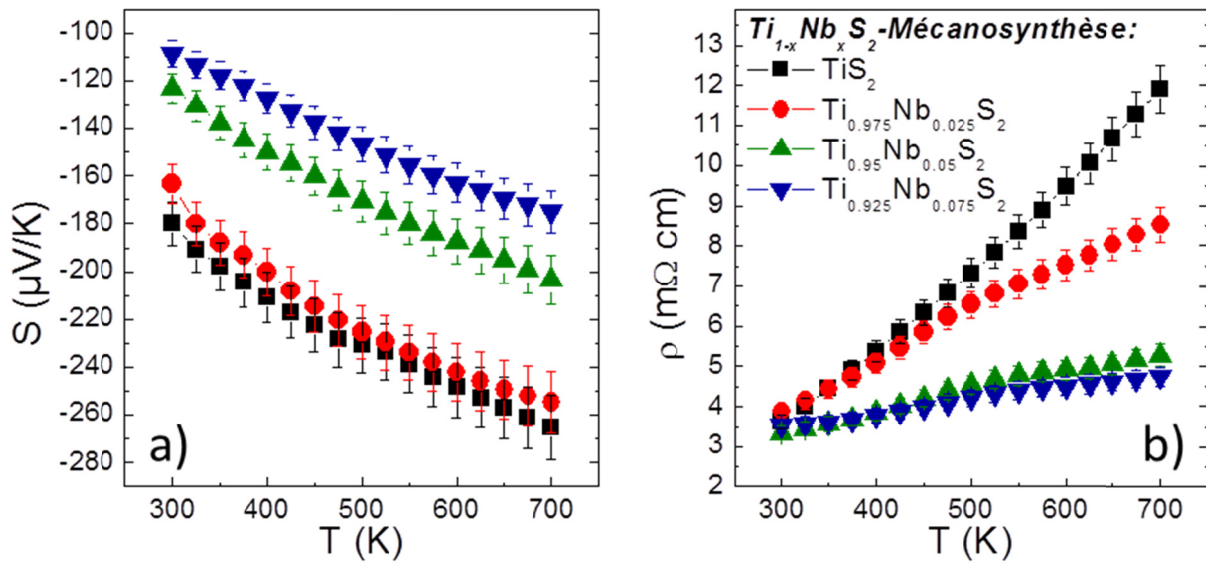


Figure III-19. Dépendances en température a) du coefficient Seebeck  $S$  et b) de la résistivité électrique  $\rho$  des composés de la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  issus de la mécanosynthèse

En effet, dans le composé  $TiS_2$ , le coefficient Seebeck a été décrit par un modèle de Boltzmann à une bande (Relation II.1).<sup>15,19</sup> Dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré, le coefficient Seebeck doit augmenter de façon linéaire avec la température et posséder une dépendance en  $n^{-2/3}$ .<sup>59-61</sup>

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* \cdot T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad \text{Relation III.1}$$

La Figure III-20 met en évidence que nos échantillons suivent cette dépendance proportionnelle à  $n^{-3/2}$  illustré par la courbe en bleu sur la figure. Cela confirme que la variation du coefficient Seebeck des échantillons est directement liée à la modification de la concentration en porteurs de charge.

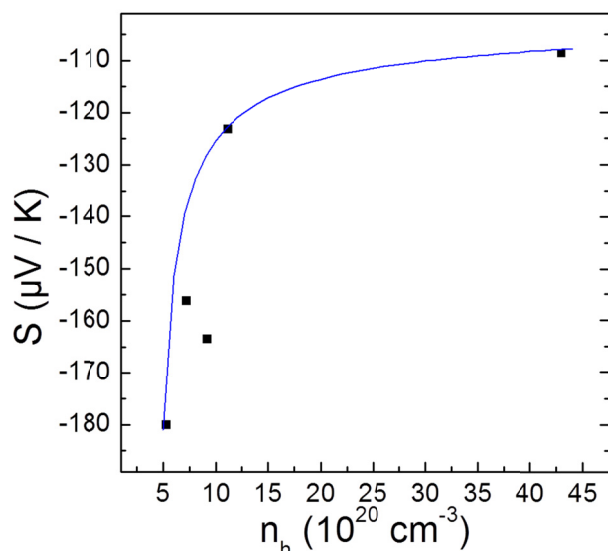


Figure III-20. Evolution du coefficient Seebeck à 300 K en fonction de la concentration en porteurs de charge  $n$  des échantillons  $TiS_2$  référence issu de la synthèse par voie conventionnelle en tube scellé et de la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  issus de la mécanosynthèse

D'autre part, les courbes de dépendances en température de la résistivité électrique des échantillons (Figure III-19b) démontrent une tendance nette vers un comportement plus conducteur lorsque la concentration en Nb augmente. Par exemple, à 700 K, la résistivité électrique diminue de  $\rho = 11.90 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à  $\rho = 4.74 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  lorsque  $x$  augmente de  $x = 0$  à  $x = 0.075$  (Tableau III-5b). Ce comportement s'explique par l'augmentation du taux de porteurs.  $Ti^{4+}$  possédant une configuration électronique  $d^0$  et le Nb étant de configuration électronique  $d^1$ , la substitution du Ti par le Nb apporte un électron supplémentaire dans la bande de conduction. Par ailleurs, le recouvrement entre les orbitales du métal tend à croître, lorsque les atomes de Ti sont progressivement remplacés pour le Nb. Par conséquent, le caractère métallique augmente dans la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  tel qu'il a été déjà démontré dans la série de composés  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  et  $Ti_{1-x}Ta_xS_2$ .<sup>32,54,57</sup>

- **Facteur de puissance PF**

Les dépendances en température du facteur de puissance  $PF$  de l'ensemble des échantillons sont présentées sur la Figure III-21. Le facteur de puissance diminue drastiquement pour tous les échantillons issus de la mécanosynthèse en comparaison de l'échantillon référence avec des valeurs ne dépassant par  $PF \approx 1 \text{ mW/m K}^2$  sur l'ensemble de la gamme de température. Le facteur de puissance de l'échantillon de référence varie pour sa part de  $PF = 1.64 \text{ mW/m K}^2$  à  $PF = 0.98 \text{ mW/m K}^2$ , respectivement pour 300 K et 700 K (Tableau III-5). La principale raison de cette réduction est liée à l'augmentation importante de la résistivité électrique des échantillons issus de la mécanosynthèse.

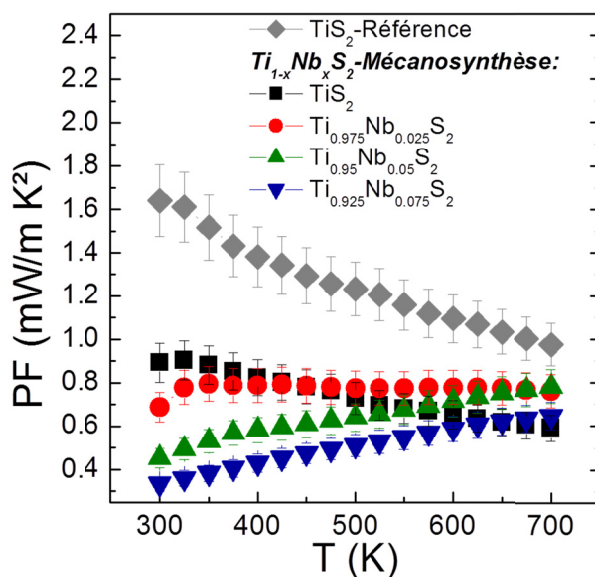


Figure III-21. Dépendances en température du facteur de puissance  $PF$  de l'échantillon  $TiS_2$  référence issu de la synthèse par voie conventionnelle en tube scellé et de la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  issue de la mécanosynthèse

Pour la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  issue de la mécanosynthèse, le meilleur facteur de puissance est obtenu pour le composé  $x = 0$  en dessous de 450 K. Au-delà de cette température, le meilleur facteur de puissance est alors systématiquement attribué à un des échantillons substitués. A 300 K, les valeurs de facteur de puissance varient de  $PF = 0.33 \text{ mW/m K}^2$  pour  $x = 0.075$  à  $PF = 0.89 \text{ mW/m K}^2$  pour  $x = 0$ . A 700 K, la variation du facteur de puissance en fonction de la concentration en Nb est plus restreinte, variant alors de  $PF = 0.59 \text{ mW/m K}^2$  pour  $x = 0$  à  $PF = 0.78 \text{ mW/m K}^2$  pour  $x = 0.05$ . En résumé, l'élaboration par mécanosynthèse semble avoir un effet néfaste sur les propriétés de transport électriques du composé  $TiS_2$ . En effet l'augmentation importante de la résistivité électrique, provoquée en grande partie par l'augmentation de la densité de joints de grains, réduit le facteur de puissance du composé. En sus, l'optimisation de la concentration en porteurs de charge ne semble pas pouvoir compenser l'effet de perte sur le facteur de puissance dû à l'augmentation trop importante de la résistivité électrique.

## 5.2. Propriétés de transport thermiques

- **Comparaison voie conventionnelle et mécanosynthèse**

La Figure III-22 présente les dépendances en température, respectivement, de la conductivité thermique  $\kappa_{tot}$  (Figure III-22a) et de la part phononique de la conductivité thermique  $\kappa_{latt}$  (Figure III-22b) des échantillons  $TiS_2$  élaborés par voie conventionnelle en tube scellé et par mécanosynthèse.

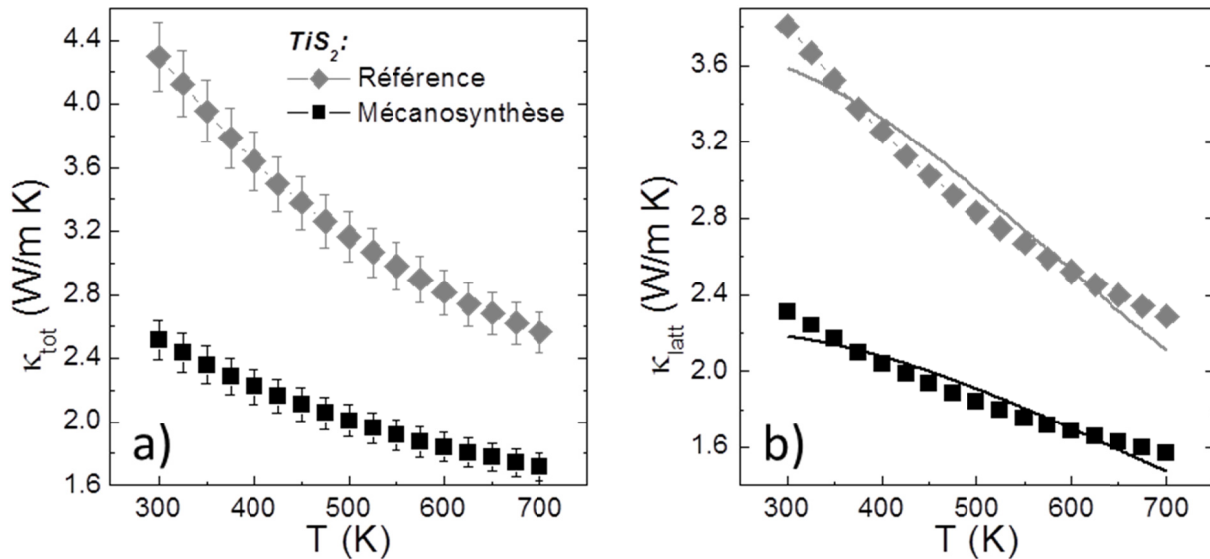
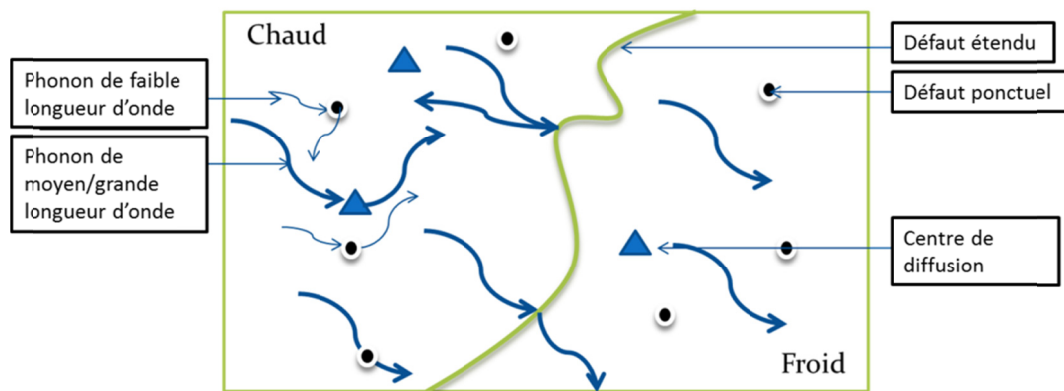


Figure III-22. Dépendances en température de la conductivité thermique a)  $\kappa_{tot}$  et b) de la part phononique  $\kappa_{latt}$  des composés  $TiS_2$  issus de la voie conventionnelle en tube scellé et de la mécanosynthèse. Sur la figure b, les courbes linéaires représentent les régressions établies par le modèle de Debye-Callaway sur les données expérimentales de  $\kappa_{latt}$  (Relation II-2)

Sur la Figure III-22a, on constate que la conductivité thermique est considérablement réduite dans l'échantillon issu de la mécanosynthèse par rapport à l'échantillon référence. Cette dernière diminue de  $\kappa_{tot} = 4.29$  W/m K à  $\kappa_{tot} = 2.51$  W/m K à 300 K, respectivement pour l'échantillon référence et l'échantillon issu de la mécanosynthèse (Tableau III-5a) ce qui correspond à une réduction de 42.5% de la conductivité thermique à cette température. Les densités relatives étant semblables (96.9 % et 97.6 %, respectivement pour l'échantillon référence et celui mécanosynthèse), il est possible de négliger l'impact de la porosité des échantillons sur les valeurs de conductivité thermique. D'autre part, la soustraction de la part de conductivité thermique liée aux porteurs de charge  $\kappa_{elec}$  permet de déterminer la conductivité thermique liée au réseau  $\kappa_{latt}$  (Figure III-22b) tel qu'il a été décrit dans le Chapitre I. Une tendance identique a été observée, comme l'illustre la Figure III-22b, attestant que la contribution majeure à la réduction de la conductivité thermique de l'échantillon mécanosynthèse provient donc de la diffusion accrue des phonons par le réseau. Afin de mettre en évidence le mécanisme dominant la diffusion accrue des phonons, nous nous sommes intéressés aux facteurs susceptibles de favoriser ce phénomène.

La Figure III-23 illustre les trois principaux facteurs favorisant la diffusion des phonons:

- Les défauts étendus tels que les dislocations ou encore les fautes d'empilement qui activent les mécanismes de diffusion des phonons de moyennes et grandes longueurs d'ondes.
- Les défauts ponctuels tels que l'insertion ou la présence de lacunes atomiques qui activent les mécanismes de diffusion des phonons de faibles longueurs d'ondes.
- Les centres de diffusion tels que la substitution atomique d'éléments de masses atomiques très différentes qui activent les mécanismes de diffusion des phonons de moyennes et grandes longueurs d'ondes.



*Figure III-23. Schéma des origines de la diffusion des phonons*

Dans notre cas, nous avons montré que les échantillons synthétisés par mécanosynthèse sont caractérisés par une microstructure composée de tailles de grains significativement réduites en comparaison de l'échantillon référence (Figure III-16). Il en résulte qu'un plus grand nombre de surfaces et d'interfaces existent dans les échantillons issus de la mécanosynthèse. Tel que décrit précédemment, les joints de grains sont propices à accentuer la diffusion des phonons par une diminution de leurs libres parcours moyens. A cela s'additionne la présence des défauts planaires, observés par microscopie électronique à transmission haute résolution (Figure III-17b), qui sont susceptibles de contribuer à la diminution significative de la conductivité thermique phononique.

En vue d'étayer ces hypothèses et de comprendre l'évolution de la conductivité thermique, une analyse des dépendances en température de la part phononique de la conductivité thermique selon le modèle de Debye-Callaway a été entreprise afin d'identifier le mécanisme prédominant de diffusion des phonons dans nos échantillons.

Le modèle de conductivité thermique de Debye-Callaway prend en compte trois types de processus de diffusion des phonons : l'effet de paroi, l'effet de fluctuation de masse et la diffusion à trois phonons. Le modèle de Debye-Callaway<sup>62,63</sup> peut être exprimé comme suit:

$$\kappa_{latt} = \frac{3Nkv}{(\theta_D/T)^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x_p^4 e^{x_p} (e^{x_p} - 1)^{-2}}{AT^4 x_p^4 + BT^5 x_p^2 + v/d} dx_p \quad \text{Relation III-2}$$

$$\text{Avec } \chi_p = \frac{\hbar\omega}{kT} \quad \text{Relation III-3}$$

Où  $N$  est le nombre d'atomes par unité de volume,  $\theta_D$  est la température de Debye,  $v$  est la vitesse moyenne des phonons,  $\omega$  est la fréquence circulaire,  $d$  est le libre parcours moyen des phonons aux joints de grains et  $\hbar$  est la constante de Dirac.

Le terme  $v/d$  correspond au temps de relaxation du processus de diffusion par les parois de l'échantillon,<sup>64</sup> le terme  $AT^4 x_p^4$  se rapporte au temps de relaxation du processus de diffusion par les défauts cristallins<sup>65,66</sup> et le terme  $BT^5 x_p^2$  se réfère au temps de relaxation de diffusion par les processus Umklapp.<sup>65-68</sup> Par conséquent, les paramètres  $A$  et  $B$  sont des constantes, respectivement, liées aux impuretés et à la diffusion Umklapp.

Avant d'aborder les résultats, il est intéressant de revenir brièvement sur les mécanismes de diffusion des phonons. La conductivité thermique de réseau,  $\kappa_{latt}$ , s'exprime en fonction du libre parcours moyen des phonons,  $l_{ph}$  par l'équation:

$$\kappa_{latt} = \frac{1}{3} \cdot (V_S \cdot C_p \cdot L_{ph}) \quad \text{Relation III-4}$$

Où  $C_p$  est la chaleur spécifique par unité de volume due aux vibrations du réseau et  $V_S$  est la vitesse du son.

À basse température, le modèle de Debye estime que  $C_p$  peut être approximée à :

$$C_p \approx 12 \cdot N \cdot k_B \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad \text{Relation III-5}$$

Où  $N$  est le nombre d'atomes de l'échantillon,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $\theta_D$  est la température de Debye.

La conductivité thermique de réseau est alors proportionnelle à  $T^3$  et le libre parcours moyen des phonons dépend principalement de la taille des grains, des dimensions de l'échantillon (effet de taille) et de la présence de défauts.

A haute température ( $T > \theta_D$ ), dans la plupart des matériaux métalliques, le terme  $C_p$  est considéré comme égal à  $3 \cdot N \cdot k_B$  (loi de Dulong-Petit). La chaleur spécifique est donc indépendante de la température. La conductivité thermique ne dépend donc plus que du libre parcours moyen des phonons. Ce dernier reste influencé par les défauts cristallins mais à cela s'ajoute une interaction entre les phonons. Cette interaction phonon-phonon est une interaction anharmonique qui conduit donc à des collisions phonon-phonon. Les collisions phonon-phonon

ne conduisent néanmoins pas toutes à des effets dissipatifs. En effet, la collision la plus simple dénommée «mécanisme normal» ou «mécanisme N» correspond à une interaction entre trois phonons dont on peut écrire la règle de sélection sous la forme:

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 \quad \text{Relation III-6}$$

Dans ce mécanisme, deux phonons de vecteurs d'onde  $\vec{q}_1$  et  $\vec{q}_2$  entrent en collision pour former un phonon de vecteur d'onde  $\vec{q}_3$  (Figure III-24a). Un tel processus n'est pas dissipatif car la quantité de mouvement totale du gaz de phonons reste constante. Par contre, les mécanismes à trois phonons faisant intervenir, dans la loi de conservation, un vecteur  $\vec{G}$  du réseau réciproque sont dissipatifs:

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G} \quad \text{Relation III-7}$$

Le «mécanisme N» correspond au cas particulier où  $\vec{G} = 0$ . Les collisions pour lesquelles  $\vec{G} \neq 0$  sont appelées «processus Umklapp» ou «mécanisme U», ce qui signifie processus de retournement en allemand (Figure III-24b). Cette dénomination provient du fait qu'une collision entre deux phonons ayant un vecteur d'onde dans la même direction peut, après un processus umklapp, donner un vecteur d'onde qui sort de la première zone de Brillouin. Alors, ce vecteur doit être ramené dans la première zone de Brillouin par addition du vecteur  $\vec{G}$ ; ce vecteur  $\vec{G}$  est alors dans la direction opposée. Pour que ce processus puisse se produire, il faut qu'au moins un des deux phonons incidents ait une longueur d'onde comparable à la distance interatomique. Un tel phonon possède alors une énergie proche de l'énergie maximale que peuvent avoir les phonons dans le solide, c'est-à-dire  $k_B T$ . Ces processus sont essentiellement responsables de la thermalisation des phonons et, par conséquent, de la valeur finie de la conductivité thermique. Ils sont peu probables à basse température mais leur probabilité augmente et devient importante aux températures supérieures à celle de Debye car il y a un plus grand nombre de phonons de haute énergie.

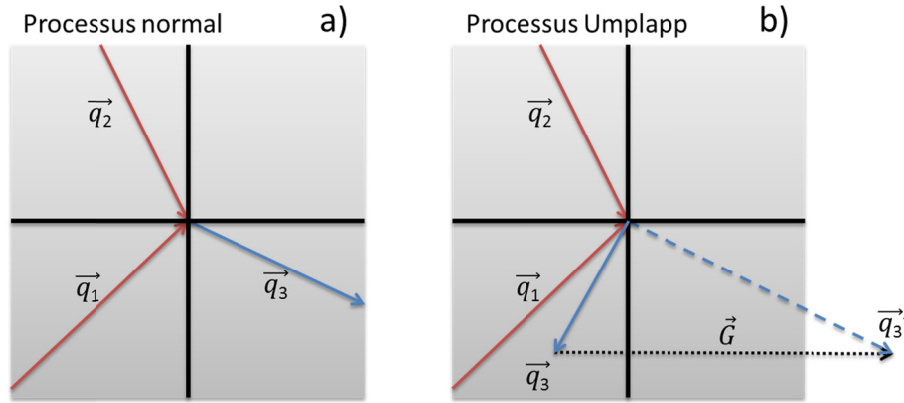


Figure III-24. a) Processus normal; b) Processus Umklapp

Les paramètres  $v = 3343 \text{ m/s}$  <sup>26</sup>,  $\theta_D = 240 \text{ K}$  <sup>69</sup> et  $A = 750 \text{ /s K}^4$  ont été utilisés en rapport avec la littérature.<sup>54</sup> Les résultats du modèle sont présentés dans le Tableau III-6. On constate que les régressions du modèle de Debye-Callaway ne concordent pas parfaitement avec nos courbes expérimentales. Il est néanmoins possible d'observer une tendance dans l'évolution des paramètres. Un paramètre  $B$  plus élevé est visible dans l'échantillon issu de la mécanosynthèse attestant d'un processus Umklapp plus intense. On peut également observer une diminution significative du paramètre  $d$  (distances moyennes entre les joints de grains) dans l'échantillon mécanosynthèse par comparaison avec l'échantillon de référence. Ce résultat nous a suggéré que le mécanisme prédominant, expliquant la diminution de la conductivité thermique de l'échantillon mécanosynthèse, est bien lié à la diffusion aux joints de grains, plutôt qu'à la diffusion Umklapp. La distance moyenne entre les joints de grains a été estimée à  $d = 12.8 \text{ nm}$  pour l'échantillon de mécanosynthèse alors que celle pour l'échantillon de référence est de  $d = 45.4 \text{ nm}$ . Ces tailles sont plus petites que les tailles des grains déterminées par microscopie électronique à balayage et transmission (Figure III-16 et Figure III-17), ce qui suggère que les défauts d'empilement, en plus de la diffusion aux joints de grains, jouent également un rôle dans la diffusion des phonons.

	$v$	$\theta_D$	$\alpha$	$\beta$	$d$
	$\text{m s}^{-1}$	K	$\text{s}^{-1} \text{K}^{-4}$	$\text{s}^{-1} \text{K}^{-5}$	nm
<b>Tube scellé</b>	3343	240	750	0.054	45.4
<b>Mécanosynthèse</b>	3343	240	750	0.0596	12.8

Tableau III-6. Paramètres de la régression linéaire utilisant le modèle de Debye-Callaway



• **Effet de la substitution au Nb**

La Figure III-25 présente les dépendances en température de la conductivité thermique  $\kappa_{tot}$  (Figure III-25a) et de la part phononique de la conductivité thermique  $\kappa_{latt}$  (Figure III-25b) de la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  ( $0 \leq x \leq 0.075$ ). La conductivité thermique tend à diminuer lorsque la teneur en Nb augmente de  $x = 0$  à  $x = 0.075$ . Il a déjà été montré par Beaumale *et coll.* que l'origine de ce phénomène est principalement régie par un effet de fluctuations de masse.<sup>32,54</sup> Dans ses travaux, Marine Beaumale a mis en avant, par l'utilisation du modèle de Debye-Callaway, que la substitution croissante du Ti par le Nb s'accompagne d'une augmentation du paramètre  $A$  liée aux impuretés. En utilisant la méthode de Klemens,<sup>65</sup> qui considère que l'atome substituant agit comme une impureté virtuelle, elle a pu montrer que l'accroissement de la diffusion des phonons par les défauts ponctuels est principalement lié à l'effet de fluctuation de masse plutôt qu'au désordre structural dû à la distorsion octaédrique dans les couches.

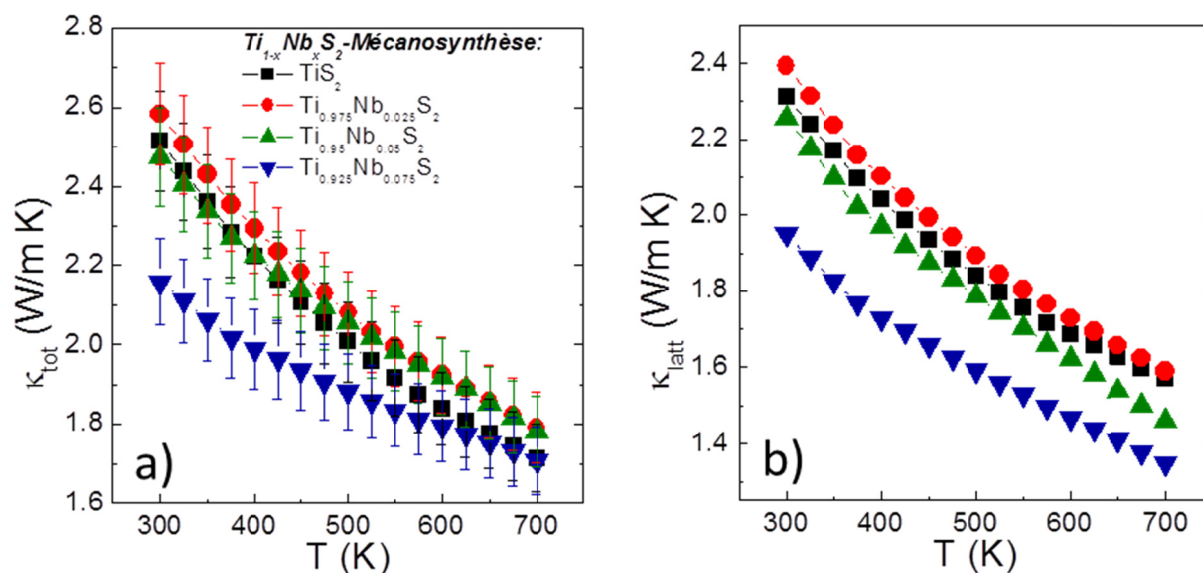


Figure III-25. Dépendances en température de la conductivité thermique a)  $\kappa_{tot}$  et b) de la part phononique  $\kappa_{latt}$  des composés de la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  issu de la mécanosynthèse

La combinaison de ces effets permet de diminuer drastiquement la conductivité thermique du composé  $TiS_2$ , conduisant à des valeurs faibles rarement rapportées dans ces composés de  $\kappa_{tot} = 2.16$  W/m K à 300 K et  $\kappa_{tot} = 1.71$  W/m K à 700 K pour  $Ti_{0.925}Nb_{0.075}S_2$  (Figure III-25a et Tableau III-5). En comparant ces valeurs avec la littérature,<sup>54</sup> à taux de substitution identique en Nb de  $x = 0.05$ , les échantillons mécanosynthèse présentent des valeurs de conductivité thermique total et phononique significativement plus faibles. L'effet du mécanisme de diffusion des phonons Umklapp étant négligeable, l'effet de fluctuation de masse combiné à la

diffusion aux interfaces sont les contributions majeures à la diffusion des phonons dans la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  élaborée par mécanosynthèse.

### 5.3. Figure de mérite

Comme exprimé dans le chapitre I, l'expression de la figure de mérite  $ZT$  reflète les performances thermoélectriques d'un matériau. Les dépendances en température de la figure de mérite  $ZT$  de l'ensemble des échantillons sont présentées sur la Figure III-26.

La Figure III-26a présente, à titre comparatif, les valeurs de l'échantillon référence issu de la voie conventionnelle en tube scellé et celui non-substitué issu de la mécanosynthèse. Leurs dépendances en température sont équivalentes avec des valeurs qui varient de  $ZT \approx 0.11$  à  $ZT \approx 0.25$ , respectivement à 300 et 700K. En résumé, l'augmentation significative de la résistivité électrique  $\rho$ , due à la diminution de la mobilité des porteurs de charge, réduit significativement le facteur de puissance de l'échantillon mécanosynthèse. Néanmoins, cela est contrebalancé par la diminution notable de la conductivité thermique  $\kappa_{tot}$  liée aux effets de diffusion des phonons accrus par la multiplication du nombre d'interfaces. Il en résulte une figure de mérite équivalente malgré des méthodes d'élaboration induisant des microstructures significativement différentes.

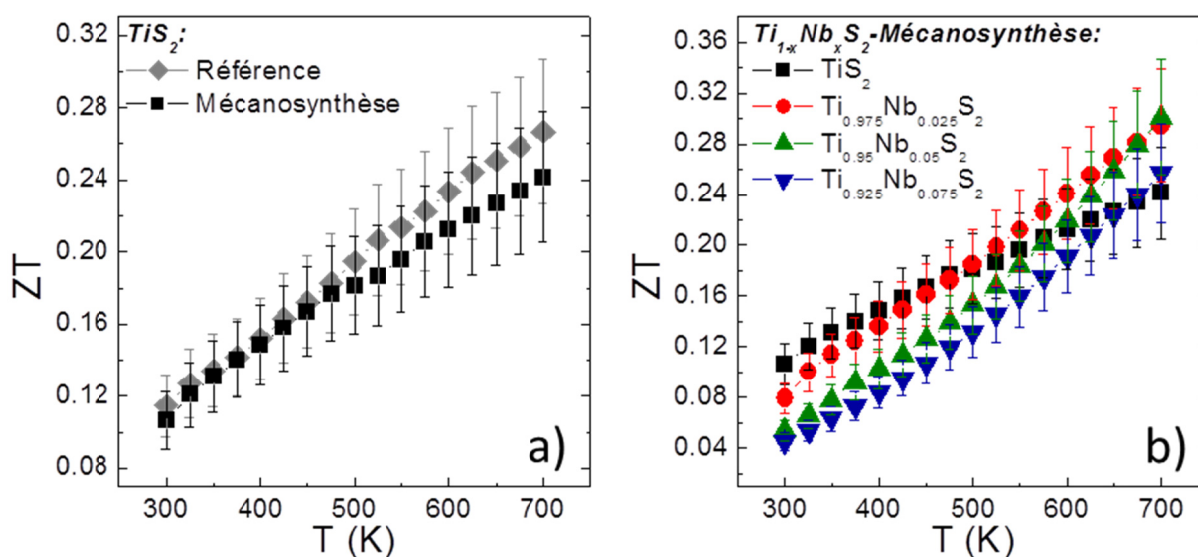


Figure III-26. Dépendances en température de la figure de mérite  $ZT$  des composés a) issus de la voie conventionnelle et de la mécanosynthèse non substitué et b) de la série  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  issue de la mécanosynthèse

La substitution du Ti par le Nb influence peu la figure de mérite comme en atteste la Figure III-26b. A température ambiante, l'échantillon  $x = 0$  présente la figure de mérite la plus élevée de l'ensemble de la série. Au-delà de 450 K, les valeurs de la figure de mérite des

échantillons substitués sont légèrement plus élevées que celles du composé  $x = 0$ . Ce dernier présente une valeur de  $ZT = 0.24$  alors que le composé  $x = 0.05$  présente une valeur légèrement supérieure de  $ZT = 0.30$  à 700 K. Ces résultats sont sensiblement identiques à ceux rapportés par Beaumale *et coll.* ( $ZT = 0.24$  pour  $x = 0.05$  à 700 K) pour la même série élaborée par voie conventionnelle en tube scellé.<sup>54</sup>

## 6. Conclusion

Dans ce chapitre, les composés de la solution solide Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.075$ ), ont été élaborés par mécanosynthèse suivi d'une densification par Spark Plasma Sintering. Les caractéristiques structurales et microstructurales ainsi que les propriétés thermoélectriques ont été comparées à celles d'un échantillon TiS<sub>2</sub> référence élaboré par voie conventionnelle en tube scellé suivi d'une densification par Spark Plasma Sintering.

D'un point de vue structural, les analyses par diffraction de rayons X sur poudre et par microscopie électronique à transmission ont mis en évidence la présence de particules de faibles dimensions (< 200 nm) après mécanosynthèse. Ces particules contiennent des domaines nanocristallins compatibles avec le groupe d'espace de la phase 1T-TiS<sub>2</sub> reliés entre eux par des domaines mal cristallisés. Après l'étape de densification par Spark Plasma Sintering, la phase 1T-TiS<sub>2</sub> est formée et caractérisée par une microstructure composée de taille de grains réduite (< 1 µm). Parallèlement, l'existence des solutions solides Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (pour  $x \leq 0.075$ ) est également confirmée par affinement Rietveld, en reliant le taux de substitution et l'évolution du paramètre de maille par une loi de Vegard.

Du point de vue des propriétés thermoélectriques, nous avons montré que ce mode d'élaboration induit une diminution significative de la conductivité thermique phononique en raison d'un accroissement de la diffusion des phonons aux interfaces. Néanmoins, ce gain sur les propriétés thermiques est contrebalancé par l'augmentation significative de la résistivité électrique  $\rho$ , qui réduit fortement le facteur de puissance du composé. L'ajustement de la concentration en porteurs de charge par l'utilisation de la substitution du Ti par le Nb ne permet cependant pas de compenser les pertes sur le facteur de puissance  $PF$ .

Les valeurs de  $ZT$  obtenues dans cette étude sont inférieures aux plus hautes valeurs rapportées dans la littérature. En effet, dans les composés non-stœchiométriques Ti<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.05$ ), la figure de mérite  $ZT$  se situe entre 0.29 et 0.48 à 700 K. Dans notre étude, la plus haute valeur de  $ZT$  obtenue est 0.30 pour le composé Ti<sub>0.95</sub>Nb<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub> à 700 K.<sup>12</sup> Cela démontre qu'il est difficile de briser la forte corrélation entre les propriétés de transport électronique et thermique du composé TiS<sub>2</sub> par cette approche de micro-/nano-structuration utilisant la mécanosynthèse. Cependant, ces travaux ont démontré la faisabilité de la synthèse de ce composé sulfure par cette mécanosynthèse couplée au SPS.

Suite à ces premiers résultats, j'ai élargi mon travail de thèse à la recherche de phases sulfures caractérisées par des structures cristallographiques plus complexes permettant de favoriser des conductivités thermiques intrinsèquement faibles. En effet, les structures complexes caractérisées par un grand paramètre de maille, un grand nombre d'atome par maille, des différences de masse élevées entre les éléments ou encore un large paramètre de Grüneisen

favorisent une grande diffusion des phonons. Nous nous sommes donc intéressés à des systèmes ternaires et quaternaires de sulfures pouvant potentiellement répondre à ces critères dans les chapitres suivants.

Nous avons particulièrement développé la synthèse des composés par mécanosynthèse et frittage SPS étant donné les résultats prometteurs obtenus sur le composé  $TiS_2$  notamment en termes d'homogénéité et de réactivité des poudres.

## Références bibliographiques:

1. Rouxel, J., Danot, M. & Bichon, J. Na<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3930 (1971).
2. Trichet, L., Danot, J. & Rouxel, J. Na<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>. *Compte rendus Hebd. des séances l'académie des Sci.* **280**, 1025–1028 (1975).
3. Thompson, A. H. Lithium ordering in Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1511–1514 (1978).
4. Klipstein, P. C. & Friend, R. H. Transport properties of Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> (0 < χ < 1): a metal with a tunable Fermi level. *J. Phys. C Solid State Phys.* **20**, 4169–4179 (1987).
5. Ennamiri, H., Nassif, R. & Boughaleb, Y. Order-disorder transition effects on the dynamic of intercalation process within a stochastic lattice gas model. *Physica A* **238**, 252–264 (1997).
6. Schwarzburger, N. I. *et al.* Kinetics of Lithium Intercalation in Titanium Disulfide Single Crystals. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **226**, 461–489 (2012).
7. Wilson, J. A. & Yoffe, A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical , electrical and structural properties. *Adv. Phys.* **18**, 193–335 (1969).
8. Bromley, R. A., Murray, R. B. & Yoffe, A. D. The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VI A: trigonal prism materials. *J. Phys. C Solid State Phys.* **5**, 759–778 (1972).
9. Mattheiss, L. F. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Phys. Rev. B* **8**, 3719–3740 (1973).
10. Mikkelsen, J. C. P-T-X phase diagram for Ti-S from (60/75) atomic % sulfur. *Nuovo Cim. B Ser. 11* **38**, 378–386 (1977).
11. Murray, J. L. *Phase diagram of binary titanium alloys. ASM international* **276**, (1987).
12. Beaumale, M. *et al.* Electron doping and phonon scattering in Ti<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> thermoelectric compounds. *Acta Mater.* **78**, 86–92 (2014).
13. Jeannin, Y. & Benard, J. Non-Stoichiométrie TiS<sub>2</sub>. *Compte rendus Hebd. des séances l'académie des Sci.* **248**, 2875–2877 (1959).
14. Jeannin, Y. Non-Stoichiométrie TiS<sub>2</sub>. *Compte rendus Hebd. des séances l'académie des Sci.* **251**, 246–248 (1960).
15. Kukkonen, C. A. *et al.* Transport and optical properties of Ti<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **24**, 1691–1709 (1981).
16. Klipstein, P. C., Bagnall, a G., Liang, W. Y., Marseglia, E. a & Friend, R. H. Stoichiometry dependence of the transport properties of TiS<sub>2</sub>. *J. Phys. C Solid State Phys.* **14**, 4067–4081 (1981).
17. Imai, H., Shimakawa, Y. & Kubo, Y. Large Thermoelectric Power Factor in TiS<sub>2</sub> Crystal with Nearly Stoichiometric Composition. *Phys. Rev. B* **64**, 241104 (2001).

18. Gascoin, F., Raghavendra, N., Guilmeau, E. & Bréard, Y. CdI<sub>2</sub> structure type as potential thermoelectric materials: Synthesis and high temperature thermoelectric properties of the solid solution TiS<sub>x</sub>Se<sub>2-x</sub>. *J. Alloys Compd.* **521**, 121–125 (2012).
19. Ohta, M. *et al.* Thermoelectric properties of Ti<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> prepared by CS<sub>2</sub> sulfurization. *Acta Mater.* **60**, 7232–7240 (2012).
20. Thompson, A. H., Gamble, F. R. & Symon, C. R. The verification of the existence of TiS<sub>2</sub>. *Mater. Res. Bull.* **10**, 915–920 (1975).
21. Amara, A., Frongillo, Y., Aubin, J. & Jandl, S. Thermoelectric power of TiS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **36**, 6415–6419 (1987).
22. Julien, C., Samaras, I., Gorochoy, O. & Ghorayeb, A. M. Optical and electrical-transport studies on lithium-intercalated TiS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **45**, 13390–13395 (1992).
23. Li, D., Qin, X. Y., Liu, J. & Yang, H. S. Electrical resistivity and thermopower of intercalation compounds Bi<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>. *Phys. Lett. A* **328**, 493–499 (2004).
24. Li, D., Qin, X. Y., Zhang, J. & Li, H. J. Enhanced thermoelectric properties of neodymium intercalated compounds Nd<sub>2</sub>TiS<sub>2</sub>. *Phys. Lett. A* **348**, 379–385 (2006).
25. Abbott, E. E. *et al.* Thermoelectric properties of doped titanium disulfides. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1–4 (2006).
26. Wan, C., Wang, Y., Wang, N. & Koumoto, K. Low-thermal-conductivity (MS)<sub>1+x</sub>(TiS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (M = Pb, Bi, Sn) misfit layer compounds for bulk thermoelectric materials. *Materials (Basel)*. **3**, 2606–2617 (2010).
27. Guilmeau, E., Bréard, Y. & Maignan, A. Transport and thermoelectric properties in Copper intercalated TiS<sub>2</sub> chalcogenide. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 6–9 (2011).
28. Qiao, Y.-B. *et al.* Strongly correlated effect in TiS<sub>2</sub>. *Chinese Physic Lett.* **24**, 1050 (2007).
29. Beaumale, M. Substitution, Intercalation et non-stoechiométrie dans les matériaux thermoélectriques TiS<sub>2</sub> densifiés par SPS. *Thèse* (2014).
30. Poudel, B. *et al.* High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science (80- )*. **320**, 634–638 (2008).
31. Guilmeau, E., Maignan, A., Wan, C. & Koumoto, K. On the effects of substitution, intercalation, non-stoichiometry and block layer concept in TiS<sub>2</sub> based thermoelectrics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 24541–24555 (2015).
32. Beaumale, M. *et al.* Thermoelectric properties in the series Ti<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>S<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* **115**, 43704 (2014).
33. Barbier, T. *et al.* Silver intercalation in SPS dense TiS<sub>2</sub>: staging and thermoelectric properties. *Dalt. Trans.* **44**, 7887–7895 (2015).
34. Le Caër, G. & Matteazzi, P. Mechanosynthesis of nanocrystalline materials. *Hyperfine Interact.* **90**, 229–242 (1994).

35. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
36. Benjamin, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metall. Trans.* **1**, 2943–2951 (1970).
37. Calka, A., Williams, J. S. & Millet, P. Synthesis of silicon nitride by mechanical alloying. *Scr. Metall. Mater.* **27**, 1853–1857 (1992).
38. Kwon, Y. S., Gerasimov, K. B. & Yoon, S. K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills. *J. Alloys Compd.* **346**, 276–281 (2002).
39. Abdellaoui, M. & Gaffet, E. The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill: Mathematical treatment. *Acta Mater.* **44**, 725–734 (1996).
40. Chen, Y. X., Zhang, B. P., Ge, Z. H. & Shang, P. P. Preparation and thermoelectric properties of ternary superionic conductor CuCrS<sub>2</sub>. *J. Solid State Chem.* **186**, 109–115 (2012).
41. Ryu, H.-S. *et al.* Degradation mechanism of room temperature Na/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> cells using Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> electrodes prepared by mechanical alloying. *J. Power Sources* **244**, 764–770 (2013).
42. Li, Y., Tu, J. P., Wu, H. M., Yuan, Y. F. & Shi, D. Q. Mechanochemical synthesis and electrochemical properties of nanosized SnS as an anode material for lithium ion batteries. *Mater. Sci. Eng. B* **128**, 75–79 (2006).
43. Tan, Q. *et al.* Thermoelectrics with earth abundant elements: low thermal conductivity and high thermopower in doped SnS. *J. Mater. Chem. A* **2**, 17302–17306 (2014).
44. Baranowski, L. *et al.* Control of doping in Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> through defects and alloying. *Chem. Mater.* **26**, 4951–4959 (2014).
45. Neves, F., Correia, J. B. & Hanada, K. Spark plasma sintering of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> powders synthesized by mechanical alloying. *Mater. Lett.* **164**, 165–168 (2016).
46. Tan, Q., Sun, W., Li, Z. & Li, J.-F. Enhanced thermoelectric properties of earth-abundant Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> via In doping effect. *J. Alloys Compd.* **558–563**, 558–563 (2016).
47. Yu, Y. Q., Zhang, B. P., Ge, Z. H., Shang, P. P. & Chen, Y. X. Thermoelectric properties of Ag-doped bismuth sulfide polycrystals prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Mater. Chem. Phys.* **131**, 216–222 (2011).
48. Du, X., Cai, F. & Wang, X. Enhanced thermoelectric performance of chloride doped bismuth sulfide prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* **587**, 6–9 (2014).
49. Zhao, L.-D., Zhang, B.-P., Liu, W.-S., Zhang, H.-L. & Li, J.-F. Enhanced thermoelectric properties of bismuth sulfide polycrystals prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *J. Solid State Chem.* **181**, 3278–3282 (2008).
50. Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 79–83 (1987).
51. Riekel, C. & Shöllhorn, R. Structure refinement of non-stoichiometric <sub>2</sub>TiS<sub>2</sub>. *Mater. Res.*



- Bull.* **10**, 629–634 (1975).
52. Zhang, H., FitzGerald, J. D., Chadderton, L. T., Yu, J. & Chen, Y. Growth and structure of prismatic boron nitride nanorods. *Phys. Rev. B* **74**, 1–9 (2006).
  53. Rosasa, G., Patiño-Carachurea, C., Tellez, O. & Reyes-Gasga, J. Electron microscopy and x-ray diffraction characterization of FeAl-BN nanocomposite produced by mechanical alloying. *Acta Microsc.* **19**, 285–290 (2010).
  54. Beaumale, M. *et al.* Mass fluctuation effect in  $Ti_{1-x}Nb_xS_2$  bulk compounds. *J. Electron. Mater.* **43**, 1590–1596 (2014).
  55. Popa, N. C. & Balzar, D. Size-broadening anisotropy in whole powder pattern fitting. Application to zinc oxide and interpretation of the apparent crystallites in terms of physical models. *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 615–627 (2008).
  56. Shimakawa, M., Maki, H., Nishihara, H. & Hayashi, K. Phase relations and some electrical properties of compounds in  $TiS_2$ - $NbS_2$  system. *Mater. Res. Bull.* **32**, 689–699 (1997).
  57. Tison, Y., Martinez, H., Baraille, I., Loudet, M. & Gonbeau, D. X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy investigations of the solid solutions  $Ti_xTa_{1-x}S_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Surf. Sci.* **563**, 83–98 (2004).
  58. Srivastava, S. K., Mandal, T. K. & Samantaray, B. K. Studies on layer disorder, microstructural parameters and other properties of tungsten-substituted molybdenum disulfide,  $Mo_{1-x}W_xS_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Synth. Met.* **90**, 135–142 (1997).
  59. Cutler, M., Leavy, J. F. & Fitzpatrick, R. L. Electronic transport in semimetallic cerium sulfide. *Phys. Rev.* **133**, 1143–1152 (1964).
  60. May, A. F., Fleurial, J. P. & Snyder, G. J. Thermoelectric performance of lanthanum telluride produced via mechanical alloying. *Phys. Rev. B* **78**, 1–12 (2008).
  61. Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* **7**, 105–114 (2008).
  62. Callaway, J. Model for lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. *Phys. Rev.* **113**, 1046–1051 (1959).
  63. Zhang, Y. First-principles Debye-Callaway approach to lattice thermal conductivity. *J. Mater.* **2**, 237–247 (2016).
  64. Casimir, H. B. G. B. G. Note on the conduction of heat in crystals. *Physica* **5**, 495–500 (1938).
  65. Klemens, P. G. The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **68**, 1113–1128 (1955).
  66. Carruthers, P. Theory of thermal conductivity of solids at low temperatures. *Rev. Mod. Phys.* **33**, 92–138 (1961).
  67. Herring, C. Role of low-energy phonons in thermal conduction. *Phys. Rev.* **95**, 954–965

- (1954).
68. Holland, M. Analysis of Lattice Thermal Conductivity. *Phys. Rev.* **132**, 2461–2471 (1963).
  69. Inoue, M., Muneta, Y., Negishi, H. & Sasaki, M. Specific heat measurements of intercalation compounds  $M_xTiS_2$  (M=3d transition metals) using ac calorimetry technique. *J. Low Temp. Phys.* **63**, 235–245 (1986).



---

## **IV. Etude du composé ternaire**





## **1. Introduction**

Les travaux présentés lors du chapitre précédent ont révélé les limites dans l'optimisation des performances thermoélectriques d'un matériau à structure simple tel que le composé  $TiS_2$ . Ce dernier présente une très forte corrélation entre ses propriétés de transport électriques et thermiques qui mène à de grandes difficultés de découplage des propriétés. Nous nous sommes donc intéressés à des matériaux à comportement semi-conducteur ou métallique susceptibles de présenter une conductivité thermique intrinsèquement faible.

Dans ce but, nous nous sommes orientés vers des matériaux présentant des structures plus complexes favorables à l'obtention de conductivité thermique faible en s'appuyant sur les concepts de G.A. Slack nés dans le milieu des années 90. Ce dernier met en avant, à travers la description du «Phonon Glass and Electron Crystal», l'intérêt d'une structure cristalline complexe pour obtenir une conductivité thermique intrinsèquement faible.<sup>1</sup> Ce concept a été repris en 2008 dans la revue de J. Snyder.<sup>2</sup> Il est montré que des structures caractérisées par de larges paramètres de maille, un grand nombre d'atomes par maille, une différence de masse importante entre les éléments ou encore un large paramètre de Grüneisen (anharmonicité du réseau), permettent de favoriser la diffusion des phonons et donc d'induire des conductivités thermiques intrinsèquement faibles.

Dans ce chapitre IV, nous présentons les résultats obtenus sur le composé ternaire  $Cu_4Sn_7S_{16}$  qui est caractérisé par un comportement semi-conducteur et des caractéristiques structurales propices à générer une conductivité thermique faible. Le chapitre V exposera, pour sa part, les résultats obtenus sur les composés quaternaires thiospinelles  $CuCo_xTi_{2-x}S_4$  et colusite-Sn  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ , à comportement métallique.

## 2. Etat de l'art

Dans ce chapitre de thèse, nous nous sommes focalisés sur un composé du système ternaire Cu-Sn-S, à savoir le composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>. La structure de ce composé a pour la première fois été rapportée sur monocristal par Chen *et coll.* en 1998.<sup>3</sup> Lors de cette période, un intérêt considérable est porté aux composés chalcogénures à base d'Ag ou de Cu dans la mesure où ces derniers présentent des caractéristiques structurales qui peuvent être associées à des propriétés physiques originales. Par exemple, certaines structures sont caractérisées par une occupation partielle de leurs sites Ag ou Cu. Cette occupation partielle provoque des phénomènes de mise en ordre cationique et donne lieu à des transitions structurales pour des composés du système Cu-Sn-S.<sup>4</sup> D'autres composés tels que Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Hal (Hal = Cl, Br, I) et Ag<sub>3.8</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>8</sub> présentent des propriétés de conductivités ioniques élevées.<sup>5,6</sup>

En raison de leur comportement électrique semi-conducteur à faible gap, certains composés de la sous-famille des chalcogénures ternaires Cu-Sn-X (X = S, Se), ont été particulièrement étudiés pour des applications d'électro-optiques, d'acousto-optiques ou encore de photovoltaïques. De nombreux efforts portent alors sur la résolution structurale de composés appartenant à ce système. Une grande diversité de structures est alors rapportée: la structure monoclinique des composés Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>,<sup>7-10</sup> la structure tétragonale du composé Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>,<sup>3</sup> la structure cubique du composé Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>,<sup>11</sup> la structure rhomboédrique du composé Cu<sub>4</sub>SnS<sub>6</sub><sup>12</sup> ou encore la structure orthorhombique du composé Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>.<sup>13</sup> Pour certains de ces composés, les propriétés physiques ont été étudiées pour des utilisations potentielles en tant que matériaux thermoélectriques.<sup>3,12,14</sup> C'est dans ce contexte que la structure du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> a été étudiée en 2006 par Jemetio *et coll.* sur monocristal. Les propriétés électriques de ce composé sont rapportées pour la première fois sur poudres compactées. La conductivité thermique de ce composé, au début de mes travaux de thèse n'avait, quant à elle, jamais été rapportée.

