



HAL
open science

Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de transport des composés homologues $(\text{PbSe})_5$ $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, 3$)

Selma Sassi

► **To cite this version:**

Selma Sassi. Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de transport des composés homologues $(\text{PbSe})_5$ $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, 3$). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0135 . tel-01743859

HAL Id: tel-01743859

<https://theses.hal.science/tel-01743859>

Submitted on 26 Mar 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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



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

Thèse présentée pour l'obtention du
grade de docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Sciences des matériaux

par
Selma SASSI
le 18 Juillet 2017

**Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de
transport des composés homologues $(\text{PbSe})_5 (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, 3$)**

Membres du jury :

| | | |
|------------------------|-----------------------|--|
| Mme Sylvie Hébert | Rapporteur | Directrice de recherche au CRISMAT, Caen |
| Mr David Bérardan | Rapporteur | Maître de Conférences à l'Université Paris-Sud, Orsay |
| Mme Nicole Fréty | Examinatrice | Professeur à l'Université de Montpellier, Montpellier |
| Mme Gaëlle Delaizir | Examinatrice | Maître de Conférences à l'Université de Limoges, Limoges |
| Mr Bertrand Lenoir | Directeur de thèse | Professeur à l'Université de Lorraine, Nancy |
| Mr Christophe Candolfi | Co-directeur de thèse | Maître de Conférences à l'Université de Lorraine, Nancy |
| Mme Anne Dauscher | Invitée | Chargée de recherche à l'Institut Jean Lamour, Nancy |
| M. Bernard Malaman | Invité | Professeur Emérite à l'Université de Lorraine, Nancy |

*« Science sans conscience
n'est que ruine de l'âme »*

–Rabelais, Pantagruel

Remerciements

Ce travail de recherche a été accompli au sein de l'équipe 204 à l'Institut Jean Lamour de Nancy, dirigé par Monsieur Eric Gaffet. Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire.

Je tiens à souligner ma gratitude envers Madame Sylvie Hébert, directrice de recherche au CRISMAT de Caen, et Monsieur David Bérardan, Maître de conférences à l'Université Paris-Sud, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. J'adresse également mes sincères remerciements à Madame Nicole Fréty, Professeur à l'Université de Montpellier, et Madame Gaëlle Delaizir, Maître de conférences à l'Université de Limoges, pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse en tant qu'examinatrices.

Je remercie sincèrement Monsieur Bernard Malaman, Professeur Emérite à l'Université de Lorraine, pour avoir accepté de juger ce travail ainsi que pour sa collaboration portant sur la détermination de la structure cristalline de nos matériaux.

Ces travaux de doctorat ont été encadrés par Messieurs Bertrand Lenoir, Professeur à l'Université de Lorraine, et Christophe Candolfi, Maître de conférences à l'Université de Lorraine. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour leur patience, leur attention, leur grande disponibilité et les précieux conseils qu'ils ont pu me transmettre. Ils ont su rendre ce travail très enrichissant tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je les remercie également pour m'avoir fait bénéficier généreusement de leur savoir faire, leurs connaissances et leur expertise. Ce fut un honneur de travailler dans cette équipe.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Anne Dauscher pour ses conseils avisés et pour toutes les heures passées ensemble à étudier les échantillons au microscope. Je tiens également à la remercier pour son accueil chaleureux, toute l'aide qu'elle m'a apportée pour faciliter mon installation à Nancy mais aussi pour son hospitalité. Je garderai un merveilleux souvenir de nos repas d'équipe à Ventron.

Une pensée toute particulière à mes collègues de l'équipe 204. Je remercie tout d'abord Philippe Masschelein pour sa disponibilité et son aide précieuse qui m'ont permis d'effectuer

mon travail dans les meilleures conditions. Ensuite, je remercie chaleureusement Yohan Bouyrie, Viktoriia Ohorodniichuk et Iurii Kogut pour leur accueil, leur sympathie et leur bonne humeur. Merci également à Driss Kenfoui, Dorra Ibrahim, Petr Levinsky et Soufiane Eloualid qui ont contribué à rendre très agréable cette période de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements au Dr. Jaafar Ghanbaja sans qui nous n'aurions pas eu d'aussi belles images au MET. Je le remercie pour sa patience, sa bonne humeur et sa grande disponibilité. Un grand merci également à Madame Sylvie Migot-Choux pour la qualité des lames minces qu'elle a pu réaliser et à Madame Christine Gendarme pour sa collaboration portant sur l'étude microstructurale de nos échantillons.

A mes amis, que je ne détaillerai pas dans une longue liste et qui m'ont aidé de près ou de loin, je vous dis merci.

Je dédie ce travail à ma merveilleuse famille qui a su m'encourager pendant ces trois longues années et me remonter le moral durant les périodes difficiles. A mes parents, je vous serai éternellement reconnaissante pour m'avoir amenée là où j'en suis aujourd'hui. Vous m'avez appris à ne jamais baisser les bras et à toujours viser plus loin et c'est en grande partie grâce à vous que je concrétise ce projet. A ma sœur et mes frères, merci pour votre soutien au quotidien. Vous avez su trouver les mots pour me remotiver chaque fois que j'en avais besoin.

Enfin un grand merci à la personne qui a été là pour moi chaque jour durant les sept dernières années et qui a du me supporter encore plus pendant ces trois années de thèse. A mon cher Yassou, les mots me manquent pour t'exprimer toute ma gratitude pour ton soutien inconditionnel et ta présence réconfortante au quotidien. Merci...

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
|----------------------------|---|

Chapitre I : Généralités sur la thermoélectricité

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION..... | 6 |
| I- Historique..... | 7 |
| II- Les effets thermoélectriques..... | 9 |
| II-1) Equations fondamentales..... | 10 |
| II-2) Effet Seebeck..... | 11 |
| II-3) Effet Peltier | 12 |
| II-4) Effet Thomson..... | 13 |
| III- Performances d'un dispositif thermoélectrique..... | 14 |
| III-1) Le module thermoélectrique..... | 14 |
| III-2) Performances d'un dispositif thermoélectrique..... | 15 |
| III-3) Critères de sélection des matériaux..... | 16 |
| III-4) Critères d'optimisation d'un dispositif thermoélectrique..... | 17 |
| III-4.1) Optimisation des propriétés électriques | 18 |
| III-4.2) Optimisation de la conductivité thermique | 20 |
| IV- Les applications..... | 23 |
| IV-1) La génération d'électricité..... | 23 |
| IV-2) La réfrigération thermoélectrique..... | 26 |
| V- Les différentes familles de matériaux thermoélectriques..... | 27 |
| V-1) Les matériaux thermoélectriques conventionnels | 28 |
| V-1.1) $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ | 30 |
| V-1.2) PbTe/PbSe | 31 |
| V-2) Les matériaux non conventionnels..... | 32 |
| VI-2.1) Les skutterudites..... | 32 |
| V-2.2) Les clathrates | 33 |

| | |
|-------------------------------|-----------|
| V-2.3) Les tétraédrites | 35 |
| CONCLUSION..... | 39 |
| REFERENCES..... | 40 |

Chapitre II : Etat de l'art des structures homologues

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION..... | 46 |
| I- Les mégaséries..... | 47 |
| I-1) Le composé β -K ₂ Bi ₈ Se ₁₃ | 51 |
| II- La série homologue Pb_mBi_{2n}Te_{3n+m} | 52 |
| III- Les lillianites..... | 55 |
| IV- Les cannizzarites..... | 56 |
| IV.1) Structures cristallographiques des composés Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄ ($m = 1$), Pb ₅ Bi ₁₂ Se ₂₃ ($m = 2$) et Pb ₅ Bi ₁₈ Se ₃₂ ($m = 3$) | 57 |
| IV.2) Distribution Pb/Bi dans les composés homologues cannizzarites..... | 61 |
| IV.3) Propriétés de transport des composés $m = 1, 2, 3$ | 61 |
| IV.4) Substitutions et propriétés d'isolants topologiques pour le composé $m = 2$ | 63 |
| CONCLUSION..... | 66 |
| REFERENCES..... | 67 |

Chapitre III : Synthèse et caractérisations structurales et physico-chimiques

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| INTRODUCTION..... | 73 |
| I- Synthèse des matériaux..... | 74 |

| | |
|---|-----------|
| I-1) Synthèse des précurseurs..... | 74 |
| I-2) Synthèse du matériau final..... | 77 |
| II- Mise en forme des matériaux par frittage flash..... | 79 |
| II-1) Principe du frittage flash..... | 79 |
| II-2) Protocole expérimental..... | 81 |
| III- Techniques de caractérisations structurale et physico-chimique..... | 84 |
| III-1) La diffraction des rayons X (DRX) | 84 |
| III-1.1) Principe..... | 84 |
| III-1.2) Protocole expérimental..... | 85 |
| III-2) La microscopie électronique à balayage (MEB) | 86 |
| III-2.1) Principe | 86 |
| III-2.2) Protocole expérimental | 88 |
| III-3) La microsonde de Castaing | 89 |
| III-4) La microscopie électronique à transmission (MET) | 90 |
| III-4.1) Principe | 90 |
| III-4.2) Protocole expérimental..... | 92 |
| III-4.3) Préparation des échantillons..... | 93 |
| IV- Techniques de caractérisation thermique..... | 96 |
| IV-1) La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) | 96 |
| IV-2) Analyse thermogravimétrique (ATG) | 97 |
| V- Caractérisations physico-chimiques de nos échantillons..... | 98 |
| V-1) Diffraction des rayons X sur monocristal..... | 100 |
| V-1.1) Microscopie électronique à transmission sur monocristal..... | 120 |
| V-2) Synthèse des composés polycristallins..... | 127 |
| V-3) Composés de base $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, 3$) | 131 |
| V-3.1) Diffraction des rayons X | 131 |
| V-3.2) Homogénéité chimique et composition réelle..... | 133 |
| V-3.3) Stabilité thermique..... | 138 |
| V-4) Composé $m = 1$ substitué avec du tellure $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$ ($x = 0,25 ; 0,5$ et $1,0$)..... | 139 |
| V-4.1) Diffraction des rayons X..... | 139 |
| V-4.2) Homogénéité chimique et composition réelle..... | 141 |

| | |
|--|-----|
| V-5) Composés $m = 1$ substitués à l'argent | 145 |
| V-5.1) Diffraction des rayons X..... | 145 |
| V-5.2) Homogénéité chimique et composition chimique réelle..... | 146 |
| V-6) Substitutions dans le composé $m = 2$ | 151 |
| V-6.1) Composés substitués au soufre $Pb_5Bi_{12}Se_{23-z}S_z$ ($z = 0,25 ; 0,5$ et $1,0$).. | 151 |
| V-6.2) Composés substitués avec de l'Ag: $Ag_xPb_{5-x}Bi_{12}Se_{23}$ ($x = 0,25$ et $0,5$) | 156 |
| V-7) Substitution du plomb par de l'argent dans le composé $m = 3$ ($x = 0,25$ et $0,5$).. | 160 |

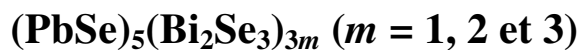
| | |
|------------------------|------------|
| CONCLUSION..... | 163 |
| REFERENCES..... | 164 |

Chapitre IV : techniques de mesure des propriétés thermiques et électriques

| | |
|--|------------|
| INTRODUCTION..... | 168 |
| I) Orientation des échantillons..... | 169 |
| II) Mesure des propriétés thermoélectriques à basses températures..... | 170 |
| II-1) Principe de mesure de la résistivité électrique..... | 170 |
| II-2) Principe de mesure de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck..... | 171 |
| II-3) Dispositif expérimental | 172 |
| II-4) Mesure de la chaleur spécifique à basse température..... | 176 |
| III- Mesures galvanomagnétiques à basse température | 177 |
| III-1) Principe de l'effet Hall | 177 |
| III-2) Protocole expérimental | 178 |
| IV- Mesure des propriétés thermoélectriques à hautes températures..... | 180 |
| IV-1) Mesure de la diffusivité thermique par Laser Flash..... | 180 |
| IV-1.1) Principe..... | 180 |

| | |
|---|------------|
| IV-1.2) Protocole expérimental..... | 182 |
| IV-1.3) Mesure de la chaleur spécifique | 184 |
| IV-2) Mesure du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique..... | 186 |
| IV-2.1) Principe..... | 187 |
| IV-2.2) Mesures au ZEM3..... | 188 |
| V- Diffusion inélastique des neutrons sur poudre..... | 189 |
| CONCLUSION..... | 191 |
| REFERENCES..... | 192 |

Chapitre V : Propriétés de transport des composés homologues



| | |
|---|------------|
| INTRODUCTION..... | 194 |
| I- Propriétés physiques des composés ternaires ($m = 1, 2$ et 3) à basse et haute température..... | 195 |
| I-1) Propriétés électriques et galvanomagnétiques..... | 195 |
| I-2) Mesure de la bande interdite par spectroscopie d'absorption..... | 202 |
| I-3) Propriétés thermiques..... | 204 |
| I-4) Facteur de mérite adimensionnel ZT | 209 |
| II- Etude des vibrations de réseau dans les composés $m = 1, 2$ et 3..... | 210 |
| II-1) Densité d'états des phonons à 300 K..... | 210 |
| II-2) Dépendance en température de la densité d'états des phonons..... | 212 |
| II-3) Chaleur spécifique à basse température | 215 |
| III- Propriétés de transport des composés substitués $m = 1$..... | 217 |

| | |
|--|------------|
| III-1) Propriétés de transport des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$ ($x = 0,25 ; 0,5$ et $1,0$)... | 218 |
| III-2) Propriétés de transport des composés $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,5$ et $1,0$) | 225 |
| III-3) Propriétés de transport des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0,025$ et $0,05$)..... | 233 |
| III-4) Propriétés de transport des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0,05 ; 0,10$ et $0,15$) | 240 |
| IV- Propriétés thermoélectriques des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23-x}\text{S}_x$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,50$ et $1,0$) | 245 |
| CONCLUSION..... | 249 |
| REFERENCES..... | 251 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 255 |
| ANNEXE 1..... | 259 |

Introduction générale

Depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération et les émissions de gaz à effet de serre participant au réchauffement climatique. Récemment, les effets de l'activité humaine sur l'atmosphère se sont considérablement aggravés, et les émissions anthropiques sont devenues un des plus graves problèmes environnementaux. L'épuisement des sources d'énergies fossiles nous pousse aussi à rechercher d'autres sources potentielles. A côté des énergies renouvelables comme l'énergie éolienne, l'énergie solaire ou l'énergie hydroélectrique, la thermoélectricité peut jouer un rôle primordial dans l'atteinte de deux objectifs majeurs : la sécurité énergétique et la lutte contre le réchauffement climatique. En effet, la thermoélectricité représente une des solutions alternatives pour produire de l'électricité en limitant l'impact environnemental, notamment à partir de sources de chaleur perdues. Le développement de dispositifs thermoélectriques à haut rendement permettrait non seulement de valoriser les énormes quantités de chaleur perdue chaque jour dans notre environnement mais également de remplacer les dispositifs de réfrigération à compression. Les systèmes thermoélectriques présentent plusieurs avantages liés à leur simplicité, leur fiabilité et à l'absence de pièces mobiles et de pollution par émission de gaz à effet de serre. Ces avantages contrebalancent les coûts de fabrication encore relativement élevés du fait de l'absence de production de masse.

La thermoélectricité s'est toutefois heurtée à deux difficultés majeures qui l'ont confinée jusqu'à aujourd'hui à des niches technologiques : le rendement des dispositifs et le prix et l'abondance des éléments qui composent les matériaux thermoélectriques. Le rendement d'un dispositif thermoélectrique dépend directement des propriétés de transport des matériaux (résistivité électrique, conductivité thermique et pouvoir thermoélectrique) au travers du facteur de mérite adimensionnel ZT . Optimiser le rendement d'un dispositif revient donc à augmenter le facteur ZT à une température T donnée. La seconde difficulté est intimement liée à la première : les matériaux présentant les meilleurs facteurs ZT sont composés d'éléments souvent chers et parfois peu abondant sur Terre (tels que Bi, Te ou encore Ge). De nos jours, la grande majorité des dispositifs thermoélectriques sont fabriqués à partir de matériaux massifs à base de Bi_2Te_3 et de ses dérivés fonctionnant à température ambiante. Cependant, ces matériaux ne sont intégrables qu'à petite échelle sous leurs formes massives rendant une amélioration de leurs performances nécessaire pour leur donner une

crédibilité industrielle. Dans ce contexte, le design de nouveaux matériaux, économiquement viables et abondants, susceptibles de remplacer les matériaux conventionnels utilisés dans les dispositifs thermoélectriques actuels, devient important et ouvrirait la voie à de nouvelles applications répondants aux exigences de performances et d'intégrations.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette thématique en se focalisant plus particulièrement sur l'étude des propriétés de transport d'une famille de matériaux à structure lamellaire que l'on retrouve à l'état naturel sous le nom de « canizzarite ». Ce que l'on appelle ici matériaux homologues sont des matériaux présentant des modules de construction similaires dont le nombre augmente par intervalles réguliers. Ces matériaux présentent une structure complexe constituée d'une alternance de couches de PbSe et de Bi₂Se₃, leur conférant une importante propriété qui est leur faible conductivité thermique. Le fait que ces matériaux présentent naturellement de très faibles valeurs de conductivité thermique et que la manipulation de leur structure cristalline soit rendue aisée par de simples variations de la composition chimique les rend particulièrement intéressant d'un point de vue thermoélectrique.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres. Le premier chapitre sera consacré à quelques rappels des effets thermoélectriques et des critères d'optimisation des dispositifs afin de mieux appréhender toute la problématique qui entoure la recherche de bons matériaux thermoélectriques, cette recherche passant impérativement par l'amélioration du facteur de mérite ZT . Dans ce contexte, plusieurs alternatives seront proposées dans le but d'optimiser ce facteur et d'obtenir des matériaux performants. Une brève revue de quelques familles de composés à fort potentiel sera également présentée dans ce chapitre.

Le second chapitre s'intéressera plus particulièrement aux différentes familles de composés homologues en présentant leurs structures cristallines ainsi que les propriétés thermoélectriques des composés les plus intéressants de ces familles. Dans un deuxième temps, une description détaillée de nos matériaux sera présentée incluant leur maille cristalline complexe, atout majeur de ces composés, ainsi que les quelques résultats de la littérature obtenus pour les composés de base de cette famille. Les composés homologues sur lesquels se focalise cette étude ont pour formule chimique générale $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ avec $m = 1, 2$ et 3 .

Le troisième chapitre sera dédié à la description détaillée des différentes étapes de synthèse qui permettent d'élaborer ces matériaux et des différentes techniques d'analyse structurale et chimique mise en œuvre au cours de ces travaux. La synthèse de ces matériaux est divisée en deux étapes : l'élaboration des précurseurs PbSe et Bi₂Se₃ suivie par la synthèse du matériau final par mélange et recuit de ces précurseurs en quantités stoechiométriques. Nous avons également effectué plusieurs substitutions sur les sites du plomb et du sélénium afin de tenter d'optimiser leurs propriétés de transport. La méthode adoptée pour la synthèse des composés substitués est également décrite dans ce chapitre. Une part importante de ce chapitre sera consacrée à l'étude de monocristaux des composés ternaires Pb₅Bi₆Se₁₄, Pb₅Bi₁₂Se₂₃ et Pb₅Bi₁₈Se₃₂ que nous avons pu synthétiser. Une description détaillée des techniques utilisées pour la caractérisation chimique et structurale de nos composés (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission, microsonde de Castaing) ainsi que de leurs principes sera également donnée dans ce chapitre. Les résultats et les analyses de ces études microstructurales seront présentées et constitueront une base de discussion pour les propriétés de transport.

Les techniques de mesure des propriétés de transport thermoélectriques seront présentées dans le quatrième chapitre. Ce dernier rassemble les différentes techniques employées pour caractériser nos échantillons que ce soit à basse température (5 – 300 K) ou à haute température (300 – 720 K). Le principe de ces mesures, le montage des échantillons et les appareils utilisés seront décrits pour chaque technique employée.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre se rapportera à la présentation et à la discussion de tous nos résultats concernant les propriétés thermoélectriques, galvanomagnétiques et thermodynamiques sur le vaste domaine de température étudié. Les résultats de mesures de diffusion inélastique des neutrons réalisées à l'Institut Laue Langevin à Grenoble seront également présentés. Ces mesures nous permettront de mieux comprendre l'origine des très faibles valeurs de conductivité thermique de ces matériaux. Ce chapitre présentera les propriétés de transport de plusieurs séries d'échantillons. Nous débuterons avec les composés de base (PbSe)₅(Bi₂Se₃)_{3m} avec $m = 1, 2$ et 3 qui constituent nos échantillons de référence de toute notre étude. Nous passerons ensuite aux différentes séries de composés substitués telles que les séries Pb₅Bi₆Se_{14-x}Te_x ($x = 0,25 ; 0,5$ et $1,0$), Pb₅Bi₆Se_{14-x}I_x ($x = 0,025$ et $0,05$), Ag_xPb_{5-x}Bi₆Se₁₄ ($x = 0,05 ; 0,075 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,50$ et $1,0$), Na_xPb_{5-x}Bi₆Se₁₄ ($x = 0,05 ; 0,10$ et $0,15$), Pb₅Bi₁₂Se_{23-x}S_x ($x = 0,25 ; 0,5$ et $1,0$), Ag_xPb_{5-x}Bi₁₂Se₂₃ ($x = 0,25$ et $0,50$) et enfin

$\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ ($x = 0,25$ et $0,50$). Nous montrerons que dans chacune de ces familles, les substitutions réalisées permettent de moduler les propriétés de transport.

Chapitre I

Généralités sur la thermoélectricité

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 6 |
| I- Historique..... | 7 |
| II- Les effets thermoélectriques | 9 |
| II-1) Equations fondamentales..... | 10 |
| II-2) Effet Seebeck..... | 11 |
| II-3) Effet Peltier | 12 |
| II-4) Effet Thomson | 13 |
| III- Performances d'un dispositif thermoélectrique | 14 |
| III-1) Le module thermoélectrique..... | 14 |
| III-2) Performances d'un dispositif thermoélectrique..... | 15 |
| III-3) Critères de sélection des matériaux | 16 |
| III-4) Critères d'optimisation d'un dispositif thermoélectrique | 17 |
| III-4.1) Optimisation des propriétés électriques | 18 |
| III-4.2) Optimisation de la conductivité thermique | 20 |
| IV- Les applications | 23 |
| IV-1) La génération d'électricité | 23 |
| IV-2) La réfrigération thermoélectrique | 26 |
| V- Les différentes familles de matériaux thermoélectriques..... | 27 |
| V-1) Les matériaux thermoélectriques conventionnels | 28 |
| V-1.1) $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ | 30 |
| V-1.2) PbTe/PbSe | 31 |
| V-2) Les matériaux non conventionnels..... | 32 |
| VI-2.1) Les skutterudites | 32 |
| V-2.2) Les clathrates..... | 33 |
| V-2.3) Les tétraédrites | 35 |
| Conclusion..... | 39 |
| Références | 40 |

Introduction

Depuis la découverte des effets thermoélectriques par Seebeck, Peltier et Thomson au XIX^{ème} siècle, la thermoélectricité n'a cessé de susciter un vif intérêt tant d'un point de vue fondamental qu'industriel. De nos jours, cet intérêt est renforcé par la demande croissante en énergie et par les préoccupations environnementales liées aux émissions de gaz à effet de serre et au réchauffement climatique. Parmi les nouvelles sources d'énergie renouvelable étudiées, la thermoélectricité constitue une alternative crédible qui permettrait non seulement de valoriser les énormes quantités de chaleur perdue chaque jour dans notre environnement mais également de remplacer les dispositifs de réfrigération à compression. Le chauffage domestique, les gaz d'échappement des automobiles ou encore les procédés industriels génèrent d'énormes quantités de chaleur non utilisée qui pourraient être converties en électricité en utilisant des dispositifs thermoélectriques. Cette technologie de conversion directe d'énergie par voie solide présente également de nombreux avantages tels que l'absence de partie mobile rendant les dispositifs silencieux et fiables ou l'absence d'émissions de gaz à effet de serre. Les performances maximales d'un dispositif thermoélectrique pour la génération ou la réfrigération à une température T donnée sont intimement liées aux propriétés de transport des matériaux qui le composent au travers du facteur de mérite adimensionnel ZT . Dans ce contexte, de nouvelles idées et concepts ont été proposés dans le but d'identifier et de développer de nouveaux matériaux thermoélectriques présentant des valeurs de ZT élevées à basse (en deçà de 300 K), à moyenne (300 – 700 K) ou à haute température (700 – 1200K). Ces matériaux sont intégrés dans des dispositifs appelés 'modules thermoélectriques' qui sont utilisables pour la génération d'électricité à partir de la chaleur dissipée (effet Seebeck) ou pour la réfrigération (effet Peltier). Des efforts ont déjà été fournis afin de remplacer l'alternateur dans les voitures par un générateur thermoélectrique monté au niveau du pot d'échappement. Des progrès significatifs en thermoélectricité pourraient également conduire au remplacement des systèmes de réfrigération à compression par des systèmes à réfrigération basés sur l'effet Peltier.

A la fin des années 1950 et au début des années 1960, les travaux de recherche dans ce domaine se sont orientés vers des applications terrestres de refroidissement et de production d'électricité. Plus tard, l'application majeure à laquelle ces dispositifs thermoélectriques ont été destinés, a été la production d'électricité pour le domaine spatial. La contribution de la thermoélectricité au domaine spatial est encore aujourd'hui très importante et a grandement contribué aux succès de nombreuses missions exploratoires du système solaire au-delà de

Mars. Ces dispositifs thermoélectriques ont permis d'alimenter les émetteurs de signaux radio, les ordinateurs embarqués, les gyroscopes et les systèmes de navigation, ainsi que l'ensemble des instruments scientifiques tels que les spectromètres par exemple. Mais c'est surtout la fiabilité inégalée de ces générateurs, dépassant de loin les exigences lors de leur conception initiale, qui a permis d'étendre considérablement le cadre scientifique initialement prévu. A titre d'exemple, Voyager 2, après avoir accompli avec succès ses missions originales de survol de Jupiter et de Saturne, a continué son voyage vers Uranus et ses lunes au début de l'année 1986, avant de devenir récemment le premier objet construit par l'Homme à sortir de la sphère d'influence de notre étoile.

Les dispositifs thermoélectriques ont longtemps été trop peu efficaces pour être utilisés de manière plus conséquente et sont par conséquent restés cantonnés à des niches technologiques où le rendement du dispositif n'est pas le critère principal. Toutefois, l'intérêt pour cette technologie de conversion d'énergie à l'état solide a ressurgi au milieu des années 90, lorsque de nouvelles propositions théoriques ont été faites. Parmi ces idées novatrices, l'amélioration des performances thermoélectriques par la nanostructuration a conduit à des efforts expérimentaux importants [1,2]. Au même moment, de nouvelles familles de matériaux à structure cristalline complexe tels que les skutterudites [3], les clathrates [4] ou encore les phases de Zintl [5] ont été explorées conduisant à la découverte de matériaux présentant des valeurs de ZT supérieures à celles des matériaux qualifiés de conventionnels.

Dans ce chapitre, nous introduirons tout d'abord les principes de base de la thermoélectricité en présentant l'historique des phénomènes thermoélectriques et leurs principes. Nous détaillerons ensuite les principaux critères de sélection des matériaux pour des applications thermoélectriques ainsi que leurs différentes applications. Finalement, un état de l'art succinct de différentes familles de composés thermoélectriques conclura ce chapitre.

I- Historique

En 1822-1823, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck décrit dans un mémoire à l'Académie des Sciences de Prusse, un phénomène qui correspond à la découverte de l'apparition d'un courant dans un circuit fermé formé de conducteurs différents dont les jonctions sont à des températures différentes. L'explication par Seebeck de ce phénomène fut tout d'abord erronée, puisqu'il assigna cette apparition à l'action d'un champ magnétique induit par la température [6], mais le classement des matériaux qu'il établit en fonction de ce que, actuellement, on nomme le pouvoir thermoélectrique fut en revanche correct. Seebeck

réalisa par la suite que ce phénomène (plus tard appelé effet Seebeck) est le résultat d'un courant électrique produit par le gradient de température présent dans le circuit fermé, qui génère une différence de potentiel proportionnelle au gradient de température ($\Delta T = T_C - T_F$) entre les deux jonctions chaude et froide. Le coefficient reliant les deux grandeurs est appelé pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck S (exprimé en $V.K^{-1}$) :

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

Ce phénomène fut redécouvert trente ans plus tard par William Thomson. L'application la plus courante de l'effet Seebeck est la mesure de la température par un thermocouple. L'application à la génération d'électricité fut pour la première fois proposée par Rayleigh en 1885.

Vers 1834, Jean Charles Athanase Peltier, horloger et physicien français, publia dans les *Annales de physique et chimie* un article sur les anomalies de température observées au niveau de jonctions formées par des conducteurs de nature différente. Les expériences de Peltier furent confirmées en 1838 par Antoine-César Becquerel et surtout Heinrich Lenz. Peltier ne releva cependant pas la relation entre l'effet qu'il observa et les observations de Seebeck. C'est le scientifique russe Emil Lenz (1804 – 1865) qui donna en 1838 l'origine de cet effet en précisant que selon la direction du courant, la chaleur peut être absorbée ou dégagée au niveau de la jonction entre les deux conducteurs [7]. Cet effet, dénommé effet Peltier, est l'effet thermoélectrique réciproque à l'effet Seebeck. Le coefficient Peltier noté π (exprimé en V) fut introduit et défini comme le rapport de la quantité de chaleur Q [$J.s^{-1}$] émise par seconde au niveau de la jonction sur le courant appliqué I [A] :

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

Il fallut attendre 1855 pour avoir, avec Thomson, une vue d'ensemble convenable des trois effets thermoélectriques (effet Peltier, effet Seebeck et effet Thomson) et une formulation qui est encore admise aujourd'hui. Il expliqua qu'un matériau parcouru par un courant électrique et soumis à un gradient de température échange de la chaleur avec le milieu extérieur, et que réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient de température et parcouru par un flux de chaleur. Il en conclut donc que la chaleur q

$[J.s^{-1}.m^3]$, absorbée ou émise, est liée au courant électrique et au gradient thermique par la relation suivante :

$$q = \rho.J^2 - \mu_T J \frac{dT}{dX} \quad (\text{Eq. I-3})$$

où ρ est la résistivité électrique $[\Omega.m]$, J est la densité du courant $[A.m^{-2}]$, $\frac{dT}{dX}$ est le gradient thermique le long du matériau et μ_T est le coefficient Thomson $[V.K^{-1}]$.

Le calcul des propriétés des circuits thermoélectriques fut, pour la première fois, effectué par Edmund Altenkirch en 1911 qui développa une théorie satisfaisante de la génération d'électricité et de la réfrigération par effet thermoélectrique. Il montra que de bons matériaux thermoélectriques devaient avoir un pouvoir thermoélectrique élevé, une faible conductivité thermique λ $[W.m^{-1}.K^{-1}]$ et une faible résistivité électrique. C'est aussi Altenkirch qui proposa le facteur de mérite Z $[T^{-1}]$ pour la caractérisation des matériaux thermoélectriques, qui dépend directement des propriétés de transport :

$$Z = \frac{S^2}{\rho.\lambda} \quad (\text{Eq. I-4})$$

Les recherches menées ultérieurement sur des métaux et alliages métalliques ont montré que ces matériaux ne peuvent pas être de bons candidats du fait de leur trop faible pouvoir thermoélectrique (de l'ordre de $\pm 10 \mu V.K^{-1}$) et de leur conductivité thermique trop élevée. De ce fait, le rendement des dispositifs thermoélectriques constitués de métaux ne dépassait pas 1%. Le développement des semi-conducteurs, pour lesquels les valeurs du pouvoir thermoélectrique peuvent être beaucoup plus importantes, a conduit à l'apparition d'applications autres que la mesure des températures par thermocouple sous l'impulsion notamment du soviétique Abram Fedorovitch Ioffe, tel que le refroidissement thermoélectrique.

II- Les effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes associés à la présence simultanée de courant électrique et de flux de chaleur dans un système, en pratique dans un métal ou un semi-conducteur. Pour une description rigoureuse de ces effets, il est nécessaire d'avoir

recours à la thermodynamique des processus irréversibles. Historiquement, cette théorie n'a été développée qu'après la compréhension des processus à l'équilibre. Thomson (1854) fut le premier à avoir tenté une explication thermodynamique de l'effet thermoélectrique.

La thermodynamique classique qui décrit les transformations d'équilibre ne permet pas d'expliquer les phénomènes irréversibles c'est-à-dire lorsque le système est en dehors de l'équilibre thermodynamique. Il se trouve que les résultats de cette approche classique sont en fait trop restrictifs pour décrire la majorité des systèmes réels qui évoluent d'une manière irréversible du fait de la présence de phénomènes de dissipation [8].

Les transformations considérées par la thermodynamique des processus irréversibles restent cependant très proches des transformations d'équilibre et l'évolution est dite irréversible linéaire ou quasi irréversible. Dans ce contexte, Onsager (1931) a considéré qu'il existe une relation linéaire entre les contraintes que subit un système (forces généralisées) et les conséquences de ces contraintes qui apparaissent sous forme de flux. Cette relation flux-forces est de plus soumise au théorème de réciprocité d'Onsager qui impose une condition de symétrie sur les coefficients L_{ij} (appelés coefficients d'Onsager) telle que :

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (\text{Eq. I-5})$$

avec
$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{X}_j$$

où \vec{J}_i est le flux et \vec{X}_i est la force généralisée.

II-1) Equations fondamentales

Dans le cas de la thermoélectricité, il existe deux forces : une force liée au gradient de potentiel électrique notée X_1 et une force liée au gradient de température notée X_2 auxquelles sont associés deux flux \vec{q} et \vec{j} , respectivement.

Un solide homogène et isotrope au sein duquel existent simultanément un gradient de température et un champ électrique conduit à une densité de courant \vec{j} et un flux de chaleur \vec{q} donnés par les relations (I-6) et (I-7) :

$$\vec{j} = L_{11}\vec{X}_1 + L_{12}\vec{X}_2 \leftrightarrow \vec{j} = L_{11}\frac{1}{T}\vec{E} - L_{12}\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T \quad (\text{Eq. I-6})$$

$$\vec{q} = L_{21}\vec{X}_1 + L_{22}\vec{X}_2 \leftrightarrow \vec{q} = L_{21}\frac{1}{T}\vec{E} - L_{22}\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T \quad (\text{Eq. I-7})$$

où $\vec{\nabla}T$ représente le gradient de température et \vec{E} le champ électrique généré par le gradient de potentiel $\vec{\nabla}V$ tel que $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$. Les coefficients cinétiques L_{11} , L_{12} , L_{21} et L_{22} sont reliés aux propriétés de transport du matériau considéré que sont la conductivité thermique λ , la conductivité électrique σ , le coefficient Peltier π et le coefficient Seebeck S qui peuvent tous être déterminés expérimentalement.

II-2) Effet Seebeck

Si l'on considère un système ouvert électriquement tel que $\vec{j} = 0$ et soumis à un gradient de température $\vec{\nabla}T \neq 0$ (condition non isotherme), les équations précédentes se mettent alors sous la forme :

$$\vec{q} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{L_{12}^2}{L_{11}} - L_{22} \right) \vec{\nabla}T = -\lambda \vec{\nabla}T \leftrightarrow \lambda = \frac{1}{T^2} \left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right) \quad (\text{Eq. I-8})$$

$$\vec{E} = \frac{L_{12}}{TL_{11}} \vec{\nabla}T = S \vec{\nabla}T \leftrightarrow S = \frac{L_{12}}{TL_{11}} \quad (\text{Eq. I-9})$$

La relation (I-8) rend compte de la loi de Fourier tandis que la relation (I-9) traduit l'effet Seebeck. Le coefficient Seebeck peut être négatif (transport assuré par les électrons) ou positif (transport assuré par les trous) et représente une propriété intrinsèque d'un matériau, comme le sont la résistivité électrique ou la conductivité thermique. Le signe du coefficient Seebeck est positif si le courant électrique, provoqué par la différence de potentiel, circule dans le sens opposé à celui du flux de chaleur qui va de la jonction chaude vers la jonction froide. Cette dernière relation devrait permettre d'atteindre directement S à partir de la différence de potentiel aux bornes du matériau, mais en pratique cela n'est pas possible. En effet, il est nécessaire de considérer deux matériaux semi-conducteurs, un de type n et l'autre de type p , assemblés électriquement en série et thermiquement en parallèle comme le montre la figure I-1.

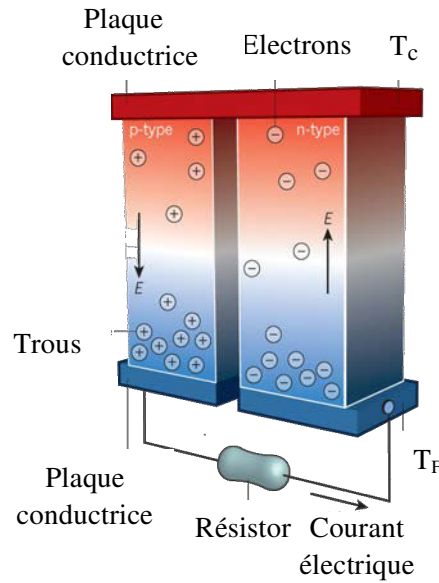


Figure I-1 : Schéma illustrant l'effet Seebeck.

En appliquant une différence de température au niveau des jonctions de dispositif, une différence de potentiel va apparaître au sein du matériau. En effet, la différence de température appliquée va engendrer une diffusion des électrons du côté chaud vers le côté froid qui vont s'y accumuler créant ainsi un déficit du côté chaud. Par conséquent, un champ électrique va se développer au sein du matériau poussant les trous à diffuser vers le côté chaud afin de compenser le déficit créé par le déplacement des électrons.

II-3) Effet Peltier

Considérons à présent un système fermé électriquement tel que $\vec{j} \neq 0$ avec $\vec{\nabla}T = 0$ (condition isotherme), les équations deviennent :

$$\vec{j} = L_{11} \frac{1}{T} \vec{E} = \sigma \vec{E} \leftrightarrow \sigma = \frac{L_{11}}{T} \quad (\text{Eq. I-10})$$

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

La relation (I-10) n'est autre que la loi d'Ohm. La relation (I-11), quant à elle, rend compte de l'effet Peltier.

L'effet Peltier est l'effet réciproque de l'effet Seebeck. Si l'on considère deux matériaux différents A et B mis en contact (Figure I-2), l'effet Peltier montre qu'un gradient de potentiel n'engendre pas seulement un flux de charge \vec{j} mais aussi un flux de chaleur \vec{q} . Le coefficient Peltier peut être positif ou négatif. Lorsque le circuit formé par les deux matériaux A et B est parcouru par un courant électrique qui va de A vers B, la jonction s'échauffe si $\pi_a > \pi_b$. Dans le cas contraire, la jonction se refroidit.

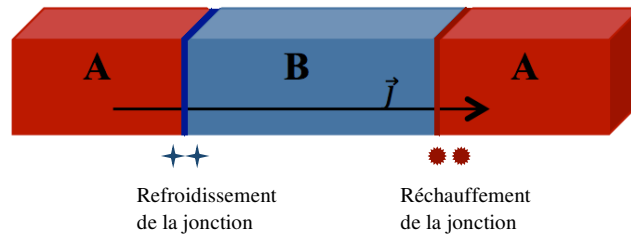


Figure I-2 : Schéma illustrant l'effet Peltier.

II-4) Effet Thomson

Le troisième effet thermoélectrique, l'effet Thomson, se manifeste par un échange de chaleur avec l'extérieur lorsqu'un barreau de matériau est traversé par un courant électrique et soumis à un gradient de température [9]. Les porteurs de charge absorbent de l'énergie lorsqu'ils circulent dans la direction opposée au gradient de température. En revanche, lorsqu'ils circulent dans le même sens que le gradient thermique, les porteurs de charge libèrent de l'énergie. La relation de réciprocity $L_{12} = L_{21}$ et la détermination des coefficients Seebeck et Peltier conduit à la relation de Kelvin:

$$\pi = S * T \quad (\text{Eq.I-12})$$

Le coefficient Thomson τ est relié au pouvoir thermoélectrique selon la deuxième relation de Kelvin $\tau = T \frac{dT}{dS}$. Enfin, compte-tenu des expressions de S , λ , σ et π que nous avons précédemment établies, les deux expressions fondamentales de la thermoélectricité s'écrivent finalement :

$$\vec{q} = \pi \vec{j} - \lambda \vec{\nabla} T \quad (\text{Eq.I-13})$$

$$\vec{E} = \rho \vec{j} + S \vec{\nabla} T \quad (\text{Eq.I-14})$$

III- Performances d'un dispositif thermoélectrique

III-1) Le module thermoélectrique

Un module thermoélectrique se compose de deux matériaux thermoélectriques associés électriquement en série et thermiquement en parallèle, l'un dopé n (riches en électrons) et l'autre dopé p (riche en trous). La réfrigération et la production d'électricité peuvent être réalisées par le même module comme représenté sur la Figure I-3.

Lorsqu'un courant électrique passe à travers un matériau thermoélectrique, une différence de température s'établit du fait de l'effet Peltier. Le module peut ainsi être utilisé pour la réfrigération ou comme une pompe à chaleur (Figure I-3a). Réciproquement, une différence de température appliquée sur le matériau engendre l'apparition d'une différence de potentiel dû à l'effet Seebeck (Figure I-3b). La diffusion de la chaleur absorbée du côté chaud vers le côté froid s'accompagne d'une circulation des porteurs de charge dans le même sens produisant ainsi une puissance électrique.

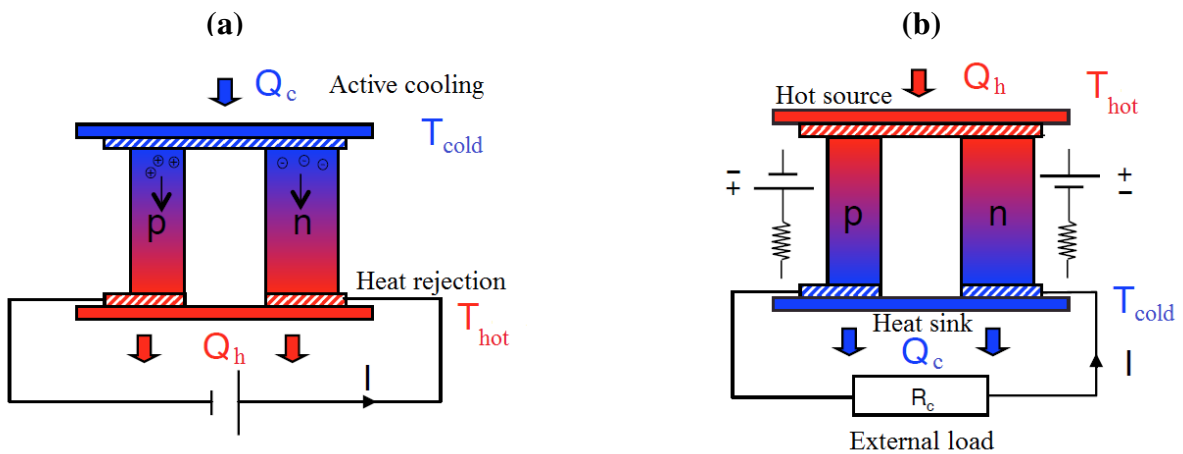


Figure I-3 : Schéma d'un couple thermoélectrique configuré pour (a) la réfrigération ou (b) la production d'électricité. Le couple thermoélectrique est constitué de deux semi-conducteurs, un de type p et un de type n . Les dispositifs thermoélectriques sont typiquement composés d'un grand nombre de tels couples thermoélectriques connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle pour former un module.

Les deux matériaux constituant le module thermoélectrique doivent avoir des propriétés physiques proches pour que la géométrie des branches soit similaire et que les deux matériaux soient compatibles entre eux. L'ensemble de ces éléments est monté entre deux fins substrats céramiques métallisés qui procurent une intégrité structurelle, isolent électriquement les éléments des surfaces de montage extérieur tout en conduisant bien la chaleur et offrent des surfaces de contact planes.

Dans un module thermoélectrique, plusieurs couples thermoélectriques sont associés comme l'illustre la Figure I-4. Le but de l'augmentation du nombre de couples est de faire transiter des flux thermiques et des puissances électriques plus importantes. Typiquement un module comprend entre une dizaine et une centaine de couples. Ces derniers sont ainsi soumis au même gradient de température et au même courant électrique ce qui leur permet de travailler au même point de fonctionnement.

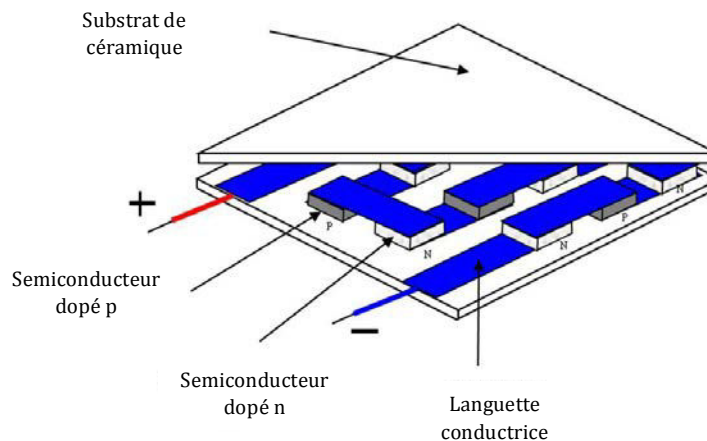


Figure I-4 : Schéma d'un module thermoélectrique.

III-2) Performances d'un dispositif thermoélectrique

Les performances d'un dispositif thermoélectrique sont définies de manière similaire aux systèmes thermodynamiques conventionnels. Pour la réfrigération, on introduit un coefficient de performances (C.O.P.) défini par le rapport entre la quantité de chaleur absorbée du côté froid sur la quantité de travail fournie par le générateur électrique externe. Dans le cas d'un dispositif configuré pour la génération d'électricité, c'est le rendement qui quantifie la performance du système. Il est défini par le rapport du travail électrique que l'on génère dans une charge externe sur la quantité de chaleur qui doit être fournie du côté chaud. Dans les deux cas, on montre que les performances dépendent non seulement de la différence

de température entre le côté chaud et le côté froid mais également du facteur de mérite du couple ZT_{np} de matériaux n et p . Ce facteur est uniquement fonction des propriétés de transport de ces derniers :

$$ZT_{np} = \frac{(S_p - S_n)^2}{[(\rho_p \lambda_p)^{1/2} + (\rho_n \lambda_n)^{1/2}]^2} \quad (\text{Eq.I-15})$$

Une analyse détaillée des performances des dispositifs en fonction de ce facteur montre que le facteur de mérite est le paramètre clé à optimiser pour maximiser le coefficient de performance ou le rendement du dispositif thermoélectrique. Par analogie avec cette relation, le facteur de mérite adimensionnel ZT d'une seule branche du dispositif est donné par la relation :

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

où T est la température et $F = \frac{S^2}{\rho}$ est le facteur de puissance.

III-3) Critères de sélection des matériaux

La sélection de matériaux thermoélectriques performants se traduit par la recherche de matériaux ayant des ZT élevés à une température T donnée et capables d'opérer dans le domaine de température le plus large possible. D'après la relation (I-16), un bon matériau thermoélectrique doit posséder un coefficient Seebeck élevé afin de générer un effet thermoélectrique suffisamment important, une résistivité électrique faible afin de minimiser les pertes par effet Joule et une conductivité thermique faible afin de maintenir une différence de température suffisante aux bornes du dispositif. Cependant, obtenir un tel matériau s'avère être un challenge redoutable car ces trois propriétés de transport sont mutuellement incompatibles. De plus, l'optimisation de ces différentes propriétés ne peut pas se faire de manière indépendante puisqu'elles sont interdépendantes via la concentration de porteurs de charge comme l'illustre la Figure I-5. En outre, les matériaux sélectionnés doivent bénéficier de bonnes caractéristiques mécaniques, métallurgiques et thermiques qui permettent de les intégrer dans des modules thermoélectriques. Enfin, il est également souhaitable d'obtenir des branches de type p et n ayant des propriétés physiques et une composition chimique adaptées

pour minimiser le déséquilibre de la géométrie des branches et de ce fait, minimiser les contraintes mécaniques lors de la fabrication du dispositif thermoélectrique.

La Figure I-5 montre que l'optimisation du facteur de mérite ZT d'un matériau implique la recherche du meilleur compromis possible entre les trois propriétés de transport. La résistivité électrique de matériaux isolants est trop élevée pour permettre leur utilisation dans des dispositifs thermoélectriques. De la même manière, les matériaux à forte densité de porteurs de charge tels que les métaux ne conviennent pas non plus du fait de leur faible pouvoir thermoélectrique et de leur conductivité thermique trop élevée. Le meilleur compromis est en fait obtenu dans les semi-conducteurs fortement dopés possédant une concentration de porteurs de charge comprise entre 10^{18} et 10^{19} porteurs. cm^{-3} à température ambiante [10].

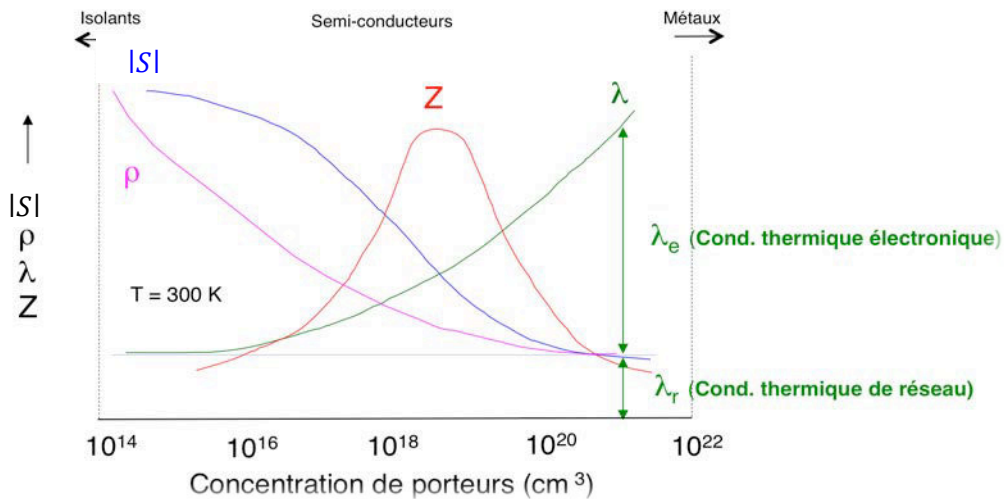


Figure I-5 : Dépendance de ρ , λ , S et Z en fonction de la concentration des porteurs de charge à 300 K.

III-4) Critères d'optimisation d'un dispositif thermoélectrique

Même si les performances des matériaux conventionnels a été considérablement améliorée, le facteur de mérite ZT de la plupart des matériaux thermoélectriques est encore aujourd'hui généralement limité à des valeurs proches de 1. Afin d'améliorer ces valeurs, plusieurs pistes peuvent être envisagées et visent principalement à tenter de découpler les propriétés électriques et thermiques de manière à pouvoir les optimiser séparément.

III-4.1) Optimisation des propriétés électriques

L'optimisation des propriétés électriques passe par une maximisation du facteur de puissance S^2/ρ . La difficulté majeure provient de l'interdépendance de ces deux propriétés via la concentration de porteurs de charge et leur masse effective. Celle-ci peut être mieux appréhendée en s'intéressant à des modèles relativement simples de transport électronique. Dans le cas des métaux et des semi-conducteurs dégénérés, le pouvoir thermoélectrique est donné par la relation

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (\text{Eq.I-17})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, h est la constante de Planck et n est la concentration de porteurs de charge. Cette relation permet de mettre en lumière le compromis auquel il est nécessaire d'aboutir : l'augmentation de n va certes résulter en une diminution de la résistivité électrique (car $\frac{1}{\rho} = ne\mu$ où e est la charge élémentaire et μ est la mobilité) mais elle se traduira également par une diminution du pouvoir thermoélectrique selon l'expression (I-17). Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, ce sont les semi-conducteurs fortement dopés voire les semi-métaux qui offrent le meilleur compromis entre n et le pouvoir thermoélectrique (n est alors de l'ordre de 10^{19} à 10^{21} porteurs.cm⁻³). La relation (I-17) montre également que S est directement proportionnel à la masse effective des porteurs de charge qui, elle, est liée à la structure de bande électronique. La masse effective est susceptible d'être élevée dans le cas d'une densité d'états au niveau de Fermi élevée. Cette simple constatation a cependant des répercussions importantes sur la résistivité électrique. En effet, des porteurs de charges présentant une masse effective élevée posséderont une mobilité plus faible (car $\mu \propto 1/m^*$) tendant à augmenter la résistivité électrique. Il est ainsi essentiel d'un point de vue thermoélectrique de considérer des composés qui offrent le meilleur compromis possible entre une forte masse effective et une forte mobilité des porteurs de charge, ces deux propriétés tendant à être incompatibles.