### 2.1. Structure cristalline

Comme le présente la Figure IV-1, le composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> cristallise dans une structure rhomboédrique centrosymétrique de groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (n° 166) avec les paramètres de maille  $a = 7.372 \text{ \AA}$  et  $c = 36.010 \text{ \AA}$ .<sup>3</sup> La structure cristalline peut être décrite comme une variante de la structure spinelle AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> en tenant compte d'une relation entre les paramètres de maille de  $a = b = a'\sqrt{2}/2$  et  $c = 2a'\sqrt{3}$  où  $a'$  (= 10.40 Å) est le paramètre de maille de la structure spinelle.<sup>4</sup> En conséquence, le site tétraédrique de la structure spinelle est divisé en deux sites non équivalents  $6c(0, 0, z)$ , respectivement, totalement et à moitié occupé par les atomes de Cu. Le site octaédrique est divisé en trois sites non équivalents,  $18h(x, -x, z)$ ,  $3b(0, 0, \frac{1}{2})$  et  $3a(0, 0, 0)$ , occupés totalement par les atomes Sn ( $18h$  et  $3b$ ) et de Cu ( $3a$ ). Les atomes de soufre

occupent quatre sites différents: deux sites  $18h$  ( $x, -x, z$ ) et deux sites  $6c$  ( $0, 0, z$ ). Il en résulte que  $3/4$  des sites tétraédriques et  $1/8$  des sites octaédriques sont occupés par les atomes de Cu et que  $7/8$  des sites octaédriques sont occupés par les atomes de Sn (Figure IV-1) laissant  $1/4$  des sites tétraédriques vacants. Le composé peut donc être formulé  $(Cu_{0.75}\square_{0.25})(Sn_{1.75}Cu_{0.25})S_4$ .

La structure a été «révisée» en 2006 par les travaux de Jemietio *et coll.*<sup>15</sup> En effet, l'une des caractéristiques de la structure cristalline du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  est liée aux atomes de Cu du site  $6c$  ( $z \approx 0.295$ ). Ces derniers sont situés dans un environnement plan formé par des atomes de soufre ( $18h$  ( $x \approx 0.507, -x, z \approx 0.376$ )). Cela conduit à une forte agitation thermique anisotrope des atomes de Cu perpendiculairement à ce plan trigonal défini par les atomes de soufre (Figure IV-1) et donc parallèle à l'axe cristallographique  $c$ . Cette agitation atomique anisotrope a été décrite par Jemietio *et coll.* à travers une division (split) du site Cu  $6c$  ( $z \approx 0.295$ ) en deux sites  $6c$  ( $z \approx 0.302$  et  $z \approx 0.290$ ) occupés statistiquement.<sup>15</sup> Il convient de noter, par analogie, que les atomes de Cu sur le site  $3a$  sont dans un environnement octaédrique formé par des atomes de soufre ( $18h$ ) et présentent également une forte agitation thermique anisotrope sous la forme d'un disque perpendiculaire à l'axe cristallographique  $c$  (Figure IV-1), néanmoins aucune division du site n'a été considérée.

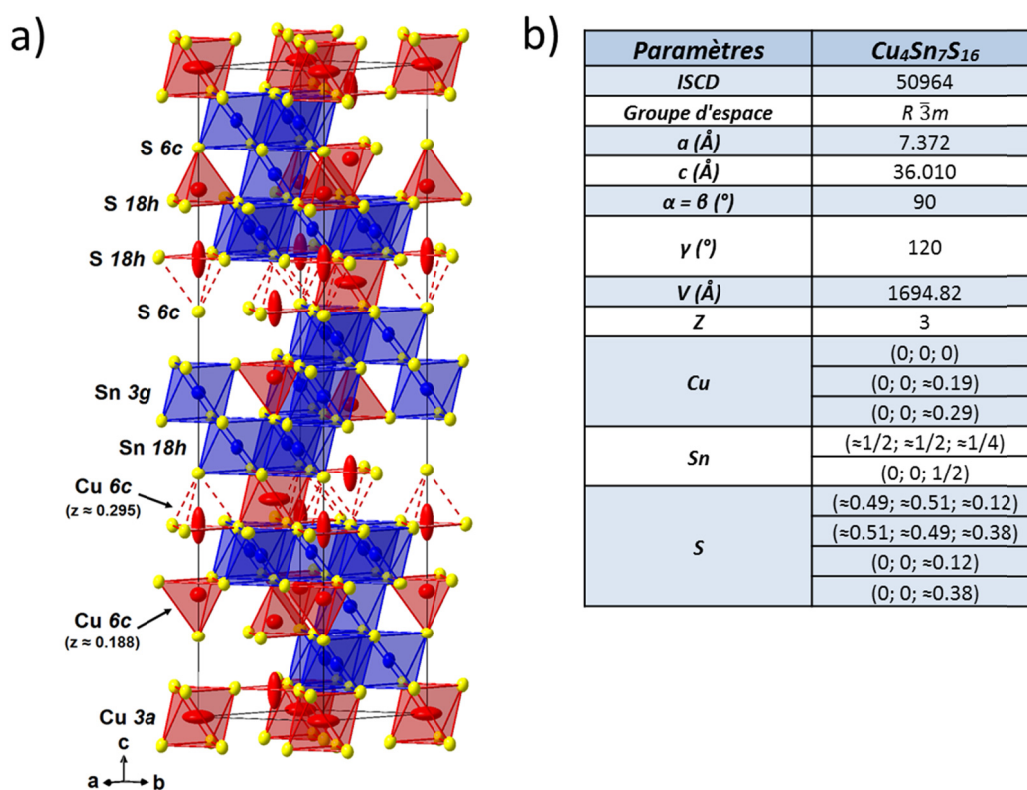


Figure IV-1. a) Représentation de la structure et b) Principaux paramètres structuraux du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$



Les distances interatomiques calculées à partir de la structure cristalline indiquent l'absence de liaisons chimiques S-S, et donc l'absence de paires  $S_2^{2-}$ .<sup>3,15</sup> Les analyses par Spectrométrie Photoélectronique X (XPS) ont rapporté la présence exclusive de  $Cu^+$ .<sup>3</sup> En conséquence, en considérant le degré d'oxydation formel de  $Sn^{4+}$ , la balance des charges du composé a été considérée selon la formulation  $(Cu^+)_4(Sn^{4+})_7(S^{2-})_{16}$  ce qui suggère un comportement électrique isolant à basse température.

## 2.2. Intérêt et propriétés thermoélectriques du composé $Cu_4Sn_7S_{16}$

Le composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  respecte en partie les critères susceptibles de promouvoir des performances thermoélectriques attractives. En effet, comme l'expose les Figure IV-2 et Figure IV-3a, le composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  a été rapporté comme étant un semi-conducteur à faible gap ( $gap = 0.8$  eV) et une haute densité d'états proche du niveau de Fermi (Figure IV-2-droite). Il en résulte un coefficient Seebeck élevé ( $S \approx -600$   $\mu V/K$ ) entre 300 K et 435 K (Figure IV-3b). La conductivité électrique est relativement faible autour de la température ambiante tel que illustré sur la Figure IV-3.<sup>15</sup> Néanmoins, les mesures de conductivité électrique ayant été réalisées sur des cristaux compactés (donc de faible densité ( $\approx 60$  %)), il est possible de prévoir un gain considérable sur la mobilité des porteurs de charge dans des matériaux de haute densité ( $> 90 - 95$  %). Une optimisation du taux de porteurs, par un dopage électronique, favoriserait également une augmentation du facteur de puissance du composé.

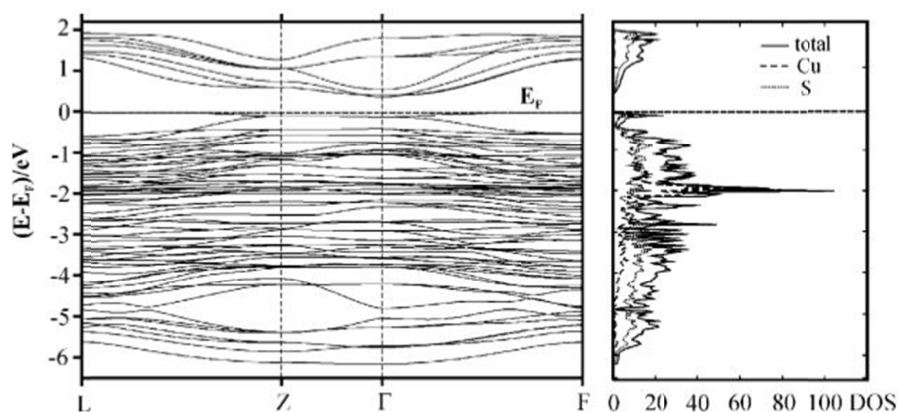


Figure IV-2. Structure électronique (gauche) et diagramme de densités d'état DOS (droite) du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$ .<sup>15</sup>

Comme précisé précédemment, la conductivité thermique du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  n'est pas rapportée dans la littérature. Toutefois, la structure cristallographique complexe de ce composé (Figure IV-1) mène à penser que ce composé est susceptible d'être caractérisé par une conductivité thermique de réseau intrinsèquement faible. En effet, ce composé respecte de

nombreux critères favorables à une forte diffusion des phonons tels qu'un grand nombre d'atomes par maille, une grande différence de masse entre les éléments constituant ainsi que la présence de sites cristallographiques ayant de fortes agitations thermiques anisotropes. Il est donc probable d'obtenir une conductivité thermique phononique intrinsèquement faible.

Ces caractéristiques structurales et propriétés électriques prometteuses du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  nous ont encouragé à développer une étude approfondie portée sur la synthèse, la densification, l'analyse structurale et la caractérisation de propriétés thermoélectriques de ce dernier.

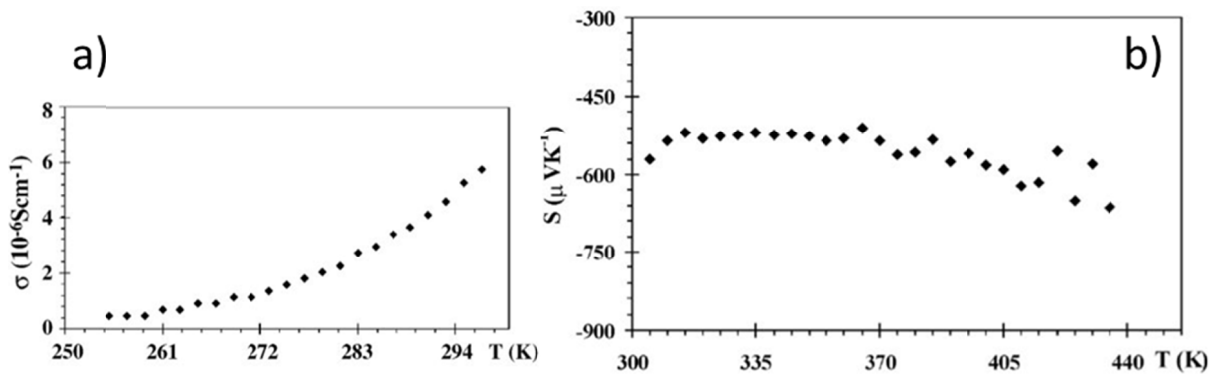


Figure IV-3. Dépendances en température a) de la conductivité électrique  $\sigma$  et b) du coefficient Seebeck  $S$  du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$ .<sup>15</sup>

### 3. Premiers résultats

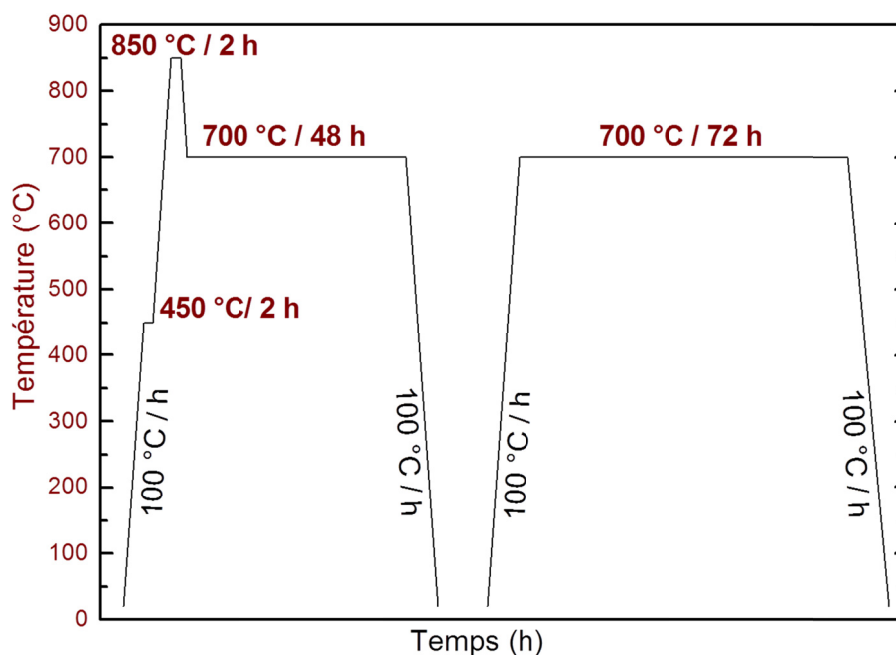
#### 3.1. Elaboration des matériaux

Le cycle d'élaboration d'un matériau céramique suit le procédé suivant: synthèse des poudres - mise en forme - frittage. Comme décrit en annexe, l'élaboration des matériaux s'effectue en deux principales étapes: la synthèse des poudres par voie conventionnelle en tube scellé et/ou mécanosynthèse suivie d'une étape de densification par Spark Plasma Sintering.

- **Par voie conventionnelle solide-liquide-vapeur en tube scellé**

Les poudres de Cu (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%), Sn (Merck; <71 $\mu$ m; 99.9%), et S (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%) sont mélangées (stœchiométrie 4:7:16) dans un mortier à la main puis placées en tube scellé sous vide primaire. Le mélange est ensuite chauffé selon deux cycles thermiques (Figure IV-4). Le premier cycle consiste en un pré-palier à 450°C afin d'éliminer les risques d'explosions du tube de quartz pouvant être engendrés par une surpression de soufre lors d'une montée en température trop rapide. Il s'ensuit un premier palier de chauffe à 850°C pendant 2h, pour atteindre l'état liquide, qui est suivi d'un second palier à 700°C de 48h

correspondant à la température de formation de la phase  $Cu_4Sn_7S_{16}$ .<sup>4,16</sup> La poudre a ensuite été broyée, mise sous forme de pastilles et scellée à nouveau sous vide primaire pour un second cycle thermique. Ce dernier consiste en une chauffe à 700°C pendant 72h afin d'éliminer la présence de phases secondaires identifiées après le premier recuit ( $Sn_2S_3$  et  $Cu_2SnS_3$ ) et d'accroître l'homogénéité de la poudre. Les rampes de montée et descente sont de 100°C/h pour l'ensemble des cycles thermiques.



*Figure IV-4. Cycles thermiques de la synthèse du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$*

- **Par voie solide en mécanosynthèse**

Pour la synthèse par voie mécanique, les précurseurs de Cu (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%), Sn (Merck;< 71  $\mu m$ ; 99.9%), et S (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%), sont directement placés dans des bols en carbure de tungstène contenant un nombre de billes équivalent à un ratio de 25/1 fois la masse de poudre pesée. Les bols sont par la suite placés dans un broyeur à haute énergie (Fritsch Pulverisette 7 Premium line) selon un cycle défini (Tableau IV-1).

De la même manière que lors de la mécanosynthèse du composé  $TiS_2$  décrite dans le chapitre précédent, les synthèses ont été réalisées en pesant les précurseurs en boîte à gants afin de s'affranchir des risques de contamination/oxydation.

La synthèse par voie mécanique du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  n'étant pas rapportée dans la littérature, des paramètres de broyage ont été sélectionnés en se basant sur les résultats précédemment obtenus sur le composé  $TiS_2$  (cf Chapitre III).

Paramètres bol		Paramètres broyage		Paramètres Poudre		Paramètres Billes	
Volume	45 ml	Durée d'un cycle	30 min	Masse de poudre	5 g	Diamètre	10 mm
Revêtement	Carbure de Tungstène	Nombre de cycle / Temps total	72/36h	Précurseurs	Cuivre (Alfa Aesar. 325 mesh. 99.5%)	Revêtement	Carbure de Tungstène
		Inversion rotation entre cycle	oui		Etain (Merck. < 71 µm. 99.9%)		
		Pause entre cycle	1 min		Soufre (Alfa Aesar. 325 mesh. 99.5%)		
Atmosphère	Argon	Vitesse du broyage	600 rotation par minute			Nombre	14 billes

Tableau IV-1. Conditions de mécanosynthèse utilisées pour le composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$

- **Densification par Spark Plasma Sintering**

Les poudres préparées selon les deux voies de synthèses ont ensuite été densifiées par Spark Plasma Sintering (SPS) selon le cycle présenté dans le Tableau IV-2.

Paramètres SPS	Température maximum	Temps de plateau	Force uniaxiale appliquée	Matrice utilisée	Pression résultante	Atmosphère	Masse de poudre	Densité relative (%)
Tube Scellé	700 °C	30 min	5 KN	Graphite $\phi$ 10 mm	64 MPa	50 hPa d'Argon	2.7 g	99.8
Mécanosynthèse	700 °C							95.4
	600 °C							95.6

Tableau IV-2. Paramètres de densification par Spark Plasma Sintering

Des conditions de densification identiques ont été réalisées sur les poudres issues des deux méthodes d'élaboration. Une seconde température de densification, plus faible de 600°C, a été réalisée sur la poudre mécanosynthèse. En effet, de par la forte réactivité des poudres synthétisées par mécanosynthèse, nous pouvons envisager de réduire les températures de densification afin de limiter les risques de volatilisation du soufre (cf Chapitre III). Pour l'ensemble des échantillons, des densités relativement élevées sont obtenues (> 95%).

La Figure IV-5 présente les diffractogrammes de rayons X sur poudre des échantillons aux différentes étapes d'élaboration selon les deux voies de synthèse des poudres. Les diffractogrammes de rayons X sur poudre de l'échantillon issu de la voie conventionnelle sont présentés sur la Figure IV-5a. La présence de phases secondaires correspondant au composés  $Sn_2S_3$  ( $Pnma$ ) et  $Cu_2SnS_3$  ( $I\bar{4}2m$ ) est observée à la suite du premier cycle thermique de la synthèse par voie conventionnelle. L'étape de recuit a permis d'éliminer la phase secondaire  $Sn_2S_3$ . La phase  $Cu_2SnS_3$  est éliminée lors de l'étape de densification par Spark Plasma Sintering. Seules les réflexions correspondant au composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  ont été identifiées sur le diffractogramme de rayons X après densification.

La Figure IV-5b expose l'analyse par diffraction de rayons X sur poudre suite à l'étape de mécanosynthèse. Comme observé précédemment sur le composé  $TiS_2$ , des largeurs de pics importantes et des intensités faibles sont observées après l'étape de synthèse des poudres. Cet effet est intrinsèque à ce mode d'élaboration tel qu'il l'a été décrit lors du chapitre précédent (cf Chapitre III). Cela peut être relié, entre autres, à des tailles de cristallites réduites ou encore à des contraintes structurales telles que nous avons pu le mettre en évidence sur le composé  $TiS_2$ . L'ensemble des réflexions ont été indexées dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  en considérant les paramètres de maille du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  ( $a = 7.372 \text{ \AA}$  et  $c = 36.010 \text{ \AA}$ ) et semble confirmer la formation de la phase. A la suite de l'étape de densification par SPS, les diffractogrammes de rayons X révèlent des largeurs de pics plus réduites ainsi que des intensités plus élevées (Figure IV-5b) où l'indexation des réflexions observables correspond au composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$ .

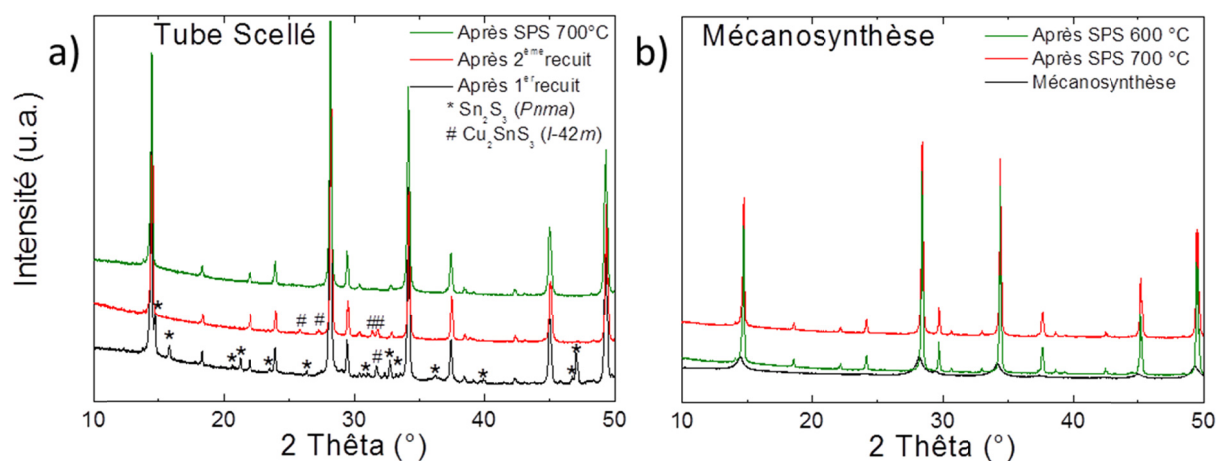


Figure IV-5. Diffractogrammes de rayons X sur poudre du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  des échantillons issus a) de la voie conventionnelle et b) de la mécanosynthèse, avant et après chaque étapes d'élaborations

### **3.2. Analyses chimiques et structurales**

Les analyses par affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X sur poudre après densification par SPS ont confirmé l'obtention du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> de haute pureté sur l'ensemble des échantillons massifs (Figure IV-6). Les affinements Rietveld ont été réalisés sans considérer la division (split) du site 6c du Cu, proposé par Jemetio *et coll.*,<sup>15</sup> et conduisent à des facteurs de reliabilité faible (Figure IV-6). Aucune variation significative des taux d'occupation a été observée lors des affinements et les valeurs ont donc été fixées aux valeurs rapportées par Chen *et coll.*<sup>3</sup> Les paramètres de maille et les positions atomiques sont similaires à celles rapportés dans la littérature.<sup>3,15</sup> Pour l'échantillon issu de la synthèse en voie conventionnelle ( $a = 7.367 \text{ \AA}$  et  $c = 35.990 \text{ \AA}$ ), les paramètres de maille sont légèrement inférieurs à ceux des échantillons issus de la mécanosynthèse ( $a \approx 7.37 \text{ \AA}$  et  $c \approx 36.03 \text{ \AA}$ ) observables sur la Figure IV-6. Selon Fiechter *et coll.*,<sup>16</sup> le composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> se caractérise par une large gamme de non-stœchiométrie à haute température, ce qui est cohérent avec la formulation d'une structure spinelle lacunaire  $(\text{Cu}_{0.75}\square_{0.25})(\text{Sn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25})\text{S}_4$ , où 1/4 des sites tétraédriques de Cu sont inoccupés. Ce point a fait l'objet d'une étude approfondi lors de la deuxième partie de ce chapitre sur la non-stœchiométrie du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>. Pour de ces premiers résultats, cette différence de paramètres de maille entre l'échantillon issu de la voie conventionnelle et les échantillons issus de la mécanosynthèse a été attribuée à une faible déviation de la composition chimique. Par ailleurs, les diffractogrammes de rayons X ont révélé une cristallinité différente selon la méthode d'élaboration. En effet, la Figure IV-6d présente un agrandissement de la réflexion intense (208) sur les trois échantillons. Il est clairement visible que l'échantillon issu de la voie conventionnelle présente des pics de diffraction plus larges en comparaison des échantillons issus de la mécanosynthèse. Sur ces derniers, on peut observer la présence du doublet correspondant aux  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du tube de rayon X (Cu), ce qui suggère une meilleur cristallinité de ces échantillons. Cet effet peut être attribué à une inhomogénéité de la composition chimique ainsi qu'à la présence de défauts structuraux dans l'échantillon synthétisé par voie conventionnelle. Ces deux points ont été mis en avant par la microscopie électronique à transmission.

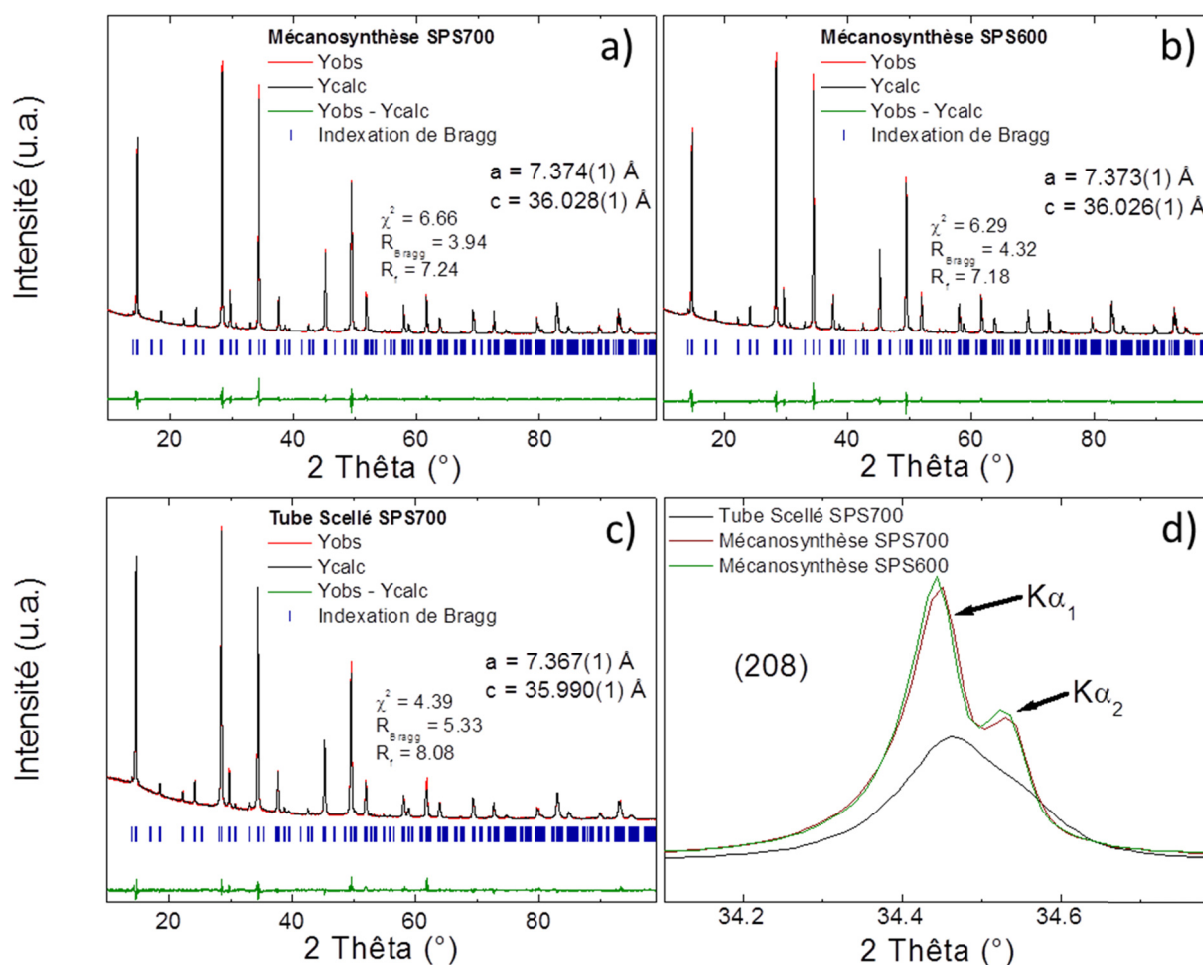
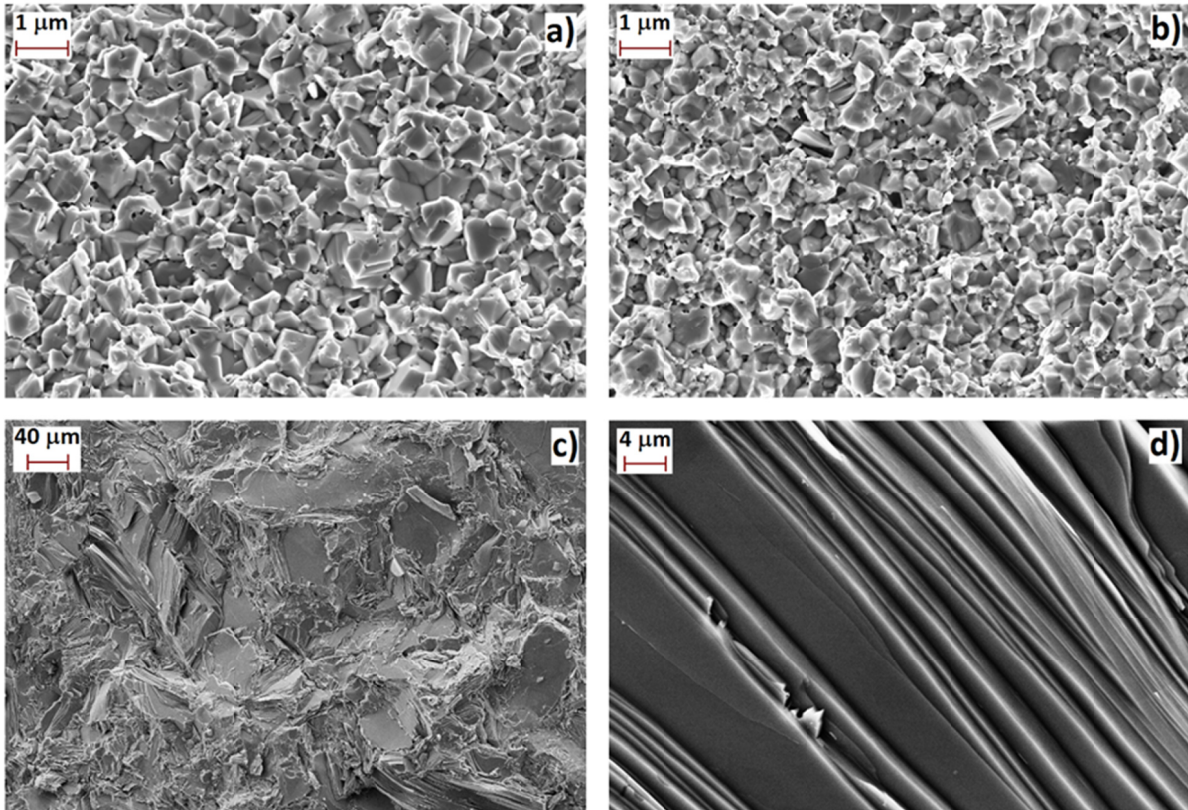


Figure IV-6. Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X sur poudre du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  synthétisé par voie mécanosynthèse et densifié à a) 700°C b) et 600°C et c) par voie conventionnelle densifié à 700°C; d) agrandissement de la réflexion (208)

La morphologie et la composition des échantillons ont été étudiées de manière systématique par microscopie électronique à balayage (MEB). Les analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ont confirmé la stœchiométrie moyenne 4-7-16 sur l'ensemble des échantillons. Aucune différence significative visible de la composition chimique a été observée entre l'échantillon issu de la voie conventionnelle et ceux issus de la mécanosynthèse. Les analyses EDS ont, cependant, révélé la présence d'inclusions de faible dimension correspondant à la composition  $Sn_2S_3$  dans l'échantillon issu de la synthèse par voie conventionnelle. Les micrographies MEB de la surface fracturée des échantillons issus de la mécanosynthèse (densifiés respectivement à 600 °C et 700 °C) présentent une microstructure composée de grains isotropes et relativement homogènes en taille, similaire à celle observée sur le composé



$TiS_2$  dans le chapitre précédent. La taille de grains moyenne augmente sensiblement avec la température de densification par SPS. Néanmoins, cette taille de grains reste de l'ordre du micromètre sur les deux échantillons (Figure IV-7a et b). L'échantillon issu de la voie conventionnelle est composé de grains en forme de plaquettes de grande dimension, jusqu'à 100  $\mu m$  suivant la plus grande dimension (Figure IV-7c et d).

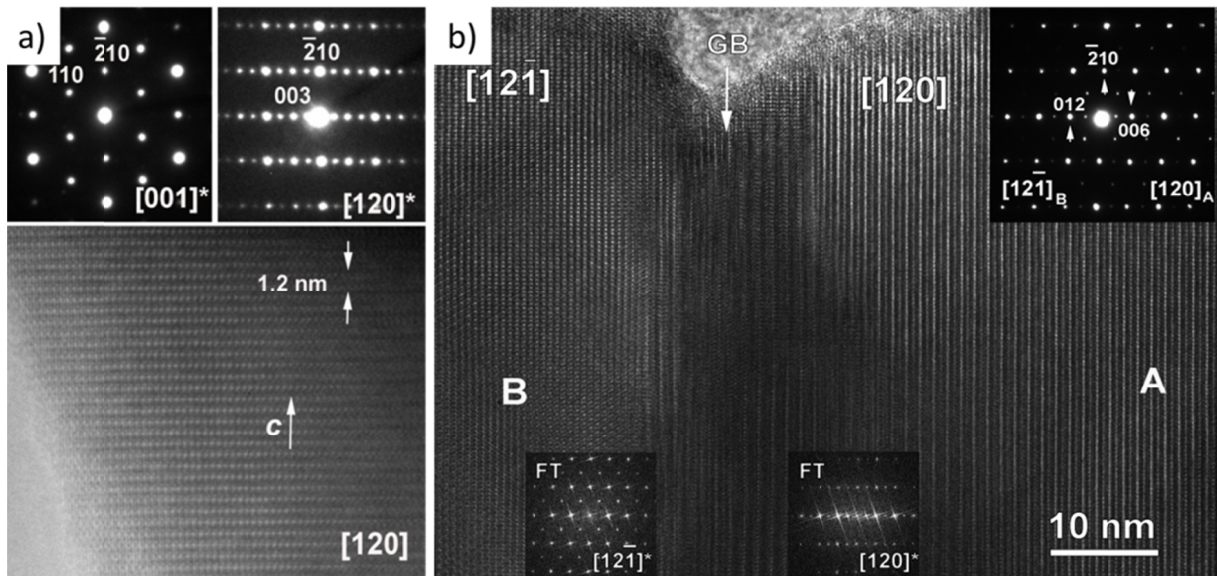


*Figure IV-7. Micrographies d'une zone de fracture des échantillons après densifications par Spark Plasma Sintering des composés  $Cu_4Sn_7S_{16}$  synthétisés par a) mécanosynthèse SPS 700°C, b) mécanosynthèse SPS 600°C, c) et d) voie conventionnelle SPS 700°C*

Des analyses par microscopie électronique transmission (MET) ont été réalisées afin d'apporter des éléments complémentaires aux analyses par diffraction de rayons X, notamment sur la cristallinité des échantillons. La Figure IV-8a présente les clichés de diffraction électronique suivant les directions [001] et [120] ainsi que la micrographie haute résolution réalisée suivant la direction [120] d'un échantillon issu de la mécanosynthèse. Les clichés de diffraction électronique ont pu être complètement indexés dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  en utilisant les paramètres de maille déterminés précédemment (Figure IV-6a et b) par diffraction



de rayons X. Ces observations corroborent la cristallinité élevée de ces échantillons en accord avec les résultats obtenus par diffraction de rayons X et s'observe, notamment, à travers l'absence de défauts structuraux sur ces échantillons, qu'ils soient densifiés à 600 °C ou 700 °C.



*Figure IV-8. a) Clichés de diffraction électronique (ED) le long des axes cristallographiques  $[001]$  et  $[120]$  ainsi que la micrographie haute résolution (HRTEM) le long de l'axe de zone  $[120]$  du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  issu de la mécanosynthèse après densification SPS; b) Micrographie haute résolution d'une zone d'intercroissance présente dans l'échantillon issu de la voie conventionnelle ainsi que le modèle ED correspondant (insertion dans le coin supérieur droit). Le joint de grains (GB) est identifié par une flèche et sépare les deux domaines (A et B) correspondant respectivement aux directions  $[12\bar{1}]$  et  $[120]$*

Dans l'échantillon synthétisé par voie conventionnelle, les études par diffraction électronique confirme la structure  $R\bar{3}m$  en utilisant les paramètres de maille issus de l'affinement des diagrammes de diffraction de rayons X. Cependant, une analyse de l'échantillon par microscopie haute résolution a révélé la présence répétée de zones d'intercroissances localisées aux niveaux des joints de grains. La micrographie haute résolution, présentée sur la Figure IV-8b, montre une intercroissance communément observée au sein de l'échantillon issu de la voie conventionnelle. Celle-ci consiste en une rotation de 90° de la structure cristalline parfaitement cohérente entre deux domaines orientés suivant les directions  $[12\bar{1}]$  et  $[120]$ . En effet, ces domaines peuvent s'accorder en considérant une rotation de 90° le long de l'axe cristallographique  $[\bar{2}10]$ . Le cliché de diffraction électronique réalisé sur cette zone, présenté dans l'insert supérieur droit de la Figure IV-8b, correspond bien à la superposition des clichés de

diffraction suivant les directions  $[12\bar{1}]$  et  $[120]$ . A l'aide des modèles théoriques et expérimentaux, la relation entre deux domaines a pu être décrite comme suit:  $[12\bar{1}]B//[120]A$ ,  $[\bar{2}10]B//[\bar{2}10]A$ ,  $[012]B//[001]A$ .

Par ailleurs, les Figure IV-9a et c montrent des micrographies à faible grossissement et à haute résolution (HAADF) de la même région que celle présentée par la Figure IV-8b. Le contraste dans l'analyse HAADF-MET est approximativement proportionnel au carré moyen du nombre atomique moyen ( $\approx Z^2$ ); les modifications de la composition et de la position Sn ( $Z = 50$ ) et Cu ( $Z = 29$ ) peuvent alors être facilement détectées. Une différence notable de contrastes entre les parties séparées par une intercroissance est observée, même à faible grossissement (Figure IV-9a), suggérant une possible variation de la composition. Cependant, l'analyse chimique par cartographie EDS (Figure IV-9, centrale gauche) ainsi que l'image haute résolution HAADF (Figure IV-9, coin supérieur droit) présentent un contraste uniforme attestant d'une composition chimique homogène. La variation de contraste de la Figure IV-9a a donc été attribuée à la différence d'épaisseur de l'échantillon analysé sur la Figure IV-9a.

En se basant sur la micrographie HAADF haute résolution d'une zone (Figure IV-9c) présentant une intercroissance parfaitement hétéroépitaxiée entre deux cristallites orientées différemment ( $[12\bar{1}]$  et  $[120]$ ), nous avons pu proposer un modèle structural de cette zone d'intercroissance (Figure IV-9-centre droit). Ce modèle a permis d'interpréter la formation de ces défauts à travers la correspondance parfaite entre les deux domaines ( $[12\bar{1}]$  et  $[120]$ ) sans création de contrainte au sein de la structure ni variation significative de la composition chimique. Néanmoins, ils convient de noter que ce modèle cristallographique correspond uniquement au type d'intercroissance le plus communément observé dans l'échantillon issu de la voie conventionnelle. Ce modèle n'est pas systématiquement applicable à tous les types d'intercroissance présents dans l'échantillon et ne permet pas réellement d'exclure l'hypothèse d'une déviation de la stœchiométrie de cet échantillon au niveau de ces défauts.

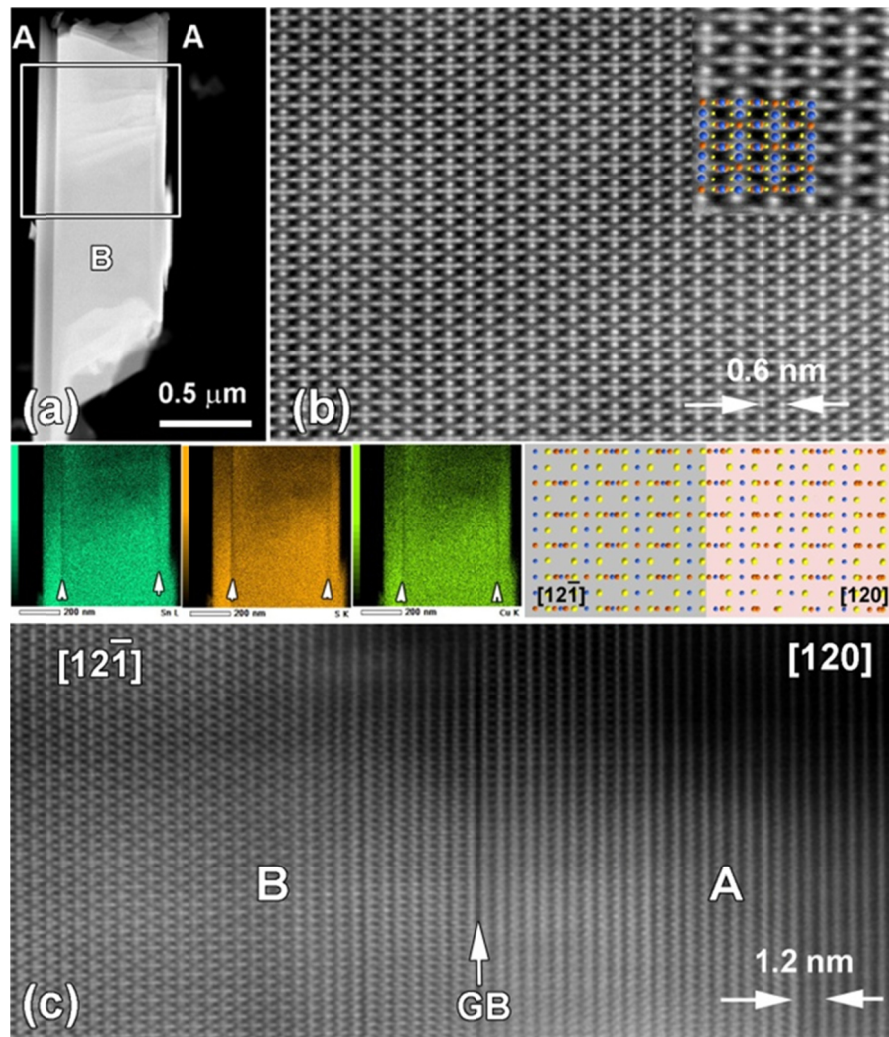


Figure IV-9. a) Vue à faible grossissement ainsi que la cartographie EDS des éléments chimiques correspondant présentée sur l'insert en dessous et b) micrographie haute résolution HAADF-STEM de la structure du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  selon l'axe de la zone  $[12\bar{1}]$  et c) micrographie haute résolution d'une zone d'intercroissance de composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  issu de la voie conventionnelle. L'image HAADF-STEM d'agrandissement avec modèle structural de recouvrement est donnée sous forme d'insertion dans le coin supérieur. Deux parties parfaitement classées et marquées comme "A" et "B" correspondent aux directions  $[120]$  et  $[12\bar{1}]$ , respectivement. La cartographie EDS et le modèle structural décrivant l'intercroissance sont donnés au milieu (bleu-Sn, rouge-Cu, jaune-S).

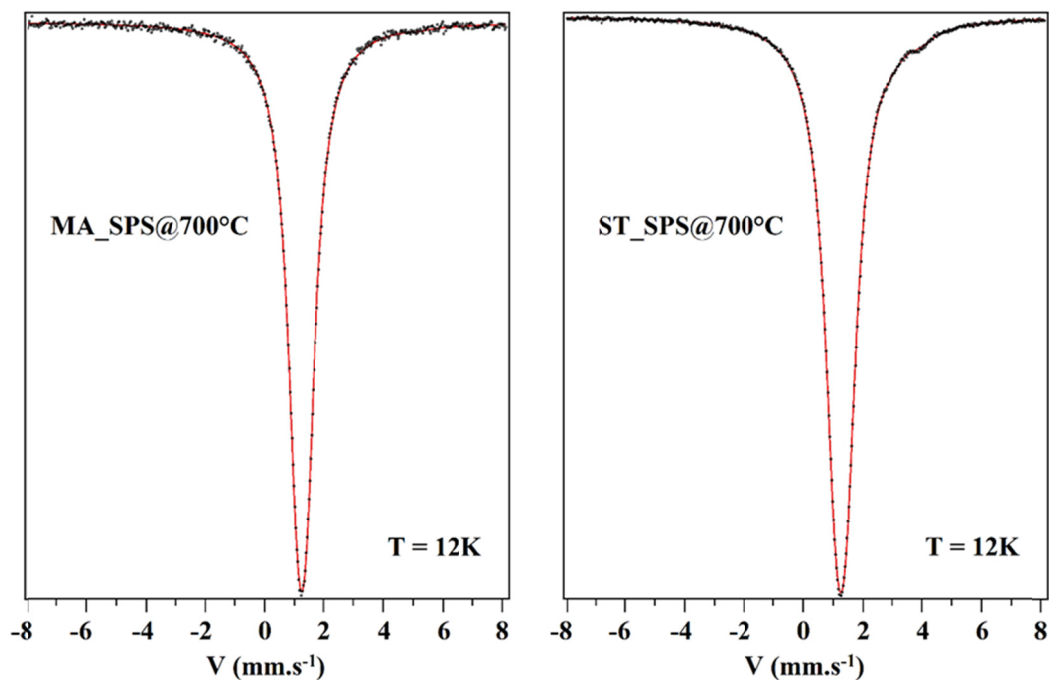


Figure IV-10. Les spectres expérimentaux (noir) et calculés (rouge) de Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  enregistrés à 12K des composés synthétisés par mécanosynthèse (MA\_SPS@700 °C) et par voie conventionnelle (ST\_SPS@700°C)

D'autre part, afin de vérifier l'état d'oxydation des atomes de Sn, des mesures par spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  ont été effectuées sur les échantillons issus de la voie conventionnelle et mécanosynthèse densifiés à 700°C (respectivement ST\_SPS@700°C et MA\_SPS@700°C sur la Figure IV-10). La spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  permet de caractériser les différents états d'oxydation des atomes de Sn. Les spectres Mössbauer (Figure IV-10) ont révélé un pic centré à 1.15 mm/s, pour l'échantillon issu mécanosynthèse densifié à 700 °C (MA\_SPS@700°C), et deux pics centrés à 1.15 mm/s et 3.41 mm/s pour celui issu de la voie conventionnelle densifié à 700 °C (ST\_SPS@700°C). Ces valeurs de déplacements isomériques (IS) sont caractéristiques des atomes d'étain dans l'état d'oxydation +IV pour 1.15mm/s (c'est-à-dire  $\text{SnS}_2$  et  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ) et +II pour 3.41 mm/s (c'est-à-dire  $\text{SnS}$  et  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ).<sup>17,18</sup> Les affinements des spectres Mössbauer enregistrés à 12 K ont permis de quantifier la proportion d'atomes d'étain selon leurs degrés d'oxydation dans l'échantillon issu de la voie conventionnelle. Une proportion de 97 at.% et 3 at.% de Sn dans l'état d'oxydation + IV et + II, respectivement, est obtenue. Ce résultat peut être relié à la présence des quelques très petites inclusions de  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  détectées lors des analyses MEB bien que les limites de l'analyse microscopique ne permettent pas de quantifier la proportion de ces inclusions. Ce résultat suggère néanmoins une inhomogénéité de composition du composé synthétisé par voie conventionnelle.

### **3.3. Propriétés thermoélectriques**

- **Propriétés électriques**

La résistivité électrique  $\rho$  présente différentes dépendances en température (Figure IV-11-gauche) selon le mode d'élaboration de l'échantillon. Le comportement semi-conducteur attendu est observé sur les échantillons issus de la mécanosynthèse. Les valeurs de  $\rho$  varient entre 1.7 - 4.2  $\Omega$  cm à 300 K et 109 - 189 m $\Omega$  cm à 700 K, respectivement, pour les échantillons densifiés à 600 °C et 700 °C. Ces valeurs s'accompagnent de valeurs de coefficient Seebeck  $S$  élevées autour de  $S \approx -600$   $\mu$ V/K à 300 K (Figure IV-11-droite). Ces valeurs de  $S$  corroborent les premiers résultats rapportés par Jemetio *et coll.*<sup>15</sup> En outre, la densité élevée de nos échantillons (> 95%) a permis une augmentation significative de la conductivité électrique, et ceci de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux valeurs présentées par Jemetio *et coll.* sur monocristaux compactés ( $\sigma \approx 6 \times 10^{-6}$  S/cm à 300 K).<sup>15</sup> L'échantillon issu de la voie conventionnelle, pour sa part, exhibe un comportement métallique inattendu avec des valeurs de  $\rho$  significativement plus faibles de l'ordre de 16 m $\Omega$  cm à 57 m $\Omega$  cm entre 300 K et 700 K (Figure IV-11-gauche). Ce comportement s'accompagne d'une valeur absolue de coefficient Seebeck  $|S|$  plus faible de 225  $\mu$ V/K à 300K par rapport aux valeurs obtenues sur les échantillons issus de la mécanosynthèse (Figure IV-11-droite). Cette évolution est en accord avec la variation de la concentration des porteurs de charge entre l'échantillon issu de la synthèse par voie conventionnelle ( $n = 9.2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> à 300 K) et l'échantillon mécanosynthèse ( $n = 5.0 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> à 300 K) densifié à la même température.

Il convient de noter cependant que la mobilité des porteurs de charge de l'échantillon issu de la voie conventionnelle est environ 2 fois plus faible ( $\mu = 40$  cm<sup>2</sup>/V s) que celle de l'échantillon issu de la mécanosynthèse ( $\mu = 90$  cm<sup>2</sup>/V s). Cette plus faible mobilité dans le composé issu de la synthèse conventionnelle peut être interprétée par l'augmentation de la concentration en porteurs de charge qui induit une forte contribution de la diffusion par les impuretés ionisées (Ionized Impurity Scattering). Il s'additionne à cela une contribution possible des défauts structuraux révélés par les analyses structurales qui sont susceptible de réduire le libre parcours moyen des électrons. Cependant, les échantillons issus de la mécanosynthèse présentent une taille de grains considérablement réduite qui peut aussi diminuer la mobilité électronique dans ces échantillons. Les écarts de mobilité sont donc associés à plusieurs mécanismes et aucune conclusion ne peut être tirée sur les mécanismes de diffusion. Malgré cela, la contribution de la mobilité électronique sur l'évolution des valeurs de  $\rho$  reste négligeable face à l'augmentation importante de concentration de porteurs de charge dans l'échantillon issu de la voie conventionnelle.

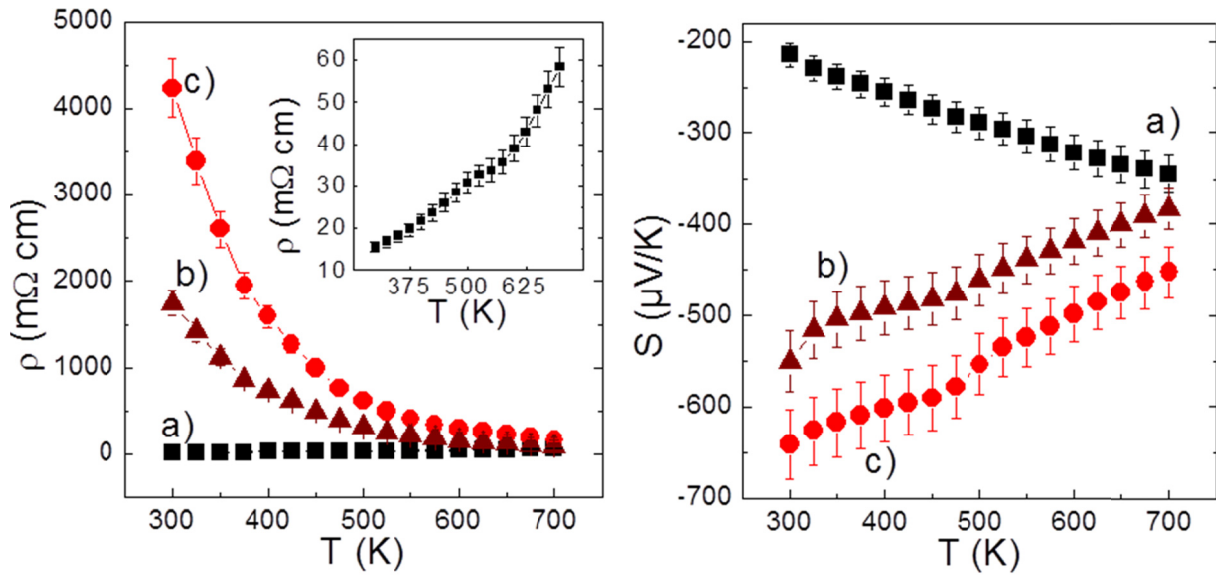
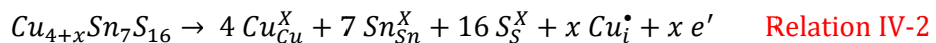
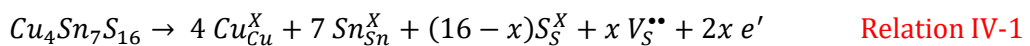


Figure IV-11. Dépendances en température de la résistivité électrique  $\rho$ , et du coefficient Seebeck  $S$ , de l'échantillon a) voie conventionnelle densifié à 700°C et b) c) voie mécanosynthèse densifié à 600°C (b) et 700°C (c) respectivement

Par ailleurs, les données de diffraction de rayons X sur poudre n'ayant pas révélé de différences structurales significatives entre les échantillons susceptibles d'expliquer ce comportement métallique, nous avons interprété la modification du comportement de transport électronique entre les deux séries d'échantillons par un écart à la stœchiométrie théorique. En effet, le composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  est sujet à la non-stœchiométrie tel qu'il a été rapporté par Fiechter *et coll.*<sup>16</sup> Le comportement semi-conducteur de type  $n$  du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  suggère soit une sous-stœchiométrie sur les sites du soufre, soit une occupation partielle des sites tétraédriques vacants par des éléments cationiques supplémentaires. Il est admis que les lacunes de soufre peuvent créer des changements significatifs dans la concentration de porteurs de charge (plusieurs ordres de grandeur), comme cela a été montré par exemple dans les composés  $TiS_2$ .<sup>19</sup> Dans le cas du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$ , les lacunes de soufre peuvent agir comme des défauts donneurs. Du fait de la conduction de type  $n$  du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$ , on peut spéculer que la formation de lacunes de soufre et/ou l'occupation des lacunes de Cu peuvent être décrites par le modèle théorique des défauts ponctuels (PDM) selon les relations suivantes:





Les deux types de défauts agissent comme des défauts donneurs et peuvent expliquer la concentration plus élevée en porteurs de charge dans le composé issu de la synthèse conventionnelle ( $n = 9.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Néanmoins, les limites en termes de précision des techniques d'analyse EDS ainsi que d'affinement du taux d'occupation du soufre par la diffraction de rayons X sur poudre n'ont pas permis de révéler des modifications significatives de la composition. Seule la présence des défauts structuraux et d'inclusions de  $Sn_2S_3$ , mise en évidence dans l'échantillon issu de la voie conventionnelle, suggère une possible modification de la composition locale.

- **Propriétés de transport thermiques**

La Figure IV-12 présente les conductivités thermiques  $k$  remarquablement faibles des trois échantillons  $Cu_4Sn_7S_{16}$ . Les valeurs varient de  $\kappa = 1.1 - 1.3 \text{ W/m K}$  à  $\kappa = 0.65 - 0.75 \text{ W/m K}$  entre 300 K et 700 K, respectivement, et révèlent une influence limitée de la méthode d'élaboration. La présence de défauts structuraux dans l'échantillon issu de la voie conventionnelle ne semble pas affecter pas de manière significative la conductivité thermique de ce dernier. La conductivité thermique de l'échantillon synthétisé par voie conventionnelle, est légèrement plus élevée à haute température que celle des composés issus de la mécanosynthèse. Cette évolution peut provenir d'une taille de grains significativement réduite dans les échantillons issus de la mécanosynthèse qui provoque une diffusion des phonons accrue par la densité de joints de grains plus élevée, par analogie aux résultats précédemment obtenus sur le composé  $TiS_2$ . Cet effet n'est toutefois pas significatif et n'a pas été étudié plus en détails.

La résistivité électrique  $\rho$  des échantillons étant relativement élevée, la principale contribution de la conductivité thermique provient donc de la part phononique lié au réseau. Tel qu'il l'a été supposé lors de l'état de l'art sur ce composé, l'obtention d'une faible conductivité thermique a été attribuée à la structure complexe du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$ . En effet, compte tenu du nombre d'atomes par maille élevé ( $N = 81$ ), de la différence de masse entre les éléments formant la structure et la présence de sites cristallographiques ayant de fortes agitations thermiques ( $6c (0;0;z \approx 0.295)$  et  $3a (0;0;0)$ ), le composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  offre des caractéristiques structurales favorables à une forte diffusion des phonons. La structure complexe induit intrinsèquement un grand nombre de modes de vibrations du réseau qui accroissent la diffusion des phonons par le réseau. En outre, nous pouvons suggérer que l'agitation thermique hautement anisotrope des atomes de Cu en site  $6c$  (Figure IV-1) dans la coordination pseudo-trigonale peut conduire à des vibrations à faible énergie dans le réseau rigide,<sup>20</sup> comme cela a été récemment rapporté dans les composés tétraédrites  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ .<sup>21,22</sup> Il a été montré que de telles vibrations de faible énergie interagissent avec les phonons et/ou les porteurs de chaleur, comme cela est rapporté dans les composés à cages (skutterudites, clathrates).<sup>23,24</sup> Dans cette gamme de

température, les conductivités thermiques du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  sont remarquablement faibles et similaires à celles des composés tétraédrites ou encore  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ .<sup>21,25-32</sup> Le second composé est considéré comme ayant une conductivité thermique proche d'un verre.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de diffusion, des calculs de phonons seraient pertinents à réaliser pour déterminer les modes de vibrations des cations dans la structure. Néanmoins, la structure complexe associée à la présence des sites splittés/lacunaires rend difficile et chronophage ce genre de calculs.

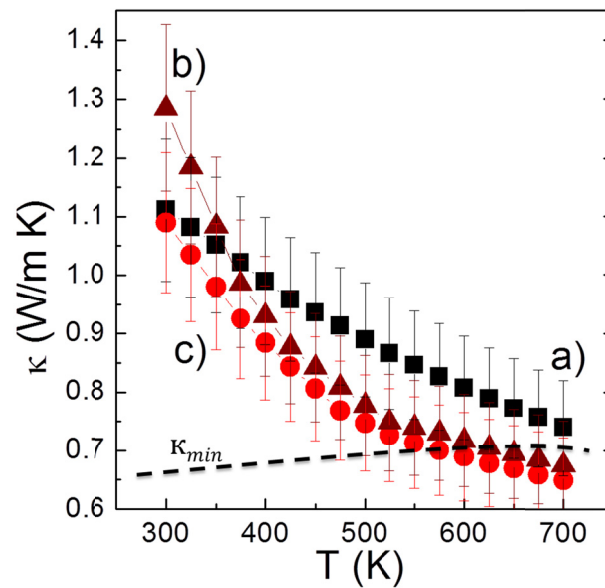


Figure IV-12. Dépendances en température de la conductivité thermique  $\kappa$  des échantillons issus de a) la voie conventionnelle densifié à 700°C et b)c) de la voie mécanosynthèse densifié à 600°C (b) et 700°C (c) respectivement

Nous avons néanmoins pu estimer la conductivité thermique minimale du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  en utilisant le modèle de Cahill et Pohl.<sup>33</sup> Ce modèle utilise la vitesse du son dans le matériau massif ( $v = 3672$  m/s dérivé de la température de Debye (395 K)) extraite de mesures de chaleur spécifiques (Figure IV-13)).<sup>33</sup> Cette vitesse du son a également été confirmée par des mesures directes longitudinales ( $v_L = 3647$  m/s) de l'échantillon massif. La courbe de  $\kappa_{min}$  a été ajoutée sur la Figure IV-12. Les valeurs mesurées sont déjà très proches de ce minimum théorique, bien que les courbes continuent de diminuer à mesure que la température augmente. Cela suggère qu'il y a encore une possibilité d'amélioration avant que la limite «vitreuse» du composé ne soit atteinte, notamment à température ambiante.



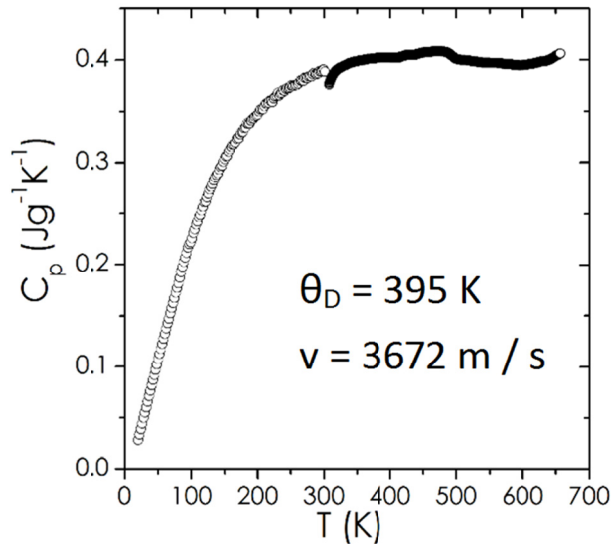


Figure IV-13. Dépendance en température de la chaleur spécifique  $C_p$  du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$

- **Facteurs de puissance  $PF$  et figures de mérite  $ZT$**

En raison de la résistivité électrique  $\rho$  relativement élevée, les facteurs de puissance du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  sont modestes comme le présente la Figure IV-14. Les valeurs maximales atteintes par les échantillons issus de la mécanosynthèses (b et c) sont de l'ordre de  $PF \approx 0.16 \text{ mW/m K}^2$  à 700 K. Une valeur deux fois plus élevée de  $PF = 0.32 \text{ mW/m K}^2$  à 325-350 K est obtenue pour le composé issu de la voie conventionnelle, principalement en raison d'une résistivité électrique significativement plus faible. Néanmoins, la dépendance en température métallique affecte sensiblement le facteur de puissance à haute température qui décroît de 37.5% ( $PF = 0.2 \text{ mW/m K}^2$  à 700 K) à haute température.

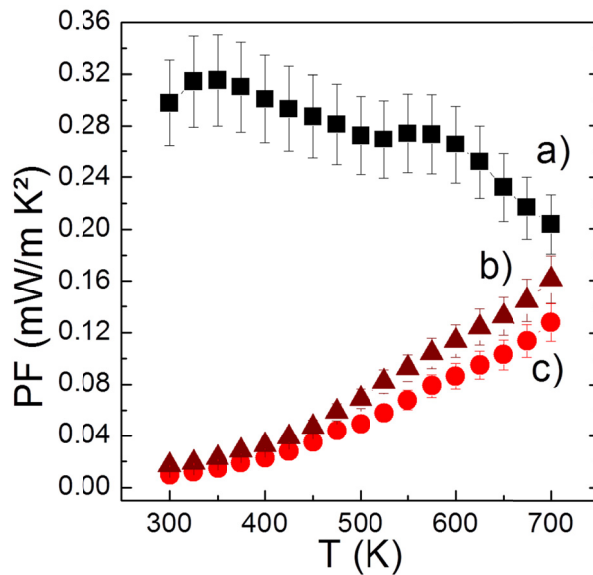


Figure IV-14. Dépendances en température du facteur de puissance  $PF$  de l'échantillon a) voie conventionnelle densifié à 700°C et b)c) voie mécanosynthèse densifié à 600°C (b) et 700°C (c) respectivement

Les conductivités thermiques remarquablement faibles du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  (Figure IV-12) sont contrebalancées par les facteurs de puissance, dans l'ensemble, peu élevés (Figure IV-14) du matériau, indépendamment de la méthode d'élaboration. Le facteur de puissance constitue le facteur limitant des figures du mérite  $ZT$  tel que le présente la Figure IV-15.

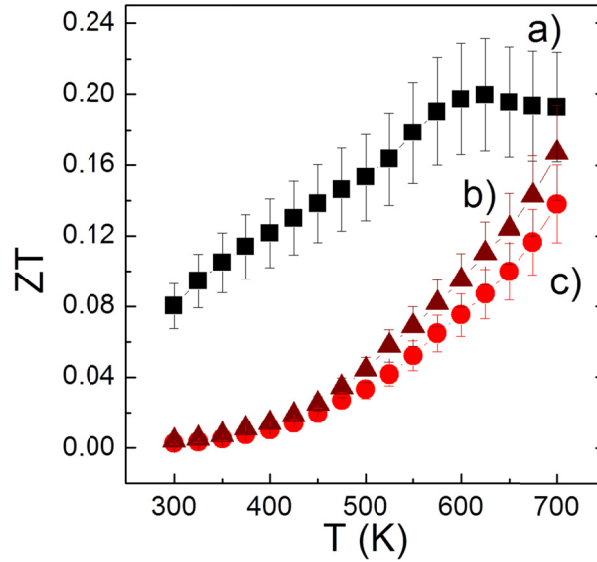


Figure IV-15. Dépendances en température de la figure de mérite  $ZT$  de l'échantillon a) voie conventionnelle densifié à 700°C et b) c) voie mécanosynthèse densifié à 600°C (b) et 700°C (c) respectivement

Une valeur maximale de  $ZT = 0.2$  à 600 K a été atteinte sur l'échantillon issu de la synthèse conventionnelle (Figure IV-15a). Les échantillons issus de la mécanosynthèse exhibent des valeurs maximales de  $ZT$  autour de  $ZT = 0.16$  à 700K.

Des calculs utilisant un modèle parabolique simple,<sup>22</sup> nous ont permis d'estimer la figure de mérite  $ZT$  maximum du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  à haute température. Pour cela, nous avons déterminé sa dépendance en fonction de la concentration en porteurs de charge à 600K. Les valeurs expérimentales de  $ZT$  obtenues sur les échantillons ont servi de point de référence (Figure IV-16). Un  $ZT$  maximal théorique de 0.34 est prédit sur la base de ce modèle pour une concentration de porteurs de charge de  $n = 5.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ce résultat révèle que le composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  possède un certain potentiel d'optimisation de sa figure de mérite  $ZT$  par dopage électronique. Par exemple, la synthèse de composé  $\text{Cu}_{4-x}\text{M}_x\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  (M = métal de transition) pourrait non seulement aider à augmenter la concentration des porteurs de charge, mais aussi à ajuster la structure de la bande au voisinage du niveau de Fermi, afin d'obtenir un facteur de puissance optimal.

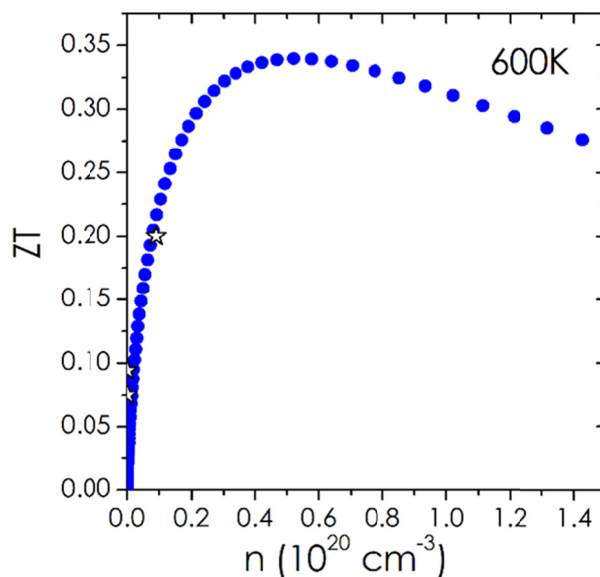


Figure IV-16. Figures de mérite  $ZT$  expérimentale en fonction de la concentration en porteurs de charge (étoiles) ainsi que la dépendance théorique du  $ZT$  avec la concentration en porteurs de charge à 600 K déterminée à partir du modèle de bande classique

#### 4. Effet de la non-stœchiométrie

A travers la littérature, il a été dévoilé que le composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  présente une gamme de compositions sensiblement large avec des formulations pouvant varier de  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  à  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ .<sup>4,16,34,35</sup> Les premiers résultats, présentés précédemment, ont soulevé le fait que les lacunes de soufre et/ou l'occupation cationique sont susceptibles de modifier considérablement le comportement de transport électrique de ce composé. En effet, les stœchiométries limites peuvent mener, pour le même composé, à des ratios Cu/S très variables (0.22 à 0.29) en fonction de la formulation théorique rapportée dans la littérature ( $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7/\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}/\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ ).

Nous avons donc mené une étude sur l'influence de la non-stœchiométrie en soufre sur le composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Une série d'échantillons non-stœchiométriques de formulation  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16\pm x}$  ( $x = -0.25; 0; +0.25$ ) a été réalisée selon des cycles de synthèse sensiblement différents. En effet, il est possible de réduire considérablement les temps de synthèses pour former la phase  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ .

- Par voie conventionnelle, un cycle thermique correspondant au second recuit à 700°C (Figure IV-4) permet de former le composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  pur.
- Par mécanosynthèse, un temps de broyage de 3h correspondant à 6 cycles de 30 min, sans modification des autres paramètres de broyage, est suffisant pour former le composé.

Ces étapes de synthèse des poudres sont systématiquement suivies du cycle de densification par SPS correspondant aux paramètres présentés dans le Tableau IV-2 (Page 125). Les résultats et figures présentés sur l'étude de la non-stœchiométrie correspondent à des échantillons synthétisés par voie conventionnelle selon ce nouveau cycle de synthèse des poudres. La série réalisée par mécanosynthèse présente des résultats similaires à ceux issus de la voie conventionnelle. Cependant, une partie seulement des caractérisations ayant été réalisées sur grands instruments (diffraction des neutrons), les résultats et figures présentées dans cette partie correspondent uniquement à des échantillons synthétisés par voie conventionnelle.

#### **4.1. Analyses par diffraction de rayons X**

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre (DRX) de la série Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16±x</sub> ( $x = -0.25; 0; +0.25$ ) enregistrés après densification par SPS ainsi que les résultats des affinements Rietveld sont présentés, respectivement, sur la Figure IV-17a et b. Ces derniers mettent en évidence la formation systématique de la phase Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> sur l'ensemble des compositions réalisées. La pureté élevée des échantillons ainsi que des facteurs de fiabilité faibles (Figure IV-17b) sont mis en avant par les affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X.

Cependant, il est possible de distinguer dans le fond continu des traces de réflexions non-indexés à 27.47°, 27.57°, 30.90°, 31.49° et 31.92° sur l'échantillon  $x = -0.25$ . Ces réflexions peuvent correspondre à des indexations de sulfure d'étain (SnS<sub>2</sub> et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), mais les intensités très faibles de ces réflexions rendent la détermination de la ou les phases secondaires périlleuse. Les valeurs résultantes des affinements Rietveld de la série (Figure IV-17b) montrent une variation des paramètres de maille entre les différents échantillons. Les échantillons  $x = -0.25$  et  $x = 0$  possèdent des paramètres de maille sensiblement plus élevés ( $a = 7.375(1)$ - $7.376(1)$  Å et  $c = 36.031(1)$ - $36.035(1)$  Å) par rapport à l'échantillon  $x = +0.25$  ( $a = 7.373(1)$  Å et  $c = 36.021(1)$  Å). Aucune différence structurale significative (positions atomiques, taux d'occupation, agitation thermique,...) n'est observée lors des affinements en tenant compte du modèle structural de Jemetio *et coll.* qui considère la vision la plus complète de la structure du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>.<sup>15</sup>

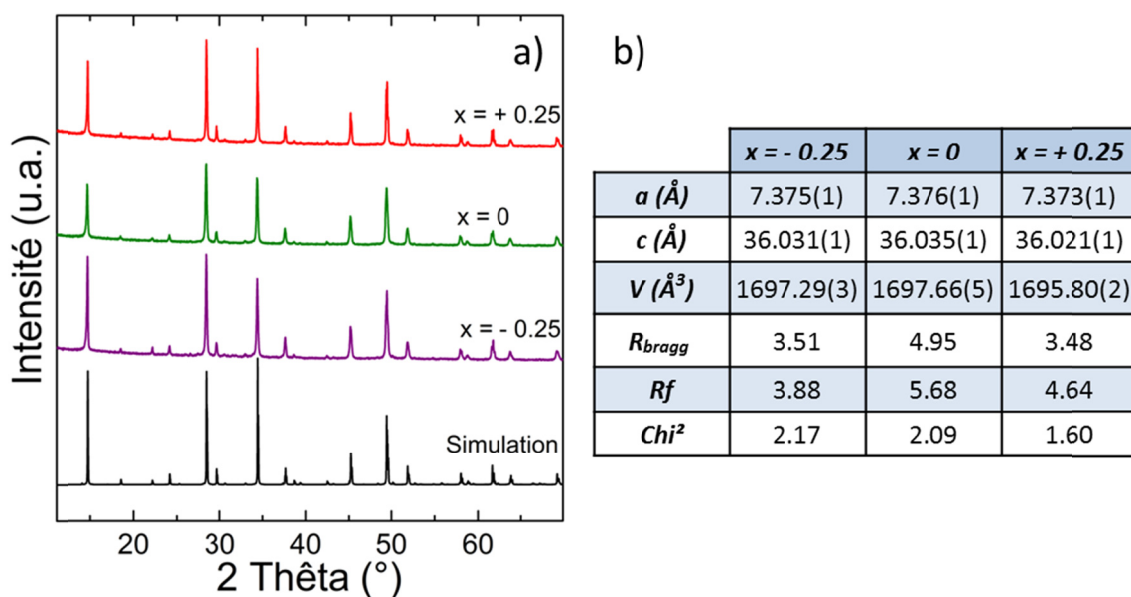


Figure IV-17. a) Diffractogrammes de rayons X sur poudre expérimentaux et simulé (bas de la figure) du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$ ; et b) Tableau des résultats des affinements Rietveld de la série des composés  $Cu_4Sn_7S_{16\pm x}$  pour  $x = -0.25, 0, +0.25$  densifié par Spark Plasma Sintering

## 4.2. Propriétés de transport électriques

Bien que les analyses par diffraction de rayons X sur poudre ne révèlent pas de différences notables entre les échantillons, ces derniers présentent des propriétés de transport électroniques (Figure IV-18) significativement variables en fonction de leur stœchiométrie en soufre. En effet, une large amplitude de valeurs de résistivité électrique  $\rho$ , s'étalant sur trois ordres de grandeurs, est visible (Figure IV-18a) et s'accompagne de dépendance en température allant d'un comportement métallique pour  $x = -0.25$  à semi-conducteur pour  $x = +0.25$ . En outre, le point le plus intéressant est une valeur de coefficient Seebeck positive très élevée à 300 K ( $S = +922 \mu V/K$ ) pour l'échantillon  $x = +0.25$  et qui change de signe à haute température. Cette inversion du signe de  $S$  atteste d'un changement de mode de conduction de l'échantillon. Ce phénomène peu commun est rarement observé sur des matériaux thermoélectriques et a fait l'objet d'un développement approfondi quant à son origine à la suite de cette partie.

Pour les échantillons  $x = -0.25$  et  $x = 0$ , le signe du coefficient Seebeck est négatif avec des valeurs absolues comprises entre  $S = -227$  et  $-335 \mu V/K$  à 300 K, respectivement, pour  $x = 0$  et  $x = -0.25$  et entre  $S = -432$  et  $-434 \mu V/K$  à 675 K. Ces valeurs négatives de coefficient Seebeck sur l'ensemble de la gamme de température indiquent que les porteurs de charge majoritaires sont les électrons ce qui est en accord avec nos résultats précédents et ceux de Jemetio *et coll.*<sup>15</sup> Ces valeurs se révèlent proches de la valeur de  $S = -225 \mu V/K$  à 300 K rapportée pour l'échantillon synthétisé par voie conventionnelle lors des «premiers résultats». Un comportement métallique

similaire se retrouve à travers une dépendance de  $\rho$  croissante avec la température associée à des valeurs de  $\rho$  relativement faibles de  $\rho = 51$  à  $102 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ , respectivement à  $300$  et  $675 \text{ K}$  pour l'échantillon  $x = -0.25$  (Figure IV-18a-insert et Tableau IV-3). Ce résultat confirme l'interprétation selon laquelle les lacunes en soufre sont à l'origine du comportement métallique. En effet, les lacunes agissent comme des défauts donneurs qui augmentent la concentration en porteurs de charge. Les mesures de spectroscopie Mössbauer  $^{119}\text{Sn}$  montre la présence de  $\text{Sn}^{2+}$  en petite quantité (probablement associé à la présence de la phase secondaire  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ) sur cet échantillon et tend à appuyer cette interprétation par analogie avec les «premiers résultats».

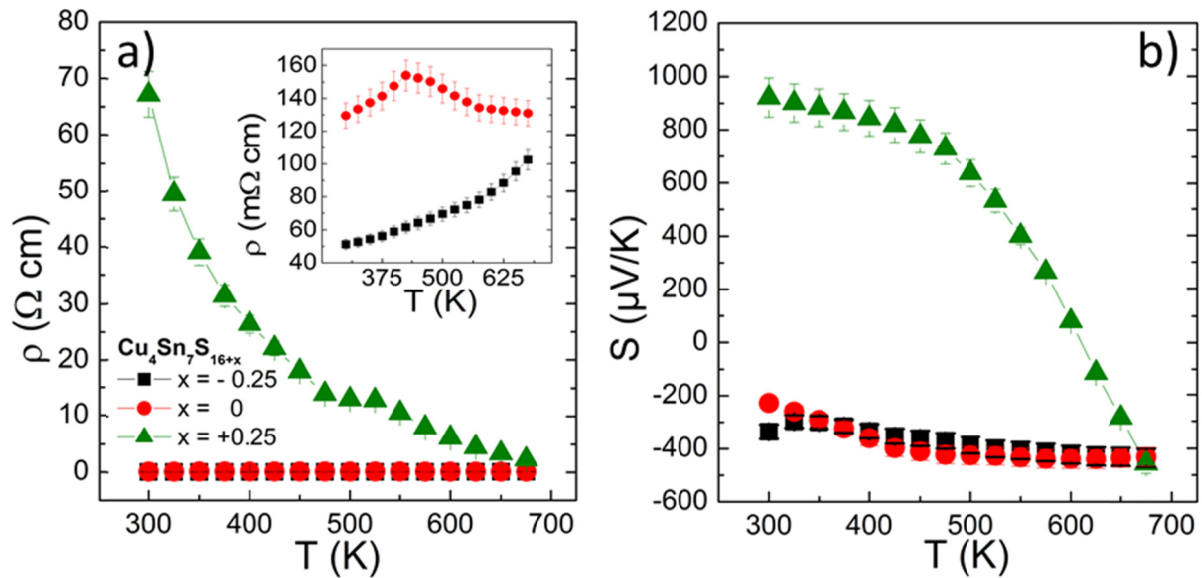
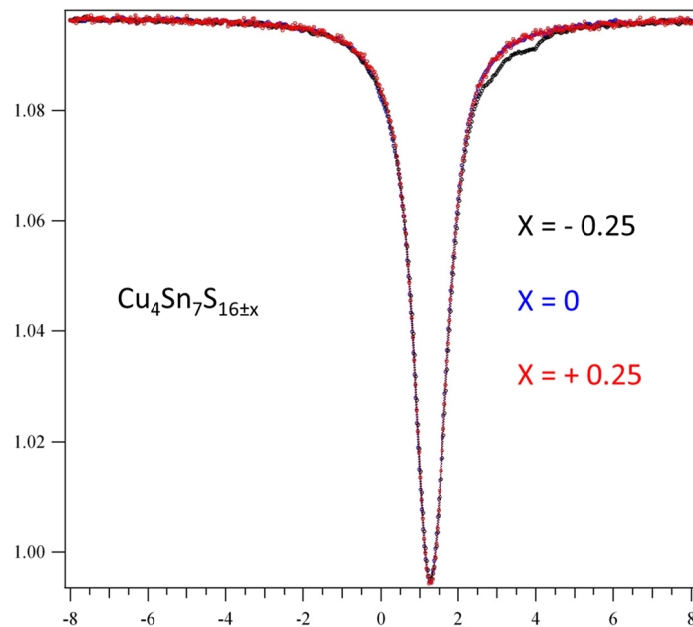


Figure IV-18. Dépendances en température de la résistivité électrique  $\rho$ , et du coefficient Seebeck  $S$ , en fonction de la température des échantillons de la série  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16\pm x}$  avec  $x = -0.25, 0, +0.25$  synthétisés par voie conventionnelle et densifiés par SPS

Il convient de noter que les valeurs de  $\rho$  sont sensiblement plus élevées dans l'échantillon  $x = -0.25$  ( $\rho = 51 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à  $300 \text{ K}$ ) que sur l'échantillon issu de la voie conventionnelle dans les «premiers résultats» ( $\rho = 16 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à  $57 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  de  $300$  à  $675 \text{ K}$ ). Cet écart peut s'expliquer par une densité relative plus faible de  $92.8\%$  (Tableau IV-3) de l'échantillon  $x = -0.25$  en comparaison des  $99.8\%$  de l'échantillon dans les «premiers résultats».

L'échantillon  $x = 0$  exhibe pour sa part une dépendance en température de  $\rho$  caractérisé par un régime intermédiaire (Figure IV-18a-insert). Des valeurs relativement constantes autour de  $\rho \approx 130 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à  $300$  et  $675 \text{ K}$  sont observées. L'origine de ce comportement peut s'interpréter en raisonnant sur le procédé de synthèse. Dans la première partie de ce chapitre, la synthèse par voie conventionnelle du composé de stœchiométrie  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  a été réalisée selon

un cycle de traitement thermique passant en phase liquide (850 °C), suivi d'un second recuit à haute température. Ces traitements thermiques répétés favorisent la volatilisation du soufre menant à la création d'un grand nombre de lacunes de soufre. Dans l'échantillon  $x = 0$ , un cycle thermique sans passage en phase liquide et sans recuit a été réalisé. Ce cycle thermique limite l'évaporation de soufre provoquant un écart à la stœchiométrie plus faible et peut réduire ainsi en partie la création de lacunes de soufre. Cela se reflète par une concentration en porteurs de charge plus faible ( $n = 1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) correspondant à un régime intermédiaire par rapport à celle rapportée dans la première partie de ce chapitre ( $n = 9.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) sur l'échantillon issu de la voie conventionnelle des «premiers résultats».



*Figure IV-19. Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  enregistrés à 12K de la série non-stœchiométrique  $Cu_4Sn_7S_{16\pm x}$  pour  $x = -0.25, 0, +0.25$  issus de la synthèse conventionnelle*

Enfin, l'échantillon  $x = +0.25$  présente un comportement de conduction de type  $p$  à température ambiante mis en évidence par une valeur positive élevée du coefficient Seebeck à 300 K de  $S = +921 \mu\text{V/K}$  (Figure IV-18b et Tableau IV-3). Cette valeur de coefficient Seebeck décroît rapidement et devient négative autour de 600 - 625 K pour atteindre une valeur de  $-457 \mu\text{V/K}$  à 675 K (Tableau IV-3). Ce comportement inhabituel atteste d'un changement de porteurs de charge majoritaires au sein du matériau en fonction de la température. Cette évolution du coefficient Seebeck s'accompagne d'une dépendance en température décroissante de la résistivité électrique (Figure IV-18a) correspondant à un comportement semi-conducteur. Cette

évolution est cohérente avec les résultats précédents sur les échantillons mécanosynthèse et ceux de Jemetio *et coll.*<sup>15</sup> Néanmoins, les valeurs de  $\rho$  sont significativement plus élevées que celles rapportées sur les échantillons denses jusqu'alors ( $\rho = 61 \Omega \text{ cm}$  à 300 K; Tableau IV-3). Cette conduction de type  $p$  sera discutée dans le paragraphe suivant (4.4).

	$S$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\rho$ ( $m\Omega \text{ cm}$ )	$PF$ ( $\text{mW/m K}^2$ )	$\kappa_{\text{tot}}$ ( $\text{W/m K}$ )	$ZT$	Densité relative
	300 K / 675 K	300 K / 675 K		300 K / 675 K	675 K	%
- 0.25	-335.5 / -434.9	51.2/102.5	0.22@525K	1.20 / 0.81	0.15	92.9
0	-227.1 / -432.3	129.5/131.0	0.14@625K	1.03 / 0.72	0.13	95.0
+ 0.25	+921.6 / -457.0	61.2X10 <sup>3</sup> /2314.2	0.01@675K	1.27 / 0.73	0.01	95.9

Tableau IV-3 Tableau récapitulatif des propriétés thermoélectriques des composés de la série  $Cu_4Sn_7S_{16\pm x}$  avec  $x = - 0.25, 0, + 0.25$  densifiés à 700 °C par SPS

### 4.3. Propriétés de transport thermiques et figures de mérite

Les conductivités thermiques des échantillons de la série non-stœchiométrie ont une dépendance en température similaire à celles présentées dans la première partie (Figure IV-12), et sont comprises entre  $\kappa = 1.03 - 1.27 \text{ W/m K}$  à 300 K et  $\kappa = 0.72 - 0.81 \text{ W/m K}$  à 675 K (Tableau IV-3). Les valeurs de  $\rho$  étant élevées sur l'ensemble des échantillons, la principale contribution provient de la part phononique de la conductivité thermique liée au réseau et donc à la structure complexe du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$ . Ces propriétés thermiques supportent les analyses par diffraction de rayons X qui n'ont révélé aucune différence structurale majeure entre les échantillons pour entraîner un effet significatif sur les propriétés de transport thermique.

Le facteur limitant de la figure de mérite  $ZT$  pour ce composé reste le facteur de puissance  $PF$ . Pour les échantillons  $x = - 0.25$  et  $x = 0$ , la résistivité électrique encore élevée limite l'obtention d'un facteur de puissance élevé. En effet, des valeurs de  $PF = 0.22 \text{ mW/m K}^2$  à 525 K et  $PF = 0.14 \text{ mW/m K}^2$  à 625 K sont obtenues, respectivement sur les échantillons  $x = -0.25$  et  $x = 0$ . Ces valeurs correspondent aux valeurs les plus élevées obtenues sur cette série (Tableau IV-3). Les concentrations en porteurs de charge des échantillons  $x = - 0.25$  et  $x = 0$  semblent encore trop faibles pour maximiser le  $PF$  et atteindre la limite théorique de  $ZT$  de 0.34 (Figure IV-16). Des valeurs de  $ZT = 0.15 - 0.13$  à 675 K sont obtenues. Dans le cas de l'échantillon  $x = + 0.25$ , la résistivité électrique très élevée induit un facteur de puissance presque nul et donc un  $ZT$  extrêmement faible quelle que soit la température.



#### **4.4. Comportement type *p*-métastable**

Bien que les propriétés thermoélectriques soient très faibles sur l'échantillon  $x = + 0.25$ , nous avons cherché à comprendre et expliquer l'origine de ce phénomène peu commun de changement de signe du coefficient Seebeck. La littérature présente peu de rapports sur des matériaux thermoélectriques étant sujet à un changement de signe du coefficient Seebeck en fonction de la température.<sup>36-39</sup> De plus, dans un certain nombre de cas, la littérature ne présente que des variations de faible amplitude de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{V/K}$  et restreintes aux basses températures.<sup>36-38</sup> Dans le cas du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>, cette transition de conduction de type *p* à *n* apparaît à haute température (550 – 650 K) et s'accompagne d'une variation du coefficient Seebeck remarquablement importante de  $S = +922$  à  $S = -457 \mu\text{V/K}$  de 300 à 675 K. Afin d'interpréter ce phénomène, nous nous sommes intéressés plus finement à la structure riche et complexe du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>.

En effet, le coefficient Seebeck est une grandeur intrinsèque à chaque matériau, et notamment à la structure cristallographique de celui-ci. La structure définit le diagramme de bande du matériau et donc ses propriétés électroniques. Des modifications structurales notables peuvent donc introduire des variations importantes de valeurs de coefficient Seebeck. Par exemple, des variations significatives de  $S$  de l'ordre de 200  $\mu\text{V/K}$  ont été rapportées dans le composé SnSe au-delà de 800 K. Cette variation coïncide avec une transition de la phase vers une symétrie plus haute de la structure orthorhombique du composé.<sup>40</sup> Dans le cas du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>, les analyses par diffractions de rayons X présentées sur la Figure IV-17 n'ont révélé aucune différence significative entre les échantillons à température ambiante impliquant une structure «identique» des trois échantillons. Ce point a été confirmé en parallèle par la diffraction électronique, réalisée en parallèle sur le MET, qui n'a révélé aucune variation notable à l'échelle locale. Néanmoins, le composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> possède une structure complexe caractérisée par 81 atomes par maille, de nombreuses positions atomiques ainsi que des sites vacants. Les techniques employées peuvent être limitées afin de mettre en évidence de petites variations structurales sur l'ensemble du composé, notamment en température, pouvant expliquer ce comportement.

Une étude en température par diffraction des neutrons sur poudre (DNP) de l'échantillon  $x = + 0.25$  a été réalisée entre la température ambiante ( $\approx 300$  K), où le signe du coefficient Seebeck est positif, et les hautes températures ( $\approx 673$  K), où le signe du coefficient Seebeck est négatif. Les diffractogrammes ainsi que leurs affinements sont présentés sur la Figure IV-20. Les affinements ont été réalisés en tenant compte de la structure rapportée par Jemetio *et coll.*<sup>15</sup>

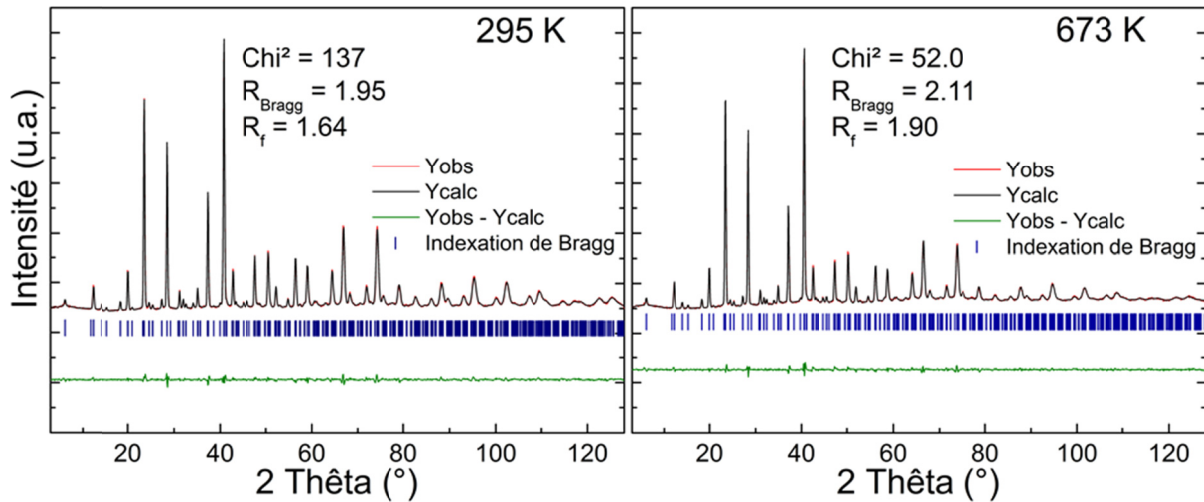


Figure IV-20. Affinements Rietveld des diffractogrammes de neutrons sur poudre à 295 K et 673 K du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16.25}$  densifié par SPS

Les résultats des affinements Rietveld n'ont révélé aucune variation structurale significative (Tableau IV-4). Les structures cristallographiques à température ambiante et à 673 K semblent correspondre parfaitement à la structure du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  comme en atteste les facteurs de reliabilité ( $R_{\text{Bragg}}$  et  $R_f$ ) faibles. De faibles variations sont observables sur le site du split Cu2A/2B ( $6c; 0, 0, z \approx 0.291(1)$ ) à 673 K comme l'expose le Tableau IV-4. Les positions atomiques Cu2 semblent marquées par un split plus marqué en lien avec un taux d'occupation du site du soufre S4 ( $6c; 0, 0, z \approx 0.377(1)$ ) plus faible (89.7%) à 673 K en comparaison de la température ambiante. Ce site de soufre S4 correspond à l'un des sommets du tétraèdre du site Cu2. Une lacune créée sur ce site peut alors expliquer la sensible variation de position selon l'axe  $c$  du site Cu2. Cependant, il reste difficile d'affirmer que cette variation structurale puisse expliquer le changement de mode de conduction en température. Des calculs DFT (Density Functional Theory) ont été initiés en utilisant les modèles d'affinement obtenus par diffraction des neutrons sur poudre mais le traitement des données est, à ce jour, toujours en cours.

Ces résultats semblent indiquer que la variation importante du coefficient Seebeck ainsi que le comportement de conduction de type  $p$  n'est pas reliés à une variation structurale marquée du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Nous avons donc cherché à interpréter autrement ce comportement.

$Cu_4Sn_7S_{16.25}; R\bar{3}m$								
$\lambda_n = 1.28 \text{ \AA}$	$T = 295 \text{ K}$				$T = 673 \text{ K}$			
Atomes	X	Y	Z	Occ.	X	Y	Z	Occ.
Cu1	0	0	0.188(1)	1	0	0	0.188(1)	1
Cu2A	0	0	0.302(1)	0.508(1)	0	0	0.306(1)	0.495(1)
Cu2B	0	0	0.288(1)	0.492(1)	0	0	0.285(1)	0.505(1)
Cu3	0	0	0	0.5	0	0	0	0.5
Sn1	0.502(1)	0.498(1)	0.251(1)	1	0.500(1)	0.499(1)	0.252(1)	1
Sn2	0	0	0.5	1	0	0	0.5	1
S1	0.494(1)	0.506(1)	0.124(1)	1	0.496(1)	0.504(1)	0.124(1)	1
S2	0.506(1)	0.494(1)	0.375(1)	1	0.507(1)	0.494(1)	0.375(1)	1
S3	0	0	0.123(1)	1	0	0	0.124(1)	1
S4	0	0	0.376(1)	1	0	0	0.377(1)	0.897(1)
a = 7.355(1) \AA; c = 35.910(1) \AA				a = 7.389(1) \AA; c = 36.108(1) \AA				
Chi <sup>2</sup> = 137; R <sub>Bragg</sub> = 1.95; R <sub>f</sub> = 1.64				Chi <sup>2</sup> = 52.0; R <sub>Bragg</sub> = 2.11; R <sub>f</sub> = 1.90				

Tableau IV-4. Tableau de résultats des affinements Rietveld du composé  $Cu_4Sn_7S_{16.25}$  à 295 K et 673 K

Dans le cas du composé  $Cu_4Sn_7S_{16.25}$ , la transition de type  $p-n$  est réversible uniquement sur un nombre limité de cycles thermiques. Une étude approfondie de la reproductibilité des propriétés a mis en évidence que le composé est métastable. Il peut être cyclé thermiquement un certain nombre de fois avant de subir une transition irréversible vers un mode de conduction de type  $n$  sur l'ensemble de la gamme de température. La Figure IV-21a présente les valeurs de coefficient Seebeck des 9 premiers cycles thermiques du composé  $Cu_4Sn_7S_{16.25}$ . On peut constater qu'à la suite du 7<sup>ème</sup> cycle, l'échantillon présente des valeurs de coefficient Seebeck exclusivement négatives sur l'ensemble de la gamme de température. Il convient de noter que cela est propre à chaque échantillon. Ainsi, sur d'autres échantillons, ce changement peut survenir à la suite d'un nombre de cycles thermiques différent.

Ce phénomène de variation du coefficient Seebeck s'accompagne systématiquement d'une réduction de la résistivité électrique comme illustré par la Figure IV-21b. Lors des premiers cycles thermiques, le coefficient Seebeck à 700 K est instable et varie sur une large amplitude comprise entre  $S = -680 \mu V/K$  et  $S = -560 \mu V/K$ . En parallèle, une baisse significative de la résistivité électrique de l'ordre de 40% est constatée. Suite à ces deux premiers cycles thermiques, le coefficient Seebeck ne varie plus de manière significative et correspond à des valeurs classiquement trouvées dans le composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  stable autour de  $S \approx -600 \mu V/K$  à 700 K. D'autre part, la résistivité électrique continue de décroître ( $\rho = 600 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à 700K, 9<sup>ème</sup> cycle) et tend progressivement vers des valeurs plus faibles semblables aux résistivités électriques obtenues sur les composés  $Cu_4Sn_7S_{16}$  stables ( $\rho = 100 - 130 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à 700K pour  $x = -0.25$  et  $x = 0$ , respectivement). Cet état métastable du composé nous a mené à une interprétation cohérente sur l'explication de la conduction de type  $p$  à température ambiante.

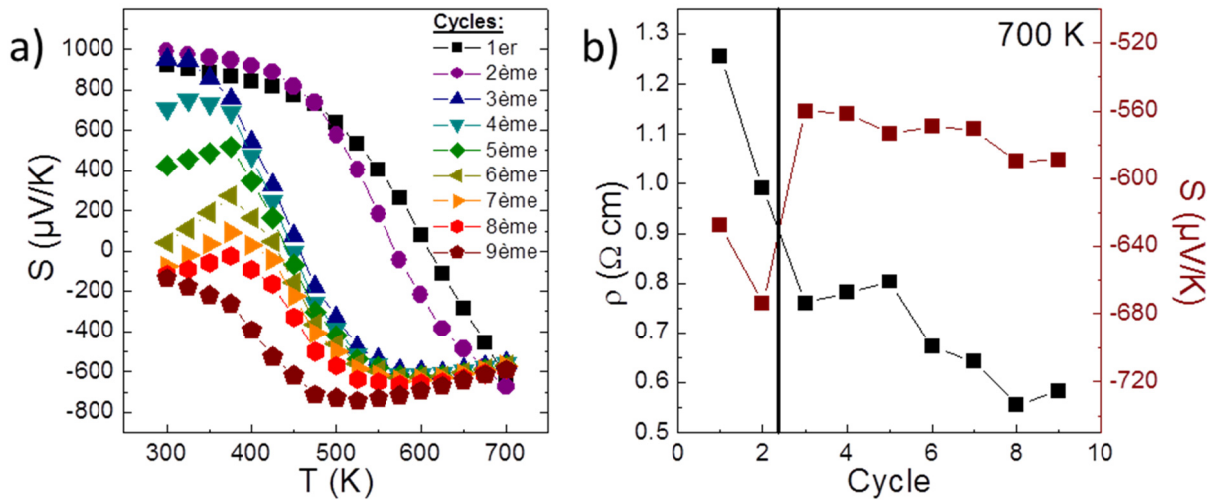


Figure IV-21. a) Dépendances en température du coefficient Seebeck des 9 premiers cycles thermiques de mesure et b) résistivité électrique  $\rho$  et coefficient Seebeck à 700 K en fonction du nombre de cycles thermiques de mesure du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16.25}$  synthétisé par voie conventionnelle et densifié par SPS

Le composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  stable présente un comportement semi-conducteur de type  $n$  sur l'ensemble de la gamme de température mesurée. Ce dernier suit un schéma de conduction à bande classique tel que rapporté par Jemetio *et coll.*<sup>15</sup> A basse température, le composé est intrinsèquement isolant. La montée en température apporte l'énergie d'activation pour permettre le passage des porteurs de charge (électrons) de la bande de valence à la bande de conduction ce qui rend le composé semi-conducteur avec un mode de conduction de type  $n$ . Pour le cas des composés de type  $n$  avec un comportement métallique, on peut supposer que les lacunes de soufre induisent des niveaux d'énergie supplémentaires inférieurs à la bande de conduction et que l'on est dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré.

Dans le cas du composé avec un comportement de type  $p$  à température ambiante, nous avons interprété le comportement de cette phase métastable  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  par la présence de  $\text{Cu}^0$  métallique. La présence du  $\text{Cu}^0$  métallique entraînerait la formation de  $\text{Cu}^{2+}$  par compensation des charges. La présence de  $\text{Cu}^{2+}$  affecterait le diagramme de bande en impliquant la présence de trous dans la bande de valence (comportement semi-conducteur de type  $p$  à température ambiante). Lors de la montée en température un mécanisme équivalent à celui décrit pour le composé stable de type  $n$  induirait le passage de porteurs de charge (électrons) de la bande de valence à la bande de conduction et entraînerait une compétition avec les porteurs majoritaires (trous). Dans les semi-conducteurs, les bandes de valence et de conduction sont disjointes, de sorte que la conductivité électrique est assurée à la fois par les électrons de la bande de conduction et par les trous de la bande de valence. A température ambiante, la concentration de trous est plus importante et explique le type de conduction  $p$ . Néanmoins, lors de la montée en

température, une concurrence entre la mobilité des porteurs de charge et leurs concentrations détermine le mode de conduction préférentiel. La concentration des deux types de porteurs augmentant simultanément avec la température, c'est la mobilité des électrons plus élevée que celle des trous qui provoque la transition vers la conduction de type n à haute température.

Les analyses EDS locales, effectuées par microscopie électronique à transmission, n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de Cu<sup>0</sup> métallique au sein du matériau. Néanmoins, ce modèle théorique est basé sur une présence du Cu<sup>0</sup> en quantité de dopage (faible) donc très difficile à révéler. Le comportement métastable du composé de type *p* à température ambiante supporte cette interprétation à travers le fait que le Cu<sup>0</sup> est susceptible de réagir à nouveau lors des cycles thermiques et mènerait à terme à une stabilisation du composé suite à un grand nombre de cycles (Figure IV-21a). Cette interprétation est supportée par l'absence de variations structurales «visibles» entre les composés «dits» stables et métastables. Les techniques d'analyse employées (DRX/DNP/MET), bien que performantes, ne sont pas suffisamment précises pour mettre en évidence de manière incontestable ce type de variation infime. Néanmoins, les paramètres de maille sensiblement plus faibles du composé  $x = + 0.25$  (Figure IV-17b) semblent concorder avec cette interprétation en soulignant une réduction du volume de la maille pouvant provenir de ces éventuelles lacunes de Cu.

Ces résultats ont montré l'importance de la non-stœchiométrie en soufre sur le composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>. En effet, nous avons montré que les lacunes de soufre et/ou l'occupation cationique sont à l'origine de comportements de transport électronique variables. Par le contrôle de la stœchiométrie en soufre du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>, nous avons pu optimiser les propriétés thermoélectriques jusqu'à des valeurs de  $ZT = 0.28$  à 700 K. Ce résultat a été obtenu pour un échantillon non-stœchiométrique Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>15.75</sub> issu d'une synthèse par mécanosynthèse selon le nouveau cycle de broyage. Ces résultats sur la phase Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> métastable, nous ont mené à étudier la stabilité thermique du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>.

## **5. Stabilité thermique**

Les connaissances sur la stabilité/instabilité thermique des composés sont des informations primordiales que la communauté scientifique doit prendre en compte dans le cadre d'applications en température, et tout particulièrement dans le domaine de la thermoélectricité. Ces résultats peuvent permettre également de mieux comprendre les mécanismes réactionnels pour synthétiser des composés de haute pureté.

Le travail a porté ici sur l'étude de la température de décomposition, de la stabilité thermique et des produits de réaction du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>. Le diagramme de phase ternaire Cu-Sn-S a été étudié par plusieurs auteurs.<sup>4,16,34,35</sup> Ce système ternaire se caractérise par un

grand nombre de phase dont plusieurs composés présentent des formulations proches.<sup>41</sup> Selon les auteurs, différentes formules chimiques ont été assignées pour décrire la même phase cristalline ce qui est le cas du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  pour lequel des formules chimiques allant de  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  à  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  ont été publiées (cf. partie précédente). Parmi ces travaux sur les composés ternaires Cu-Sn-S, seuls quelques-uns ont abordé les températures de fusion ou de décomposition du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . De multiples incohérences sont observables entre les résultats présentés par les différents auteurs. Par exemple, Khanafer *et coll.* ont mentionné la décomposition de la phase cubique " $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ " (c'est-à-dire le composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ ) en composé " $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ " (qui a été discréditée par Piskach *et coll.*)<sup>35</sup> et le composé  $\text{SnS}_2$  à 938 K.<sup>4</sup> Piskach *et coll.* ont rapporté la formation du composé " $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ " par la réaction péritectoïde de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  et  $\text{SnS}_2$  à 943 K.<sup>35</sup> Fiechter *et coll.* ont rapporté une température de fusion à 1076 K sur la large gamme de stœchiométrie  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{3+x}\text{S}_{7+2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) après trois transitions de phase solide-solide à 948 K, 958 K et 1043 K.<sup>16</sup>

En vue d'éclaircir la stabilité du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ , nous avons mené une étude structurale de la décomposition du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  par diffraction des neutrons sur poudre (DNP) en température. De nouveaux échantillons ont été réalisés selon les cycles de synthèse présentés dans la partie précédente. La pureté des échantillons et la structure cristallographique des phases ont été vérifiées à température ambiante par diffraction des rayons X.

La Figure IV-22 présente le diagramme de diffraction des neutrons sur poudre du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  enregistré à 300 K où les réflexions peuvent être indexées dans la structure rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , n° 166).