Nous venons de le voir, optimiser le pouvoir thermoélectrique sans affecter la résistivité électrique se révèle être une tâche difficile. Cependant, deux approches générales peuvent être envisagées pour y parvenir. Afin de mieux les comprendre, il est utile de se référer à la

relation de Mott qui, dans la limite dégénérée, relie le pouvoir thermoélectrique à la densité d'états et à la mobilité des porteurs de charge selon la relation :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e} T \left(\frac{1}{g(E)} \frac{\partial g(E)}{\partial E} + \frac{1}{\mu(E)} \frac{\partial \mu(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (\text{Eq.I-18})$$

où E représente l'énergie, $g(E)$ la densité d'états et $\mu(E)$ la mobilité des porteurs de charge. La première approche pouvant être envisagée consiste à optimiser le terme $\partial\mu(E)/\partial E$ c'est-à-dire à tenter de modifier les mécanismes de diffusion des porteurs de charge. Cette première possibilité se révèle toutefois délicate à mettre en oeuvre puisqu'il est en effet très difficile voire même impossible de prédire quelle sera l'influence d'une substitution donnée sur ces mécanismes. La deuxième approche s'oriente quant à elle vers l'optimisation du second terme $\partial g(E)/\partial E$ c'est-à-dire à augmenter la variation de la densité d'états au niveau de Fermi E_F . Cette approche offre l'avantage de pouvoir être prédite à partir de calculs de structure de bande électronique. Plusieurs possibilités permettent d'aboutir expérimentalement à cette augmentation. La plus simple consiste à jouer sur la substitution de un ou plusieurs des éléments du composé étudié. Une seconde piste de recherche qui s'est révélée récemment être très intéressante concerne le concept d'état résonant. Cet effet est lié à l'apparition d'un maximum localisé dans la densité d'états dû à un niveau d'énergie additionnel provenant d'une impureté présente dans le réseau cristallin d'un matériau. Le pouvoir thermoélectrique est alors plus élevé si le niveau de Fermi se retrouve exactement positionné au niveau de cet accroissement local. Cette approche présente l'indéniable avantage de permettre l'optimisation du pouvoir thermoélectrique sans influencer de façon trop importante la résistivité électrique ou la conductivité thermique. Ce phénomène a été mis en évidence dans le composé thermoélectrique PbTe dopé avec des atomes de thallium faisant office d'impuretés. Si le tellure de plomb présente un ZT de l'ordre de 0,7 vers 800 K, la présence d'une faible concentration de thallium sur le site du plomb ($\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$) double cette valeur ($ZT \sim 1,5$ à 800 K) [11]. Si l'utilisation d'un élément aussi toxique que le thallium rend le développement de dispositifs thermoélectriques avec ce type de composés quelque peu délicat, cette étude a néanmoins eu le mérite de confirmer l'existence de ce phénomène et de souligner son impact spectaculaire sur les propriétés thermoélectriques.

Notons enfin que la plupart des matériaux thermoélectriques conventionnels présentent des écarts à la stœchiométrie idéale du fait de la présence de défauts intrinsèques. Ces défauts,

qui comprennent les lacunes et les défauts d'antisites, permettent d'optimiser la concentration des porteurs de charges. Un exemple typique est donné par les composés $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$, dans lesquels ce sont ces défauts qui jouent un rôle essentiel dans la détermination du type de conduction et de la concentration de porteurs, plutôt que les dopants extrinsèques [12-14]. La nature et la concentration de ces défauts intrinsèques sont non seulement très sensibles à la composition du matériau mais également à la nature des éléments dopants utilisés.

III-4.2) Optimisation de la conductivité thermique

Dans un solide ne présentant pas d'ordre magnétique, la conductivité thermique totale λ est composée d'une contribution provenant des porteurs de charge électronique λ_e et d'une seconde contribution λ_r liée à la propagation des phonons dans la structure :

$$\lambda = \lambda_r + \lambda_e \quad (\text{Eq.I-19})$$

La contribution électronique peut être évaluée par la loi de Wiedemann-Franz qui met en évidence le lien direct qui existe entre la résistivité électrique et la conductivité thermique due aux électrons :

$$\lambda_e = \frac{L}{\rho} T \quad (\text{Eq.I-20})$$

où L est le nombre de Lorenz exprimé en $\text{W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$. Ce nombre varie non seulement avec la température au travers des mécanismes de diffusion des porteurs mais également avec leur concentration. Typiquement, L peut varier entre $1,5 \times 10^{-8}$ et $2,45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$. La loi de Wiedemann-Franz fait à nouveau apparaître un conflit : la diminution de la résistivité électrique implique une augmentation de la concentration des porteurs de charge et de leur mobilité mais en contrepartie elle entraîne une augmentation de la conductivité thermique électronique.

La seconde contribution, due aux phonons, peut s'exprimer de manière très approchée en fonction de la chaleur spécifique volumique C_v , du libre parcours moyen des phonons l et de la vitesse du son v :

$$\lambda_r = \frac{1}{3} C_v l v \quad (\text{Eq.I-21})$$

La chaleur spécifique des solides varie sensiblement en deçà d'une température caractéristique appelée température de Debye θ_D . Lorsque $T = 0,1 \theta_D$, la chaleur spécifique est proportionnelle à T^3 . Dans le cas où $T > \theta_D$, la chaleur spécifique tend vers une valeur constante (loi de Dulong-Petit) qui est égale à $3NR$ où R est la constante universelle des gaz parfaits et N est le nombre d'atomes par formule chimique. Entre ces deux régimes extrêmes, la chaleur spécifique varie fortement avec la température selon la proportion des modes de vibration qui sont excités dans le solide. Dans ce régime intermédiaire, la conductivité thermique de réseau dans une version plus générale que l'équation I-21 est donnée par l'expression de Debye :

$$\lambda_r = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D} \tau_q(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{Eq.I-22})$$

où \hbar est la constante de Planck réduite, x est la fréquence normalisée ($\hbar\omega/k_B T$), T est la température absolue et τ_q est le temps de relaxation des phonons.

Lorsque le libre parcours moyen des phonons devient équivalent à la distance interatomique moyenne des atomes du cristal, la conductivité thermique de réseau atteint une limite appelée conductivité thermique minimale. Cahill et Pohl [15] ont montré que la conductivité thermique minimale s'exprime par la relation suivante dans la limite des hautes températures :

$$\lambda_{min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{\frac{1}{3}} k_B V^{-\frac{2}{3}} (2v_s + v_L) \quad (\text{Eq.I-23})$$

où V est le volume moyen d'un atome dans la maille cristalline, v_s est la vitesse du son transversale et v_L est la vitesse du son longitudinale. Si l'on néglige la dépendance en température de la vitesse du son, λ_{min} tend alors vers une valeur constante.

Plusieurs stratégies ont été employées au cours des deux dernières décennies afin de minimiser la conductivité thermique de réseau. La première stratégie consiste à jouer sur le désordre dans la maille cristalline. Ce désordre peut être causé par la réalisation de solutions

solides et par l'introduction d'atomes de masse et de taille différentes. Une autre possibilité qui a été particulièrement étudiée est liée à l'insertion d'atomes lourds dans les cages vides de structures cristallines ouvertes telles que les skutterudites ou les clathrates. Ces atomes, faiblement liés aux atomes de la cage, peuvent osciller très fortement autour de leur position d'équilibre conduisant à une forte diffusion des phonons. Ce type de diffusion est connu dans la littérature sous le terme de diffusion résonante ou de « rattling ».

Une autre stratégie consiste à rechercher des matériaux ayant des structures cristallines complexes avec un grand nombre d'atomes par maille de manière à minimiser la vitesse du son. Une forte anharmonicité des liaisons chimiques peut également conduire à une diminution très importante de la conductivité thermique de réseau. Dans le cas des tétraédrites par exemple, l'anharmonicité des vibrations dans le réseau cristallin est causée par la présence de paires d'électrons libres présents sur certains atomes de la structure cristalline. La répulsion électrostatique entre les paires d'électrons libres et les ions voisins engendre une forte anharmonicité et à de très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau. Enfin, la nanostructuration a également été une voie de recherche très active visant à réduire le libre parcours moyen des phonons du fait des nombreuses interfaces entre les grains de taille nanométrique.

Une analyse mathématique de la dépendance générale du facteur ZT en fonction de la température et de la concentration des porteurs de charge est complexe puisqu'elle exige, pour un matériau donné, une description détaillée des spectres d'énergie des phonons et des électrons, ainsi qu'une connaissance précise de leurs mécanismes de diffusion. Cependant, des informations qualitatives peuvent être obtenues à partir d'une approche simplifiée basée sur la théorie classique pour des semi-conducteurs dans lesquels le transport est principalement gouverné par une seule bande [10]. Cette théorie montre que la valeur maximale du ZT , atteinte pour un niveau optimal de dopage (ou de concentration des porteurs de charge) dépend non seulement des mécanismes de diffusion des porteurs de charge mais aussi des propriétés du matériau au travers du paramètre β :

$$\beta \propto \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu}{\lambda_r} \quad (\text{Eq.I-24})$$

où m^* est la masse effective d'électrons (dans le cas de matériaux de type n) ou de trous (dans le cas de matériaux de type p), m_0 est la masse d'un électron dans le vide et μ est la mobilité intrinsèque des porteurs de charge.

Une valeur élevée du paramètre β est généralement un bon indicateur du potentiel thermoélectrique d'un matériau donné. Ceci indique que les semi-conducteurs ayant une grande masse effective, une mobilité élevée et une faible conductivité thermique de réseau représentent les meilleurs candidats. Même si ces exigences ont tendance à être mutuellement incompatibles (une mobilité élevée est habituellement liée à une masse effective faible par exemple), des lignes directrices empiriques pour la sélection de bons matériaux thermoélectriques ont été proposées par Ioffe [10], Goodman [16], Goldsmid et Douglas [17], et par Slack [18,19]. Les principaux critères de sélection des matériaux peuvent se résumer ainsi :

- les matériaux doivent être composés d'atomes lourds et en grand nombre (grande maille) pour obtenir une faible conductivité thermique de réseau,
- les éléments constituant le matériau doivent présenter de faibles différences d'électronégativité afin d'obtenir une forte mobilité des porteurs de charge,
- pour les matériaux de type n (type p), le potentiel chimique doit être proche du bord de la bande de conduction (de valence) afin d'obtenir un coefficient Seebeck élevé,
- l'énergie du gap E_g doit être comprise entre $5 k_B T$ et $10 k_B T$ dans la gamme de température visée afin de minimiser l'influence des porteurs minoritaires.

IV- Les applications

IV-1) La génération d'électricité

La génération d'électricité par effet thermoélectrique a trouvé ses premières applications dans le domaine spatial. En effet, des générateurs thermoélectriques à radioisotope, dénommés par l'acronyme RTG pour « Radioisotope Thermoelectric Generator », ont été développés à partir de 1962 pour remplacer les cellules photovoltaïques dans les sondes spatiales de la NASA comme Voyager I et II, Cassini, Galiléo [20] ou plus récemment le rover Curiosity sur Mars. Ces générateurs alimentent ces sondes encore aujourd'hui dans leur voyage au-delà du système solaire soit plus de 40 ans après leur lancement. La source chaude est constituée d'un combustible nucléaire (PuO_2) qui, par désintégration, fournit la chaleur nécessaire aux modules thermoélectriques.

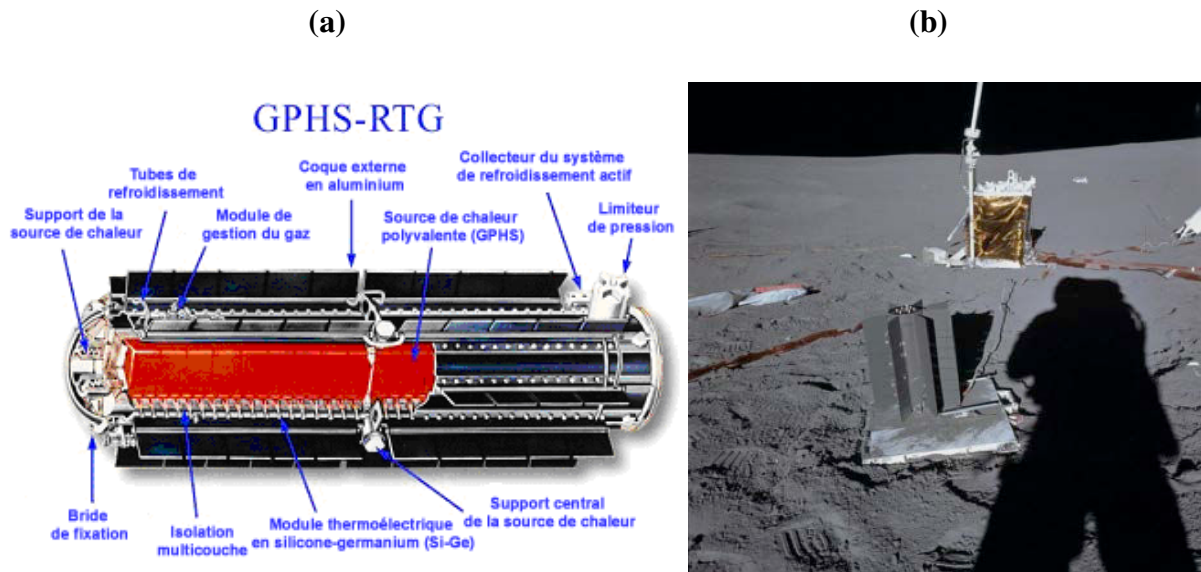


Figure I-6 : (a) Schéma du 'radioisotope thermoelectric generator' de la sonde spatiale CASSINI. (b) Photographie d'un générateur thermique SNAP-27 RTG déployé sur la lune par les astronautes de la mission d'Apollo 14 [21].

Dans le domaine automobile, près de deux tiers de l'énergie créée par la combustion du carburant est rejetée sous forme de chaleur alors que seul un tiers de cette énergie est utilisé pour le fonctionnement des automobiles. La vapeur d'eau est rejetée près du sol et se condense rapidement par échange d'énergie avec le milieu ambiant. Auparavant, la chaleur rejetée dans l'environnement était perçue comme une énergie trop pauvre pour pouvoir être utilisée de manière rentable mais ceci n'est plus le cas de nos jours. En effet, les efforts s'intensifient à travers le monde pour rendre possible la récupération d'une partie de l'énergie thermique perdue dans les automobiles. L'insertion de modules thermoélectriques pourrait aider à générer l'énergie nécessaire constituant de ce fait une alternative intéressante à l'utilisation d'un alternateur. La récupération de l'énergie thermique rejetée pourrait également fournir une puissance électrique pour, par exemple, recharger la batterie. En 2011, les sociétés Tenneco et Gentherm ont présenté un prototype de générateur thermoélectrique pour les voitures légères des constructeurs BMW et Ford. Ce prototype est capable de générer de l'électricité à partir de la chaleur émise par le pot d'échappement de la voiture. L'électricité générée participe à l'alimentation du système électrique de la voiture et recharge également sa batterie ce qui réduirait de 5% la consommation de carburant de la voiture, voire même plus sur de longues distances. L'intégration des réfrigérateurs thermoélectriques pour la climatisation est aussi envisagée avec un gain total de carburant attendu d'environ 10 %.



Figure I-7 : Concept d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité à partir de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW) [21].

Outre les automobiles, les industries rejettent elles aussi d'énormes quantités de chaleur qui peuvent se révéler nocives pour les écosystèmes environnants. Dans ce cas, l'insertion de modules thermoélectriques pourrait servir à exploiter la chaleur dégagée afin de la transformer en électricité. Les centrales nucléaires, par exemple, possèdent un système d'évacuation de la chaleur qui peut être comparé à celui des voitures, mais à une échelle beaucoup plus importante. L'énergie produite à partir des chaleurs rejetées serait alors utilisée sur le site de production tout en évitant un apport supplémentaire en énergie.

Dans le secteur de la microélectronique (détecteurs, émetteurs, etc.), la génération de faible puissance (de l'ordre du Watt) trouve des applications pour l'alimentation de micro-ordinateurs ou de téléphones par exemple mais aussi pour l'alimentation de systèmes mécaniques miniaturisés comme les petits robots ou encore les robots d'exploration.

Grâce aux modules thermoélectriques, de l'électricité peut également être générée à partir de la chaleur humaine. Le groupe japonais Fujitsu a développé un bracelet capable de collecter de petites quantités de chaleur humaine et de la transformer en électricité par le biais d'un dispositif semi-conducteur. Néanmoins ces quantités de chaleur n'étant pas suffisantes pour produire de l'énergie, une autre source telle que la lumière ambiante est nécessaire pour assurer le fonctionnement de ce bracelet. Ce dernier pourrait trouver son utilité dans le domaine médical en permettant de contrôler d'une manière autonome les conditions physiologiques d'une personne telles que la pression artérielle, le rythme cardiaque ou la température corporelle et ceci en alimentant un capteur. Un autre groupe japonais créateur de

montres, Seiko, a développé une des premières applications commercialisées : la montre Thermic de Seiko. Cette montre est constituée de 10 modules thermoélectriques. Bien que la différence de température entre le corps humain et l'environnement soit faible, le système produit suffisamment de puissance électrique pour alimenter la montre. La tension en sortie est de 200 à 300 mV et est amplifiée par un convertisseur. La figure I-8 montre le dispositif permettant le fonctionnement de la montre.

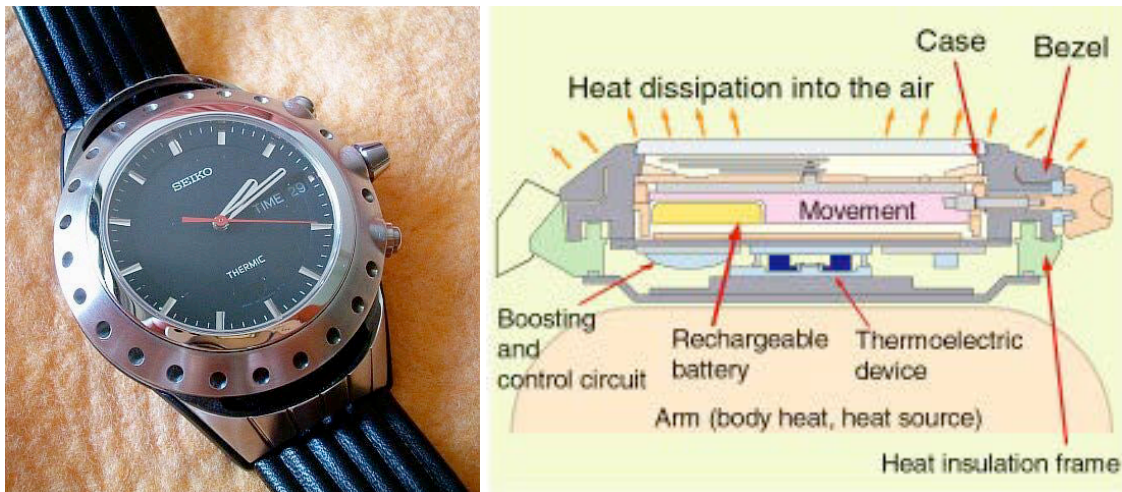


Figure I-8 : (a) Photographie d'une montre Seiko THERMIC n° 25, (b) Coupe transversale de la montre thermique Seiko [21].

IV-2) La réfrigération thermoélectrique

L'architecture d'un réfrigérateur thermoélectrique consiste également en l'assemblage de matériaux semi-conducteurs de type p et n reliés entre eux par des connexions métalliques [9]. Si l'on applique un courant à partir d'une source de courant extérieure, les jonctions métal/semi-conducteur vont d'un côté se refroidir et de l'autre s'échauffer. Ainsi, on pourra refroidir un objet ou un fluide si on le met en contact avec les zones froides. L'effet Peltier est donc principalement utilisé pour le refroidissement de petits volumes ou de composants électroniques. Par exemple, les modules thermoélectriques permettent de refroidir les transistors de puissance ou les détecteurs optoélectroniques. Dans le domaine de l'instrumentation, ils servent à ajuster la température des cellules détectrices infrarouge ou des lasers de télécommunication. La thermoélectricité est déjà utilisée dans les réfrigérateurs portables de 12 V qui peuvent être branchés dans les automobiles (Figure I-10).

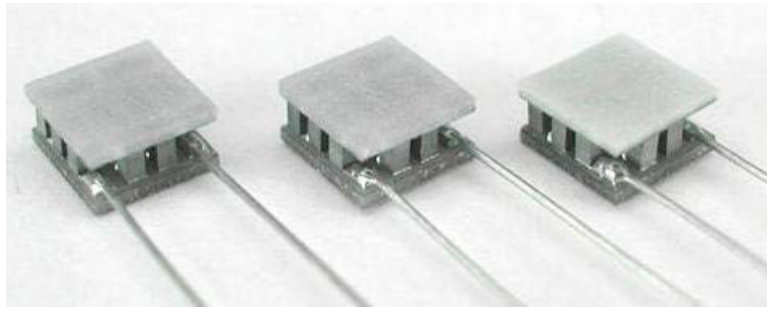


Figure I-9 : Mini modules pour le refroidissement localisé.



Figure I-10 : Photographie d'une glacière thermoélectrique portable de quelques litres.

V- Les différentes familles de matériaux thermoélectriques

Entre les années 1950 et 1975, plusieurs matériaux thermoélectriques dits « conventionnels » ont été découverts et étudiés. Certains de ces matériaux, jugés intéressants d'un point de vue industriel, ont pu être utilisés dans des dispositifs thermoélectriques et sont encore implémentés dans les modules commerciaux de nos jours. Cependant, la plupart des matériaux conventionnels présentaient de faibles performances (ZT inférieur à l'unité). A partir des années 1990, de nouveaux concepts ont été introduits et de nouvelles familles de matériaux dits « non conventionnels » ont été découvertes. De nombreux travaux ont porté sur l'étude de structures cristallines ouvertes ou complexes. Ces travaux s'inscrivent, pour la plupart, dans l'identification de matériaux répondant au concept de Phonon Glass Electron

Crystal (PGEC). L'idée est de fabriquer un matériau qui présente une conductivité thermique similaire à celle d'un solide amorphe et les propriétés électroniques d'un cristal.

Du fait du très grand nombre de familles de matériaux étudiées jusqu'à présent, nous nous contenterons dans cette partie de présenter les principales propriétés des matériaux thermoélectriques conventionnels ainsi que de matériaux étudiés récemment et qui présentent la particularité de conduire très faiblement la chaleur. Le lecteur intéressé par une revue plus exhaustive pourra se référer à différents articles de la littérature [22-26].

V-1) Les matériaux thermoélectriques conventionnels

Les matériaux thermoélectriques conventionnels sont essentiellement des semi-conducteurs présentant un faible gap ($0 < E_g < 1$ eV). Chacune de ces familles de matériaux opère dans une gamme de température particulière (Fig. I-11).

Pour des applications basses températures, les meilleurs matériaux sont les alliages semi-conducteurs à base de bismuth et d'antimoine BiSb de type *n*. Pour des températures comprises entre 200 et 450 K, ce sont les composés à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3) qui présentent les valeurs de *ZT* les plus élevées. Ces composés sont encore aujourd'hui les matériaux les plus utilisés dans les modules commerciaux pour des applications essentiellement orientées vers la réfrigération. La formation de solutions solides entre Bi_2Te_3 et des composés Sb_2Te_3 ou Bi_2Se_3 permet d'améliorer le facteur *ZT* en réduisant la conductivité thermique sans affecter notablement la résistivité électrique. Les compositions conduisant aux meilleures performances thermoélectriques sont voisines de $(\text{Sb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2})_2\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_3$ pour des matériaux de type *p* et *n*, respectivement. Au-delà de 450 K, ce sont les composés à base de PbTe qui sont les meilleurs candidats, les alliages à base de Bi_2Te_3 n'étant plus stables chimiquement. Les deux types de conduction *p* et *n* peuvent être obtenus avec des propriétés thermoélectriques voisines. Le meilleur composé de type *n* est obtenu en substituant une partie du plomb par de l'étain ($\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$) alors que les composés de type *p* présentent des problèmes de stabilité chimique.

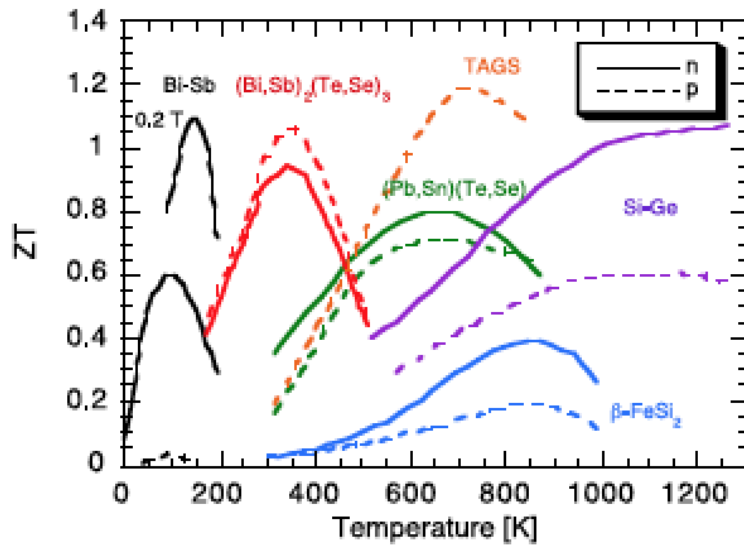


Figure I-11 : Dépendance en température du facteur ZT des matériaux conventionnels de type n et p .

En vue de remplacer ces derniers, des matériaux dits TAGS (Tellurium Antimony Germanium Silver) ont été proposés. Ces matériaux possèdent une composition chimique $(AgSbTe)_{1-x}(GeTe)_x$ et présentent des propriétés thermoélectriques supérieures à celles de PbTe. Toutefois, leur stabilité en température reste insatisfaisante.

Dans la même gamme de température que PbTe se trouve la phase β du disilicure de fer ($\beta\text{-FeSi}_2$). Ce matériau possède l'avantage d'être inerte vis-à-vis de l'oxydation, d'être stable chimiquement et de présenter un faible coût. Cependant, ses propriétés thermoélectriques restent modestes avec un ZT maximal de l'ordre de 0,4 vers 900 K. À plus haute température, les matériaux qui ont été utilisés dans des dispositifs thermoélectriques sont les alliages $Si_{1-x}Ge_x$ dopés au bore ou au phosphore. Ils peuvent opérer jusqu'à 1300 K sans dégradation notable. Les compositions les plus intéressantes sont celles riches en silicium ($x = 0,1 - 0,3$).

Dans la suite de cette première partie, nous nous intéressons plus particulièrement aux composés Bi_2Te_3/Bi_2Se_3 et $PbTe/PbSe$ qui présentent les meilleures performances thermoélectriques à température ambiante et à moyenne température, respectivement.

V-1.1) $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Les composés Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 cristallisent dans une structure rhomboédrique décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. La cellule unitaire contient cinq atomes [27]. Pour Bi_2Se_3 , elle se compose de plans hexagonaux de Bi et Se empilés les uns sur les autres le long de la direction cristallographique [001] avec l'ordre atomique suivant : Se(1)-Bi-Se(2)-Bi-Se(1) (Figure I-12) [28]. La maille se compose de trois de ces unités empilées les unes sur les autres avec des liaisons faibles de Van der Waals entre les couches Se(1)-Se(1), faisant du plan (001) le plan de clivage naturel de ces matériaux.

Le composé Bi_2Se_3 possède un gap plus élevé que celui de Bi_2Te_3 . Un des enjeux majeurs des matériaux thermoélectriques à base de Bi_2Se_3 a été la difficulté à synthétiser un matériau de type p . Contrairement à Bi_2Te_3 , qui peut être de type n ou p du fait de la présence de lacunes ou de défauts d'antisite, Bi_2Se_3 est dominé par des lacunes de sélénium chargées qui agissent comme des donneuses d'électrons [29]. Ces lacunes conduisent à un comportement de type n reporté dans pratiquement toutes les études de transport [29,30]. De nouvelles études ont montré qu'un matériau de type p peut être obtenu en synthétisant tout d'abord le composé de type n $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Se}_3$ avec $x = 0,4$ puis en dopant cette composition avec de petites quantités de Pb pour créer un composé quaternaire de type p .

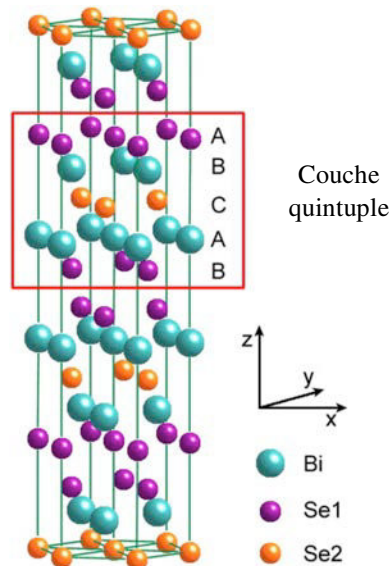


Figure I-12 : Structure cristallographique des composés Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 [31].

V-1.2) PbTe/PbSe

PbTe a été le premier matériau thermoélectrique utilisé pour des applications de génération d'électricité à température moyenne (600-800 K). PbTe et PbSe cristallisent dans une structure cristalline cubique de type NaCl (Figure I-13) avec des atomes de Pb qui occupent les sites des cations et les atomes de Te ou Se qui forment le réseau anionique. Le paramètre de maille de ces composés est de l'ordre de 6,46 Å [32]. PbTe et PbSe sont des semi-conducteurs à faible gap (de l'ordre de 0,32 eV à 300 K) qui peuvent être dopés par une multitude d'éléments pour obtenir des semi-conducteurs de type *n* ou de type *p*. La structure électronique de ces composés est formée de bandes non-paraboliques ce qui implique une forte variation de la masse effective avec la concentration de porteurs de charge.

Les propriétés thermoélectriques de ces composés ont été étudiés durant plusieurs décennies et continuent de faire l'objet de nombreuses études de nos jours. Ces matériaux présentent l'avantage d'avoir une faible conductivité thermique de réseau d'environ $2,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante. À ce jour, le *ZT* maximum obtenu pour le composé PbTe monophasé se situe aux alentours de $\sim 0,8$ à 650 K [32]. Des valeurs de *ZT* beaucoup plus élevées dépassant 2 ont été mentionnées dans la littérature au cours des dernières années en ajoutant des dopants pour optimiser les propriétés électriques et en introduisant des éléments qui conduisent à la formation de nano-domaines pour réduire davantage la conductivité thermique de réseau. Ces résultats, de même que la stabilité thermique de ces composés, restent toutefois à confirmer.

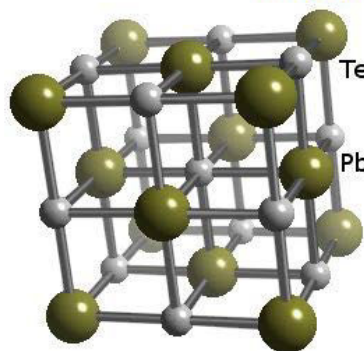


Figure I-13 : Structure cristallographique du composé PbTe [33].

Récemment, des valeurs élevées de *ZT* ont également été mentionnées dans la littérature pour le composé PbSe de type *n*. En introduisant de l'aluminium dans PbSe, une valeur de *ZT*

de 1,3 a été atteinte à 850 K. Des avancées ont également été rapportées dans des composés de type p avec des valeurs de ZT atteignant 1,6 à 900 K pour PbSe dopé avec du sodium et du sulfure de cadmium CdS [34]. Notons que de nombreux autres éléments tels l'iode, l'indium, le gallium ou encore des terres rares peuvent modifier les propriétés de transport de PbSe, conduisant avec certains d'entre eux à des améliorations du facteur ZT à haute température.

V-2) Les matériaux non conventionnels

VI-2.1) Les skutterudites

Historiquement, le mot « skutterudite » est dérivé du nom d'une ville en Norvège, Skutterud, où des minéraux de cette famille (CoAs_3) ont été découverts. Leur structure cristalline a été caractérisée en 1928 par I. Oftedal [35]. En général, les skutterudites possèdent la formule chimique TX_3 où le métal de transition T peut être le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir). Le pnictogène X peut être le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb). La structure cristalline de ces composés est qualifiée d'ouverte du fait de la présence de deux grands vides par cellule unitaire offrant la possibilité d'insérer divers éléments. La famille de composés skutterudites a depuis suscité un énorme intérêt en thermoélectricité en raison de la grande variété des phénomènes électroniques et magnétiques qu'elle présente [36]. Les skutterudites remplies présentent des valeurs de pouvoir thermoélectrique élevées pouvant atteindre les $150 \mu\text{V.K}^{-1}$ et ce, même pour des concentrations de porteurs de charge élevées. Ces matériaux présentent aussi l'avantage d'avoir une conductivité thermique de réseau extrêmement faible, essentiellement en raison d'une diffusion accentuée des phonons par les ions présents dans les cavités de la structure.

Parmi les skutterudites binaires, CoSb_3 a suscité le plus grand intérêt en raison de la largeur de sa bande interdite qui est de $\sim 0,2 \text{ eV}$, de la mobilité élevée de ses porteurs de charge et du fait qu'il soit composé d'éléments peu onéreux et non toxiques par rapport à d'autres skutterudites telle que CoAs_3 . Cependant, la conductivité thermique du réseau de CoSb_3 est trop élevée ($\lambda_r \sim 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K) pour obtenir des valeurs de ZT élevées. En remplissant les cages de la structure, il a été possible de diminuer significativement la conductivité thermique de réseau et ainsi atteindre des valeurs de ZT supérieures à 1 à haute température. De nombreux atomes peuvent être insérés dans les cages de la structure, tels que des atomes de terres rares [37-41], d'alcalino-terreux [42-44], de métaux alcalins [45,46] ou encore In, Tl ou Sn [47-51]. Les atomes qui remplissent les cages sont faiblement liés aux

autres atomes leur conférant une forte capacité à vibrer autour de leur position d'équilibre. Ce phénomène, généralement qualifié sous le terme de « rattling » dans la littérature, conduit à une forte diffusion des phonons et de ce fait, à une réduction significative de la conductivité thermique de réseau [52,53].

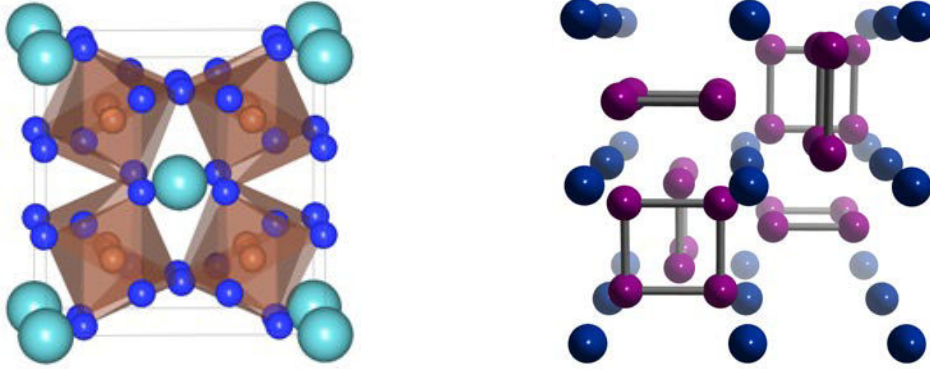


Figure I-14 : Structure cristalline cubique d'une skutterudite remplie de type $A_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [54,55].

V-2.2) Les clathrates

Le terme clathrate est généralement utilisé en chimie pour décrire une structure à cage dans laquelle certains atomes (que l'on insert ou qui sont déjà présents dans la structure) résident au centre de polyèdres complexes. Bien qu'un grand nombre de types de clathrates existe [56-58], les clathrates dits de type I sont les composés qui demeurent encore aujourd'hui les plus étudiés d'un point de vue thermoélectrique. Les clathrates de type-I possèdent une formule chimique générale $A_8B_{16}E_{30}$ avec $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ba}$; $B = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ga}, \text{As}, \text{Sb}, \text{ou Bi}$ et $E = \text{Al}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$. Ces composés cristallisent dans une structure cubique décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}n$ [56] avec un paramètre de maille a de l'ordre de 10 \AA (Figure I-15).

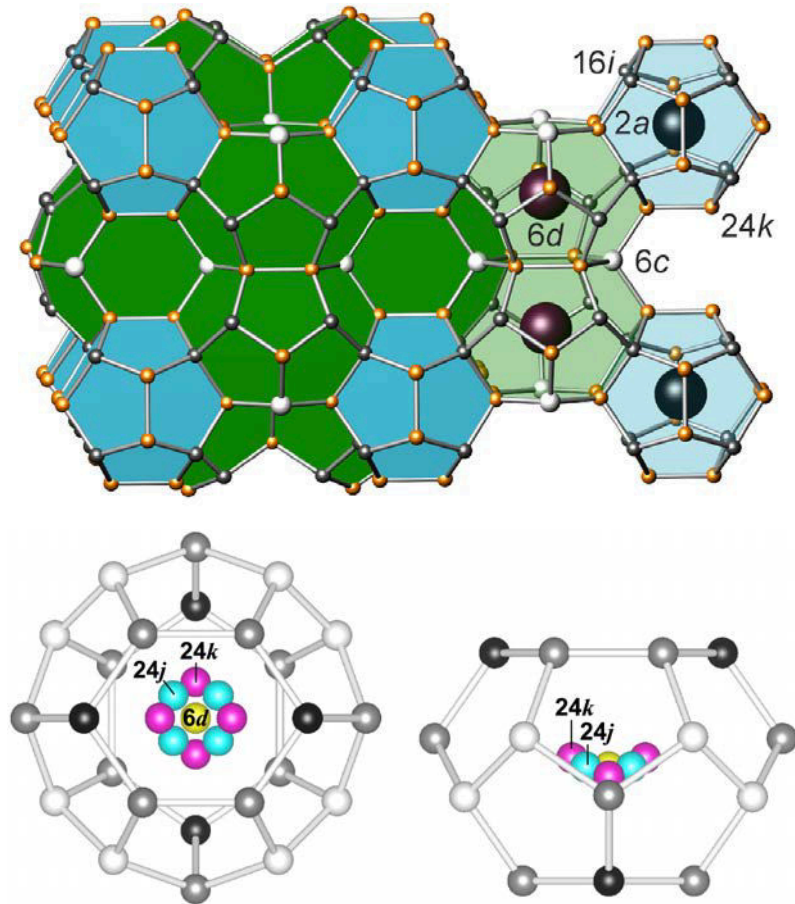


Figure I-15 : Structure cristalline des clathrates de type I. La maille est composée d'un réseau covalent d'atomes *B* et *E* formant des cages au centre desquelles sont localisés les atomes *A*.

Dans ces composés, les éléments *B* et *E* forment les cages dans lesquelles les éléments du groupe *A* sont présents [59]. Les atomes *A* au centre des cages possèdent des facteurs d'agitation thermique très élevés et, selon le rapport entre la taille du cation et le volume de la cage, peuvent être délocalisés sur un site alternatif (Figure I-15) induisant un désordre élevé [56,60,61]. De plus, de nombreux clathrates possèdent des lacunes dans leur réseau cristallin qui peuvent être désordonnées ou ordonnées selon la composition chimique. Dans ce dernier cas, la mise en ordre du réseau lacunaire conduit à une superstructure généralement décrite dans le groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ avec un doublement du paramètre de maille a [56,60]. Ces deux caractéristiques cristallographiques sont essentielles pour comprendre le transport thermique et électrique de ces matériaux. Lorsqu'elles sont présentes, les lacunes se situent sur les sites des atomes *E* [56,60]. Les trois positions cristallographiques pour les atomes du réseau sont représentées en blanc, gris et orange. Les dodécédres pentagonaux sont représentés en bleu et les tétrakaidécédres en vert. La figure en dessous représente un

tétrakaidécaèdre dans lequel les atomes A peuvent être situés sur le site $6d$ au centre de la cage ou sur les sites alternatifs $24k$ et $24j$.

La structure en cage de ces matériaux est à l'origine de leurs propriétés de transport singulières dont la plus remarquable est certainement leur très faible conductivité thermique de réseau qui peut, pour certaines compositions telles que $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ou $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, être similaire à celles observées dans des composés amorphes [62,63]. D'un point de vue électrique, le composé semi-conducteur de type n $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ demeure à ce jour l'un des composés qui présente les meilleures propriétés thermoélectriques avec un ZT maximal de 1,4 à 900 K [64]. Notons que dans ce composé, une conduction de type p peut être obtenue en jouant sur les écarts à la stœchiométrie sur les sites du Ga et du Ge bien que l'origine de ce changement de conduction ne soit pas encore totalement élucidée [65,66]. La Figure I-16 regroupe quelques valeurs de ZT obtenues dans différents clathrates de type-I [60]. Si la valeur de 1,4 n'a pas été reproduite à ce jour, les valeurs de ZT généralement admises pour ces composés oscillent entre 0,8 et 1,2 entre 600 et 1000 K [67].

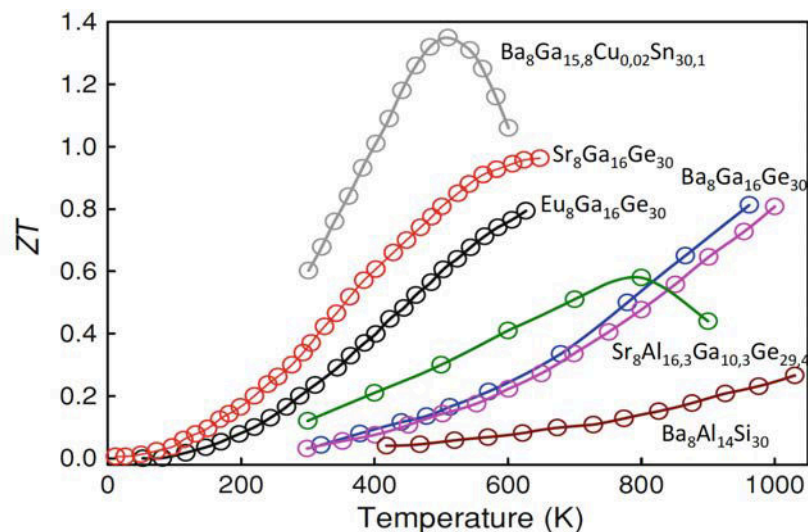


Figure I-16 : Dépendance en température du facteur ZT dans des clathrates de type I [60].

V-2.3) Les tétraédrites

Le terme tétraédrite désigne une classe de minéraux appartenant à la famille générique des falhores [68] que l'on retrouve comme sous-produit de minerais desquels est extrait le cuivre. Ces matériaux se rencontrent principalement dans les veines hydrothermales qui se sont constituées à faible ou moyenne température. Par conséquent, ils se rencontrent très

fréquemment dans la nature et ont été découverts sur de nombreux sites à travers le monde. Ils sont facilement exploitables et dépourvus d'éléments toxiques.

La formule chimique générale de ces composés peut se mettre sous la forme $A_{12}X_4Y_{13}$ où A est un métal de transition (Cu, Ag, Zn, Ni, Fe, Co, Mn), X est un pnictide (Sb, As, Te ou Bi en faible concentration) et Y est un élément chalcogène (S ou Se en faible concentration) [69,70]. Tous ces éléments sont susceptibles d'entrer dans la composition chimique des tétraédrites et de nombreux travaux effectués en minéralogie ont eu pour but de déterminer leur composition en fonction de leur provenance géographique. En minéralogie, plusieurs noms leur ont été attribués en fonction de leur composition et de leur provenance [68]. Par exemple, le terme tétraédrite fait référence aux composés riches en Sb ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$) alors que les composés riches en As ($Cu_{12}As_{4-x}Sb_xS_{13}$) sont dénommés ténnantites [71]. Les principales sous-familles sont regroupées Figure I-17 ainsi que les solutions solides qu'elles sont susceptibles de former entre elles.

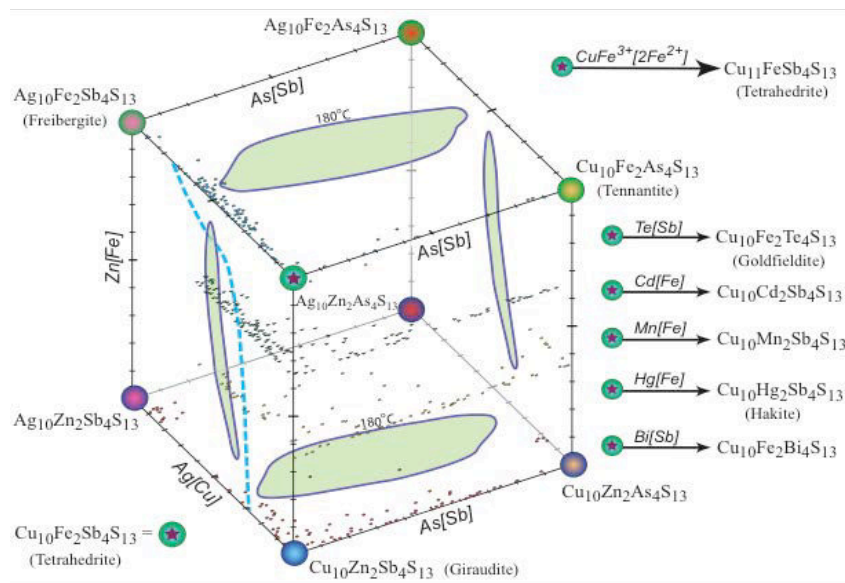


Figure I-17 : Principales familles de minéraux naturels basés sur les composés $Cu_{12}Sb_4S_{13}$.

Les tétraédrites cristallisent dans une structure cubique comprenant 58 atomes par maille (Figure I-18) [72]. Le paramètre de maille a de cette structure cubique, qui contient deux fois l'unité formulaire ($Z = 2$), est voisin de $10,36 \text{ \AA}$ [68]. Les éléments A , X ou Y sont distribués sur 5 sites cristallographiques distincts [72]. Parmi toutes les compositions

chimiques susceptibles d'exister, le composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ peut être considéré comme le composé parent de la famille des tétraédrites.

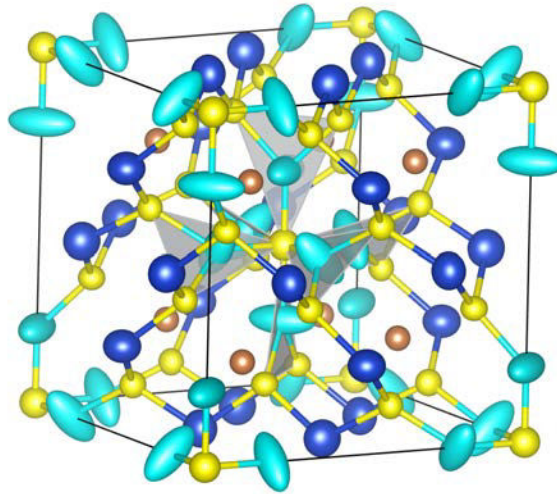


Figure I-18 : Structure cristalline cubique des tétraédrites en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes (ellipses représentés avec une probabilité de 95%). En prenant l'exemple du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, les atomes de cuivre sont représentés en bleu foncé (Cu1) et en bleu ciel (Cu2), les atomes de Sb sont en brun et les atomes de S sont en jaune (sites S1 et S2).

Les atomes de cuivre sont distribués sur deux sites cristallographiques et présentent par conséquent des environnements chimiques différents. Les premiers (Cu1) possèdent une coordination tétraédrique composée de trois atomes S et un atome Sb alors que les seconds (Cu2) possèdent une coordination trigonale composée de trois atomes de soufre voisins coplanaires (plans triangulaires grisés sur la Figure I-18). Sur les 13 atomes de S que comporte la structure, 12 présentent un environnement tétraédrique alors que l'environnement du dernier est composé de 6 atomes de Cu formant un octaèdre [72,73].

L'une des caractéristiques majeures des tétraédrites rendant ces matériaux très attractifs d'un point de vue thermoélectrique est leur conductivité thermique de réseau extrêmement faible (environ $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K). En plus de ces différentes caractéristiques cristallographiques, la capacité qu'ont les atomes Cu2 à vibrer autour de leur position d'équilibre est un paramètre essentiel de ces matériaux. Des études par diffusion inélastique des neutrons sur poudre ont montré que ces vibrations conduisent à un excès de densité d'états des phonons à basse énergie [74-77]. De plus, des mesures effectuées sur un monocristal naturel ont démontré que ces vibrations sont associées à un mode optique de basse énergie qui limite de manière très importante les états acoustiques et conduit à une

diffusion importante des phonons [74]. De plus, la très forte anharmonicité de ce mode à basse énergie est très probablement liée à la présence d'une paire d'électrons libres stéréoactive sur les atomes de Sb [77,78]. L'influence de paires d'électrons libres sur le transport thermique a également été étudiée dans d'autres composés.

Suekuni et coll. [72] ont été les premiers à étudier les propriétés de transport à basse température (5 – 350 K) du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et de plusieurs tétraédrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ où le Cu est substitué par divers métaux de transition ($\text{Tr} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}$ ou Mn). Tous ces composés quaternaires sont des semi-conducteurs, caractérisés par un pouvoir thermoélectrique élevé. De plus, tous les échantillons présentent des valeurs de conductivité thermique extrêmement faibles de l'ordre de $0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K, indépendamment de la nature du métal de transition. Cependant, bien que cette étude ait démontré qu'un état semi-conducteur peut être réalisé grâce à une substitution sur le site de Cu, les valeurs de résistivité électrique sont trop élevées pour espérer atteindre des valeurs de ZT importantes. En faisant varier la concentration de l'élément en substitution sur le site du cuivre et en étendant les mesures à hautes températures, Lu et coll. [73] ont pu améliorer sensiblement les propriétés thermoélectriques des composés $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ et $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, avec une valeur maximale de ZT de 0,8 à 700K pour le composé $\text{Cu}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Des valeurs similaires de ZT ont été obtenues dans des composés substitués avec du cobalt ou du manganèse par exemple. Bouyrie et coll. [78,79] ont également étudié l'influence de doubles substitutions sur les sites de Cu et Sb avec Co et Te, respectivement, sur les propriétés de transport du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. La présence simultanée de Co et de Te ne s'est cependant pas traduite par une amélioration des performances thermoélectriques en comparaison avec les composés monosubstitués. Un ZT maximum de 0,8 à 673 K a tout de même été obtenu avec le composé $\text{Cu}_{11,47}\text{Co}_{0,82}\text{Sb}_{3,78}\text{Te}_{0,41}\text{S}_{13}$.

Conclusion

La récupération de la chaleur perdue pour produire de l'électricité dans des zones ou emplacements non reliés à un système de production d'électricité centralisé sont des enjeux importants dans le contexte environnemental actuel. La thermoélectricité représente une alternative crédible pour convertir une partie de cette chaleur en énergie électrique utile. Les recherches dans ce domaine se concentrent principalement sur le design de nouveaux matériaux thermoélectriques présentant des valeurs de ZT aussi élevées que possible sur une large gamme de température. Pendant longtemps, les générateurs thermoélectriques ont été cantonnés à des niches technologiques et notamment à des applications spatiales. Du fait de leur extrême fiabilité, ces générateurs ont été utilisés pour générer l'électricité nécessaire au fonctionnement de la grande majorité des sondes spatiales (Voyager I et II, Apollo, Pioneer ou encore Curiosity). Cependant, leur coût élevé et leur faible rendement ont freiné leur développement pour des applications terrestres plus courantes.

Ces deux dernières décennies ont vu l'émergence d'un grand nombre de nouveaux composés susceptibles de supplanter les matériaux conventionnels utilisés jusqu'à présent dans des modules thermoélectriques. L'état de l'art succinct que nous avons présenté sur ces matériaux a montré que de nouvelles pistes de recherche semblent prometteuses pour espérer pouvoir synthétiser des matériaux présentant des valeurs de ZT supérieures à 1,5 à haute température. Parmi celles-ci, l'optimisation des propriétés électriques de matériaux qui possèdent naturellement une très faible aptitude à conduire la chaleur a permis d'obtenir un certain nombre de composés tels que les tétraédrites ou les clathrates avec des valeurs de ZT intéressantes à haute température.

En plus de ces familles, les structures dites homologues représentent une autre classe de matériaux présentant des valeurs de conductivité thermique de réseau extrêmement faibles (inférieures à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à haute température) proches de celles observées dans les solides amorphes. Le chapitre suivant a pour but de présenter de manière plus détaillée ce type de structures parmi lesquelles se trouve la famille de composés à base des composés PbSe et Bi_2Se_3 que nous avons choisi d'étudier au cours de cette thèse.

Références

- [1] M. S. Dresselhaus, *Adv. Mater.*, 19, 1043 (2007).
- [2] G. Chen, M. S. Dresselhaus, J. P. Fleurial, T. Caillat, *Int. Mater. Rev.*, 48, 45 (2003).
- [3] C. Uher, *Semiconductors and Semimetals Series*, 69, 139 (2001).
- [4] G. S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 31, 199 (2006).
- [5] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. J. Snyder, *Dalton Trans.*, 2099 (2007).
- [6] T. J. Seebeck, *Abhand. Deut. Akad. Wiss.*, (1822).
- [7] J. C. Peltier, *Ann. Chem.*, LVI, 371 (1834).
- [8] J. M. Giovanni, *Bulletin Technique de la Suisse Romande*, volume 23, (1977).
- [9] B. Lenoir, *Thermoélectricité : des principes aux applications*, Techniques de l'ingénieur, 1 (1990).
- [10] A.F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements*, Infosearch (1957).
- [11] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Science*, 321, 554 (2008).
- [12] J. Horak , K. Cermak , L. Koudelka , *J. Phys. Chem. Solids.*, 47 , 805 (1986)
- [13] J. Navratil , P. Lostak , J. Horak , *Cryst. Res. Technol.*, 26 , 675 (1991)
- [14] P. Lostak , J. Navratil , J. Sramkova , J. Horak , *Phys. Status Solidi A*, 135 , 519 (1993).
- [15] D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl, *Phys.Rev B*, 46, 10 (1992).
- [16] C. H. L. Goodman, *J. Phys. Chem. Solids*, 6, 305 (1958).
- [17] H. J. Goldsmid, R.W. Douglas, *Brit. J. Appl. Phys.*, 5, 386 (1954).
- [18] G. A. Slack, *Solid. State. Phys.*, 34, 1 (1974).
- [19] G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D.M. Rowe (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 407 (1995).
- [20] L. E. E. Sung-youn, *La Thermoélectricité*, (2010).
- [21] <http://energiein.e-monsite.com>
- [22] H. J. Goldsmid, *Electronic Refrigeration*, Pion Limited Publishing, London (1986).
- [23] Y. I. Ravich, B. A. Efimova, I. A. Smirnov (1970) *Semiconducting Lead Chalcogenides*, L.S. Stilbans (Ed.), Plenum Press, New York.
- [24] D. M. Rowe, C. M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics*, Reston Publishing Co., Reston, VA (1983).
- [25] D. M. Rowe, *Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, FL (1995).
- [26] T. M. Tritt, *Semicond. Semimet.*, Academic Press, vols. 69, 70, 71 (2001).
- [27] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2, (1986).

- [28] S. K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 9, 461 (1997).
- [29] J. Navrátil, J. Horák, T. Plechacek, S. Kamba, P. Lošťák, J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, *J. Solid State Chem.* 177, 1704 (2004).
- [30] A. Vaško, L. Tichy, J. Horák, J. Weissenstein, *Appl. Phys.*, 5, 217 (1974).
- [31] B. T. Wang, P. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, (2012).
- [32] A. D. LaLonde, , Y. Pei, H. Wang, G. F. Snyder, *Materials Today*, 14, 526, (2011).
- [33] https://www.webelements.com/compounds/lead/lead_telluride.html
- [34] L. D. Zhao, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 7364 (2013).
- [35] I. Oftedal, *Z. Kristallogr.*, A 66, 517 (1928).
- [36] H. Kleinke, *Chem. Mater.*, 22, 604 (2010).
- [37] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, D. M. Rowe, *J. Phys. Condens. Matter*, 15, 5035 (2003).
- [38] D. T. Morelli, G. P. Meisner, B. X. Chen, S. Q. Hu, C. Uher, *Phys. Rev. B*, 56, 7376 (1997).
- [39] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, *Phys. Rev. B*, 58, 164 (1998).
- [40] G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. Littleton, T. M. Tritt, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 1855 (2000).
- [41] Y. Z. Pei, S. Q. Bai, X. Y. Zhao, W. Zhang, L. D. Chen, *Solid State Sci.*, 10, 1422 (2008).
- [42] L. D. Chen, T. Kawahara, X. F. Tang, T. Goto, T. Hirai, J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, *J. Appl. Phys.*, 90, 1864 (2001).
- [43] M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Dehmas, C. Stiewe, E. Muller, *J. Appl. Phys.*, 95, 4852 (2004).
- [44] X. Y. Zhao, X. Shi, L. D. Chen, W. Q. Zhang, W. B. Zhang, Y. Z. Pei, *J. Appl. Phys.*, 99, 053711 (2006).
- [45] Y. Z. Pei, L. D. Chen, W. Zhang, X. Shi, S. Q. Bai, X. Y. Zhao, Z. G. Mei, X. Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* 89, 221107 (2006).
- [46] Y. Z. Pei, J. Yang, L. D. Chen, W. Zhang, J. R. Salvador, J. H. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 042101 (2009).
- [47] H. Fukuoka, S. Yamanaka, *Chem. Mater.*, 22, 47 (2010).
- [48] A. Harnwungmoung, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 202107 (2010).
- [49] G. S. Nolas, H. Takizawa, T. Endo, H. Sellin, D. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 52 (2000).
- [50] G. S. Nolas, J. Yang, H. Takizawa, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 5210 (2004).

- [51] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, D. Mandrus, *Phys. Rev. B*, 61, 2475 (2000).
- [52] V. Keppens, D. Mandrus, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, S. Bennington, *Nature*, 395, 876 (1998).
- [53] R. P. Hermann, R. J. Jin, W. Schweika, F. Grandjean, D. Mandrus, B. C. Sales, G. Long, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 135505 (2003).
- [54] R. C. Mallik, R. Anbalagan, K. K. Raut, A. Bali, E. Royanian, E. Bauer, G. Rogl, P. Rogl, *J. Phys.: Condens. Matter*, 25, 105701 (2013).
- [55] <https://chemicalstructure.net/portfolio/skutterudite/>
- [56] M. Christensen, S. Johnsen, B.B. Iversen, *Dalton Trans.*, 39, 978 (2010).
- [57] K.A. Kovnir, A.V. Shevelkov, *Russ. Chem. Rev.*, 73, 923 (2004).
- [58] G.S. Nolas, G.A. Slack, S.B. Schujman, *Semiconduct. Semimet.*, T.M. Tritt (Ed.), Academic Press, 69, 255 (2001).
- [59] C. Gatti, L. Bertini, N. P. Blake, B. B. Iversen, *Chem.-Eur. J.*, 9, 4556 (2003).
- [60] *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates*, Ed. G. S. Nolas, Springer series, vol. 199 (2014).
- [61] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita, *Rev. Mod. Phys.* 86, 669 (2014).
- [62] J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf, G. A. Slack, *Phys. Rev. Lett.* 82, 779 (1999).
- [63] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman, *Appl. Phys. Lett.* 73, 178 (1998).
- [64] A. Sarmat, G. Svensson, A. E. C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, G. D. Stucky, *J. Appl. Phys.* 99, 023708 (2006).
- [65] M. A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Takabatake, *Phys. Rev. B* 74, 125109 (2006).
- [66] A. Bentien, S. Johnsen, B. B. Iversen, *Phys. Rev. B* 73, 094301 (2006).
- [67] X. Shi, J. Yang, S. Bai, J. Yang, H. Wang, M. Chi, J. R. Salvador, W. Zhang, L. Chen, W. Wong-Ng, *Adv. Funct. Mater.* 20, 755 (2010).
- [68] Y. Moelo, *Le Cahier des Micromonteurs* (3), 81 (2000).
- [69] B. J. Wuensch, *Z. Kristallogr.* 119, 437 (1964).
- [70] L. Pauling, E. W. Neuman, *Z. Kristallogr.* 88, 54 (1934).
- [71] <http://www.mindat.org/min-3924.html>
- [72] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, M. Koyano, *Appl. Phys. Express*, 5, No. 5, 051201 (2012).
- [73] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia, F. Zhou, V. Ozolins, H. Chi, *Adv. Energy Mater.*, (2012).
- [74] Y. Bouyrie, C. Candolfi, S. Pailhès, M. M. Koza, B. Malaman, A. Dauscher, J. Tobola,

O. Boisron, L. Saviot, B. Lenoir, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 19751 (2015).

[75] A. F. May, O. Delaire, J. L. Niedziela, E. Lara-Curzio, M. A. Susner, D. L. Abernathy, M. Kirkham, M. A. McGuire, *Phys. Rev. B* 93, 064104 (2016).

[76] E. Lara-Curzio, A. F. May, O. Delaire, M. A. McGuire, X. Lu, C.-Y. Liu, E. D. Case, D. T. Morelli, *J. Appl. Phys.* 115, 193515 (2014).

[77] W. Lai, Y. Wang, D. T. Morelli, X. Lu, *Adv. Funct. Mater.* 25, 3648 (2015).

[78] Y. Bouyrie, C. Candolfi, J. B. Vaney, A. Dauscher, B. Lenoir, *J. Electron. Mater.*, 45, 1601 (2016).

[79] Y. Bouyrie, S. Sassi, C. Candolfi, J. B. Vaney, A. Dauscher, B. Lenoir, *Dalton Trans.*, 45, 7294 (2016).

Chapitre II

Etat de l'art des structures homologues

| | |
|--|----|
| Introduction | 46 |
| I- Les mégaséries | 47 |
| I-1) Le composé β -K ₂ Bi ₈ Se ₁₃ | 51 |
| II- La série homologue Pb _m Bi _{2n} Te _{3n+m} | 52 |
| III- Les lillianites | 55 |
| IV- Les cannizzarites..... | 56 |
| IV-1) Structures cristallographiques des composés Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄ ($m = 1$), Pb ₅ Bi ₁₂ Se ₂₃ ($m = 2$) et Pb ₅ Bi ₁₈ Se ₃₂ ($m = 3$) | 57 |
| IV-2) Distribution Pb/Bi dans les composés homologues cannizzarites | 61 |
| IV-3) Propriétés de transport des composés $m = 1, 2, 3$ | 61 |
| IV-4) Substitutions et propriétés d'isolants topologiques pour le composé $m = 2$ | 63 |
| Conclusion..... | 66 |
| Références | 67 |

Introduction

Après avoir introduit les notions essentielles de thermoélectricité et les principales familles de matériaux thermoélectriques au chapitre précédent, nous allons dans ce second chapitre présenter de manière plus détaillée les structures dites homologues. Ces structures représentent une voie de recherche intéressante pour la conception de nouveaux matériaux thermoélectriques. D'un point de vue structural, ces composés forment une série de structures cristallines construites à partir de blocs similaires, dont le nombre augmente par intervalles réguliers représentés par un ou plusieurs nombres entiers [1]. Lorsque qu'une homologie existe dans une série de composés, il devient possible de prédire l'existence de composés non encore identifiés en jouant simplement sur la valeur de ces nombres entiers. L'augmentation du nombre de blocs de base permet une manipulation aisée de la complexité de la structure cristalline par de simples variations de la composition chimique. La complexité de la maille cristalline jouant un rôle fondamental dans le transport thermique, ces structures peuvent par conséquent potentiellement présenter de très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau. Les quelques rares exemples d'études des propriétés thermoélectriques de ces composés que nous présenterons dans ce chapitre ont confirmé ce fait.

Au cours de la dernière décennie, plusieurs familles de structures homologues ont été découvertes comprenant notamment la série $A_m[M'_{1+i}Se_{2+i}]_{2m} [M'_{2l+n}Se_{2+3l+n}]$ (A = élément alcalin ou alcalino-terreux ; M' = élément du groupe principal) [2,3], la série de composés $Pb_mBi_{2n}Te_{3n+m}$ [4], ou encore des composés que l'on retrouve à l'état naturel sous forme de minéraux tels que les lillianites [5,6], ou les cannizzarites [7]. En plus de ces familles, la série $(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, 3$ et 4), une sous-famille des cannizzarites, a reçu une attention particulière ces dernières années non seulement pour ses propriétés thermoélectriques mais aussi pour ses propriétés électroniques particulières liées à des notions de topologie de la structure de bande électronique. Les premières études des propriétés de transport réalisées ont montré que ces composés présentent des valeurs de conductivité thermique de réseau extrêmement faibles associées à des propriétés semi-conductrices de type n .

Dans ce chapitre, nous introduirons dans un premier temps les différentes familles de composés homologues citées précédemment en décrivant de manière succincte leur structure cristalline et leurs propriétés de transport lorsque celles-ci ont été étudiées. Dans un deuxième temps, nous nous focaliserons sur la famille de composés $(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, 3$ et 4) en présentant de manière détaillée leur état-de-l'art au moment où ces travaux de thèse ont débuté.

I- Les mégaséries

La série $A_m[M_{1+l}Se_{2+l}]_{2m}[M_{2l+n}Se_{2+3l+n}]$ (A = élément alcalin, alcalino-terreux ou terre rare et M = Sn, Pb, Bi, Sb) est qualifiée de mégasérie dans le sens où sa composition chimique dépend de trois nombres entiers l , m et n . Combiné à un très grand nombre d'éléments pouvant entrer dans sa composition, ces trois nombres offrent de nombreux degrés de liberté permettant de prédire et de synthétiser de nombreux composés. La construction de chaque composé de cette série est modulaire, la structure cristalline résultant de l'assemblage de deux modules différents $[M_{1+l}Se_{2+l}]_{2m}$ et $[M_{2l+n}Se_{2+3l+n}]$. Ces modules peuvent être décrits comme des fragments du réseau NaCl coupés selon différentes directions cristallographiques. En général, leur dimension varie le long de deux directions du réseau NaCl, tandis que la troisième dimension est infinie. La Figure II-1 présente plusieurs façons dont la structure NaCl peut être sectionnée pour produire les fragments observés dans ces composés. Par exemple, si la coupe s'effectue perpendiculairement à une direction cristallographique donnée ([100] ou [111]), le fragment correspondant est alors noté $NaCl^{100}$ ou $NaCl^{111}$, respectivement.

Dans la série qui nous intéresse ici, les modules $[M_{1+l}Se_{2+l}]_{2m}$ et $[M_{2l+n}Se_{2+3l+n}]$ correspondent à des modules de type $NaCl^{100}$ et $NaCl^{111}$, respectivement. La taille et la forme de ces blocs de base sont alors modulées par les valeurs que prennent les nombres entiers n , l et m .

Pour $l = 1$, la série se réduit à la sous-série $A_m[M_4Se_6]_m[M_{2+n}Se_{5+m}]$. Les phases $Cs_{1,5-3x}Bi_{9,5+x}Se_{15}$ [8] et $A_{1-x}M'_{1-x}Bi_{9+x}Se_{15}$ [8] avec $A = (Rb, Cs)$ et $M' = (Sn, Pb)$ sont les composés actuellement connus pour lesquels $m = 1$ et $n = 4$. A titre d'exemple, la Figure II-2 représente une projection de la structure cristalline monoclinique des composés $A_{1-x}M'_{1-x}Bi_{9+x}Se_{15}$ le long de l'axe cristallographique b . Dans ces composés, les fragments $NaCl^{111}$ définissent les modules de type $[M_6Se_9]$, qui correspondent à trois octaèdres $BiSe_6$ larges et deux octaèdres épais. Ces modules sont reliés entre eux par un octaèdre pour former un bloc complet.

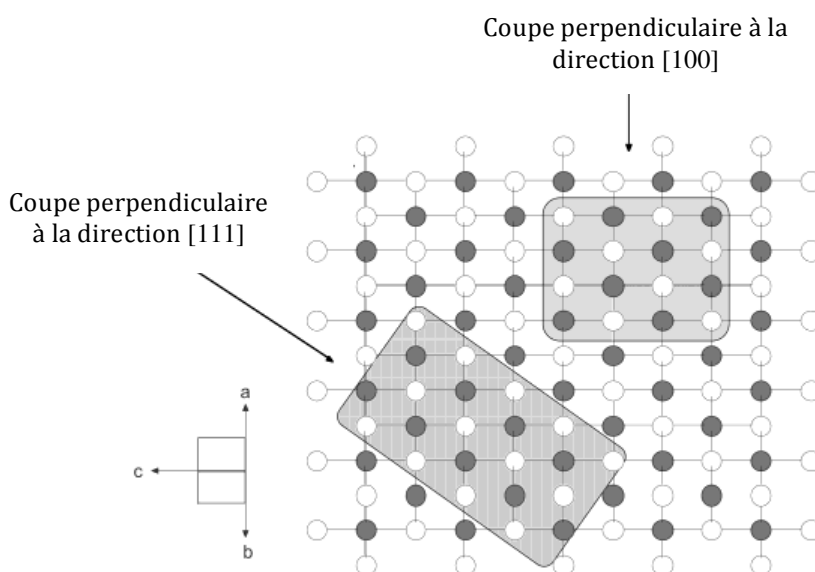


Figure II-1 : Vue de la structure cubique NaCl dans la direction [110]. Les zones en gris représentent deux types de module présents dans les composés de cette mégasérie. Ces blocs, notés NaCl^{100} et NaCl^{111} , pour rappeler la direction cristallographique desquels ils sont issus, sont essentiellement des coupes du réseau de type NaCl. La maille peut être sectionnée selon une multitude de façons, générant alors des blocs de différente taille [9].

Une disposition identique de ces modules se retrouve également dans les composés $A_{1-x}M'_{3-2x}Bi_{11+x}Se_{20}$ [10], $A_{1+x}M'_{3-2x}Bi_{7+x}Se_{14}$ [10] et $K_{2,5}Bi_{8,5}Se_{14}$ [11] pour lesquels $l = 2$. Les unités de type NaCl^{111} sont plus larges car elles contiennent un octaèdre BiSe_6 supplémentaire par rapport à ceux présents dans les composés $Cs_{1,5-3x}Bi_{9,5+x}Se_{15}$ et $A_{1-x}M'_{1-x}Bi_{9+x}Se_{15}$.

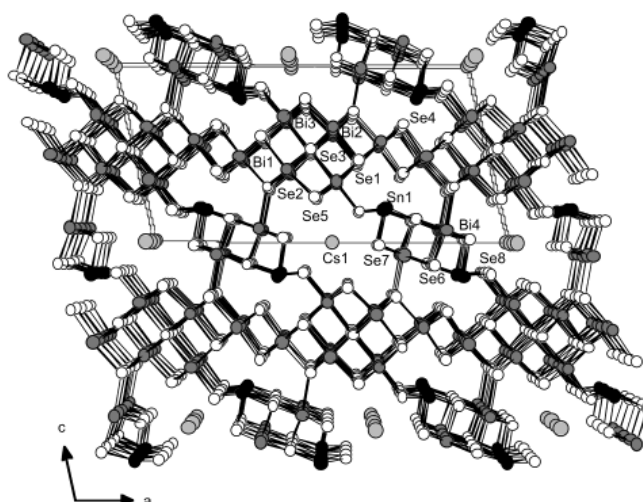


Figure II-2 : Projection de la structure monoclinique de $AM'Bi_9Se_{15}$ ($A = \text{Cs, Rb}$; $M' = \text{Sn, Pb}$) selon l'axe b [9].

Les composés obtenus dans cette sous-série ($l = 2$) présentent une formule chimique générale $A_m[M_6Se_8]_m[M_{4+n}Se_{8+n}]$. Dans ce cas, la largeur des modules est modifiée par l'ajout de deux blocs MSe et d'un bloc M_2Se_3 . Les types de structure connus pour $l = 2$ et $m = 1$ et 2 sont représentés Figure II-3.

La structure cristalline des composés appartenant à cette série évolue en ajoutant des blocs équivalents MSe aux couches initiales du type $NaCl^{111}$. Il est important de noter que la plupart de ces composés présente un degré de désordre important et des écarts à la stœchiométrie. C'est le cas, par exemple, dans les quatre types de structure connus de cette série avec $m = 1$, $A_{1-x}M'_{3-x}Bi_{11+x}Se_{20}$ [10], $A_{1-x}M'_{4-x}Bi_{11+x}Se_{21}$ [12], $A_{1-x}M'_{5-x}Bi_{11+x}Se_{22}$ [13] et $A_{1-x}Sn_{9-x}Bi_{11+x}Se_{26}$ [14] ($A = K, Rb, Cs$ et $M' = Sn, Pb$) où les écarts à la stœchiométrie sont quantifiés par la valeur de x . Ce degré de liberté supplémentaire joue un rôle essentiel sur les propriétés de transport de ces composés puisqu'il permet de moduler la concentration de porteurs de charge.

Pour $m = 2$, la formule chimique de la sous-série résultante se réduit à $A_2M_{16+n}Se_{24+n}$. La hauteur des modules de type $NaCl^{100}$ double, conduisant à un bloc de type $[M_{12}Se_{16}]$ qui est constitué de deux octaèdres perpendiculaires à la direction $[100]$ et trois octaèdres dans la direction parallèle aux couches de type $NaCl^{111}$. Les sites cristallographiques sont généralement totalement occupés par des atomes alcalins A , contrairement aux structures avec $m = 1$ qui sont plutôt caractérisées par la présence de lacunes sur ces sites. $RbSnBi_7Se_{12}$ est le premier membre de la sous-série $A_2M_{16+n}Se_{24+n}$ ($l = 2, m = 2$ et $n = 0$) à avoir été découvert. Pour $l = 2, m = 2$ et $n = 2$, la structure de type $Sr_4Bi_6Se_{13}$ [15], qui est particulièrement stable d'un point de vue énergétique, est adoptée. Ce type de structure se retrouve dans de nombreux composés ternaires et quaternaires dont les composés $\beta-K_2Bi_8Se_{13}$, $Ba_4Bi_6Se_{13}$ [16], $Sr_2Pb_2Bi_6Se_{13}$, $Ba_3M'Bi_6Se_{13}$ ($M' = Sn, Pb$) et $Eu_2Pb_2Bi_6Se_{13}$ pour n'en citer que quelques-uns. En particulier, le ternaire $\beta-K_2Bi_8Se_{13}$ a fait l'objet de nombreuses études en thermoélectricité. Une des principales caractéristiques de ce composé est qu'une partie de la structure $Sr_4Bi_6Se_{13}$, $[Bi_6Se_{13}]^{8-}$, reste intacte tandis que les atomes Sr^{2+} peuvent être substitués par une variété d'ions de taille similaire tels que Ba^{2+} , K^+ , Bi^{3+} ou encore Pb^{2+} tant que l'électro-neutralité de la structure est maintenue. Souvent, ces substitutions se traduisent par une occupation mixte de certains sites cristallographiques par les atomes alcalins ou alcalino-terreux et les atomes de bismuth. En raison des nombreuses études dédiées à ce composé, nous allons consacrer le paragraphe suivant à une présentation de ses propriétés de

transport. Cet exemple démontre que des performances thermoélectriques très intéressantes peuvent être atteintes à haute température dans ce type de matériau.

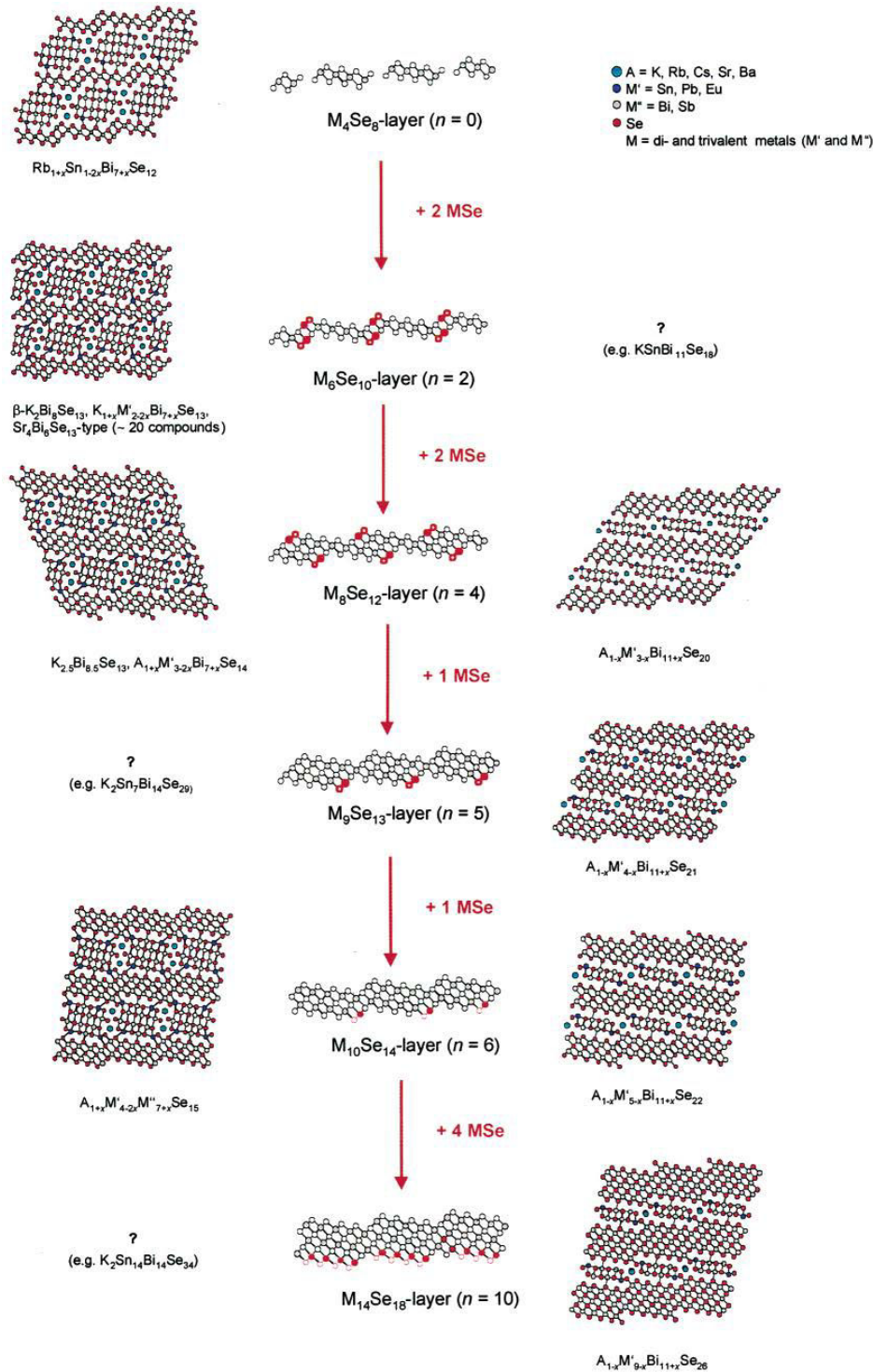


Figure II-3 : Sous-ensembles de la série $A_m[M_6Se_8]_m[M_{4+n}Se_{8+n}]$ pour $l = 2$. Ces schémas illustrent l'évolution de la structure cristalline avec les ajouts successifs de bloc MSe à la couche M_4Se_8 . A gauche, tous les membres présentent un nombre $m = 2$ alors qu'à droite, ce nombre se réduit à $m = 1$ [9].

I-1) Le composé $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$

Ce composé cristallise dans une structure monoclinique complexe décrite dans le groupe d'espace $P2_1/m$. La structure cristalline, représentée Figure II-4, se compose de deux blocs Bi/Se (de type NaCl et de type Bi_2Se_3) connectés par des sites mixtes K/Bi (représentés en vert) pour former une structure tridimensionnelle. Les paramètres de maille à 300 K de ce composé sont $a = 17,2 \text{ \AA}$, $b = 4,2 \text{ \AA}$, $c = 18,3 \text{ \AA}$, et un angle $\alpha = 90,76^\circ$ [17].

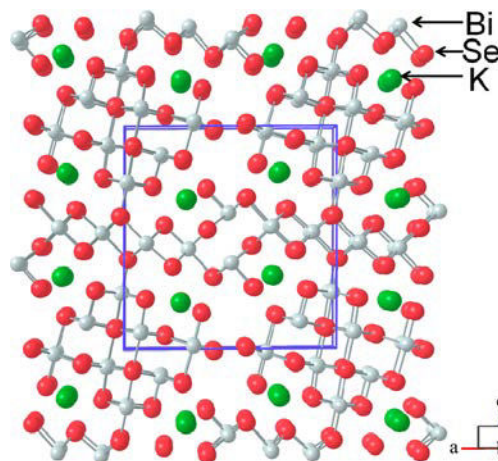


Figure II-4 : Structure cristallographique du composé $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ [17].

L'anisotropie de la structure cristalline induit une forte anisotropie des propriétés de transport dans les polycristaux. Celles-ci doivent alors être mesurées perpendiculairement et parallèlement à la direction de pressage. La conductivité électrique mesurée perpendiculairement est supérieure à celle mesurée parallèlement. En revanche, le pouvoir thermoélectrique négatif présente un comportement quasi isotrope, ce qui conduit à un facteur de puissance supérieur selon la direction perpendiculaire. La conductivité thermique de ce composé atteint $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K, une valeur extrêmement faible en comparaison de celles mesurées dans les matériaux thermoélectriques conventionnels [18-20]. A noter que la conductivité thermique est plus élevée dans la direction perpendiculaire. Cette valeur diminue davantage avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur minimale de $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 873 K. Ces valeurs exceptionnellement faibles sont principalement dues au degré élevé de désordre dans la structure cristalline de ce matériau. De nombreuses substitutions ont été envisagées afin d'optimiser le facteur de puissance. Jusqu'à présent, les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'addition d'une faible fraction de BiCl_3 qui permet d'augmenter la

concentration en électrons du matériau. Une valeur maximale de ZT de 0,9 [17] a ainsi été obtenue à 873 K dans la direction perpendiculaire ($ZT = 0,7$ dans la direction parallèle).

II- La série homologue $Pb_mBi_{2n}Te_{3n+m}$

Parmi toutes les séries de structures homologues découvertes jusqu'à présent, certaines peuvent être élaborées à partir de matériaux thermoélectriques conventionnels. C'est le cas par exemple de la série de formule générale $Pb_mBi_{2n}Te_{3n+m}$ constituée par les composés PbTe et Bi_2Te_3 . La formule chimique générale peut ainsi se réécrire $[(PbTe)_m(Bi_2Te_3)_n]$ pour souligner la présence de ces deux matériaux. Le digramme de phase de ce système pseudo-binaire, représenté Figure II-5, montre que plusieurs composés définis existent correspondant à différentes valeurs de n et m dans la formule chimique précédente. L'étude de ce type de structure a été motivée par la possibilité de réduire davantage la conductivité thermique de PbTe ou Bi_2Te_3 grâce aux nombreuses interfaces entre les différentes couches de la structure cristalline.

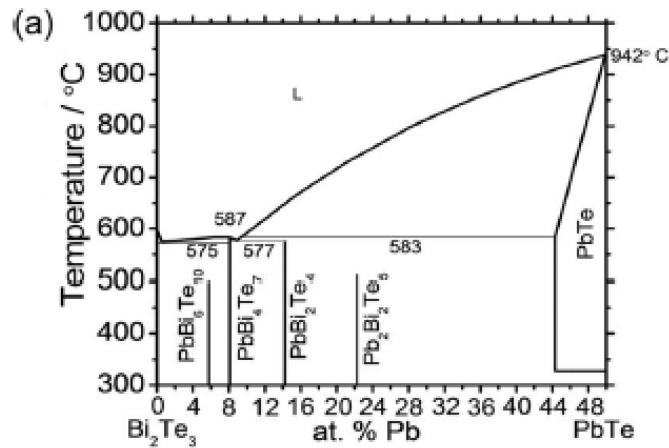


Figure II-5 : Diagramme de phase pseudo-binaire du système PbTe- Bi_2Te_3 montrant la présence de plusieurs composés [4].

Des études des propriétés de transport de ces composés ont été menées par plusieurs groupes [4,21,22]. Les paramètres de maille ainsi que les groupes d'espace de trois des quatre composés sont donnés dans le Tableau II-1.

| Composition | Groupe d'espace | Paramètres de maille |
|---|-----------------|---|
| PbBi ₂ Te ₄ | $R\bar{3}m$ | $a = b = 4.46 \text{ \AA}, c = 42.98 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| Pb ₂ Bi ₂ Te ₅ | $P3m1$ | $a = b = 4.42 \text{ \AA}, c = 16.79 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| PbBi ₆ Te ₁₀ | $R\bar{3}m$ | $a = b = 4.45 \text{ \AA}, c = 102.6 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |

Tableau II-1 : Groupes d'espace et paramètres de maille des composés PbBi₂Te₄, Pb₂Bi₂Te₅ et PbBi₆Te₁₀.

Le composé PbBi₂Te₄, dont la formule chimique est équivalente à (PbTe)₁(Bi₂Te₃)₁, cristallise dans une structure multicouche de type tétradymite (groupe d'espace $R\bar{3}m$ similaire à celui de Bi₂Te₃), représentée Figure II-6a, qui peut être décrite comme une alternance de couches de PbTe (structure cristalline cubique de type NaCl) et de couches de Bi₂Te₃ (structure cristalline hexagonale) [21]. Ce composé contient des septuplets (SL), d'environ 13,5 Å d'épaisseur, qui sont constitués de sept couches d'atomes liés par liaison covalente [Te²-Bi-Te¹-Pb-Te¹-Bi-Te²]. Ces couches sont périodiquement empilées le long de l'axe *c* par des liaisons de type van der Waals (Figure II-6a).

Le second composé obtenu pour $m = 2$ et $n = 1$, Pb₂Bi₂Te₅ [(PbTe)₂(Bi₂Te₃)₁], présente une structure cristalline similaire décrite dans le groupe d'espace hexagonal $P3m1$. Elle est formée par l'empilement de nonuplets composés de neuf couches d'atomes (couche d'environ 17,5 Å d'épaisseur) selon la séquence Te³-Bi-Te²-Pb-Te¹-Pb-Te²-Bi-Te³. Ces blocs sont également liés par de faibles liaisons de type van der Waals selon l'axe *c* (Figure II-6b). Le composé PbBi₆Te₁₀ [(PbTe)₁(Bi₂Te₃)₃] possède une structure périodique plus complexe contenant 51 couches dans la cellule unitaire (la Figure II-6c ne présente qu'un tiers de la cellule unitaire) [22]. La structure cristalline est composée de deux types de couche : un quintuplet (QL) de Bi₂Te₃ et un septuplet (SL) de PbBi₂Te₄, qui sont croisés le long de l'axe *c* et liés par des interactions de type van der Waals (Figure II-6c). Chaque couche SL est prise en sandwich entre deux couches QL identiques, alors que chaque couche QL est prise en sandwich entre des couches différentes, une QL et une SL.

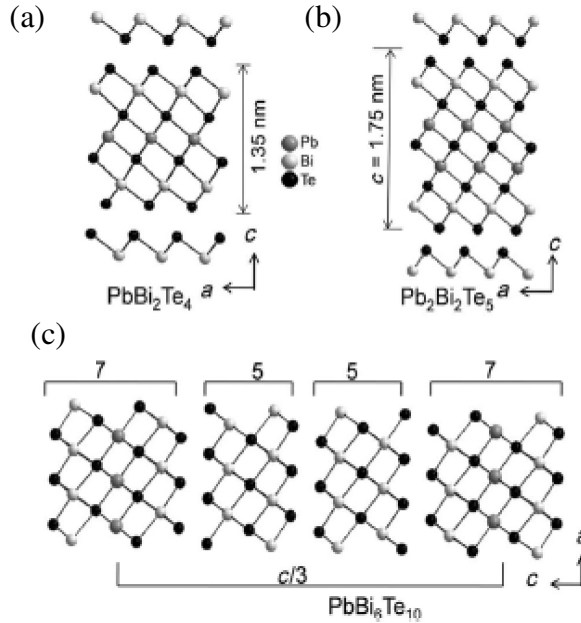


Figure II-6 : Structure cristallographique des composés (a) PbBi_2Te_4 ($m = n = 1$) (b) $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ ($m = 2$ et $n = 1$) montrant des septuplets de 13,5 et 17,5 Å d'épaisseur, respectivement. c) Structure cristallographique du composé $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ ($m = 1$ et $n = 3$) montrant l'empilement de quintuplets Bi_2Te_3 et de septuplets de PbBi_2Te_4 [4].

Les propriétés thermoélectriques de ces trois composés PbBi_2Te_4 , $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ et $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ ont également été étudiées. A température ambiante, les valeurs de conductivité électrique sont relativement faibles (4130, 51 et 1073 S.m^{-1} , respectivement) du fait de la faible mobilité des porteurs de charge [4,21,22]. La valeur de σ augmente avec l'augmentation de la température, caractéristique d'un comportement semi-conducteur. Les valeurs du pouvoir thermoélectrique mesurées pour les composés PbBi_2Te_4 et $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ sont négatives indiquant que les électrons sont les porteurs majoritaires, alors que le composé $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ possède une conduction électrique de type p . Les valeurs de pouvoir thermoélectrique mesurées à température ambiante pour les échantillons PbBi_2Te_4 , $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ et $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ valent -102 , -60 et $109 \mu\text{V.K}^{-1}$, respectivement [4,21,22]. Comme la plupart des structures homologues, ces trois composés présentent de très faibles valeurs de conductivité thermique qui varie de 0,33 à 0,52 W.m.K^{-1} entre 300 et 530 K [4,21,22]. Ces valeurs ont été attribuées à la forte diffusion des phonons au niveau des interfaces entre les différentes couches de la structure cristalline. Cependant, du fait des faibles valeurs de conductivité électrique, les ZT maximum atteints ne

s'élèvent qu'à 0,06 à 415 K et 0,08 à 520 K pour les composés PbBi_2Te_4 et $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$, respectivement [4,21,22].

III- Les lillianites

Une autre série particulièrement intéressante de structures homologues est celle des lillianites que l'on trouve également à l'état naturel. L'émergence de ces composés est liée à l'étude du système $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3$ réalisée par Otto et Strunz en 1968 qui ont déterminé la structure cristalline du composé défini comme étant $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ et qui correspond à la structure type des lillianites telle qu'elle est définie actuellement. La structure de ce minéral a été résolue en utilisant à la fois la phase synthétique synthétisée par Otto et Strunz [23] et des cristaux naturels comportant de l'argent [24]. La structure cristalline de chaque composé de cette série se caractérise par la présence de couches alternées qui correspondent à une coupe parallèle au plan (131) du composé PbS (structure cubique de type NaCl). La structure cristalline des lillianites est caractérisée par les épaisseurs des deux unités de type NaCl qui sont alternées le long de l'axe cristallographique c . Les diverses structures sont notées $^{(N_1, N_2)}\text{L}$, où les nombres N_1 et N_2 représentent le nombre d'octaèdres partagés entre les couches adjacentes le long de la diagonale de la maille unitaire. Makovicky et Karup-Møller [25] ont montré que la composition chimique des composés homologues de la famille des lillianites peut être exprimée par la formule chimique générale $\text{Pb}_{N-1-2x}\text{Bi}_{2+x}\text{Ag}_x\text{S}_{N+2}$ où $N = (N_1 + N_2)/2$.

Les lillianites connues dans le système Pb-Bi-Ag-S sont $^{4,4}\text{L}$, $^{4,7}\text{L}$, $^{4,8}\text{L}$, $^{7,7}\text{L}$, $^{5,9}\text{L}$, $^{8,8}\text{L}$ et $^{11,11}\text{L}$ [26,27]. Des composés ternaires exempts d'argent ($x = 0$ dans la formule chimique précédente) sont également stables et sont dans ce cas décrits par la formule chimique réduite $\text{Pb}_{N-1}\text{Bi}_2\text{S}_{N+2}$. Quelques exemples de compositions naturelles qui ont été caractérisées à ce jour comprennent la lillianite $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ ($^{4,4}\text{L}$) [28], la heyrovskyite $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ ($^{7,7}\text{L}$) [29] et la galénobismutite PbBi_2S_4 ($^{2,2}\text{L}$) [30]. Cependant, plusieurs structures de cette série prédites à partir de la formule générale en faisant varier les nombres N_1 et N_2 sont encore manquantes. En outre, la plupart des composés identifiés sont à base de soufre et seuls quelques composés isomorphes contenant du sélénium ont été obtenus jusqu'à présent. Les membres de cette série incluent les composés $\alpha\text{-Pb}_6\text{Bi}_2\text{Se}_9$ [31], $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ [32], PbBi_2Se_4 [33] et $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Se}_9$ [34].

La plupart des composés au soufre sont des semi-conducteurs avec des largeurs de bande interdite de l'ordre de 1 eV. En revanche, la substitution du soufre par du sélénium

permet de réduire de manière importante la largeur de ce gap et d'obtenir par conséquent des propriétés électriques plus favorables d'un point de vue thermoélectrique. Par exemple, les composés α - $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{Se}_9$ et $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ présentent un gap de 0,34 et 0,23 eV, respectivement [31]. De plus, la masse atomique élevée des atomes présents dans ces structures, combinée à la complexité de la maille cristalline conduit à de très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau qui vaut par exemple $0,33 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K dans le composé $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$. Ces résultats suggèrent que des propriétés thermoélectriques prometteuses peuvent être attendues pour différentes phases du système $\text{Pb}_{N-1}\text{Bi}_2\text{Se}_{N+2}$.

La structure cristalline de $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ a été décrite par Ohta et coll. [35]. Elle est formée par un empilement de couches (Pb/Bi)S de type NaCl avec un plan miroir [1,25,36,37] comme le montre la Figure II-7a. La structure est orthorhombique et est décrite dans le groupe d'espace $Cmcm$. Le composé PbBi_2S_4 appartient à la sous-série des galénobismutites. Sa structure cristalline est composée de couches de type NaCl et de couches de type Bi_2S_3 qui sont divisées en bandes de largeurs finies (cf. Figure II-7b).

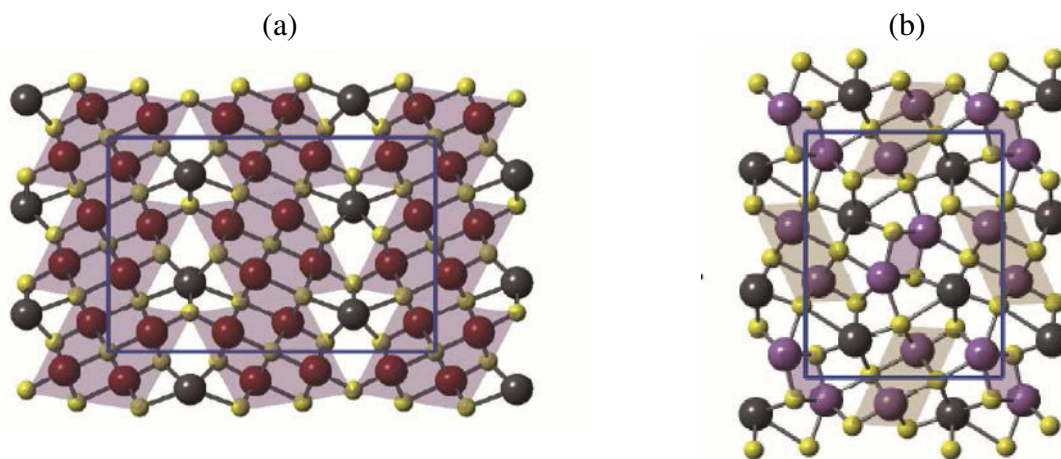


Figure II-7 : Structure cristallographique de (a) $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$, (b) PbBi_2S_4 .

Ces deux composés sont des semi-conducteurs dégénérés de type n et présentent de très faibles valeurs de la conductivité thermique totale ($\lambda_{\text{perp}} = 0,67 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ pour $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ et $\lambda_{\text{perp}} = 0,57 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ pour PbBi_2S_4 à 723 K) conduisant à des valeurs maximales de ZT de 0,25 et 0,34 à 723 K, respectivement.

IV- Les cannizzarites

Le terme de cannizzarite est le nom d'une famille de minéraux sulfatés rares à base de plomb et de bismuth découverte en 1925 dans le cratère de « La Fossa » sur l'île de Vulcano

en Italie [38]. Graham et coll. [39] ont été les premiers à étudier la structure cristalline de ce minéral. Leurs études ont révélé que la structure cristalline est composée de deux sous-ensembles de symétrie monoclinique. Cette caractéristique a été confirmée par Matzat en 1979 [40] qui a déterminé de manière complète la structure cristalline des cannizzarites. Elle se compose de deux types de couches H et Q alternées de manière régulière [41]. Les formules générales de ces couches sont M_2S_2 et M_4S_6 , respectivement, où M représente les atomes de Pb et de Bi. Selon Matzat (1979) [40], Makovicky (1981) [41], Mozgova (1985) [42], Organova (1989) [43] et Borodaev et coll. (2000) [44], des structures homologues comportant une alternance de couches 3H/5Q, 7H/12Q et 27H/46Q ont été notamment prédites (bien que d'autres structures soient également possibles [45]) et sont considérées pour les deux premières comme des membres de la série des cannizzarites, avec des formules chimiques $Pb_5Bi_6S_{14}$ et $Pb_{12}Bi_{14}S_{33}$, respectivement.

Des composés similaires à base de sélénium existent également et ont fait l'objet d'études récentes ayant pour objectif d'évaluer leur performance thermoélectrique. Ces composés à base de Pb-Bi-Se possèdent une formule chimique et une structure cristalline similaires à celles des composés Pb-Bi-Te que nous avons décrits précédemment. C'est précisément cette famille de composés que nous avons étudiée au cours de cette thèse et dont nous allons présenter l'état de l'art de manière détaillée dans les paragraphes suivants.

IV-1) Structures cristallographiques des composés $Pb_5Bi_6Se_{14}$ ($m = 1$), $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ ($m = 2$) et $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$ ($m = 3$)

Lorsque le soufre est remplacé par du sélénium, les cannizzarites peuvent être vues comme des composés pseudo-binaires formés par PbSe et Bi_2Se_3 qui sont tous les deux des composés thermoélectriques conventionnels présentant de bonnes performances thermoélectriques à température moyenne (500 – 700 K). Le diagramme de phase du système pseudo-binaire PbSe- Bi_2Se_3 (Figure II-8) a été étudié pour la première fois par Elagina et coll. [46]. Dans ce système, trois composés dont la formule chimique générale peut s'écrire $(PbSe)_5(Bi_2Se_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, 3$) ont été identifiés. Dans cette formule, la valeur du nombre entier m désigne le nombre de couches $[Bi_2Se_3]$ qui sont prises en sandwich par des couches $[PbSe]$.

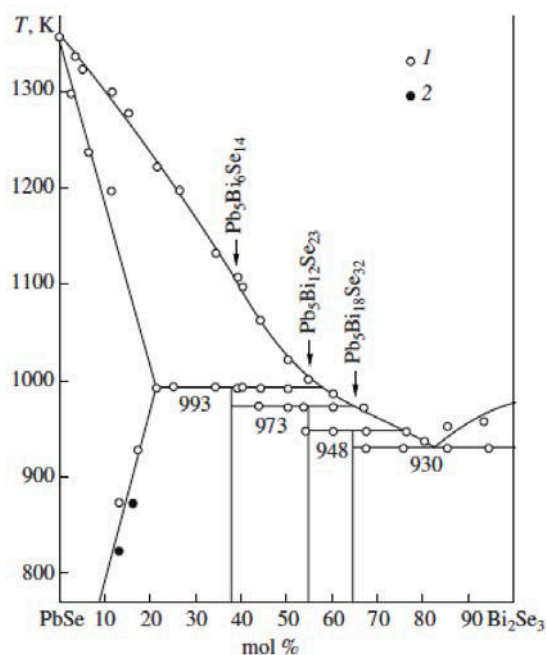


Figure II-8 : Diagramme de phase du système pseudo-binaire PbSe – Bi₂Se₃ [47].

La structure cristalline du composé Pb₅Bi₆Se₁₄ ($m = 1$) est formée par des couches de PbSe et Bi₂Se₃ qui sont empilées alternativement, comme l'illustre la Figure II-9, selon l'axe cristallographique c [35]. La maille unitaire de ce composé comporte un grand nombre d'atomes (50 atomes par maille) répartis sur 25 positions cristallographiques indépendantes comprenant 5 positions pour les atomes de Pb, 6 positions pour les atomes de Bi et 14 positions pour les atomes de Se.

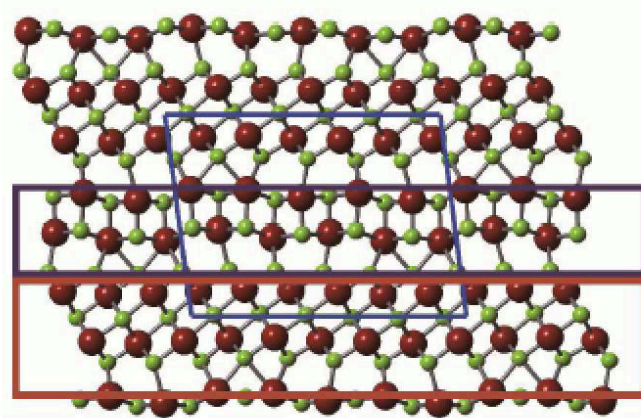


Figure II-9 : Structure cristalline monoclinique de Pb₅Bi₆Se₁₄ avec $a = 16,01 \text{ \AA}$, $b = 4,20 \text{ \AA}$, $c = 21,56 \text{ \AA}$ et $\beta = 97,54^\circ$ d'après Ohta et coll. [35].

Zhang et coll. [48] ont étudié la structure cristalline du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ par diffraction des rayons X obtenus par rayonnement synchrotron. L'utilisation d'une source de rayons X à haute énergie avait notamment pour but de déterminer avec précision la distribution des atomes de Pb et de Bi qui présentent une occupation mixte sur certains sites de la structure. Les résultats obtenus ont confirmé la présence de défauts d'antisites Pb_{Bi} et Bi_{Pb} ainsi que la présence probable de lacunes cationiques sur certains sites du plomb. D'autres études ultérieures ont confirmé les données cristallographiques de ce composé (Shelimova et coll. [47] et Ohta et coll. [35]) par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre.

La structure cristalline du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ ($m = 2$) est également construite par une alternance infinie de deux couches de Bi_2Se_3 comprises entre deux couches de PbSe comme le montre la Figure II-10.

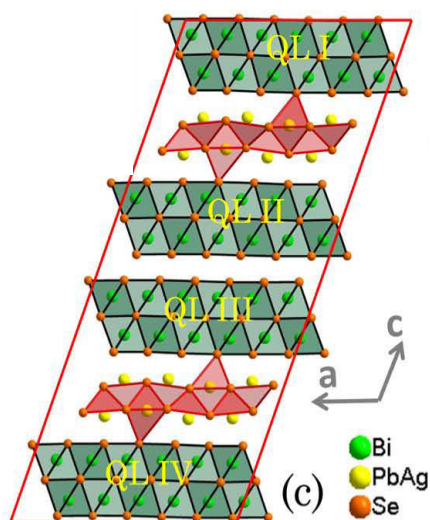


Figure II-10 : Structure cristallographique de $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ décrite dans le groupe d'espace monoclinique $C2/m$ [49].

Shelimova et coll. ont déterminé les paramètres de maille de ce composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ à partir de mesures de diffraction des rayons X sur monocristal donnant $a = 26,415(9)$ Å, $b = 4,199(5)$ Å, $c = 21,542(5)$ Å et $\beta = 106,35(4)^\circ$. Ce composé cristallise également selon une structure monoclinique (groupe d'espace $C2/m$) qui contient 80 atomes par maille et 40 positions cristallographiques indépendantes.

Bien que la structure du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ ($m = 3$) n'ait pas été déterminée, il

apparaît extrêmement probable que celle-ci se compose d'une alternance de trois couches de Bi_2Se_3 entourées par des couches de PbSe .

Notons enfin que le composé $m = 4$, bien que non présent sur le diagramme de phase du système $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ (Figure II-8), a été identifié très récemment par Ando et coll. [50]. Lorsque la valeur de m augmente de 1 à 2 puis de 2 à 3, la valeur du paramètre $c \cdot \sin \beta$ passe de 0,9492 à 0,9466 nm. Ces deux valeurs sont proches de la valeur théorique 0,9545 nm qui correspond à l'épaisseur de la couche de Bi_2Se_3 . La différence entre les valeurs de $c \cdot \sin \beta$ trouvée dans le composé $m = 3$ et dans le nouveau composé est de 0,9521 nm, qui correspond bien à l'épaisseur d'une couche de Bi_2Se_3 . Ce fait suggère que la nouvelle phase synthétisée correspond bien à une nouvelle phase de cette série avec $m = 4$. La structure cristalline du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{24}\text{Se}_{41}$ déterminée par Ando et coll. est représentée Figure II-11.

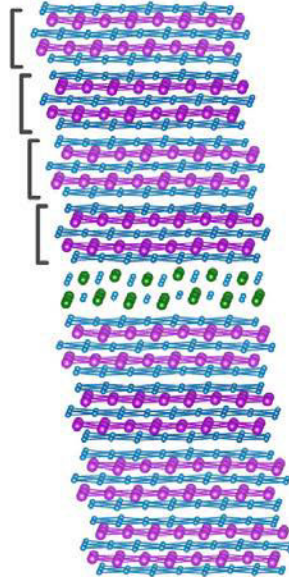


Figure II-11 : Structure cristallographique du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{24}\text{Se}_{41}$ qui cristallise dans une structure monoclinique décrite dans le groupe d'espace $P2/m$ avec des paramètres de maille : $a = 21,67(3) \text{ \AA}$, $b = 4,123(5) \text{ \AA}$, $c = 44,31(8) \text{ \AA}$ et $\beta = 93,35(5)^\circ$. La structure est caractérisée par une alternance de quatre couches de Bi_2Se_3 entourées par des couches de PbSe .

Ce composé, obtenu sous forme monocristalline, est cependant métastable et n'a pas pu être synthétisé sous forme polycristalline qui permet une détermination plus aisée de ses propriétés de transport. De par sa nature métastable, nous n'avons pas entrepris d'étude de cette structure et nous nous focaliserons par conséquent dans la suite sur les propriétés de transport des composés $m = 1, 2$ et 3 .

IV-2) Distribution Pb/Bi dans les composés homologues cannizzarites

Afin de déterminer quantitativement la composition réelle des cristaux synthétisés, Ando et coll. ont utilisé la technique de spectroscopie à plasma à couplage inductif. Les résultats obtenus sur les quatre composés de la série sont présentés dans le Tableau II-2. La quantité de sélénium a été fixée aux valeurs stœchiométriques calculées à partir de la formule $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ c'est-à-dire à 14, 23, 32 et 41 pour $m = 1, 2, 3$ et 4, respectivement. Les concentrations de plomb et de bismuth ont été calculées par rapport à ces valeurs fixées. Les résultats montrent que la concentration de plomb semble systématiquement inférieure à la valeur nominale de 5 et ceci dans tous les composés. En revanche, la quantité de Bi semble toujours plus grande que la valeur nominale. Ces résultats indiquent l'existence de défauts d'antisite Bi_{Pb} en accord avec les résultats obtenus par Zhang et coll. décrits précédemment. La somme des concentrations de Pb et de Bi ("Pb+Bi" dans le Tableau 2) est cependant en accord avec les valeurs nominales en considérant l'erreur expérimentale commise lors de ces mesures.

| m | Composition nominale | Pb | Bi | Pb + Bi | Se |
|----------|---|-----------|-----------|----------------|-----------|
| 1 | $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ | 3,38(10) | 7,47(3) | 10,9(7) | 14 |
| 2 | $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ | 3,25(6) | 13,6(2) | 16,8(1) | 23 |
| 3 | $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ | 2,77(11) | 20,2(4) | 23,0(3) | 32 |
| 4 | $\text{Pb}_5\text{Bi}_{24}\text{Se}_{41}$ | 3,26(7) | 25,5(2) | 28,8(1) | 41 |

Tableau II-2 : Concentrations de Pb, Bi et Se mesurées dans les composés $m = 1, 2, 3$ et 4.