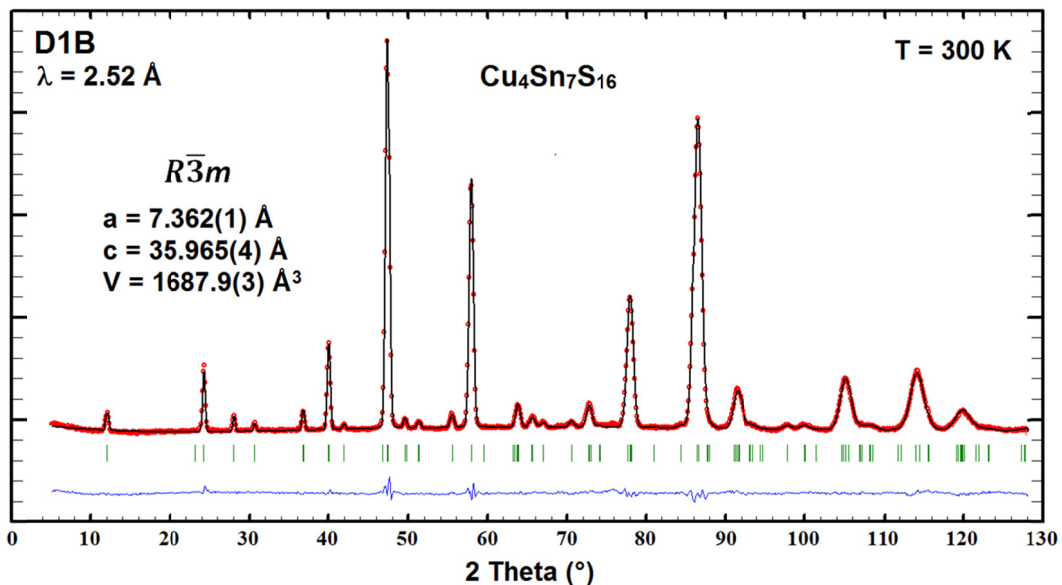


Figure IV-22. Diagramme de diffraction des neutrons du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  enregistré à 300 K ( $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ )

Les affinements ont été effectués en tenant compte de la description de la structure cristalline rapportée par Jemetio *et coll.*<sup>15</sup> Les paramètres de maille et les coordonnées atomiques ont été affinés alors que les taux d'occupation atomique ont été fixés à ceux rapportés par Jemetio *et coll.* Les résultats sont recueillis dans le Tableau IV-5. L'absence de réflexion non indexée témoigne de la haute pureté de l'échantillon. A cela s'additionne des facteurs de fiabilité faibles qui démontrent un excellent accord avec la structure du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> rapporté par Jemetio *et coll.*

Cu <sub>4</sub> Sn <sub>7</sub> S <sub>16</sub>	$R\bar{3}m$				
	$a = 7.362(1) \text{ \AA}, c = 35.965(4) \text{ \AA}$				
	Site	x	y	z	Occ.
Cu(1)	6c	0	0	0.189(1)	0.5
Cu(2a)	6c	0	0	0.305(1)	0.4
Cu(2b)	6c	0	0	0.288(1)	0.6
Cu(3)	3a	0	0	0	1.0
Sn(1)	18h	0.502(1)	0.498(1)	0.251(1)	1.0
Sn(2)	3b	0	0	½	1.0
S(1)	18h	0.494(1)	0.506(1)	0.124(1)	1.0
S(2)	18h	0.502(1)	0.498(1)	0.375(1)	1.0
S(3)	6c	0	0	0.123(1)	1.0
S(4)	6c	0	0	0.378(1)	1.0
Chi <sup>2</sup> = 58.9, R <sub>Bragg</sub> = 3.36, R <sub>f</sub> = 3.00					

Tableau IV-5. Paramètres des affinements pour l'échantillon Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>

Afin d'effectuer un suivi quantitatif in situ de la décomposition de la phase Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>, des acquisitions de diagrammes de diffraction des neutrons de 2 minutes ont été enregistrées en continu de 300 K à 823 K avec une vitesse de chauffe de 20 K/min puis de 823 K à 1010 K à une vitesse de 2.5 K/min. Les coordonnées atomiques déterminées à 300 K (Tableau IV-5) ont été fixées dans les affinements à haute température. Les intensités des pics de diffraction sont constantes entre 300 K et 823 K, ce qui indique l'absence d'évolution de la structure cristalline sur cette plage de température. Cette observation est supportée par les analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC) et thermogravimétriques (TG) présentées sur la Figure IV-23. En dessous de la température de 821 K, aucune perte de masse ni variation du signal DSC n'atteste de la décomposition de la phase. Au-delà de cette température, deux signaux endothermiques sont observés pouvant suggérer l'évaporation du soufre ou encore la fusion du composé.



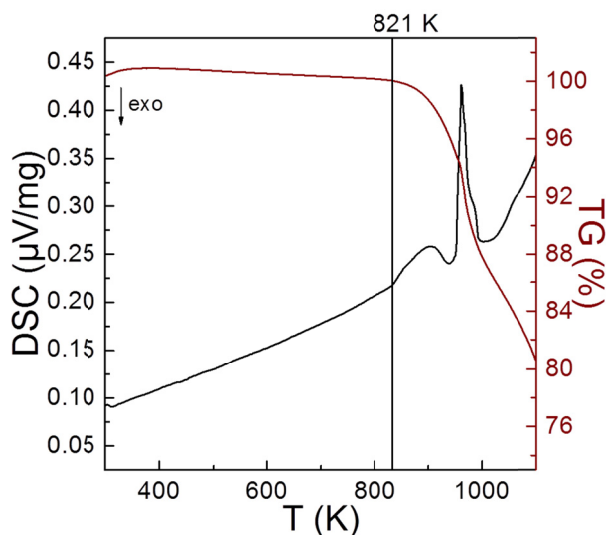


Figure IV-23. Analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC) et thermogravimétriques (TG) de l'échantillon  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$

Les diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés entre 823 K à 1010 K ont été soigneusement analysés afin de suivre la décomposition de la phase  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Le thermogramme des enregistrements entre 823 K et 1010 K est représenté sur la Figure IV-24a. La dépendance en température de la réflexion indépendante (208) ( $2\theta = 57.4^\circ$ ) du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  et de la réflexion ( $2\theta = 81.2^\circ$ ) correspondant à la phase secondaire  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  est affichée sur la Figure IV-24b. Jusqu'à 891 K, les diagrammes de diffraction des neutrons présentent uniquement les réflexions correspondant à la phase  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  ce qui indique que cette phase est chimiquement stable jusqu'à cette température. La réaction endothermique observable entre 821 et 902 K sur le signal DSC pourrait donc correspondre à l'évaporation du soufre. Au-dessus de 891 K, des réflexions supplémentaires apparaissent sur les diagrammes de diffraction des neutrons et, simultanément, l'intensité des réflexions correspondant à la phase  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  diminue. Ces résultats indiquent que la phase  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  commence à se décomposer au-dessus de 891 K à la vitesse de chauffage de 2.5 K/min. Les réflexions supplémentaires liées à la décomposition thermique de la phase  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  sont caractéristiques de la phase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (groupe d'espace  $Pnma$ , n° 62)<sup>42</sup> et d'une phase de sulfure de Cu pour laquelle plusieurs descriptions de structure cristalline peuvent être considérées (voir ci-dessous). Au-dessus de 960 K, l'intensité de toutes les réflexions diminue fortement (Figure IV-24). Au-dessus de 976 K, les réflexions correspondant à la phase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  ne sont plus observées et, à partir de 990 K, seul le signal de la phase de sulfure de Cu est toujours détecté. Cela pourrait être lié à l'observation expérimentale (après refroidissement) d'une réaction entre l'échantillon et le porte-échantillon en V. À partir de l'étude thermodynamique du système Sn-S, Lindwall *et coll.* ont rapporté la diminution de la température de fusion du composé  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  avec la diminution de la pression du



gaz.<sup>43</sup> Compte tenu du fait que la mesure a été effectuée sous vide secondaire dynamique, la réaction de l'échantillon avec le porte échantillon en V est probablement le résultat de la fusion du composé  $Sn_2S_3$  à une température inférieure à celle attendue (c'est-à-dire  $T_f = 1031$  K).<sup>43</sup> En outre, Lindwall *et coll.* ont conclu que, en raison de sa teneur plus faible en soufre, le composé  $Sn_2S_3$  est plus stable thermiquement que le composé  $SnS_2$  à basse pression (< 1 bar), ce qui est confirmé par nos résultats de diffraction de neutrons.

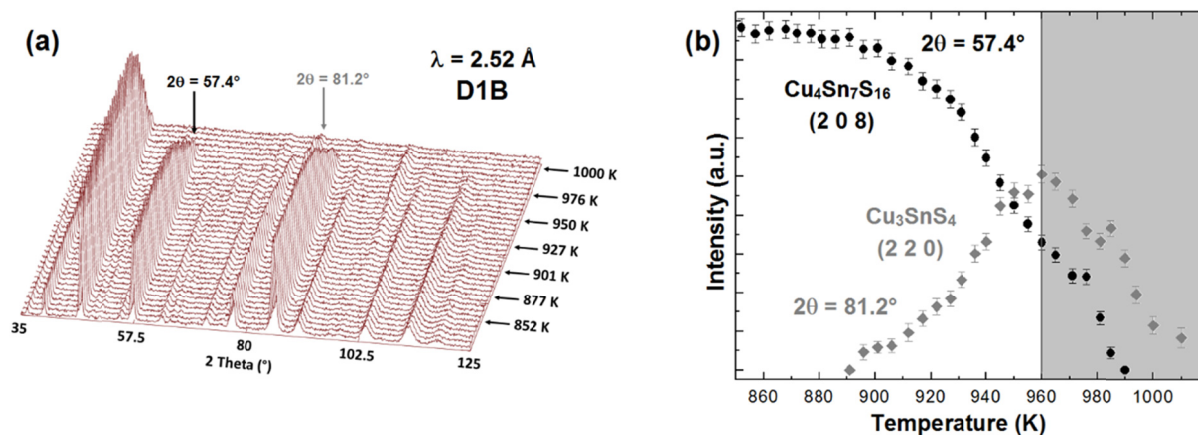


Figure IV-24. a) Thermogramme (neutrons) du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  enregistré entre 823 K et 1010 K et b) Dépendances en température de l'intensité de la réflexion indépendante (208) du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  et de la réflexion (220) de la forme cubique du composé  $Cu_3SnS_4$ .

### • Détermination de la phase sulfure de Cu

Afin de déterminer plus précisément la structure cristalline de la phase de sulfure de Cu, des affinements Rietveld ont été effectués sur le diagramme de diffraction des neutrons enregistré à 990 K en considérant:

- (i) la forme monoclinique du composé mohite  $Cu_2SnS_3$  (groupe d'espace  $Cc$ , n° 9),<sup>4,10,44</sup>
- (ii) la forme tétragonale du composé  $Cu_2SnS_3$  dans la structure stannite  $Cu_2FeSnS_4$  (groupe d'espace  $I\bar{4}2m$ , n° 121),<sup>3</sup>
- (iii) la forme tétragonale du composé kuramite  $Cu_3SnS_4$  dans une structure de type  $Cu_2FeSnS_4$  (groupe d'espace  $I\bar{4}2m$ , n° 121) en considérant une déficience en soufre rapportée par Goto *et coll.*,<sup>45</sup>
- (iv) la forme cubique du composé  $Cu_2SnS_3$  dans la structure de type sphalérite  $ZnS$  (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , n° 216),<sup>46</sup>
- (v) la forme cubique du composé kuramite  $Cu_3SnS_4$  dans la structure de type sphalérite  $ZnS$  (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , n° 216).<sup>47</sup>

Toutes ces structures cristallines conduisent à une qualité équivalente des affinements. Il est important de noter que la structure cristalline de la forme haute température de la digénite  $\text{Cu}_{2-\alpha}\text{S}$  (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , n ° 216 ou  $Fm\bar{3}m$ , n ° 225) ne correspond pas correctement au profil de diffraction observé.

Selon Di Benedetto *et coll.*,<sup>47</sup> la structure cristalline tétragonale du composé  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  (iii) génère des réflexions qui sont absentes dans le modèle de neutrons expérimental (c.-à-d. (002), (101), (110)), mais cohérentes avec la sphalérite cubique - structure de type (iv) et (v). Une interprétation similaire peut être effectuée avec la forme monoclinique (i) et la forme tétragonale (ii) du composé mohite  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Par conséquent, nous pouvons conclure que la phase de sulfure riche en Cu détectée par diffraction de neutrons cristallise dans la structure de type sphalerite cubique (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ ) avec un paramètre de maille affiné  $a = 5.483$  (2) Å à 990 K. À ce stade, la forme cubique du composé mohite  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (iv) et la forme cubique du composé kuramite  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  (v) ne peuvent pas être distinguées. Cependant, considérant que la forme cubique du composé  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (iv) est connue pour être stable au-dessus de 1053 K,<sup>3,10</sup> on peut supposer qu'à 990 K, la phase de sulfure de Cu est la forme cubique du composé  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  (v). L'affinement du diffractogramme de neutrons à 990 K en tenant compte de la stœchiométrie  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  est présenté sur Figure IV-25.

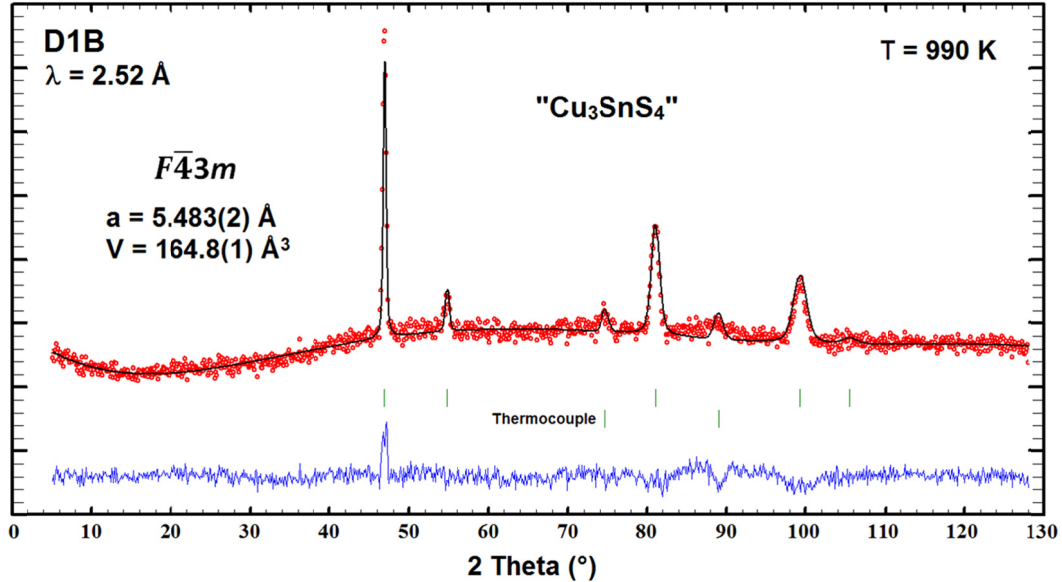


Figure IV-25. Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des neutrons enregistré à 990 K ( $\lambda_n = 2.52$  Å) en tenant compte de la structure de type sphalérite du composé kuramite  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$

Dans la structure du type ZnS de la sphalérite, les sites cristallographiques 4a (0, 0, 0) et 4c ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) sont entièrement occupés par des atomes de Zn et de soufre, respectivement. Ainsi,

dans la forme cubique du composé kuramite  $Cu_3SnS_4$ , cela implique que les atomes de Cu et Sn sont répartis au hasard sur le site  $4a$  (0, 0, 0).<sup>47</sup> A partir de la caractérisation magnétique de nanopoudres de la forme cubique du composé kuramite, Di Benedetto *et coll.* ont conclu à la stœchiométrie attendue de  $Cu_3SnS_4$ . Dans notre cas, un rapport Cu/Sn différent n'est pas exclu. Malheureusement, la résolution des données de diffraction des neutrons enregistrées à 990 K est trop faible pour permettre l'affinement du rapport Cu/Sn. Pour cette raison, la composition chimique exacte de la phase actuelle du type sphalérite ne peut être confirmée. Néanmoins, l'impact sur l'affinement d'un diagramme de diffraction des neutrons d'un rapport Cu/Sn différent est très faible. La forme cubique du composé kuramite  $Cu_3SnS_4$  semble donc correspondre à la phase de sulfure riche en Cu.

En raison de la réaction de l'échantillon avec le support d'échantillon (vanadium) au-dessus de 960 K, l'analyse de phase quantitative a été effectuée à partir de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés entre 852 K et 960 K. Les résultats, illustrés par la Figure IV-26, indiquent que le composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  se décompose progressivement au-dessus de 891 K en phase  $Sn_2S_3$  (groupe d'espace  $Pnma$ , n° 62) et une phase de sulfure de Cu ayant une structure de type ZnS de la sphalérite (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , n° 216) supposée avoir la stœchiométrie  $Cu_3SnS_4$ . Considérant que les mesures ont été effectuées à une vitesse de chauffage de 2.5 K/min, la température de départ de la décomposition du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$ , comprise entre 891 K et 896 K, est probablement légèrement surestimée.

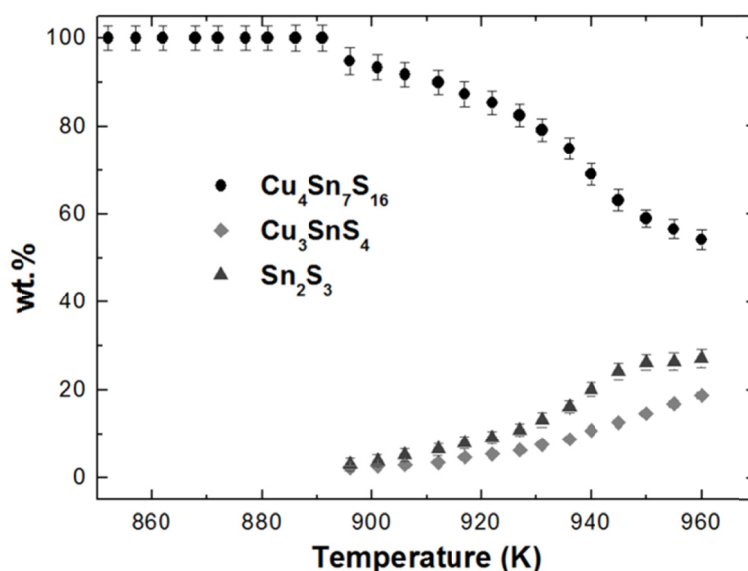
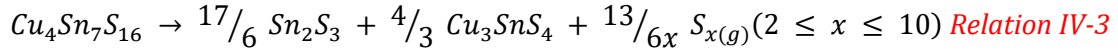


Figure IV-26. Analyse quantitative de la décomposition en phase  $Cu_4Sn_7S_{16}$  à une vitesse de chauffage de 2.5 K/min à partir de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre

Enfin, lors de cette décomposition, on suppose qu'une volatilisation du soufre, conduit à la réaction suivante:



Nos résultats mettent en évidence que la décomposition du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> commence à une température  $\approx 40$  K inférieure à celle signalée jusqu'à maintenant, et conduit à la formation du composé Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> au lieu du composé SnS<sub>2</sub>.<sup>4,35</sup> En outre, nos résultats indiquent la formation d'une structure de type ZnS de la sphalérite cubique avec une stœchiométrie Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub> présumée. Comme déjà mentionné, la stœchiométrie Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> rapportée par Piskach *et coll.* n'est cependant pas exclue.

En résumé, nos résultats sont en désaccord avec ceux publiés par Fiechter *et coll.*,<sup>16</sup> où trois transitions en phase solide-solide de la phase Cu<sub>2</sub>Sn<sub>3+x</sub>S<sub>7+2x</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) sont rapportées à 948 K, 958 K et 1043 K, suivies de la fusion de la phase à 1076 K. Nos résultats mettent en évidence que la phase Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> est stable jusqu'à  $\approx 891$  K. Par conséquent, si le matériau est exposé à une température supérieure ou proche de 890 K, comme c'est le cas lors de la synthèse en voie conventionnelle ou encore l'étape de densification par SPS, les propriétés physiques de la phase Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> devraient significativement évoluer.

## **6. Conclusion**

Dans ce chapitre, le composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> ainsi qu'une série de composés non-stœchiométriques Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16±x</sub> ( $x = -0.25, 0, +0.25$ ) ont été élaborés par voie conventionnelle et mécanosynthèse suivi d'une densification par SPS. Les caractéristiques structurales et microstructurales ainsi que les propriétés thermoélectriques ont été rapportées sur ce composé caractérisé par une structure complexe.

Les analyses par diffraction de rayons X sur poudre et par microscopie électronique à transmission ont mis en évidence la formation de la phase parfaitement ordonnée par mécanosynthèse mais aussi la présence de défauts structuraux sous forme d'intercroissance dans l'échantillon issu de la voie conventionnelle. En outre, des valeurs de conductivité thermique intrinsèquement faibles ( $\kappa \approx 1$  W/m K), liées à la structure complexe du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>, ont été rapportées pour la première fois. Néanmoins, les résistivités électriques encore trop élevées du composé limitent le facteur de puissance du matériau et entraînent des figures de mérite modestes ( $ZT \approx 0.2$  à 600 K pour l'échantillon issu de la voie conventionnelle). Un comportement métallique inattendu de ce composé normalement semi-conducteur a été également observé. Ce dernier a été interprété à travers une déviation à la stœchiométrie du composé issu de la voie conventionnelle en tube scellé.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons montré que le comportement de transport électronique du composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> est intimement dépendant de la non-stœchiométrie de ce dernier. En effet, nous avons révélé qu'une déficience en soufre, forcée ou induite par des cycles thermiques à haute température, favorise la formation de défauts donneurs qui augmente la concentration en porteurs de charges et conduisent au comportement métallique du composé. D'autre part, nous avons montré qu'une sur-stœchiométrie du même élément permet de produire un composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> métastable ayant un type de conduction électrique dépendant de la température. Ce phénomène a pu être interprété à travers la présence de lacune de Cu en quantité de dopage (non détecté).

Enfin, nous avons présenté une étude sur la stabilité thermique ainsi que les produits de décomposition de ce composé qui sont des informations rarement rapportées mais néanmoins importantes pour la synthèse des composés et pour l'utilisation des matériaux dans des applications dans le domaine de la thermoélectricité. A travers cette partie, nous avons notamment mis en évidence que le composé Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> est parfaitement stable jusqu'à 822 K et chimiquement stable jusqu'à 891 K.

Les résultats obtenus sur ce composé ont révélé le fort potentiel des matériaux à structure complexe pour favoriser des conductivités thermiques intrinsèquement faibles. Cependant, les propriétés de transport électronique de ce composé restent le facteur limitant

pour atteindre une figure de mérite  $ZT$  élevée. Nous avons donc élargi mes travaux de thèse à l'étude de composés quaternaires de sulfures de Cu caractérisés par des structures cristallographiques complexes mais présentant des propriétés de conduction intrinsèquement métalliques.

## Références bibliographiques:

1. Slack, G. A. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. (1995).
2. Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* **7**, 105–114 (2008).
3. Chen, X., Wada, H., Sato, A. & Mieno, M. Synthesis, Electrical Conductivity, and Crystal Structure of Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> and Structure Refinement of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* **139**, 144–151 (1998).
4. Khanafer, M., Rivet, J. & Flahaut, J. Etude du ternaire Cu–Sn–S. Diagrammes d'équilibre des systèmes: Cu<sub>2</sub>S–SnS, Cu<sub>2</sub>S–Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, et Cu<sub>2</sub>S–SnS<sub>2</sub>. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **12**, 2670–2676 (1974).
5. Fiechter, S. & Gmelin, E. Thermochemical data of argyrodite-type ionic conductors Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Hal (Hal=Cl, Br, I). *Thermochim. Acta* **85**, 155–158 (1985).
6. Amiel, O., Frankel, D. C. & Wada, H. Crystal Structure and Conductivity of the New Superionic Conductors Ag<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>S<sub>8</sub> and Ag<sub>3.8</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>8</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* **116**, 409–421 (1995).
7. Marcano, G., Rinçon, C., De Chalbaud, L. M., Bracho, D. B. & Sánchez Pérez, G. Crystal growth and structure, electrical, and optical characterization of the semiconductor Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* **90**, 1847–1853 (2001).
8. Marcano, G., Rincón, C., Marin, G., Tovar, R. & Delgado, G. Crystal growth and characterization of the cubic semiconductor Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>. *J. Appl. Phys.* **92**, 1811 (2002).
9. Delgado, G. E., Mora, A. J., Marcano, G. & Rincón, C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> from X-ray powder diffraction data. *Mater. Res. Bull.* **38**, 1949–1955 (2003).
10. Onoda, M., Chen, X. A., Sato, A. & Wada, H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>. *Mater. Res. Bull.* **35**, 1563–1570 (2000).
11. Marcano, G., Rincón, C., Marin, G., Tovar, R. & Delgado, G. Crystal growth and characterization of the cubic semiconductor Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>. *J. Appl. Phys.* **92**, 1811–1815 (2002).
12. Chen, X. –, Wada, H. & Sato, A. Preparation, crystal structure and electrical properties of Cu<sub>4</sub>SnS<sub>6</sub>. *Mater. Res. Bull.* **34**, 239–247 (1999).
13. Jaulmes, P. a R. S. Cuivre-Etain-Soufre. *Society* **IV**, 540–542 (1976).
14. Marcano, G., De Chalbaud, L. M., Rincón, C. & Sánchez Pérez, G. Crystal growth and structure of the semiconductor Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. *Mater. Lett.* **53**, 151–154 (2002).
15. Jemetio, J. P. F., Zhou, P. & Kleinke, H. Crystal structure, electronic structure and thermoelectric properties of Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>. *J. Alloys Compd.* **417**, 55–59 (2006).
16. Fiechter, S., Martinez, M., Schmidt, G., Henrion, W. & Tömm, Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu–Sn–S. *J. Phys. Chem. Solids*

- 64**, 1859–1862 (2003).
17. Lippens, P. E. Interpretation of the <sup>119</sup>Sn Mössbauer isomer shifts in complex tin chalcogenides. *Phys. Rev. B* **60**, 4576–4586 (1999).
  18. Di Benedetto, F. *et al.* <sup>57</sup>Fe- and <sup>119</sup>Sn- Mössbauer study on stannite (Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>)-kesterite (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) solid solution. *Phys. Chem. Miner.* **31**, 683–690 (2005).
  19. Beaumale, M. *et al.* Electron doping and phonon scattering in Ti<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> thermoelectric compounds. *Acta Mater.* **78**, 86–92 (2014).
  20. Guan, H., Shen, H., Gao, C. & He, X. The influence of annealing atmosphere on the phase formation of Cu-Sn-S ternary compound by SILAR method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24**, 3195–3198 (2013).
  21. Suekuni, K. *et al.* High-performance thermoelectric mineral Cu<sub>12-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> tetrahedrite. *J. Appl. Phys.* **113**, 43712 (2013).
  22. May, A. F., Toberer, E. S., Saramat, A. & Snyder, G. J. Characterization and analysis of thermoelectric transport in n-type Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16-x</sub>Ge<sub>30+x</sub>. *Phys. Rev. B* **80**, 125205 (2009).
  23. Keppens, V. *et al.* Localized vibrational modes in metallic solids. *Lett. to Nat.* **395**, 876–878 (1998).
  24. Sales, B. C., Chakoumakos, B. C., Jin, R., Thompson, J. R. & Mandrus, D. Structural, magnetic, thermal, and transport properties of X<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> (X=Eu, Sr, Ba) single crystals. *Phys. Rev. B* **63**, 245113 (2001).
  25. Suekuni, K., Tsuruta, K., Ariga, T. & Koyano, M. Thermoelectric properties of mineral tetrahedrites Cu<sub>10</sub>Tr<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> with low thermal conductivity. *Appl. Phys. Express* **5**, 4–6 (2012).
  26. Lu, X. *et al.* High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites. *Adv. Energy Mater.* **3**, 342–348 (2013).
  27. Lu, X. & Morelli, D. T. Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5762–6 (2013).
  28. Lu, X. & Morelli, D. T. Rapid synthesis of high-performance thermoelectric materials directly from natural mineral tetrahedrite. *MRS Commun.* **3**, 129–133 (2013).
  29. Lu, X. & Morelli, D. The effect of Te substitution for sb on thermoelectric properties of tetrahedrite. *J. Electron. Mater.* **43**, 1983–1987 (2014).
  30. Lu, X., Morelli, D. T., Xia, Y. & Ozolins, V. Increasing the thermoelectric figure of merit of tetrahedrites by Co-doping with nickel and zinc. *Chem. Mater.* **27**, 408–413 (2015).
  31. Barbier, T. *et al.* Structural stability of the synthetic thermoelectric ternary and nickel-substituted tetrahedrite phases. *J. Alloys Compd.* **634**, 253–262 (2015).
  32. Prytz, Flage-Larsen, E., Toberer, E. S., Snyder, G. J. & Taftø, J. Reduction of lattice thermal conductivity from planar faults in the layered Zintl compound SrZnSb<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* **109**,



- (2011).
33. Cahill, D. Lattice Vibrations And Heat Transport In Crystals And Glasses. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **39**, 93–121 (1988).
  34. Wu, D. Copper-Tin Sulphides in the System Cu-Sn-S. *Mineral. Mag.* **50**, 323–325 (1986).
  35. L.V., P., O.V., P. & I.D., O. The phase equilibria in the quasi-ternary Cu S–CdS–SnS system. *J. Alloys Compd.* **279**, 142–152 (1998).
  36. Peix, G., Babot, D. & Chevreton, M. Etude du pouvoir thermoélectrique des composés Cr<sub>3</sub>Se<sub>4-x</sub>Te<sub>x</sub> (0≤x≤4). **170**, 161–170 (1981).
  37. Sun, P. *et al.* Large Seebeck effect by charge-mobility engineering. *Nat. Commun.* **6**, 7475 (2015).
  38. Machida, Y., Lin, X., Kang, W., Izawa, K. & Behnia, K. Colossal Seebeck Coefficient of Hopping Electrons in (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 1–8 (2016).
  39. Kumar, S., Munjal, S. & Khare, N. Metal-semiconductor transition and Seebeck inversion in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Phys. Chem. Solids* **105**, 86–89 (2017).
  40. Zhao, L.-D. *et al.* Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature* **508**, 373–7 (2014).
  41. Giaccherini, A., Montegrossi, G. & Di Benedetto, F. Stability of Naturally Relevant Ternary Phases in the Cu–Sn–S system in Contact with an Aqueous Solution. *Minerals* **6**, 79 (2016).
  42. Kniep, R., Mootz, D., Severin, U. & Wunderlich, H. Structure of Tin(II) Tin(IV) Trisulphide, a Redetermination. *Acta Crystallogr.* **36751**, 2022–2023 (1982).
  43. Lindwall, G., Shang, S. L., Kelly, N. R., Anderson, T. & Liu, Z. K. Thermodynamics of the S-Sn system: Implication for synthesis of earth abundant photovoltaic absorber materials. *Sol. Energy* **125**, 314–323 (2016).
  44. De Chalbaud, L. M., Delgado, J. M. & Sagredo, V. X-ray Powder Diffraction Data and Structural Characterization of Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>. *Ternary Multinary Compd.* **152**, 151–154 (1998).
  45. Goto, Y. *et al.* Enhanced Thermoelectric Figure of Merit in Stannite–Kuramite Solid Solutions Cu<sub>2+x</sub>Fe<sub>1-x</sub>SnS<sub>4-yt</sub> (x=0–1) with Anisotropy Lowering. *Inorg. Chem.* **52**, 9861–9866 (2013).
  46. Rivet, J., Flahaut, J. & Laruelle, P. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C, Sciences chimiques. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* **157**, 161–164 (1964).
  47. Benedetto, F. Di *et al.* Magnetic properties and cation ordering of nanopowders of the synthetic analogue of kuramite, Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub>. *Phys. Chem. Miner.* **38**, 483–490 (2011).

---

## **V. Etude des composés**

**$\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  et  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$**

---



## **1. Introduction**

Les résultats obtenus sur le composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  ont montré le potentiel des structures complexes pour induire des conductivités thermiques intrinsèquement faibles. Cependant, dans le cas du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ , le caractère semi-conducteur limite les performances électriques. Ceci nous a mené à nous intéresser à de nouveaux systèmes de composés plus conducteurs, notamment à valence mixte.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur les composés  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  de type thiospinelle et sur la colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ , un composé d'origine minérale. Ces deux familles de composés présentent des comportements électriques de type métallique et des caractéristiques structurales propices à générer une conductivité thermique faible.

## 2. Thiospinelle

### 2.1. Etat de l'art

Les résultats obtenus sur la structure spinelle lacunaire du composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$  nous ont conduit à nous intéresser aux composés thiospinelles de formulation générale  $CuM_2S_4$ . La combinaison inhabituelle de propriétés magnétiques, optiques et électriques des composés thiospinelles de structure type spinelle  $AB_2X_4$  a suscité l'intérêt de la communauté scientifique depuis plusieurs dizaines d'années. Dans cette famille, les composés à base de Cu ont fait l'objet d'un intérêt particulier vis-à-vis de leurs propriétés physiques. On peut citer par exemple les composés  $CuCr_2X_4$  ( $X = S, Se$ ),  $Cu_{0.5}Co_{0.5}Cr_2Se_4$ ,  $Cu(Cr_xTi_{1-x})_2S_4$ ,  $Cu_2CoTi_xSn_{3-x}S_8$  et  $CuTi_2S_4$ .<sup>1-5</sup> Si la physique de ces matériaux a largement été étudiée, peu d'études de leurs propriétés thermoélectriques ont été rapportées à ce jour. Or, de nombreux composés appartenant à cette famille sont rapportés avec des propriétés de transport électroniques variant de semi-conducteur à métallique.<sup>6,7</sup> Par ailleurs, la structure de type thiospinelle, décrite par la suite, présente des caractéristiques structurales «suffisamment complexes» pour probablement obtenir des conductivités thermiques phononiques relativement faibles. Lors de mes travaux de thèse, nous nous sommes donc intéressés à plusieurs systèmes de composés de type thiospinelle à base de Cu. Dans ce chapitre, nous présenterons uniquement les résultats obtenus sur les composés  $CuCo_xTi_{2-x}S_4$  avec ( $0 \leq x \leq 1$ ) qui ont montré les performances thermoélectriques les plus élevées. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de mon séjour au Japon en Juillet-Août 2016 (JSPS Summer Program 2016) au sein du laboratoire du Professeur Yuzuru Miyazaki (Tohoku University).

#### 2.1.1. Structure cristalline

Les compositions limites des composés thiospinelles sélectionnés  $CuTi_2S_4/CuCoTiS_4$  cristallisent dans la même structure cubique de type spinelle (Figure V-1). Les caractéristiques structurales de la structure type-thiospinelle sont données dans la Figure V-1b. La structure est décrite dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (n° 227). Le paramètre de maille  $a$  est égal à 10.01 Å et 9.74 Å, respectivement, pour les compositions limites  $CuTi_2S_4$  et  $CuCoTiS_4$ .<sup>6,8</sup> Cette structure cristalline est caractérisée par 56 atomes répartis sur trois sites cristallographiques: un site pour le Cu (8b), un site mixte pour le Ti/Co (16c) et un site pour le S (32e). La structure se compose de tétraèdres  $[CuS_4]$  et d'octaèdres  $[(Co/Ti)S_6]$ . Les tétraèdres  $[CuS_4]$  sont liés par les coins avec quatre octaèdres  $[(Co/Ti)S_6]$  et ces derniers partagent leurs arêtes. L'ensemble forme un réseau tridimensionnel par similitude aux composés thiospinelles de formulations  $Cu_2TrTi_3S_8$  (Tr = Mn, Ni) décrit par Sachanyuk *et coll.*<sup>9</sup> Pour le composé quaternaire de formulation  $CuCo_xTi_{2-x}S_4$  (pour  $x > 0$ ), les atomes Co/Ti occupent les sites 16c de manière statistique.

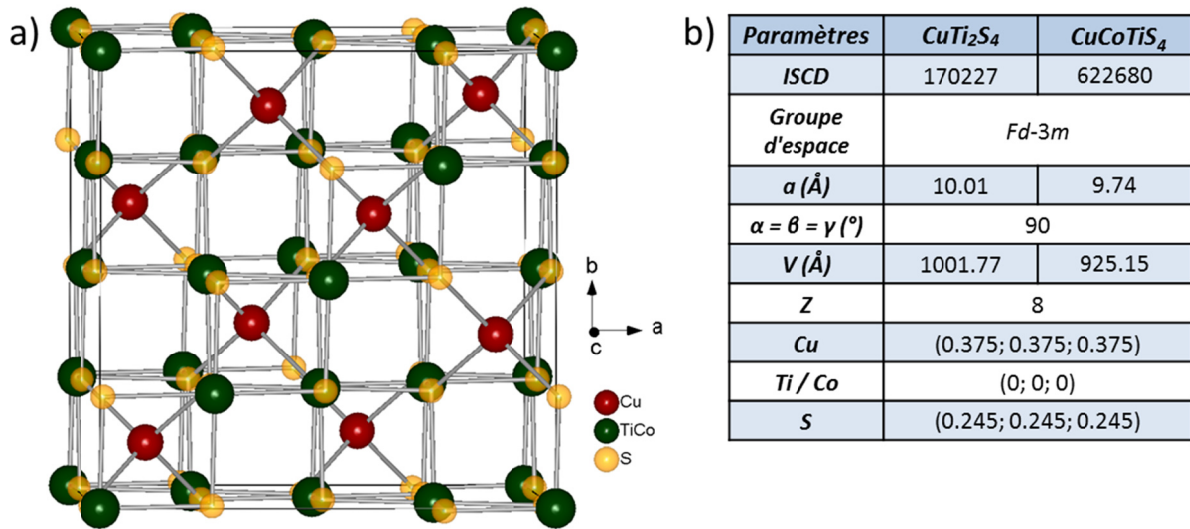


Figure V-1. a) Représentation structurale type; b) principaux paramètres structuraux des composés thiospinelles  $\text{CuTi}_2\text{S}_4/\text{CuCoTiS}_4$

### 2.1.2. Intérêt et propriétés thermoélectriques

Les composés de type thiospinelle ternaire et quaternaire à base de Cu présentent des comportements électriques variant de semi-conducteur à métallique. De plus, les deux modes de conduction (type  $p$  et  $n$ ) sont représentés au sein de cette large famille de composés ce qui est un atout pour le domaine de la thermoélectricité où les matériaux de type  $n$  restent rares. En 1980, il a été mis en évidence par Padiou *et coll.* que les propriétés de transport électriques des phases thiospinelles sont fortement corrélées à l'occupation du site octaédrique de la structure spinelle. C'est cette dernière qui définit la structure de bande du composé thiospinelle.<sup>6</sup> Par exemple, des propriétés de transport électronique de type métallique sont rapportées sur des composés thiospinelles  $\text{CuM}_2\text{S}_4$ , avec  $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$  ou  $\text{Zr}$ , alors que des propriétés de type semi-conducteur sont rapportées pour  $\text{CuTrTiS}_4$ ,  $\text{CuTrSnS}_4$  ou  $\text{CuTrZrS}_4$  avec  $\text{Tr} = \text{V}, \text{Cr}$  ou  $\text{Co}$ .<sup>6,7</sup> D'autre part, la structure, caractérisée par un grand nombre d'atomes ( $N = 56$ ) par maille, est propice à générer une conductivité thermique phononique  $\kappa_{latt}$  modérée. Il a d'ores et déjà été rapporté des conductivités thermiques phononiques relativement faibles ( $\kappa_{latt} < 2 \text{ W/m K}$ ) dans des composés thio- et seleno-spinelles.<sup>10-12</sup>

Il convient de noter que les composés de la famille thiospinelle n'ont été étudiés que depuis peu pour des applications dans la thermoélectricité. Les composés thiospinelles à base de Cu semblent avoir le plus grand potentiel. Parmi les matériaux les plus prometteurs, on trouve les composés thiospinelles  $\text{CuCrTiS}_4$  ou encore les composés  $\text{Cu}_2\text{TrTi}_3\text{S}_8$  ( $\text{Tr} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ).<sup>13,14</sup> Sur ces derniers, il est rapporté un mode de conduction de type  $n$  avec des valeurs absolues de coefficient Seebeck modérées ( $|S| \approx 50 - 150 \mu\text{V/K}$ ) ainsi que des résistivités électriques relativement faibles ( $\rho \approx 1 - 3 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ) entre 300 et 650 K. Des facteurs de puissance

relativement élevés, supérieurs à  $0.4 \text{ mW/m K}^2$  à  $650\text{K}$  pour  $\text{Tr} = \text{Mn, Ni}$  et  $\text{Co}$  (Figure V-2), ont été rapportés. En outre, il a été montré que les valeurs de conductivité thermique phononique  $\kappa_{latt}$  sont relativement faibles indépendamment de la température. Ceci indique un processus de diffusion des phonons multiple plutôt qu'un processus de type Umklapp. Des valeurs de l'ordre de  $\kappa_{latt} = 1.2\text{-}1.6 \text{ W/m K}$  à  $650 \text{ K}$  ont été rapportées (Figure V-2), comparables à celles des thio- et seleno-spinelles rapportées dans la littérature.<sup>10-12</sup> Des valeurs de figure de mérite  $ZT$  modérées ont été rapportées pour  $\text{Tr} = \text{Mn, Ni}$  et  $\text{Co}$  variant entre  $0.16 - 0.18$  à  $650 \text{ K}$ . Cependant, l'étude de Suekuni *et coll.* sur la série  $\text{Cu}_2\text{TrTi}_3\text{S}_8$  ( $\text{Tr} = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$ ) ne présente pas l'évolution des propriétés en fonction du rapport d'occupation du site octaédrique de la structure spinelle. Cette approche permettrait d'une part d'ajuster le taux de porteurs (et donc d'optimiser le  $PF$ ) et également de mieux comprendre le mécanisme de conduction dans ce système constitué de multiples éléments potentiellement à valence mixte.

Nous avons donc jugé judicieux de revisiter l'étude de composés quaternaires de la famille des thiospinelles, tels que  $\text{CuVTiS}_4$ ,  $\text{CuTiSnS}_4$  et  $\text{CuCoTiS}_4$ . Les propriétés thermoélectriques les plus élevées ont été obtenues dans la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  et sont présentées dans la première partie de ce chapitre.

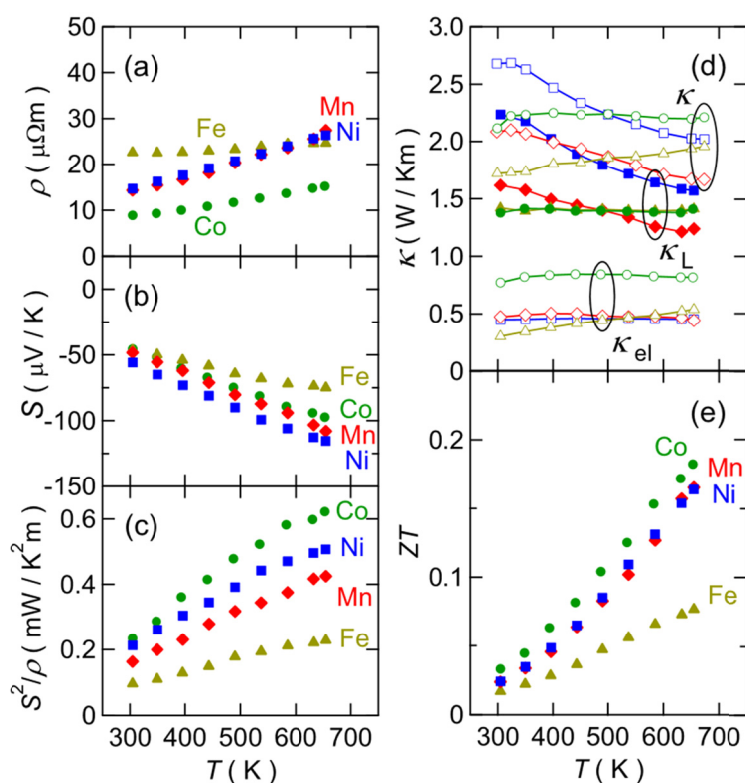


Figure V-2. Dépendances en température de a) la résistivité électrique  $\rho$ , b) du coefficient Seebeck  $S$ , c) du facteur de puissance  $PF$ , d) de la conductivité thermique  $\kappa$  ( $\kappa_L$  et  $\kappa_{el}$  incluses) et e) et de la figure de mérite  $ZT$  de la série de composés  $\text{Cu}_2\text{TrTi}_3\text{S}_8$  ( $\text{Tr} = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$ )<sup>14</sup>

## **2.2. Elaboration des matériaux**

Le cycle d'élaboration d'un matériau céramique suit le procédé suivant: synthèse des poudres - mise en forme - frittage. Comme décrit en annexe, l'élaboration de ces matériaux thiospinelles s'effectue en deux principales étapes: la synthèse des poudres par voie conventionnelle en tube scellé et une étape de densification par SPS. Des synthèses réalisées par mécanosynthèse ont par ailleurs été étudiées. Malheureusement, les expériences sont restées infructueuses à ce jour.

- **Par voie conventionnelle solide-liquide-vapeur en tube scellé**

Les poudres de Cu (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%), Co (Alfa Aesar; 1.6 micron; 99.8%), Ti (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%) et S (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%) sont mélangées en mortier suivant la formulation  $CuCo_xTi_{2-x}S_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), et mises sous forme de pastilles puis placées en tube scellé sous vide primaire. Les mélanges sont ensuite chauffés selon deux cycles thermiques identiques. Ce cycle consiste en un palier à 700 °C pendant 72h correspondant aux températures de formation des composés thiospinelles  $CuCoTiS_4$  et  $CuTi_2S_4$ .<sup>6,8</sup> A la suite du premier cycle thermique, les pastilles ont été broyées. Les poudres sont tamisées à 200  $\mu m$  puis mises sous forme de pastilles pour être à nouveau scellées sous vide primaire pour un second cycle thermique. Ce dernier permet d'éliminer la présence de phases secondaires et d'accroître l'homogénéité de la poudre. Les rampes de montée et descente sont de 100 °C/h sur l'ensemble des cycles thermiques.

- **Densification par Spark Plasma Sintering**

Les poudres synthétisées ont ensuite été densifiées par Spark Plasma Sintering (SPS) selon le cycle présenté sur le Tableau V-1. Des écarts de densité significatifs sont observés sur l'ensemble de la série attestant que le cycle thermique de densification n'est pas adapté à toutes les compositions. Des densités relatives comprise entre  $86\% < d < 97\%$  (Tableau V-1) ont été obtenues. L'origine de ces variations de densité n'est à ce jour pas expliquée. Néanmoins, des densités suffisamment élevées sont obtenues sur l'ensemble de la série  $CuCo_xTi_{2-x}S_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) pour permettre de réaliser les caractérisations thermoélectriques.



Paramètres SPS	Température maximum	Rampes	Temps de plateau	Force uniaxiale appliquée	Matrice utilisée	Pression résultante	Atmosphère	Masse de poudre	Densité relative (%)
$x = 0$	700 °C	100 °C/min	30 min	5 KN	Graphite $\phi$ 10 mm	64 MPa	Vide secondaire	2.7 g	96.4
$x = 0.3$									86.5
$x = 0.4$									87.9
$x = 0.5$									90.2
$x = 0.6$									92.7
$x = 0.7$									91.8
$x = 0.8$									88.0
$x = 1$									96.0

Tableau V-1. Paramètres de densification par Spark Plasma Sintering de la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

### 2.3. Analyses structurales

La Figure V-3 présente les analyses par diffraction de rayons X sur poudre après l'étape de densification par SPS à 700 °C. Les affinements ont été réalisés en tenant compte de la structure type thiospinelle (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , n ° 227). Les positions atomiques ont été fixées et les taux d'occupations des sites Ti/Co ont été fixés à hauteur du rapport théorique. Les affinements ainsi obtenus ont confirmé que tous les échantillons de la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  jusqu'à  $x = 0.8$  correspondent à la structure de la thiospinelle. Un affinement Rietveld du composé  $\text{CuCo}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}\text{S}_4$  est présenté sur la Figure V-4 en exemple. Les affinements Rietveld conduisent à des facteurs de reliabilité faibles sur l'ensemble de la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  (Tableau V-2).

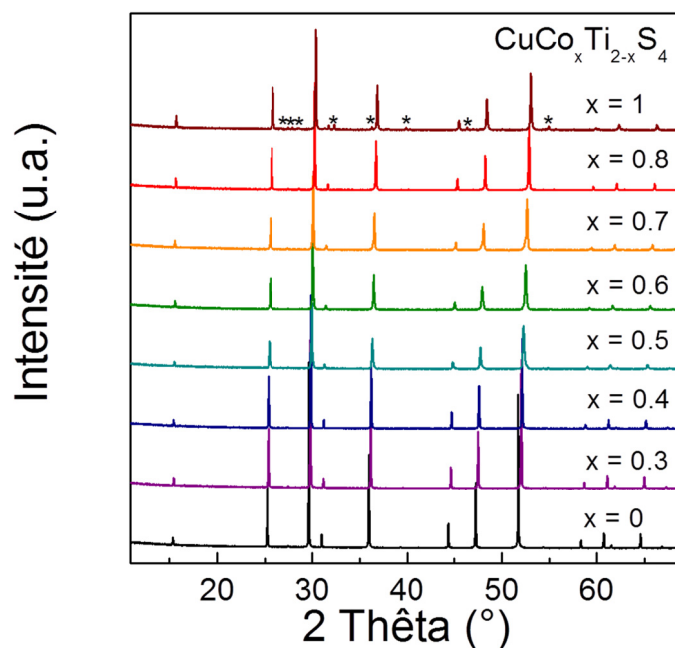
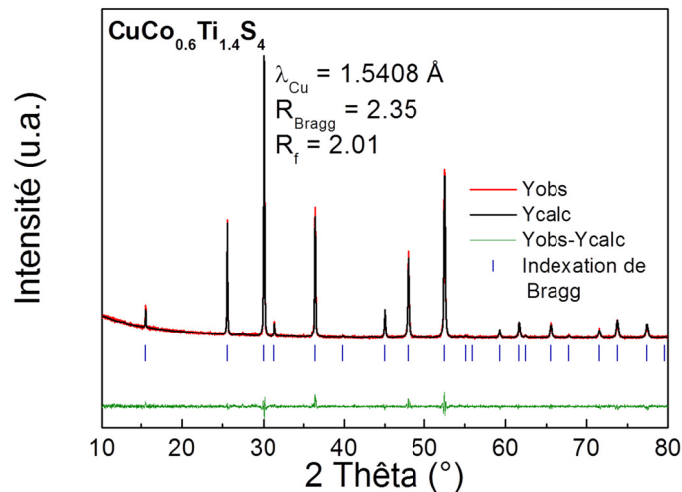


Figure V-3. Diffractogrammes de rayons X sur poudre après densification par Spark Plasma Sintering de la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

Pour l'échantillon  $x = 0$ , l'absence des réflexions très intenses d'indexation (211), (220), (321) et (422) de la forme rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}mH$ , n ° 166) du composé  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$ , semble confirmer la présence exclusive de la forme cubique thiospinelle  $Fd\bar{3}m$  avec un paramètre de maille de  $a = 9.997(1) \text{ \AA}$  (Figure V-3).<sup>6,8</sup>

Pour l'échantillon  $x = 1$ , la phase majoritaire est la phase thiospinelle cubique (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , n ° 227) avec un paramètre de maille  $a = 9.764(1) \text{ \AA}$  (Tableau V-2 et Figure V-3) en accord avec la littérature.<sup>6</sup> Néanmoins, des réflexions supplémentaires non indexées de faibles intensités sont observées sur cet échantillon (asterisk sur la Figure V-3) correspondant à la présence de cattierite de formulation  $\text{CoS}_2$  (groupe d'espace  $Pa\bar{3}$ , n°205, avec  $a = 5.54 \text{ \AA}$ ). Les affinements Rietveld du diffractogramme de rayons X ont permis de déterminer une proportion théorique de 95% de composé  $\text{CuCoTiS}_4$  et 5% de cattierite. Cependant, ces résultats ne tiennent pas compte de la présence des traces d'une potentielle 3<sup>ème</sup> phase secondaire liée à la présence de réflexions non indexées de très faibles intensités. La très faible intensité de ces réflexions n'a pas permis d'identifier cette dernière phase secondaire.



*Figure V-4. Affinements Rietveld du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'échantillon  $\text{CuCo}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}\text{S}_4$  après densification par Spark Plasma Sintering*

La variation quasi-linéaire des paramètres de maille entre les deux compositions limites  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$  ( $a = 9.99 \text{ \AA}$ ) et  $\text{CuCoTiS}_4$  ( $a = 9.76 \text{ \AA}$ ) semblent attester de la substitution du Co sur le site du Ti (Tableau V-2 et Figure V-5).