IV-3) Propriétés de transport des composés $m = 1, 2, 3$

Les propriétés thermoélectriques du composé $m = 1$ ont été étudiées récemment par Ohta et coll. [35]. Leurs résultats ont montré que ce composé est un semi-conducteur dégénéré de type n . En effet, les valeurs du pouvoir thermoélectriques sont négatives sur toute la gamme de température étudiée (300 – 705 K) et s'élèvent à $-210 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ et $-230 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 705 K perpendiculairement et parallèlement à la direction de pressage, respectivement. La densité d'électrons mesurée par effet Hall est de $4,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K. Les résultats de la conductivité électrique ont en revanche révélé une forte anisotropie : à 300 K, la valeur de σ dans la direction perpendiculaire est de $157 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ soit environ 3,5 fois la valeur de σ mesurée

dans la direction parallèle qui est de $41,2 \text{ S.cm}^{-1}$. De manière similaire à de nombreux composés à structure monoclinique complexe, la conductivité thermique totale du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ est très faible dans les deux directions et se situent entre $0,33$ et $0,58 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à 300 K . La contribution de réseau, estimée à partir de la loi de Wiedemann-Franz qui permet de calculer la contribution électronique, atteint à 723 K $0,35 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et $0,29 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe de pressage, respectivement. La combinaison de ces différentes propriétés conduit à une valeur de ZT maximale de $0,46$ à 705 K dans la direction perpendiculaire. Cette valeur obtenue pour ce composé non optimisé d'un point de vue thermoélectrique démontre le potentiel de ces phases pour la thermoélectricité.

Les propriétés thermoélectriques des composés homologues $m = 2$ et $m = 3$ n'ont été que partiellement déterminées par Shelimova et coll. entre 80 et 370 K [51]. Pour ces deux composés, le pouvoir thermoélectrique augmente avec l'augmentation de la température tandis que la conductivité électrique diminue. La valeur du coefficient Seebeck de $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ ($-52 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ à 300 K) est supérieure à celles mesurées pour les composés $m = 1$ et $m = 2$ (-28 et $-27 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ à 300 K pour $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ et $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$, respectivement). La conductivité électrique de la phase $m = 1$ (454 S.cm^{-1} à 300 K) est supérieure à celles des composés $m = 2$ (375 S.cm^{-1} à 300 K) et $m = 3$ (256 S.cm^{-1} à 300 K). Les conductivités électriques et les conductivités thermiques totales des trois composés diminuent systématiquement lorsque m augmente suggérant un lien étroit entre le nombre de couches de Bi_2Se_3 et le transport électrique et thermique. Shelimova et coll. [51] ont attribué les très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau de ces composés à la diffusion efficace des phonons à l'interface entre les couches de PbSe et de Bi_2Se_3 .

La mobilité et la densité d'électrons ont également été mesurées par Shelimova et coll. [51] (Tableau II-3). La concentration élevée d'électrons et leur faible mobilité semble résulter de la forte densité de défauts ponctuels dûs aux écarts à la stœchiométrie. De plus, la conduction de type n observée dans ces composés a été attribuée aux défauts d'antisite Bi_{Pb} qui agissent comme des donneurs d'électron et dont leur concentration semble augmenter avec m .

| Composés | $n \times 10^{-20} (\text{cm}^{-3})$ | $\mu_H (\text{cm}^2/\text{V.s})$ |
|---|--------------------------------------|----------------------------------|
| $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ | 0,86 | 33 |
| $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ | 1,15 | 20 |
| $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ | 1,19 | 14 |

Tableau II-3 : Concentration et mobilité des porteurs de charge des composés $m = 1, 2$ et 3 .

IV-4) Substitutions et propriétés d'isolants topologiques pour le composé $m = 2$

Si ces composés présentent des propriétés intéressantes d'un point de vue thermoélectrique, ils ont également au cours de ces dernières années suscité un grand intérêt dans le domaine nouveau et très actif des isolants topologiques. Un isolant topologique est un matériau qui présente un gap dans le volume mais des états de surface métalliques (c'est-à-dire sans gap) dont l'origine est intimement liée à des propriétés topologiques particulières de la structure de bande électronique. La présence d'éléments de masse atomique élevée joue un rôle très important puisqu'elle conduit à un couplage spin-orbite élevé, caractéristique essentielle dans l'apparition de ces états de surface métalliques. De plus, la structure cristalline de ces matériaux peut être vue comme une hétérostructure multicouche formée par PbSe qui est un semi-conducteur trivial et Bi_2Se_3 qui est un des premiers exemples de matériaux dans lequel des états de surface métalliques ont été découverts. Les isolants topologiques sont actuellement très activement étudiés puisque de nombreux phénomènes exotiques ont été prédits (supraconductivité topologique, présence de fermions de Weyl ou de Majorana...).

Les études réalisées sur ces composés par Ando et coll. [50] ont montré que seul le composé $m = 2$ est un isolant topologique tandis que les autres sont des semi-conducteurs triviaux. En particulier, les mesures spectroscopiques de photoémission résolue en angle ont révélé la présence de cônes de Dirac (Figure II-12) qui représente une signature directe de la nature d'isolant topologique d'un matériau. D'autres études ont été menées afin d'étudier plus précisément ces propriétés électroniques particulières et de tenter de les manipuler pour faire apparaître, par exemple, un état supraconducteur. Pour ce faire, différentes substitutions ont été réalisées sur des monocristaux. Ainsi, Fang et coll. [49]. ont étudié les propriétés galvanomagnétiques à très basses températures (en-dessous de 5 K) de monocristaux des composés $m = 1$ et 2 obtenus par croissance Bridgman avec du cuivre ou de l'argent en

substitution sur les sites du plomb. L'analyse de ces monocristaux par diffraction des rayons X a révélé de faibles facteurs d'agitation thermique sur certains sites du Se, suggérant la présence de lacunes dans la phase $m = 2$. Les mesures de transport ont révélé que ce composé présente des effets d'antilocalisation faible bidimensionnelle dont l'origine a été attribuée à une interférence destructive des fermions de Dirac. De plus, si de la supraconductivité avec une température critique de 1,7 K a été induite dans le composé $m = 1$ grâce à la substitution du plomb par de l'argent, le même dopage réalisé dans le composé $m = 2$ n'a pas permis d'obtenir un état supraconducteur.

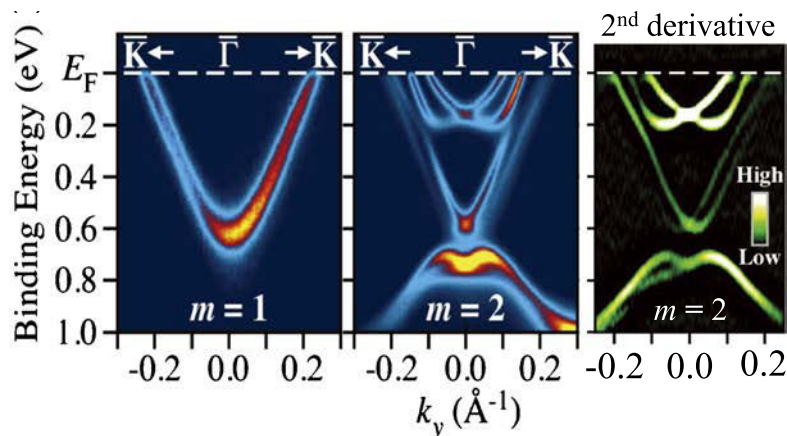


Figure II-12 : Intensité ARPES près du niveau de Fermi E_F mesurée sur des monocristaux des composés $m = 1$ et 2. La présence d'un cône de Dirac dans le composé $m = 2$ et son absence dans le composé $m = 1$ est clairement mise en évidence. La figure de droite montre la dérivée seconde des données obtenues sur le composé $m = 2$ afin de souligner l'ouverture d'un gap au point de Dirac [49,52].

Ces auteurs ont également démontré l'inter-croissance de ces deux phases au sein des monocristaux (Figure II-13) suggérant que de tels matériaux pourraient potentiellement être une plateforme idéale pour détecter des fermions de Majorana (fermion qui serait sa propre antiparticule) avec des sondes spectroscopiques locales à l'interface des deux phases. Enfin, Sasaki et coll. [53] ont réussi à induire un état supraconducteur avec une température critique de 2,9 K dans le composé $m = 2$ en intercalant du cuivre entre les deux couches de Bi_2Se_3 . L'étude de l'état supraconducteur réalisée par des mesures de chaleur spécifique jusqu'à 0,35 K a révélé des indices en faveur d'un état supraconducteur exotique (c'est-à-dire non décrit par la théorie BCS) caractérisé par la présence de nœuds dans le gap supraconducteur (direction dans l'espace des k pour lesquelles le gap supraconducteur est nul). Un tel état

supraconducteur non conventionnel pourrait constituer un premier exemple de supraconductivité topologique activement recherchée puisqu'elle serait caractérisée par la présence de fermions de Majorana.

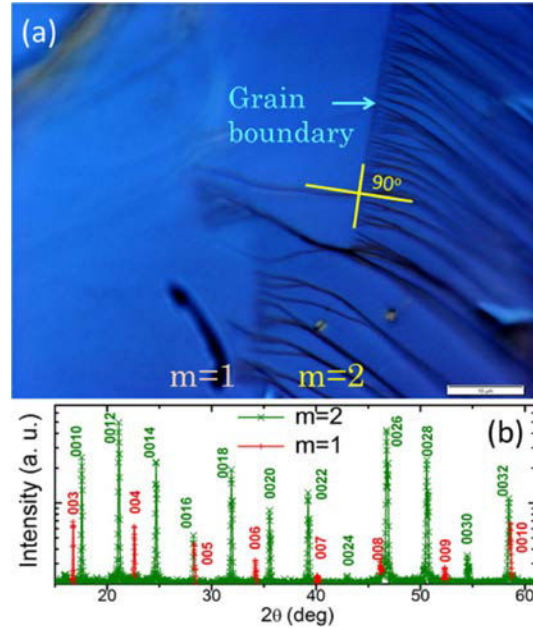


Figure II-13 : (a) Image obtenue par microscope optique d'une surface clivée d'un monocristal obtenu par croissance Bridgman montrant des zones d'inter-croissance des phases $m = 1$ et $m = 2$ [49]. (b) Diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X indiquant que les deux phases croissent préférentiellement dans le plan ab de la structure cristalline.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté de manière non exhaustive la structure cristalline et les propriétés thermoélectriques de quelques exemples de familles de structures homologues. Nous avons vu que cette classe de matériaux présente de manière générale une chimie extrêmement riche qui offre de nombreuses possibilités pour ajuster finement leurs propriétés électriques et thermiques.

En particulier, nous nous sommes intéressés aux cannizzarites (composés à base de Pb-Bi-S ou de Pb-Bi-Se) dont une sous-famille contenant du sélénium fait l'objet de cette thèse. Les matériaux appartenant à cette famille présentent des structures complexes qui conduisent à de très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau similaires à celle de composés amorphes. De telles valeurs représentent une caractéristique remarquable pour des matériaux parfaitement cristallisés. La structure anisotrope de ces matériaux induit naturellement des propriétés de transport elles-mêmes anisotropes, y compris dans des composés polycristallins. Les mesures des propriétés thermoélectriques effectuées sur ces matériaux doivent par conséquent être menées dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de frittage.

La structure cristalline des composés $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ avec $m = 1, 2, 3$ et 4 repose sur l'alternance de m couches de Bi_2Se_3 prises en sandwich entre deux couches de PbSe . Les quelques rares études des propriétés thermoélectriques de ces composés réalisées récemment ont souligné leur caractère semi-conducteur combiné à de très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau. Cette combinaison favorable de propriétés a conduit à une valeur de ZT maximale encourageante de 0,5 à 723 K dans le composé $m = 1$ sans que celui-ci ait été optimisé.

Au-delà de leur potentiel pour la thermoélectricité, ces matériaux ont également fait l'objet de nombreuses études expérimentales du fait de la nature d'isolant topologique du composé $m = 2$. En particulier, la substitution du plomb par de l'argent ou l'intercalation de cuivre entre les couches de Bi_2Se_3 a pu être réalisée avec succès dans des monocristaux, ce dernier élément engendrant un état supraconducteur en deçà de 2,9 K. En revanche, l'influence de ces éléments sur les propriétés thermoélectriques de ces composés, que ce soit sous forme monocristalline ou polycristalline, reste inconnue. De plus, il semble envisageable que d'autres substitutions sur les sites du plomb, du bismuth ou du sélénium sont possibles ce qui offrirait la possibilité de contrôler et d'optimiser les propriétés thermoélectriques de ces composés.

Références

- [1] E. Makovicky, *Fortschr. Miner.*, 59, 137 (1981).
- [2] D. Y. Chung, K. S. Choi, L. Iordanidis, J. L. Schindler, P. W. Brazis, C. R. Kannewurf, B. X. Chen, S. Q. Hu, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 9, 3060 (1997).
- [3] T. Kyratsi, I. Kika, E. Hatzikraniotis, K. M. Paraskevopoulos, K. Chrissafis, M. G. Kanatzidis, *J. Alloy. Compd.*, 474, 351 (2009).
- [4] A. Chatterjee, K. Biswas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 5623 (2015).
- [5] J. Casamento, J. S. Lopez, N. A. Moroz, A. Olvera, H. Djieutedjeu, A. Page, C. Uher, P. F. P. Poudeu, *Inorg. Chem.*, 56, 261 (2017).
- [6] A. Olvera, G. Shi, H. Djieutedjeu, A. Page, C. Uher, E. Kioupakis, P. F. P. Poudeu, *Inorg. Chem.*, 54, 746 (2014).
- [7] S. V. Borisov, N. V. Pervukhina, S. A. Magarill, N. V. Kuratieva, *Can. Mineral.*, 50, 387 (2012).
- [8] A. Mrotzek, L. Iordanidis, M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.*, 17, 1648 (2001).
- [9] A. Mrotzek, M. G. Kanatzidis, *Acc. Chem. Res.*, 36, 111 (2003).
- [10] A. Mrotzek, L. Iordanidis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, 40, 6204 (2001).
- [11] D. Y. Chung, K. S. Choi, L. Iordanidis, J. L.; Schindler, P. W. Brazis, C. R. Kannewurf, B. Chen, S. Hu, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 9, 3060 (1997).
- [12] A. Mrotzek, D. Y. Chung, N. Ghelani, T. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Chem. Eur. J.*, 7, 1915 (2001).
- [13] A. Mrotzek, D. Y. Chung, T. Hogan, M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem.*, 10, 1667 (2000).
- [14] A. Mrotzek, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.*, 165, 299 (2002).
- [15] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Rev. Chim. Miner.*, 22, 631 (1985).
- [16] L. Iordanidis, Thèse, Michigan State University, (2000).
- [17] Y. Pei, C. Chang, Z. Wang, M. Yin, M. Wu, G. Tan, H. Wu, Y. Chen, L. Zheng, S. Gong, T. Zhu, X. Zhao, L. Huang, J. He, M. G. Kanatzidis, L. D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 16364 (2016).
- [18] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.*, 7, 105 (2008).
- [19] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 22, 648 (2010).
- [20] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum Press (1964).
- [21] L. Zhang, D. J. Singh, *Phys. Rev. B*, 81, 245119 (2010).

- [22] O. G. Karpinskii, L. E. Shelimova, E. S. Avilov, M. A. Kretova, V. S. Zemskov, *Inorg. Mater.*, 38, 17 (2002).
- [23] H. H. Otto, and H. Strunz, *Neu. Jb. Mineral., Abh.*, 108, 1 (1968).
- [24] J. Takagi, Y. Takeuchi, *Acta Crystallographica*, B28, 649 (1972).
- [25] E. Makovicky, S. K. Møller, *Neues. Jb. Miner. Abh.*, 130, 264 (1977).
- [26] A. Pring, M. Jercher, E. Makovicky, *Mineral. Mag.* 63, 917 (1999).
- [27] D. Topa, E. Makovicky, H. J. Schimper, H. Dittrich, *Can. Mineral.*, 48, 1127 (2010).
- [28] J. Takagi, Y. Takeuchi, *Acta Crystallogr.*, B28, 649 (1972).
- [29] Y. Takeuchi, J. Takagi, *Proc. Jpn. Acad.*, 50, 76 (1974).
- [30] Y. Iitaka, W. Nowacki, *Acta Crystallogr.*, 15, 691 (1962).
- [31] D. Y. Chung, M. A. Lane, J. R. Ireland, P. W. Brazis, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Mater. Res. Soc. Symp.*, 626 (2000).
- [32] K. A. Agaev, A. G. Talybov, *Sa. Semileto, Kristallografiya*, 11, 736 (1966).
- [33] K. A. Agaev, *Sa. Semileto, Sov. Phys. Crystallogr.*, 13, 201 (1968).
- [34] H. F. Liu, L. L. Y. Chang, *Am. Mineral.*, 79, 1159 (1994).
- [35] M. Ohta, D. Y. Chung, M. Kunii, M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem. A*, 2, 20048 (2014).
- [36] E. Makovicky, *Rev. Mineral. Geochem.*, 61, 7 (2006).
- [37] A. Skowron, R. J. D. Tilley, *J. Solid State Chem.*, 78, 84 (1989).
- [38] F. Zambonini, O. DeFiore, G. Carobbi, A. R. Osserv. Vesuv., Ser. 3, 1, 31 (1924).
- [39] A. R. Graham, R. M. Thompson, L. G. Berry, *Am. Mineral.*, 38, 536 (1953).
- [40] E. Matzat, *Acta Crystallogr.*, B35, 133 (1979).
- [41] E. Makovicky, B. G. Hyde, *Struc. Bond.*, 46, 101 (1981).
- [42] N. N. Mozgova, *Non-Stoichiometry and Homologous Series of Sulphosalts*, Nauka, en Russe (1985).
- [43] N. I. Organova, *Crystal Chemistry of Non-Commensurate and Modular Mixlayer Minerals*, Nauka, en Russe (1989).
- [44] Yu. S. Borodaev, A. Garavelli, C. Garbarino, S. M. Grillo, N. N. Mozgova, N. I. Organova, N. V. Trubkin, F. Vurro, *Can. Mineral.*, 38, 23 (2000).
- [45] E. Makovicky, B. G. Hyde, *Mater. Sci. Forum*, 100, 101, 1 (1992).
- [46] E. I. Elagina, (Proc. 4th Conf. On Semiconducting Materials: Current Topics in Semiconductor Metallurgy and Physics), Moscow: Akad. Nauk SSSR, 153 (1961).
- [47] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, V. S. Zemskov, *Inorg. Mater.*, 44, 927 (2008).
- [48] Y. Zhang, A. P. Wilkinson, P. L. Lee, S. D. Shastri, D. Shu, D. Y. Chung, M. G.

Kanatzidis, *J. Appl. Cryst.*, 38, 433 (2005).

[49] L. Fang, C. C. Stoumpos, Y. Jia, A. Glatz, D. Y. Chung, H. Claus, U. Welp, W.-K. Kwok, and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev.*, B 90, 020504 (2014).

[50] K. Segawa, A. A. Taskin, Y. Ando, *J. Solid State Chem.*, 221, 196 (2015).

[51] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, P. P. Konstantinov, E. S. Avilov, M. A. Kretova, G. U. Lubman, I. Yu. Nikhezina, V. S. Zemskov, *Inorg. Mater.*, 46, 120 (2010).

[52] K. Nakayama, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.*, 109, 236804 (2012).

[53] S. Sasaki, K. Segawa, Y. Ando, *Phys. Rev.*, B 90, 220504 (2014)

Chapitre III

Synthèse et caractérisations structurales et physico-chimiques

| | |
|---|------------|
| Introduction | 73 |
| I- Synthèse des matériaux..... | 74 |
| I-1) Synthèse des précurseurs..... | 74 |
| I-2) Synthèse du matériau final..... | 77 |
| II- Mise en forme des matériaux par frittage flash | 79 |
| II-1) Principe du frittage flash | 79 |
| II-2) Protocole expérimental | 81 |
| III- Techniques de caractérisations structurale et physico-chimique | 84 |
| III-1) La diffraction des rayons X (DRX) | 84 |
| III-1.1) Principe | 84 |
| III-1.2) Protocole expérimental | 85 |
| III-2) La microscopie électronique à balayage (MEB) | 86 |
| III-2.1) Principe | 86 |
| III-2.2) Protocole expérimental | 88 |
| III-3) La microsonde de Castaing | 89 |
| III-4) La microscopie électronique en transmission (MET)..... | 90 |
| III-4.1) Principe | 90 |
| III-4.2) Protocole expérimental | 92 |
| III-4.3) Préparation des échantillons | 93 |
| IV- Techniques de caractérisation thermique | 96 |
| IV-1) La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)..... | 96 |
| IV-2) Analyse thermogravimétrique (ATG) | 97 |
| V- Caractérisations physico-chimiques de nos échantillons..... | 98 |
| V-1) Diffraction des rayons X sur monocristal..... | 100 |
| V-1.1) Microscopie électronique en transmission sur monocristal..... | 120 |
| V-2) Synthèse des composés polycristallins | 127 |
| V-3) Composés de base $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, 3$) | 131 |

| | |
|--|------------|
| V-3.1) Diffraction des rayons X..... | 131 |
| V-3.2) Homogénéité chimique et composition réelle | 133 |
| V-3.3) Stabilité thermique..... | 138 |
| V-4) Composé $m = 1$ substitué avec du tellure $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$ ($x = 0,25 ; 0,5$ et $1,0$). 139 | |
| V-4.1) Diffraction des rayons X..... | 139 |
| V-4.2) Homogénéité chimique et composition réelle | 141 |
| V-5) Composés $m = 1$ substitués à l'argent | 145 |
| V-5.1) Diffraction des rayons X..... | 145 |
| V-5.2) Homogénéité chimique et composition chimique réelle | 146 |
| V-6) Substitutions dans le composé $m = 2$ | 151 |
| V-6.1) Composés substitués au soufre $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23-z}\text{S}_z$ ($z = 0,25 ; 0,5$ et $1,0$) | 151 |
| V-6.2) Composés substitués avec de l'argent $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ ($x = 0,25$ et $0,5$) | 156 |
| V-7) Substitution du plomb par de l'argent dans le composé $m = 3$ ($x = 0,25$ et $0,5$). 160 | |
| Conclusion..... | 163 |
| Références | 164 |

Introduction

Les résultats de la littérature concernant les propriétés thermoélectriques du composé $m = 1$ nous ont incité à explorer plus en détail les propriétés de transport de ce matériau et d'étendre nos investigations aux composés $m = 2$ et $m = 3$ de la série $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$. De plus, nous avons tenté de moduler ces propriétés en jouant sur des substitutions sur le site du plomb ou du sélénium. La synthèse de ces matériaux se faisant à partir du diagramme de phase du système pseudo-binaire $\text{PbSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$, nous avons étudié la possibilité de doper le précurseur PbSe avant de le faire réagir avec Bi_2Se_3 . Cette technique s'est révélée particulièrement efficace puisque l'élément en substitution dans le précurseur PbSe a effectivement intégré la structure cristalline des composés $m = 1$, $m = 2$ ou $m = 3$. Cette voie de synthèse nous a ainsi permis de synthétiser ces composés avec une grande variété d'éléments tels que le soufre, l'argent, le sodium ou encore l'iode, tous ces éléments étant connus pour leur influence bénéfique sur les propriétés thermoélectriques de PbSe . A ces travaux s'est également ajoutée la recherche d'éléments autre que le cuivre pouvant induire un état supraconducteur dans le composé $m = 2$.

Notre étude s'est dans un premier temps focalisée sur la synthèse des composés ternaires afin de valider notre technique d'élaboration et de caractériser le plus finement possible leurs structures cristallines en combinant la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal et la microscopie électronique en transmission à haute résolution. Des analyses par microscopie électronique à balayage et par microsonde de Castaing ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons synthétisés dans le but de détecter la présence et d'identifier la nature d'éventuelles phases secondaires et de déterminer l'homogénéité chimique et la composition réelle de nos échantillons. La stabilité de ces matériaux a fait l'objet d'une étude par analyse thermique différentielle afin de déterminer la température maximale à laquelle les propriétés de transport peuvent être mesurées.

Ce chapitre regroupe une description détaillée de la méthode de synthèse que nous avons utilisée et des techniques de caractérisation physico-chimique ainsi qu'une analyse approfondie de l'ensemble des résultats obtenus avec les différentes familles d'échantillons.

I- Synthèse des matériaux

Les résultats de la littérature et le retour d'expérience de nos premiers essais en laboratoire ont montré que ces matériaux peuvent être synthétisés à partir de réactions à l'état liquide suivi de recuits isothermes. La première étape consiste à synthétiser les précurseurs PbSe et Bi₂Se₃ avant de les faire réagir de manière contrôlée par une étape de recuit dans un tube en quartz scellé sous vide secondaire. Les paragraphes suivants présentent de manière détaillée ces deux étapes.

I-1) Synthèse des précurseurs

Le diagramme de phase du système pseudo-binaire PbSe–Bi₂Se₃, qui a été étudié en détail par Shelimova et coll [1] (Figure III-1), indique que les trois composés binaires Pb₅Bi₆Se₁₄, Pb₅Bi₁₂Se₂₃ et Pb₅Bi₁₈Se₃₂ peuvent être synthétisés par réaction directe à l'état solide des précurseurs PbSe et Bi₂Se₃.

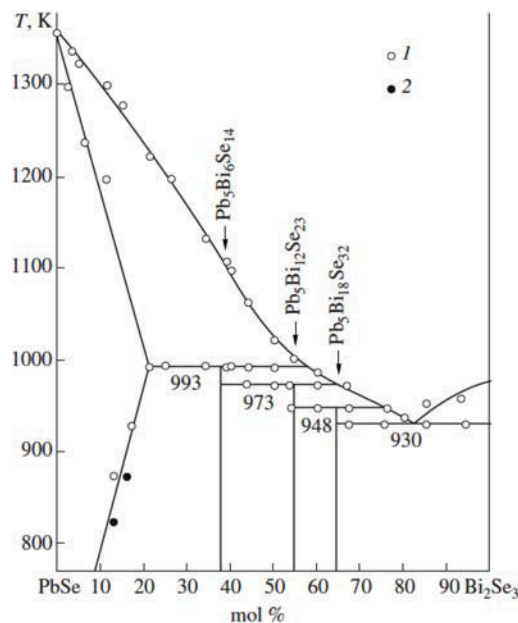


Figure III-1 : Diagramme de phase du système pseudo-binaire PbSe–Bi₂Se₃ [1]. Les nombres (1) et (2) indiquent des analyses thermiques différentielles et de microstructure, respectivement.

La première étape de la synthèse de ces deux composés binaires consiste à peser les éléments purs en quantité stœchiométrique (pour une masse totale d'environ 4 g pour PbSe et 16 g pour Bi₂Se₃) dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon (% O₂ ≤ 0,1 ppm ; % H₂O ≤ 0,1 ppm) de manière à éviter leur contact avec l'air ambiant et donc leur oxydation. La liste des éléments utilisés ainsi que leur pureté sont données dans le Tableau III-1.

| Élément chimique | Forme | Pureté (%) | Fournisseur |
|------------------|---------|------------|--------------------|
| Pb | granule | 99,999 | CERAC |
| Bi | granule | 99,999 | CERAC |
| Se | granule | 99,999 | CERAC |
| Te | granule | 99,999 | 5N Plus |
| Ag | poudre | 99,999 | Strem.Chem |
| S | granule | 99,999 | Strem.Chem |
| Na | pièce | 99,95 | Alfa Aesar |
| PbI ₂ | poudre | 99,9985 | Alfa Aesar |
| Al | poudre | 99,97 | Advanced Chemicals |

Tableau III-1 : Liste des éléments chimiques utilisés, leur forme, leur pureté et leur provenance.

La deuxième étape consiste à faire réagir de manière contrôlée les éléments purs dans un tube en quartz scellé sous vide secondaire. Les éléments sont placés à l'intérieur d'un tube de quartz de 18 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur (Figure III-2a). Tous les tubes de quartz utilisés ont été préparés par nos soins et nettoyés dans des bains successifs d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique suivi d'un rinçage avec de l'eau distillée. Les tubes sont ensuite stockés dans de l'éthanol. Avant leur utilisation, les tubes subissent un dégazage pendant 2 heures à 900°C. Une fois les matériaux pesés et introduits dans le tube, un tube de quartz, de diamètre et de longueur plus petit que le tube principal, servant de bouchon d'étanchéité, est placé à l'extrémité ouverte.

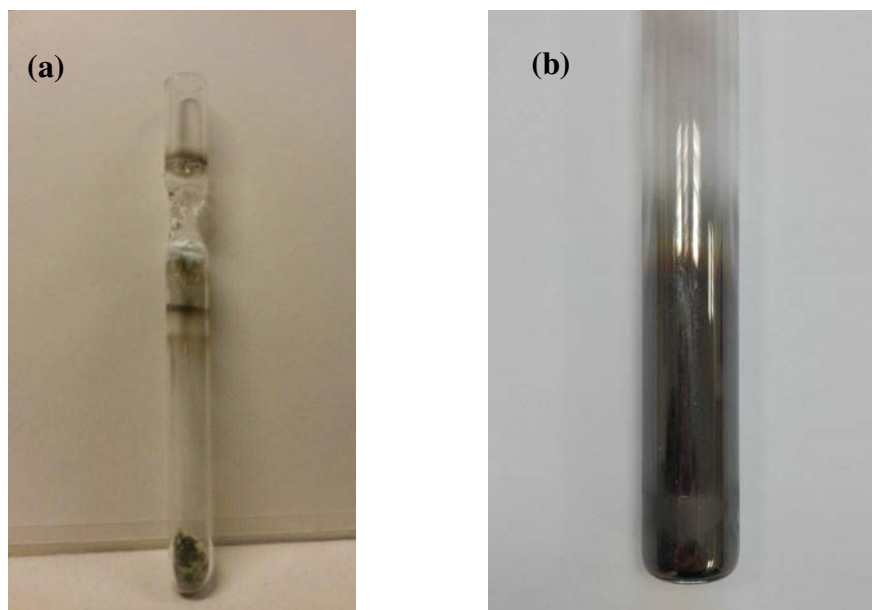


Figure III-2 : Photographie du (a) tube en quartz scellé et contenant les granules et (b) du tube en quartz graphité contenant du Bi_2Se_3 .

Le tube est ensuite rapidement installé sur un dispositif de pompage équipé d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion permettant d'obtenir un vide secondaire de 10^{-6} mbar à l'intérieur du tube. Après dégazage sous vide primaire pendant environ deux minutes, on maintient le tube sous vide secondaire pendant une heure avant de le sceller au niveau du bouchon. Le scellage est réalisé à l'aide d'un chalumeau en utilisant un mélange oxygène-butane. Il est important de préciser que dans le cas des composés substitués, les éléments en substitution ont été ajoutés au précurseur PbSe selon la formule chimique $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}$ ou $\text{PbSe}_{1-x}\text{M}_x$. Le précurseur Bi_2Se_3 étant nécessaire à chaque synthèse, il a été préparé en plus grande quantité. L'élaboration de ce précurseur a d'abord nécessité le graphitage du tube en quartz avant d'y introduire les éléments purs (Figure III-2b). Cette étape est importante afin d'éviter que le sélénium, qui est présent en quantité importante, ne réagisse avec le quartz. Pour ce faire, du méthane a été introduit dans le tube déjà installé sur le dispositif de pompage et dégazé pendant 2 h à 1000°C . Cette température est la température minimale nécessaire pour « craquer » le méthane qui se transforme alors en graphite et vient se déposer sur les parois internes du tube. La partie haute du tube où le bouchon est introduit n'est pas graphitée afin de rendre le scellage possible.

Une fois ces étapes réalisées, le tube en quartz scellé avec le mélange d'éléments (Pb , Se et élément substituant ou Bi et Se) est alors placé dans un four vertical (Figure III-3) et chauffé jusqu'à 500°C en 19 h puis jusqu'à 1100°C en 17 h. La température est maintenue à

1100°C pendant 12 h. A cette température, tous les éléments sont à l'état liquide et réagissent lentement en créant un composé binaire ou ternaire. Ensuite, le four est rapidement refroidi (descente à 20°C en 2h). Un exemple de lingot obtenu est représenté Figure III-4.



Figure III-3 : Photographie du four vertical.



Figure III-4 : Image du précurseur Bi_2Se_3 obtenu après synthèse dans un four vertical.

I-2) Synthèse du matériau final

Les précurseurs synthétisés ont tout d'abord été broyés pour obtenir une poudre fine puis mélangés selon des proportions préalablement définies pour obtenir la composition recherchée. Afin d'assurer une bonne diffusion des éléments lors du recuit et d'éviter la formation de phases secondaires, ce mélange a été pressé à froid à l'aide d'une presse hydraulique Specac (Figure III-5a) afin d'obtenir des pastilles densifiées. Pour cela, les

poudres fines de PbSe et Bi₂Se₃ ont été mélangées et placées entre deux pistons dans une matrice en acier inoxydable de 10 mm de diamètre (Figure III- 5b). L'ensemble a ensuite été placé dans la presse et relié à une pompe primaire. La pression totale appliquée de 4 tonnes correspond à une force de 39,2 kN. Les échantillons obtenus ont une forme cylindrique d'un diamètre d'environ 10 mm.

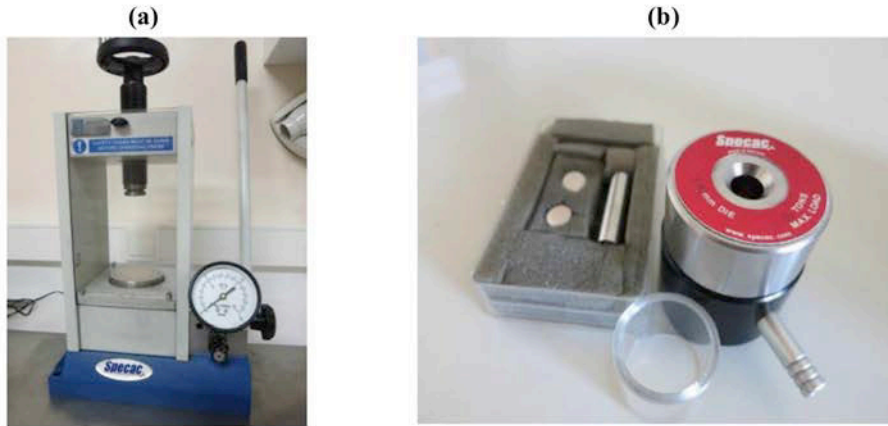


Figure III-5 : Pressage à froid: a) presse hydraulique; b) matrice en acier inoxydable.

Un recuit isotherme du matériau préalablement compacté est nécessaire pour assurer l'obtention d'une poudre monophasée. Le recuit a été réalisé à une température de 600°C, choisie à partir du diagramme de phase PbSe–Bi₂Se₃, pendant 10 jours dans un four horizontal (Figure III-6). Les poudres issues du recuit isotherme ont ensuite été densifiées en mettant à profit la technique de frittage assistée par courant électrique pulsé SPS (Spark Plasma Sintering). Le SPS permet d'obtenir des échantillons possédant des densités proches de la densité théorique pour des temps de frittage très inférieurs aux techniques conventionnelles.



Figure III-6 : Fours de recuit horizontaux.

II- Mise en forme des matériaux par frittage flash

II-1) Principe du frittage flash

La technique SPS (Spark Plasma Sintering) est un procédé de frittage qui permet la consolidation de matériaux sans fusion de ses constituants. Bien que cette technique soit relativement nouvelle puisqu'elle n'a été développée qu'à partir des années 1960, les premières études datent de 1930 lorsque Taylor [2] eut l'idée de consolider le carbure de tungstène en utilisant un courant continu. Cette technique permet la mise en forme de matériaux à partir de poudres en utilisant une vitesse de chauffage allant jusqu'à 1000°C/min en un temps très court (dans la plupart des cas entre 1 et 10 min) et ceci pour des températures de frittage faibles (de 200 à 300°C de moins que la plupart des techniques de frittage conventionnelle [3]). Cette rapidité est due aux actions conjointes de la pression uniaxiale et du courant électrique pulsé. Dans le cas du pressage à chaud, plusieurs heures sont nécessaires pour obtenir un matériau de densité similaire, ce qui fait du frittage SPS un processus unique en terme de gain de temps. En raison de ses grands avantages, la technique SPS est de loin la plus populaire des techniques de frittage ultra-rapide. Elle est utilisée pour consolider des matériaux nanostructurés, des matériaux amorphes, des composés intermétalliques, ou encore des métaux qui sont difficiles à fritter par des procédés ordinaires [3]. La mise en forme de nos matériaux par frittage SPS nous a permis d'obtenir des pastilles denses et de nous affranchir des effets liés à la porosité sur les propriétés électriques et thermiques (Figure III-7).

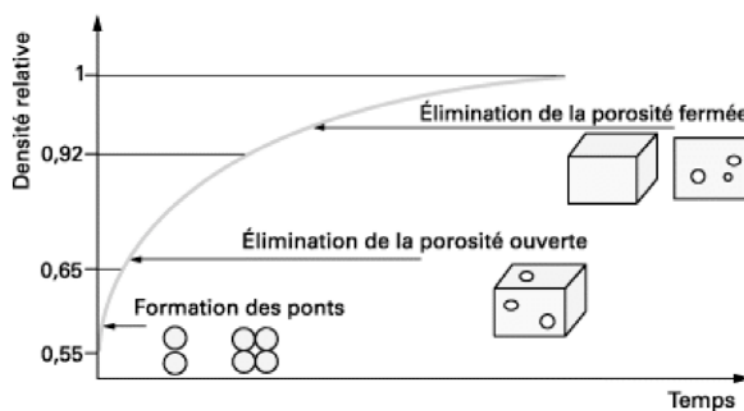


Figure III-7: Représentation schématique de l'évolution de la porosité au cours du frittage SPS.

Pour cette étape, la poudre a été introduite dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uniaxiale. Dans la grande majorité des cas, cette enceinte est constituée d'une chemise et de pistons en graphite comme le montre la Figure III-9. L'usage de graphite spécifique pour les chemises permet d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000°C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200 MPa. Le frittage est généralement effectué sous vide secondaire. La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également, dans certains cas appropriés, à travers l'échantillon. Ceci implique que la matrice elle-même agit en tant que source de chaleur et que l'échantillon est chauffé simultanément de l'extérieur et à l'intérieur. Quatre facteurs importants contribuent au processus de densification rapide :

- Un transfert de chaleur rapide,
- L'application d'une pression mécanique dépassant celle utilisée dans les processus de pressage à chaud normaux,
- De grandes vitesses de chauffage et de refroidissement,
- L'utilisation d'un courant continu pulsé, ce qui implique que les échantillons sont également exposés à un champ électrique.

Il est généralement admis que l'application d'une pression mécanique est utile pour éliminer les pores et ainsi améliorer la diffusion. Le transfert de chaleur à partir de la matrice est très efficace dans ces processus, puisque la matrice elle-même agit comme un élément de chauffage, de sorte que l'énergie thermique nécessaire pour le compactage est transmise de manière efficace à l'échantillon. Cependant, l'amélioration de la densification semble provenir principalement de l'utilisation d'impulsions de haute énergie. Ainsi, il a été revendiqué par les inventeurs de ce processus que ces capacités de frittage sont dues à la production d'un arc ou d'une décharge plasma entre les grains de particules d'où le nom de la technique. Au début du traitement, l'arc et/ou le plasma généré lors de la décharge nettoie la surface des grains de toute substance adsorbée telle que le CO₂. De ce fait, la surface des grains est rendue fortement active, ce qui favorise le transfert de matière et facilite ainsi le frittage et le grossissement des grains [4,5].

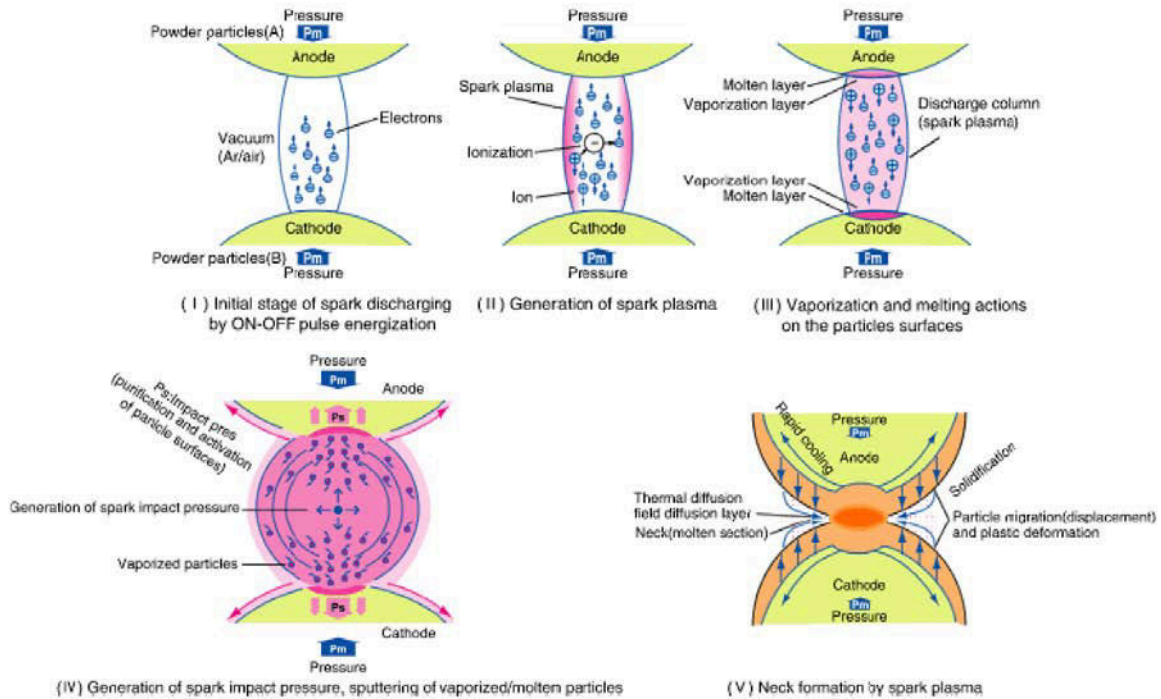


Figure III-8 : Schéma de la création d'un plasma au niveau du contact entre deux particules dans le procédé SPS.

II-2) Protocole expérimental

La densification de nos matériaux a été réalisée dans des matrices en graphite (Figure III-9a) selon un protocole expérimental bien établi. Le trou dans la matrice ($\varnothing = 10,4$ mm pour donner des lingots frittés de 10 mm de diamètre) a été chemisé par un papier en graphite découpé aux dimensions exactes pour couvrir l'intérieur, le but étant de faciliter le démoulage. Le mélange des poudres, ainsi que les pistons inférieur et supérieur chacun recouvert d'une rondelle de graphite, y ont ensuite été successivement introduits. L'ensemble est placé dans la chambre du SPS comme indiqué Figure III-9b. Le thermocouple servant à la régulation de la température est positionné dans le trou latéral percé dans la matrice. Le vide est ensuite fait dans l'enceinte, suivi du processus de densification. Une photographie de l'appareil utilisé est donnée Figure III-10.

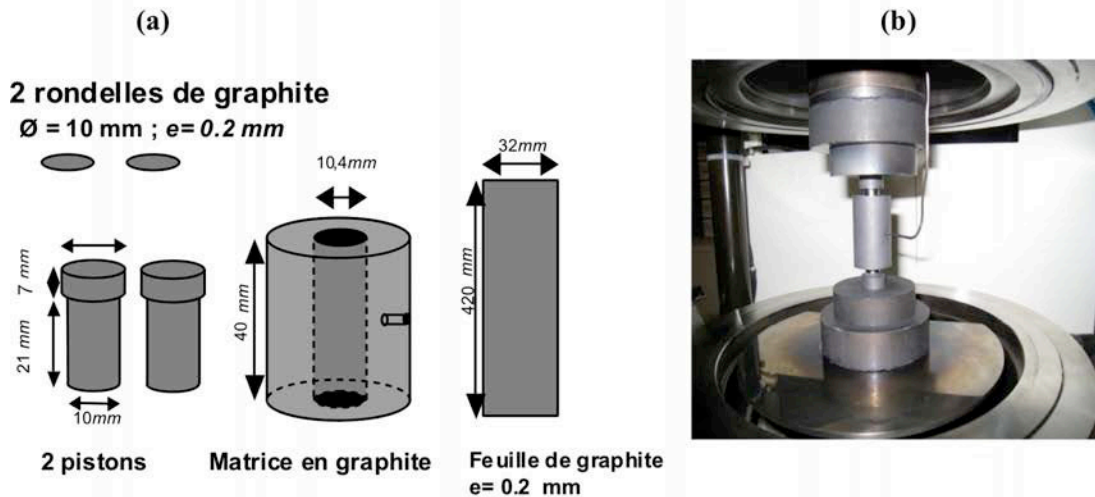


Figure III-9 : (a) Schéma des matrices, des pistons et des feuilles de graphite utilisés (b) Photographie de la matrice installée dans la chambre de frittage. Le thermocouple est inséré dans le trou latéral pour contrôler la température au plus près de la poudre.



Figure III-10 : SPS Dr Sinter 515S de SPS Syntex Inc. installé à l'IJL.

Tous les composés ont été densifiés selon les profils de température et de pression représentés sur la Figure III-11. La force appliquée est de 6,3 kN ce qui correspond à une pression de 80 MPa. Notons que les conditions de pression sont calculées en fonction des dimensions et des caractéristiques mécaniques des matrices. Au cours de l'expérience, il est possible de suivre l'évolution de la densification par le biais des courbes de retrait dz/dt qui représentent l'évolution de la position verticale du piston (axe z) en fonction du temps.

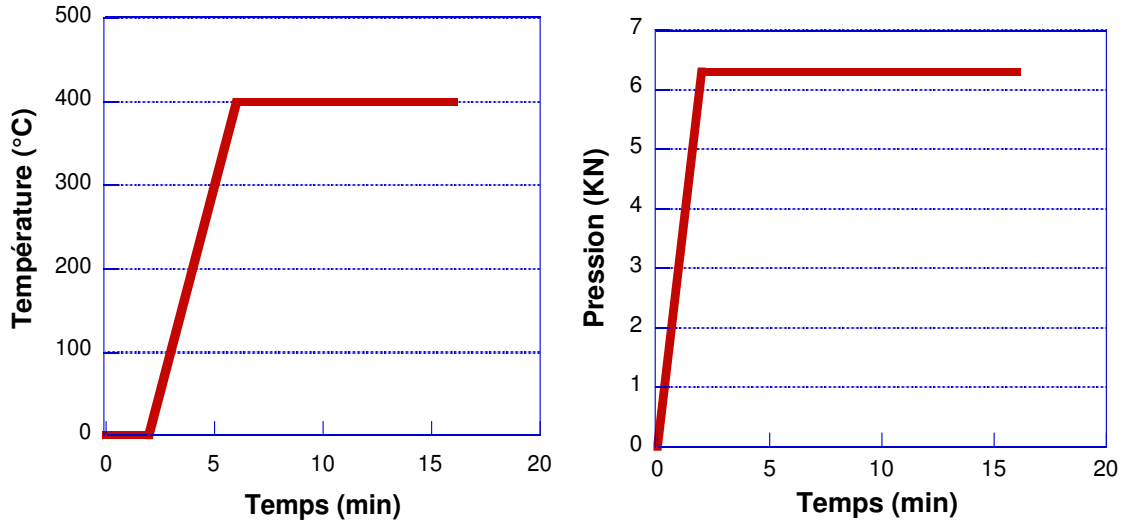


Figure III-11 : Profils de température et de pression utilisés pour densifier nos matériaux.

Après densification, la densité expérimentale de nos matériaux a été calculée suivant la formule :

$$d = \frac{m}{V} \quad (\text{Eq.III-1})$$

où V est le volume et m est la masse du cylindre densifié. La densité expérimentale est par la suite comparée à la densité théorique calculée, donnée par la relation :

$$d_{\text{théorique}} = \frac{Z.M}{V_{\text{maille}} \times N} \quad (\text{Eq.III-2})$$

où Z est le nombre de motifs par maille (dans notre cas $Z = 2$ pour les composés $m = 1$ et 3 et $Z = 4$ pour le composé $m = 2$), M est la masse molaire du composé (g.mol^{-1}), N est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}) et V_{maille} est le volume de la maille cristalline (cm^3) calculé à partir des paramètres de maille déterminés à partir de la diffraction des rayons X.

III- Techniques de caractérisations structurale et physico-chimique

III-1) La diffraction des rayons X (DRX)

III-1.1) Principe

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse qui permet d'identifier les phases présentes dans un échantillon solide ou sous forme de poudre et ainsi de définir la structure cristallographique exacte de l'échantillon. Cette technique permet également de détecter (dans la limite de détection) la présence d'éventuelles phases secondaires et de contrôler leur évolution durant les différentes phases de recuit. Lors de cette analyse, l'échantillon est irradié par des rayons X qui sont diffractés par les plans réticulaires de la structure cristalline du matériau comme l'illustre la Figure III-12. Par la mesure des angles, de l'intensité des rayons diffractés et de la distance inter-réticulaire, il est possible d'obtenir des pics de diffraction. En effet, chaque famille de plans réticulaires donne lieu à un pic suivant l'angle entre les rayons X incidents et les rayons diffractés d'une part et la distance entre les plans de cette même famille d'autre part. Les pics de diffraction sont déterminés par la loi de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eq.III-3})$$

où d est la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques), θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur), n est l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ est la longueur d'onde des rayons X.

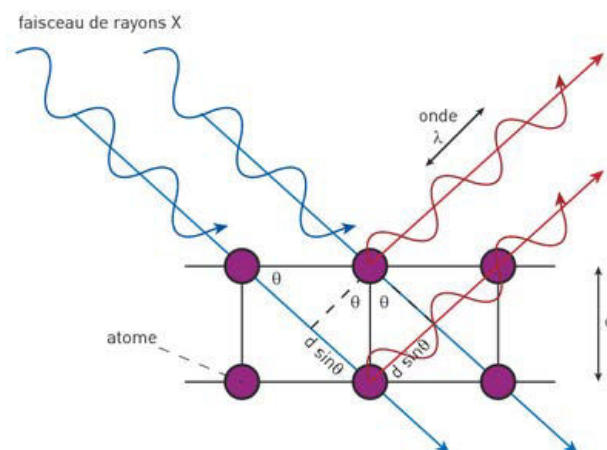


Figure III-12 : Principe de la loi de Bragg.

III-1.2) Protocole expérimental

Les analyses sur poudre ont été menées sur un diffractomètre D8 Advance de Bruker (Figure III-13) en configuration $\theta/2\theta$. L'anode est une céramique de cuivre qui génère un faisceau de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 1,540560 \text{ \AA}$. Le monochromateur primaire est un cristal de germanium orienté (111) permettant de discriminer la raie $K\alpha 1$ de la raie $K\alpha 2$. Toutes les acquisitions ont été effectuées à température ambiante pendant 1 h en mode 2θ . Le domaine angulaire d'exploitation a été ajusté de 10° à 120° ou de 20° à 120° selon les échantillons avec un pas de comptage de $0,032^\circ$. Pour ces analyses, l'échantillon peut être préparé de deux manières : soit en fixant le solide plan et poli sur le support échantillon avec une pâte adhésive soit à partir de poudre broyée finement et dispersée de façon uniforme sur le support en ajoutant quelques gouttes de cyclohexane pour maintenir la poudre sur le support. L'échantillon plan est installé dans le diffractomètre puis placé automatiquement par un passeur d'échantillon au centre du cercle goniométrique. La source est fixe, l'échantillon est animé d'une rotation de θ , tandis que le détecteur est animé d'une rotation de 2θ .

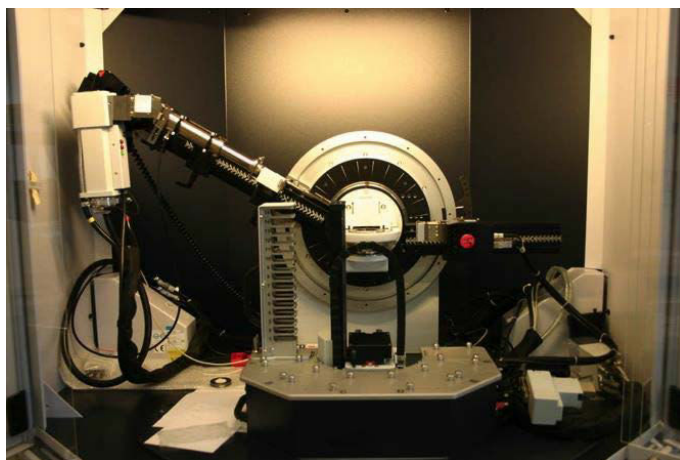


Figure III-13 : Diffractomètre D8 Advance (Bruker).