Thiospinelle, $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$ , $Fd\bar{3}m$								
$x$	0	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1
$a$ (Å)	9.997(1)	9.942(1)	9.912(1)	9.892(1)	9.855(1)	9.817(1)	9.798(1)	9.764(1)
$v$ (Å <sup>3</sup> )	999.167(18)	982.733(20)	973.884(19)	967.843(30)	957.141(28)	946.158(30)	940.635(17)	930.921(18)
$R_{\text{Bragg}}; R_f$	4.12 ; 3.20	2.87 ; 2.74	2.92 ; 2.57	2.61 ; 2.39	2.35 ; 2.01	3.86 ; 2.77	3.77 ; 3.10	4.68 ; 2.85
$\text{Chi}^2$	1.94	1.48	1.43	1.30	1.21	1.83	1.64	1.47

Tableau V-2. Paramètres de maille et facteurs de reliabilité des affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X ( $\lambda = 1.5406$  Å) de la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

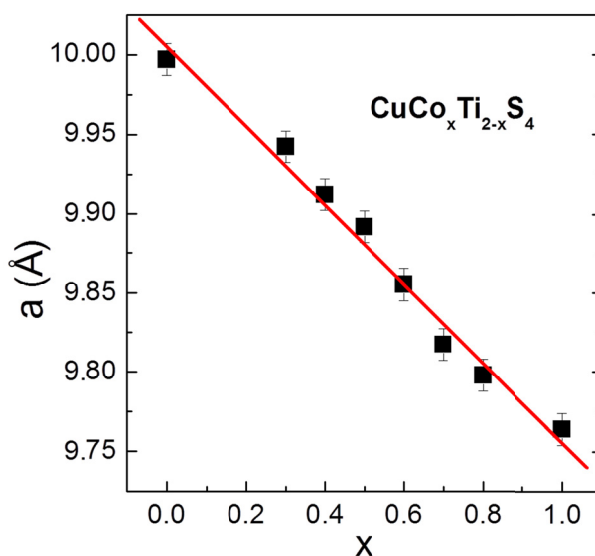


Figure V-5. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution en Co

## 2.4. Propriétés thermoélectriques

La variation de l'occupation Ti/Co du site octaédrique dans la structure est susceptible d'affecter la balance des charges et donc d'entraîner un changement de valence du Ti et du Cu par effet de compensation. Le comportement de transport électronique du composé peut donc être largement affecté par la teneur en Co.

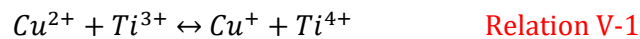
- **Propriétés de transport électriques et facteur de puissance**

Les dépendances en température du coefficient Seebeck  $S$ , de la résistivité électrique  $\rho$  et du facteur de puissance  $PF$  entre 300 K et 675 K dans la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sont présentées sur la Figure V-6a, b et c, respectivement. Le signe négatif du coefficient Seebeck, sur l'ensemble de la série, indique que les électrons sont les porteurs de charge majoritaires en accord avec les études précédentes.<sup>6,14</sup> Pour les compositions comprises entre  $0 \leq x \leq 0.8$ , un comportement métallique des échantillons est visible sur la gamme de température comprise

entre 300 K et 675 K (Figure V-6b). Pour l'échantillon de formulation  $CuCoTiS_4$  ( $x = 1$ ) la dépendance en température s'inverse et est caractéristique d'un comportement de type semi-conducteur (Figure V-6b). Les propriétés électriques de l'échantillon  $x = 0$  sont caractérisées par un coefficient Seebeck faible qui augmente très légèrement en valeur absolue avec la température de  $|S| = 11.8 \mu V/K$  à 300 K à  $|S| = 35.0 \mu V/K$  à 675 K. Ces valeurs sont en accord avec la littérature.<sup>6</sup> Cela est associé à des valeurs de résistivité électrique  $\rho$  faibles variant de 0.24 à 0.52 m $\Omega$  cm, à respectivement 300 K et 675 K. Lorsque la concentration  $x$  en Co augmente, la valeur absolue du coefficient Seebeck croit de  $|S| = 72 \mu V/K$  pour  $x = 0.3$  à  $|S| = 131 \mu V/K$  pour  $x = 0.8$  à 675 K. Une évolution similaire est observée sur les courbes de résistivité électrique avec une augmentation de  $\rho = 1.46$  m $\Omega$  cm pour  $x = 0.3$  à  $\rho = 5.80$  m $\Omega$  cm pour  $x = 0.8$  à 675 K.

La conductivité électrique de type métallique ou semi-métallique des thiospinelles  $CuCo_xTi_{2-x}S_4$  de type  $n$  dans tout le domaine  $0 \leq x \leq 0.8$  implique que le couple redox  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  domine la physique de ces matériaux.

En fait cette propriété est gouvernée par l'équilibre d'oxydo-réduction:



Du fait que cet équilibre est aisément déplacé vers la gauche, la présence de  $Cu^+$  comme élément majeur, implique la formation de  $Ti^{3+}$  dans la matrice  $Ti^{4+}$  et c'est le couple  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  qui domine le mécanisme de transport dans tout le domaine de composition. On peut distinguer principalement deux domaines.

Pour  $0 \leq x \leq 0.5$ , la considération des valences formelles permet d'écrire la formule de ces sulfures sous la forme  $(Cu^+)(Co^{2+})_x(Ti^{4+})_{1+x}(Ti^{3+})_{1-2x}(S^{2-})_4$ . Le degré d'oxydation de Co (+2, LS) a été confirmé par différents auteurs.<sup>14,15</sup> La valence mixte  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  explique bien ici les propriétés de ces sulfures qui sont métalliques et dont la bande de conduction 3d du Ti permet la conductivité électronique élevée qui diminue lorsque  $x$  augmente en accord avec la diminution du taux de porteurs de charge de type  $n$  (Figure V-6b et Figure V-7), c'est-à-dire avec la concentration en  $Ti^{3+}$ .

Cependant, lorsqu'on atteint la limite  $x = 0.5$ , l'écriture de la valence formelle impliquerait une compensation des charges conformément à la formule  $(Cu^+)(Co^{2+})_{0.5}(Ti^{4+})_{1.5}(S^{2-})_4$ . Le fait que le matériau présente toujours un comportement métallique, bien qu'il ait une conductivité électrique plus faible, implique que l'équilibre de la relation V-1 est toujours déplacé vers la gauche, conduisant à la formule  $(Cu^+)_{1-\epsilon}(Cu^{2+})_{\epsilon}(Co^{2+})_{0.5}(Ti^{4+})_{1.5-\epsilon}(Ti^{3+})_{\epsilon}(S^{2-})_4$ .

Dans le deuxième domaine, pour  $0.5 \leq x \leq 1$ , le remplacement du Ti par le Co conduit à la formulation  $(Cu^+)_{1-\epsilon}(Cu^{2+})_{\epsilon}(Co^{2+})_x(Ti^{4+})_{2-x-\epsilon}(Ti^{3+})_{\epsilon}(S^{2-})_4$ . Dans ce domaine, les porteurs de type  $n$  sont également apportés par le couple  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ . Cette interprétation est en accord avec la

structure de bande rapportée dans la littérature qui montrent que la bande de conduction au niveau de Fermi est constituée par la coexistence des états  $3d$  du Ti et Co et  $3p$  du soufre.<sup>14</sup>

Cependant le taux de  $\text{Cu}^+$  dans le domaine décroît rapidement lorsque  $x$  augmente, et par suite la concentration en  $\text{Ti}^{3+}$  diminue rapidement lorsque  $x$  augmente. Lorsque  $x$  atteint la valeur limite de  $x = 1$ ,  $\text{Cu}^+$  a totalement disparu conformément à la formulation  $(\text{Cu}^{2+})_1(\text{Co}^{2+})_1(\text{Ti}^{4+})_1(\text{S}^{2-})_4$ . Dans cette phase limite une compensation totale des charges devrait être observée, impliquant un caractère isolant. En fait le matériau devient semi-conducteur de type  $n$ , mais sa conductivité électrique reste relativement élevée.

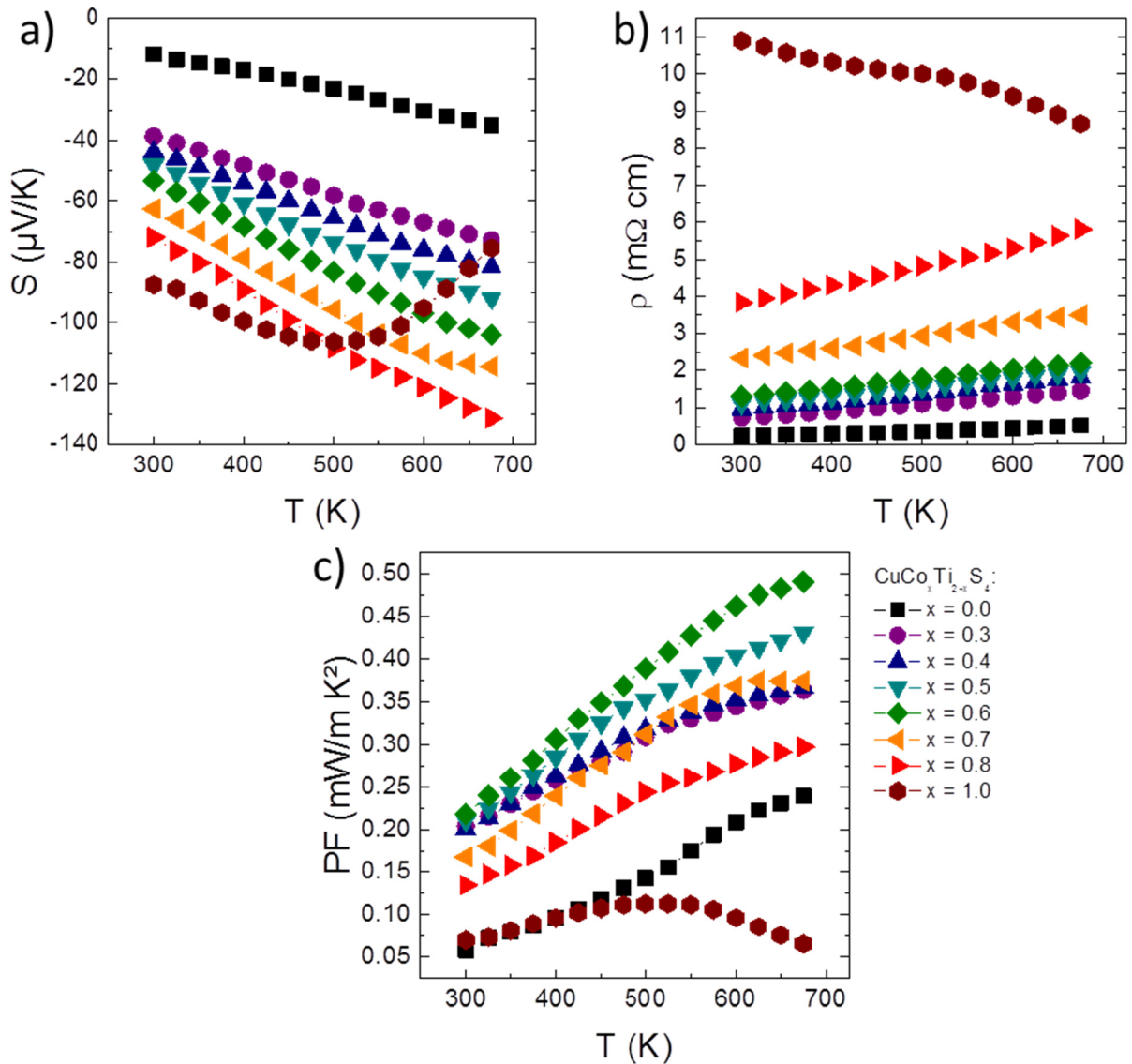
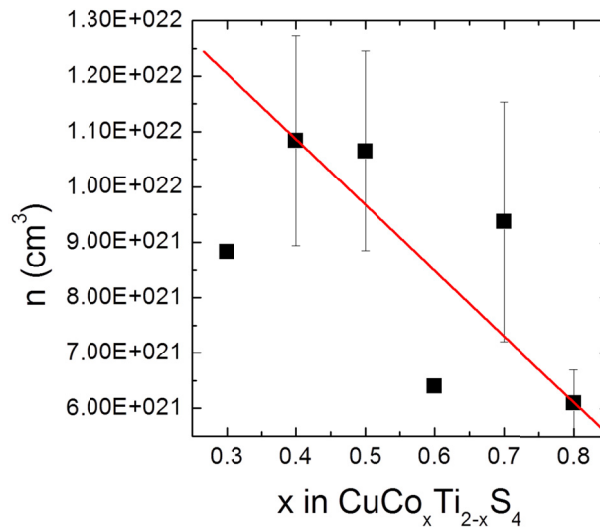


Figure V-6. Dépendances en température a) du coefficient Seebeck  $S$ , b) de la résistivité électrique  $\rho$ , et c) du facteur de puissance  $\text{PF}$  de la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

Il faut cependant noter que son coefficient Seebeck présente deux comportements différents en fonction de la température. Dans le domaine des basses températures,  $|S|$  augmente avec  $T$  jusqu'à environ 500 K, tandis que, dans le régime haute température,  $|S|$  diminue lorsque la température augmente. Cette propriété pourrait être liée à l'apparition de Co trivalent. Il a en effet été observé que  $\text{Cu}(\text{Co}^{3+})_2\text{S}_4$ , qui correspond à la limite  $x = 2$ , présente une conductivité de type  $p$ .<sup>6</sup> Mais la présence de phases secondaires pour la limite  $x = 1$  ne permet pas de discuter le mécanisme de conduction dans la phase  $\text{CuCoTiS}_4$  de manière approfondie.

La Figure V-6c présente les facteurs de puissance  $PF$  résultant de la série complète  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Dans la littérature, le facteur de puissance  $PF$  le plus élevé a été rapporté sur la composition  $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_4$  avec une valeur de  $PF = 0.6 \text{ mW/m K}^2$  à 650 K. Ce facteur de puissance est lié à un coefficient Seebeck relativement élevé de  $S \approx -100 \mu\text{V/K}$  à 650 K associé à une résistivité électrique faible de l'ordre de  $\rho = 1.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à la même température.<sup>14</sup> Cette composition est théoriquement équivalente à notre composition  $x = 0.5$  où nous affichons une valeur plus faible de  $PF = 0.43 \text{ mW/m K}^2$  à 675 K. Cet écart significatif, pour une composition théoriquement identique, provient d'un coefficient Seebeck sensiblement plus faible ( $S = -91.9 \mu\text{V/K}$  à 675 K) et d'une résistivité électrique plus élevée ( $\rho = 1.97 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à 675 K).



*Figure V-7. Evolution des paramètres de maille en fonction de la concentration de Co*

Cette dernière peut être interprétée par une densité relative de notre échantillon plus faible de 90.2% (Tableau V-1) en comparaison de la densité rapportée dans la littérature (> 98 %). En effet, en vue d'empêcher une éventuelle décomposition partielle et de limiter la volatilisation du soufre de nos échantillons lors de l'étape de densification, nous avons fait le choix de densifier nos échantillons à la température de formation du composé thiospinelle (700 °C). Or, l'échantillon rapporté dans la littérature a été densifié à une température sensiblement

plus élevée (750 °C) sous pressage à chaud (Hot Pressing) ce qui semble favoriser l'obtention de densités plus élevées. Nous ne pouvons pas exclure que les différences de procédés d'élaboration (poudres et céramiques) engendrent une variation mineure de composition qui expliquerait les écarts entre les valeurs de coefficient Seebeck. En effet, il convient de noter que nous avons obtenu des propriétés de transport électriques proches de celle du meilleur facteur de puissance de la littérature mais pour la stœchiométrie  $x = 0.6$  à 675 K. Cette concentration en Co correspond au facteur de puissance le plus élevé de  $PF = 0.49 \text{ mW/m K}^2$  à 675 K obtenu sur notre série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$ .

- **Propriétés de transport thermiques**

La Figure V-8 présente les dépendances en température de la conductivité thermique  $\kappa$  et de la contribution phononique  $\kappa_{latt}$  dans la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Cette figure met en évidence deux gammes de valeur. D'une part, l'échantillon  $x = 0$  qui est caractérisé par une conductivité thermique largement supérieure à celle des échantillons substitués. Les valeurs de conductivité thermique de l'échantillon  $x = 0$  sont comprises entre  $\kappa = 4.98 - 3.82 \text{ W/m K}$ , respectivement à 300 et 675 K. Les valeurs des échantillons quaternaires sont au minimum 50% plus faibles et sont comprises dans la gamme  $\kappa = 1.60 - 2.16 \text{ W/m K}$  à 300 K et  $\kappa = 1.43 - 1.90 \text{ W/m K}$  à 675 K (Figure V-8a).

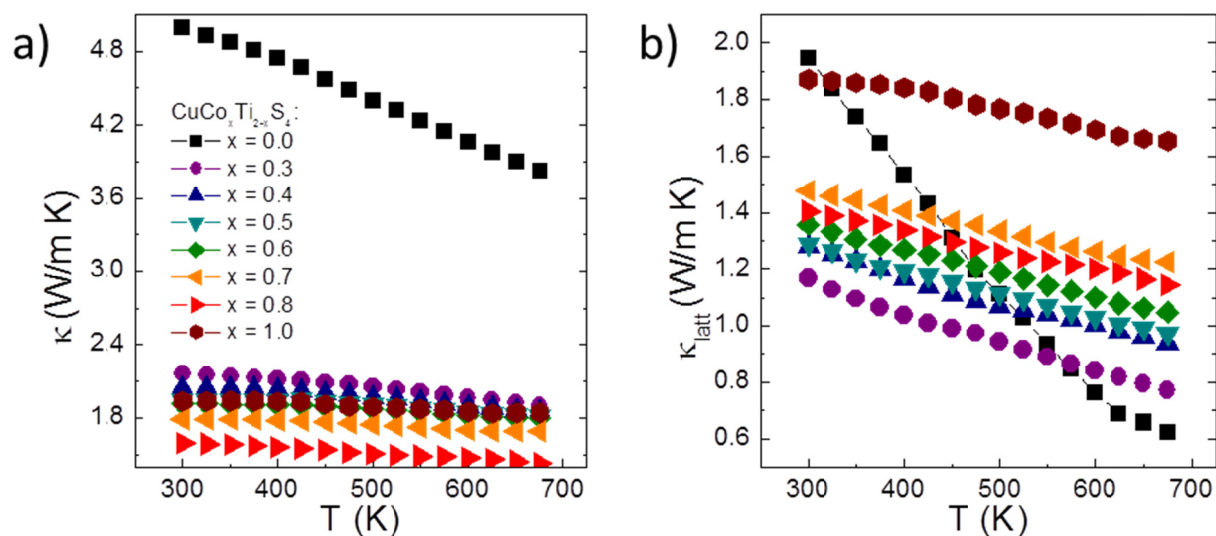


Figure V-8. Dépendances en température de la conductivité thermique a)  $\kappa$  et b) de sa part phononique  $\kappa_{latt}$  de la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

Les conductivités thermiques plus faibles de ces derniers sont essentiellement liées à une contribution électronique plus faible dans les échantillons substitués au Co qui sont

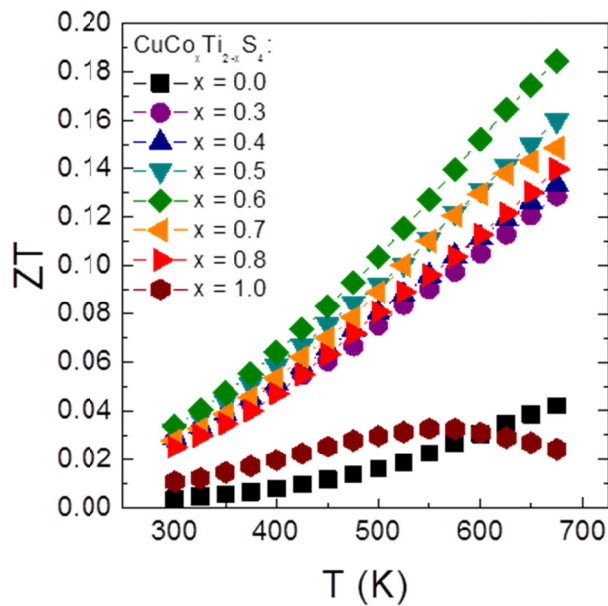


caractérisés par des conductivités électriques significativement plus faibles. Cela s'illustre par la Figure V-8b qui montre par ailleurs que la contribution phononique  $\kappa_{latt}$  tend à légèrement augmenter entre  $x = 0.3$  et 1 (le composé  $x = 0$  présente un comportement très différent).

Ce comportement est assez surprenant et encore mal compris puisque que l'on s'attendrait à une augmentation de la diffusion des phonons par la présence de deux cations différents (certes de masses relativement proches) sur le même site cristallographique. On peut «imaginer» que la présence de Co dans les couches Ti relâche certaines contraintes/distorsions. Cette hypothèse reste aujourd'hui purement spéculative et demandera des analyses structurales plus pointues, couplées éventuellement à une analyse des propriétés thermiques par le modèle de Debye-Callaway et de calcul de dispersion des phonons.

- **Figures de mérite  $ZT$**

Les dépendances en température de la figure de mérite  $ZT$  de l'ensemble de la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), sont présentées sur la Figure V-9. Nous rapportons, pour la première fois, les valeurs de figures de mérites des composés  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$  ( $x = 0$ ) et  $\text{CuCoTiS}_4$  ( $x = 1$ ) qui se révèlent faibles avec des  $ZT = 0.02 - 0.04$  à 675 K.



*Figure V-9. Dépendances en température de la figure de mérite  $ZT$  de la série  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )*

Dans le cas du composé ternaire  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$  ( $x = 0$ ), le  $ZT$  est limité principalement par une conductivité thermique trop élevée en grande partie due à une contribution électronique forte. Pour le composé limite  $\text{CuCoTiS}_4$  ( $x = 1$ ), le facteur limitant est le facteur de puissance faible.



Pour la composition intermédiaire  $CuCo_{0.6}Ti_{1.4}S_4$ , une valeur maximale de  $ZT = 0.18$  à 675 K est obtenue, équivalente à la meilleure valeur rapportée dans la littérature pour  $x = 0.5$ .<sup>14</sup>

Les composés de type thiospinelle à base de Cu sont des candidats répondant aux critères susceptibles de promouvoir des propriétés thermoélectriques intéressantes. En effet, cette large famille de composés est caractérisée par un comportement électrique de type métallique. Le taux de porteurs de charges peut être ajusté pour converger vers un caractère plus semi-conducteur et propice à générer des facteurs de puissance plus élevés. Néanmoins la conductivité thermique demeure trop élevée en raison d'une contribution électronique trop élevée. La conductivité thermique de réseau est faible mais demeure bien supérieure à celles observées dans d'autres composés sulfures à base de Cu présentant des structures cristallographiques plus complexes. Nous nous sommes donc focalisés sur un autre système  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  (colusite).

### **3. Colusite: $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$**

#### **3.1. Etat de l'art**

La colusite est un minéral naturel de formulation générale  $M_{34+x}S_{32}$  ( $M = Cu, As, V, Sn, Ge, Sb, Fe$ );<sup>16</sup> Le composé colusite a, pour la première fois, été évoqué en 1916 par Murdoch en tant que probable nouveau minéral et a été nommé enargite de bronze.<sup>17</sup> Cependant, ce n'est qu'en 1939 que des analyses chimiques fiables ont été réalisées par Berman et Gonyer.<sup>18</sup> Ils ont indiqué que le V était un élément essentiel à la structure colusite et ont proposé la formule  $Cu_{24}(As, Sn, V, Fe, Te)_8S_{32}$ . De multiples études sur la composition de la colusite ont été effectuées dans différentes localités et ont révélé une gamme de stœchiométrie du composé assez large. En effet, dans le composé colusite, Cu, V, As et S semblent les éléments constituants, alors que Sn, Sb, Fe et Ge sont souvent présents en quantités plus faibles. La première résolution structurale en diffraction des rayons X de la colusite a été effectuée par Zachariassen en 1933, qui a proposé une structure de type sphalérite.<sup>19</sup> Par la suite, les résolutions structurales sur le composé colusite se sont succédées avec l'évolution des techniques d'analyses structurales et chimiques jusqu'en 1994. Spry *et coll.* ont alors rapporté une résolution structurale et microstructurale aboutie du composé colusite contenant uniquement du Cu, V, As, Sn et S. Ils montrent pour la première fois la formation de deux phases colusite, l'une riche et l'autre pauvre en Sn.<sup>20</sup>

Dans cet état de l'art, nous nous sommes concentrés uniquement sur la description du composé colusite de formulation  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ , appelé aussi nekrasovite ou colusite-Sn.<sup>20</sup>

### 3.1.1. Structure cristalline

Comme le présente la Figure V-10, le composé colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  cristallise dans une structure cubique centrosymétrique de groupe d'espace  $P\bar{4}3n$  (n ° 218) avec un paramètre de maille  $a = 10.60 \text{ \AA}$ .<sup>20</sup> Cette structure cristalline est caractérisée par 66 atomes répartis sur sept sites cristallographiques: trois sites pour le Cu (6*d*, 8*e* et 12*f*), un site pour le V (2*a*), un site pour le Sn (6*c*) et deux sites pour le S (8*e* et 24*i*). L'ensemble des sites cationiques sont en environnement tétraédrique. Dans la structure, les tétraèdres  $[\text{VS}_4]$  partagent six arêtes avec les tétraèdres  $[\text{CuS}_4]$ , tandis que les tétraèdres  $[\text{SnS}_4]$  et  $[\text{CuS}_4]$  sont liés par les coins, se connectant en trois dimensions. Il convient de noter que la forte liaison covalente Cu-S empêcherait la migration du Cu au sein des tétraèdres  $[\text{CuS}_4]$ .<sup>21</sup>

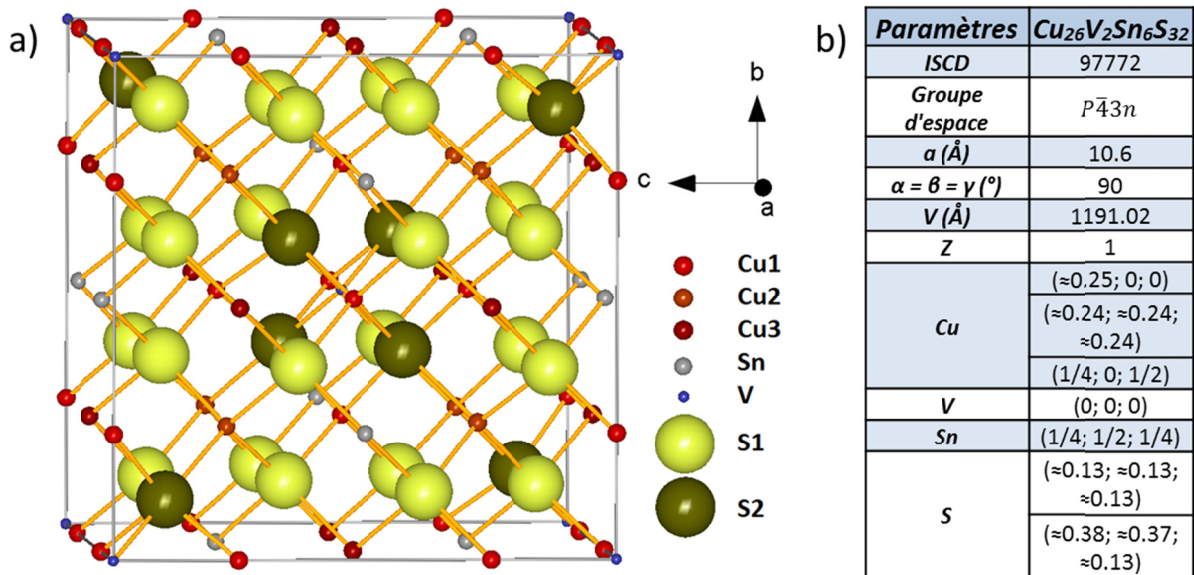


Figure V-10. a) Représentation de la structure et b) Principaux paramètres structuraux du composé colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$

En outre, le composé colusite-Sn est sujet à un phénomène structural original et relativement rare: le phénomène d'exsolution. Le phénomène d'exsolution correspond à une dissociation de la phase principale en deux phases colusites structurellement identiques avec des paramètres de maille sensiblement différents à température ambiante.<sup>21-23</sup> Cette dissociation est reliée à un équilibre thermodynamique qui, lors de la descente en température, favorise la formation de deux phases ayant des compositions chimiques légèrement différentes mais identiques d'un point de vue structurale. Une des phases ainsi formée serait plus riche en Sn et l'autre plus pauvre.<sup>20</sup>

### 3.1.2. Structure de bande et dispersion des phonons

Nous avons calculé la structure de bande électronique ainsi que la dispersion des phonons du composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  en se basant sur le modèle de la structure cristallographique décrit précédemment. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Marco Fornari et Rabih Al Rahal Al Orabi de la Central Michigan University (USA). Pour cela, nous avons utilisé le logiciel AFLOW $\pi$ ,<sup>24</sup> basé sur une infrastructure Quantum Espresso.<sup>25</sup> Nous avons utilisé les pseudopotentiels ultrasoft PBE,<sup>26</sup> qui nous ont permis d'obtenir des ensembles de base convergents correspondant à une coupure d'énergie de 60 Ry pour les fonctions d'onde et 600 Ry pour la densité de charge. Pour l'intégration de la zone Brillouin, nous avons utilisé une grille structurale 4 x 4 x 4. Les corrections de Hubbard U ont été calculées en utilisant une approche Agapito-Curtarolo-Buongiorno Nardelli (ACBN0)<sup>27</sup>. Les valeurs sont présentées sur la Figure V-11. Pour l'ACBN0, nous avons utilisé des pseudopotentiels conservateurs de la norme ( $E_{\text{cut}} = 150$  Ry). La concentration de porteurs de charge a été calculée par l'intégrale de l'énergie de la densité d'états au-dessus du niveau de fermi et jusqu'en haut de la bande de valence.

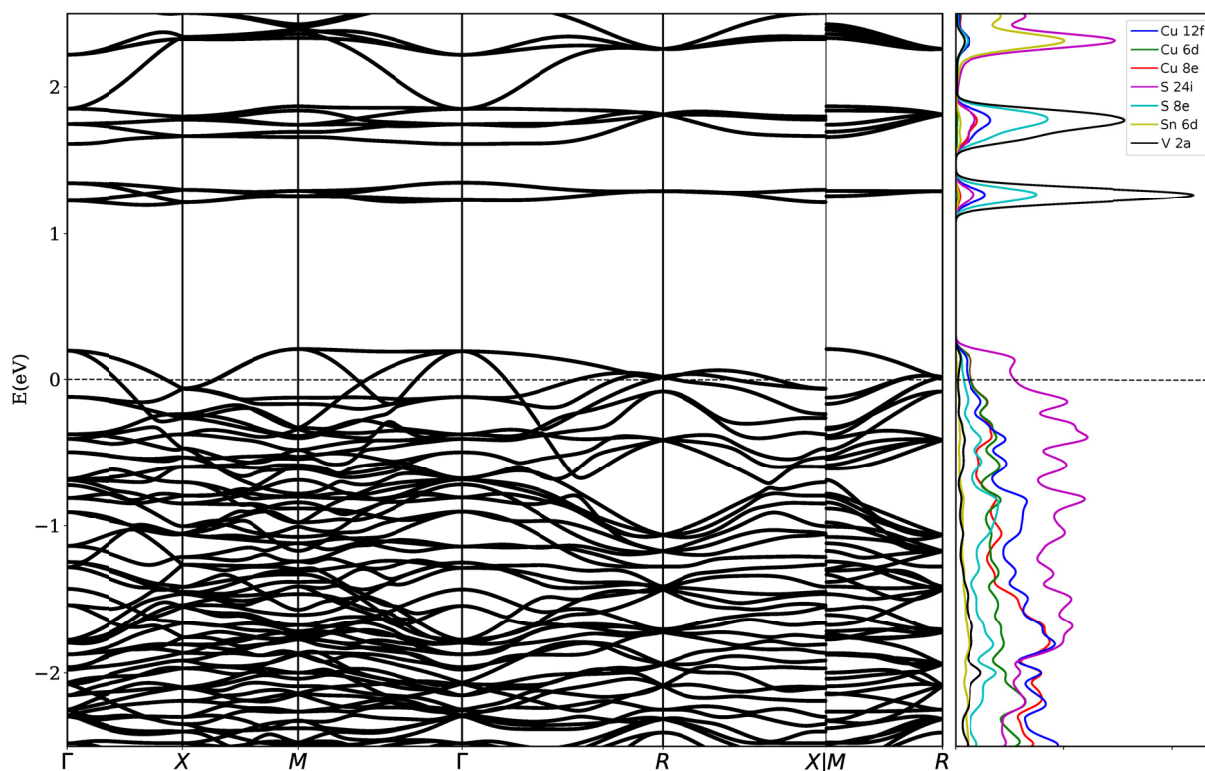


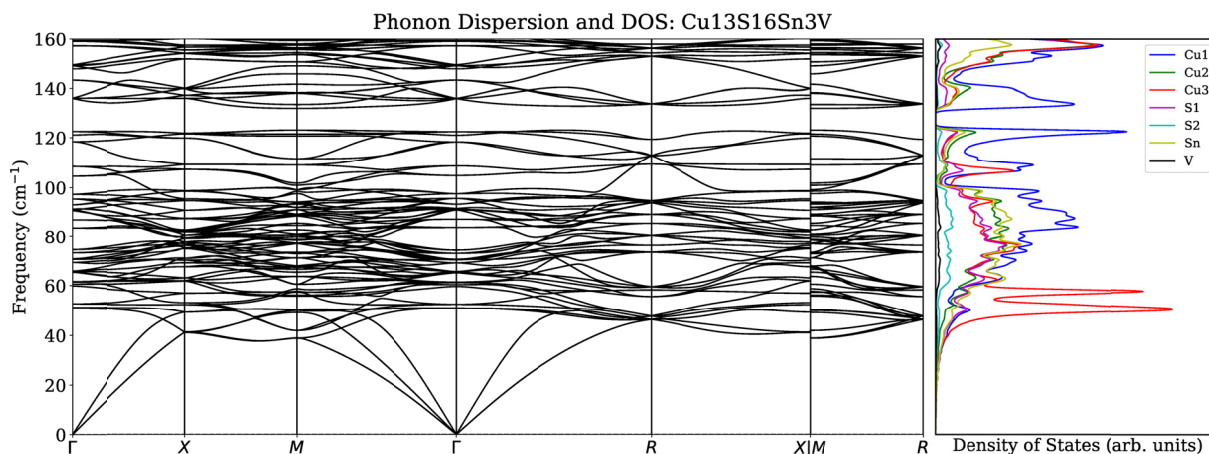
Figure V-11. Structure de bande électronique et densités d'états électroniques projetées de  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . Les corrections de Hubbard U ont été calculées de manière autonome dans l'approche ACBN0:  $U$  (Cu en 12f) = 7.82,  $U$  (Cu dans 8e) = 7.69,  $U$  (Cu dans 6d) = 7.78,  $U$  (V) = 0.02,  $U$  (Sn) = 0.00,  $U$  (S dans 24i) = 1.11 et  $U$  (S dans 8e) = 1.13.

La Figure V-11 représente la structure de bande de composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est situé dans la bande de valence à 0.26 eV sous le gap électronique ( $E_g$ ) d'environ 1 eV. Ce résultat indique un comportement métallique de type *p*, en bon accord avec les propriétés physiques mesurées (voir les Figure V-22 et Figure V-29). En fonction des états d'oxydation du V et de Sn (on a supposé les degrés d'oxydation  $\text{Cu}^+$  et  $\text{S}^{2-}$ ), nous pouvons nous attendre à la présence théorique de 4 à 14 trous par unité formulaire. L'intégration de la densité d'états (DOS) au niveau de fermi  $E_F$  mène une concentration élevée de porteurs de charge (trous), compatible avec les degrés d'oxydation  $\text{V}^{5+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ , d'environ  $n = 3.24 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  à température ambiante, en très bon accord avec la valeur expérimentale ( $3.14$  et  $3.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  mesurée sur deux échantillons). Le sommet de la bande de valence présente un caractère dégénéré (multi-valley) avec une grande masse effective  $m^*$  en particulier aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et M dans la zone cubique de Brillouin. Comme attendu, les états électroniques au voisinage du niveau de Fermi proviennent de l'hybridation entre les orbitales  $2p$  du soufre (principalement en site  $24i$ ) et de la contribution majeur des orbitales  $3d$  du Cu. La bande de conduction présente des bandes plates isolées autour de 1.3 eV principalement associées aux orbitales  $d$  du V avec une contribution du site  $8e$  du soufre. Un point intéressant est que la structure électronique semble indiquer que l'atome de V possède des liaisons ioniques fortes avec les atomes de soufre environnants ( $8e$ ) qui conduisent à l'affaiblissement de la liaison Cu ( $8e$ ) - S ( $8e$ ). Cette observation peut être reliée aux résultats obtenus sur les calculs de dispersions des phonons.

L'origine de la faible conductivité thermique de la phase colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ , présenté dans la partie suivante, n'a pas encore été rapportée dans la littérature. Pour la déterminer, nous avons réalisé les calculs de dispersions de phonons et de densités d'états vibratoires (Figure V-12). Les dispersions des phonons montrent la présence de faibles fréquences des modes acoustiques ( $40 \text{ cm}^{-1}$ ) aux points X, M et R. Ceci implique une faible vitesse du son et une faible conductivité thermique d'après la méthode de Debye-Callaway.<sup>28</sup> Par ailleurs, la présence des faibles fréquences des modes optiques des phonons ( $40$  and  $60 \text{ cm}^{-1}$ ) qui interagissent avec les modes acoustiques peut conduire à une faible conductivité thermique.<sup>29,30</sup> Ce point semble indiquer une faible conductivité thermique possible de ce composé en accord avec les observations faites sur les composés BiOCuS et skutterudite.<sup>29,31-33</sup> Pour quantifier les faibles fréquences des modes optiques et acoustiques, les densités d'états vibratoires ont été calculées et montrent que ces faibles fréquences sont dominées par les atomes de Cu, notamment le Cu qui situe dans le site cristallographique  $8e$ . En raison de la masse atomique relativement faible du Cu, nous avons supposé que les modes de vibrations basses fréquences de cet atome peuvent être directement reliés à l'affaiblissement de la liaison Cu-S précédemment démontré par les calculs de structure de bandes. Cette observation met en évidence le rôle majeur de

l'environnement chimique de cet élément sur les propriétés de transport thermique. Le même effet a été démontré dans les matériaux BiCuOS et tetraédrite  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ .<sup>29,34</sup>

D'autre part, ces calculs nous ont permis d'obtenir la vitesse du son ainsi que la chaleur spécifique du composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ . Les valeurs obtenues sont en excellent accord avec les mesures expérimentales. En effet, nous avons calculé une vitesse du son longitudinale moyenne de 3217 m/s (expérimentalement 3230 m/s) et une température de Debye de 367 K (très bon accord avec une valeur expérimentale de 350 K - 375 K).



*Figure V-12. Dispersions de Phonons et densité d'état vibratoire projetée par atomes d'états de  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ . Les modes optiques aussi basse fréquence que  $40\text{ cm}^{-1}$  contribuent aux phénomènes de diffusion qui abaissent la conductivité thermique du réseau. Notez le rôle important de Cu dans  $8e$  à basse fréquence.*

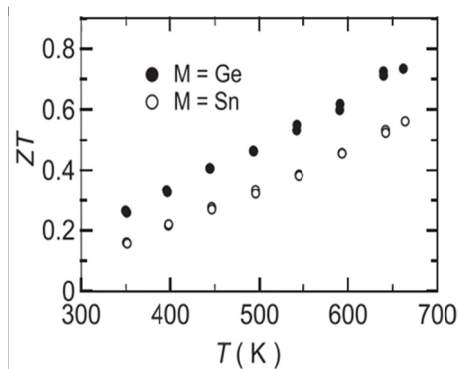
### **3.1.3. Intérêt et propriétés thermoélectriques**

Comme le composé  $Cu_4Sn_7S_{16}$ , le composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  respecte en grande partie les critères susceptibles de promouvoir des performances thermoélectriques attractives. La structure complexe, composée d'un grand nombre d'atomes ( $N = 66$ ), de nombreux sites cristallographiques et d'une différence de masses importante entre les éléments (Cu/V, Sn, S), est propice à induire une conductivité thermique phononique  $\kappa_{latt}$  faible.<sup>35</sup> Par ailleurs, les calculs des phonons montrent clairement une vibration importante du site Cu ( $8e$ ). La valence mixte du Cu ( $(Cu^+)_{22}(Cu^{2+})_4(V^{5+})_2(Sn^{4+})_6(S^{2-})_{32}$ ) engendre également un comportement métallique. Toutefois, il est possible de substituer les sites du Cu par un métal de transition afin de réaliser un dopage en électrons. Le comportement électrique métallique peut ainsi tendre vers un comportement semi-conducteur favorable à l'obtention d'un facteur de puissance plus élevé.

- **Premiers rapports**

Les premières propriétés thermoélectriques du composé colusite ont été rapportées en 2014 par Suekuni *et coll.* Au travers de deux publications distinctes, ils ont présenté les propriétés à basse et haute températures des séries  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  et  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  (M= Sn, Ge), respectivement.<sup>21,22</sup>

Sur la série  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  (M= Sn, Ge) mesurée à haute température, il a été rapporté un comportement métallique de type *p* caractérisé par une résistivité électrique relativement élevée ( $\rho \approx 10.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  à 673K) et un coefficient Seebeck positif élevé ( $S \approx +220 \text{ }\mu\text{V/K}$  à 673K). Ces premières mesures ont permis d’atteindre un facteur de puissance élevé ( $PF \approx 0.5 \text{ mW/m K}^2$  à 673K) sur ce composé à haute température.<sup>21</sup> La complexité structurale élevée de ce composé (Figure V-10) conduit à des conductivités thermiques très faibles ( $\kappa \approx 0.55 \text{ W/m K}$  à 673 K) proches de la conductivité thermique d’un verre.<sup>21</sup> Il en résulte une figure de mérite de ce composé intéressante avec une valeur maximale de 0.56 à 673 K pour la phase  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  (Figure V-13). Ces premières valeurs de propriétés thermoélectriques à haute température ont démontré le fort potentiel de ce composé pour des applications thermoélectriques.



*Figure V-13. Dépendances en température de la figure de mérite ZT des composés colusite*

*$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  (M = Sn, Ge) de 300 à 673 K <sup>21</sup>*

Néanmoins, en vue de mieux situer les propriétés thermoélectriques obtenues lors de mes travaux de thèse, il convient de prendre en compte la seconde publication sur les propriétés thermoélectriques à basse température de la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  (pour  $0 < x < 4$ ). Ces travaux rapportés par les mêmes auteurs, ont révélé une seconde gamme de propriétés thermoélectriques possible du composé colusite-Sn.<sup>22</sup> En effet, en comparant les données des deux articles à la même température (300 K), il est possible de mettre en évidence des valeurs de propriétés significativement différentes (Tableau V-3), bien que les compositions de départ des composés  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  soient théoriquement identiques. En effet, le composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  de ce second article présente un caractère plus «métallique» avec un coefficient Seebeck ( $S \approx +24$

$\mu V/K$ ) et une résistivité électrique ( $\rho \approx 0.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ) significativement plus faible à 300 K en comparaison des résultats présentés précédemment.<sup>21,22</sup> Ces propriétés de transport électroniques entraînent une augmentation significative de la part électronique de la conductivité thermique qui se révèle largement plus élevée en comparaison de celle du premier article. Une conductivité thermique bien supérieure de  $\kappa \approx 2.8 \text{ W/m K}$  est rapportée (Tableau V-3) pour le composé non-substitué. Cette conductivité thermique élevée est en partie due à l'augmentation de la conductivité électrique mais aussi à cause d'une augmentation de sa contribution phononique  $\kappa_{latt}$  lié au réseau ( $\kappa_{latt} \approx 0.9 \text{ W/m K}$  à 300 K) en comparaison avec celle du premier article ( $\kappa_{latt} \approx 0.5 \text{ W/m K}$  à 300 K). Ces différentes «gammes» de propriétés de transport du composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  n'ont pas été clairement discutées par les auteurs.

Par ailleurs, dans cette seconde publication, Suekuni *et coll.* ont présenté la possibilité de substituer le Cu par le Zn (donneur en électrons) afin de remplir partiellement ou complètement la bande de valence du composé.<sup>22</sup> Cet effet de dopage provoque une diminution de la concentration de porteurs de charge et se traduit par une augmentation de la valeur du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique (Tableau V-3) sur la série basse température. Il convient de noter que l'effet de la substitution du Zn sur le Cu sur les propriétés thermoélectriques à haute température a été rapporté par Kim *et coll.* en 2016. Cependant, les données présentées par ces auteurs correspondent aux valeurs d'une série présentant des propriétés similaires à l'autre gamme de propriétés moins «métalliques». Les données sont présentées à titre complémentaires dans le Tableau V-3 (séries hautes températures).

$Cu_{26-x}Zn_xV_2Sn_6S_{32}$	$\rho \text{ (m}\Omega \text{ cm)}$	$S \text{ (}\mu V/K)$	$K \text{ (W/m K)}$	$n \text{ (}\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$	Références
<b>Série basses températures</b>					
$x = 0$	0.5	+ 24	2.8	X	22
$x = 2$	3.5	+ 70	1.25	X	
$x = 4$	100	+ 199	1.4	X	
<b>Séries hautes températures</b>					
$x = 0$	7	+ 120	0.64	13	21, 23
$x = 1$	19	+ 175	0.58	6.8	23
$x = 2$	25	+ 210	0.67	5.7	
$x = 3$	70	+ 260	0.82	3.6	

*Tableau V-3. Résumé des propriétés thermoélectriques du composé de formulation  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  ainsi que de la série  $Cu_{26-x}Zn_xV_2Sn_6S_{32}$ <sup>21-23</sup>*

- **Effet de la non-stœchiométrie et substitutions**

Suite à ces premiers rapports de propriétés thermoélectriques, le composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  a fait l'objet de plusieurs études, notamment sur la substitution d'éléments ainsi que sur les effets de la non-stœchiométrie.<sup>23,36,37</sup> Ces multiples études ont permis, d'une part, de mieux comprendre l'influence de la non-stœchiométrie sur ce composé mais aussi d'améliorer les



performances thermoélectriques de ce dernier. Des résultats de substitutions prometteurs visant à s'affranchir de l'élément V ont permis d'améliorer la figure du matériau. Des valeurs de  $ZT$  proches de l'unité ont été obtenues sur la composition théorique  $Cu_{26}Ta_2Sn_{5.5}S_{32}$  grâce à une amélioration du facteur de puissance couplé à une diminution de la conductivité thermique du composé par la présence de nano-/micro-précipité.<sup>37</sup> Ces derniers résultats confortent le potentiel élevé du composé pour des applications thermoélectriques.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la faisabilité de la mécanosynthèse du composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  afin de développer, d'une part un procédé de synthèse transposable à l'échelle industrielle et, d'autre part, des échantillons homogènes et stœchiométriques afin de déterminer les propriétés thermoélectriques intrinsèques de cette phase et de comprendre l'origine des faibles  $\kappa_{latt}$ . En effet, cette voie d'élaboration couplé avec la densification par SPS nous a, d'ores et déjà, permis de synthétiser des composés purs et denses, exempts de défauts structuraux (cf. résultats sur le  $Cu_4Sn_7S_{16}$ , Chapitre IV).

## **3.2. Mécanosynthèse et substitution**

Dans cette première partie, nous montrerons la faisabilité de la mécanosynthèse ainsi que son effet sur la structure/microstructure des poudres et composés frittés ainsi que sur les propriétés thermoélectriques.

### **3.2.1. Elaboration des matériaux**

L'élaboration des matériaux s'effectue en deux principales étapes: la synthèse des poudres par voie mécanosynthèse et une étape de densification par SPS (Cf annexe).

Pour la synthèse par voie mécanique, les précurseurs de Cu (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%), Zn (Chempur, < 98%), V (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%), Sn (Merck; < 71 $\mu$ m; 99.9%), et S (Alfa Aesar; 325 mesh; 99.5%) sont directement placés dans des bols en carbure de tungstène contenant un nombre de billes équivalent à un ratio de 25/1 fois la masse de poudre pesée. Les bols sont par la suite mis dans un broyeur à haute énergie (Fritsch Pulverisette 7 Premium line) selon un cycle défini (Tableau V-4). Les synthèses ont été réalisées en pesant les précurseurs en boîte à gants afin de s'affranchir des risques de contamination. La synthèse par voie mécanique du composé colusite  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  n'étant pas rapportée dans la littérature, des paramètres de broyage ont été sélectionnés pour une étude systématique se basant sur les résultats précédemment obtenus (cf Chapitre III et IV).

La mécanosynthèse produit une poudre noir homogène et fine. Le diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de l'échantillon non substitué (Figure V-14a) est conforme à la présence d'une phase  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  mal cristallisée (groupe d'espace  $P\bar{4}3n$ ;  $a = 10.538 - 10.621$  Å). Néanmoins, il est difficile d'exclure la présence possible en faibles quantités du composé digenite de formulation  $Cu_{2-x}S$  ainsi que d'autres phases à base de sulfures de Cu. En



effet, les pics de diffraction principaux de ces phases se superposent avec ceux de la phase  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ .

Paramètres bol		Paramètres broyage		Paramètres Poudre		Paramètres Billes	
Volume	45 ml	Durée d'un cycle	30 min	Masse de poudre	5 g	Diamètre	10 mm
Revêtement	Carbure de Tungstène	Nombre de cycle / Temps total	24/ 12h	Précurseurs	Cuivre (Alfa Aesar. 325 mesh. 99.5%)	Revêtement	Carbure de Tungstène
		Inversion rotation entre cycle	oui		Zinc (Chempur. < 98%)		
		Pause entre cycle	1 min		Vanadium (Alfa Aesar. 325 mesh. 99.5%)		
Atmosphère	Argon	Vitesse du broyage	600 rotation par minute		Etain (Merck. > 70µm. 99.9%)	Nombre	14 billes
					Soufre (Alfa Aesar. 325 mesh. 99.5%)		

Tableau V-4. Conditions de mécanosynthèse utilisées pour la série colusite  $Cu_{26-x}Zn_xV_2Sn_6S_{32}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

Les micrographies réalisées par microscopie électronique à transmission (MET), présentées sur la Figure V-14b, montrent que la poudre est composée de nanoparticules agglomérées telles que classiquement obtenu en mécanosynthèse (cf Chapitre III et IV). La diffraction électronique (ED) met en évidence des anneaux de diffraction pouvant être indexés dans la structure type du composé colusite (Figure V-14a).

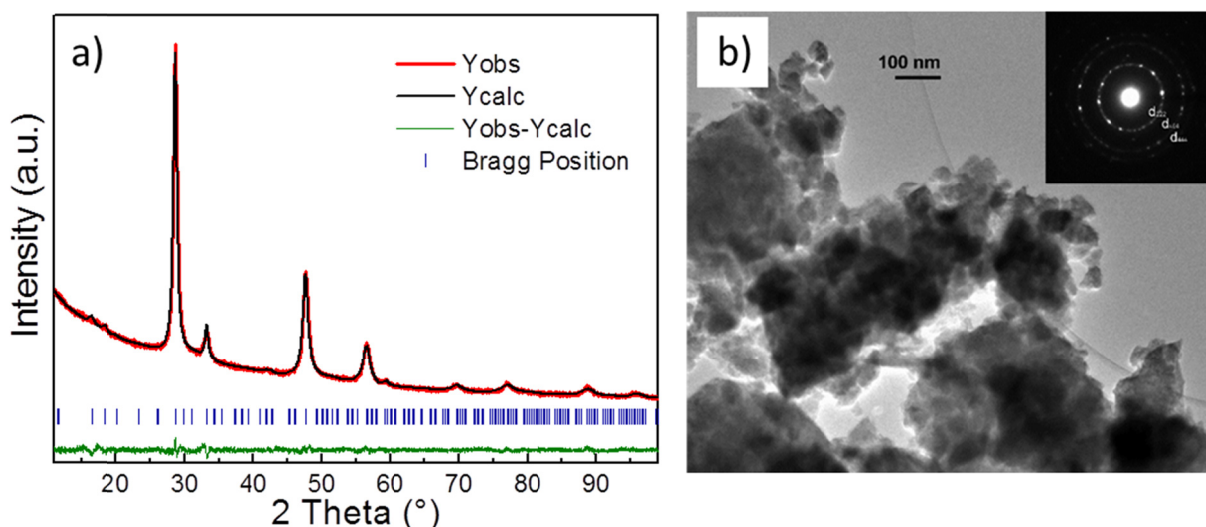


Figure V-14. a) Diffractogrammes de rayons X sur poudre après mécanosynthèse et b) Micrographie MET du composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$

• **Densification par Spark Plasma Sintering**

Les poudres ont ensuite été densifiées par Spark Plasma Sintering (SPS) selon le cycle présenté dans le Tableau V-5. Ces conditions de densification permettent d'obtenir des échantillons relativement denses, pourvus d'une tenue mécanique suffisante. Une rampe de montée/descente en température lente (50 °C/min) ainsi qu'un palier en température sensiblement long (45 min) ont été nécessaires afin d'obtenir des échantillons moins fragiles.

Paramètres SPS	Température maximum	Rampes	Temps de plateau	Force uniaxiale appliquée	Matrice utilisée	Pression résultante	Atmosphère	Masse de poudre	Densité relative (%)
$x = 0$	600 °C	50 °C/min	45 min	5 KN	Graphite $\phi$ 10 mm	64 MPa	50 hPa d'Argon	2.9 g	90.70
$x = 0.5$									90.08
$x = 1$									92.89
$x = 2$									92.85

Tableau V-5. Paramètres de densification par Spark Plasma Sintering

Il convient de souligner que d'autres cycles de densification, notamment à plus haute température, ont été réalisés en vue d'obtenir des échantillons de densités supérieures à celles présentées dans le Tableau V-5. Cependant, le retrait du composé lors de l'étape de densification cesse à partir de températures légèrement inférieures à 600 °C comme l'illustre la Figure V-15. Aucune amélioration de densité n'a donc pu être obtenue. Les mécanismes de frittage intervenants n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie.

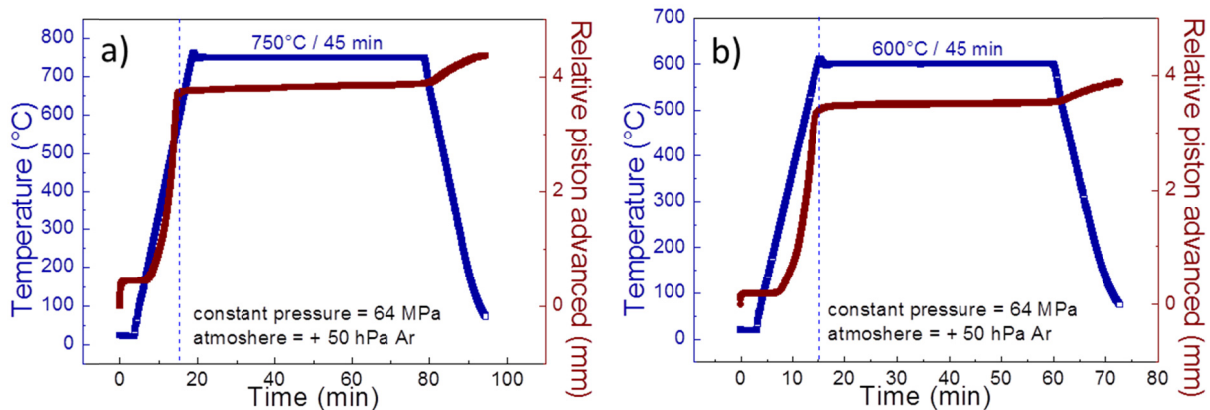


Figure V-15. Courbes de retrait et de température de traitement thermique par Spark Plasma Sintering pour l'échantillon colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{S}_6\text{S}_{32}$  a) à 750 °C et b) à 600 °C

Par ailleurs, les températures de densification plus élevées au SPS ne semblent pas affecter significativement les propriétés de transport du composé. Nous avons donc choisi de conserver le cycle thermique à 600 °C (Figure V-15b) afin de limiter la volatilisation du soufre.

### 3.2.2. Analyses structurales

Suite à l'étape de densification par SPS à 600 °C, les quatre échantillons de la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  se composent de la phase colusite pure et bien cristallisée. Les diffractogrammes de rayons X et de neutrons sur poudre de l'échantillon non substitué confirment l'absence de phases secondaires telle que la phase digenite  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  (Figure V-16). La structure cristalline (groupe d'espace  $P\bar{4}3n$ ;  $a = 10.538 - 10.621 \text{ \AA}$ ) du composé colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ , résolu par Spry *et coll.*,<sup>20</sup> est confirmée par affinements Rietveld sur l'ensemble des diagrammes de rayons X et neutrons (Tableau V-6) avec des facteurs de fiabilité faibles.

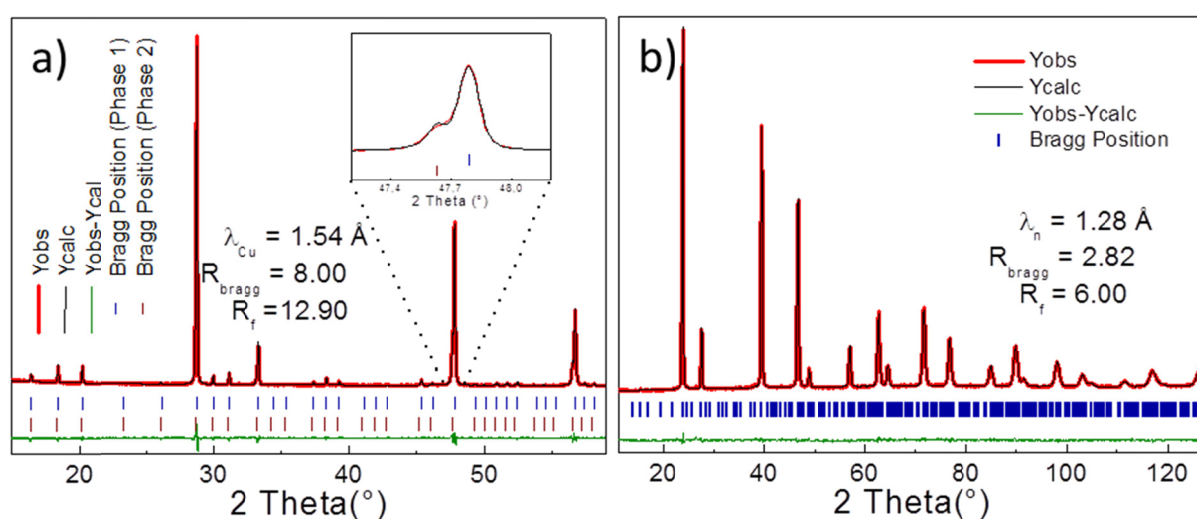


Figure V-16. Affinements Rietveld a) du diffractogramme de rayons X sur poudre (avec l'agrandissement de la réflexion (440) en insert) et b) du diffractogramme de neutrons sur poudre (ILL-D1B) du composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  synthétisé par mécanosynthèse et densifié par SPS à 600°C

L'agrandissement de la réflexion (440) sur le diffractogramme de rayons X (Figure V-16a-insert) permet de mettre en évidence la présence du phénomène d'exsolution sur l'échantillon non substitué tel que rapporté dans la littérature sur le composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ .<sup>20-23</sup> Pour rappel, le phénomène d'exsolution correspond à une dissociation de la phase colusite en deux phases structurellement identiques avec des paramètres de maille sensiblement différents. Cela se traduit par un dédoublement de l'ensemble des pics de diffraction. Nous avons pu tenir compte de la présence des deux phases  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  dans l'affinement Rietveld (Tableau V-4a) et ainsi pu déterminer les paramètres de maille respectifs de chaque phase. Des valeurs de  $a = 10.757(6) \text{ \AA}$  et  $10.790(6) \text{ \AA}$  sont obtenues pour les phases 1 et 2, respectivement, avec une proportion relative de  $\approx 80\%$  et  $\approx 20\%$ . Aucune différence notable de composition n'a pu être estimée par les analyses EDS réalisées par microscopie électronique (MEB et MET) entre les deux phases. Ces dernières étant intimement liées et indissociables d'un point de vue microstructural, il est difficile de pouvoir estimer avec exactitude un écart de composition.

Néanmoins, en comparant nos données XRD avec celles rapportées par Kim *et coll.*,<sup>23</sup> nous pouvons supposer que notre phase principale (80%) pourrait correspondre à une phase riche en V et Sn en raison de son paramètre de maille sensiblement plus faible.

a)

$P\bar{4}3n$	X-ray (phase1- phase2)	Neutron
a (Å)	10.757(1) - 10.791(2)	10.721(1)
V (Å <sup>3</sup> )	1244.9(1) - 1256.8(1)	1232.6(1)
R <sub>Bragg</sub> ; R <sub>f</sub>	8.00 - 12.9 ; 7.96 - 10.9	2.82 ; 6.00
R <sub>wp</sub> ; R <sub>exp</sub>	14.1 - 20.3 ; 8.99 - 12.98	5.95 ; 0.706
Chi <sup>2</sup>	2.45	71.10

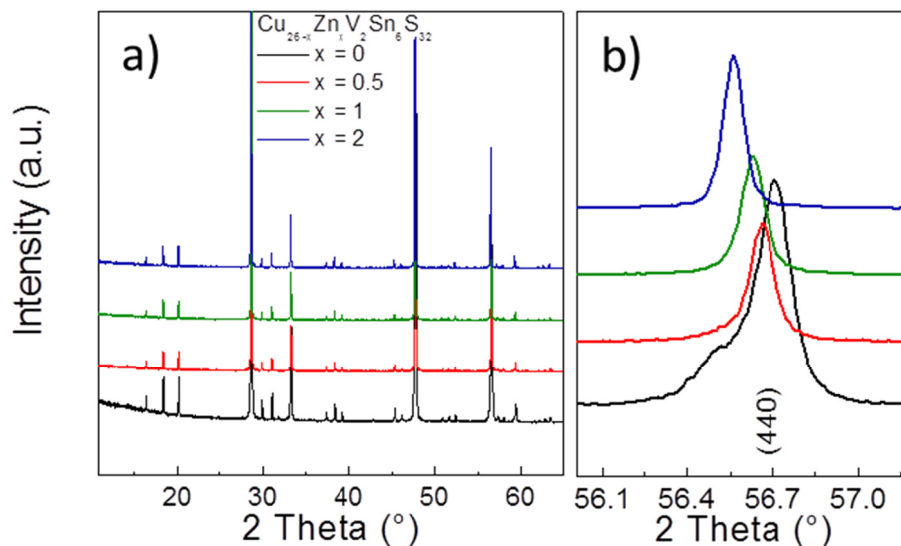
b)

Atom	Site	x	y	z	Occ.	B <sub>iso</sub>
Cu1	6d	¼	0	½	1.00	0.7(2)
Cu2	8e	0.248(2)	0.248(2)	0.248(2)	1.00	1.7(2)
Cu3	12f	0.251(2)	0	0	1.00	1.2(2)
V1	2a	0	0	0	1.00	-
Sn1	6c	¼	½	0	1.00	0.7(2)
S1	8e	0.113(2)	0.113(2)	0.113(2)	1.00	0.7(4)
S2	24i	0.372(3)	0.372(3)	0.126(3)	1.00	0.6(1)

*Tableau V-6. a) Paramètres de maille et facteurs de reliabilité des affinements Rietveld des diagrammes de rayons X ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) et de neutrons ( $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ ) du composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ ; b) coordonnées atomiques, taux d'occupation et paramètres d'agitation thermique isotropes du composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  issus des données de diffraction sur poudre de neutrons enregistrées à température ambiante*

Contrairement à la phase  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  synthétique et stœchiométrique, la forme minérale de la colusite, naturellement présente dans la lithosphère, cristallise habituellement en un grand nombre d'isotypes. Ces phase ne diffèrent les unes des autres qu'en terme de composition chimique, d'où la formule générale  $M_{34\pm x}S_{32}$  ( $M = Cu, As, V, Sn, Ge, Sb, Fe$ ).<sup>16</sup> La plupart de ces structures minérales sont naturellement stabilisées par la présence d'impuretés. Dans le cas des sulfures de Cu, on peut retrouver les éléments Fe, Zn, Ag, As ou encore Hg.<sup>20</sup> Pour le composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ , la résolution de la structure cristalline a été réalisée uniquement sur des échantillons contenant en faibles proportions du Fe, Ge et/ou As.<sup>20</sup> Contrairement aux minéraux naturels, les échantillons synthétiques de laboratoire sont élaborés à partir d'éléments très purs comme précurseurs ce qui peut conduire à ce phénomène d'exsolution. En exemple, le phénomène d'exsolution est également observée sur la tétraédrite synthétique et non substituée, conduisant à des phases pauvres ( $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ) et riches ( $Cu_{14}Sb_4S_{13}$ ) en Cu.<sup>38</sup> La phase pure  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  n'a jamais été synthétisé pure à ce jour. Une des observations expérimentales qui soutient ce raisonnement est la disparition du phénomène d'exsolution lors de la

substitution du Zn sur le Cu comme l'illustre la Figure V-17b. La substitution du Zn agit comme une impureté et stabilise la structure, même en faible proportion ( $x = 0.5$ ), ce qui entraîne la formation d'une seule phase  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . Une observation similaire a été rapportée sur le composé tétraédrite  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  avec une substitution du Cu par le Ni.<sup>34,39</sup>



*Figure V-17. Diffractogrammes de rayons X sur poudre a) de la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  pour  $x = 0, 0.5, 1, 2$  après densification par Spark Plasma Sintering à  $600^\circ\text{C}$  et b) agrandissement de la réflexion (440)*

L'existence de la solution solide  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) se confirme à travers l'évolution des paramètres de maille (Figure V-18.). En effet, ces derniers augmentent proportionnellement avec le taux de substitution en Zn de  $a = 10.757(6)$  Å à  $a = 10.821(4)$  Å, respectivement pour  $x = 0$  (compte tenu du paramètre de la phase majoritaire) et  $x = 2$  (Figure V-18). Cette évolution du paramètre de maille peut être interprétée en raisonnant sur la charge formelle du composé. Pour rappel, du point de vue de la charge formelle, la colusite peut être décrite selon la formulation  $(\text{Cu}^+)_{22}(\text{Cu}^{2+})_4(\text{V}^{5+})_2(\text{Sn}^{4+})_6(\text{S}^{2-})_{32}$ . L'existence théorique d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  permet de supposer qu'il est possible de les substituer par un autre ion divalent, tel que le  $\text{Zn}^{2+}$ , à hauteur de 4 atomes de Cu par unité formulaire sans modification de la charge formelle. L'augmentation du paramètre de maille avec le taux de substitution serait donc en accord avec la différence des rayons ioniques du  $\text{Zn}^{2+}$  (0.60 Å), du  $\text{Cu}^+$  (0.60 Å) et du  $\text{Cu}^{2+}$  (0.57 Å) en coordinance tétraédrique.<sup>40</sup>

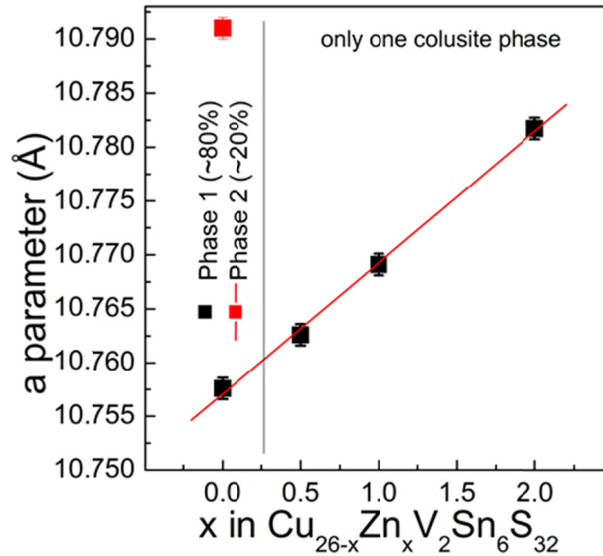


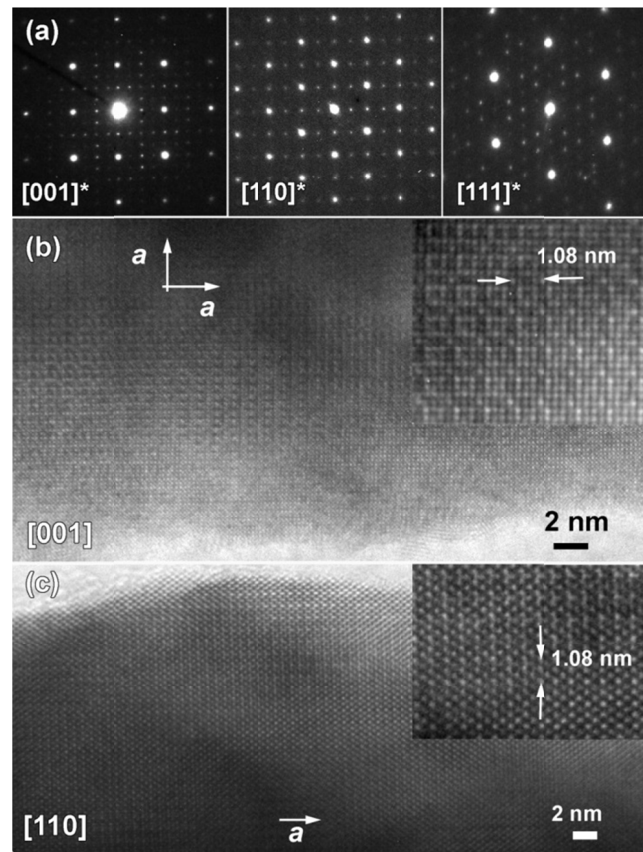
Figure V-18. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution en Zn

Dans le but d'approfondir l'analyse de structure par diffraction de rayons X, des mesures de diffraction des neutrons (DNP) sur poudre ont été réalisées afin de déterminer sur quels sites sont localisés les atomes de Zn. Les différences entre les longueurs de diffusion cohérentes du Cu (7.718 fm), Zn (5.680 fm) et V (- 0.3824 fm) sont assez significatives en diffraction des neutrons sur poudres pour éventuellement permettre une discrimination des atomes sur chaque site cristallographique. Ceci n'est pas envisageable par diffraction des rayons X sur poudre en raison de leurs numéros atomiques Z respectifs trop proches.<sup>41</sup> Les diffractogrammes de neutrons expérimentaux ont été comparés à des simulations considérant des atomes de Zn sur chaque site de Cu, mais aussi sur le site du V. Dans le premier cas, les variations d'intensité sont trop faibles pour conclure sur l'occupation préférentielle du Zn sur un site Cu particulier. Néanmoins, la présence d'atomes de Zn sur le site V a pu être exclue car elle aurait conduit à une forte augmentation de l'intensité de plusieurs pics de diffraction en cas d'occupation du Zn, ce qui n'a pas été observé expérimentalement (Annexe B-1). La substitution du Zn semble donc être localisée sur les sites Cu de manière aléatoire. En outre, la spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  de la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $x = 2$ ) montre la présence d'un seul pic centré à 1.53(3) mm/s sur l'ensemble de la série (Annexe B-2) correspondant à des valeurs de déplacements isomériques ( $IS$ ) caractéristiques des atomes de Sn dans l'état d'oxydation +IV (cf Chapitre IV).

Les études par microscopie électronique en transmission (MET) des échantillons de  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  après SPS montrent que la structure est ordonnée et exempte de défauts (Figure V-19). Les diagrammes de diffraction électronique (ED) des zones principales (Figure V-19a) s'indexent suivant le groupe d'espace  $P\bar{4}3n$  ( $a = 10.8 \text{ \AA}$ ). Aucune superstructure n'a été observée due à une mise en ordre possible à longue ou à courte distance du Zn ce qui appuie une distribution aléatoire. Les micrographies haute résolution illustrent bien ces résultats en



révélant une structure sans défaut qui atteste d'une bonne cristallinité du matériau (Figure V-19b et c) élaboré par mécanosynthèse et densification par SPS.

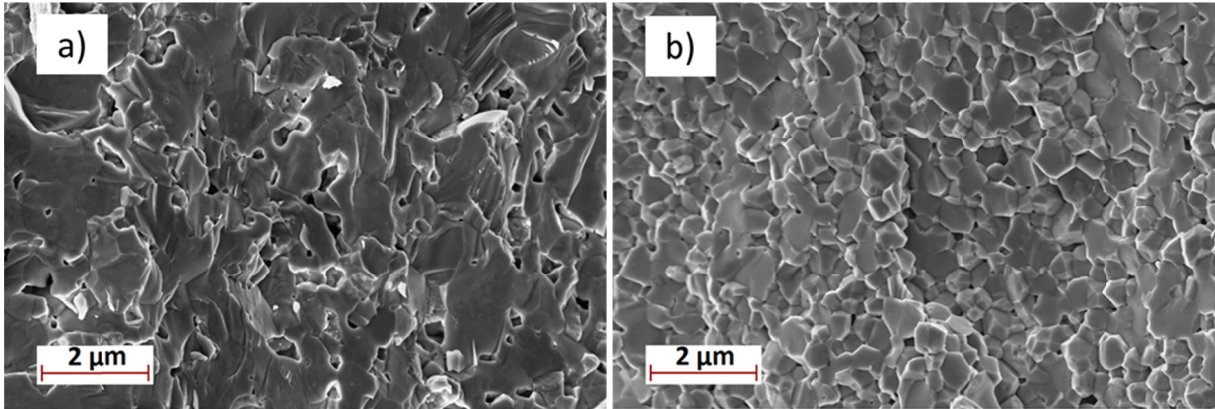


*Figure V-19. a) Clichés de diffraction électronique le long des axes de zone cristallographiques principaux  $[001]^*$ ,  $[110]^*$  et  $[111]^*$ ; b), c) micrographies haute résolution  $[001]$  et  $[110]$  correspondantes de l'échantillon non-substitué  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  après SPS*

### **3.2.3. Microstructures et propriétés mécaniques**

Lors des étapes d'élaboration et d'analyses structurales, nous avons constaté que la substitution au Zn élimine le phénomène d'exsolution, stabilise la phase d'un point de vue structural et aboutit à des échantillons ayant une meilleure tenue mécanique (moins fragiles). Nous avons donc souhaité corrélérer ce phénomène d'exsolution à l'évolution microstructurale de nos matériaux. Cette évolution de la microstructure est illustrée par les micrographies obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une section transverse fracturée des échantillons  $Cu_{26-x}Zn_xV_2Sn_6S_{32}$  massifs pour  $x = 0$  et  $x = 2$  (Figure V-20a et b, respectivement). L'échantillon non-substitué ( $x = 0$ ) présente une microstructure caractérisée par des fissures et des formes de grains déformées de taille indéfinie (Figure V-20a). Cet échantillon présente une exsolution à température ambiante. Il est donc formé par deux (au minimum) phases  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  ayant des paramètres de maille légèrement différents. La formation de ces deux

phases lors du processus de refroidissement est susceptible d'induire certaines contraintes microstructurales. Ces contraintes seraient susceptibles d'être à l'origine de la formation des fissures observées et pourraient conduire à cette microstructure de l'échantillon massif non-substitué. Les échantillons substitués au Zn (par exemple  $x = 2$  sur la Figure V-20b) ne sont pas exsolués et présentent une microstructure homogène caractérisée par une forme de grain uniforme et une distribution granulométrique de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  (Figure V-20b) ce qui supporte notre interprétation.



*Figure V-20. Micrographies MEB de sections transversales fracturées de composés de la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  après densification par SPS: a)  $x = 0$ ; b)  $x = 2$*

D'autre part, nous avons pu relier ce contraste microstructural avec les propriétés mécaniques des différents échantillons. Si les propriétés mécaniques des matériaux thermoélectriques sont rarement rapportées dans la littérature, elles restent néanmoins primordiales en vue de l'intégration des matériaux dans des modules thermoélectriques. Le Tableau V-7 résume les propriétés mécaniques déterminées par microdureté Vickers ( $\text{HV}_{0.1}$ ), nano-indentation et tests de compression. Les valeurs de dureté Vickers sont équivalentes entre le bord et le centre des échantillons analysés. Ces résultats indiquent une bonne homogénéité de nos échantillons massifs obtenus par densification SPS. Les valeurs de dureté Vickers  $\text{HV}_{0.1}$  sont comprises dans la gamme de valeurs 310 - 350 HV, indépendamment de la stœchiométrie, et restent constantes sur l'ensemble de la section des échantillons, comme l'illustre la Figure V-21a sur l'échantillon  $x = 1$ . Les expériences de nano-indentation sur la série ont révélé des résultats similaires qui témoignent d'une influence moindre de la concentration en Zn sur ces caractéristiques mécaniques. Les résultats de nano-dureté (surface) et de micro-dureté (globale) semblent indiquer que les échantillons présentent des propriétés de dureté similaires à leur surface et au coeur, indépendamment de la valeur de  $x$ . Les propriétés de dureté du composé ne semblent que peu affectées par les changements microstructuraux induits par la substitution au Zn.



$Cu_{26-x}Zn_xV_2Sn_6S_{32}$	Compression tests			Nanoindentation tests		Vickers
	E (GPa)	$s_u$ (MPa)	$s_D/s_u$	H (GPa)	Modulus (GPa)	HV <sub>0.1</sub>
x = 0	20	66 ± 15	0.878	2.8 ± 0.1	36.8 ± 2.8	350 ± 13
x = 0.5				2.4 ± 0.2	32.2 ± 4.0	310 ± 6
x = 1				2.3 ± 0.1	30.2 ± 2.8	336 ± 14
x = 2	22	95 ± 25	0.905	2.5 ± 0.3	30.7 ± 6.0	355 ± 10

Tableau V-7. Propriétés mécaniques de microdureté Vickers, de nano-indentation et de compression de la série  $Cu_{26-x}Zn_xV_2Sn_6S_{32}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

Néanmoins, les résultats des tests de compression ont révélé des divergences de propriétés mécaniques entre les échantillons de composition limite de la gamme (Figure V-21b). Les diagrammes de compression des échantillons  $x = 0$  et  $x = 2$ , ont montré un comportement élastique linéaire traditionnel jusqu'à la fracture de ces deux échantillons, représentatif de matériaux fragiles. Malgré une forte dispersion des valeurs de contrainte à la rupture, inhérente à de tels matériaux fragiles, une augmentation significative de la limite à la rupture est observée sur l'échantillon substitué ( $x = 2$ ). Cette amélioration de plus de 40% de la limite à la contrainte peut être interprétée par la modification microstructurale des échantillons substitués. En effet, l'échantillon non-substitué présente une microstructure caractérisée par la présence de fissures ce qui n'est pas le cas des échantillons substitués.

Ces résultats témoignent qu'il est profitable de substituer le matériau colusite-Sn pour améliorer les propriétés mécaniques de résistance à la contrainte de ce dernier. La substitution au Zn permet d'éliminer l'exsolution présente dans la  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  synthétique non-substitué tel qu'il l'a été rapportée dans la littérature.<sup>22,23</sup> L'exsolution étant probablement à l'origine de contrainte structurale impliquant la formation de défauts microstructuraux (fissures). L'élimination de ce phénomène permet d'améliorer grandement les propriétés mécaniques du composé.

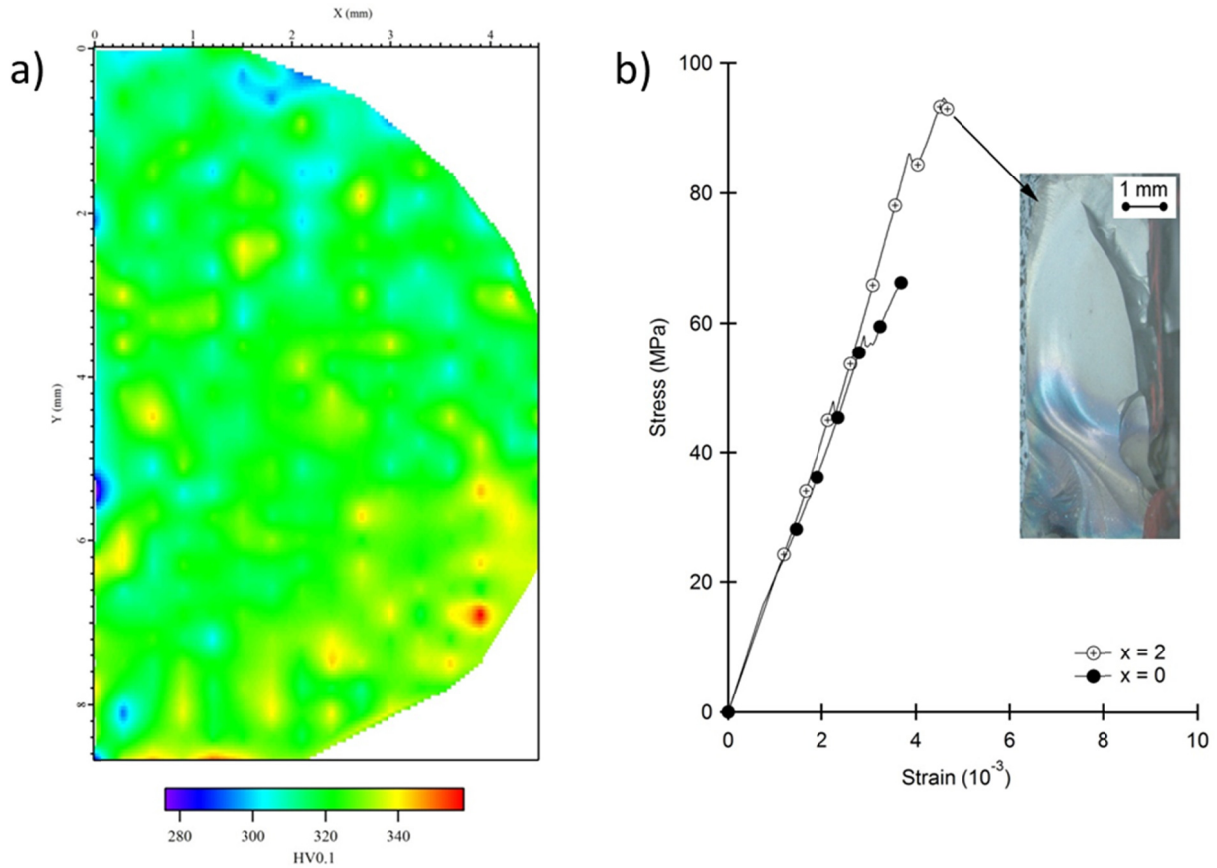


Figure V-21. a) Cartographie de la microdureté Vickers  $\text{HV}_{0.1}$  d'une section de l'échantillon dense  $x = 1$ ; b) Courbes de contrainte-déformation monotone obtenues en compression pour les échantillons  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  pour  $x = 0$  et  $x = 2$ . L'insert montre la morphologie de la fracture de l'échantillon  $x = 2$  après un test de compression

### 3.2.4. Propriétés thermoélectriques

- **Propriétés de transport électriques et facteurs de puissance**

Les propriétés de transport électroniques sont décrites sur la Figure V-22. La dépendance en température du coefficient Seebeck  $S$ , la résistivité électrique  $\rho$  et le facteur de puissance  $PF$  entre 300 K et 700 K dans la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ , sont présentées sur les Figure V-22a,b et c, respectivement. Indépendamment de la teneur en Zn, une valeur positive du coefficient Seebeck est mesurée et confirme que les porteurs de charge majoritaire sont les trous en accord avec la littérature.<sup>21,22</sup> Les valeurs de coefficient Seebeck varient de +30  $\mu\text{V}/\text{K}$  à +94  $\mu\text{V}/\text{K}$  pour l'échantillon non-substitué, de 300 K à 700 K. Ces valeurs sont largement inférieures à celles rapportés dans les articles sur le composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $S = +125 \mu\text{V}/\text{K}$  et  $S = +215 \mu\text{V}/\text{K}$ , à, respectivement, 300 et 673 K.<sup>21,23</sup> Cependant, nos données sont en accord avec les propriétés plus «métalliques» ( $S = +27 \mu\text{V}/\text{K}$  à 300 K) rapportées dans la seconde publication de Suetkuni *et coll.* de 2014.<sup>22</sup> De telles différences sont intimement liées à la stœchiométrie des composés après synthèse. En effet, les conditions de synthèse des poudres (tube scellé ou

mécanosynthèse) et de densification (Pressage à chaud ou Spark Plasma Sintering) sont la source d'écart de stœchiométrie se répercutant également sur la structure/microstructure ainsi que sur la concentration en porteurs de charge. Ce point sera abordé en détails dans la dernière partie de ce chapitre. Sur la série  $Cu_{26-x}Zn_xV_2Sn_6S_{32}$ , le coefficient Seebeck augmente linéairement avec le taux de Zn de  $S = +30 \mu V/K$  à  $S = +66 \mu V/K$  à 300 K pour  $x = 0$  et  $x = 2$ , respectivement (Figure V-22a). Cette évolution est en accord avec le remplissage des trous dans la bande de valence lors du remplacement du Cu par le Zn et donc d'une diminution de la concentration en porteurs de charge.<sup>22,23</sup> La bande de valence n'étant pas totalement remplie pour  $x = 2$ , les matériaux présentent un comportement métallique (augmentation de  $S$  avec  $x$ ) quelque soit la valeur de  $x$  (Figure V-22a). Plusieurs tentatives de mesure de la concentration des porteurs de charge par effet Hall ont été réalisées dans le but de soutenir cette interprétation. Néanmoins, ce n'est que récemment que nous avons pu exploiter, en partie, les données expérimentales. Des concentrations de porteurs de charge de  $n = 3.14 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et  $3.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ont été déterminées sur deux échantillons distincts dans la colusite non-substituée ( $x = 0$ ). Ces valeurs sont en accord avec le taux de porteurs de  $n = 3.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  déterminé par les calculs de structure de bande électronique (cf. Chapitre V-3.1.2). Les résultats obtenus sur l'échantillon  $x = 1$  indique une concentration de porteurs plus faible de  $n = 2.71 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  en accord avec l'évolution des propriétés électriques. Les résultats sur les composés  $x = 0.5$  et  $x = 2$  restent, à ce jour, inexploitable et des mesures supplémentaires sont prochainement planifiées.

En parallèle, des valeurs de résistivité électrique croissantes avec la température de  $\rho = 0.44$  à  $1.25 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  entre 300 K et 700 K, respectivement (Figure V-22b), sont observées pour l'échantillon non substitué. Ces valeurs correspondent à celles de la littérature présentant un coefficient Seebeck équivalent,<sup>22</sup> malgré des densités plus élevées obtenues dans nos échantillons ( $\approx 91\%$  contre  $78\%$ ). Pour les taux de substitution de  $x = 0.5$  et  $1$ , les valeurs de résistivité électrique augmentent très légèrement mais restent similaires à celles de l'échantillon non-substitué. Ce point suggère que la diminution de la concentration des porteurs de charge est suffisamment faible pour ne pas affecter de manière importante le transport électrique du matériau. Enfin, pour  $x = 2$ , la diminution du taux de porteurs entraîne une augmentation significative de la résistivité avec des valeurs en moyenne 3 fois plus grandes de celles du reste de la série.

L'augmentation du coefficient  $S$  associée à une résistivité électrique stable a permis d'obtenir un facteur de puissance  $PF$  maximum de  $0.92 \text{ mW/m K}^2$  à 700 K (Figure V-22c) pour  $x = 1$ . A ce jour, cette valeur est la valeur la plus élevée rapportée dans la littérature pour le composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ . Cela correspond à une augmentation de  $100\%$  en comparaison des premières valeurs rapportées sur le composé colusite-Sn ( $PF \approx 0.5 \text{ mW/m K}^2$ ).<sup>21,23</sup> Pour l'échantillon  $x = 2$ , l'augmentation importante de la résistivité électrique (Figure V-22b) entraîne

une réduction non négligeable du facteur de puissance, en particulier à haute température (Figure V-22c).

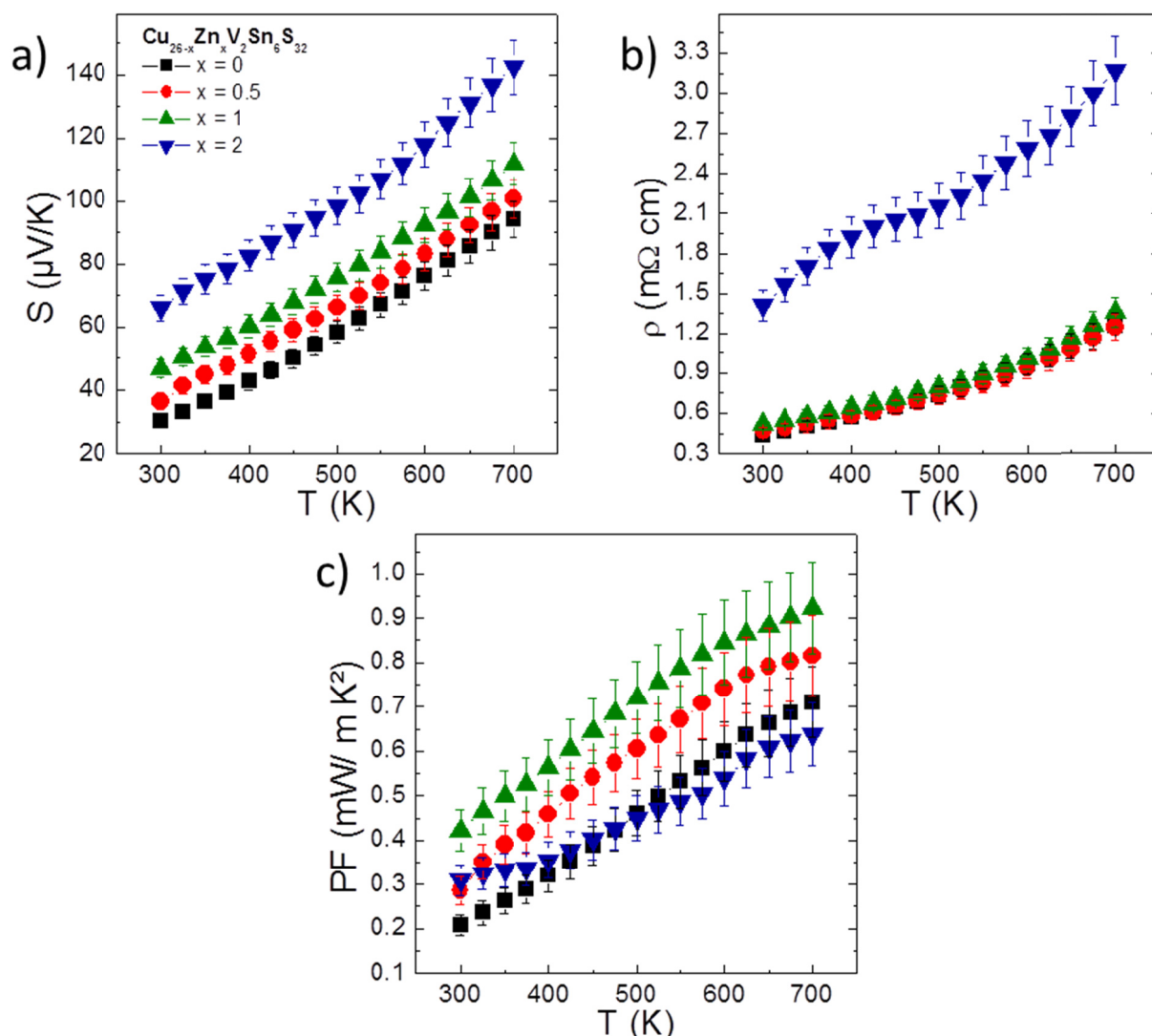


Figure V-22. Dépendances en température a) du coefficient Seebeck  $S$ , b) de la résistivité électrique  $\rho$ , et c) du facteur de puissance  $PF$  de la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

- **Propriétés de transport thermiques**

La Figure V-23 présente la dépendance en température de la conductivité thermique  $\kappa$  ainsi que de sa part phononique de l'ensemble de la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Pour les échantillons  $0 \leq x \leq 1$ , les valeurs de conductivité thermique sont similaires et comprises dans la gamme  $\kappa = 2.60 - 2.90 \text{ W/m K}$  à 300 K et  $\kappa = 1.63 - 1.67 \text{ W/m K}$  à 700 K. Une diminution significative de la conductivité thermique (Figure V-23) est observable sur l'échantillon  $x = 2$  avec des valeurs de  $\kappa = 1.97$  et  $1.11 \text{ W/m K}$ , respectivement à 300 K et 700 K, soit une diminution de l'ordre de 30%. Cette diminution est principalement attribuée à la réduction importante de la contribution électronique de la conductivité thermique en lien avec

l'augmentation de la résistivité électrique de l'échantillon  $x = 2$  (Figure V-22b). Les faibles valeurs de conductivité thermique phononique sont en accord avec la structure complexe du composé ( $\kappa = 1.35 - 1.52 \text{ W/m}$  à 300 K) et sont semblables aux valeurs rapportées dans la littérature sur la série présentant des propriétés de transport électronique similaires.<sup>22</sup> Néanmoins, ces conductivités thermiques phononiques  $\kappa_{latt}$  restent supérieures aux valeurs obtenues sur les séries de composés ayant des coefficients Seebeck plus élevés.<sup>21,23,42</sup> Nous montrerons dans le chapitre suivant que ces écarts de propriétés de transport thermique sont provoqués par la présence/absence de défauts structuraux en fonction des modes d'élaboration des échantillons.

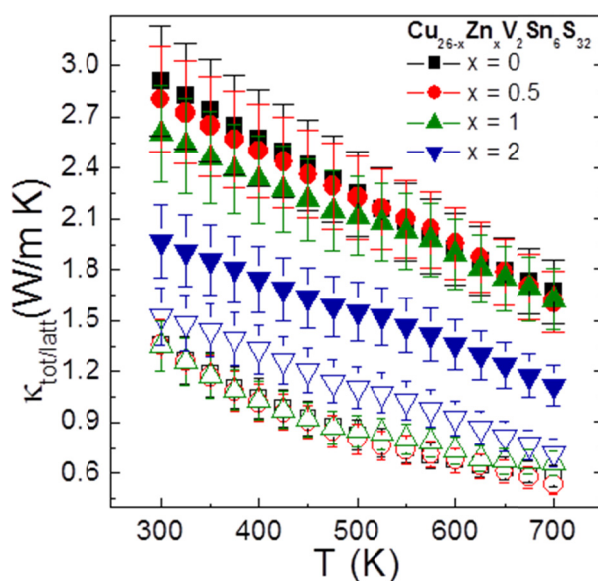


Figure V-23. Dépendances en température de la conductivité thermique  $\kappa$  (symboles pleins) et de la conductivité thermique du réseau  $\kappa_{latt}$  (symboles creux) de la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

La dépendance en température de la figure de mérite  $ZT$  de la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), est présentée sur la Figure V-24. Des valeurs maximales de 0.40 à 700 K sont obtenues sur les échantillons de compositions  $x = 1$  et  $x = 2$ . Pour l'échantillon  $x = 1$ , le facteur de puissance élevé ( $PF = 0.92 \text{ mW/m K}^2$  à 700 K) permet d'obtenir cette valeur de  $ZT$  plus élevée à 700 K. Cependant, pour l'échantillon  $x = 2$ , le facteur de puissance est beaucoup plus faible et la diminution de la conductivité thermique totale de ce dernier lui permet d'atteindre cette valeur de  $ZT$  à haute température.

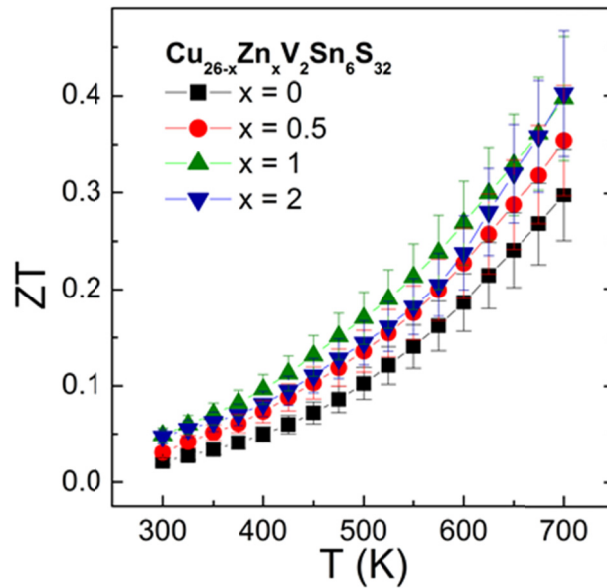


Figure V-24. Dépendances en température de la figure de mérite  $ZT$  de la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

Ces résultats ont prouvé la faisabilité de l'élaboration du composé colusite par mécanosynthèse suivie d'une densification par SPS. Cette approche permet de réduire considérablement le temps de synthèse du composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  qui nécessite initialement plus d'une centaine d'heures de traitement thermique par voie conventionnelle et densification par pressage à chaud.<sup>21-23</sup> Nous avons montré que la mécanosynthèse suivie d'une densification SPS permet d'obtenir des échantillons de haute pureté et bien cristallisés pour une dizaine d'heures de synthèse. En outre, l'utilisation de la substitution du Cu par le Zn aboutit à une amélioration significative des propriétés de tenue mécanique ainsi que du facteur de puissance le plus élevé grâce à l'optimisation de la concentration de porteurs de charge. Cependant, nos échantillons se situent dans la gamme de propriétés caractérisée par des propriétés de transport plus «métalliques». La conductivité thermique trop élevée de nos échantillons constitue un facteur limitant une réelle amélioration de la figure de mérite du composé. La très faible conductivité thermique phononique  $\kappa_{latt} = 0.5 \text{ W/m K}$ , rapportée dans les articles de K. Suekuni, combinée à un facteur de puissance optimisé, obtenu sur nos échantillons, serait susceptible de promouvoir des figures de mérites élevées. Nous avons donc entrepris une étude plus approfondie visant à corréler l'influence des procédés de synthèse et densification sur les propriétés électriques et thermiques. Une collaboration avec K. Suekuni (Université de Kyushu) et M. Ohta (ASIT Tsukuba) a été entreprise début 2016. Dans le cadre de mon séjour au Japon (Juillet/Août 2016, JSPS Summer Fellowship). J'ai pu réaliser le frittage par pressage à chaud (Hot Pressing) de mes poudres synthétisées par mécanosynthèse au sein du laboratoire de M. Ohta. Nos poudres étant homogènes et stœchiométriques, l'objectif était d'étudier l'influence de la technique de

densification ainsi que les paramètres associés (pression, température, atmosphère) sur les propriétés finales des matériaux.

### **3.3. Méthode d'élaboration et influence sur le désordre structurale**

Lors de l'état de l'art, ainsi que dans nos premiers résultats, nous avons mis en évidence des divergences importantes dans les propriétés de transport électroniques et thermiques du composé colusite. Par exemple, sur la phase non-substituée  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ , des conductivités thermiques phononiques faibles  $\kappa_{latt} \approx 0.50 - 0.55$  W/m K à 300 K ont été rapportées dans quatre études,<sup>21,23,36,42</sup> alors que des valeurs supérieures de l'ordre de 0.90 - 1.35 W/m K, ont été déterminées à la même température, dans deux études en incluant nos résultats.<sup>22</sup> Ces deux comportements distincts semblent intimement liés à la présence de défauts structuraux/microstructuraux. En comparant soigneusement les propriétés électriques, on peut établir que les échantillons avec des valeurs de  $\kappa_{latt}$  supérieures sont plus «métalliques» avec un coefficient Seebeck  $S$  plus faible de  $S \approx +30$   $\mu$ V/K et une résistivité électrique  $\rho$  autour de 0.6 m $\Omega$  cm à 300 K. Par opposition, les échantillons à très faibles valeurs de  $\kappa_{latt}$  sont caractérisés par des coefficients Seebeck plus élevés de  $S \approx +100 - 130$   $\mu$ V/K et des résistivités électrique  $\rho$  dans une gamme de valeurs plus élevée de  $\rho \approx 3.5 - 6.0$  m $\Omega$  cm. Cela indique que les différentes méthodes de traitement décrites dans la littérature (techniques de synthèse et de densification des poudres) donnent lieu à des caractéristiques structurales spécifiques et/ou à des écarts de stœchiométrie pouvant expliquer ces divergences de propriétés de transport.

#### **3.3.1. Elaboration des matériaux (Spark Plasma Sintering / Hot Pressing)**

Pour étudier l'effet du procédé de synthèse, et notamment de densification, nous avons réitéré l'élaboration de poudre par mécanosynthèse en utilisant des paramètres identiques à ceux présentés par le Tableau V-4. Le même lot de poudre obtenu est ensuite densifié en utilisant deux méthodes de densification différentes:

- le frittage par Spark Plasma Sintering à 600 °C (SPS 873 K) selon le cycle indiqué lors de la partie précédente, rappelé sur le Tableau V-8, afin d'avoir des échantillons de référence provenant du même lot de poudre (CRISMAT),
- le pressage à chaud à 750 °C (HP 1023 K) suivant le cycle présenté sur le Tableau V-8 (AIST Tsukuba); ce cycle thermique de densification correspond aux traitements utilisés dans les articles publiés par Suekuni *et coll.* sur le composé colusite à très faible  $\kappa_{latt}$ .<sup>21-23,42</sup>



Paramètres SPS	Température maximum	Rampes	Temps de plateau	Force uniaxiale appliquée	Matrice utilisée	Pression résultante	Atmosphère	Masse de poudre	Densité relative (%)
SPS-1	600 °C	50 °C/min	45 min	5 KN	Graphite $\phi$ 10 mm	64 MPa	50 hPa d'Argon	2.9 g	90.9
SPS-2									89.3
HP-1	750 °C	10 °C/min Montée	60 min	9 KN	Graphite $\phi$ 15 mm	70 MPa	300 ml/min d'Argon	2 g	91.6
HP-2		20 °C/min descente							87.4

Tableau V-8. Paramètres de densification par Spark Plasma Sintering et pressage à chaud

### 3.3.2. Analyses structurales

La pureté des échantillons a été confirmée par affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X (Figure V-25) et de neutrons sur poudre enregistrée à température ambiante (**Annexe B-3**). Les résultats des affinements confirment la structure cubique (groupe d'espace  $P\bar{4}3n$ , n ° 218) de la colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ , résolue par Spry *et coll.*,<sup>20</sup> sur les deux échantillons avec des facteurs de reliabilité faible (Tableau V-9). Bien que la forme des pics de diffraction et les positions atomiques affinées semblent équivalentes, certaines différences sur les positions et intensités des pics sont observées entre les deux échantillons.

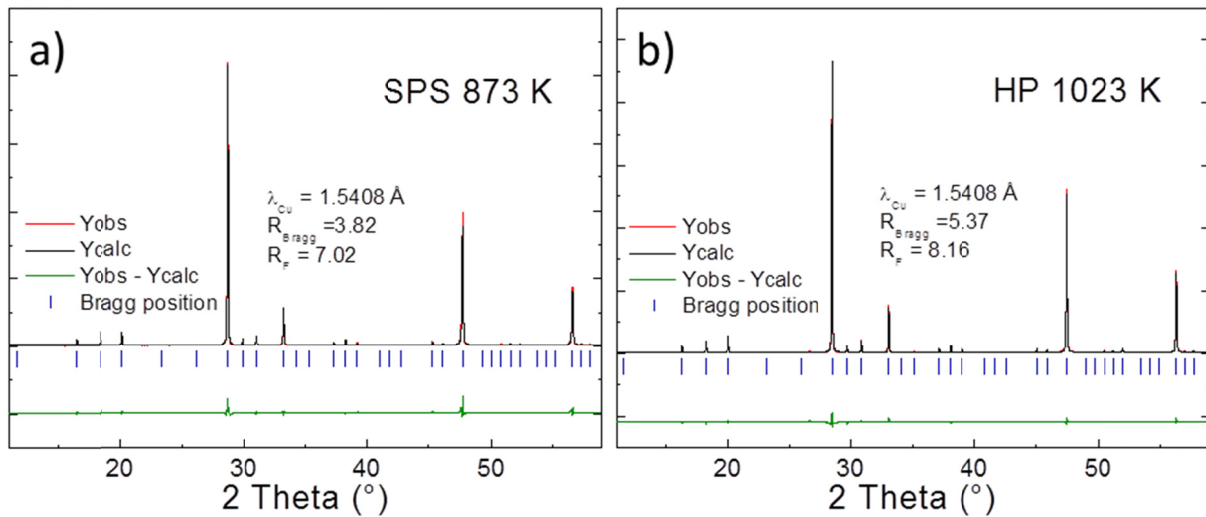


Figure V-25. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de l'échantillon  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  après densification par a) Spark Plasma Sintering à 873 K et b) pressage à chaud à 1023 K

Les affinements Rietveld combinés des modèles de diffraction de rayons X et neutrons sur poudre conduisent à un paramètre de maille légèrement plus élevé pour l'échantillon densifié par HP à 1023 K ( $a = 10.827 (1) \text{ \AA}$ , à partir de données DRX) par rapport à l'échantillon densifié par SPS à 823 K ( $a = 10.771 (1) \text{ \AA}$ , à partir des données DRX). Ces paramètres de maille sensiblement différents entre les échantillons tendent à suggérer l'existence d'une légère



déviations de la composition chimique entre les échantillons. En outre, les données issues des affinements des diagrammes de diffraction de rayons X et neutrons de l'échantillon densifié par SPS à 823 K semblent sensiblement plus proches de la structure cristallographique rapportée par Spry *et coll.* que celles de l'échantillon densifié par HP à 1023 K.<sup>20</sup> Ceci concorde avec des facteurs de fiabilité légèrement plus faibles (Figure V-25 et Tableau V-9) pour l'échantillon densifié par SPS.