La détermination de la structure cristallographique (angles, distances interatomiques, facteurs d'agitation thermique) a été effectuée sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre Kappa APEX II (Figure III-14) équipé d'un détecteur CCD. La longueur d'onde utilisée est celle du molybdène $\text{Mo}K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les données collectées ont été traitées avec le logiciel SHELX7 en collaboration avec le Pr. Bernard Malaman de notre institut [6]. Outre la détermination des paramètres de maille, ce logiciel calcule les positions atomiques de chaque

élément dans la cellule unitaire, leur taux d'occupation, leurs facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques et les angles de liaison.



Figure III-14 : Diffractomètre Kappa Apex II.

III-2) La microscopie électronique à balayage (MEB)

III-2.1) Principe

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Les phases en présence ainsi que la répartition spatiale des différents éléments dans nos échantillons constituent deux paramètres importants à déterminer.

Le principe d'un microscope électronique à balayage est basé sur les interactions matière-électrons. Un faisceau d'électrons qui est produit par une source (canon à électrons) bombarde l'échantillon en balayant toute sa surface. L'interaction entre l'échantillon et la sonde électronique (impact des électrons) produit divers types d'émissions, qui sont capturés par les différents détecteurs placés dans des positions appropriées. Le contraste morphologie/topologie et les informations sur la composition sont obtenus séparément en choisissant des types spécifiques d'électrons émis, appelés électrons secondaires (entre 5 et 10 nm de profondeur) pour la topographie de surface et électrons rétrodiffusés (entre 100 et 500 nm de profondeur) pour le contraste chimique. De plus amples informations sur la

composition sont obtenues par la détection de rayons X caractéristiques. La microscopie électronique à balayage permet de collecter une quantité considérable de données structurales avec un grossissement réduit (axes x et y) et permet également d'observer l'échantillon en profondeur (axe z) avec une résolution acceptable. De plus, cet outil permet la conservation des informations morphologiques et des informations de surface de l'échantillon [7] puisqu'il ne nécessite pas de broyage mécanique provoquant la destruction de l'échantillon.

III-2.1.1) Emission des électrons secondaires

Les électrons secondaires (SE – Secondary Electrons) sont des électrons de faible énergie (inférieure à 50 eV) qui sont créés par le passage d'un électron incident près des électrons des couches externes des atomes composant l'échantillon (effet de répulsion). Le contraste au niveau de l'image résulte d'une modification de la luminosité du tube cathodique en fonction de l'angle d'incidence des électrons, conduisant à l'obtention d'une image topographique de la surface.

III-2.1.2) Emission des électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés (BSE – Backscattered electrons) ont une énergie plus élevée (supérieure à 50 eV). Ces électrons, après avoir subi un certain nombre de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux, arrivent à la surface et ressortent de la matière [8]. Le numéro atomique Z des éléments présents dans l'échantillon détermine le contraste de l'image produite. Ainsi, la distribution des différentes phases chimiques présentes dans l'échantillon est obtenue. Puisque ces électrons proviennent d'une certaine profondeur dans l'échantillon, la résolution de l'image n'est cependant pas aussi bonne que pour les électrons secondaires.

III-2.1.3) Emission des rayons X

L'éjection d'un électron d'une couche interne d'un atome par un électron incident donne lieu à des transitions électroniques entre les couches atomiques (raies d'émission K , L et M) et entraîne l'émission de rayons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément

parent. Les photons X sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy). La mesure de leur énergie permet une analyse élémentaire des éléments présents dans l'échantillon.

III-2.2) Protocole expérimental

Toutes nos analyses ont été réalisées avec un MEB muni d'un canon à effet de champ de type Schottky (MEB-QUANTA 650 FEG, Figure III-15), équipé d'un système EDS type SDD (Quantax, Bruker AXS, logiciel Esprit, conditions de travail optimales : 10000 coups à une distance de travail de 11 mm) permettant de réaliser, à l'échelle du μm^3 , des analyses à très fort taux de comptage ce qui représente un avantage pour les cartographies X. Ce microscope est également équipé d'un système EBSD avec caméra rapide pour l'analyse cristallographique de l'échantillon qui permet de réaliser des clichés de diffraction à l'aide des électrons rétrodiffusés et d'obtenir des cartes d'orientation. L'observation des matériaux massifs a été réalisée sur une pièce polie miroir avec des tensions de 5 keV en électrons secondaires (SE) et 20 keV en électrons rétrodiffusés (BSE).

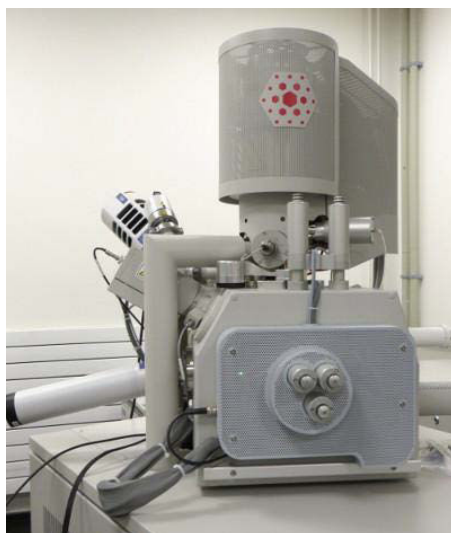


Figure III-15 : Microscope électronique à balayage Quanta 650 FEG disponible à l'IJL.

III-3) La microsonde de Castaing

L'analyse de la composition chimique de nos matériaux massifs a été menée en utilisant une microsonde de Castaing (Figure III-16). Cette technique est non destructive et nécessite l'utilisation de témoins.

Lors de l'analyse, l'échantillon est bombardé avec un faisceau focalisé d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de 1 à 30 KeV. Certains électrons cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant ainsi l'éjection d'un électron (l'atome est dit « excité »). Si l'électron éjecté est proche du cœur, un électron d'une couche périphérique va descendre vers une couche d'énergie plus faible (l'atome se désexcite), et ce faisant, il va émettre un photon. Du fait des énergies de transition mises en jeu, les photons émis appartiennent au domaine des rayons X. Ils sont analysés à l'aide de plusieurs spectromètres en mode de dispersion de longueur d'onde (WDS) munis de 10 cristaux analyseurs et d'un spectromètre à sélection d'énergie (SDD). L'énergie du photon X, généré par la désexcitation de l'atome, est caractéristique des transitions électroniques de l'atome et donc de sa nature chimique. Le volume analysé étant de l'ordre du micromètre cube, il est important que chaque échantillon étudié soit plan et poli « miroir ». Le polissage « miroir » est effectué en utilisant des disques de polissage de granulométries différentes puis d'un feutre sur lequel est disposé de la poudre d'alumine de granulométrie inférieure au micron. Cette étape nous permet d'éliminer au maximum les défauts présents à la surface de l'échantillon et de s'affranchir ainsi des erreurs de mesure dues à ces défauts.



Figure III-16 : Microsonde de Castaing disponible à l'IJL.

Les analyses par microsonde de Castaing ont été réalisées à l'IJL en collaboration avec Mme Christine Gendarme. L'appareil utilisé est un JEOL JXA 8530-F. Les composés PbTe (témoin constructeur), Bi₂Se₃ (témoin constructeur) et SnSe (témoin que nous avons synthétisé) ont été utilisés pour déterminer la concentration de Pb, Bi et Se dans les composés ternaires. La nature de ces témoins a été sélectionnée afin de minimiser les problèmes d'absorption que pourraient induire des environnements chimiques différents de l'élément à doser entre le témoin et nos échantillons. Des témoins additionnels ont été utilisés dans le cas des composés substitués selon l'élément en question.

III-4) La microscopie électronique en transmission (MET)

III-4.1) Principe

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour observer la structure cristalline de nos échantillons à l'échelle atomique. Ces analyses ont complété nos études structurales, morphologiques et chimiques entreprises avec les instruments précédents (MEB, EDS, DRX). Le microscope électronique en transmission permet l'étude structurale locale des matériaux à l'échelle de quelques nanomètres en microscopie à moyenne résolution et de quelques dixièmes de nanomètre en microscopie haute résolution. Il fournit en particulier des informations sur les défauts, les déformations, les limites des grains dans les polycristaux, les précipités et les formes de nouvelles phases aux premiers stades de leur formation. Là où la diffraction des rayons X ne fournit qu'une structure moyenne sur un volume macroscopique, le microscope électronique à haute résolution apporte des informations sur la structure cristalline à l'échelle de la maille et permet de révéler la présence éventuelle d'une superstructure.

Lors de ces expériences, un faisceau d'électrons de haute énergie est transmis à travers un échantillon très mince dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre. Les électrons sont concentrés avec des lentilles électromagnétiques et l'image est observée sur un écran fluorescent ou enregistrée avec une caméra numérique.

III-4.1.1) Mode image

L'image MET d'un échantillon est formée soit à partir du faisceau d'électrons transmis (champ clair), ou de l'un des faisceaux diffractés (champ sombre).

Dans les images en champ clair, le contraste a deux origines : le contraste d'absorption et le contraste de diffraction. Le premier provient de l'absorption des électrons incidents lorsqu'ils traversent l'échantillon. L'absorption est d'autant plus intense et l'image d'autant plus sombre que l'échantillon est épais et constitué d'éléments lourds. Le contraste de diffraction dépend de l'orientation du cristal ou des défauts locaux présents dans la structure selon le faisceau incident. Lorsque l'élément diffractant est dans une position de Bragg, l'intensité du faisceau transmis est réduite par la formation de faisceaux diffractés donnant une image plus sombre. Les images en champ sombre sont formées en sélectionnant un faisceau diffracté à l'aide d'un diaphragme. Seules les régions qui se trouvent dans la position de Bragg diffractent fortement dans l'objectif donnant lieu à un contraste lumineux sur l'image. Ce type d'imagerie est utile pour l'étude des défauts cristallins, ainsi que pour l'obtention d'images de phases cristallographiques spécifiques. Les études en microscopie électronique en transmission peuvent également fournir de précieuses informations sur la structure cristalline des échantillons observés. Lorsque le faisceau d'électrons passe à travers l'échantillon, il est diffracté par les plans atomiques lorsque la condition de Bragg est satisfaite. Ces ondes interagissent de manière constructive et sont amenées à être focalisées au niveau du plan focal arrière de la lentille pour former le motif de diffraction. Le cliché de diffraction reflète la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon.

Quand le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon qui est orienté selon un axe parallèle au faisceau d'électrons, le cliché de diffraction est formé d'un réseau régulier de réflexions (taches claires) organisé d'une manière prévisible sur la base de la structure cristalline de l'échantillon (dans le cas d'un monocristal). Si nous sommes en présence d'un polycristal, le cliché de diffraction sera constitué d'un ensemble d'anneaux concentriques.

III-4.1.2) Mode haute résolution (HRTEM)

Le mode haute résolution permet de visualiser la matière à l'échelle atomique donnant ainsi accès à des informations au niveau local comme les défauts ou encore les joints de grains dans les polycristaux.

Un diaphragme objectif relativement grand est choisi pour laisser passer le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. Ce type de contraste est important à très fort grossissement et est utilisé pour former des images à haute résolution. La principale différence entre la microscopie électronique en transmission classique et la microscopie à

haute résolution (HRTEM) est que ce dernier mode crée une image basée sur plusieurs faisceaux, tandis que le MET classique produit une image à partir d'un seul faisceau d'électrons.

Les images HRTEM ont été analysées à l'aide du logiciel Digital Micrograph qui permet, à partir d'une image, la création d'un motif de diffraction par transformée de Fourier rapide (FFT).

III-4.1.3) Mode balayage en transmission (STEM)

La microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) est une technique dans laquelle un faisceau d'électrons focalisé balaye l'échantillon. Elle est importante d'un point de vue analytique car elle permet de réaliser des images en fond clair, des images en fond sombre, des images d'électrons rétrodiffusés où les éléments lourds peuvent être distingués des éléments légers, des analyses chimiques et des cartographies X permettant de visualiser la répartition spatiale des éléments présents dans l'échantillon à l'échelle atomique.

Dans la microscopie par transmission en champ clair (ABF - Annular Bright Field), le contraste de l'image est surtout dû au fait que l'échantillon absorbe une partie de la lumière projetée, et le domaine concerné apparaît donc plus sombre. Cependant, en microscopie par transmission en champ sombre (HAADF - High Angle Annular Dark Field), l'échantillon est éclairé de derrière de telle façon que l'éclairage ne tombe pas directement dans l'objectif. Seule la lumière déviée par l'échantillon atteint par conséquent l'objectif. Le fond de l'image apparaît ainsi plus sombre, tandis que les constituants de l'échantillon paraissent clairs. Les atomes légers n'absorbent que très peu de lumière et par conséquent, en mode BF, leur contraste est très faible et ils sont donc difficiles à repérer sur fond clair. Cependant, en mode HAADF, ces atomes deviennent visibles sur fond sombre.

III-4.2) Protocole expérimental

Les observations ont été faites sur des monocristaux des composés ternaires ($m = 1, 2$ et 3) avec le Dr. Jaafar Ghanbaja à l'Institut Jean Lamour sur deux microscopes Jeol ARM200F FEG corrigé en sonde et Jeol ARM200F TEM/STEM doublement corrigé (en sonde et en image) (Figure III-17). La résolution est de 0,08 nm à 200 kV avec un correcteur STEM Cs incorporé en série et un détecteur Jeol SDD.



Figure III-17 : Microscopes électroniques en transmission disponibles à l'IJL (a) Jeol ARM200F cold FEG (b) JEM- ARM200F.

III-4.3) Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est une étape primordiale pour obtenir de bonnes images. Du fait de la présence d'éléments lourds dans nos matériaux, des lames très minces (de moins de 60 nm d'épaisseur) doivent être réalisées pour obtenir des images contrastées. Ces lames ont été réalisées à l'aide d'un FIB (Focused Ion Beam) qui est constitué d'une colonne ionique montée dans un microscope électronique à balayage. Le faisceau d'ions permet d'une part, d'usiner l'échantillon et d'autre part, de faire une image soit électronique soit ionique afin de contrôler l'usinage. Ce dernier est réalisé par des ions de gallium d'énergie comprise entre 1,5 et 30 kV qui vont permettre une pulvérisation locale précise de notre échantillon. La gravure ionique est suivie *in situ* par le microscope électronique. Une source d'évaporation métallique (platine dans notre cas) est incluse dans l'appareil pour déposer un film protégeant la surface à usiner. Le FIB est équipé d'un micromanipulateur interne pour l'extraction de la lame. Les étapes de la préparation des lames minces sont les suivantes (cf. Figure III-18 ci-dessous) :

- Après avoir sélectionné la zone voulue, un film métallique de platine d'environ un micron d'épaisseur est déposé sur sa surface pour la protéger pendant

l'amincissement. Un usinage ionique est alors réalisé, tout d'abord avec un faisceau d'ions de 20 à 30 keV. Puis l'échantillon est incliné de 0,5 à 1° pour procéder à un amincissement final, à faible tension, de la zone pré-usinée. L'épaisseur des lames minces obtenues est d'environ 100 nm. Cette épaisseur peut être réduite par un complément d'usinage à basse tension.

- La lame mince est finalement soudée, grâce à un micromanipulateur, sur une grille à l'intérieur du FIB. Cette grille est introduite par la suite dans le microscope électronique en transmission pour l'observation de notre lame mince.

La préparation des lames minces a été réalisée par Mme Sylvie Migot sur un MEB – FIB Helios Nanolab 600i (FEI) disponible à l'IJL (Figure III-18).

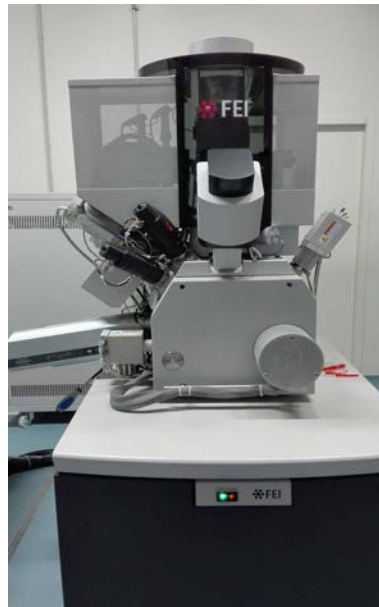


Figure III-18 : Photographie du MEB – FIB Helios Nanolab 600i.

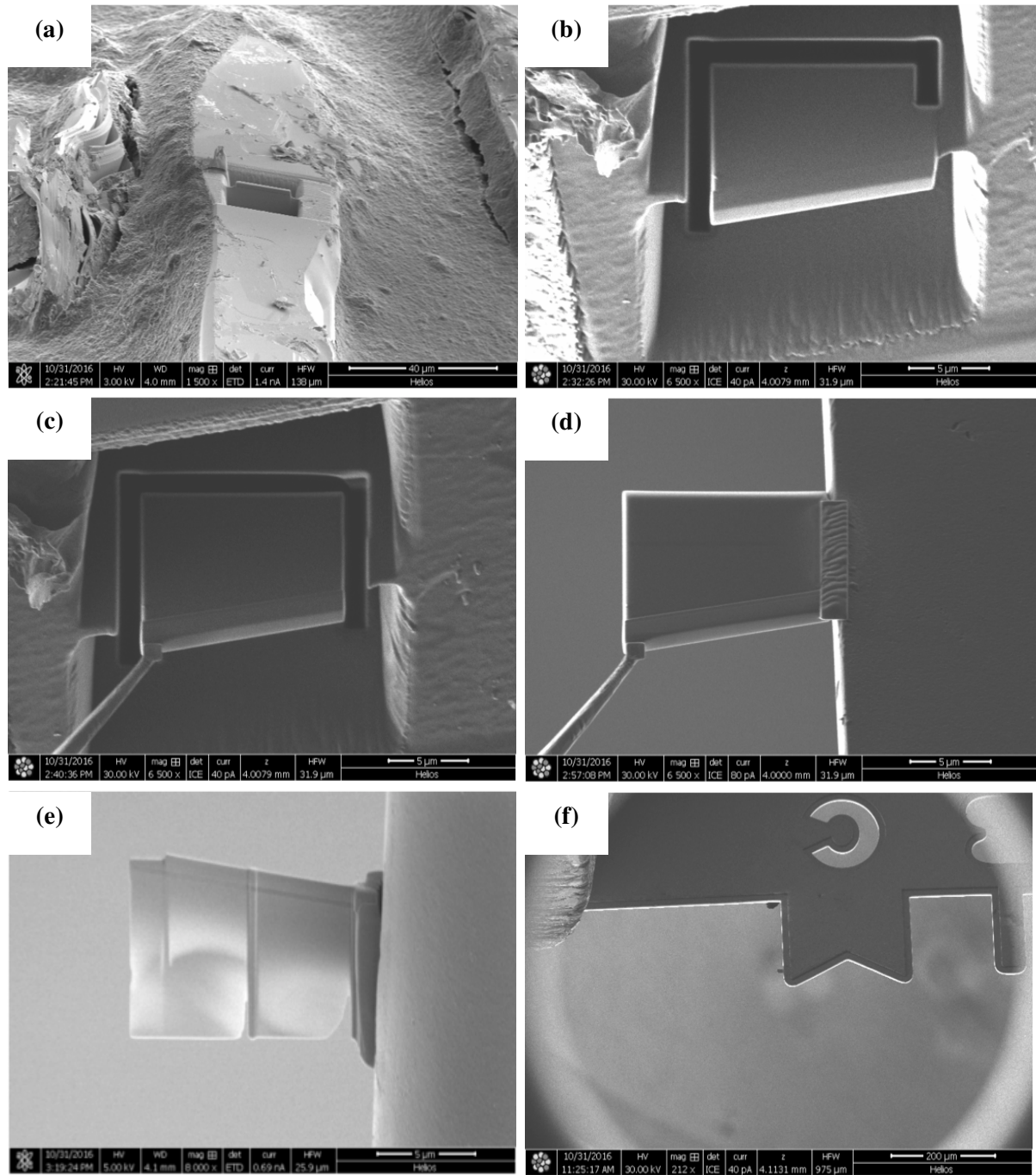


Figure III- 19 : Images (a) Dépôt de platine, tranchées et amincissement. (b) Pré-découpe. (c) Soudure avec un micromanipulateur, coupe complète et extraction de la lame. (d) Soudure sur une grille. (e) lame finie d'une épaisseur d'environ 80 nm après amincissement final. (f) Grille introduite au microscope contenant la lame mince.

IV- Techniques de caractérisation thermique

IV-1) La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique consiste, de manière générale, à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée (généralement linéaire) de température avec le temps sous une atmosphère contrôlée. La calorimétrie différentielle à balayage se rapporte à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur. Cette analyse se fait en mesurant les différences d'échange de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence (souvent un creuset vide). Elle permet l'étude de la stabilité thermique des matériaux en déterminant leurs transitions de phase. Ainsi, les températures de fusion, de cristallisation ou encore de décomposition peuvent être déterminées.

Les analyses thermiques ont été réalisées de 20 à 650°C à l'aide d'une DSC 121 SETARAM (Figure III-20), sous flux d'argon. Nos matériaux ayant une très faible conductivité thermique, les mesures ont été réalisées avec une rampe de 2 K.min⁻¹ afin d'assurer un bon couplage thermique entre l'échantillon et le creuset en inox. La référence que nous avons utilisée est un creuset vide, serti sous air, tandis que l'échantillon (d'une masse d'environ 20 mg) a été placé dans un second creuset.



Figure III-20 : DSC 121 SETARAM de l'Institut Jean-Lamour.

IV-2) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur variation de masse en fonction de la température et/ou du temps à l'aide d'une thermo-balance. La mesure se fait en milieu inerte (azote, argon ou hélium pour des essais à hautes températures) ou en milieu oxydant (dioxygène). Cette technique de mesure peut également être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément afin par exemple, de déterminer la nature des produits qui s'évaporent de l'échantillon.

L'échantillon est utilisé sous forme de poudre ou sous forme massive. La perte de masse est calculée pendant un cycle thermique par rapport à une référence étalon. L'échantillon présente généralement une masse comprise entre 10 mg et 1 g suivant l'appareil utilisé et le matériau analysé. La plage de température d'essai se situe entre 100 à 950°C.

Les analyses sur nos échantillons ont été réalisées de 20 à 450°C avec une rampe de 5°C à l'aide d'une ATG/ATD 92-16.18 SETARAM (Figure III-21), sous flux d'argon. Le creuset utilisé est en alumine.

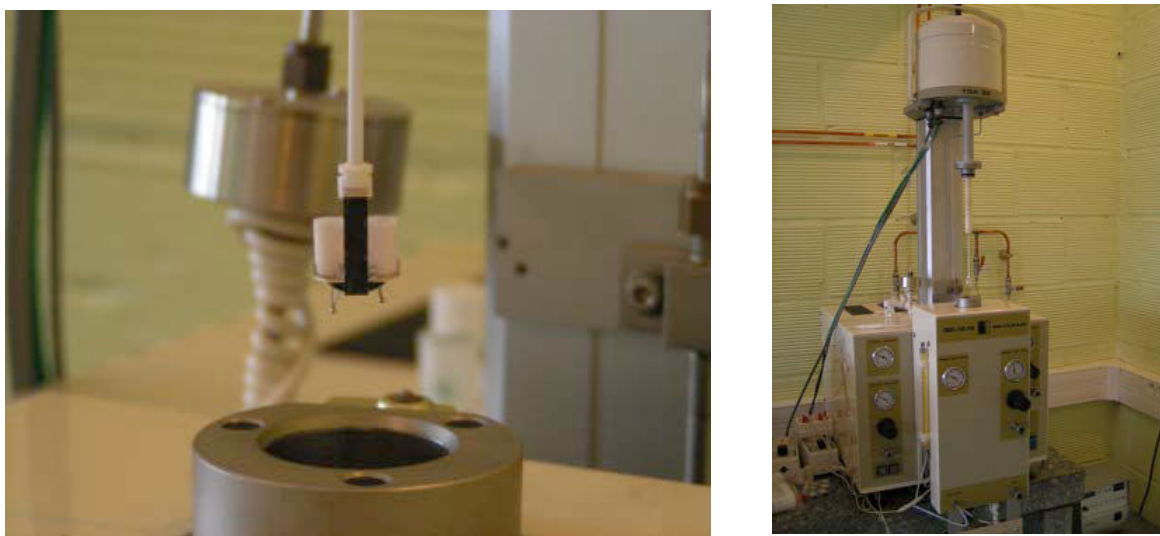


Figure III-21: Photo de l'appareil ATG/ATD 92-16.18 (SETARAM) utilisé pour nos mesures.

V- Caractérisations physico-chimiques de nos échantillons

Après la synthèse de nos matériaux, nous avons entrepris une caractérisation fine de leur structure cristalline et de leur homogénéité chimique par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et cartographie X et microscopie électronique en transmission. La diffraction des rayons X combinée à la microscopie électronique à balayage nous a permis de déterminer les phases en présence ainsi que la répartition des éléments dans l'échantillon. La microscopie en transmission nous a permis, quant à elle, de visualiser directement la structure cristalline des composés connus ($\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ et $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$) et de compléter la détermination de la structure cristalline du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ qui était, jusqu'à lors, inconnue.

Au cours de nos travaux, nous avons également tenté de réaliser de nombreuses substitutions sur les sites du plomb ou du sélénium par différents éléments afin d'étudier leur influence sur les propriétés structurales et physiques de ces matériaux. Une liste complète des différentes séries d'échantillons que nous avons préparées est donnée dans le Tableau III-2, avec leur densité relative.

| <i>Composition</i> | <i>Précurseurs</i> | <i>Densité relative</i> |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| $Pb_5Bi_6Se_{14}$ | $PbSe + Bi_2Se_3$ | 98% |
| $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ | $PbSe + Bi_2Se_3$ | 98% |
| $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$ | $PbSe + Bi_2Se_3$ | 97% |
| $Pb_5Bi_6Se_{13.75}Te_{0.25}$ | $PbSe_{0.95}Te_{0.05} + Bi_2Se_3$ | 98% |
| $Pb_5Bi_6Se_{13.5}Te_{0.5}$ | $PbSe_{0.9}Te_{0.1} + Bi_2Se_3$ | 99% |
| $Pb_5Bi_6Se_{13}Te_1$ | $PbSe_{0.8}Te_{0.2} + Bi_2Se_3$ | 98% |
| $Ag_{0.05}Pb_{4.95}Bi_6Se_{14}$ | $Ag_{0.01}Pb_{0.99}Se + Bi_2Se_3$ | 99% |
| $Ag_{0.075}Pb_{4.925}Bi_6Se_{14}$ | $Ag_{0.015}Pb_{0.985}Se + Bi_2Se_3$ | 99% |
| $Ag_{0.1}Pb_{4.9}Bi_6Se_{14}$ | $Ag_{0.02}Pb_{0.98}Se + Bi_2Se_3$ | 97% |
| $Ag_{0.15}Pb_{4.85}Bi_6Se_{14}$ | $Ag_{0.03}Pb_{0.97}Se + Bi_2Se_3$ | 99% |
| $Ag_{0.2}Pb_{4.8}Bi_6Se_{14}$ | $Ag_{0.04}Pb_{0.96}Se + Bi_2Se_3$ | 99% |
| $Ag_{0.5}Pb_{4.5}Bi_6Se_{14}$ | $Ag_{0.1}Pb_{0.9}Se + Bi_2Se_3$ | 98% |
| $Ag_1Pb_4Bi_6Se_{14}$ | $Ag_{0.2}Pb_{0.8}Se + Bi_2Se_3$ | 99% |
| $Na_{0.05}Pb_{4.95}Bi_6Se_{14}$ | $Na_{0.01}Pb_{0.99}Se + Bi_2Se_3$ | 98% |
| $Na_{0.1}Pb_{4.9}Bi_6Se_{14}$ | $Na_{0.02}Pb_{0.98}Se + Bi_2Se_3$ | 98% |
| $Na_{0.15}Pb_{4.85}Bi_6Se_{14}$ | $Na_{0.03}Pb_{0.97}Se + Bi_2Se_3$ | 98% |
| $Al_{0.15}Pb_{4.85}Bi_6Se_{14}$ | $Al_{0.03}Pb_{0.97}Se + Bi_2Se_3$ | 99% |
| $Pb_5Bi_{12}Se_{22.75}S_{0.25}$ | $PbSe_{0.95}S_{0.05} + Bi_2Se_3$ | 97% |
| $Pb_5Bi_{12}Se_{22.5}S_{0.5}$ | $PbSe_{0.9}S_{0.1} + Bi_2Se_3$ | 97% |
| $Pb_5Bi_{12}Se_{22}S_1$ | $PbSe_{0.8}S_{0.2} + Bi_2Se_3$ | 97% |
| $Pb_5Bi_6Se_{13.975}I_{0.025}$ | $PbSe_{0.995}I_{0.005} + Bi_2Se_3$ | 98% |
| $Pb_5Bi_6Se_{13.95}I_{0.05}$ | $PbSe_{0.99}I_{0.01} + Bi_2Se_3$ | 99% |
| $Ag_{0.25}Pb_{4.75}Bi_{12}Se_{23}$ | $Ag_{0.05}Pb_{0.95}Se + Bi_2Se_3$ | 98% |
| $Ag_{0.5}Pb_{4.5}Bi_{12}Se_{23}$ | $Ag_{0.1}Pb_{0.9}Se + Bi_2Se_3$ | 99% |
| $Ag_{0.25}Pb_{4.75}Bi_{18}Se_{32}$ | $Ag_{0.05}Pb_{0.95}Se + Bi_2Se_3$ | 97% |
| $Ag_{0.5}Pb_{4.5}Bi_{18}Se_{32}$ | $Ag_{0.1}Pb_{0.9}Se + Bi_2Se_3$ | 98% |

Tableau III-2: Liste des échantillons préparés : compositions chimiques nominales, compositions chimiques des précurseurs utilisés et densités relatives des matériaux densifiés par SPS.

V-1) Diffraction des rayons X sur monocristal

Lors d'une tentative de synthèse d'un échantillon de composition nominale $\text{Al}_{0,15}\text{Pb}_{4,85}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$, des monocristaux sous forme d'aiguilles de quelques millimètres de longueur ont germé et crû sur la surface de notre pastille lors de l'étape de recuit (Figure III-22). Nous avons émis l'hypothèse que cette croissance de monocristaux est due à la présence de sélénium en excès qui, en phase vapeur, aurait agi en tant qu'agent de transport permettant ainsi la croissance de monocristaux de $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$. Cet excès de sélénium est très probablement dû à la concentration trop élevée en aluminium dans la composition de départ, la limite de solubilité de l'aluminium dans ce composé étant probablement plus faible que 0,15.



Figure III-22 : Photographie d'une pastille densifiée avec la présence de monocristaux de $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ sous forme d'aiguilles à sa surface.

Afin de s'assurer que les aiguilles obtenues sont bien des monocristaux et d'obtenir des informations sur leur structure cristalline, une partie de ces aiguilles a été broyée puis analysée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu, présenté Figure III-23, a été comparé au diffractogramme du composé polycristallin $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ représenté sur cette même figure en noir. L'ensemble des pics de diffraction observé pour le monocristal correspond à ceux présents sur le diffractogramme du polycristal, des pics de diffraction supplémentaires visibles pour ce dernier étant absents. Ce résultat suggère fortement que les aiguilles sont bien des monocristaux du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$.

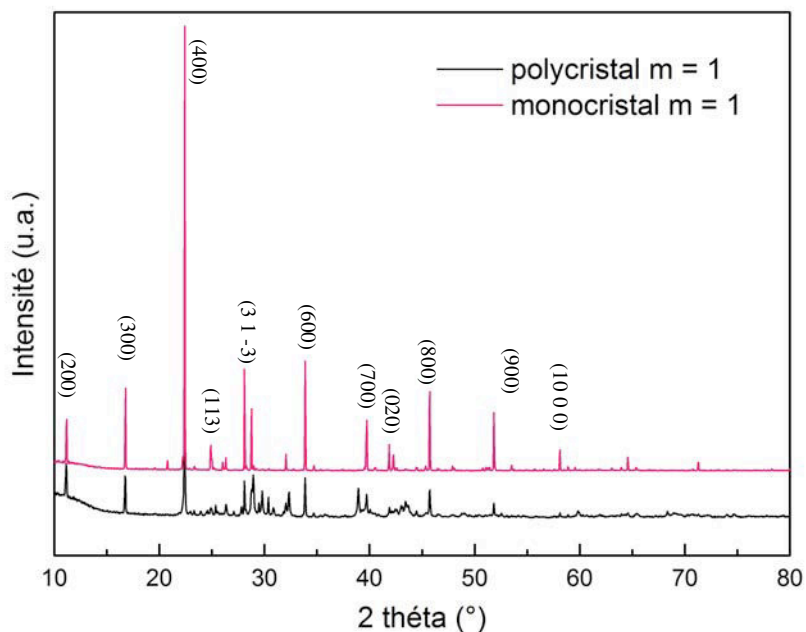


Figure III-23 : Diffractogrammes d'un polycristal et d'un monocristal du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$.

Afin de confirmer ce résultat, les aiguilles ont été analysées au MEB. Les images obtenues sont représentées Figure III-24. Une analyse en électrons rétrodiffusés montre que les cristaux se composent clairement d'une superposition de plusieurs feuillets. Cette structure lamellaire est en accord avec la structure cristalline en couche de ces composés [1,9]. Bien que les dimensions des aiguilles soient très variables, la plupart présente une largeur d'environ $60 \mu\text{m}$ et une longueur d'environ $400 \mu\text{m}$ pour une épaisseur d'environ $10 \mu\text{m}$. L'analyse quantitative de la composition chimique, réalisée le long d'une des aiguilles (Figure III-25) par EDS, confirme que nous sommes bien en présence de cristaux de composition $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$.

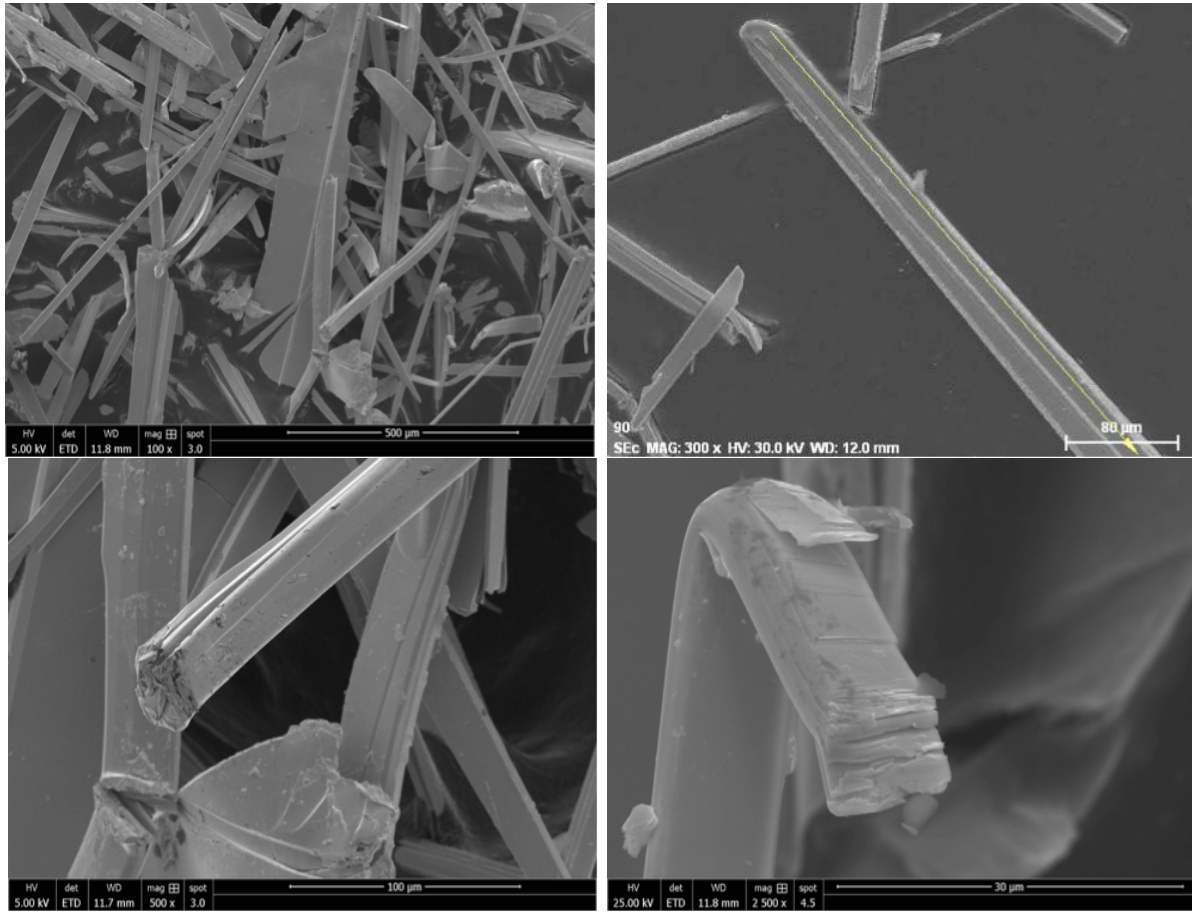


Figure III-24 : Images des aiguilles de $Pb_5Bi_6Se_{14}$, obtenues au MEB.

De plus, excepté un point de mesure (vers $70 \mu\text{m}$ environ sur la Figure III-25) pour lequel les concentrations en Pb, Bi et Se mesurées sont inférieures aux valeurs attendues, ces mesures n'ont pas révélé d'écarts significatifs par rapport à la stœchiométrie théorique. En particulier, ces mesures ne semblent pas indiquer une sous-stœchiométrie prononcée sur le site du Pb, suggérée par les analyses de Zhang et coll [10].

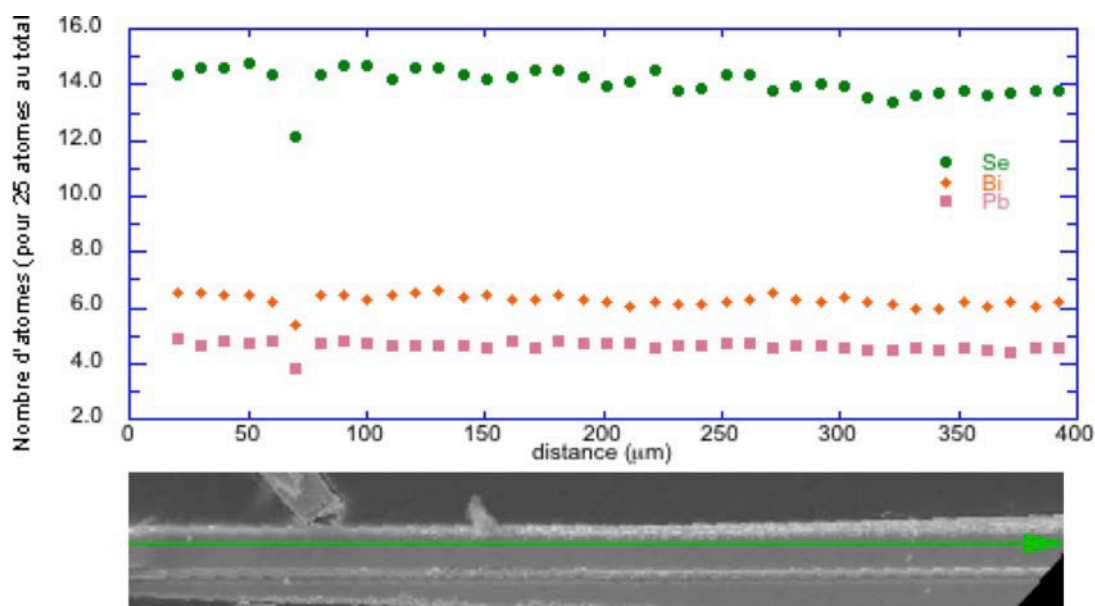


Figure III-25 : Analyse quantitative le long d'une aiguille monocristalline de $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$.

Fort de ce constat, nous avons alors entrepris la synthèse de monocristaux des deux autres composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ et $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ en suivant la même procédure. Pour cela, nous avons synthétisé des pastilles de composition nominale $\text{Al}_{0,1}\text{Pb}_{4,9}\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ et $\text{Al}_{0,1}\text{Pb}_{4,9}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$. Lors de l'étape de recuit à 600°C , des aiguilles de morphologie similaire se sont également développées à la surface de ces pastilles. Les analyses par diffraction des rayons X ont confirmé par la suite que certaines de ces aiguilles étaient bien des monocristaux de $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ et $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$. En effet, des monocristaux du composé $m = 2$ ont également été trouvés dans l'échantillon $\text{Al}_{0,1}\text{Pb}_{4,9}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$, leur population étant même largement majoritaire.

La synthèse de monocristaux de ces trois composés de base nous a permis d'entreprendre une étude détaillée de leur structure cristallographique par diffraction des rayons X. En particulier, bien que les structures des composés $m = 1$ et $m = 2$ aient été décrites dans la littérature [1,9], celle du composé $m = 3$ (groupe d'espace et positions atomiques) n'avait pas encore été déterminée lorsque ces travaux de thèse ont débuté. Le Tableau III-3 regroupe les principales informations concernant la collecte des données par diffraction des rayons X ainsi que les principales données cristallographiques pour chaque composé.

| | | | |
|--|---|---|---|
| Formule chimique | Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄ | Pb ₅ Bi ₁₂ Se ₂₃ | Pb ₅ Bi ₁₈ Se ₃₂ |
| Masse molaire (g mol ⁻¹) | 3395.46 | 5360.07 | 7324.68 |
| Symétrie | Monoclinique | Monoclinique | Monoclinique |
| Groupe d'espace | <i>P2₁/m</i> | <i>C2/m</i> | <i>P2₁/m</i> |
| <i>a</i> (Å) | 15.974 (3) | 53.168 (4) | 21.530 (8) |
| <i>b</i> (Å) | 4.1946 (8) | 4.1786 (3) | 4.1670 (2) |
| <i>c</i> (Å) | 21.519 (4) | 21.5503 (15) | 35.6669 (14) |
| β (°) | 97.552 (5) | 107.491 (3) | 102.275 (2) |
| <i>V</i> (Å ³) | 1429.3 (5) | 4566.4 (6) | 3126.7 (1) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 2 |
| ρ (g cm ⁻³) | 7.889 | 7.796 | 7.780 |
| Gamme 2 θ (°) | 1.91 – 66.34 | 1.60 – 60.63 | 1.64 – 50.05 |
| Radiation (Å) | Mo K α ; $\lambda = 0.71073$ | Mo K α ; $\lambda = 0.71073$ | Mo K α ; $\lambda = 0.71073$ |
| Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 83.93 | 82.74 | 82.48 |
| Gamme d'indice | - 24 $\leq h \leq$ 24 - 6 $\leq k \leq$ 6 - 32 $\leq l \leq$ 31 | - 73 $\leq h \leq$ 74 - 5 $\leq k \leq$ 5 - 30 $\leq l \leq$ 30 | - 25 $\leq h \leq$ 25 - 4 $\leq k \leq$ 4 - 42 $\leq l \leq$ 42 |
| Données/restriction/paramètres | 6056 / 0 / 152 | 7688 / 0 / 242 | 6356 / 0 / 386 |
| Indices <i>R</i> [<i>F_o</i> > 4 σ (<i>F_o</i>)] | R1 = 0.0984 <i>w</i> R2 (tout) = 0.2617 | R1 = 0.0739 <i>w</i> R2 (tout) = 0.1989 | R1 = 0.0499 <i>w</i> R2 (tout) = 0.1854 |
| Qualité de l'ajustement <i>F</i> ² | 1.026 | 0.944 | 1.028 |

Tableau III-3 : Données expérimentales, cristallographiques et des affinements réalisés sur les composés *m* = 1, 2 et 3.

Il est important de noter que les monocristaux obtenus sont relativement ductiles. Les tentatives de réduire leur taille simplement en tentant de les briser se sont systématiquement soldées par une détérioration de la qualité cristalline rendant les analyses par diffraction des rayons X impossibles. Ces difficultés expliquent les valeurs plus élevées des indices liés à la qualité de l'affinement pour le composé *m* = 1. Compte tenu de la très faible différence entre le nombre d'électrons du plomb et du bismuth, ces deux éléments n'ont pas pu être distingués

par cette technique. Dans le modèle de base utilisé pour analyser les données, nous avons par conséquent considéré une maille cristalline parfaitement ordonnée sur les sites du plomb et du bismuth.

La maille cristalline déterminée à 300 K pour le composé $m = 1$ est représentée Figure III-26. Nos résultats confirment les résultats obtenus dans la littérature pour ce composé qui cristallise dans une structure monoclinique décrite dans le groupe d'espace $P2_1/m$. La structure cristalline est constituée d'une alternance d'une couche de Bi_2Se_3 comprise entre deux couches de PbSe . Les paramètres de maille obtenus $a = 15,974 \text{ \AA}$, $b = 4,1946 \text{ \AA}$, $c = 21,519 \text{ \AA}$, et l'angle entre les axes a et c , $\beta = 97,552^\circ$, sont en très bon accord avec les études précédentes [1,9]. Notons également que les affinements réalisés n'ont pas indiqué la présence d'une concentration importante de lacunes sur les sites du plomb, ce qui semble cohérent avec les mesures de composition par MEB décrites précédemment. Les monocristaux présentent donc une composition chimique équivalente à la composition théorique $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$.

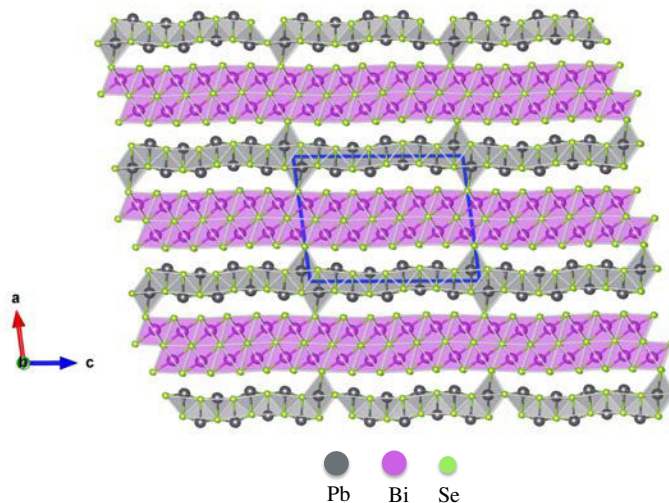


Figure III-26 : Structure cristalline du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ projetée selon l'axe b obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal. Le parallélépipède bleu représente la maille unitaire.

Dans cette structure, les atomes de Pb, de Bi et de Se sont distribués sur 5, 6 et 14 sites cristallographiques indépendants, respectivement. Les environnements chimiques des atomes de Bi et de Pb sont représentés Figures III-27 et III-28, respectivement. Chaque atome de bismuth présente un environnement octaédrique légèrement déformé formé par 6 atomes de

sélénium. Les atomes de plomb présentent plusieurs environnements chimiques distincts avec des degrés de distorsion variables. Si les atomes Pb1 et Pb3 possèdent une coordination octaédrique déformée, les atomes Pb5 sont entourés de 7 atomes de sélénium selon une géométrie trigonale prismatique coiffée une fois. Les deux derniers atomes, Pb2 et Pb4, présentent quant à eux un environnement formé par 8 atomes de sélénium selon une géométrie trigonale prismatique coiffée deux fois. Ces différents environnements chimiques sont similaires à ceux observés dans les composés $Pb_7Bi_4Se_{13}$ et $Pb_6Bi_2Se_9$ [11,12].

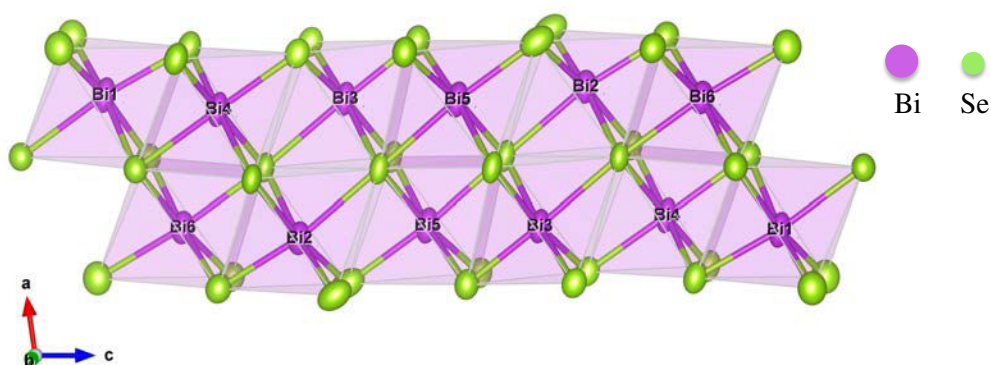


Figure III-27 : Environnement chimique des atomes de bismuth du composé $Pb_5Bi_6Se_{14}$.

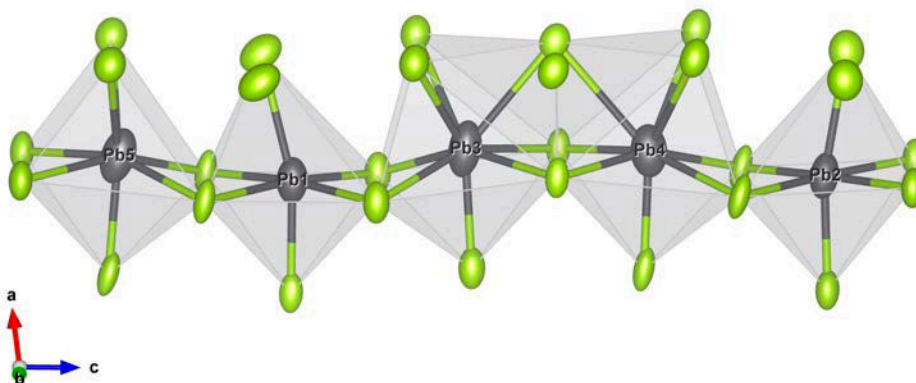


Figure III-28 : Environnement chimique des atomes de plomb du composé $Pb_5Bi_6Se_{14}$.

L'ensemble des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents et anisotropes des atomes du composé $Pb_5Bi_6Se_{14}$ sont présentés dans les Tableaux III-4 et III-5.

| Atome | x | y | z | U_{eq} |
|-------|-----------|------|------------|-----------|
| Pb1 | 0.9279(1) | 0.75 | 0.64149(8) | 0.0217(4) |
| Pb2 | 0.9138(1) | 0.75 | 0.04392(8) | 0.0220(4) |
| Pb3 | 0.1233(1) | 0.25 | 0.55679(9) | 0.0299(4) |
| Pb4 | 0.1225(1) | 0.25 | 0.76280(8) | 0.0289(4) |
| Pb5 | 0.8921(1) | 0.75 | 0.83332(9) | 0.0300(4) |
| Bi1 | 0.6211(1) | 0.25 | 0.04439(7) | 0.0194(4) |
| Bi2 | 0.6349(1) | 0.25 | 0.70627(7) | 0.0188(3) |
| Bi3 | 0.3867(1) | 0.75 | 0.62629(7) | 0.0175(3) |
| Bi4 | 0.3952(1) | 0.25 | 0.79259(7) | 0.0175(3) |
| Bi5 | 0.3776(1) | 0.25 | 0.46216(7) | 0.0195(3) |
| Bi6 | 0.6253(1) | 0.75 | 0.87440(7) | 0.0189(3) |
| Se1 | 0.5145(2) | 0.75 | 0.7497(2) | 0.0170(8) |
| Se2 | 0.5064(2) | 0.25 | 0.9173(2) | 0.0183(8) |
| Se3 | 0.5061(2) | 0.25 | 0.5826(2) | 0.0166(8) |
| Se4 | 0.7285(2) | 0.25 | 0.8267(2) | 0.0192(8) |
| Se5 | 0.7307(3) | 0.75 | 0.6585(2) | 0.0230(9) |
| Se6 | 0.0910(2) | 0.75 | 0.0567(2) | 0.0185(8) |
| Se7 | 0.9245(3) | 0.25 | 0.1391(2) | 0.0187(8) |
| Se8 | 0.2803(3) | 0.25 | 0.9987(2) | 0.0219(9) |
| Se9 | 0.7103(3) | 0.25 | 0.1695(2) | 0.0187(8) |
| Se10 | 0.1023(2) | 0.75 | 0.6588(2) | 0.0143(7) |
| Se11 | 0.9382(3) | 0.25 | 0.5473(2) | 0.0182(8) |
| Se12 | 0.2779(2) | 0.75 | 0.5149(2) | 0.0173(8) |
| Se13 | 0.9389(3) | 0.25 | 0.7402(2) | 0.0176(8) |
| Se14 | 0.2908(3) | 0.25 | 0.6729(2) | 0.0156(7) |

Tableau III-4 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents (\AA^2) pour le composé $m = 1$. Ces derniers sont définis comme étant égaux au tiers de la trace du tenseur diagonalisé U_{ij} .

| Atome | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} |
|-------|------------|-----------|-----------|-----------|
| Pb1 | 0.0329(9) | 0.0171(7) | 0.0158(7) | 0.0051(6) |
| Pb2 | 0.0327(9) | 0.0201(8) | 0.0145(8) | 0.0071(6) |
| Pb3 | 0.0496(1) | 0.0225(8) | 0.0197(8) | 0.0120(1) |
| Pb4 | 0.0430(1) | 0.0228(8) | 0.0208(9) | 0.0041(8) |
| Pb5 | 0.0464(1) | 0.0226(9) | 0.0239(9) | 0.0149(1) |
| Bi1 | 0.0287(8) | 0.0184(7) | 0.0123(7) | 0.0077(5) |
| Bi2 | 0.0259(8) | 0.0178(7) | 0.0134(7) | 0.0051(4) |
| Bi3 | 0.0261(8) | 0.0165(7) | 0.0113(7) | 0.0066(4) |
| Bi4 | 0.0275(8) | 0.0156(7) | 0.0106(7) | 0.0071(4) |
| Bi5 | 0.0292(8) | 0.0175(7) | 0.0131(7) | 0.0073(5) |
| Bi6 | 0.0249(8) | 0.0192(7) | 0.0133(7) | 0.0049(4) |
| Se1 | 0.0199(9) | 0.0208(1) | 0.0112(8) | 0.0054(1) |
| Se2 | 0.0172(9) | 0.0234(1) | 0.0144(9) | 0.0024(9) |
| Se3 | 0.0227(1) | 0.0163(9) | 0.0120(8) | 0.0063(1) |
| Se4 | 0.0208(9) | 0.0209(1) | 0.0168(1) | 0.0047(4) |
| Se5 | 0.0226(1) | 0.0208(1) | 0.0276(4) | 0.0105(2) |
| Se6 | 0.0239(1) | 0.0223(1) | 0.0097(8) | 0.0037(2) |
| Se7 | 0.0313(1) | 0.0166(9) | 0.0106(8) | 0.0115(7) |
| Se8 | 0.0262(1) | 0.0203(1) | 0.0196(1) | 0.0033(8) |
| Se9 | 0.0227(1) | 0.0197(1) | 0.0146(9) | 0.0060(5) |
| Se10 | 0.0255(9) | 0.0086(7) | 0.0093(7) | 0.0041(9) |
| Se11 | 0.0281(1) | 0.0157(9) | 0.0112(8) | 0.0032(3) |
| Se12 | 0.0208 (9) | 0.0179(9) | 0.0138(9) | 0.0041(2) |
| Se13 | 0.0304(1) | 0.0142(8) | 0.0099(8) | 0.0086(4) |
| Se14 | 0.0207(9) | 0.0122(7) | 0.0148(9) | 0.0052(2) |

Tableau III-5 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) pour le composé $m = 1$. Par symétrie, les composantes U_{23} et U_{12} sont égales à zéro pour tous les atomes.

Les facteurs d'agitation thermique des différents éléments sont similaires à ceux déterminés pour les composés $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ et $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{Se}_9$ [11,12]. De plus, à l'instar de ces derniers, les facteurs les plus élevés sont ceux associés aux atomes de plomb. Cependant, ces valeurs restent inférieures à celles rencontrées dans des composés tels que les tétraédrites ou les composés à cluster de molybdène dans lesquels certains atomes oscillent très fortement autour de leur position d'équilibre [13,14]. Ces valeurs sont néanmoins similaires à celles observées dans des composés à cage telles que les skutterudites ou les clathrates [15-19].

Les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur un monocristal du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ ont confirmé que ce dernier cristallise également dans une structure monoclinique mais décrite dans le groupe d'espace $C2/m$, en accord avec les résultats de la littérature [1,20]. La structure cristalline, représentée Figure III-29, est formée par l'alternance de deux couches de Bi_2Se_3 prises en sandwich entre deux couches de PbSe . Les atomes de Pb, Bi et Se sont distribués sur 5, 12 et 23 sites cristallographiques distincts, respectivement. Les paramètres de maille obtenus $a = 53,168(4) \text{ \AA}$, $b = 4,1786(3) \text{ \AA}$, $c = 21,5503(15) \text{ \AA}$, et $\beta = 97,5520^\circ$ sont également cohérents avec les valeurs déterminées dans les études précédentes [1,20]. A noter que la description de la structure dans le groupe d'espace $C2/m$ implique le doublement de la maille unitaire selon l'axe a conduisant à un paramètre de maille a deux fois plus grand. Dans la littérature, seule la moitié de cette valeur est généralement mentionnée de manière à souligner l'augmentation quasi-linéaire de ce paramètre avec le nombre de couche de Bi_2Se_3 lorsque m varie de 1 à 3.

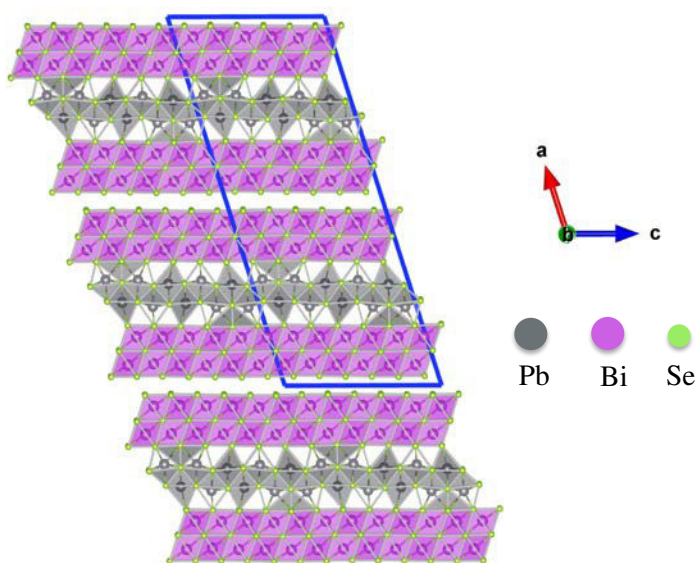


Figure III-29 : Structure cristalline du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ projetée selon l'axe b obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal.

Dans le cas du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$, les atomes de bismuth et de plomb présentent des environnements chimiques similaires à ceux décrits pour le composé $m = 1$ (Figure III-30).

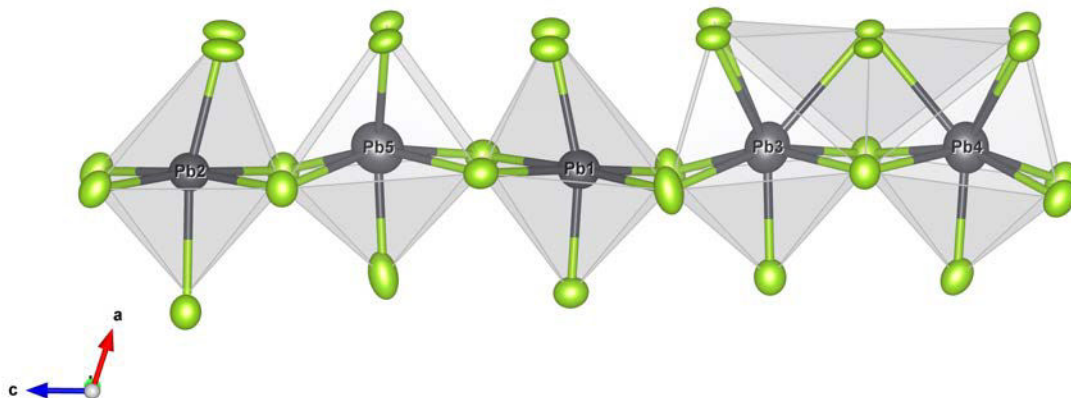


Figure III-30 : Environnement des atomes de plomb du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents et les facteurs d'agitation thermiques anisotropes sont donnés dans les Tableaux III-6 et III-7.

| Atome | x | y | z | U_{eq} |
|-------|------------|-----|------------|-----------------|
| Pb1 | 0.77357(2) | 0.0 | 0.86746(6) | 0.0198(3) |
| Pb2 | 0.72359(2) | 0.5 | 0.53429(6) | 0.0211(3) |
| Pb3 | 0.71231(3) | 0.5 | 0.92694(7) | 0.0268(3) |
| Pb4 | 0.71309(3) | 0.5 | 0.72144(6) | 0.0280(3) |
| Pb5 | 0.71498(3) | 0.5 | 0.31901(7) | 0.0337(4) |
| Bi1 | 0.55706(2) | 0.0 | 0.20844(5) | 0.0108(2) |
| Bi2 | 0.55663(2) | 0.5 | 0.04218(5) | 0.0111(2) |
| Bi3 | 0.63138(2) | 0.0 | 0.48981(5) | 0.0124(2) |
| Bi4 | 0.63151(2) | 0.5 | 0.32115(5) | 0.0126(2) |
| Bi5 | 0.63152(3) | 0.5 | 0.98637(5) | 0.0119(2) |
| Bi6 | 0.55458(2) | 0.0 | 0.54128(5) | 0.0102(2) |
| Bi7 | 0.62987(2) | 0.0 | 0.82045(5) | 0.0104(2) |
| Bi8 | 0.55573(2) | 0.5 | 0.37422(5) | 0.0106(2) |
| Bi9 | 0.55386(2) | 0.5 | 0.70848(5) | 0.0100(2) |

| | | | | |
|------|------------|-----|-------------|-----------|
| Bi10 | 0.55503(2) | 0.0 | 0.87596(5) | 0.0105(2) |
| Bi11 | 0.62838(2) | 0.5 | 0.65322(5) | 0.0113(2) |
| Bi12 | 0.63349(2) | 0.0 | 0.15501(5) | 0.0126(2) |
| Se1 | 0.52642(5) | 0.5 | 0.23987(13) | 0.0112(5) |
| Se2 | 0.52637(5) | 0.0 | 0.07527(13) | 0.0119(5) |
| Se3 | 0.52403(7) | 0.5 | 0.57400(13) | 0.0103(5) |
| Se4 | 0.52522(5) | 0.0 | 0.40551(13) | 0.0116(5) |
| Se5 | 0.59531(5) | 0.0 | 0.35004(12) | 0.0092(5) |
| Se6 | 0.59341(5) | 0.5 | 0.51504(12) | 0.0083(5) |
| Se7 | 0.52492(5) | 0.5 | 0.91040(13) | 0.0104(5) |
| Se8 | 0.52379(5) | 0.0 | 0.74319(13) | 0.0110(5) |
| Se9 | 0.59534(5) | 0.0 | 0.01496(12) | 0.0104(5) |
| Se10 | 0.59172(5) | 0.0 | 0.68091(12) | 0.0082(5) |
| Se11 | 0.59599(5) | 0.5 | 0.18220(12) | 0.0089(5) |
| Se12 | 0.66240(5) | 0.5 | 0.45847(14) | 0.0140(5) |
| Se13 | 0.59314(5) | 0.5 | 0.84836(12) | 0.0085(5) |
| Se14 | 0.66359(5) | 0.0 | 0.28899(13) | 0.0123(6) |
| Se15 | 0.66088(5) | 0.0 | 0.62651(13) | 0.0125(6) |
| Se16 | 0.66299(5) | 0.0 | 0.94967(13) | 0.0133(6) |
| Se17 | 0.66430(5) | 0.5 | 0.12129(15) | 0.0146(6) |
| Se18 | 0.66063(5) | 0.5 | 0.78759(12) | 0.0098(5) |
| Se19 | 0.72852(6) | 0.0 | 0.63191(15) | 0.0189(7) |
| Se20 | 0.71946(5) | 0.0 | 0.82822(13) | 0.0120(6) |
| Se21 | 0.72191(6) | 0.0 | 0.43235(14) | 0.0139(6) |
| Se22 | 0.73051(6) | 0.0 | 0.03869(13) | 0.0145(6) |
| Se23 | 0.77053(6) | 0.5 | 0.76827(14) | 0.0137(6) |

Tableau III-6 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) pour le composé $m = 2$.

| Atome | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Pb1 | 0.0198(5) | 0.0213(7) | 0.0223(5) | 0.0064(1) |
| Pb2 | 0.0181(5) | 0.0207(7) | 0.0203(5) | 0.0050(1) |
| Pb3 | 0.0341(7) | 0.0208(7) | 0.0265(6) | 0.0108(3) |
| Pb4 | 0.0330(7) | 0.0245(7) | 0.0248(6) | 0.0062(2) |
| Pb5 | 0.0361(7) | 0.0294(9) | 0.0381(8) | 0.0149(6) |
| Bi1 | 0.0130(4) | 0.0099(5) | 0.0093(4) | 0.0030(6) |
| Bi2 | 0.0133(4) | 0.0103(5) | 0.0096(4) | 0.0031(6) |
| Bi3 | 0.0159(5) | 0.0099(5) | 0.0116(4) | 0.0047(7) |
| Bi4 | 0.0149(5) | 0.0112(5) | 0.0115(4) | 0.0038(7) |
| Bi5 | 0.0149(5) | 0.0100(5) | 0.0110(4) | 0.0042(7) |
| Bi6 | 0.0111(4) | 0.0100(5) | 0.0087(4) | 0.0018(6) |
| Bi7 | 0.0116(4) | 0.0097(5) | 0.0096(4) | 0.0027(6) |
| Bi8 | 0.0122(4) | 0.0101(5) | 0.0094(4) | 0.0029(6) |
| Bi9 | 0.0106(4) | 0.0095(5) | 0.0095(4) | 0.0025(6) |
| Bi10 | 0.0127(4) | 0.0097(5) | 0.0089(4) | 0.0029(6) |
| Bi11 | 0.0131(4) | 0.0108(5) | 0.0099(4) | 0.0033(7) |
| Bi12 | 0.0158(5) | 0.0101(5) | 0.0118(4) | 0.0043(7) |
| Se1 | 0.0086(2) | 0.0143(5) | 0.0120(2) | 0.0019(4) |
| Se2 | 0.0061(1) | 0.0131(4) | 0.0109(2) | 0.0014(3) |
| Se3 | 0.0071(1) | 0.0089(3) | 0.0080(1) | 0.0008(1) |
| Se4 | 0.0087(1) | 0.0119(4) | 0.0103(1) | 0.0026(4) |
| Se5 | 0.0110(2) | 0.0099(4) | 0.0116(2) | 0.0014(4) |
| Se6 | 0.0081(1) | 0.0122(4) | 0.0125(2) | 0.0027(5) |
| Se7 | 0.0111(2) | 0.0099(4) | 0.0099(2) | 0.0029(3) |
| Se8 | 0.0065(1) | 0.0075(3) | 0.0095(1) | 0.0008(1) |
| Se9 | 0.0095(2) | 0.0122(5) | 0.0124(2) | 0.0023(5) |
| Se10 | 0.0099(2) | 0.0071(3) | 0.0103(2) | 0.0025(3) |
| Se11 | 0.0071(1) | 0.0106(4) | 0.0086(1) | 0.0017(2) |
| Se12 | 0.0080(2) | 0.0142(5) | 0.0187(3) | 0.0025(7) |
| Se13 | 0.0082(1) | 0.0091(4) | 0.0091(1) | 0.0039(2) |
| Se14 | 0.0078(2) | 0.0162(5) | 0.0198(2) | -0.0005(3) |
| Se15 | 0.0094(2) | 0.0136(5) | 0.0134(2) | 0.0018(5) |

| | | | | |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Se16 | 0.0142(3) | 0.0116(5) | 0.0127(2) | 0.0019(6) |
| Se17 | 0.0070(2) | 0.0133(5) | 0.0234(4) | 0.0042(8) |
| Se18 | 0.0054(1) | 0.0127(4) | 0.0100(1) | 0.0003(2) |
| Se19 | 0.0266(6) | 0.0170(7) | 0.0156(4) | 0.0099(3) |
| Se20 | 0.0142(3) | 0.0095(5) | 0.0125(2) | 0.0042(5) |
| Se21 | 0.0131(2) | 0.0139(5) | 0.0138(2) | 0.0027(7) |
| Se22 | 0.0174(3) | 0.0130(6) | 0.0105(2) | 0.0003(7) |
| Se23 | 0.0168(3) | 0.0121(5) | 0.0126(2) | 0.0049(8) |

Tableau III-7 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) pour le composé $m = 2$. Par symétrie, les composantes U_{23} et U_{12} sont égales à zéro pour tous les atomes.

Les valeurs des facteurs d'agitation thermique observées pour le composé $m = 2$ sont cohérentes avec celles obtenues pour le composé $m = 1$. Les facteurs des atomes de Se tendent à être plus faibles que ceux obtenus pour le composé $m = 1$. Ces deux composés présentent cependant la même caractéristique : ce sont les atomes de plomb qui possèdent les facteurs les plus élevés. Fang et coll. [20] ont observé sur un monocristal du composé $m = 2$ dans lequel une partie du plomb est substitué par de l'argent (composition nominale équivalente à $\text{AgPb}_4\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$) des facteurs d'agitation thermique anormalement faibles pour certains sites de sélénium suggérant la présence de lacunes sur ces sites selon ces auteurs. Contrairement à ces résultats, nos données ne semblent pas indiquer la présence de lacunes sur les sites du sélénium, des facteurs anormalement bas n'étant pas observés. Des variations dans la qualité cristalline des échantillons étudiés pourraient expliquer ces différences au niveau des affinements. De plus, nous ne pouvons pas écarter l'hypothèse que la présence d'une forte concentration d'argent induise la formation de lacunes sur un ou plusieurs sites de sélénium et soit par conséquent à l'origine de ces différentes conclusions.

Grâce à la synthèse de monocristaux d'excellente qualité, nous avons pu déterminer de façon complète la structure cristalline du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$. La structure cristalline de ce composé, représentée Figure III-31, est décrite dans le groupe d'espace $P2_1/m$ à l'instar du composé $m = 1$. La structure est formée par trois couches de Bi_2Se_3 comprises entre deux couches de PbSe , les atomes de Pb, Bi et Se étant distribués sur 5, 18 et 32 sites cristallographiques distincts, respectivement. Les paramètres de maille obtenus $a = 21,529 \text{ \AA}$,

$b = 4,167 \text{ \AA}$, $c = 35,667 \text{ \AA}$, et $\beta = 102,27^\circ$ sont cohérents avec ceux déterminés pour les composés $m = 1$ et $m = 2$. En particulier, l'accroissement de la quantité $c \sin\beta$ par rapport au composé $m = 2$ de $0,9496 \text{ nm}$ est cohérente avec l'épaisseur théorique d'une couche supplémentaire de Bi_2Se_3 qui vaut environ $0,9545 \text{ nm}$.

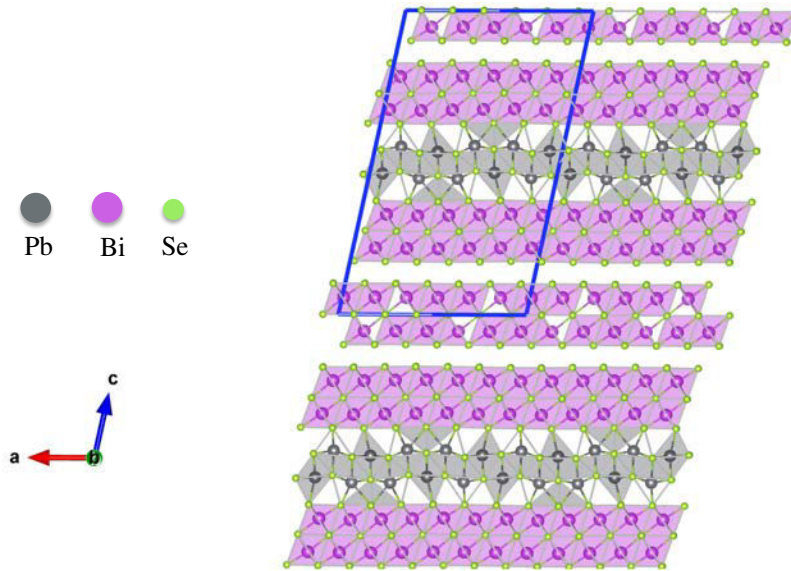


Figure III-31 : Structure cristalline du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ projetée selon l'axe b déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal.

Comme le montre la Figure III-32, les deux rangées d'octaèdre Bi-Se de la couche centrale de Bi_2Se_3 sont décalées selon l'axe a par rapport aux deux autres couches situées de part et d'autre. Mis à part cette différence, les environnements chimiques des atomes de Pb (Figure III-33) et de Bi sont similaires à ceux observés dans les composés $m = 1$ et $m = 2$.

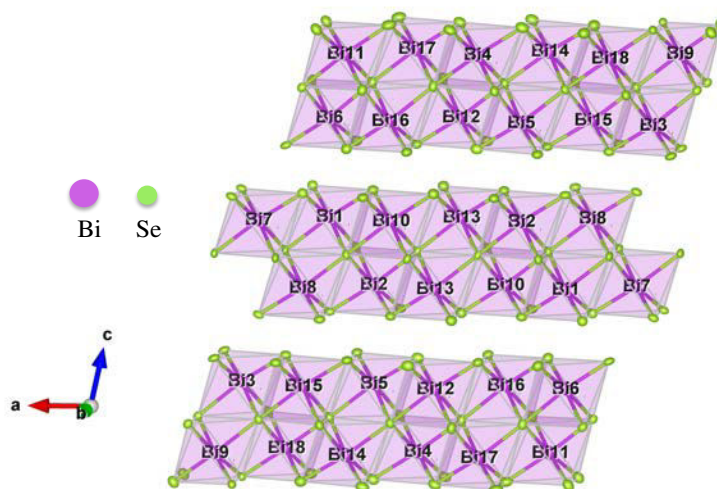


Figure III-32 : Environnement des atomes de bismuth du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$.

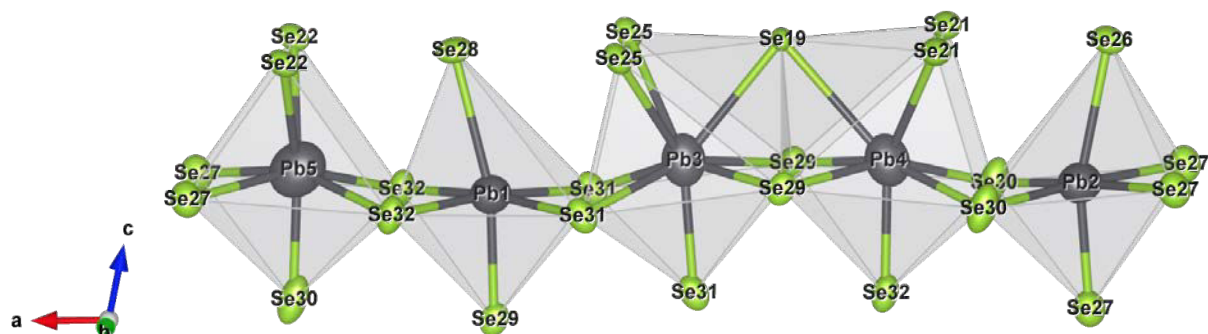


Figure III-33 : Environnement des atomes de plomb du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$.

Les Tableaux III-8 et III-9 rassemblent les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents et anisotropes pour le composé $m = 3$.

| Atome | x | y | z | U_{eq} |
|-------|-------------|-----|------------|-----------------|
| Pb1 | 0.33733(6) | 1/4 | 0.46557(4) | 0.0194(3) |
| Pb2 | 0.06768(7) | 3/4 | 0.53820(4) | 0.0217(3) |
| Pb3 | 0.47393(7) | 3/4 | 0.55452(4) | 0.0259(3) |
| Pb4 | 0.26733(7) | 3/4 | 0.55342(4) | 0.0281(3) |
| Pb5 | 0.86364(8) | 3/4 | 0.55116(5) | 0.0367(4) |
| Bi1 | 0.67609(6) | 1/4 | 0.94543(4) | 0.0102(3) |
| Bi2 | 0.17447(6) | 3/4 | 0.94450(4) | 0.0103(3) |
| Bi3 | 0.45390(6) | 3/4 | 0.78526(4) | 0.0100(2) |
| Bi4 | 0.96965(6) | 3/4 | 0.67284(4) | 0.0128(3) |
| Bi5 | 0.11822(6) | 3/4 | 0.78313(4) | 0.0110(3) |
| Bi6 | 0.62002(6) | 1/4 | 0.78353(4) | 0.0106(3) |
| Bi7 | 0.50900(6) | 3/4 | 0.94521(4) | 0.0094(4) |
| Bi8 | 0.34155(6) | 1/4 | 0.94472(4) | 0.0098(4) |
| Bi9 | 0.47056(6) | 1/4 | 0.67444(4) | 0.0109(3) |
| Bi10 | 0.84246(6) | 3/4 | 0.94524(4) | 0.0087(4) |
| Bi11 | 0.63456(6) | 3/4 | 0.67253(4) | 0.0120(3) |
| Bi12 | -0.95090(6) | 1/4 | 0.78131(4) | 0.0110(3) |
| Bi13 | 0.00825(6) | 1/4 | 0.94467(4) | 0.0099(3) |
| Bi14 | 0.13808(6) | 1/4 | 0.67235(4) | 0.0125(3) |

| | | | | |
|------|-------------|-----|-------------|-----------|
| Bi15 | 0.28614(6) | 1/4 | 0.78437(4) | 0.0098(3) |
| Bi16 | 0.78484(6) | 3/4 | 0.78171(4) | 0.0112(3) |
| Bi17 | 0.80120(6) | 1/4 | 0.66988(4) | 0.0125(3) |
| Bi18 | 0.30510(6) | 3/4 | 0.67671(4) | 0.0107(3) |
| Se1 | 0.18803(16) | 1/4 | 0.82758(10) | 0.0107(7) |
| Se2 | 0.69205(16) | 3/4 | 0.82748(10) | 0.0108(7) |
| Se3 | 0.85612(16) | 1/4 | 0.82566(10) | 0.0106(6) |
| Se4 | 0.35695(16) | 3/4 | 0.82884(10) | 0.0092(7) |
| Se5 | 0.60524(16) | 3/4 | 0.90078(10) | 0.0088(7) |
| Se6 | 0.10295(16) | 1/4 | 0.89972(10) | 0.0099(6) |
| Se7 | 0.02101(16) | 3/4 | 0.82596(10) | 0.0101(6) |
| Se8 | 0.43814(16) | 1/4 | 0.90051(10) | 0.0080(8) |
| Se9 | 0.52610(16) | 1/4 | 0.82900(10) | 0.0096(8) |
| Se10 | 0.27032(16) | 3/4 | 0.89993(10) | 0.0091(6) |
| Se11 | 0.93674(16) | 3/4 | 0.90001(10) | 0.0113(6) |
| Se12 | 0.04404(15) | 1/4 | 0.72514(10) | 0.0089(6) |
| Se13 | 0.77122(16) | 1/4 | 0.90056(10) | 0.0103(7) |
| Se14 | 0.58365(13) | 1/4 | 0.00026(10) | 0.0087(6) |
| Se15 | 0.87566(15) | 3/4 | 0.72431(9) | 0.0099(7) |
| Se16 | 0.21092(12) | 3/4 | 0.72745(9) | 0.0090(6) |
| Se17 | 0.70877(15) | 1/4 | 0.72504(9) | 0.0097(6) |
| Se18 | 0.75073(13) | 3/4 | 0.00064(8) | 0.0085(7) |
| Se19 | 0.39928(15) | 3/4 | 0.62962(9) | 0.0079(7) |
| Se20 | 0.54454(15) | 3/4 | 0.72785(9) | 0.0075(6) |
| Se21 | 0.23754(16) | 1/4 | 0.62926(9) | 0.0130(6) |
| Se22 | 0.89716(16) | 1/4 | 0.62586(9) | 0.0113(6) |
| Se23 | 0.37853(15) | 1/4 | 0.72978(9) | 0.0083(7) |
| Se24 | 0.08286(13) | 3/4 | 0.99969(8) | 0.0069(7) |
| Se25 | 0.55883(16) | 1/4 | 0.62669(9) | 0.0115(6) |
| Se26 | 0.06759(16) | 3/4 | 0.62726(9) | 0.0128(6) |

| | | | | |
|------|-------------|-----|-------------|-----------|
| Se27 | 0.96761(15) | 1/4 | 0.54111(9) | 0.0142(6) |
| Se28 | 0.72916(14) | 3/4 | 0.62495(10) | 0.0143(7) |
| Se29 | 0.36649(14) | 1/4 | 0.54429(9) | 0.0104(6) |
| Se30 | 0.15859(16) | 1/4 | 0.53043(10) | 0.0185(7) |
| Se31 | 0.43678(15) | 3/4 | 0.47160(9) | 0.0122(6) |
| Se32 | 0.24254(15) | 3/4 | 0.46990(9) | 0.0130(6) |

Tableau III-8 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) pour le composé $m = 3$.

| Atome | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Pb1 | 0.0207(6) | 0.0191(7) | 0.0180(5) | 0.0034(1) |
| Pb2 | 0.0233(6) | 0.0213(7) | 0.0200(6) | 0.0035(2) |
| Pb3 | 0.0241(6) | 0.0195(8) | 0.0349(7) | 0.0080(4) |
| Pb4 | 0.0266(6) | 0.0254(8) | 0.0341(7) | 0.0105(4) |
| Pb5 | 0.0370(8) | 0.0322(9) | 0.0387(8) | 0.0027(7) |
| Bi1 | 0.0082(5) | 0.0103(9) | 0.0126(5) | 0.0031(5) |
| Bi2 | 0.0078(5) | 0.0105(7) | 0.0130(5) | 0.0033(1) |
| Bi3 | 0.0074(5) | 0.0110(6) | 0.0117(5) | 0.0022(1) |
| Bi4 | 0.0103(5) | 0.0135(6) | 0.0152(5) | 0.0036(2) |
| Bi5 | 0.0074(5) | 0.0131(6) | 0.0130(5) | 0.0030(1) |
| Bi6 | 0.0071(5) | 0.0120(7) | 0.0127(5) | 0.0023(3) |
| Bi7 | 0.0075(5) | 0.0082(9) | 0.0127(5) | 0.0026(5) |
| Bi8 | 0.0074(5) | 0.0105(9) | 0.0117(5) | 0.0027(1) |
| Bi9 | 0.0082(5) | 0.0122(6) | 0.0126(5) | 0.0031(7) |
| Bi10 | 0.0081(5) | 0.0053(1) | 0.0133(5) | 0.0029(8) |
| Bi11 | 0.0090(5) | 0.0113(7) | 0.0158(5) | 0.0027(6) |
| Bi12 | 0.0078(5) | 0.0122(6) | 0.0136(5) | 0.0033(8) |
| Bi13 | 0.0079(5) | 0.0093(9) | 0.0133(5) | 0.0037(9) |
| Bi14 | 0.0097(5) | 0.0114(8) | 0.0168(5) | 0.0034(2) |
| Bi15 | 0.0074(5) | 0.0107(7) | 0.0118(5) | 0.0031(2) |
| Bi16 | 0.0077(5) | 0.0123(6) | 0.0138(5) | 0.0027(5) |

| | | | | |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Bi17 | 0.0094(5) | 0.0119(7) | 0.0167(5) | 0.0038(3) |
| Bi18 | 0.0075(5) | 0.0118(7) | 0.0131(5) | 0.0026(6) |
| Se1 | 0.0094(3) | 0.0164(1) | 0.0059(2) | 0.0010(4) |
| Se2 | 0.0090(3) | 0.0137(9) | 0.0093(3) | 0.0011(6) |
| Se3 | 0.0088(3) | 0.0159(7) | 0.0067(3) | 0.0006(1) |
| Se4 | 0.0098(3) | 0.0116(1) | 0.0061(2) | 0.0015(9) |
| Se5 | 0.0085(3) | 0.0095(1) | 0.0084(3) | 0.0019(2) |
| Se6 | 0.0088(3) | 0.0146(7) | 0.0062(2) | 0.0014(8) |
| Se7 | 0.0121(3) | 0.0093(8) | 0.0090(3) | 0.0024(5) |
| Se8 | 0.0098(4) | 0.0091(2) | 0.0059(2) | 0.0031(5) |
| Se9 | 0.0095(3) | 0.0128(3) | 0.0055(2) | -0.0011(1) |
| Se10 | 0.0099(3) | 0.0117(8) | 0.0055(2) | 0.0008(1) |
| Se11 | 0.0099(4) | 0.0151(8) | 0.0091(3) | 0.0023(8) |
| Se12 | 0.0069(3) | 0.0112(8) | 0.0089(3) | 0.0024(9) |
| Se13 | 0.0096(3) | 0.0148(9) | 0.0065(3) | 0.0016(1) |
| Se14 | 0.0042(2) | 0.0142(8) | 0.0076(3) | 0.0011(1) |
| Se15 | 0.0065(3) | 0.0116(1) | 0.0117(3) | 0.0017(5) |
| Se16 | 0.0070(3) | 0.0121(8) | 0.0087(3) | 0.0029(6) |
| Se17 | 0.0072(3) | 0.0112(8) | 0.0105(3) | 0.0014(2) |
| Se18 | 0.0056(3) | 0.0119(1) | 0.0086(4) | 0.0024(9) |
| Se19 | 0.0059(2) | 0.0116(9) | 0.0064(2) | 0.0015(3) |
| Se20 | 0.0066(3) | 0.0080(8) | 0.0076(2) | 0.0003(1) |
| Se21 | 0.0113(3) | 0.0179(8) | 0.0096(3) | 0.0020(3) |
| Se22 | 0.0129(3) | 0.0129(7) | 0.0091(3) | 0.0042(7) |
| Se23 | 0.0066(3) | 0.0101(8) | 0.0085(3) | 0.0024(2) |
| Se24 | 0.0047(2) | 0.0077(8) | 0.0077(3) | -0.0001(4) |
| Se25 | 0.0109(3) | 0.0133(6) | 0.0117(3) | 0.0049(2) |
| Se26 | 0.0147(4) | 0.0145(7) | 0.0098(3) | 0.0039(5) |
| Se27 | 0.0130(4) | 0.0139(7) | 0.0163(4) | 0.0043(7) |
| Se28 | 0.0154(4) | 0.0182(8) | 0.0083(3) | 0.0002(7) |
| Se29 | 0.0097(4) | 0.0069(7) | 0.0139(4) | 0.0009(5) |
| Se30 | 0.0099(4) | 0.0136(9) | 0.0296(6) | -0.0007(8) |
| Se31 | 0.0130(3) | 0.0096(7) | 0.0156(3) | 0.0066(8) |

| | | | | |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Se32 | 0.0084(3) | 0.0120(7) | 0.0179(4) | 0.0010(2) |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|

Tableau III-9 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) pour le composé $m = 3$. Par symétrie, les composantes U_{23} et U_{12} sont égales à zéro pour tous les atomes.

Ces données confirment les principales caractéristiques et tendances mentionnées pour les composés $m = 1$ et $m = 2$. Si les atomes de plomb possèdent une nouvelle fois les facteurs d'agitation thermique les plus élevés, plusieurs atomes de sélénium présentent des valeurs plus faibles que celles observées pour le composé $m = 1$.

Une autre caractéristique commune à ces trois structures qui pourrait jouer un rôle déterminant sur les propriétés thermiques est liée aux environnements chimiques des atomes de Pb et de Bi et plus particulièrement aux distances interatomiques Pb-Se. Le Tableau III-10 regroupe les distances Pb-Se pour les cinq environnements observés.

| Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄ | | Pb ₅ Bi ₁₂ Se ₂₃ | | Pb ₅ Bi ₁₈ Se ₃₂ | |
|--|-----------|---|-----------|---|-----------|
| Bond types | Distances | Bond types | Distances | Bond types | Distances |
| Pb1– Se | 2.760(5) | Pb1 – Se | 2.743(4) | Pb1 – Se29 | 2.742(3) |
| Pb1– Se (×2) | 2.936(4) | Pb1 – Se (×2) | 2.957(3) | Pb1 – Se32 (×2) | 2.943(2) |
| Pb1– Se (×2) | 2.974(4) | Pb1 – Se (×2) | 2.959(2) | Pb1 – Se31 (×2) | 2.962(2) |
| Pb1– Se | 3.215(6) | Pb1 – Se | 3.242(4) | Pb1 – Se28 | 3.241(3) |
| Pb2 – Se | 2.806(6) | Pb2 – Se | 2.776(4) | Pb2 – Se27 | 2.768(3) |
| Pb2 – Se (×2) | 2.921(4) | Pb2 – Se (×2) | 2.921(3) | Pb2 – Se30 (×2) | 2.911(2) |
| Pb2 – Se (×2) | 3.008(4) | Pb2 – Se (×2) | 3.014(3) | Pb2 – Se27 (×2) | 3.014(2) |
| Pb2 – Se | 3.116(5) | Pb2 – Se | 3.171(3) | Pb2 – Se26 | 3.177(3) |
| Pb3 – Se | 2.935(6) | Pb3 – Se | 2.905(4) | Pb3 – Se31 | 2.895(4) |
| Pb3 – Se (×2) | 3.085(4) | Pb3 – Se (×2) | 3.084(2) | Pb3 – Se29 (×2) | 3.076(2) |
| Pb3 – Se (×2) | 3.133(4) | Pb3 – Se (×2) | 3.116(3) | Pb3 – Se31 (×2) | 3.109(3) |
| Pb3 – Se | 3.417(4) | Pb3 – Se | 3.407(3) | Pb3 – Se19 | 3.404(3) |
| Pb3 – Se (×2) | 3.445(3) | Pb3 – Se (×2) | 3.497(3) | Pb3 – Se25 (×2) | 3.508(3) |
| Pb4 – Se | 2.908(6) | Pb4 – Se | 2.911(4) | Pb4 – Se32 | 2.912(3) |

| | | | | | |
|---------------|----------|---------------|----------|-----------------|----------|
| Pb4 – Se (×2) | 3.054(4) | Pb4 – Se (×2) | 3.052(3) | Pb4 – Se29 (×2) | 3.050(2) |
| Pb4 – Se (×2) | 3.135(4) | Pb4 – Se (×2) | 3.115(2) | Pb4 – Se30 (×2) | 3.111(2) |
| Pb4 – Se | 3.508(4) | Pb4 – Se | 3.498(3) | Pb4 – Se19 | 3.489(3) |
| Pb4 – Se (×2) | 3.555(4) | Pb4 – Se (×2) | 3.587(2) | Pb4 – Se21 (×2) | 3.578(3) |
| Pb5 – Se | 2.910(5) | Pb5 – Se | 2.869(4) | Pb5 – Se30 | 2.847(3) |
| Pb5 – Se (×2) | 3.059(4) | Pb5 – Se (×2) | 3.063(2) | Pb5 – Se32 (×2) | 3.066(2) |
| Pb5 – Se (×2) | 3.148(4) | Pb5 – Se (×2) | 3.147(3) | Pb5 – Se27 (×2) | 3.133(2) |
| Pb5 – Se (×2) | 3.337(5) | Pb5 – Se (×2) | 3.343(3) | Pb5 – Se22 (×2) | 3.338(3) |

Tableau III-10 : Comparaison des distances interatomiques de l’environnement des atomes de Pb pour les composés $m = 1, 2$ et 3 .

De manière systématique, les polyèdres contenant les atomes de Pb en leur centre présentent une asymétrie prononcée qui pourrait trahir la présence de paires d’électrons libres stéréoactives. De telles paires libres peuvent jouer un rôle important sur la symétrie de certains composés tels que PbO et sont généralement observées pour des atomes tels que Pb, Bi ou encore Tl [21]. Des distorsions similaires de certains environnements chimiques ont également été observées dans les composés $Pb_7Bi_4Se_{13}$, $Pb_6Bi_2Se_9$ ou encore $K_2Bi_8Se_{13}$ et ont été attribuées à la présence de paires d’électrons libres [11,22,23]. Plusieurs études récentes menées sur des minéraux tels que les tétraédrites par exemple ont suggéré que cette caractéristique peut induire une forte anharmonicité expliquant les très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau mesurées dans ces composés [13,14]. Dans le cas présent, ces paires d’électrons libres pourraient par conséquent jouer un rôle important dans le transport thermique de nos composés.

V-1.1) Microscopie électronique en transmission sur monocristal

Afin de compléter la description et de visualiser directement la structure cristalline de nos trois composés de base, des analyses complémentaires par microscopie électronique en transmission à haute résolution et en mode STEM ont été menées sur monocristal. La Figure III-34 présente les clichés de diffraction obtenus sur les composés $m = 1, 2$ et 3 .

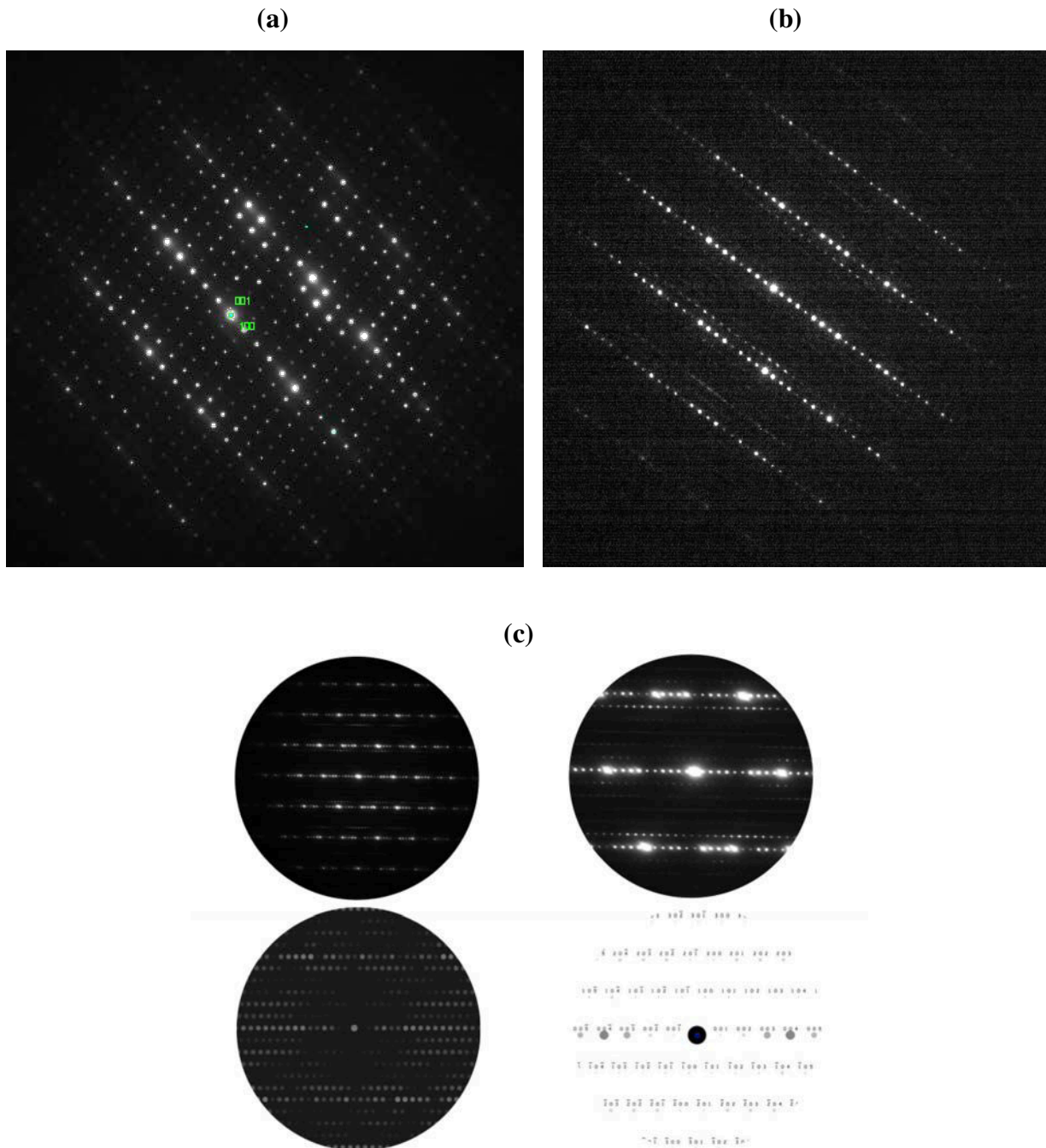


Figure III-34 : Clichés de diffraction des composés (a) $m = 1$ (b) $m = 2$ et (c) $m = 3$.

Ces clichés, pris selon l'axe de zone $[010]$, sont constitués de lignes de diffraction qui regroupent une alternance de tâches intenses et moins intenses. Ces clichés peuvent être parfaitement indexés par le groupe spatial monoclinique $P2_1/m$ pour les composés $m = 1$ et $m = 3$ et le groupe $C2/m$ pour le composé $m = 2$.

La Figure III-35 montre des images obtenues sur les monocristaux $Pb_5Bi_6Se_{14}$ à partir de

l'inverse de la transformée de Fourier et générées par le logiciel Digital Micrograph. Ces images montrent clairement l'alternance de plans atomiques qui caractérise la structure cristalline de ce matériau.

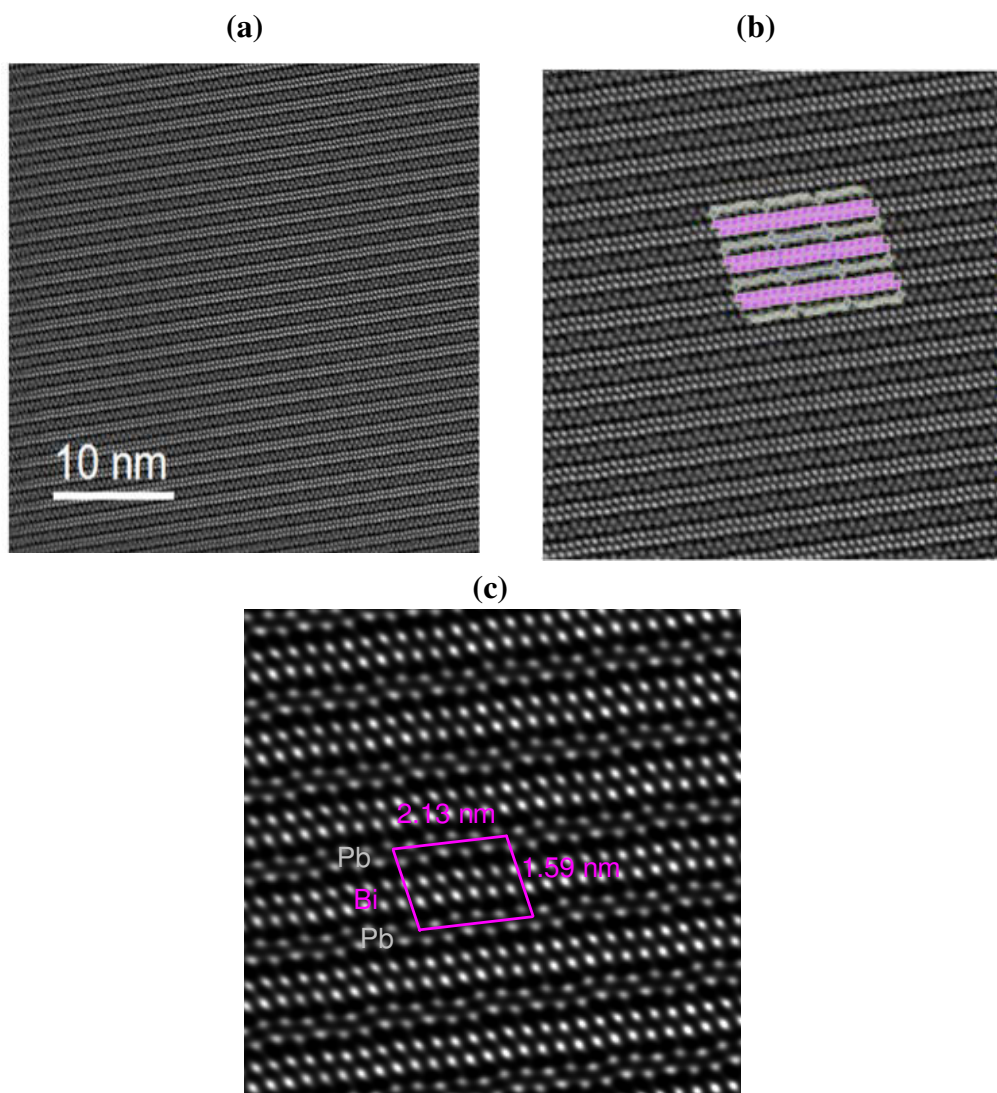


Figure III-35 : Images obtenues à partir de l'inverse de la transformée de Fourier des monocristaux $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ (b) et (c) représentent des zooms réalisés sur l'image (a).

Les différentes dimensions caractérisant la structure cristalline (paramètres de maille, épaisseur d'une couche ou distance entre deux couches de PbSe ou Bi_2Se_3) obtenues à partir de ces images correspondent parfaitement avec celles obtenues par diffraction des rayons X. Par ailleurs, ces plans sont répétitifs, périodiques et très bien ordonné à l'échelle atomique ce qui démontre l'excellente cristallinité de l'échantillon. La luminosité des colonnes atomiques dans les images STEM est proportionnelle au numéro atomique Z de l'élément examiné. Par

conséquent, les sites atomiques dans le réseau cristallin peuvent être directement reconnus dans ces images à haute résolution (les Figures III-35(b) et III-35(c) sont des zooms de la Figure III-35(a)). Les points lumineux dans les images correspondent aux projections des atomes Bi qui sont les atomes les plus lourds dans notre composé. Les points plus sombres sont les images atomiques du Pb qui possède un Z très proche de celui du Bi ($Z = 82$ pour le plomb et $Z = 83$ pour le bismuth). Le sélénium étant beaucoup plus léger que le plomb et le bismuth ($Z = 34$), les atomes de Se sont les plus sombres des trois éléments. Comme notre image STEM est également à fond sombre, le Se ne peut pas être visualisé sur cette image.

L'étude des monocristaux sur un deuxième microscope électronique en transmission doublement corrigé, a permis d'obtenir des images en mode STEM en champ sombre et en champ clair. Grâce à la double correction, les atomes de Se sont maintenant visibles sur ces images. Sur les Figures III-36a et III-36c réalisées en champs sombre, les atomes clairs sont les atomes de Bi et de Pb tandis que les atomes plus sombres (couleur grise) sont les atomes de Se. Sur les Figures III-36b et III-36d en champ clair, les atomes sombres sont les atomes de Bi et de Pb alors que les atomes plus clairs (couleur grise) sont les atomes de Se.

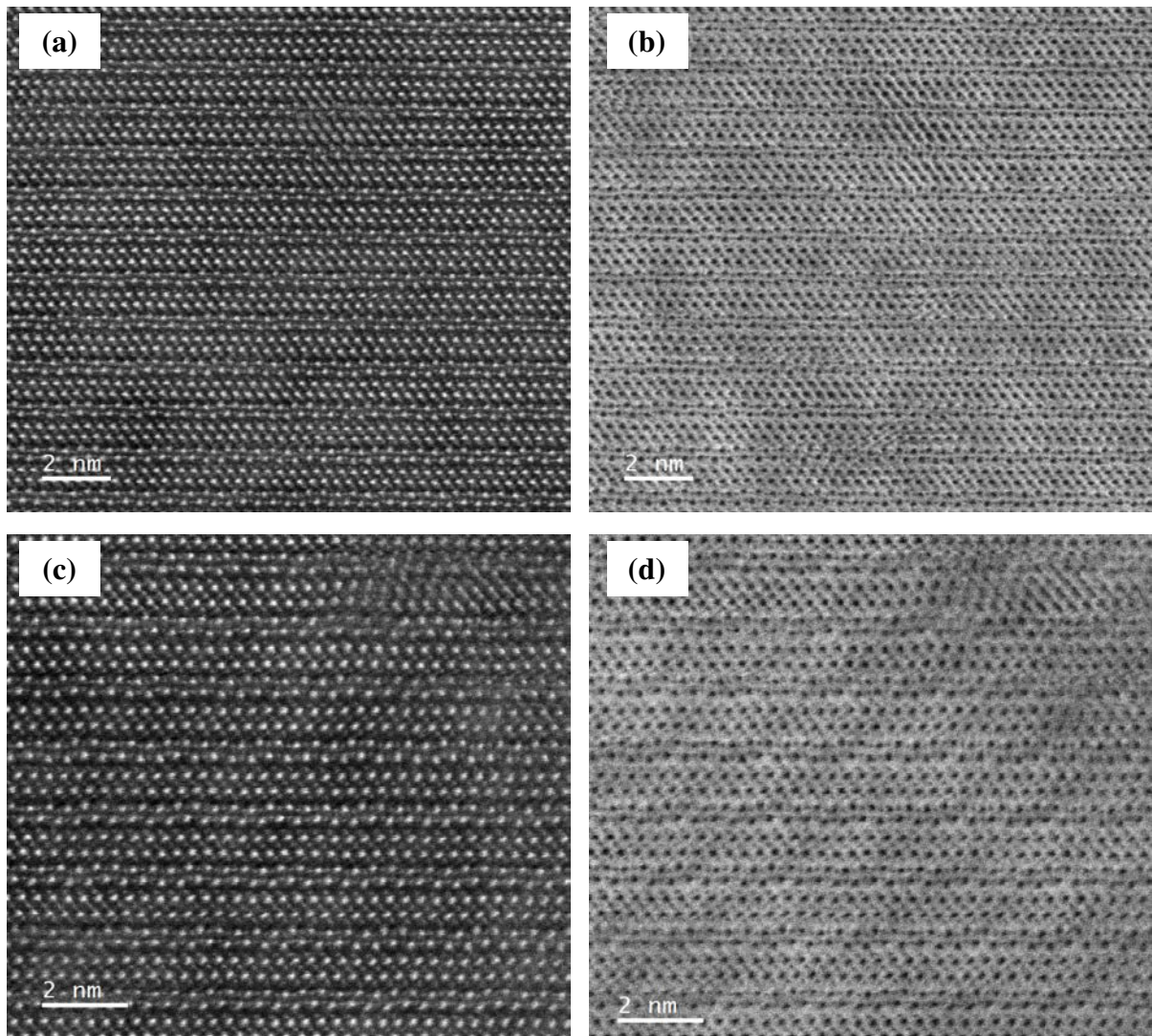


Figure III-36 : Images en mode STEM (a) et (c) en champ sombre ; (b) et (d) images en champ clair du composé $m = 1$ (microscope JEM – ARM200F).