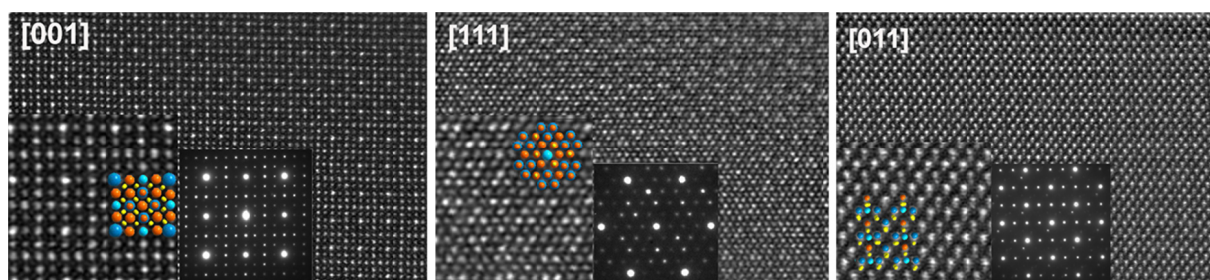
Cu <sub>26</sub> V <sub>2</sub> Sn <sub>6</sub> S <sub>32</sub> -Spark Plasma Sintering							Cu <sub>26</sub> V <sub>2</sub> Sn <sub>6</sub> S <sub>32</sub> -Hot Pressing						
atome	Site	x	y	z	Biso	Occ.	atome	Site	x	y	z	Biso	Occ.
Cu1	6d	0.25	0	0.5	1.23(14)	1.00	Cu1	6d	0.25	0	0.5	0.46(9)	1.00
Cu2	8e	0.255(1)	0.255(1)	0.255(1)	1.21(16)	1.00	Cu2	8e	0.257(1)	0.257(1)	0.257(1)	1.90(12)	1.00
Cu3	12f	0.254(1)	0	0	1.12(10)	1.00	Cu3	12f	0.253(1)	0	0	1.48(9)	1.00
V1	2a	0	0	0	1.00	1.00	V1	2a	0	0	0	1.00	1.00
Sn1	6c	0.25	0.5	0	1.52(8)	1.00	Sn1	6c	0.25	0.5	0	1.39(7)	1.00
S1	8e	0.129(2)	0.129(2)	0.129(2)	0.38(43)	1.00	S1	8e	0.124(2)	0.124(2)	0.124(2)	0.62(47)	1.00
S2	24i	0.380(1)	0.366(1)	0.126(1)	1.11(19)	1.00	S2	24i	0.379(1)	0.367(1)	0.126(2)	1.15(20)	1.00
Neutron $\lambda_n$ = 1.28 Å	a = 10.699(1) Å		V = 1224.68(12) Å <sup>3</sup>		Neutron $\lambda_n$ = 1.28 Å			a = 10.750(1) Å		V = 1242.23(14) Å <sup>3</sup>			
	Chi <sup>2</sup> = 65.9		R <sub>bragg</sub> = 3.64		R <sub>f</sub> = 9.17		Chi <sup>2</sup> = 74.4		R <sub>bragg</sub> = 4.38		R <sub>f</sub> = 7.85		
XRD $\lambda_{Cu}$ = 1.54056 Å	a = 10.772(1) Å		V = 1249.7(4) Å <sup>3</sup>		XRD $\lambda_{Cu}$ = 1.54056 Å			a = 10.828(1) Å		V = 1269.50(3) Å <sup>3</sup>			
	Chi <sup>2</sup> = 12.5		R <sub>bragg</sub> = 3.82		R <sub>f</sub> = 7.02		Chi <sup>2</sup> = 6.85		R <sub>bragg</sub> = 5.37		R <sub>f</sub> = 8.16		

Tableau V-9. Tableau de résultats des affinements Rietveld du composé colusite  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  densifié par Spark Plasma Sintering à 873 K (gauche) et pressage à chaud à 1023 K (droite)

Afin de confirmer une possible déviation de la composition chimique entre les échantillons, une analyse EDS semi-quantitative, a été réalisée sur les grains révélés par fracture des matériaux denses. Les compositions moyennes mesurées sont  $Cu_{27.1}V_{1.9}Sn_{6.0}S_{31.0}$  pour les échantillons densifiés par HP à 1023 K et  $Cu_{25.3}V_{1.9}Sn_{6.0}S_{32.8}$  pour les échantillons densifiés par SPS à 823 K. A partir de ces analyses semi-quantitatives, il est possible de distinguer une tendance nette vers une composition riche en Cu et pauvre en soufre dans l'échantillon densifié par HP à 1023 K, en comparaison de l'échantillon densifié par SPS à 873 K. Cette composition chimique riche en Cu associée avec un paramètre de maille plus élevé des échantillons HP densifiés à 1023 K suggère une occupation de sites cationiques mixtes ou encore une insertion d'atome dans un site interstitiel de la structure.<sup>36,37</sup> Afin de confirmer ces hypothèses, plusieurs modèles structuraux ont été effectués sur les données de diffraction des rayons et neutrons sur poudre. Alors que les tentatives d'insertion d'atomes dans les sites interstitiels 6b (0, 0, 1/2) et/ou 24i (~0, ~1/4, ~1/4) n'améliorent pas le modèle initial, de légères améliorations ont été obtenues en tenant compte d'une substitution partielle du site V (site 2a) ainsi que du site Sn (site 6c) par des atomes de Cu. Cependant, de telles occupations mixtes ne peuvent être déterminées sans ambiguïté uniquement à partir des données seules de diffraction de rayons X et neutrons sur poudre.

Afin de confirmer la structure cristalline et d'étudier la structure à l'échelle locale, des analyses par microscopie électronique à transmission (MET), comprenant la diffraction

électronique (ED) et l'analyse HAADF-MET, ont été réalisées. Ces analyses ont montré les échantillons sont majoritairement bien cristallisés ce qui est en accord avec les analyses structurales précédentes. Les clichés de diffraction, ainsi que les micrographies HAADF-MET d'un échantillon densifié par SPS à 873 K, sont présentés sur la Figure V-26. Les échantillons semblent bien cristallisés. Sur cet échantillon, aucun défaut ni superstructure n'a été révélé comme il a déjà été mis en évidence dans la partie précédente.



*Figure V-26. Micrographies HAADF-MET typiques ainsi que les clichés de diffraction électronique correspondants à l'échantillon  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  densifié par SPS à 873 K pour les axes de zones [001], [111] et [011]. Les micrographies HAADF avec les modèles structuraux superposés sont données sous forme d'insertion. (Sn-bleu, V-bleu clair, Cu-orange, S-jaune)*

Les analyses MET de l'échantillon densifié par HP à 1023 K ont révélé dans deux nombreuses cristallites un fort désordre structural associé à différents défauts et caractéristiques structurales originales. La micrographie HAADF-MET présentée sur la Figure V-27a montre clairement la présence de défauts linéaires. En effectuant un balayage d'intensité sur une ligne d'atomes, il est possible d'obtenir un profil caractéristique où l'on observe trois principales intensités de colonnes atomiques pour le composé colusite-Sn. Compte tenu que le contraste de l'image HAADF-MET est directement proportionnel à l'épaisseur et au numéro atomique des éléments formant la colonne ( $\sim Z^2$ ), chaque colonne d'atomes peut être associée à un niveau propre de luminosité correspondant; dans ce cas, soit à du Sn pur ( $Z = 50$ ), à un mixe de Sn/V ou à du Cu pur ( $Z = 29$ ). (Figure V-26 et Figure V-27c). Une inspection approfondie des images montre la présence de colonnes Sn caractérisées par une luminosité nettement réduite par rapport aux colonnes Sn régulières très lumineuses. La comparaison des intensités révèle également que l'intensité au niveau des sites Sn est similaire à l'intensité des colonnes de Cu pure.

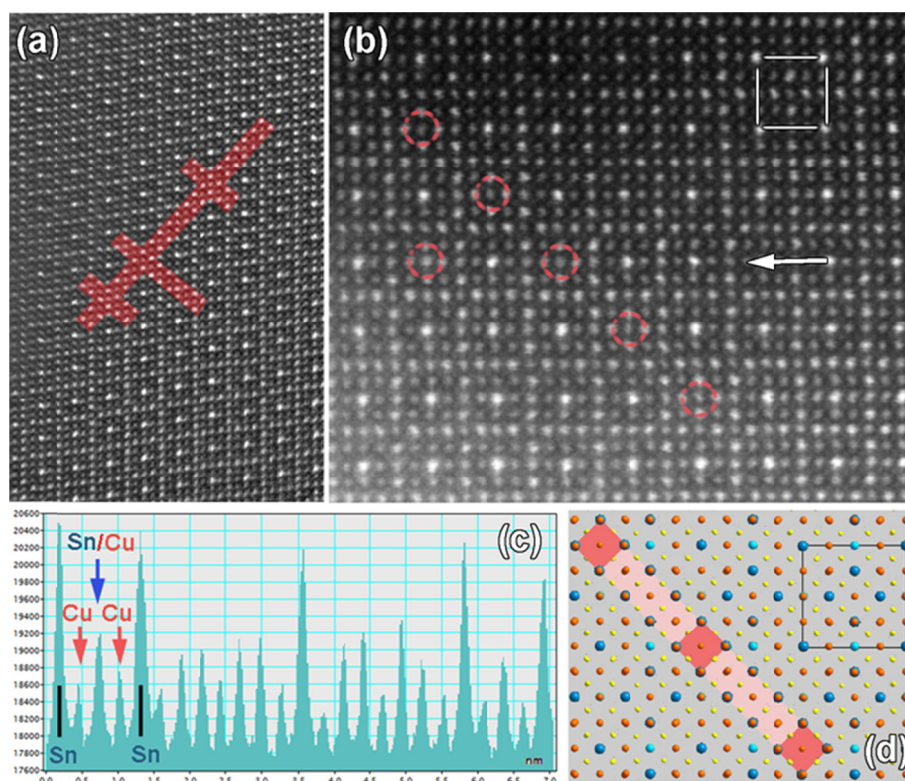
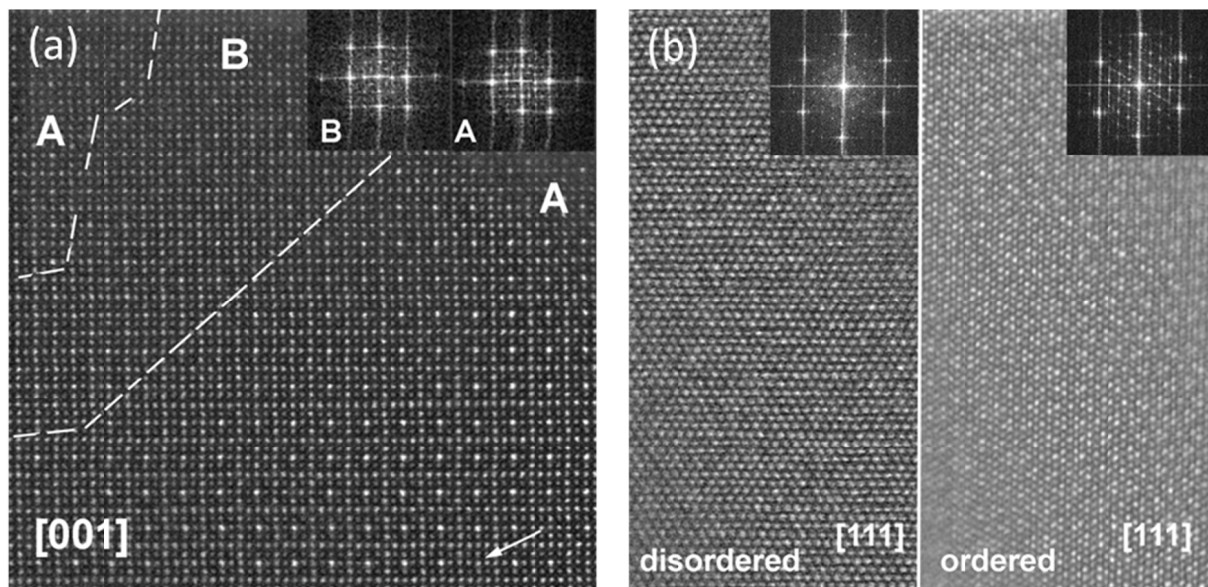


Figure V-27. a) Micrographie HAADF-MET de l'échantillon  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  densifié par pressage à chaud à 1023 K. La couleur rouge indique des défauts linéaires 1D répartis dans le cristal parfait du composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ . b) Agrandissement d'une partie du défaut de linéaire. Les cercles rouges représentent les colonnes de lacunes de Sn. c) Profil de balayage de ligne d'intensité le long de la couche atomique indiquée par la flèche blanche dans b). d) Modèle structural correspondant aux défauts linéaires dus aux lacunes de Sn.

À cet égard, il est probable que les défauts linéaires résultent de la présence de lacunes de Sn (Figure V-27b) plus ou moins ordonnées et/ou une occupation mixte Cu/Sn sur les sites Sn. (Figure V-27c). Ces observations locales confirment les hypothèses émises par les modèles d'affinement de diffraction des rayons X et neutrons sur poudre. Pour rappel, les affinements issus de la diffraction de rayons X suggéraient une substitution partielle des atomes V (site 2a) et/ou des atomes Sn (site 6c) par des atomes de Cu. Il convient de noter que de tels défauts ont été trouvés de manière ponctuelle et répartis aléatoirement sur le cristal. Dans certaines régions, ces défauts ont tendance à s'accumuler sous la forme de défauts linéaires (Figure V-27) et peuvent aller jusqu'à former de grandes régions (clusters) comme cela est illustré par la Figure V-28.

Ces régions sont parfaitement cohérentes étant donné que les structures cristallographiques sont équivalentes. Ces résultats sont en accord avec les observations de différentes colusites minérales rapportées par Spry *et coll.*<sup>20</sup> En effet, les auteurs ont rapporté

pour la première fois des domaines caractérisés par la présence de cations ordonnés ou désordonnés dans la colusite naturel de composition  $\text{Cu}_{24.3}\text{V}_{2.0}(\text{As}_{5.7}\text{Sb}_{0.6}\text{Fe}_{0.1})\text{S}_{32}$ .



*Figure V-28. Micrographie selon les axes a) [001] et b) [111] par HAADF-MET montrant la coexistence des régions désordonnées commandées à l'intérieur de la même cristallite dans l'échantillon densifié par pressage à chaud à 1023 K. Les modèles FT correspondants sont donnés sous forme d'insertions*

En résumé, les caractérisations structurales (DRX, DNP et HAADF-MET) associées aux analyses chimiques (EDS) ont permis de conclure que les échantillons densifiés par SPS à 823 K sont bien cristallisés et ordonnés. Néanmoins, nous avons pu mettre en avant que l'utilisation de la densification par HP à 1023 K favorise la création de défauts structuraux de courte et moyenne distance pouvant correspondre à des lacunes de Sn. Cette interprétation est corroborée par l'hypothèse proposée par Spry *et coll.*, à travers laquelle le domaine désordonné pourrait être un arrangement structural de type sphalérite pouvant correspondre à une phase pseudo-sulvanite  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$  (groupe d'espace,  $F\bar{4}3m$  n° 216,  $a = 5.34 \text{ \AA}$ ) par exemple.<sup>20</sup> En effet, la volatilisation du soufre plus importante associée à l'accumulation de lacunes de Sn lors de l'étape de densification par pressage à chaud pourrait favoriser la formation de ce type de phase, caractérisée par un ratio cation/soufre sensiblement plus faible ( $\text{C}^+/\text{S}^{2-} = 1$ ) de la phase  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $\text{C}^+/\text{S}^{2-} = 1.06$ ).

### **3.3.3. Propriétés thermoélectriques**

Toutes les mesures de propriétés ont été effectuées sur deux échantillons élaborés selon chaque méthode de densification. Les mesures ont été réalisées à la fois à l'AIST Tsukuba et au laboratoire CRISMAT sur chaque échantillon. Les Figure V-29a et b représentent, respectivement, la résistivité électrique  $\rho$  et le coefficient Seebeck  $S$  des deux lots d'échantillons sur la gamme de température comprise entre 300 et 675 K. Une légère dispersion des propriétés électriques est observable sur les deux ensembles d'échantillons, ce qui est conforme à la haute sensibilité à la stœchiométrie du composé colusite.<sup>23</sup> Les échantillons densifiés par HP à 1023 K présentent des résistivités électriques  $\rho$  et coefficients Seebeck  $S$  supérieurs en comparaison des autres échantillons densifiés par SPS à 823 K. Ces valeurs de propriétés de transport électroniques sont en accord avec nos résultats précédents et les études antérieures réalisées sur des composés de colusite à base de V, où nous avons mis en évidence deux comportements distincts.<sup>21,22,36,37</sup> Dans le présent travail,  $\rho$  et  $S$  évoluent à 300 K de  $\rho = 0.4 - 1.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  et  $S = +30 - +45 \text{ }\mu\text{V/K}$  pour les échantillons densifiés par SPS à 873 K. Pour les échantillons issus du HP à 1023 K, les valeurs varient de  $\rho = 1.9 - 2.8 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  et  $S = +90 - +101 \text{ }\mu\text{V/K}$  à 300 K. L'augmentation significative des valeurs de résistivité électrique  $\rho$  et de coefficient Seebeck  $S$  observée dans ces derniers échantillons est donc directement associée au procédé de densification.

La densification par pressage à chaud a été réalisée à plus haute température (1023K pendant 1h, Tableau V-8) pour former une pastille de diamètre plus grand et d'épaisseur significativement plus faible que par SPS ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$ ,  $e = 2\text{mm}$  par HP et  $\varnothing = 10 \text{ mm}$ ,  $e = 8 \text{ mm}$  par SPS). Par ailleurs, la densification est réalisée sous 50 hPa (Ar) au SPS et sous balayage d'Ar (300 ml/min) en pressage à chaud. Une première interprétation possible est que ces conditions de densification par pressage à chaud favorisent une volatilisation du soufre plus importante lors du cycle thermique. Ces lacunes de soufre sont susceptibles de produire un dopage électronique pouvant remplir les états inoccupés dans la bande de valence et donc de diminuer sa concentration en porteurs de charge. En effet, les mesures par effet Hall montrent une plus faible concentration de porteurs de charge sur le composé issu de la densification par pressage à chaud à 1023 K ( $n = 1.35 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  à 300 K) par rapport au composé issu de la densification par SPS à 823 K ( $n = 3.14 - 3.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  à 300 K). Une autre interprétation possible est que la diminution de la concentration de porteurs de charge est due à la présence de Cu en positions interstitiels.<sup>36</sup> La présence de Cu interstitiel peut modifier la balance des charges du composé de type  $(Cu^+)_{22+2x}(Cu^{2+})_{4-x}(V^{5+})_2(Sn^{4+})_6(S^{2-})_{32}$  ce qui impliquerait aussi une diminution de la concentration de porteurs. L'analyse chimique par EDS semble supporter les deux



interprétations puisqu'elle montre que le composé issu de la densification par pressage à chaud à 1023 K possède une composition plus riche en Cu et plus pauvre en soufre.

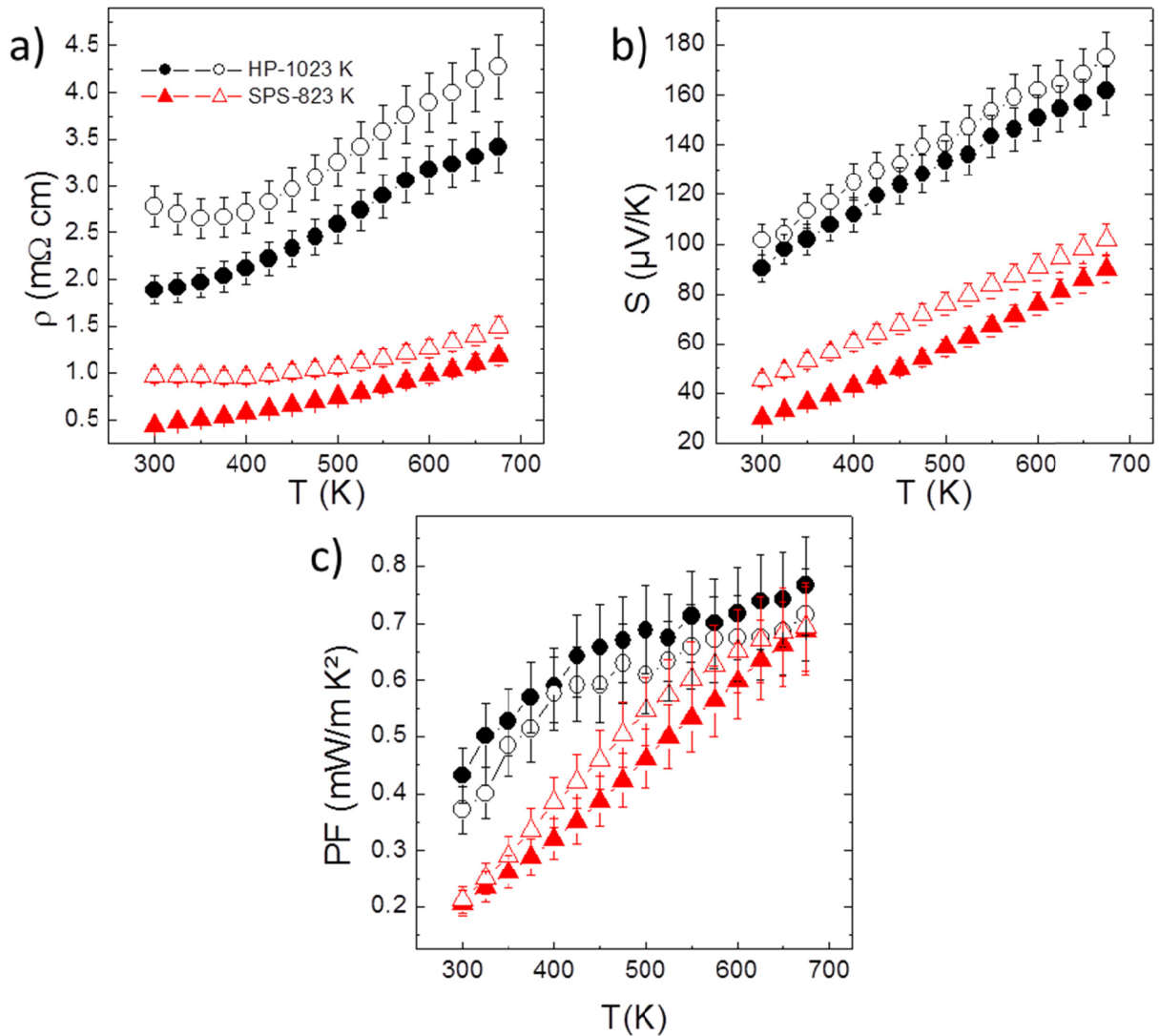


Figure V-29. Dépendances en température a) du coefficient Seebeck  $S$ , b) de la résistivité électrique  $\rho$ , et c) du facteur de puissance  $PF$  de la colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  densifié par Spark Plasma Sintering à 823 K (SPS-823 K) et pressage à chaud à 1023 K (HP-1023 K)

Les dépendances en température du facteur de puissance  $PF$ , présentées sur la Figure V-29c, montrent que les deux lots d'échantillons atteignent des valeurs similaires à hautes températures avec des valeurs maximum de l'ordre de 0.70-0.75 mW/m K<sup>2</sup> à 675 K. Ces valeurs correspondent à celles rapportées pour les formulations  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_{5.5}\text{S}_{32}$  et  $\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . Cependant ces valeurs restent inférieures à la valeur de  $PF = 0.92$  mW/m K<sup>2</sup> que nous avons rapporté à 700 K pour la formulation  $\text{Cu}_{25}\text{ZnV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ .<sup>23,36</sup>

Les dépendances en température de la conductivité thermique totale  $\kappa$  et de la part phononique  $\kappa_{latt}$  de la conductivité thermique sont présentées respectivement sur les Figure V-30a et b. Les deux gammes de valeurs distinctes de  $k$  et  $k_{latt}$  sont clairement distinctes et corrélées aux procédés de densification respectifs. Comme indiqué précédemment, les échantillons issus de la densification par SPS à 823 K ont des valeurs de conductivité thermique relativement élevées comprises entre  $\kappa \approx 2.1$ - $2.9$  W/m K à 300 K et  $\kappa \approx 1.4$ - $1.7$  W/m K à 675 K. Ces valeurs élevées ont pu être attribuées à plusieurs origines:

- i) le comportement métallique qui provoque une forte contribution de la part électronique de la conductivité thermique ( $\kappa_{elec} \approx 0.7$  -  $1.6$  W/m K à 300 K)
- ii) l'absence de défauts de structuraux

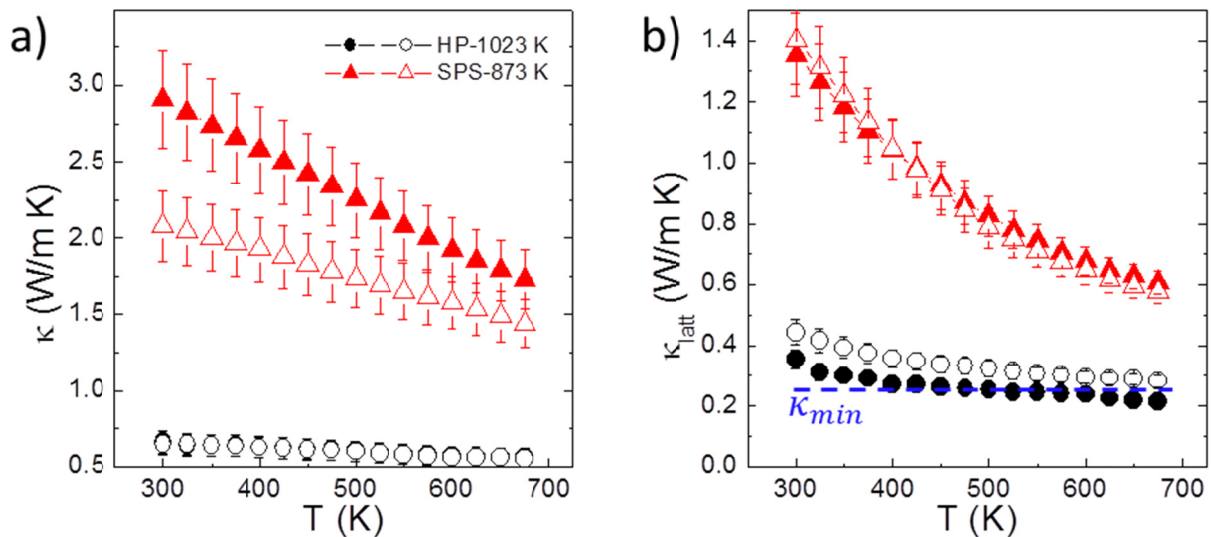


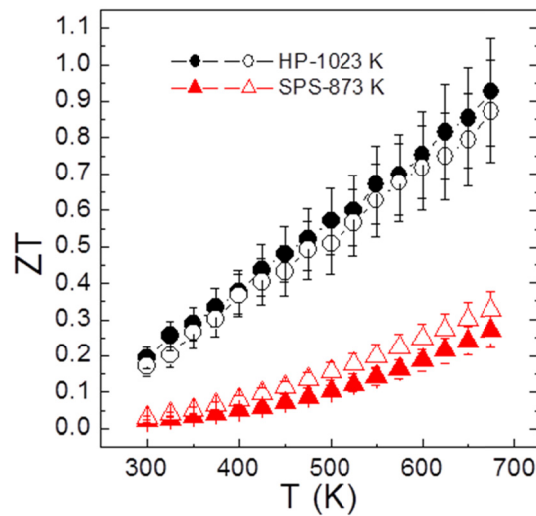
Figure V-30. Dépendances en température de la conductivité thermique a) totale  $\kappa$  (symboles remplis) et b) de la conductivité thermique du réseau  $\kappa_{latt}$  de la colusite  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  densifié par Spark Plasma Sintering à 823 K (SPS-823 K) et pressage à chaud à 1023 K (HP-1023 K)

Néanmoins, les échantillons issus de la densification par pressage à chaud à 1023 K présentent des conductivités thermiques  $\kappa$  très faibles avec des valeurs de l'ordre de 0.65 - 0.67 W/m K à 300 K et 0.55 - 0.56 W/m K à 675 K. Ces valeurs sont similaires à celles présentées dans la littérature sur des poudres issues de synthèses conventionnelles en tube scellé.<sup>21,22,36,42</sup> Cette faible conductivité thermique peut être attribuée à la combinaison de plusieurs effets:

- i) une contribution de la part électronique de la conductivité thermique relativement faible ( $\kappa_{elec} \approx 0.2$  -  $0.3$  W/m K à 300 K)

ii) une diffusion des phonons accrue par l'existence de défauts structuraux conduisant à un caractère plus désordonné des échantillons densifiés par pressage à chaud à 1023 K. Ce second point s'observe sur la Figure V-30b où la part phononique de la conductivité thermique est alors réduite sur la gamme de température totale avec une diminution significative de  $\kappa_{latt} = 1.4 \text{ W/m K}$  pour les échantillons densifiés par SPS à 873 K à  $\kappa_{latt} = 0.3 - 0.4 \text{ W/m K}$  pour les échantillons densifiés par pressage à chaud à 1023 K. Ces conductivités thermiques correspondent aux valeurs minimales théoriques du matériau. En effet, une estimation de la conductivité thermique minimale a été réalisée en utilisant le modèle de Cahill et Pohl et la vitesse du son du matériau (théorique: 3217 m/s, expérimentale: 3230 m/s, cf. chapitre V-3.1.2).<sup>43</sup>

La dépendance en température de la figure de mérite  $ZT$ , est donnée par la Figure V-31. Tous les échantillons présentent une dépendance en température similaire avec une valeur  $ZT$  maximale de  $ZT = 0.93$  à 675 K pour les échantillons densifiés par pressage à chaud à 1023 K. A notre connaissance, cette valeur est la plus élevée rapportée sur le composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . Par comparaison aux échantillons densifiés par SPS à 873 K, c'est une amélioration de l'ordre de 300% de la figure de mérite à 675K.



*Figure V-31. Dépendances à la température de la figure de mérite adimensionnelle  $ZT$  de la colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  densifié par Spark Plasma Sintering à 823 K (SPS-823 K) et pressage à chaud à 1023 K (HP-1023 K)*



## 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous intéressés à l'élaboration, l'analyse structurale et la caractérisation des propriétés thermoélectriques de deux familles de composés distincts. Les composés de la famille des composés thiospinelles de Cu sont caractérisés par une structure cristallographique suffisamment complexe pour promouvoir des conductivités thermiques relativement faibles et nombre d'entre eux sont susceptibles de présenter des propriétés de transport électronique adéquates pour la thermoélectricité. Nous avons étudié la série  $CuCo_xTi_{2-x}S_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et rapporté des propriétés thermoélectriques prometteuses pour le composé  $x = 0.6$  avec un  $ZT = 0.18$ . Néanmoins, ce système de composés thiospinelles est caractérisé par des propriétés de transport très (trop) métalliques ce qui a pour effet de générer des conductivités thermiques trop élevées. Nous nous sommes donc focalisés sur un système quaternaire plus prometteur d'un point de vue application thermoélectrique, le composé colusite de formulation  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ .

Nous avons prouvé la faisabilité de l'élaboration du composé colusite par mécanosynthèse suivie d'une densification par Spark Plasma Sintering. Cette approche permet de réduire considérablement les délais de fabrication du composé  $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$  qui nécessite initialement plus d'une centaine d'heures de cycle thermique par voie conventionnelle et densification par pressage à chaud.<sup>21-23</sup> Nous avons montré que la mécanosynthèse suivie d'une densification SPS permet d'obtenir des échantillons de haute pureté et bien cristallisés en une dizaine d'heures de procédé. La substitution du cuivre par l'étain a permis d'atteindre un facteur de puissance très élevé de  $0.92 \text{ mW/m K}^2$  à  $700 \text{ K}$  via l'optimisation de la concentration de porteurs de charge. Néanmoins la conductivité thermique trop élevée de nos échantillons colusite-Sn reste un facteur limitant l'amélioration du  $ZT$ .

Les travaux menés en collaboration avec K. Suekuni (Université de Kyushu) et Michihiro Ohta (AIST Tsukuba) ont montré que les différentes gammes de propriétés du composé colusite-Sn sont intimement liées aux conditions de synthèse des échantillons. Ainsi nous avons mis en évidence des écarts à la stœchiométrie et la formation de défauts structuraux au sein des échantillons densifiés par pressage à chaud à  $1023 \text{ K}$ . Ces défauts ponctuels, linéaires ou plus étendus (clusters), se caractérisent par une occupation mixte des sites cationiques, notamment l'occupation des sites Sn par le Cu, ou l'occupation de sites interstitiels par le Cu. La première hypothèse est la plus probable. La perte de soufre à haute température est probablement à l'origine de ce désordre structural. En effet on peut imaginer que l'occupation mixte permet au système de préserver la neutralité des charges. Cette modification structurale a pour conséquence de générer, d'une part, des propriétés moins «métalliques» et d'autre part, une

réduction significative de la conductivité thermique. Une figure de mérite de 0.93 à 675 K a ainsi été obtenue.

## Références bibliographiques:

1. Lavela, P. *et al.* Structural Characterization and Electrochemical Reactions with Lithium of  $\text{Cu}_2\text{CoTi}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_8$  Solid Solutions. *Chem. Mater.* **11**, 2687–2693 (1999).
2. Snyder, J., Caillat, T. & Fleurial, J. P. Thermoelectric properties of chalcogenides with the spinel structure. *Mater. Res. Innov.* **5**, 67–73 (2001).
3. Krok-Kowalski, J. *et al.* Spin glass state and its correlations with the magnetic and electrical properties as well as with the defectiveness in the spinels  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$  (X = S, Se) doped with Sb. *J. Alloys Compd.* **430**, 47–53 (2007).
4. Kariya, F., Ebisu, S. & Nagata, S. Evolution from a ferromagnetic to a spin-glass regime in the spinel-type  $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{S}_4$ . *J. Solid State Chem.* **182**, 608–616 (2009).
5. Masrour, R., Hamedoun, M. & Benyoussef, A. Magnetic Properties of  $\text{CuTi}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{S}_4$  Materials. *J. Supercond. Nov. Magn.* **24**, 1729–1734 (2011).
6. Padiou, J. & Bideau, D. Propriétés magnétiques et électriques de thiospinelles quaternaires. 401–405 (1980).
7. Bodenez, V. *et al.* Copper extrusion/reinjection in Cu-based thiospinels by electrochemical and chemical routes. *Chem. Mater.* **18**, 4278–4287 (2006).
8. Soheilnia, N. *et al.* Crystal Structure and Physical Properties of a New  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$  Modification in Comparison to the Thiospinel. **43**, 6473–6478 (2004).
9. Sachanyuk, V. P., Fedorchuk, A. O., Olekseyuk, I. D. & Parasyuk, O. V. New compounds  $\text{Cu}_2\text{MnTi}_3\text{S}_8$  and  $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$  with thiospinel structure. *Mater. Res. Bull.* **42**, 143–148 (2007).
10. Spitzer, D. P. Lattice thermal conductivity of semiconductors: A chemical bond approach. *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 19–40 (1970).
11. Suekuni, K., Tsuruta, K., Ariga, T. & Koyano, M. Variable-range-hopping conduction and low thermal conductivity in chalcogenide spinel  $\text{Cu}_y\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{X}_{32}$  (X = S, Se). *J. Appl. Phys.* **109**, 83709 (2011).
12. Sologub, O. & Mori, T. Structural and thermoelectric properties of  $\text{Y}_{1-x}\text{B}_{22+y}\text{C}_{2-y}\text{N}$ . *J. Phys. Chem. Solids* **74**, 1109–1114 (2013).
13. Ito, M., Yamashita, T., Ebisu, S. & Nagata, S. Thermodynamic and electrical properties of  $\text{CuCrTiS}_4$ . *J. Alloys Compd.* **598**, 133–136 (2014).
14. Hashikuni, K. *et al.* High power factor in thiospinels  $\text{Cu}_2\text{TrTi}_3\text{S}_8$  (Tr = Mn, Fe, Co, Ni) arising from  $\text{TiS}_6$  octahedron network. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 182110 (2016).
15. Barahona, P., Galdámez, A., López-Vergara, F., Manríquez, V. & Peña, O. Crystal structure and magnetic properties of titanium-based  $\text{CuTi}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$  and  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Se}_4$  chalcospinels. *J. Solid State Chem.* **212**, 114–120 (2014).

16. Rozhdestvenskaya, I. V & Yanulova, L. A. New data on the crystal structures. *J. Struct. Chem.* **43**, 89–100 (2002).
17. Murdoch, J. *Microscopical determination of the opaque minerals.* (1916).
18. Berman, H. & Gonyer, F. A. A re-examination of colusite. *Am. Mineral.* **24**, 377–381 (1939).
19. Zachariasen, W. H. X-ray examination of colusite. *Am. Mineral.* **18**, 890–894 (1933).
20. Spry, P. G., Merlino, S., Su Wang, Xiaomao Zhang & Buseck, P. R. New occurrences and refined crystal chemistry of colusite, with comparisons to arsenosulvanite. *Am. Mineral.* **79**, 750–762 (1994).
21. Suekuni, K. *et al.* High-performance thermoelectric minerals: Colusites  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  (M = Ge, Sn). *Appl. Phys. Lett.* **105**, 132107 (2014).
22. Suekuni, K., Kim, F. & Takabatake, T. Tunable electronic properties and low thermal conductivity in synthetic colusites  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  ( $x \leq 4$ , M= Ge, Sn). *J. Appl. Phys.* **116**, 63706 (2014).
23. Kim, F. S. *et al.* Tuning the charge carrier density in the thermoelectric colusite. *J. Appl. Phys.* **119**, (2016).
24. Supka, A. R. *et al.* AFLOW $\pi$ : A minimalist approach to high-throughput ab initio calculations including the generation of tight-binding hamiltonians. *Comput. Mater. Sci.* **136**, 76–84 (2017).
25. Giannozzi, P. *et al.* Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **21**, 395502 (2009).
26. Perdew, J. P. *et al.* Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces John. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
27. Agapito, L. A., Curtarolo, S. & Nardelli, M. B. Reformulation of DFT + U as a pseudohybrid hubbard density functional for accelerated materials discovery. *Phys. Rev. X* **5**, 11006 (2015).
28. Callaway, J. Model for lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. *Phys. Rev.* **113**, 1046–1051 (1959).
29. Vaqueiro, P. *et al.* The role of copper in the thermal conductivity of thermoelectric oxychalcogenides: do lone pairs matter? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 31735–31740 (2015).
30. Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* **7**, 105–114 (2008).
31. Volja, D. *et al.* Electronic, vibrational, and transport properties of pnictogen-substituted ternary skutterudites. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, 1–10 (2012).
32. Wee, D., Kozinsky, B. & Fornari, M. Frequency of filler vibrations in  $\text{CoSb}_3$  skutterudites: A mechanical interpretation. *J. Phys. Soc. Japan* **82**, 3–7 (2013).

33. Al Rahal Al Orabi, R. *et al.* Prediction of high thermoelectric potential in  $AMN_2$  layered nitrides: electronic structure, phonons, and anharmonic effects. *J. Mater. Chem. A* **3**, 9945–9954 (2015).
34. Suekuni, K. *et al.* High-performance thermoelectric mineral  $Cu_{12-x}Ni_xSb_4S_{13}$  tetrahedrite. *J. Appl. Phys.* **113**, 43712 (2013).
35. Suekuni, K., Tomizawa, Y., Ozaki, T. & Koyano, M. Systematic study of electronic and magnetic properties for  $Cu_{12-x}TM_xSb_4S_{13}$  (TM = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite. *J. Appl. Phys.* **115**, 143702 (2014).
36. Kikuchi, Y. *et al.* Vanadium-free colusites  $Cu_{26}A_2Sn_6S_{32}$  (A = Nb, Ta) for environmentally friendly thermoelectrics. *J. Mater. Chem. A* **4**, 15207–15214 (2016).
37. Bouyrie, Y. *et al.* Enhancement in the thermoelectric performance of colusites  $Cu_{26}A_2E_6S_{32}$  (A = Nb, Ta; E = Sn, Ge) using E-site non-stoichiometry. *J. Mater. Chem. C* **5**, 4174–4184 (2017).
38. Makovicky, E. & Skinner, B. J. Studies of the sulfosalts of copper. VI. Low temperature exsolution in synthetic tetrahedrite solid solution  $Cu_{12+x}Sb_{4+y}S_{13}$ . *Can. Mineral.* **16**, 611–623 (1978).
39. Barbier, T. *et al.* Thermoelectric Materials: A New Rapid Synthesis Process for Nontoxic and High-Performance Tetrahedrite Compounds. *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 51–56 (2015).
40. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
41. Sears, V. V. F. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News* **3**, 26–37 (1992).
42. Suekuni, K., Tanaka, H. I., Kim, F. S., Umeo, K. & Takabatake, T. Glasslike versus Crystalline Thermophysical Properties of the Cu–S based Minerals : Tetrahedrite and Colusite. *J. Phys. Soc. Japan* **103601**, 2–5 (2015).
43. Cahill, D. Lattice Vibrations And Heat Transport In Crystals And Glasses. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **39**, 93–121 (1988).

---

# **Conclusion générale**

---



La première partie de mes travaux de thèse a porté sur le composé  $\text{TiS}_2$ . Une étude s'est focalisée sur la diminution de la conductivité thermique par une approche double: l'élaboration des poudres par la mécanosynthèse et la substitution du titane par un élément plus lourd (niobium).

L'étude des propriétés thermoélectriques a montré une diminution significative de la conductivité thermique phononique jusqu'à des valeurs rarement observées. Ce point a été relié, à l'aide du modèle de Debye-Callaway, à une augmentation importante de la diffusion des phonons aux interfaces, créées par la densité de joints de grains élevée, mais aussi à un effet de fluctuations de masse sur les échantillons substitués. Néanmoins, le facteur de mérite reste limité par un facteur de puissance relativement faible en raison d'une résistivité électrique plus importante. L'ajustement de la concentration en porteurs de charge par l'intermédiaire de la substitution Ti/Nb n'a pas permis de compenser cette augmentation significative. La plus haute valeur de  $ZT$  obtenue est de 0.30 pour le composé  $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{S}_2$  à 700 K. Cette étude démontre la difficulté de briser la forte corrélation entre les propriétés de transport électroniques et thermiques du composé  $\text{TiS}_2$  par cette approche de micro-/nanostructuration par mécanosynthèse. Il serait, néanmoins, intéressant d'étudier l'influence de la texturation des grains sur le composé issu de la mécanosynthèse après densification. En effet, la maîtrise de la texturation du composé pourrait permettre d'accroître légèrement le libre parcours moyen des porteurs de charge tout en conservant une forte diffusion des phonons. Cette perspective ouvrirait des voies d'optimisation de la figure de mérite  $ZT$  du composé.

Ces résultats, on conduit à l'élargissement de mes travaux de thèse vers la recherche de composés sulfures caractérisées par des structures cristallographiques plus complexes pouvant favoriser des conductivités thermiques intrinsèquement faibles. La deuxième partie de mes travaux a donc porté sur le composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Ce composé de type semi-conducteur présente une complexité structurale élevée (grand nombre d'atomes par maille, site vacant, forte agitation thermique de certains sites cristallographiques,...) favorable à une forte diffusion des phonons. Outre la synthèse de ce composé selon deux voies d'élaboration distinctes (voie conventionnelle en tube scellé et mécanosynthèse), les propriétés de transport thermique ont été rapportées pour la première fois avec des valeurs de conductivités thermiques intrinsèquement faibles ( $\kappa \approx 1 \text{ W/m K}$  à 300K). Cependant, les résistivités électriques encore trop élevées du composé limitent le facteur de puissance du matériau et entraînent des figures de mérite modestes ( $ZT \approx 0.2$  à 600 K).

L'étude structurale réalisée sur ce composé a mis en évidence la formation d'une phase parfaitement ordonnée par mécanosynthèse mais aussi la présence de défauts structuraux sous forme d'intercroissance dans l'échantillon issu de la voie conventionnelle. Par la suite, la preuve a été faite que le comportement de transport électronique du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  est intimement



lié à sa non-stœchiométrie. Une déficience en soufre, forcée ou induite, favorise la formation de défauts donneurs qui augmente la concentration en porteurs de charges et conduit à un comportement métallique du composé. A l'opposé, une sur-stœchiométrie du même élément permet de produire un composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  métastable ayant un type de conduction électrique dépendant de la température. Ce phénomène a pu être interprété à travers la présence de lacune de Cu en quantité de dopage (non détecté). La compréhension de ce phénomène a permis de synthétiser un composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  non-stœchiométrique ayant un  $ZT$  maximal de 0.28 à 700 K. Néanmoins, la limite théorique de la figure de mérite de ce composé est de 0.34 à 600 K. Il serait donc possible, en théorie, d'améliorer le  $ZT$  du composé par l'intermédiaire d'un ajustement de la concentration en porteurs de charge par des substitutions cationiques. D'autre part, bien que la structure soit complexe, il serait intéressant de réaliser des calculs de dispersion des phonons et de densités d'états vibratoires afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la très faible conductivité thermique de ce composé. Une analogie avec les résultats obtenus sur le composé tétraédrite serait pertinente.

Les résultats obtenus sur le matériau  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  témoignent bien que les structures plus complexes de sulfures peuvent favoriser des conductivités thermiques intrinsèquement faibles. Cependant, les propriétés de transport de ce composé, bien que partiellement modulable, reste un facteur limitant grandement l'obtention d'une figure de mérite  $ZT$  élevée. Nous nous sommes donc intéressés à des composés caractérisés par des structures cristallographiques complexes mais présentant des propriétés de conduction intrinsèquement plus métalliques.

La dernière partie de mes travaux a donc été focalisée sur les composés thiospinelles  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  et colusite  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . Les composés de la famille des thiospinelles de Cu sont caractérisés par une structure cristallographique suffisamment complexe pour promouvoir des conductivités thermiques faibles et nombre d'entre eux sont susceptibles de présenter des propriétés de transport électriques métalliques adéquates pour la thermoélectricité. Dans les composés thiospinelles de type  $\text{Cu}M_2\text{S}_4$ , l'occupation du site octaédrique  $M$  dans la structure gouverne les propriétés électriques. L'occupation de ce site cristallographique influence grandement la valence cationique du composé et module les propriétés électriques d'un comportement très métallique pour  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$  à semi-conducteur pour  $\text{CuCoTiS}_4$ . L'étude des propriétés thermoélectriques a permis de rapporter une composition optimale  $\text{CuCo}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}\text{S}_4$  avec un  $ZT = 0.18$  à 700 K. Néanmoins, ce système de composés thiospinelles est caractérisé par des propriétés de transport très (trop) métalliques ce qui a pour effet de générer des conductivités thermiques trop élevées. Il serait envisageable de réduire la conductivité thermique du matériau par la nanostructuration. Bien que nos tentatives d'élaboration par mécanosynthèse soient restées infructueuses à ce jour, l'utilisation de synthèses alternatives telle que la chimie douce (hydrothermal, sol-gel,...) reste une voie envisageable.

Un composé quaternaire très prometteur, à savoir la colusite de formulation  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ , a fait l'objet de mes derniers travaux de thèses. Ce composé est caractérisé par des propriétés électriques métalliques et d'une conductivité thermique phononique très faible ( $\kappa < 1$  W/m K). Des écarts dans les propriétés de transport dans la littérature ont motivé une élaboration de ce composé par mécanosynthèse. D'une part, cette approche a permis de produire des matériaux homogènes exempts de défauts structuraux et caractérisés par des propriétés intrinsèquement très métalliques. Simultanément, l'utilisation d'une substitution du site Cu par le Zn a permis de rapporter le facteur de puissance le plus élevé de  $PF = 0.92$  mW/m  $\text{K}^2$  à 700 K via l'ajustement de la concentration en porteurs de charge.

D'autre part, les travaux menés en collaboration avec K. Suekuni (Université de Kyushu) et Michihiro Ohta (AIST Tsukuba) ont permis de montrer que les écarts de gammes de propriétés du composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  sont intimement liés aux conditions de synthèse des échantillons. La perte de soufre et la densification à haute température sont probablement à l'origine d'écarts à la stœchiométrie qui induisent la formation de défauts structuraux au sein des échantillons densifiés par pressage à chaud. Ces défauts ponctuels, linéaires ou plus étendus (clusters), se caractérisent par une occupation mixte des sites cationiques, notamment l'occupation des sites Sn par le Cu, ou l'occupation de sites interstitiels par le Cu. Cette modification structurale a pour conséquence de générer, d'une part, des propriétés moins «métalliques» du composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ , et d'autre part, une réduction significative de la conductivité thermique. La compréhension et l'exploitation de ce phénomène a contribué à une grande amélioration de la figure de mérite de ce composé et une valeur de  $ZT = 0.93$  à 675 K a ainsi été atteinte. Aujourd'hui il serait pertinent d'étudier l'influence de la température de frittage et des cinétiques de chauffe lors de la densification, sur la formation des défauts structuraux. De plus, à l'image du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ , une étude de la stabilité thermique du composé s'avèrerait nécessaire en vue d'une utilisation dans des dispositifs thermoélectriques.

D'autre part, mes trois années de thèse ont également été l'occasion de réfléchir à des problématiques qui ne sont pas en lien direct avec le développement de composés thermoélectriques performants. En effet, dans une optique plus industrielle, il existe d'autres paramètres importants dans le développement d'un matériau thermoélectrique.

L'une des problématiques abordées, dans notre cas, a été de développer une méthode de synthèse alternative à la méthode classique. En effet, la synthèse classique en tube scellé nécessite des traitements thermiques longs à haute température qui ne sont pas favorable à l'obtention de composés sulfures stœchiométriques. En sus, ces conditions sont un frein à l'obtention de grandes quantités de poudres homogènes. Le développement de la méthode de synthèse par mécanosynthèse a donc été étudié, quasiment systématiquement, afin de permettre l'obtention de poudres homogènes, stœchiométriques et généralement bien

cristallisées après l'étape de densification par Spark Plasma Sintering. Cette nouvelle méthode est un réel atout pour le développement des matériaux sulfures pour la thermoélectricité.

Une deuxième problématique abordée a été l'étude sur la stabilité thermique ainsi que les produits de décomposition du composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Ces informations sont rarement rapportées mais néanmoins importantes pour la synthèse des composés et pour l'utilisation des matériaux dans des applications dans le domaine de la thermoélectricité. A travers cette partie, nous avons notamment mis en évidence que le composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  est parfaitement stable jusqu'à 822 K et chimiquement stable jusqu'à 891 K.

Une dernière problématique abordée a été l'étude des propriétés mécaniques du composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ainsi que l'influence et l'intérêt de la substitution au Zn pour optimiser ces propriétés. Les propriétés mécaniques des échantillons élaborés sont des informations essentielles en vue de l'intégration des matériaux dans des modules.

Enfin, les différents travaux réalisés au cours de cette thèse ont montré l'importance des procédés d'élaboration sur la structure et les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. Ces résultats ouvrent finalement de nombreuses perspectives pour l'identification et l'optimisation de composés sulfures à propriétés thermoélectriques.

---

# **Annexes**

---



## A. Techniques expérimentales

### 1. Elaboration des matériaux

Les matériaux ont été synthétisés selon différentes méthodes. La première étape de synthèse est l'élaboration des poudres. Cette étape est réalisée par voie conventionnelle en tube scellé ou par mécanosynthèse. Il s'en suit une étape de densification/frittage, réalisée par Spark Plasma Sintering (SPS).