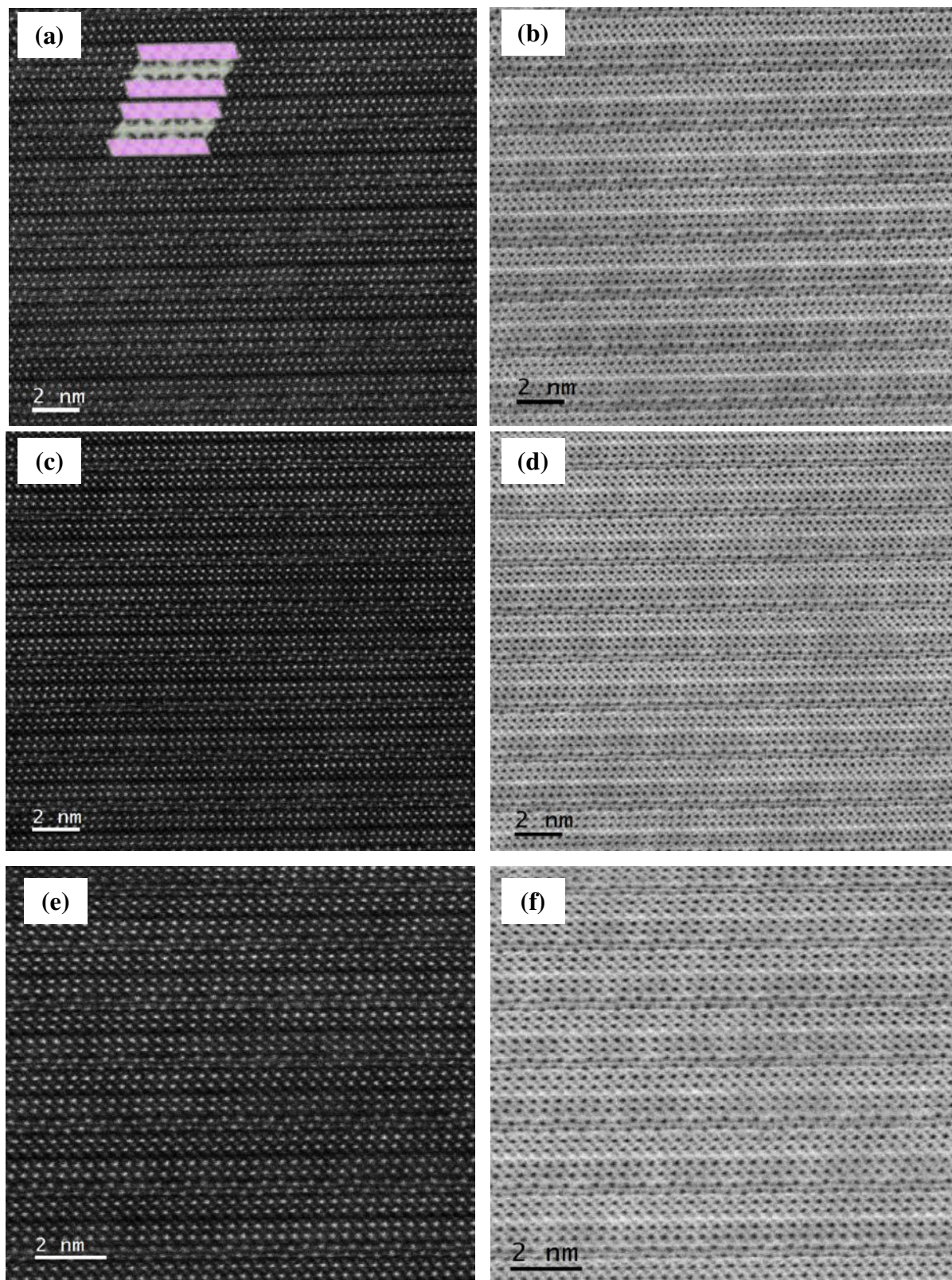


Figure III-37 : Images en mode STEM (a) (c) et (e) en champ sombre ; (b) (d) et (f) en champ clair du composé $m = 2$ obtenues au microscope électronique en transmission JEM – ARM200F.

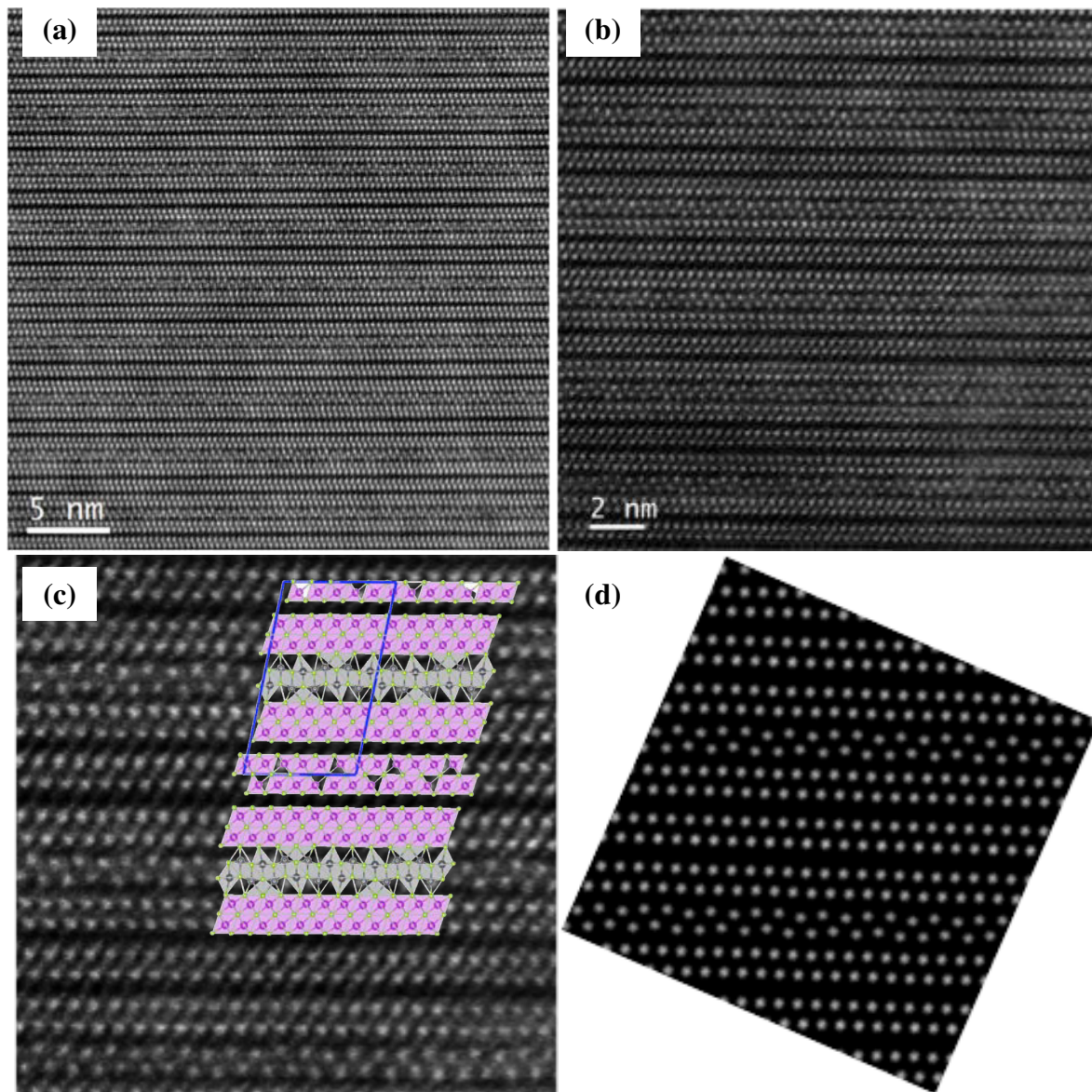


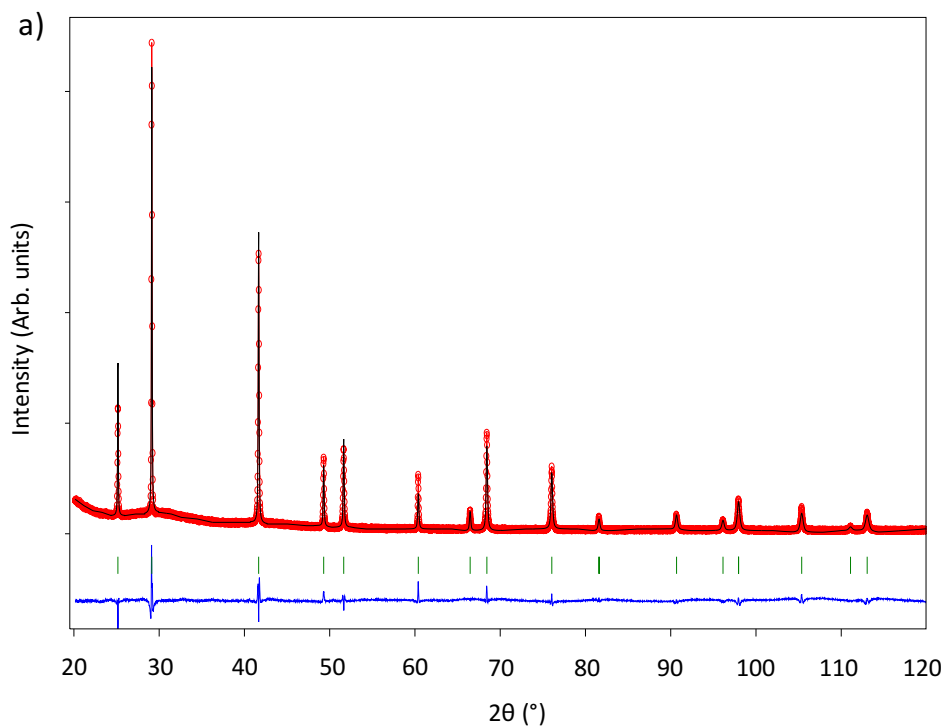
Figure III-38 : Images en champ sombre en mode STEM du composé $m = 3$ obtenues au microscope électronique en transmission JEM – ARM200F. (b), (c) et (d) sont des zooms réalisés sur l'image (a).

L'ensemble de ces images confirme que la structure cristalline monoclinique de ces composés est caractérisée par une alternance de couches de PbSe entourant m couches de Bi_2Se_3 . De plus, ces analyses n'ont pas indiqué la présence éventuelle de lacunes ou d'atomes interstitiels. Enfin, les clichés de diffraction obtenus sont en parfait accord avec la structure cristalline déterminée par diffraction des rayons X et n'indiquent pas la présence de modulation supplémentaire (c'est-à-dire de superstructure).

V-2) Synthèse des composés polycristallins

Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, la synthèse de ces matériaux sous forme polycristalline nécessite au préalable la synthèse des précurseurs binaires PbSe et Bi₂Se₃. Tous les précurseurs synthétisés ont été systématiquement analysés par diffraction des rayons X sur poudre afin de s'assurer de l'obtention de la phase recherchée et de leur pureté (dans la limite de détection de cette technique).

Tous les précurseurs Bi₂Se₃ et PbSe synthétisés au cours de ces travaux se sont révélés être purs, ne présentant aucune phase secondaire détectable par DRX. La Figure III-39 présente un exemple de diffractogramme obtenu pour les composés Bi₂Se₃ et PbSe, respectivement.



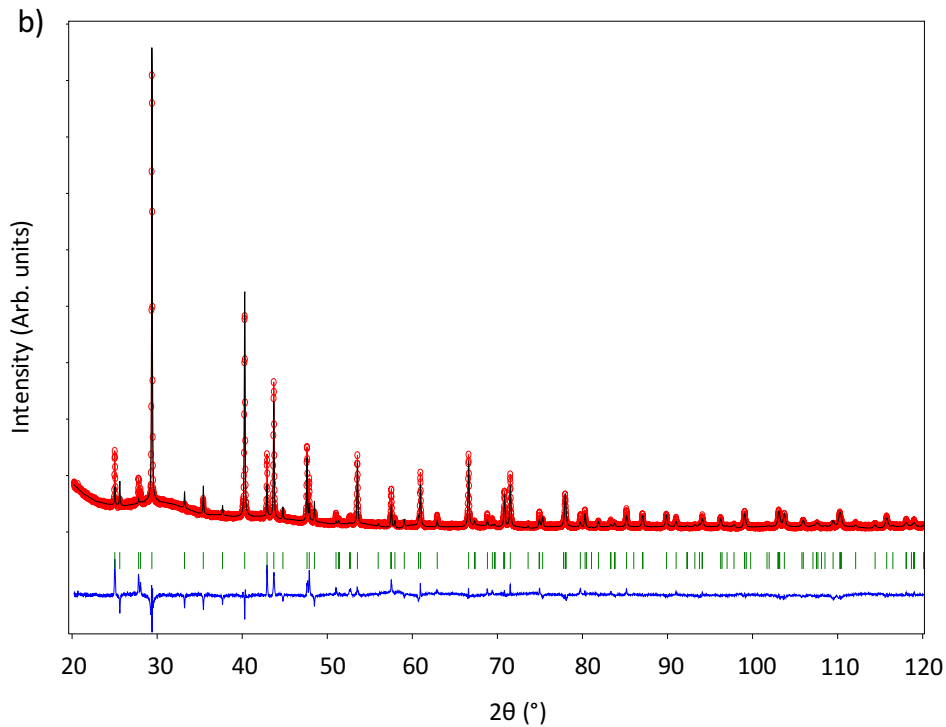


Figure III-39 : Diffractogrammes des précurseurs a) PbSe et b) Bi₂Se₃.

Pour les différentes substitutions faites au cours de ces travaux, plusieurs autres précurseurs ont été synthétisés. Les Figures III-40, III-41, III-42, III-43 et III-44 présentent les diffractogrammes du précurseur PbSe substitué avec de l'argent pour les séries $m = 1, 2$ et 3 mais aussi ceux substitués au tellure, au soufre, à l'iode et au sodium, respectivement. Ces diagrammes de diffraction montrent clairement que tous nos précurseurs sont purs (absence de pics supplémentaires par rapport à la référence PbSe). Le décalage des pics dans les précurseurs contenant l'élément substituant par rapport aux pics de PbSe est probablement dû à un faible changement des paramètres de maille.

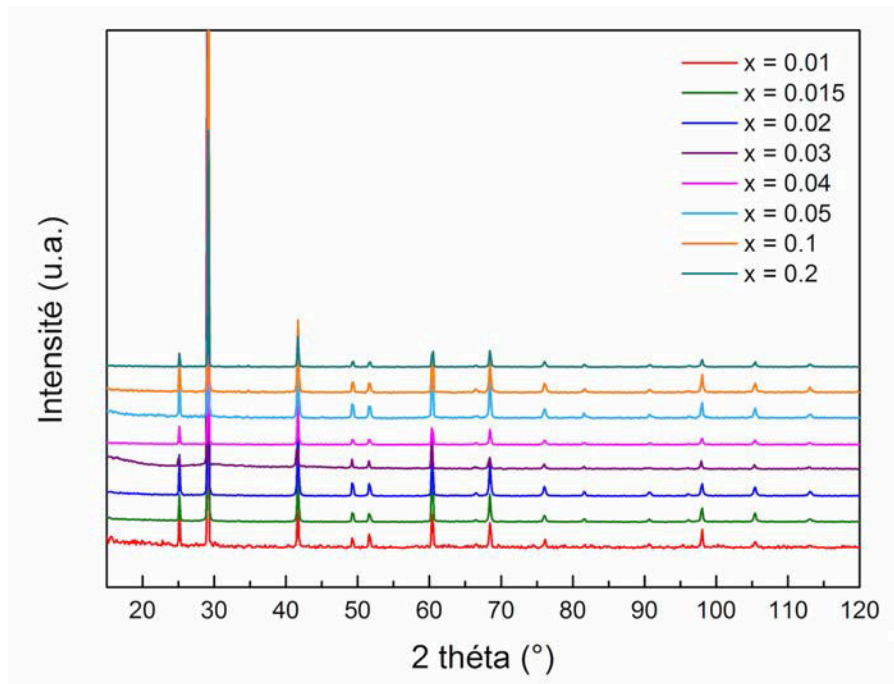


Figure III-40 : Diffractogrammes des précurseurs $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$.

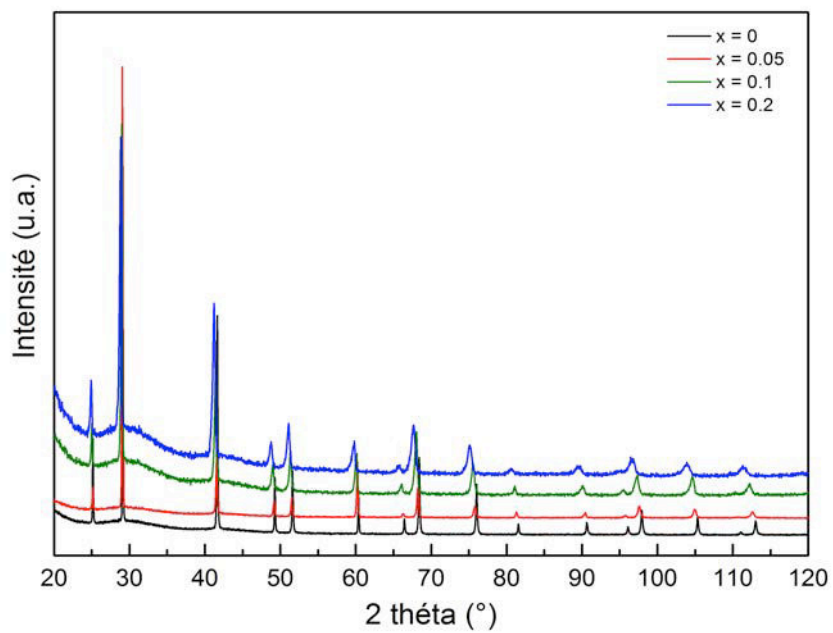


Figure III-41 : Diffractogrammes des précurseurs $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$.

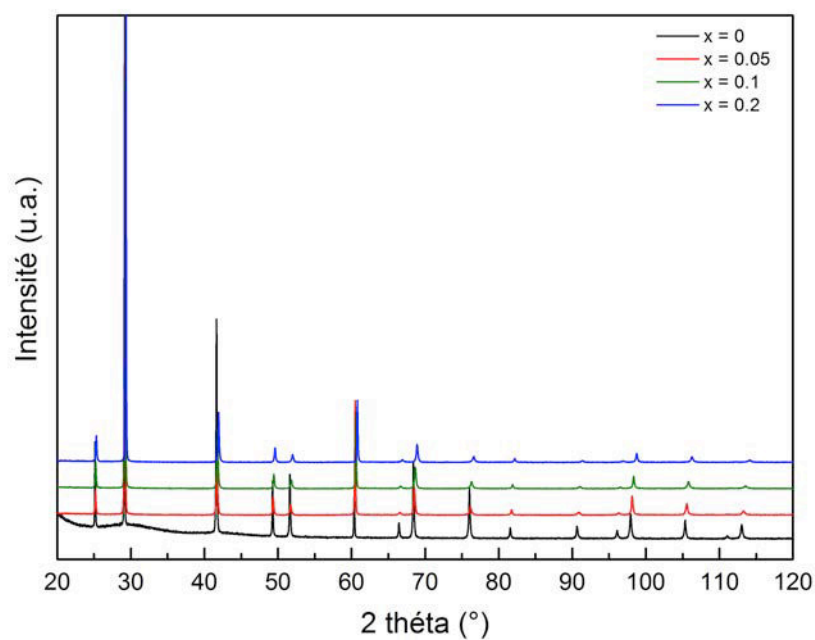


Figure III-42 : Diffractogrammes des précurseurs $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$.

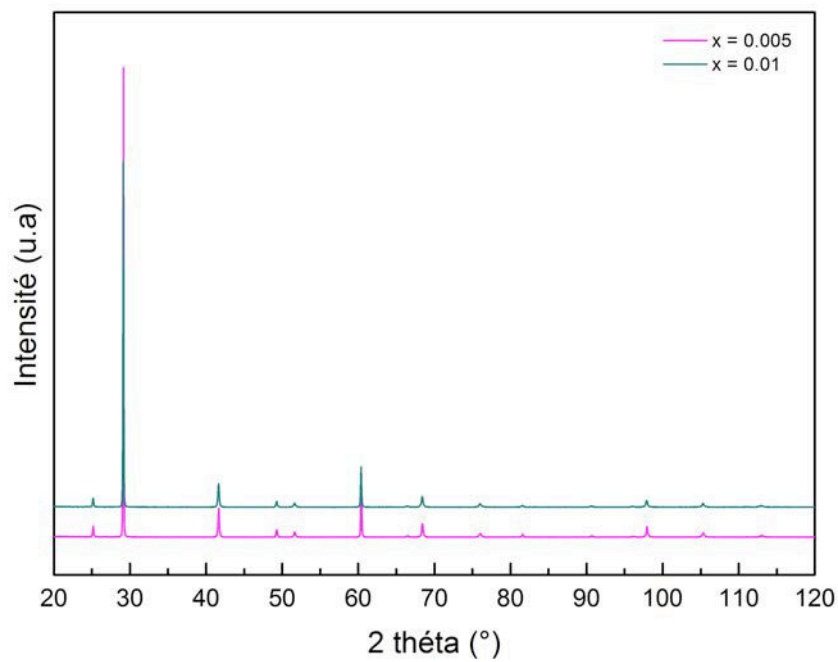


Figure III-43 : Diffractogrammes des précurseurs $\text{PbSe}_{1-x}\text{I}_x$.

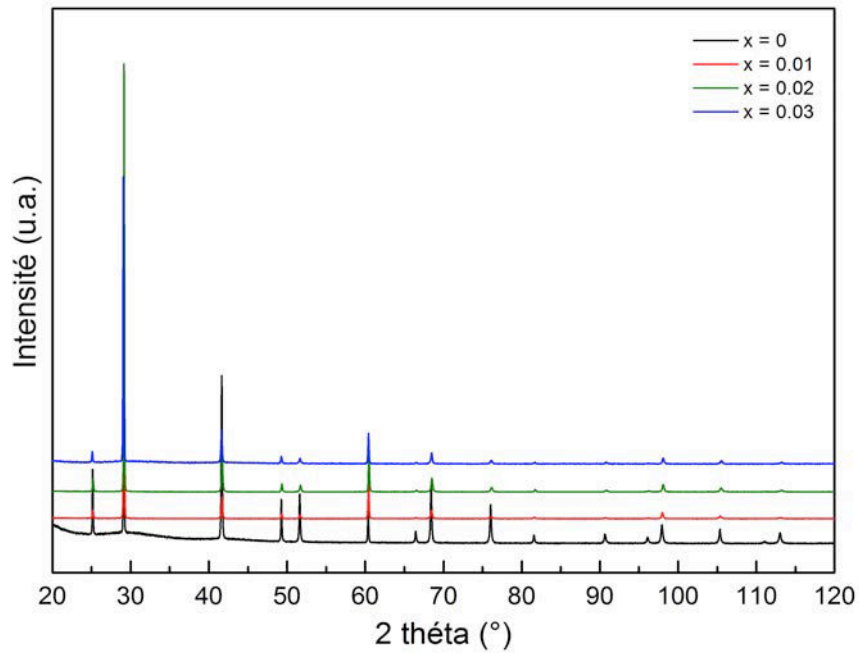


Figure III-44 : Diffractogrammes des précurseurs $\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$.

V-3) Composés de base $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, 3$)

V-3.1) Diffraction des rayons X

La Figure III-45 présente les diffractogrammes obtenus après un recuit de 20 jours des composés $m = 1, 2$ et 3 synthétisés à partir de précurseurs Bi_2Se_3 et PbSe en proportions stœchiométriques.

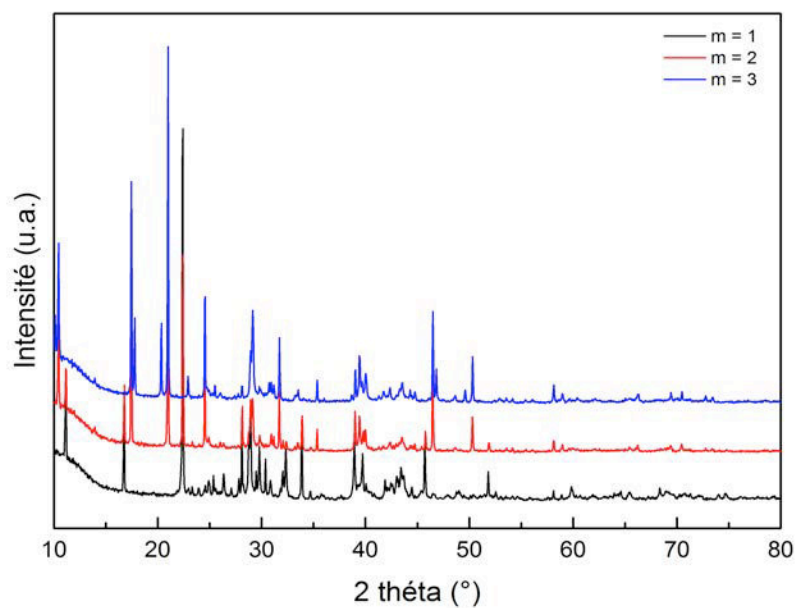
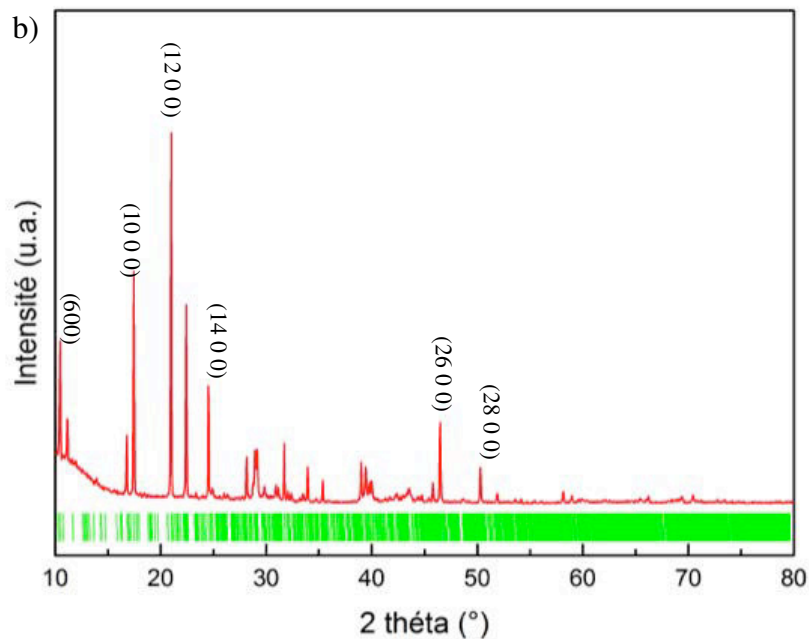
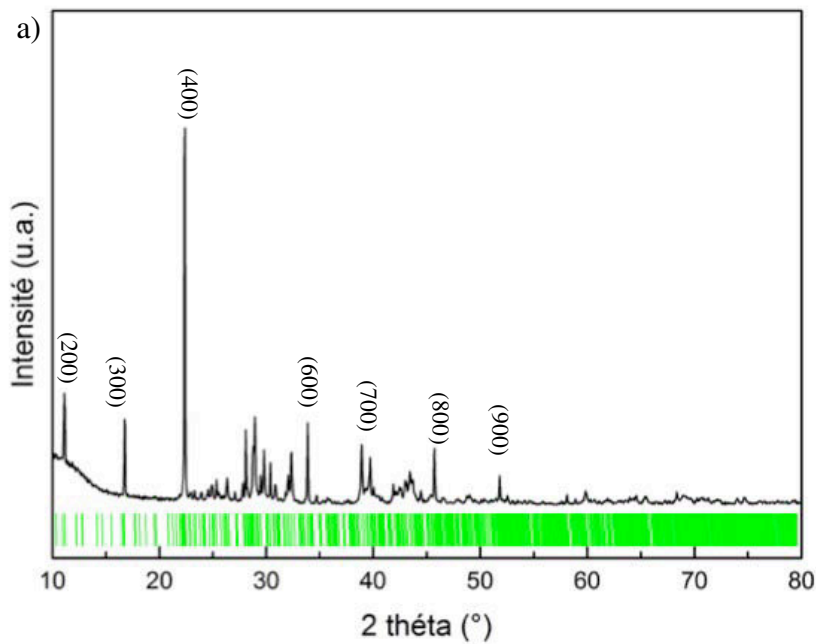


Figure III-45 : Diffractogrammes des composés $m = 1, 2$ et 3 après 20 jours de recuit.

L'ensemble des pics de diffraction observé pour ces trois composés est cohérent avec les diffractogrammes théoriques calculés à partir des données collectées par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure III-46). Il est important de noter que la structure lamellaire de ces composés induit une certaine texturation de la poudre lors de la mesure. De ce fait, une forte modification de l'intensité des pics de diffraction est observée, les pics de diffraction de type $(h00)$ pour les composés $m = 1$ et 2 et $(00l)$ pour le composé $m = 3$ présentant de manière systématique une intensité plus élevée par rapport aux autres pics. Cette texturation ne nous a pas permis de réaliser des affinements de Rietveld de ces diffractogrammes pour déterminer, par exemple, les paramètres de maille de ces composés.



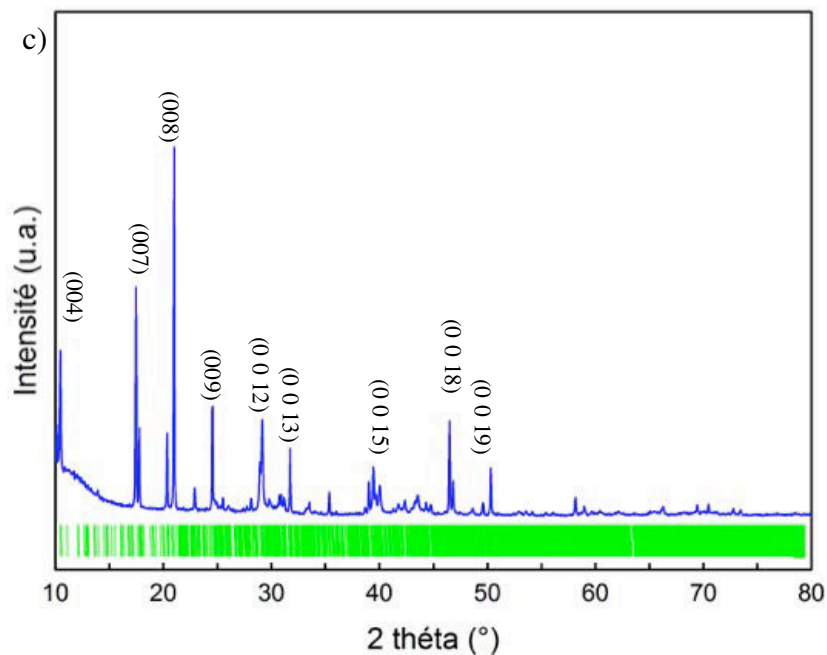


Figure III-46 : Diffractogrammes des composés a) $m = 1$, b) $m = 2$ et c) $m = 3$. Les réflexions attendues (représentées en vert) sont celles calculées à partir des données obtenues par diffraction des rayons X sur des monocristaux de $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$, $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ et $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$.

V-3.2) Homogénéité chimique et composition réelle

Bien que la diffraction des rayons X ait suggéré l'absence de phase secondaire, nous avons poursuivi nos analyses par la microscopie électronique à balayage afin de déterminer la présence d'éventuelles très faibles fractions de phase secondaire (indétectable par DRX) et de vérifier l'homogénéité chimique de nos composés. De manière systématique, les surfaces des échantillons présentent des stries de polissage apparues lors de cette étape, du fait des propriétés mécaniques de ces matériaux.

Les données recueillies après analyse des composés $m = 1$, 2 et 3 sont rassemblées sur les Figures III-47, III-48 et III-49, respectivement. Les études ont été menées sur les échantillons obtenus après frittage SPS. Chaque figure est composée d'une image en électrons rétrodiffusés (BSE) qui permet de révéler la présence éventuelle de phases secondaires. Ces images sont accompagnées des cartographies X qui permettent de déterminer la distribution spatiale de chaque élément chimique présent dans le matériau (Pb, Bi et Se).

Les images obtenues pour le composé $m = 1$ en mode BSE montrent une surface homogène qui indique l'absence de phases secondaires au sein de ce matériau. Cependant, les résultats de la cartographie X sur ce même matériau révèlent la présence d'inhomogénéités

entre le plomb et le bismuth alors que le sélénium est réparti de manière parfaitement homogène. Ces zones d'inhomogénéité sont de l'ordre d'une dizaine de microns et sont en faibles proportions. Ceci suggère l'existence d'un écart à la stoechiométrie et donc d'un domaine d'existence sur le diagramme de phase PbSe-Bi₂Se₃ à 873 K. Ces remarques restent valables pour les composés $m = 2$ et $m = 3$ avec une distribution homogène du Se et de légères variations de la concentration en plomb et en bismuth sur certaines zones. Les compositions moyennes sont $\text{Pb}_{4.64}\text{Bi}_{12.35}\text{Se}_{23.20}$ / $\text{Pb}_{6.56}\text{Bi}_{10.68}\text{Se}_{23.20}$ et $\text{Pb}_{4.04}\text{Bi}_{18.32}\text{Se}_{32.52}$ / $\text{Pb}_{5.71}\text{Bi}_{17.13}\text{Se}_{32.52}$ pour les composés $m = 2$ et $m = 3$ respectivement.

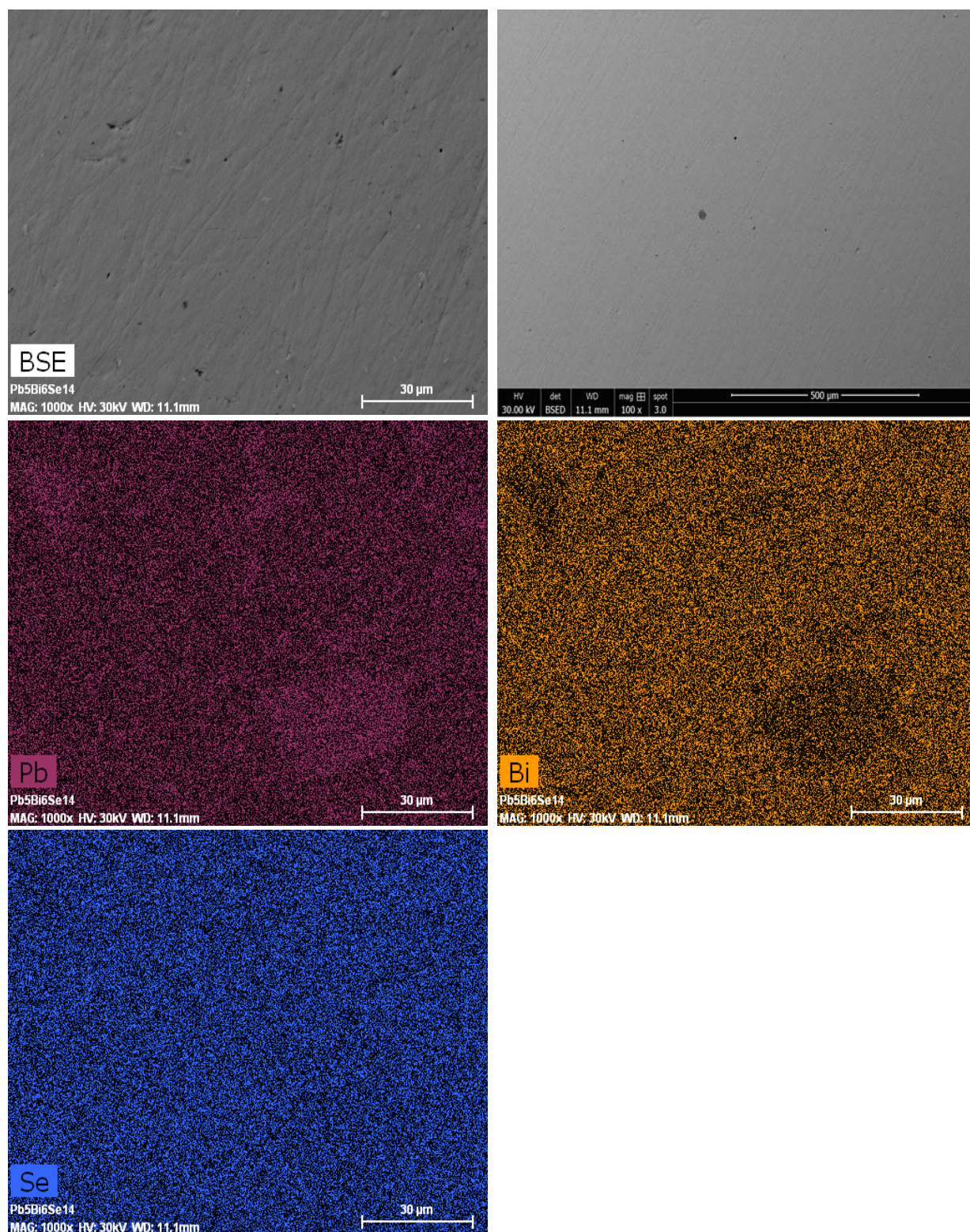


Figure III-47 : Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé $m = 1$.

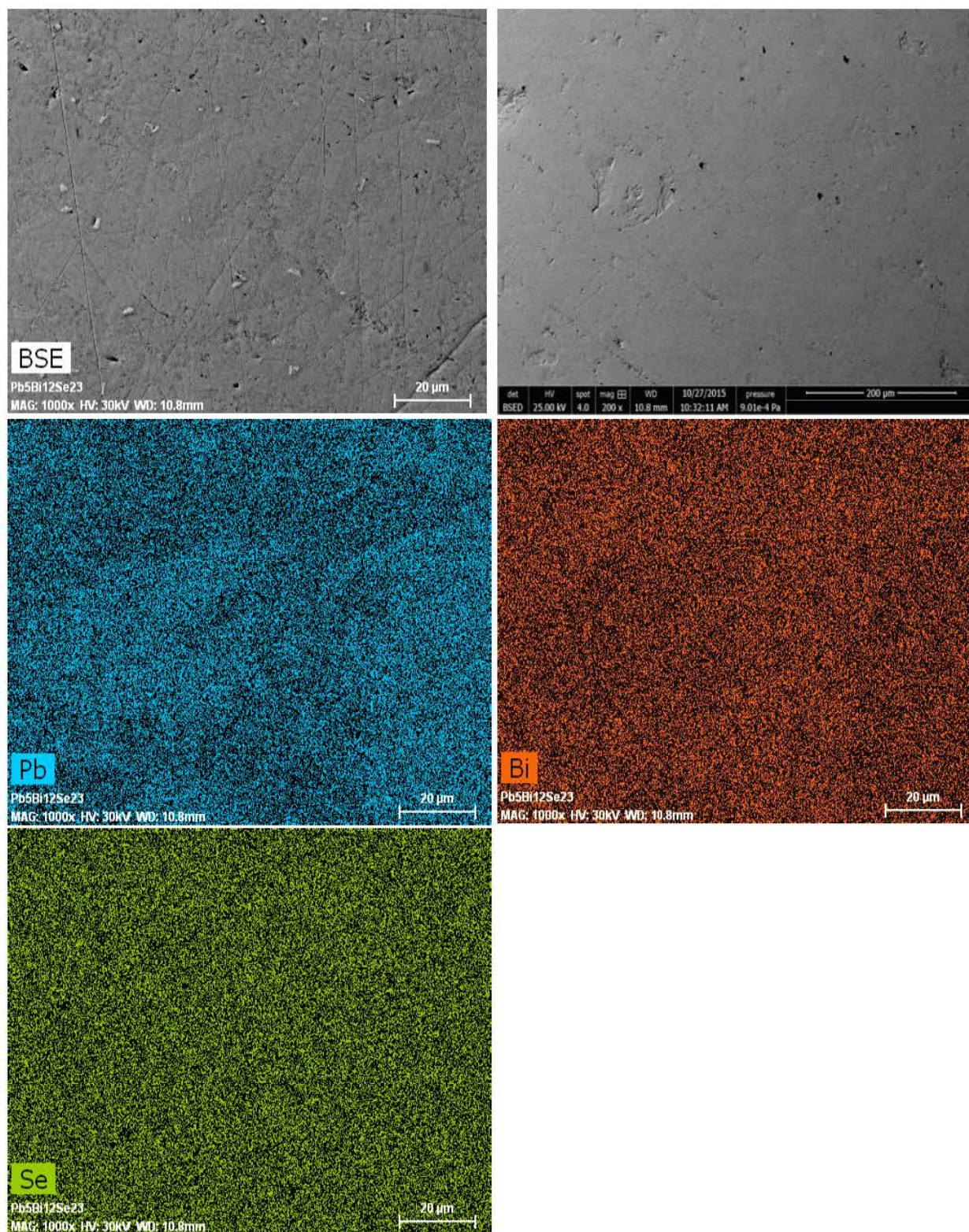


Figure III-48 : Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé $m = 2$.

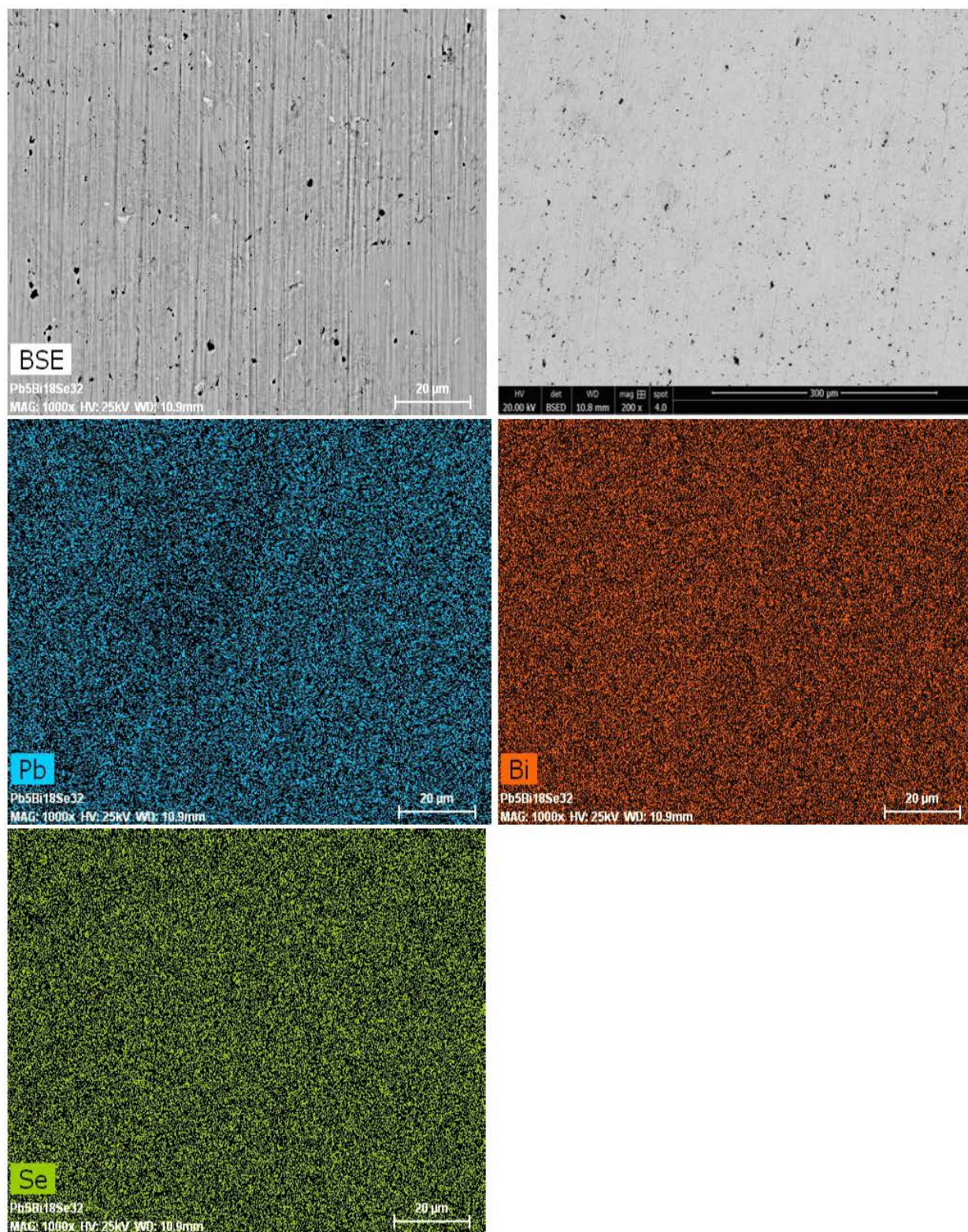


Figure III-49 : Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé $m = 3$.

Bien que les analyses par microscopie électronique à balayage aient révélé des zones très localisées au niveau desquelles des variations de la distribution des atomes de plomb et de bismuth sont observées, les compositions chimiques réelles déterminées par microsonde de Castaing sont cohérentes avec les compositions nominales. En effet, les compositions réelles obtenues $\text{Pb}_{4.96}\text{Bi}_{6.03}\text{Se}_{14.01}$, $\text{Pb}_{5.67}\text{Bi}_{11.42}\text{Se}_{22.92}$ et $\text{Pb}_{4.7}\text{Bi}_{17.79}\text{Se}_{32.52}$ correspondent aux compositions théoriques. Ces compositions réelles ont été obtenues en moyennant environ 90 points de mesure par échantillon et en les normalisant à 25, 40 et 55 atomes par formule chimique pour les composés $m = 1, 2$ et 3 , respectivement. En particulier, les mesures réalisées sur le composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ n'ont pas révélé la présence d'une concentration significative de lacunes sur le site du plomb comme suggéré par Zhang et coll [10].

V-3.3) Stabilité thermique

Afin d'évaluer le domaine de stabilité et de détecter d'éventuelles transitions ou décompositions pour le composé $m = 1$, nous avons réalisé des analyses de calorimétrie différentielle et thermogravimétriques entre 300 et 723 K. La Figure III-50 illustre les données collectées lors de la montée en température. Le signal thermogravimétrique (TG) montre une très faible prise de masse lors de la montée en température qui s'élève au maximum à environ 0,02% à 723 K. Cette très faible augmentation est probablement due à une légère oxydation de la surface de l'échantillon lors de la montée en température. Le signal de calorimétrie différentielle (ATD) reste pratiquement constant avec la température, la légère augmentation observée pouvant être due à un phénomène de frittage de la poudre lors de la montée en température. Ces données indiquent l'absence d'événements endothermiques ou exothermiques sur cette gamme de température suggérant une bonne stabilité thermique de cet échantillon jusqu'à 723 K.

Ces résultats sont cohérents avec le digramme de phase pseudo-binaire $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ [1] qui indique que cet échantillon est stable jusqu'à 993 K, température à laquelle une décomposition péritectique a lieu. De plus, ils indiquent que les propriétés de transport de ces composés peuvent être mesurées jusqu'à 723 K sans risque de sublimation excessive des éléments ou de décomposition du matériau.

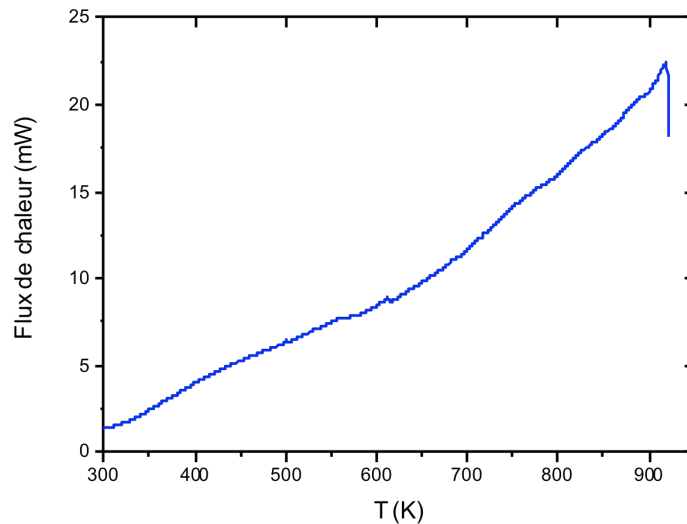


Figure III-50 : Dépendance en température du flux de chaleur du composé $m = 1$ mesurée par analyse thermique différentielle (DCS 121 SETARAM).

V-4) Composé $m = 1$ substitué avec du tellure $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$ ($x = 0,25 ; 0,5$ et $1,0$)

V-4.1) Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des composés substitués au tellure et du composé parent $m = 1$ sont représentés Figure III-51. Si pour les composés $x = 0$, $x = 0,25$ et $x = 0,5$ un recuit de 18 jours a permis d'obtenir un composé exempt de phases secondaires, un recuit plus long de 26 jours a été nécessaire pour un obtenir un résultat similaire pour le composé $x = 1$. En effet, sur la figure III-52 qui montre les diffractogrammes à différents temps de recuit de ce composé, on remarque l'existence d'un pic supplémentaire à 20° . Ce pic correspondant à une phase secondaire, qui peut être soit PbTe ou Bi_2Se_3 , disparaît après un recuit de 26 jours. Le faible décalage observé entre certains pics de diffraction des composés au tellure et du composé parent $m = 1$ est très probablement dû à une modification des paramètres de maille et indique que le tellure s'est inséré avec succès dans la structure cristalline.

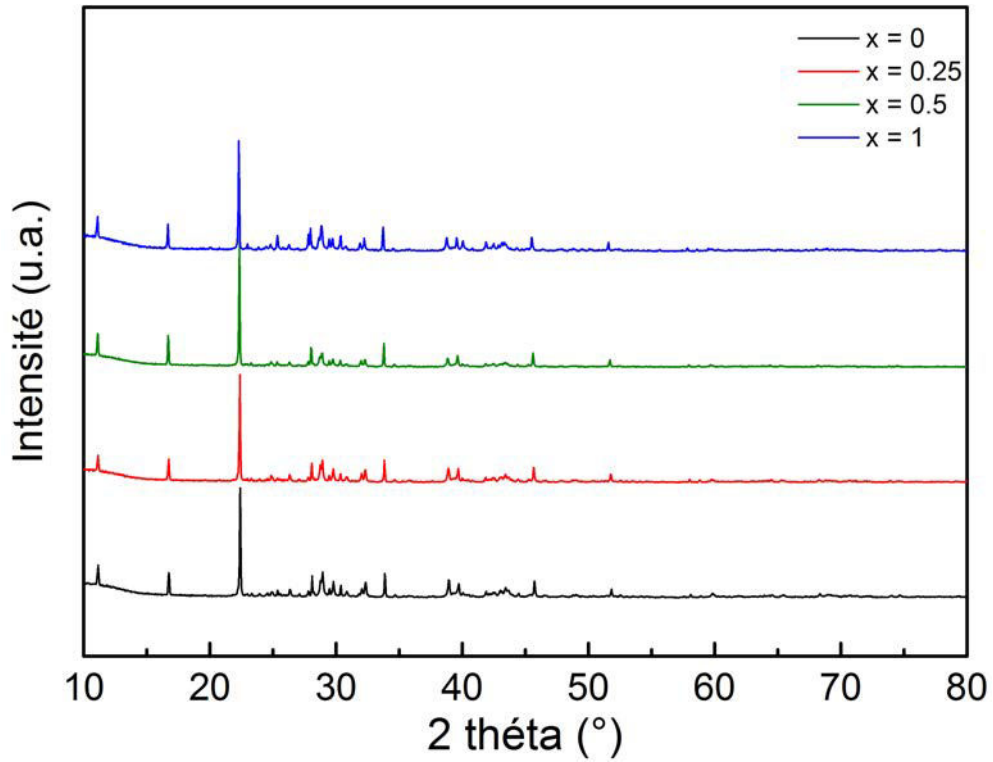


Figure III-51 : Diffractogrammes des échantillons substitués au tellure après recuit.