#### a) Synthèse conventionnelle en tube scellé

Avant la densification par frittage d'une céramique, une étape de synthèse des matériaux sous forme pulvérulente est nécessaire. La pesée des poudres est faite en tenant compte de la stœchiométrie du composé final. Une première étape de «broyage mélangeage», faite à la main dans un mortier, est nécessaire afin d'homogénéiser grossièrement les précurseurs. Ensuite, cette poudre est placée dans un tube de silice scellé sous vide ( $10^{-2}$  mbar). En raison de la volatilisation du soufre ( $T = 444.7$  °C), la réaction qui va avoir lieu est une réaction solide-liquide-gaz. Le cycle thermique généralement utilisé est illustré ci-dessous (Figure A-1):

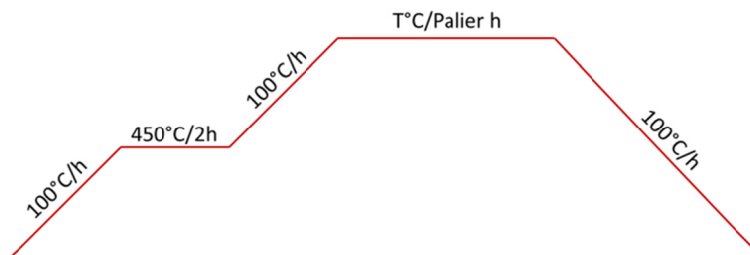


Figure A-1. Schéma d'un cycle thermique classique

Ces synthèses ont lieu dans un four à moufles Nabertherm. Un palier de 2 heures à 450 - 500 °C est systématiquement effectué pour des raisons de sécurité afin d'éviter une montée en pression trop brusque liée à la volatilisation du soufre et un risque d'explosion du tube. La longueur et le diamètre du tube sont ajustés en fonction de la quantité de poudre synthétisée et de la température de synthèse pour éviter ces risques d'explosion.

A la fin de la réaction, les tubes sont ouverts sous une hotte aspirante ou boîte à gants. La poudre est alors récupérée et broyée manuellement dans un mortier. Enfin, une dernière étape de tamisage (200  $\mu$ m) est nécessaire afin d'éliminer la présence de gros agglomérats. Comme nous le verrons par la suite, cette granulométrie assez grossière permet d'obtenir des échantillons de haute densité à l'issue du frittage SPS. Si un second cycle thermique doit être réalisé afin d'éliminer la présence de phases secondaires et/ou d'homogénéiser la phase, les poudres sont alors mises sous forme de pastille puis scellées de nouveau sous vide dans un tube de silice.

## b) Mécanosynthèse

Le mouvement de rotation des bols au sein du broyeur va engendrer un mouvement des billes à l'intérieur de celui-ci (Figure A-2a). Ce mouvement provoque, sous l'action de la force centrifuge, des collisions entre les billes et la paroi recouverte de précurseurs, ou encore entre les billes, elles aussi recouvertes de précurseurs (Figure A-2b). Les billes vont transférer, par chocs inélastiques, une partie de l'énergie cinétique qu'elles ont acquise aux précurseurs, énergie sous forme de contrainte mécanique au sein des précurseurs et de chaleur. C'est en se relaxant que ces contraintes vont former les liaisons et ainsi conduire à la formation de la phase souhaitée. Cette énergie ainsi transférée est aussi importante que celle pouvant être apportée lors d'un chauffage en four radiatif classique.

En revanche, comparée à une synthèse classique, celle-ci se démarque par un grand nombre de paramètres, plus ou moins liés les uns aux autres, ayant un impact direct sur la formation de la ou des phases finales ainsi que sur leurs microstructures. Parmi ces paramètres, nous pouvons retrouver:

- Le volume du bol et des billes,
- La composition du revêtement du bol et des billes,
- Le rapport des masses et du volume entre les billes et les précurseurs,
- Les précurseurs utilisés,
- L'atmosphère utilisée,
- La vitesse de broyage,
- Le temps de broyage.

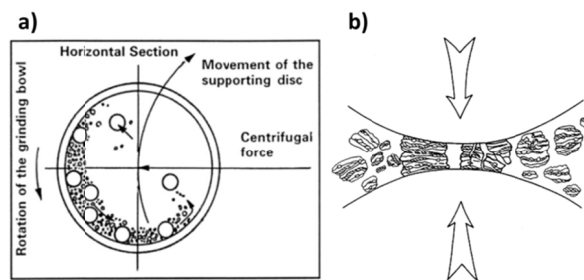


Figure A-2. Représentation a) du mouvement des billes au sein du broyeur b) d'une collision entre bille-précurseurs-bille durant la mécanosynthèse

Cette méthode de synthèse provoque un certain nombre d'effets sur les caractéristiques structurales et microstructurales, de la ou des phases ainsi formées, en comparaison à une synthèse classique par exemple en four.

Parmi ces effets, une bonne dispersion des précurseurs est généralement observée. Dans le cadre de nos études, cela peut permettre d'agir sur la stœchiométrie des matériaux en répartissant de manière plus homogène les éléments composant la phase cristalline désirée.

Une modification de la réactivité des précurseurs est également observée. Les chocs mécaniques peuvent engendrer la création de défauts, comme des dislocations, des fautes d'empilement ou encore des lacunes, modifiant la stabilité de la structure en ayant pour conséquence des solubilités de dopants différentes ou tout simplement des stœchiométries variables. Ces défauts peuvent affecter les modes de diffusion des électrons et phonons et donc potentiellement accroître ou diminuer les performances thermoélectriques des matériaux.

Pour les mêmes raisons, il est rapporté un effet important de ce mode d'élaboration sur la microstructure. Le mode d'élaboration induit une forte contrainte sur les cristallites modifiant la taille des grains ainsi que leurs formes. La diminution de la taille des cristallites engendre également des effets de paroi et une diffusion des électrons et phonons modifiant les performances thermoélectriques du matériau.

### **c) Densification par Spark Plasma Sintering (SPS)**

A la différence des procédés de frittage conventionnels dans des fours radiatifs classiques, le procédé SPS (Spark Plasma Sintering) permet de densifier un échantillon pulvérulent par l'action conjointe d'une pression uniaxiale et d'un courant électrique pulsé. Le processus pour obtenir un échantillon de haute densité se déroule en un temps réduit en comparaison d'un frittage en four conventionnel. Au CRISMAT, l'appareillage utilisé est produit par la société Fine Ceramics Technologies (FCT, modèle HP D 25/1), délivrant un courant électrique pouvant atteindre 10 kA, pour une tension maximale de 10 V. Cette technique de frittage est comparable au pressage à chaud traditionnel mais ne nécessite pas de source de chaleur externe (Figure A-3).

La densification des échantillons par SPS s'opère dans des matrices en graphite ou en carbure de tungstène (dopée au cobalt) lorsque des pressions plus importantes sont nécessaires. L'intérieur de ces matrices est recouvert d'un papier de graphite (papyex) afin d'éviter la mise en contact de la poudre à fritter avec le graphite (problème de réactivité) et permet également de faciliter le démoulage des pièces. Le piston inférieur, une rondelle de papyex, la poudre à fritter, une rondelle de papyex et le piston supérieur sont ensuite successivement mis en place. L'ensemble est alors disposé dans la chambre du SPS. Cette dernière est mise sous atmosphère contrôlée, soit sous vide primaire ( $10^{-2}$  mbar), soit sous une atmosphère neutre qui permet d'éviter l'oxydation des pièces lors du chauffage. Lors de la chauffe, un courant alternatif, appliqué par l'intermédiaire des électrodes, traverse l'enceinte de pressage en graphite (ou carbure de tungstène) et l'échantillon, permettant ainsi d'atteindre des vitesses de chauffe de



plus de 600 °C/min. La pression appliquée pendant le traitement est uniaxiale et peut atteindre 250 kN.

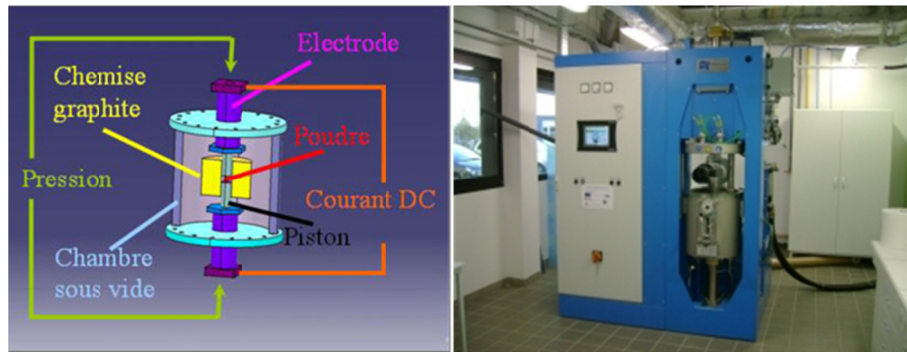


Figure A-3. Schéma et photographie du principe du SPS

Afin d'obtenir la meilleure densification possible, chaque cycle de densification doit être adapté en fonction des matériaux à compacter. En effet, les différents paramètres à adapter peuvent être :

- La température de frittage,
- Le temps du palier de frittage,
- La vitesse de montée en température,
- La pression de frittage,
- La vitesse de refroidissement,
- Le moment d'application de la pression.

A l'issue du frittage, il est généralement nécessaire de réaliser un polissage ou un sablage de la pastille frittée afin d'éliminer la feuille de papyex.

Avant la caractérisation de nos matériaux denses, une étape de découpe est nécessaire. Dans la pastille, deux barreaux de 3 x 3 x 10 mm<sup>3</sup> (pour les analyses au ZEM-3) et deux carreaux de 6 x 6 x 1 mm<sup>3</sup> pour les analyses thermiques) doivent être découpés. Pour ces coupes, une tronçonneuse STRUERS Secotom 50 est utilisée. A noter que, compte tenu de l'anisotropie de certains de nos matériaux, les coupes sont effectuées de telle manière que les mesures soient réalisées dans la direction perpendiculaire à l'axe pression (Figure A-4).

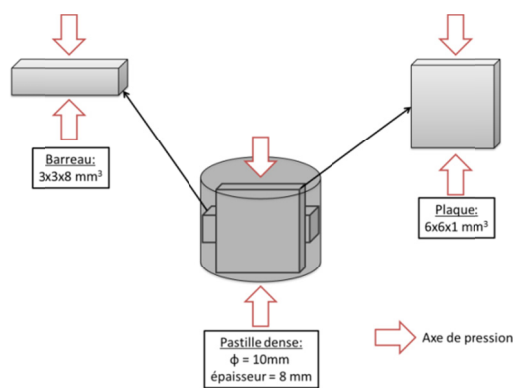


Figure A-4. Schéma de découpe d'une pastille

## 2. Caractérisations structurales

### a) Diffraction de rayons X et neutrons

Les échantillons élaborés sont systématiquement analysés par diffraction des rayons X sur poudre avant et après tout cycle thermique. Quatre types de diffractomètre ont été utilisés en fonction des caractéristiques de l'échantillon et des besoins d'analyses:

Un diffractomètre Philips X'Pert MPD Pro, fonctionnant avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $K\alpha_2 = 1.5443 \text{ \AA}$ ). Celui-ci est équipé d'un filtre bêta au nickel pour éliminer la  $K\beta$  du cuivre, d'un détecteur rapide X'Celerator de type CCD, et fonctionne en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ .

Un diffractomètre Philips X'Pert MPD Pro, fonctionnant avec la radiation  $K\alpha$  du cobalt ( $K\alpha_1 = 1.7890 \text{ \AA}$  et  $K\alpha_2 = 1.7929 \text{ \AA}$ ). Celui-ci est équipé d'un filtre bêta au fer pour éliminer la  $K\beta$  du cobalt, d'un détecteur rapide X'Celerator de type CCD, et fonctionne en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ . Il est possible de réaliser des mesures sous vide ou sous atmosphère d'azote ainsi que de faire des mesures en température jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ .

Un diffractomètre D8 Advance, fonctionnant avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $K\alpha_2 = 1.5443 \text{ \AA}$ ). Celui-ci est équipé d'un filtre bêta au nickel pour éliminer la  $K\beta$  du cuivre ainsi que d'un monochromateur Ge (111) de type Johansson pour éliminer la radiation  $K\alpha_2$ , d'un détecteur rapide LynxEye de type CCD, et fonctionne en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . Il est possible de réaliser des mesures en capillaire, sous vide ou sous atmosphère d'azote ainsi que de faire des mesures en température jusqu'à  $950^\circ\text{C}$ .

Pour le contrôle systématique des échantillons, l'enregistrement est réalisé avec un pas angulaire de  $0.0167^\circ$  entre  $5$  et  $100^\circ$  en  $2\theta$ , avec un temps d'acquisition de quinze minutes. Dans le cas d'un échantillon nécessitant un affinement structural, le domaine angulaire est en général plus étendu, et le temps d'acquisition est porté à quelques heures.

Des expériences de diffraction des neutrons sur poudres ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin (ILL), à Grenoble, en France. La ligne de diffraction sur poudre à deux axes de haut flux D1B ( $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$  ou  $2.52 \text{ \AA}$ ) équipé d'un multidétecteur à courbe unidimensionnelle avec une plage angulaire de  $0.77^\circ < \theta < 128.77^\circ$  (résolution de  $0.11^\circ$ ) a été utilisée. Les diagrammes de diffraction ont été recueillis dans les limites de la gamme de température de 2 K à 1010 K.

### - *Processus d'affinement - la méthode Rietveld*

L'analyse des données recueillies par diffraction de rayons X et des neutrons, a été effectuée par la méthode d'affinement de profil de raies établie par Rietveld.<sup>1,2</sup>

Elle repose sur la comparaison entre un diagramme théorique calculé à partir d'un modèle structural et le diagramme expérimental. Le programme utilisé est Fullprof.<sup>3,4</sup> Après avoir établi un modèle de départ se rapprochant le plus possible de la structure réelle du matériau étudié, et après avoir pris en compte le fond continu, le facteur d'échelle est alors affiné. Ensuite, l'affinement du décalage par rapport à l'origine et des paramètres de la maille, puis des profils de raies, de la position des différents atomes, du taux d'occupation et des facteurs de déplacement atomique des sites est effectué dans le but de minimiser le diagramme différence (données expérimentales - données théoriques). La pertinence de l'affinement est donnée par le diagramme différence et les facteurs de reliabilité traduisant cette différence :

- Les facteurs de profil,  $R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i}$  et de profil pondéré,  $R_{wp} = \left( \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right)^{1/2}$
- Le facteur de Bragg,  $R_{Bragg} = \frac{\sum_K |I_K - I_K^{calc}|}{\sum_K I_K}$  où  $I_K$  est l'intensité intégrée observée de la K<sup>ième</sup> réflexion et  $I_K^{calc}$  est l'intensité intégrée calculée de la K<sup>ième</sup> réflexion.

C'est le facteur de Bragg qui va nous permettre de valider un modèle structural: pour des valeurs inférieures à 10 %, le modèle sera considéré comme correct. L'accord entre le facteur de profil pondéré et le profil observé  $R_{exp}$  est donné par la valeur de  $\chi^2$ , celle-ci doit être le plus proche possible de l'unité.

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \text{ avec } R_{exp} = \left[ \frac{N-P+C}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \text{Relation A-1}$$

Où:  $N$  est le nombre de points du spectre sur le domaine affiné,  $P$  le nombre de paramètres affinés et  $C$  le nombre de contraintes entre les paramètres affinés ( $(N-P+C)$  définit le nombre de degrés de liberté).

## b) La microscopie électronique

Il existe deux types de microscopie électronique: la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET). Les résolutions de ces deux méthodes sont respectivement de l'ordre de 3 nm et de 1.6 Å. La microscopie électronique à balayage permet une analyse plus large d'un échantillon, tandis que la microscopie électronique à transmission est une technique puissante permettant d'étudier localement les matériaux.

Lorsqu'un faisceau électronique irradie un matériau, les atomes qui le constituent en sont affectés et plusieurs types de rayonnements sont émis (Figure A-5).

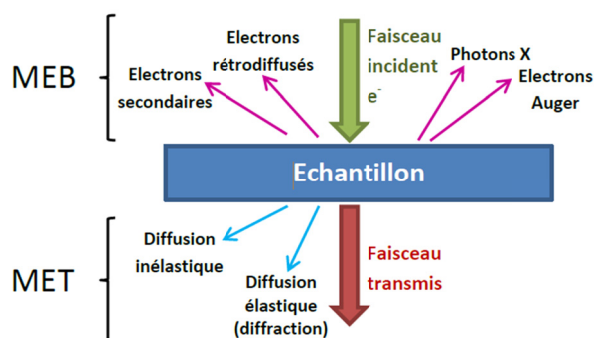


Figure A-5. Principaux phénomènes résultant des interactions électron-matière

### ➤ Microscopie électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission permet, par l'utilisation couplée à de multiples fonctions (la diffraction électronique, l'imagerie haute résolution, l'analyse EDS, HAADF,...), d'accéder à la microstructure et à la composition des matériaux. Elle permet de caractériser l'ordre et le désordre à courte distance, les mécanismes d'intercroissance ou d'autres défauts plus ou moins étendus, et surtout de proposer des hypothèses structurales dans le cas des empilements originaux. Un autre atout majeur de la microscopie électronique est de pouvoir travailler sur des microcristaux issus d'un échantillon polycristallin et ainsi de détecter la présence de phases secondaires, de zones mal cristallisées ou amorphes.

Les échantillons étudiés sont broyés dans une solution de n-butanol. Une goutte de solution contenant des microcristaux en suspension est déposée sur une grille en cuivre ou en nickel recouverte d'une membrane trouée. Cette grille est ensuite placée sur la platine goniométrique du porte spécimen (Figure A-6).

- *Diffraction électronique*

Pour la diffraction électronique, de façon analogue à la diffraction des rayons X, un facteur de structure ainsi qu'un facteur de forme atomique sont définis. La dépendance du facteur de diffusion des électrons vis à vis du numéro atomique est plus faible que dans le cas des rayons X.

De ce fait, les phénomènes liés aux atomes légers, et notamment l'oxygène, sont plus facilement détectables.

L'interaction des électrons avec la matière étant très forte, l'absorption par l'échantillon est importante et la diffraction n'est utilisable que pour des échantillons minces (moins de 100 nm d'épaisseur). De même, pour les images haute résolution, l'épaisseur du cristal ne pourra pas dépasser une dizaine de nanomètres.

Les conditions de diffraction en microscopie électronique s'expriment simplement en considérant la sphère d'Ewald. Compte tenu du très grand rayon de la sphère d'Ewald (la longueur d'onde utilisée est de l'ordre de 0.0025 nm pour une tension d'accélération de 200 kV), la diffraction électronique permet d'obtenir des diagrammes de diffraction assimilés à une vue non déformée du réseau réciproque. L'ensemble des diagrammes de diffraction électronique permet de déterminer les paramètres cristallins ainsi que les conditions de réflexion et par conséquent les groupes d'espaces compatibles avec celles-ci. Cette technique permet également de détecter la présence de traînées de diffusion et de dédoublement de réflexions. Ces différentes observations sont souvent liées à des mécanismes d'ordre/désordre structuraux. L'acquisition d'images haute résolution devient alors indispensable pour interpréter ces phénomènes.

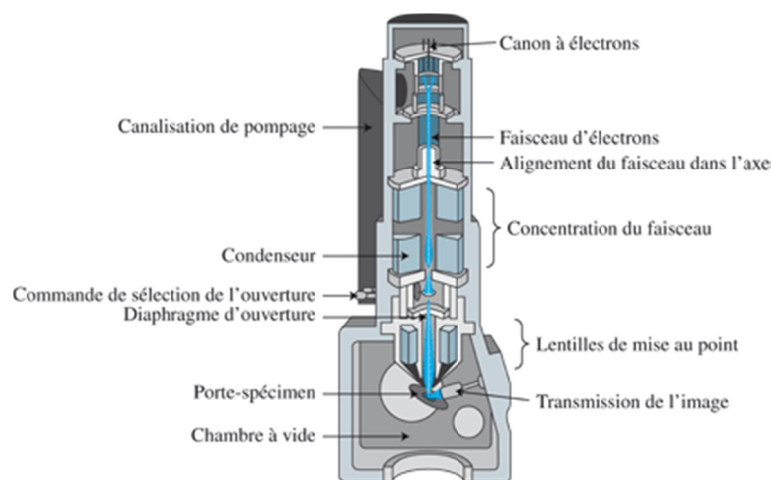


Figure A-6. Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission  
(<https://www.annabac.com>)

- *Microscopie électronique haute résolution*

La microscopie électronique haute résolution (MEHR) est une technique très puissante qui permet l'obtention d'images avec une résolution au niveau des colonnes d'atomes. Les images haute résolution sont obtenues par interférences multiples dans le plan image entre le

faisceau incident et les faisceaux diffractés sélectionnés par un diaphragme au niveau du plan focal de la lentille objectif permettant, par défocalisation, une étude de contraste de phases pouvant être reliée à la structure du cristal. Ce diaphragme permet de contrôler la nature et le nombre de faisceaux utilisés pour former l'image.

L'analyse du contraste d'une image va nécessairement se faire par rapport à des images simulées à la fois à partir d'un modèle structural préétabli et en tenant compte des conditions expérimentales (paramètres du microscope et épaisseur du microcristal).

- *Energy Dispersive Spectroscopy («EDS» ou «EDX»)*

Le principe de cette technique est basé sur l'analyse des photons X émis lors de l'interaction électron-matière dans le microscope. Les atomes excités lors de cette opération vont, en se désexcitant, émettre des photons X avec les énergies caractéristiques de l'atome émetteur. Ainsi, par microanalyse X, nous pouvons connaître la composition chimique d'un composé. Toutefois, ces résultats sont à prendre avec quelques précautions du fait de l'influence de nombreux paramètres sur les données obtenues. Ces paramètres sont, entre autres, l'épaisseur du cristal étudié qui peut entraîner la prédominance d'un des éléments, le signal du porte échantillon suivant la position du cristal par rapport à la grille, l'inhomogénéité cationique de l'échantillon. De plus, il faut préciser que seuls les éléments ayant un numéro atomique supérieur à 11 peuvent être convenablement quantifiés. Moyennant une étude statistique convenable (30 cristaux au minimum), cette technique permet d'accéder avec une bonne estimation (quelques pour-cent) aux proportions relatives des éléments présents dans la structure et de caractériser les éventuelles phases secondaires (parfois inconnues et donc non identifiables par rayons X ou neutrons).

- *Microscopie électronique mode HAADF*

Le principe est analogue à celui du MEB décrit à la suite: l'image est reconstituée à partir du signal diffusé en chaque point d'une zone balayée. Cette méthode permet de construire une image à partir des électrons diffusés à grand angle de sorte que l'intensité résultante est proportionnelle au carré du numéro atomique des éléments constituant l'échantillon ( $Z^2$ -contrast) et à l'épaisseur traversée.

➤ **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage MEB permet la caractérisation du matériau à analyser et de sa composition (EDS). Le principe de la technique est basé sur l'exploitation des signaux émis par un échantillon soumis à un bombardement électronique. Un faisceau d'électrons produit par une cathode (filament à effet de champ), balaie la surface de l'échantillon engendrant ainsi des phénomènes d'émission de rayonnements (électrons secondaires,

électrons rétrodiffusés, électrons Auger et RX). Ces derniers sont collectés par des monochromateurs qui les dirigent vers les détecteurs. Ces émissions sont caractéristiques du matériau bombardé et permettent de classer le nombre de photons en fonction de leur énergie et donc la reconstitution du spectre d'émission de l'échantillon ce qui permet de déterminer sa composition. Les électrons pénètrent plus ou moins profondément dans l'échantillon et constituent un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

Les études microstructurales ont été effectuées avec un MEB Zeiss Supra 55. Son système de détection est composé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés «in-lens» ou SE1, d'un détecteur d'électrons secondaires Everhart Thornley ou «SE2» avec un «collector bias» ajustable de -250 à 400 V situé dans la chambre et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés AsB situé à l'extrémité de la colonne. La chambre est également équipée d'une caméra InfraRouge aidant le positionnement de la platine. Le détecteur « SE2 » est sensible aux électrons secondaires. Il est situé dans la chambre et permet d'observer un contraste représentant la topographie de la surface du matériau. À l'intérieur de la colonne, le détecteur «in-lens» est sensible aux électrons rétrodiffusés. Il fournit une meilleure résolution en formant une image avec les électrons de surface (une faible tension, proche de 5 kV, est alors nécessaire). La possibilité de mixer les contributions de ces détecteurs (SE2 et in-lens) permet d'optimiser la qualité de l'image.

Une troisième sonde EDAX est ajoutée au dispositif. Elle permet de capter les émissions de photons X libérées par l'échantillon irradié par les électrons. Cette méthode est appelée EDS ou EDX pour «Energy Dispersive X-Ray Spectrometry». L'énergie émise par les photons est caractéristique de chaque atome. Elle est égale à la différence d'énergie de deux couches électroniques juxtaposées. Cependant, la dispersion de l'énergie des photons est relativement large, ce qui entraîne une faible résolution pour les raies de basse énergie généralement émises par les atomes légers. Ainsi, l'analyse quantitative est obtenue pour les atomes possédant plus de deux couches électroniques ( $Z > 10$ ).

### **c) La spectroscopie Mössbauer**

La spectrométrie Mössbauer est une méthode de résonance nucléaire non destructive permettant d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leur coordinence au sein de phases solides. Cette technique principalement connue pour l'étude des matériaux à base de fer, peut être utilisée pour une quarantaine d'isotopes et notamment l'étain.

Les fondements de la spectrométrie Mössbauer reposent sur le principe de résonance nucléaire lié à l'émission puis à l'absorption de photons  $\gamma$  sans effet du recul du noyau. Cette absence de recul ne s'observe que lorsque l'atome sonde appartient à une matrice rigide : par conséquent, cette technique ne s'applique donc qu'à la matière condensée, et ne peut pas être

applicable à des liquides et des gaz. Le phénomène de résonance nucléaire s'observe lorsque les énergies de transition de l'émetteur et du récepteur sont identiques. Les sources d'excitation doivent être adaptées à l'isotope du composé étudié (ex :  $^{57}\text{Co}$  pour  $^{57}\text{Fe}$ ). Seulement une quarantaine d'isotopes sont accessibles dont les plus couramment étudiés et les plus intéressants sont le  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sb}$ ,  $^{170}\text{Dy}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,...

L'instrumentation requiert une source radioactive émettant un rayonnement et une chaîne de détection (compteur de détection + amplificateur + sélecteur monocanal). La source est fixée directement sur la tige d'un vibreur (accélération constante) ce qui permet d'établir la résonance de l'ensemble des transitions hyperfines par effet doppler. L'échantillon est placé entre la source et le système de détection dans le cas de la spectrométrie Mössbauer en transmission qui reste plus conventionnelle et plus facile à mettre en oeuvre.

Elle constitue une technique complémentaire de celles de diffractions et de microscopies électroniques. Le noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement conduisant à des perturbations des niveaux d'énergie nucléaire, appelées interactions hyperfines. Elles sont de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  eV et sont observables par spectrométrie Mössbauer et quantifiables au travers des paramètres hyperfins suivants : (1) le déplacement isomérique ou déplacement chimique (en mm/s) qui reflète l'état d'oxydation de l'atome sondé, son état de spin nucléaire, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants ; (2) la séparation quadripolaire (en mm/s) qui témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnantes ; et (3) le champ hyperfin ( $B_{\text{hyp}}$  en T) qui résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement magnétique, voire d'un champ magnétique extérieur. De plus l'absorption résonnante rend compte quantitativement de la variété des sites cristallographiques occupés par l'atome sonde, voire de différentes phases cristallines présentes.

### **3. Caractérisations thermoélectriques**

#### **a) Mesure de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck : dispositif ZEM-3**

Cet appareil de la marque ULVAC-RIKO permet la mesure simultanée de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C. Le dispositif est équipé d'une enceinte dont la montée en température est effectuée au moyen d'un four miroir halogène (YAMATAKE, modèle SDC30).

Les échantillons analysés sont de forme parallélépipédique de section,  $S$  ( $1 \times 1$  à  $3 \times 3$  mm<sup>2</sup>), et de longueur,  $L$  (de 6 à 20 mm). Les deux faces en contact avec les électrodes doivent être parfaitement parallèles et polies afin d'avoir un bon contact électrique avec les deux électrodes de nickel en pression. Une faible pression d'hélium (10 kPa) est nécessaire pendant la



mesure afin de maintenir un gradient de température lors de la mesure du coefficient Seebeck. Cette atmosphère contrôlée prévient aussi de réactions d'oxydation à haute température.

Pour la mesure de résistivité électrique, la mesure 4 pointes est utilisée. Lorsque la température de mesure est atteinte, un courant  $I$  est envoyé entre les deux électrodes et une différence de potentiel est mesurée grâce à un fil de chaque thermocouple en contact sur l'échantillon (Figure A-7). Cette étape est reproduite pour plusieurs valeurs de courant, permettant de déterminer, par régression linéaire et grâce à la loi d'Ohms, la résistance de l'échantillon,  $R$ . A partir des dimensions de l'échantillon (section  $S$ ) et connaissant la distance entre les deux thermocouples, on peut alors déterminer la résistivité électrique du matériau :  $\rho = R \times (S/\ell)$ .

Afin de mesurer le coefficient Seebeck, l'électrode "basse", équipée d'une résistance chauffante, est chauffée permettant d'imposer un gradient de température  $\Delta T$  entre les deux extrémités de l'échantillon à une température donnée. Les deux thermocouples en contact sur l'échantillon permettent alors de déterminer à la fois le  $\Delta T$  et  $\Delta V$ . Trois points de mesure sont effectués pour trois gradients de température et la pente permet de déterminer le coefficient Seebeck.

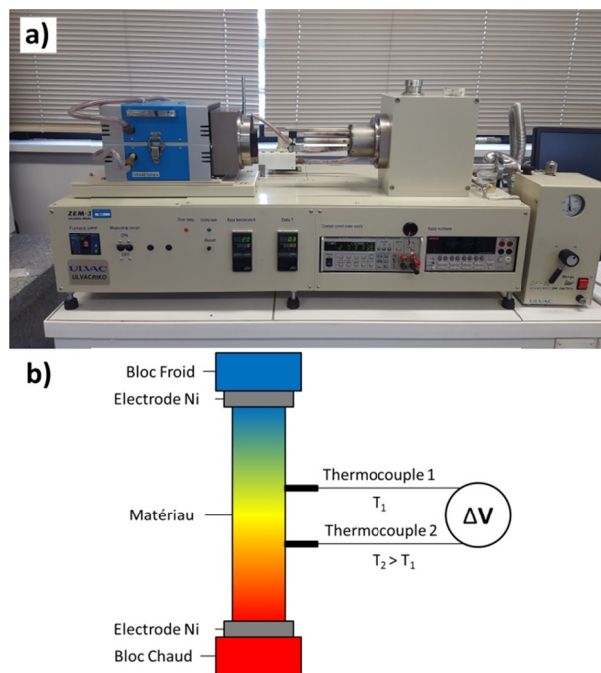


Figure A-7. a) Photographie du dispositif ZEM-3; b) Schéma du système de mesure ZEM-3

Certains échantillons présentant des résistances de contact élevé ont nécessité la réalisation de contact à l'au par pulvérisation cathodique. Pour cela, des «masques» et «boîtes» en bronze industrielle UE12 ont été usinés. Des dépôts d'environ 200 nm d'épaisseurs sont réalisés et permettent de réaliser des contacts localisés sur les échantillons dont la calibration

correspond aux positions possibles des thermocouples du ZEM-3 (Figure A-8). Un contact avec de la pâte d'Ag a été faite à l'extrémité de chaque barreau pour assurer le contact avec les électrodes de Ni.

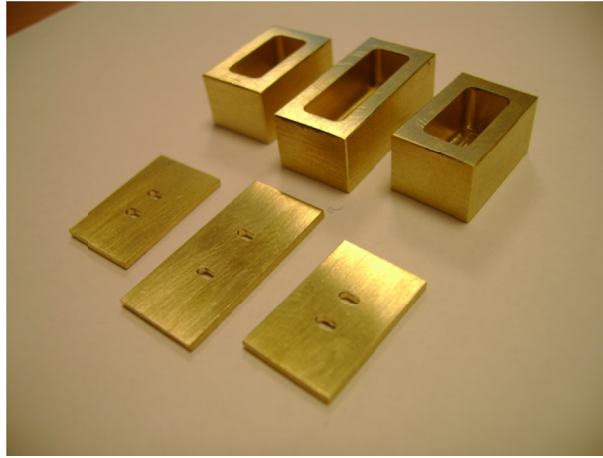


Figure A-8. Photographie des masques et boîtes permettant un dépôt d'Or par pulvérisation cathodique

### b) Mesure de la diffusivité thermique : méthode «laser flash»

La méthode «laser flash» est actuellement la méthode la plus utilisée pour déterminer la diffusivité thermique des matériaux solides au-delà de la température ambiante. Le principe de cette technique est présenté à la Figure A-9. L'échantillon à mesurer, sous forme d'un carreau (ou d'une pastille), d'épaisseur connue, est irradié sur l'une de ses faces par un laser (impulsion < 1 ms). L'élévation de température du côté opposé est alors enregistrée par un détecteur (une photodiode, une caméra infrarouge ou un thermocouple), l'impulsion provoquant une élévation de la température sur cette face du fait de la propagation de la chaleur à travers le matériau. L'augmentation de température engendrée par l'impulsion décroît ensuite de façon asymptotique jusqu'à la température ambiante et la durée nécessaire pour atteindre la moitié de la température maximale obtenue, appelée "half time" ( $t^{1/2}$ ), permet de déterminer la diffusivité thermique  $\alpha$  définie par l'équation suivante ( $t_h$  définit l'épaisseur de l'échantillon):

$$\alpha = \frac{1.37t_h^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad \text{Relation A-2}$$

Au cours de cette thèse, l'appareillage utilisé est de la marque Netzsch LFA 457 (Figure A-9). Le système LFA 457 utilise un laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) et un détecteur infrarouge de composition InSb. La diffusivité thermique des échantillons a été déterminée sous flux d'azote entre 300 K et 700 K par palier de 50 K. Chaque mesure a été répétée 3 fois à chaque palier et la

diffusivité thermique est finalement calculée par le logiciel « Netzsch Proteus LFA analysis » (Algorithme Cape Lehman Plus correction).

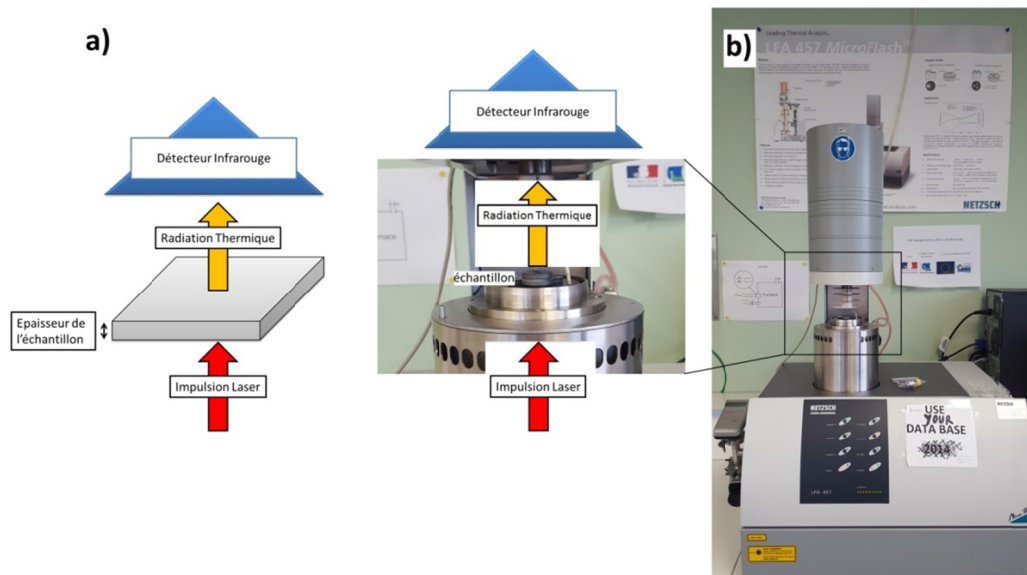


Figure A-9. a) Représentation schématique du principe de la méthode « Laser Flash » ; b) photographies et description du dispositif Netzsch LFA 457

La conductivité thermique est calculée grâce aux données de diffusivité thermique, en utilisant la relation ci-dessous:

$$\kappa_{tot} = \alpha \cdot C_p \cdot d \quad \text{Relation A-3}$$

Où:  $\kappa_{tot}$  est la conductivité thermique totale,  $\alpha$ , la diffusivité thermique,  $C_p$ , la chaleur spécifique et  $d$ , la densité de l'échantillon.

La chaleur spécifique a été mesurée initialement à l'aide d'un appareil NETZSCH DSC 404C Pegasus. Une différence de température est mesurée entre le matériau à tester et un composé de référence inerte thermiquement dans la gamme de température de mesure.

Cette méthode permet de détecter toute transformation de type endothermique ou exothermique et, dès lors, permet d'accéder à la chaleur spécifique. La valeur de la mesure pour le composé  $TiS_2$  est proche de celle approximée par la formule de Dulong-Petit. Pour les autres échantillons de la thèse, les valeurs de  $C_p$  ont été approximées par la méthode Dulong-Petit.

Enfin, la conductivité thermique totale ( $\kappa_{tot}$ ) peut être divisée en deux termes:  $\kappa_{elec}$ , la conductivité thermique des électrons et  $\kappa_{latt}$ , la conductivité thermique de réseau lié aux phonons. D'après la loi de Wiedemann-Franz,<sup>5</sup> la conductivité thermique des porteurs est reliée à la résistivité électrique par la relation:

$$\frac{\kappa_{elec} \cdot \rho}{T} = L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 1.443 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{W \cdot \Omega}{K^2} \quad \text{Relation A-4}$$

Où:  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $L$  est la constante de Lorentz et  $e$  correspond à la charge élémentaire d'un électron.

Par soustraction, nous obtenons alors la conductivité thermique de réseau:

$$\kappa_{tot} = \kappa_{elec} + \kappa_{latt} \quad \text{Relation A-5}$$

Un récent rapport de J. Snyder *et coll.* a néanmoins montré que dans le cas des semi-conducteurs dégénérés le nombre de Lorentz est dépendant en température et varie en fonction du coefficient Seebeck du composé selon la formule:<sup>6</sup>

$$L = 1.5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right] \quad \text{Relation A-6}$$

Où:  $L$  est le facteur de Lorentz en  $10^{-8} \text{ W } \Omega/\text{K}$  et  $S$  est le coefficient Seebeck du matériau en  $\mu\text{V}/\text{K}$ .

### c) Mesure par effet Hall

Des mesures par effet Hall ont été effectuées à température ambiante afin de déterminer les taux de porteurs de charge de nos échantillons. L'effet Hall est un effet créé par la force de Lorentz sur des porteurs de charge en mouvement. Lorsqu'un champ magnétique  $\vec{B}$  est appliqué sur un volume traversé par un courant électrique, nous pouvons appliquer la relation suivante:

$$F_m = e \cdot \vec{v} \cdot \vec{B} \quad \text{Relation A-7}$$

Où:  $F_m$  est la force de Lorentz et  $\vec{v}$  est la vitesse de l'électron dans le volume.

Cette force, appliquée aux porteurs de charge, va entraîner un déplacement de ces électrons perpendiculairement à la fois au courant  $I$  et au champ magnétique  $\vec{B}$ . Sur un échantillon carré, il en résulte une différence de potentiel entre les deux points B et C perpendiculairement au courant AD (Figure A-10). L'utilisation de ce phénomène, l'effet Hall, permet de mesurer le taux de porteurs de charge dans le matériau à partir de la constante de Hall,  $R_H$ .

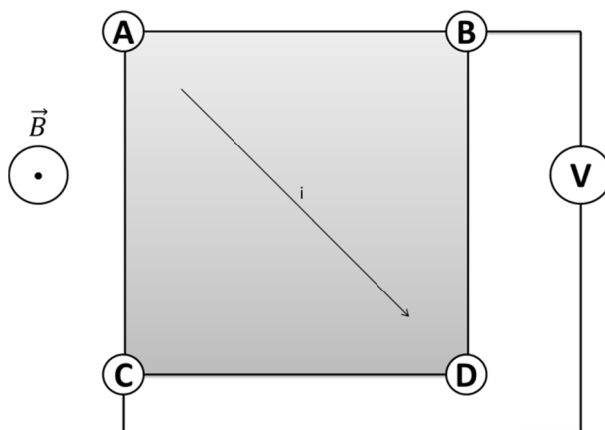


Figure A-10. Principe de la mesure par effet Hall

## Annexes

Les échantillons à mesurer ont été préparés par un polissage préalable et un découpage sous forme de plaques fines d'épaisseur comprise entre 0.15 et 0.35 mm et de surface  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . Des contacts électriques (en indium) sont déposés aux quatre coins de l'échantillon (Figure A-10). En appliquant un champ électrique longitudinal (courant  $I$  de 5 mA) entre deux coins opposés de l'échantillon, ainsi qu'un champ magnétique perpendiculaire à la face de l'échantillon allant de -9 à +9 T (PPMS Quantum Design), la tension  $V_H$  est mesurée entre les deux coins de l'échantillon. Le taux de porteurs est ensuite déterminé par le calcul du coefficient directeur de la droite  $V_H = f(\vec{B})$ .

## B. Données complémentaires

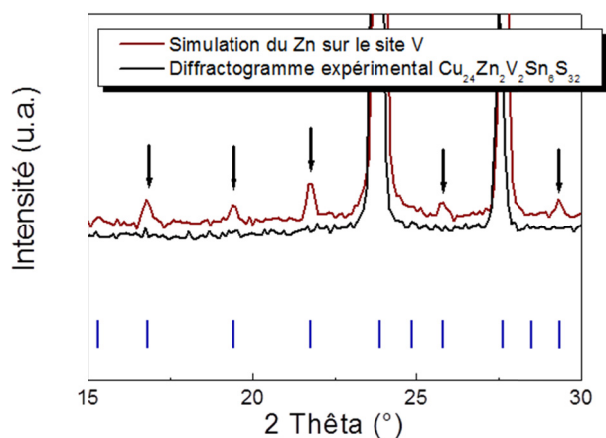


Figure B-1. Diagramme de diffraction des neutrons expérimental de  $\text{Cu}_{24}\text{Zn}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  à température ambiante ( $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ ) et le diagramme de diffraction de neutrons simulé correspondant à l'occupation partielle de Zn sur le site V tétraédrique de la structure colusite

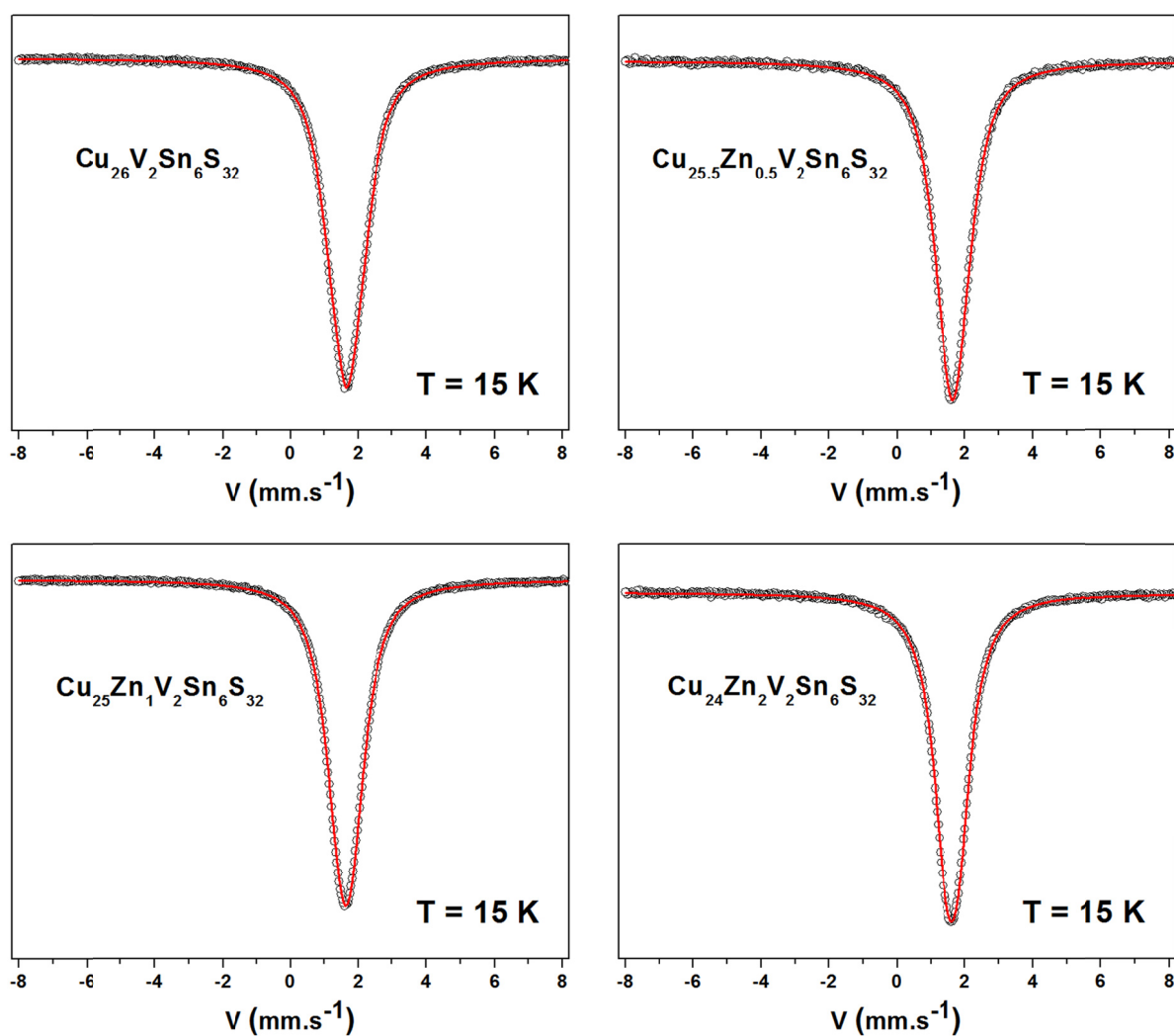


Figure B-2. Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  observés et calculés dans la série  $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$

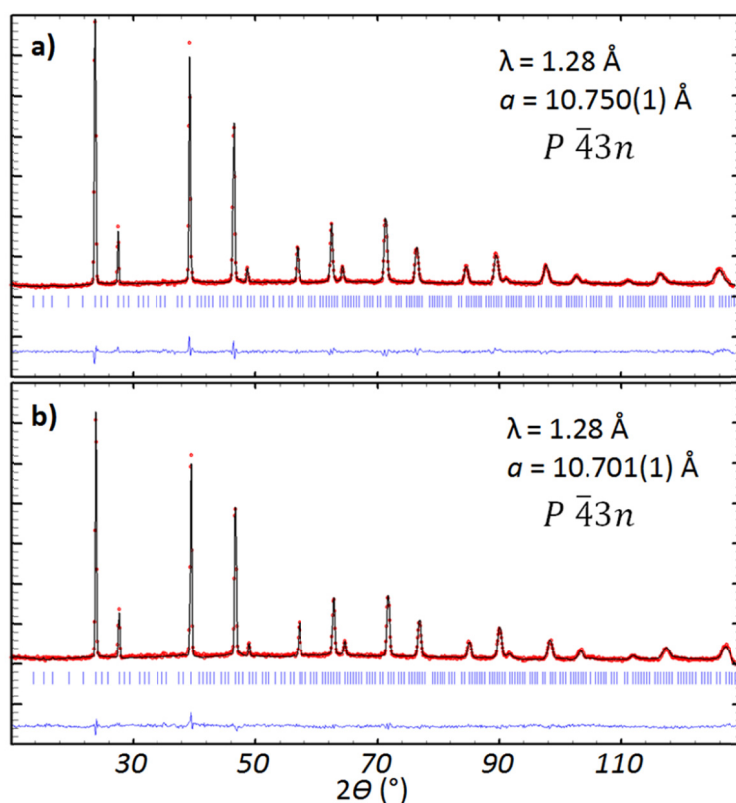


Figure B-3. Diffractogramme de neutrons sur poudre (ILL-D1B) du composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  synthétisé par mécanosynthèse et densifié a) par pressage à chaud à 750 °C et b) par SPS à 600°C

## Références bibliographiques:

1. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71 (1969).
2. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* **22**, 151–152 (1967).
3. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter* **192**, 55–69 (1993).
4. Roisnel, T. & Rodríguez-Carvajal, J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis T. *Mater. Sci. Forum* **378–381**, 118–123 (2001).
5. Wiedemann, G. & Franz, R. Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Ann. der Phys. und Chemie* **139** (1853).
6. Kim, H. S., Gibbs, Z. M., Tang, Y., Wang, H. & Snyder, G. J. Characterization of Lorentz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Mater.* **3**, 1–6 (2015).









## **Résumé: Synthèses, analyses structurales et propriétés thermoélectriques de matériaux sulfures**

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur la synthèse et la caractérisation structurale et physico-chimique de composés sulfures à propriétés thermoélectriques. Un intérêt a été porté sur plusieurs familles de composés sulfures avec pour objectif le développement et/ou l'optimisation des performances thermoélectriques de ces composés.

Un premier composé binaire,  $\text{TiS}_2$ , a été élaboré par mécanosynthèse suivi d'une étape de densification par Spark Plasma Sintering (SPS). Les caractérisations structurales ont démontré un effet du processus d'élaboration sur la microstructure ainsi que sur la stœchiométrie du composé. Ce procédé induit une réduction considérable de la conductivité thermique mais aussi électrique du matériau ne permettant pas d'optimiser la figure de mérite du composé. Un second composé a ensuite été développé selon deux voies de synthèses (conventionnelle et mécanosynthèse), le composé ternaire  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Il a été mis en évidence que ce composé semi-conducteur possède une structure complexe qui favorise une conductivité thermique intrinsèquement faible. Les propriétés thermoélectriques ainsi que l'influence de la non-stœchiométrie sur ce composé ont été rapportées. Enfin les composés  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  et  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ont été au cœur des derniers résultats présentés. Ces composés présentent des propriétés de transport plus métalliques propices à l'obtention de facteurs de puissance plus élevés que dans composé  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . D'une part, l'élaboration du matériau et l'influence du taux de Co sur le transport électronique ont été discutées sur le composé  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$ . D'autre part, l'élaboration par la mécanosynthèse ainsi que les conditions de densification ont été reliés aux propriétés de transport du composé  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . Une amélioration significative des performances thermoélectriques de ce dernier a été rapportée.

Ces différentes études ouvrent des perspectives intéressantes dans l'élaboration et l'optimisation des composés sulfures en vue d'applications industrielles.

## **Abstract: Synthesis, structural analysis and thermoelectrics properties of sulphides materials**

The work presented in this thesis focuses on the synthesis and the structural/physicochemical characterizations of sulfide compounds with thermoelectric properties. Several families of sulphide compounds have been studied with the aim of developing and/or optimizing their thermoelectric performances.

A binary compound,  $\text{TiS}_2$ , was synthesized by mechanical alloying followed by a densification using Spark Plasma Sintering (SPS). The structural characterizations have revealed the effect of the elaboration on the microstructure and stoichiometry of the compound. This process induces a considerable reduction in the thermal and electrical conductivity of the material which hindered the optimization of the figure of merit. The ternary compound  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  was then developed according to two synthetic routes (conventional and mechanical alloying). It has been demonstrated that this semiconductor compound has a complex structure which promotes an intrinsic low thermal conductivity. The influence of the non-stoichiometry on the thermoelectric properties has been reported. Finally, the  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  and  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  compounds were the last interesting results presented. These compounds show metallic transport properties with high power factors. The synthesis and the influence of the Co content on the electronic transport properties have been discussed on the  $\text{CuCo}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_4$  compound. The effect of mechanical alloying and densification conditions were related to the transport properties of the  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  compound. Substantial improvement of the thermoelectric performances as reported.

These various studies open interesting perspectives for the development and optimization of sulfide compounds for industrial application.

**Discipline:** Sciences des matériaux

**Laboratoire:** CRISMAT UMR6508, 6Bd Maréchal Juin, 14050 Caen cedex

**Mots clés:** Chimie; Matériaux; Sulfures; Thermoélectricité; Mécanosynthèse