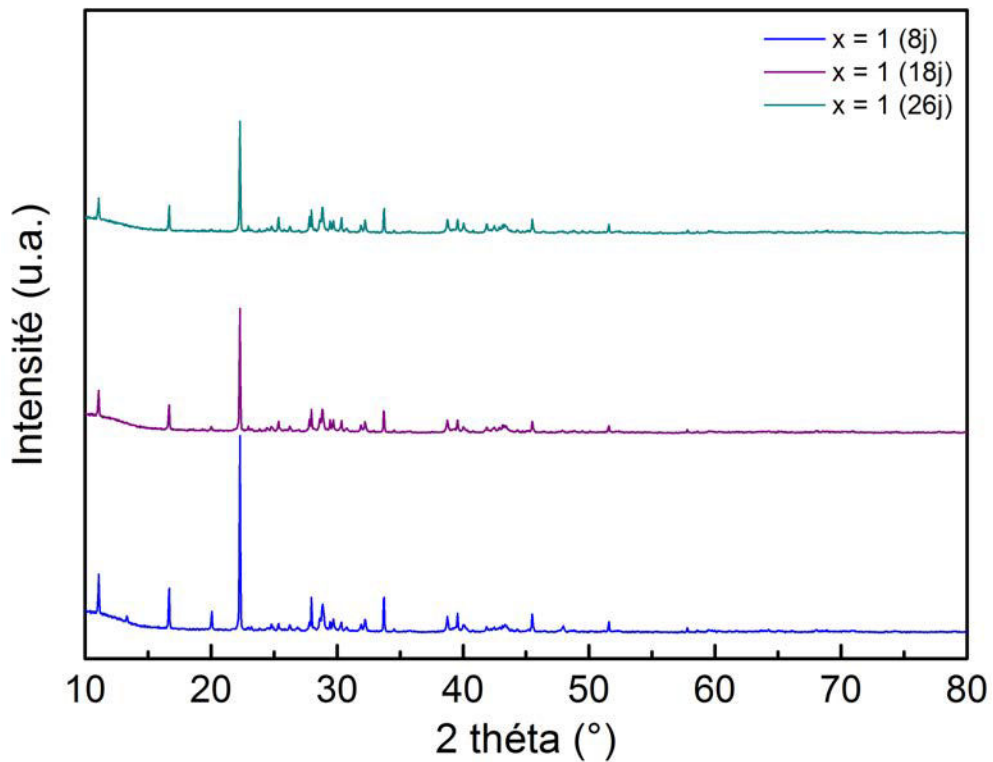


Figure III-52 : Diffractogrammes de l'échantillon $x = 1$ substitué au tellure après différentes durées de recuit.

V-4.2) Homogénéité chimique et composition réelle

Les images obtenues par microscopie à balayage sur les composés $x = 0,25$ et $0,5$ ont confirmé l'absence de phase secondaire. Si le sélénium présente toujours une distribution très homogène, les cartographies X réalisées sur ces deux matériaux (Figures III-53 et III-54) indiquent que des zones plus riches en plomb et moins riches en bismuth existent également. Ceci suggère que la substitution du sélénium par du tellure n'a que peu voire pas d'influence sur la distribution du Pb et du Bi. La distribution du tellure est quant à elle relativement bien homogène avec quelques zones très localisées un peu plus riches. En revanche, pour le composé $x = 1$, la distribution du tellure apparaît moins homogène ce qui semble cohérent avec le temps de recuit plus long qu'a nécessité cet échantillon.

Les compositions réelles déterminées par microsonde de Castaing (Tableau III-11) montrent, qu'en moyenne, une bonne corrélation entre composition nominale et réelle existe pour cette série d'échantillons.

| Composition théorique | Composition réelle |
|-------------------------------|---|
| $Pb_5Bi_6Se_{13.75}Te_{0.25}$ | $Pb_{5.01(5)}Bi_{5.91(10)}Se_{13.88(10)}Te_{0.20(5)}$ |
| $Pb_5Bi_6Se_{13.5}Te_{0.5}$ | $Pb_{5.26}Bi_{5.72}Se_{13.58}Te_{0.44}$ |
| $Pb_5Bi_6Se_{13}Te_1$ | $Pb_{5.31}Bi_{5.67}Se_{13.07}Te_{0.95}$ |

Tableau III-11 : Compositions chimiques réelles des échantillons substitués au tellure déterminées par des mesures de microsonde.

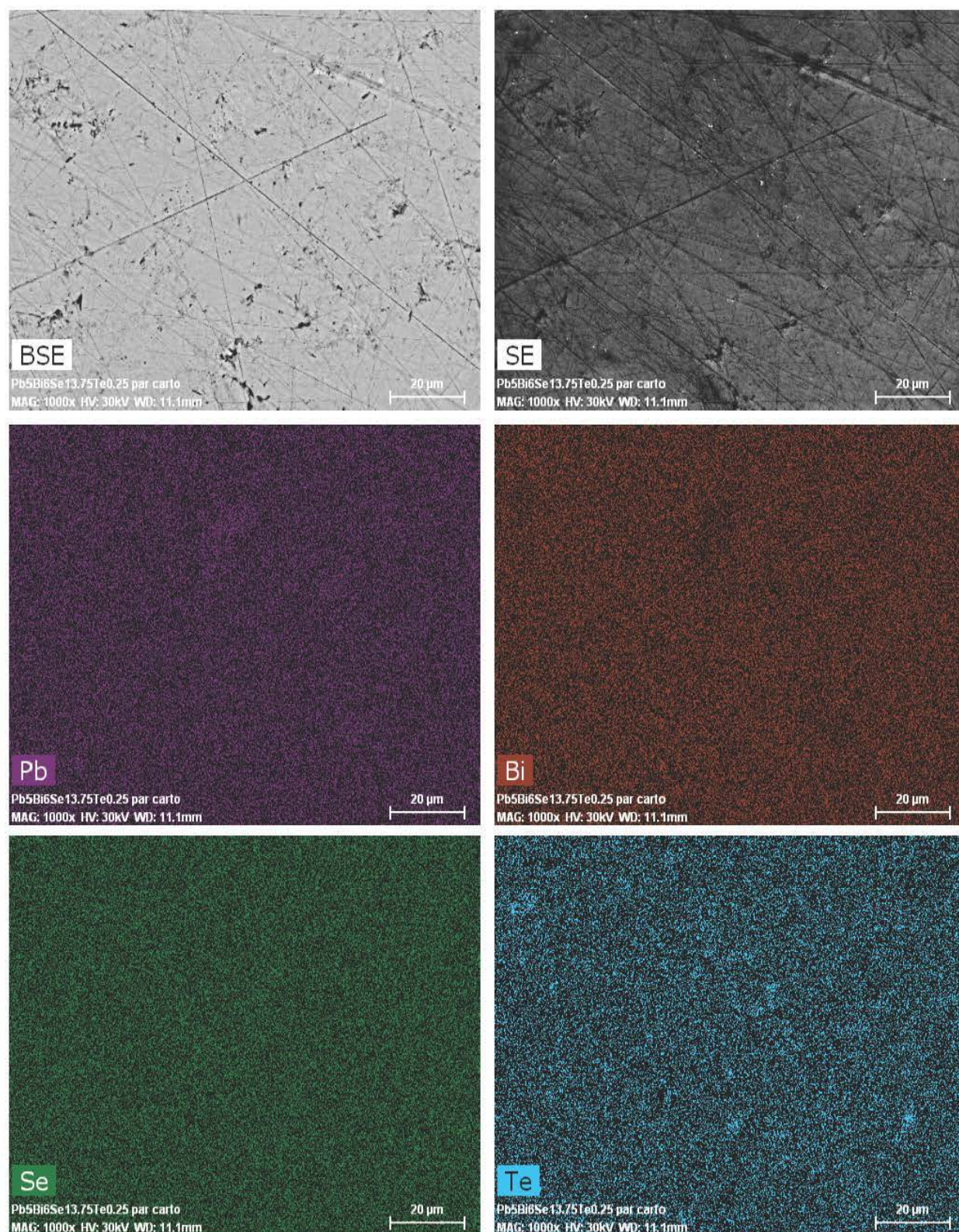


Figure III-53 : Images BSE, SE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué au tellure avec $x = 0,25$.

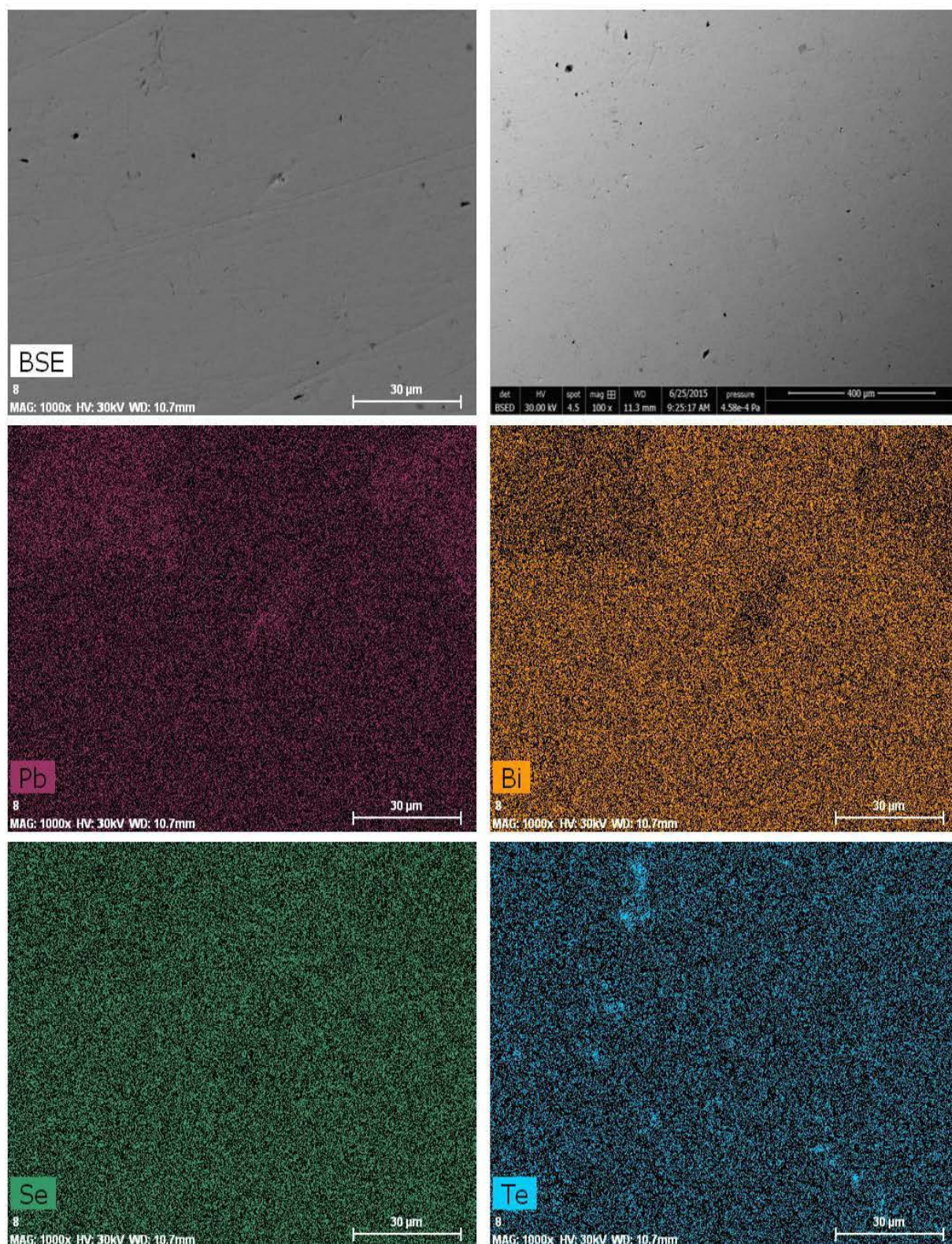


Figure III-54 : Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué au tellure avec $x = 0,5$.

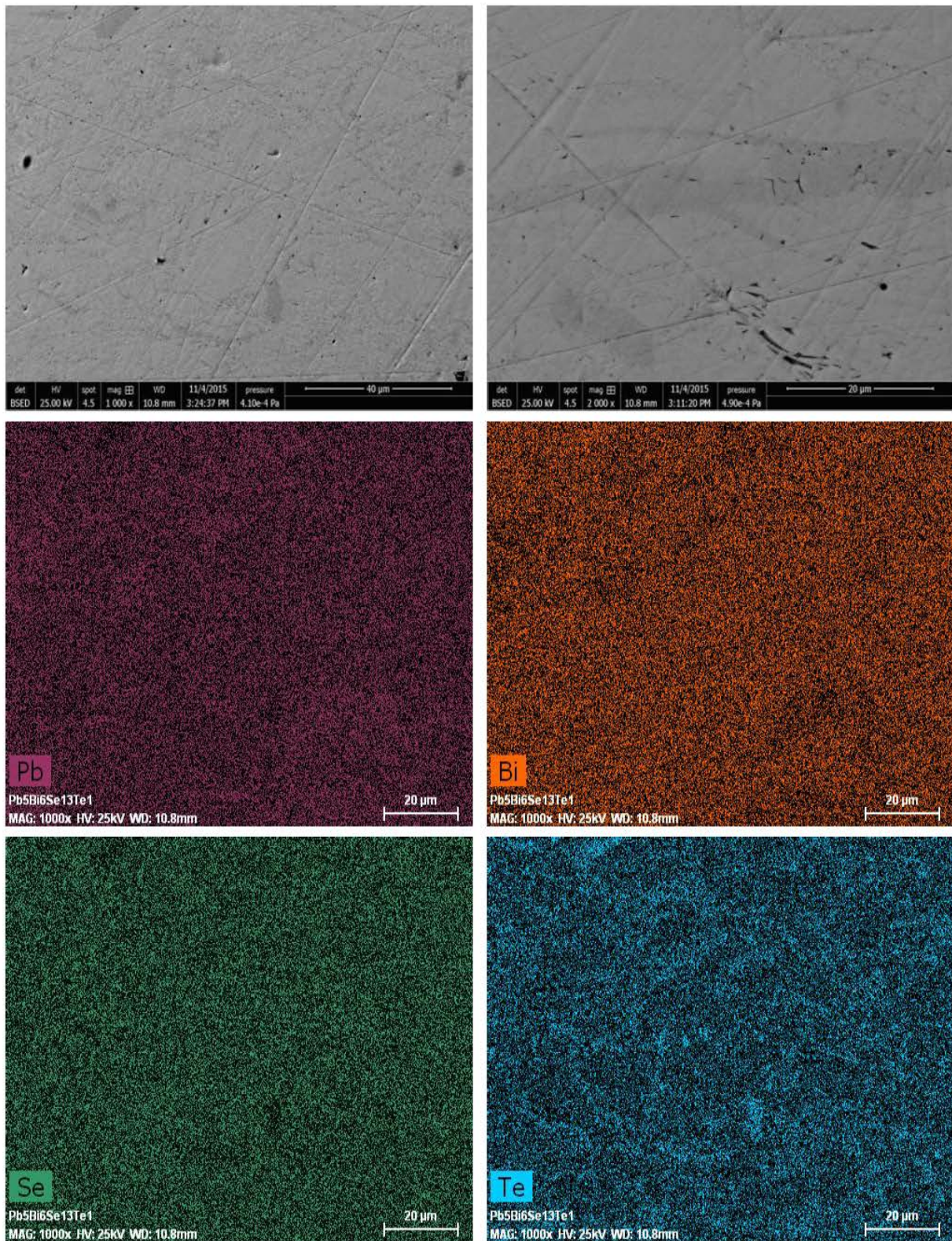


Figure III-55 : Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué au tellure avec $x = 1,0$.

V-5) Composés $m = 1$ substitués à l'argent

Les études précédentes réalisées sur le composé $m = 1$ substitué avec de l'argent ont suggéré une limite de solubilité élevée pour cet élément (jusqu'à $x = 1$) [20]. Par conséquent, nous avons synthétisé, plusieurs échantillons substitués avec de l'argent afin de vérifier ces résultats et de pouvoir étudier de manière détaillée l'évolution des propriétés de transport en fonction de x . Pour ce faire, et en supposant que les atomes d'argent se substituent principalement aux atomes de plomb, sept échantillons $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ avec $x = 0,05$; $0,075$; $0,1$; $0,15$; $0,2$; $0,5$ et $1,0$ ont été synthétisés. Cependant, afin de limiter le nombre de figures présentées dans cette partie, seules les cartographies réalisées sur les composés $x = 0,05$; $x = 0,15$ et $x = 1,0$ seront montrées. Ces trois compositions permettent de dégager les principales caractéristiques de cette série d'échantillons.

V-5.1) Diffraction des rayons X

La Figure III-56 regroupe l'ensemble des diffractogrammes obtenus sur cette série de composés. Un recuit total plus court de 10 jours a été suffisant pour obtenir des échantillons purs. A l'instar des échantillons substitués au tellure, tous les pics de diffraction observés peuvent être indexés en considérant la structure cristalline du composé $m = 1$. Ces premiers résultats suggèrent que les atomes d'argent se sont bien insérés dans la structure cristalline jusqu'à la probable limite de solubilité de $x = 1,0$.

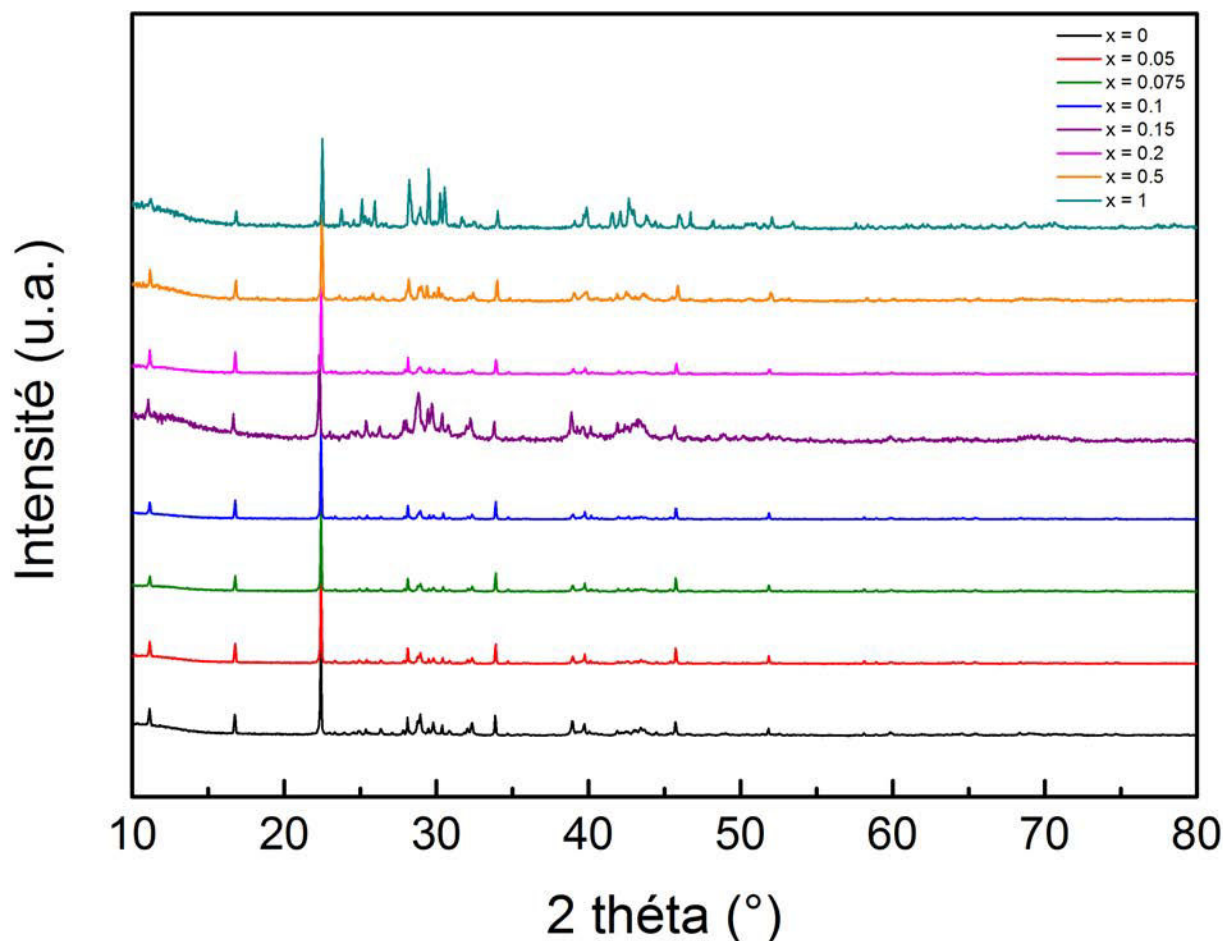


Figure III-56 : Diffractogrammes des échantillons substitués à l'argent après recuit.

V-5.2) Homogénéité chimique et composition chimique réelle

Les Figures III-57, III-58 et III-59 présentent les images obtenues par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés et secondaires ainsi que les cartographies X correspondantes. Les images en électrons rétrodiffusés avec un grossissement ($\times 1000$) du composé $x = 0,05$ montre une matrice de couleur grise qui contient des zones claires (zones entourées en rouge sur l'image). La cartographie X révèle que ces zones contiennent plus de plomb et moins de bismuth que le reste de la matrice. Les distributions du sélénium et de l'argent sont très homogènes au sein de cet échantillon.

Lorsque la concentration d'argent augmente de 0,05 à 0,15, certaines zones plus sombres apparaissent sur les images. Une estimation de la composition chimique de ces zones par EDS ($\text{Ag}_{0,08}\text{Pb}_{4,47}\text{Bi}_{6,25}\text{Se}_{14,2}$) indique que celles-ci sont plus pauvres en argent que la matrice suggérant une distribution moins homogène de l'argent dans l'échantillon. Cependant,

l'extension spatiale de ces zones, en faible proportion dans l'échantillon, reste très limitée (de l'ordre du micron). Par conséquent, de manière globale, la distribution en argent peut être considérée comme relativement homogène.

En revanche, lorsque la concentration en argent atteint $x = 1,0$, la distribution de cet élément n'est plus homogène dans l'échantillon. L'image obtenue en électrons rétrodiffusés montre la présence de zones claires et de zones plus sombres qui correspondent à une phase avec une composition estimée à $\text{Ag}_{1.17}\text{Pb}_{3.95}\text{Bi}_{6.03}\text{Se}_{13.86}$ par EDS. Les zones claires sont en revanche riches en bismuth et pauvres en plomb et en sélénium.

Bien que l'inhomogénéité en composition soit corrélée à la concentration d'argent dans l'échantillon, les analyses par microsonde de Castaing montrent que la composition moyenne obtenue reste cependant proche de la composition nominale (cf. Tableau III-12).

| Composition théorique | Composition réelle |
|---|---|
| $\text{Ag}_{0.05}\text{Pb}_{4.95}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ | $\text{Ag}_{0.04}\text{Pb}_{4.86}\text{Bi}_{5.98}\text{Se}_{14.11}$ |
| $\text{Ag}_{0.15}\text{Pb}_{4.85}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ | $\text{Ag}_{0.17}\text{Pb}_{5.06}\text{Bi}_{5.64}\text{Se}_{14.13}$ |
| $\text{Ag}_1\text{Pb}_4\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ | $\text{Ag}_{0.98}\text{Pb}_{4.24}\text{Bi}_{5.95}\text{Se}_{13.84}$ |

Tableau III-12 : Compositions chimiques réelles des échantillons substitués à l'argent déterminées par des mesures de microsonde.

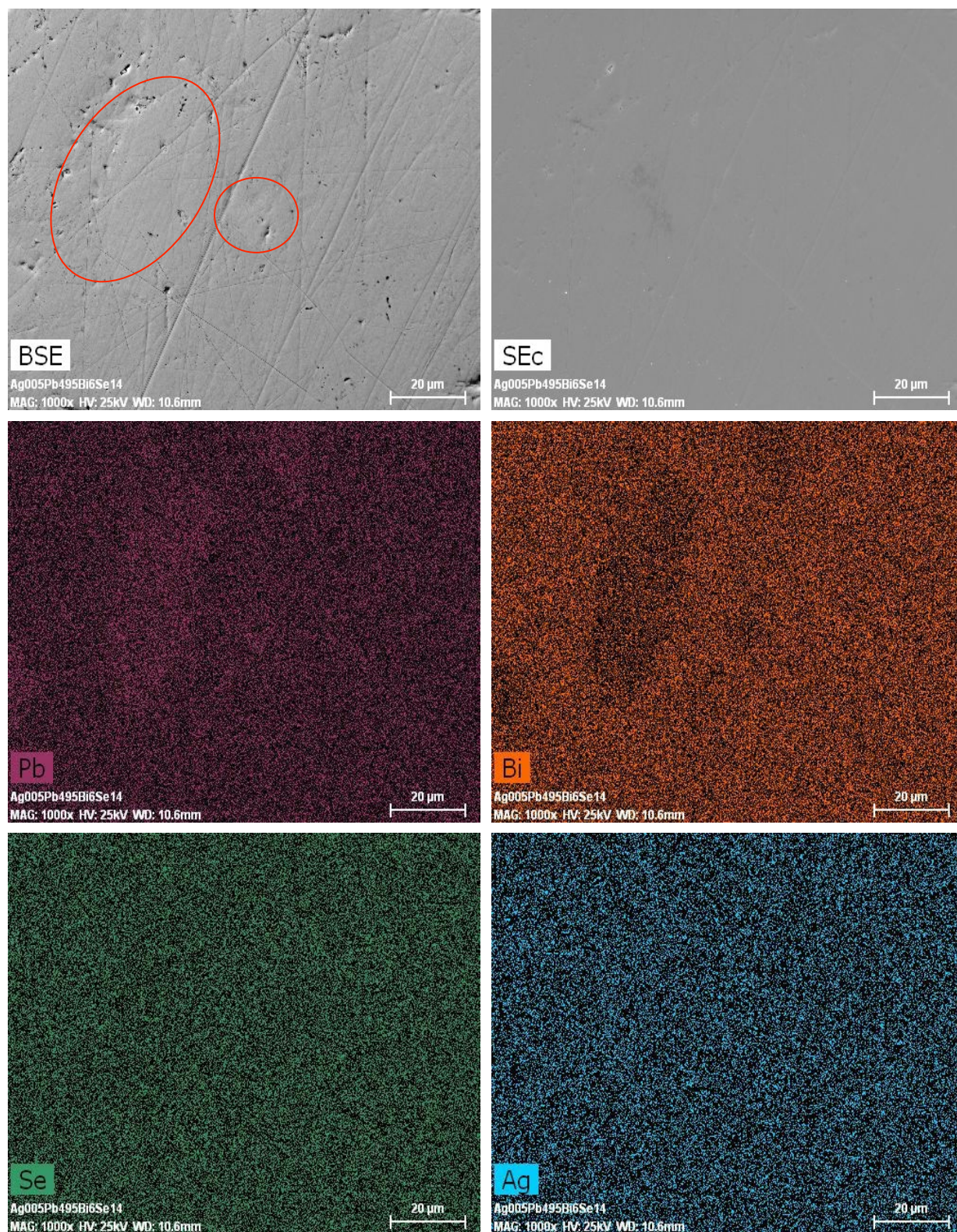


Figure III-57 : Images BSE, SE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué à l'argent avec $x = 0,05$.

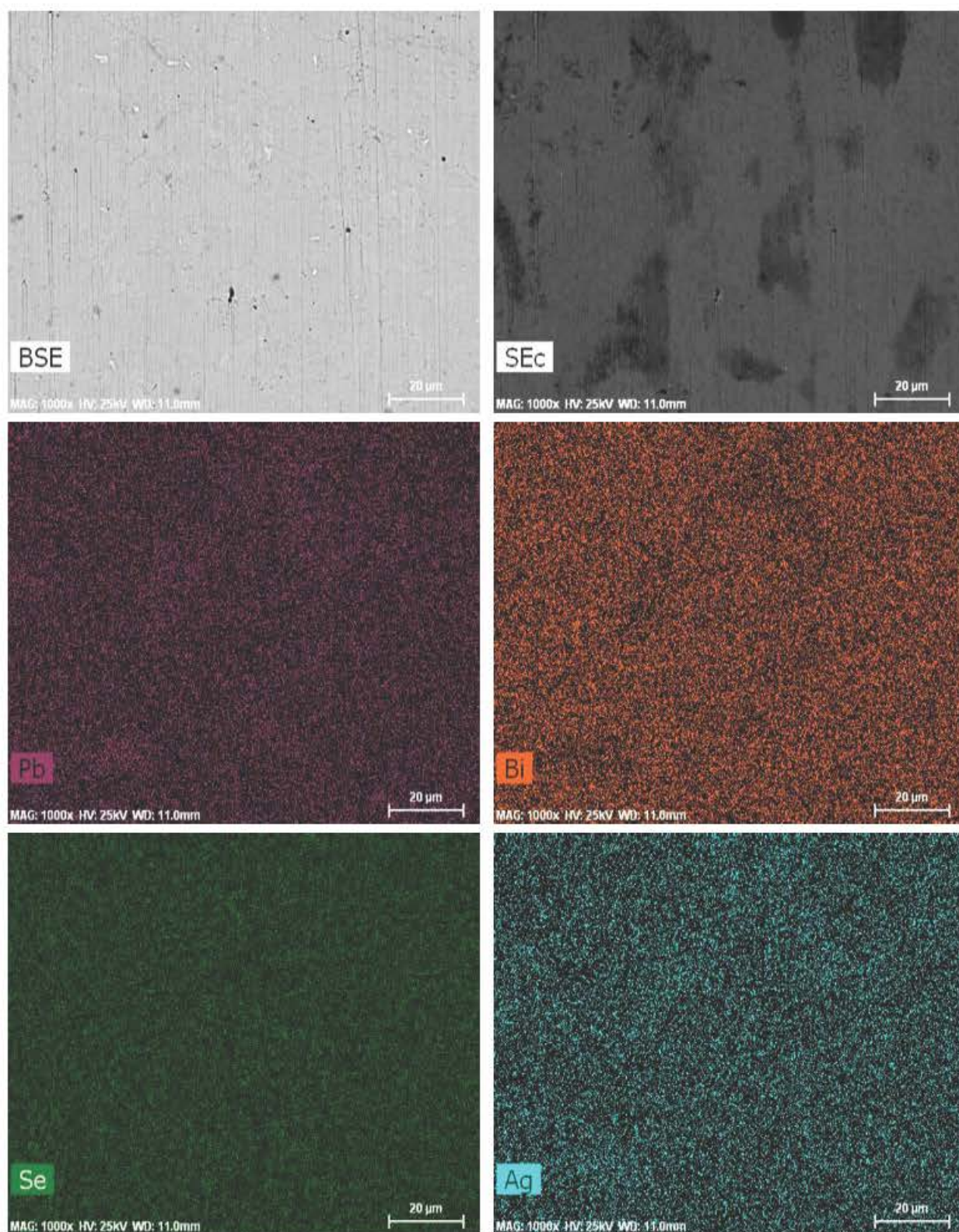


Figure III-58 : Images BSE, SE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué à l'argent avec $x = 0,15$.

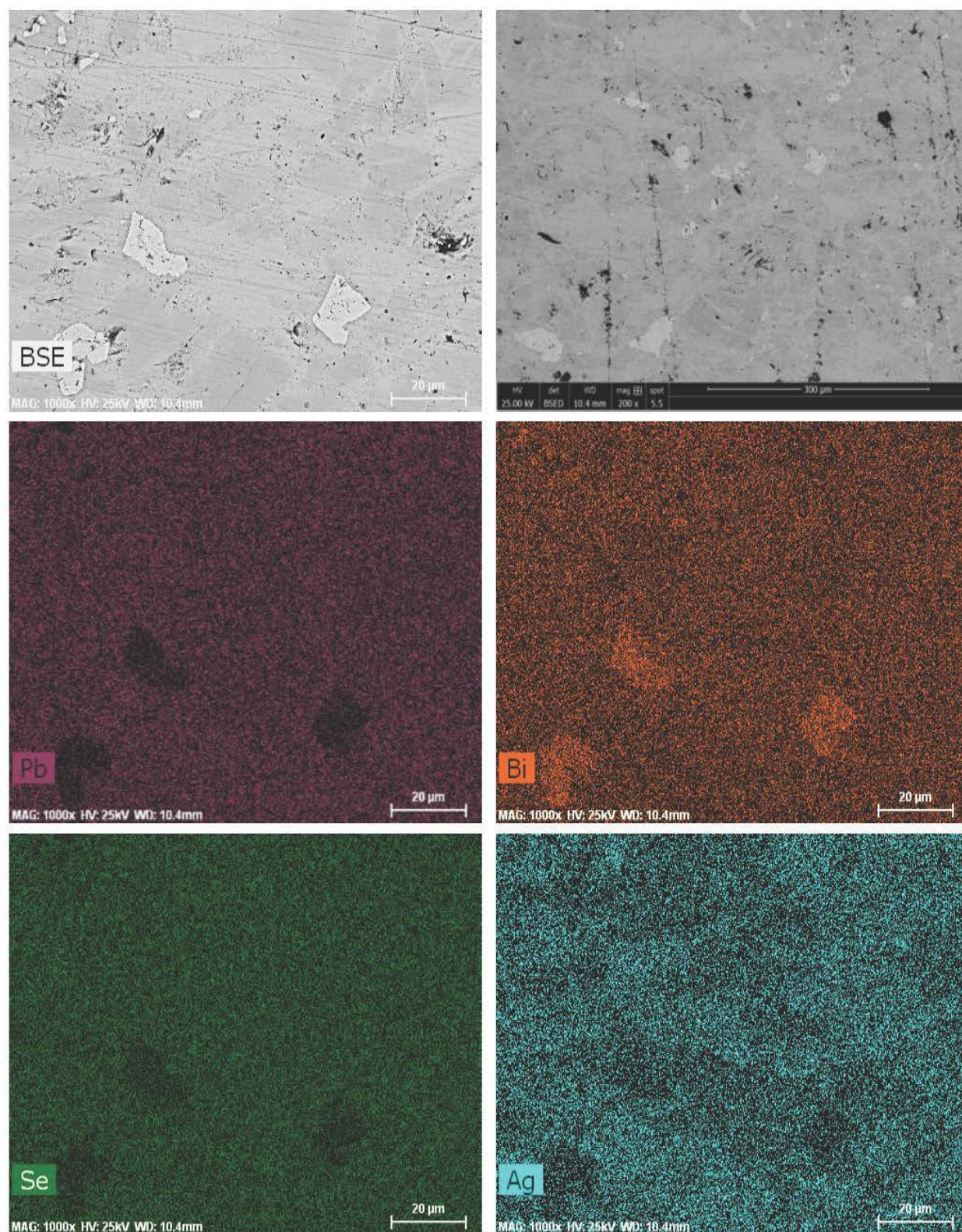


Figure III-59 : Images BSE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué à l'argent avec $x = 1,0$.

V-6) Substitutions dans le composé $m = 2$

V-6.1) Composés substitués au soufre $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23-z}\text{S}_z$ ($z = 0,25 ; 0,5$ et $1,0$)

La Figure III-60 montre les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les trois composés au soufre $z = 0,25 ; 0,5$ et $1,0$. Ces diagrammes souffrent des mêmes limitations que celles que nous avons évoquées pour les composés substitués $m = 1$ c'est-à-dire d'une modification des intensités relatives du fait d'un certain degré de texturation de la poudre. Pour le composé $z = 0,25$, tous les pics de diffraction observés correspondent à ceux du composé parent suggérant que le soufre s'est inséré avec succès dans la structure cristalline du composé $m = 2$. Cette conclusion est confirmée par le faible mais discernable déplacement de certains pics de diffraction qui indique une modification d'un ou plusieurs paramètres de maille.

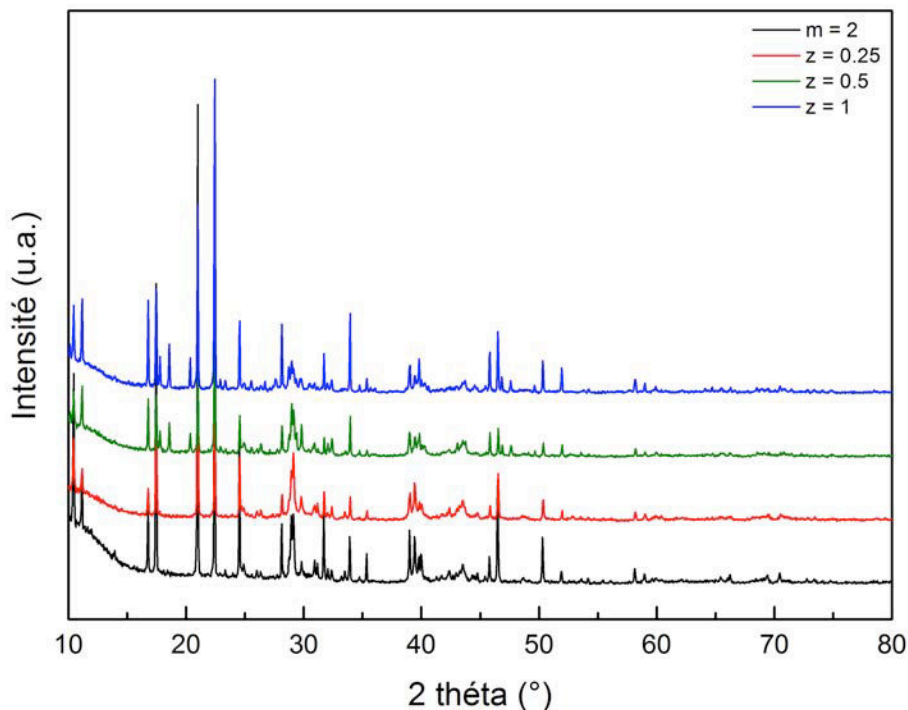


Figure III-60 : Diffractogrammes des échantillons substitués au soufre après recuit.

En revanche, pour les composés $z = 0,5$ et $z = 1,0$, des pics supplémentaires très clairement visible entre 15 et 20° indique la présence de phase(s) secondaire(s) dans ces échantillons malgré le long recuit d'homogénéisation appliqué. Ce résultat suggère que la limite de solubilité du soufre dans le composé $m = 2$ est faible et probablement comprise entre

0,25 et 0,5 en tenant compte de la limite de détection de cette technique.

Les Figures III-61 à III-63 regroupent les images obtenues sur ces trois échantillons par microscopie électronique à balayage ainsi que les cartographies X correspondantes. Ces analyses confirment les résultats de diffraction précédents en montrant que l'échantillon $z = 0,25$ présente une très bonne homogénéité chimique. En particulier, le soufre semble distribué de manière très homogène dans la matrice. Si les images obtenues pour les composés $z = 0,5$ et $1,0$ montrent également de larges zones qui semblent homogènes en composition, des précipités de soufre sont également présents suggérant une limite de solubilité inférieure à $0,5$.

Afin de déterminer plus précisément la limite de solubilité du soufre, nous avons déterminé la composition chimique de ces composés par microsonde de Castaing. Les résultats sur le composé $z = 0,25$ indiquent une composition réelle équivalente à $\text{Pb}_{5,17}\text{Bi}_{11,60}\text{Se}_{23,11}\text{S}_{0,12}$. Ce résultat est cohérent avec la présence de phases secondaires dans les composés $z = 0,5$ et $z = 1,0$ sur les diagrammes de diffraction (pics supplémentaires situés vers 20° , cf. Figure III-60).

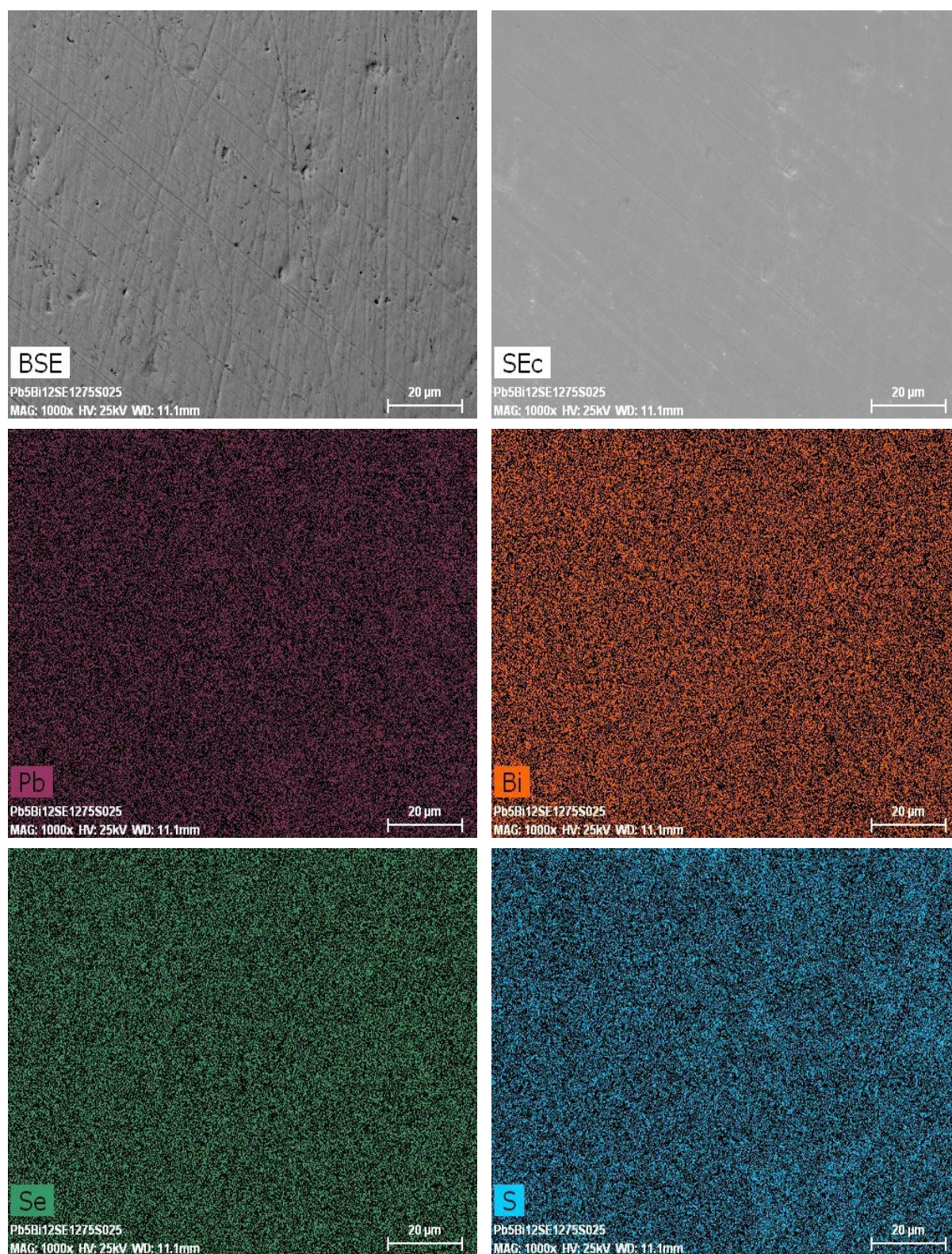


Figure III-61 : Image BSE, SE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué au soufre avec $z = 0,25$.

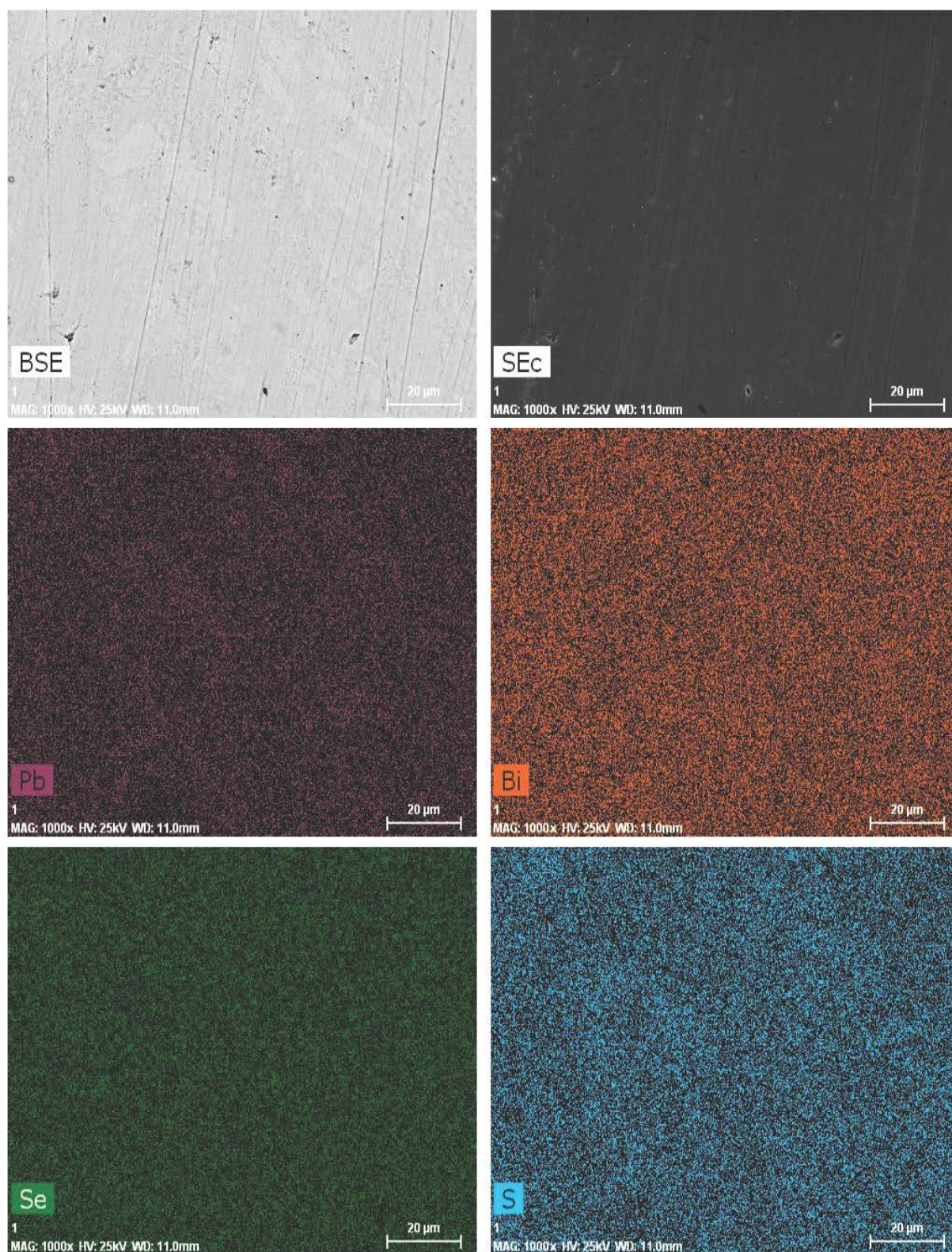


Figure III-62 : Images BSE, SE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué au soufre avec $z = 0,5$.

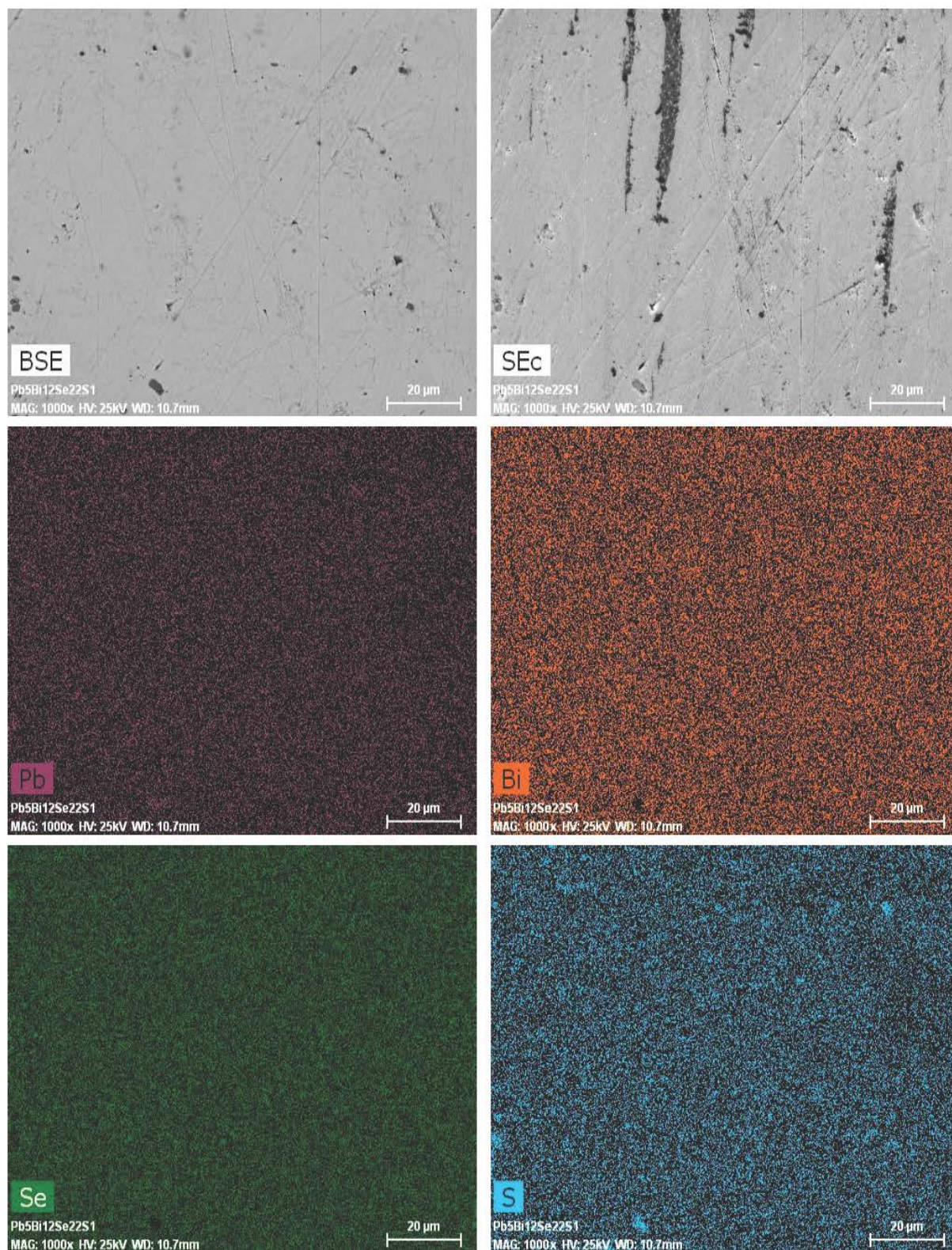


Figure III-63 : Images BSE, SE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué au soufre avec $z = 1,0$.

V-6.2) Composés substitués avec de l'argent $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ ($x = 0,25$ et $0,5$)

La Figure III-64 représente les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les deux composés à l'argent $x = 0,25$ et $0,5$. Les intensités relatives de ces composés sont également modifiées du fait de la texturation de la poudre. Pour ces deux composés, tous les pics de diffraction observés correspondent à ceux du composé parent suggérant que l'argent s'est inséré avec succès dans la structure cristalline du composé $m = 2$.

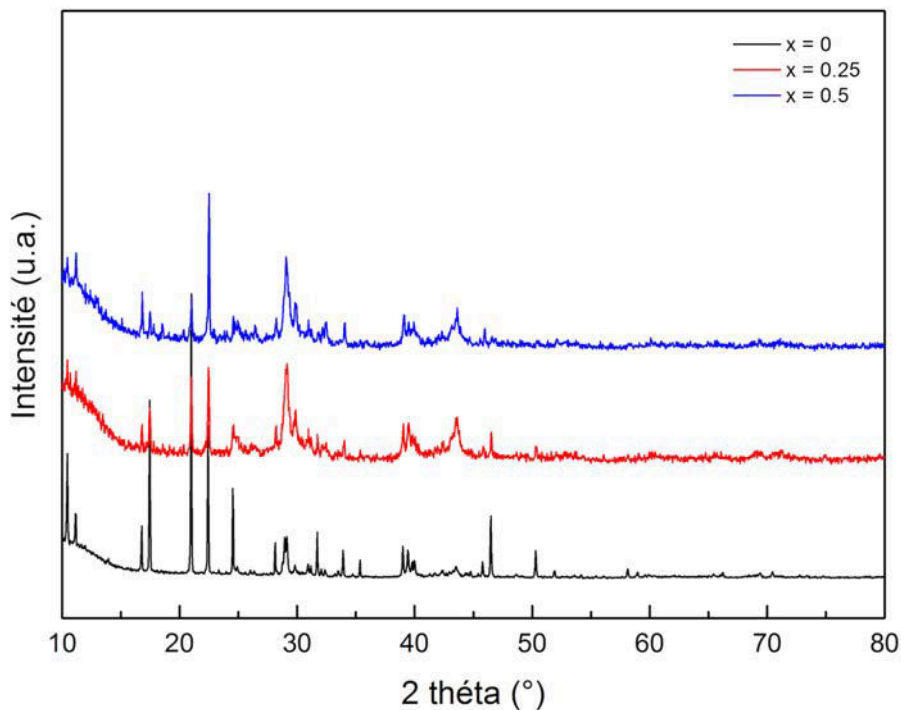


Figure III-64 : Diffractogrammes des composés substitués à l'argent ($m = 2$) après recuit.

Les résultats de diffraction des rayons X sont confirmés par l'étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage. En effet, les images du composé $x = 0,25$ en mode BSE (Figure III-65) montrent une matrice homogène (de couleur grise). Les résultats de la cartographie X confirment également que la distribution de tous les éléments est homogène au sein de ce matériau et que l'argent s'est bien inséré dans la structure du composé $m = 2$. La Figure III-66 regroupe les images obtenues sur le composé $x = 0,5$ par microscopie électronique à balayage ainsi que les cartographies X correspondantes. Ces dernières montrent que certaines zones sont plus riches en bismuth qu'en plomb. Toutefois, ces zones restent très limitées, leur taille étant de l'ordre d'une dizaine de microns. Les distributions de l'argent et

du sélénium sont, quant à elles, très homogènes.

Ces deux composés ont également été analysés par microsonde de Castaing afin de déterminer précisément leur composition. Les résultats indiquent que les compositions moyennes des composés $x = 0,25$ et $0,5$ sont $\text{Ag}_{0.24}\text{Pb}_{4.92}\text{Bi}_{11.63}\text{Se}_{23.21}$ et $\text{Ag}_{0.65}\text{Pb}_{4.95}\text{Bi}_{11.3}\text{Se}_{23.1}$ et sont donc proches de leurs compositions nominales.

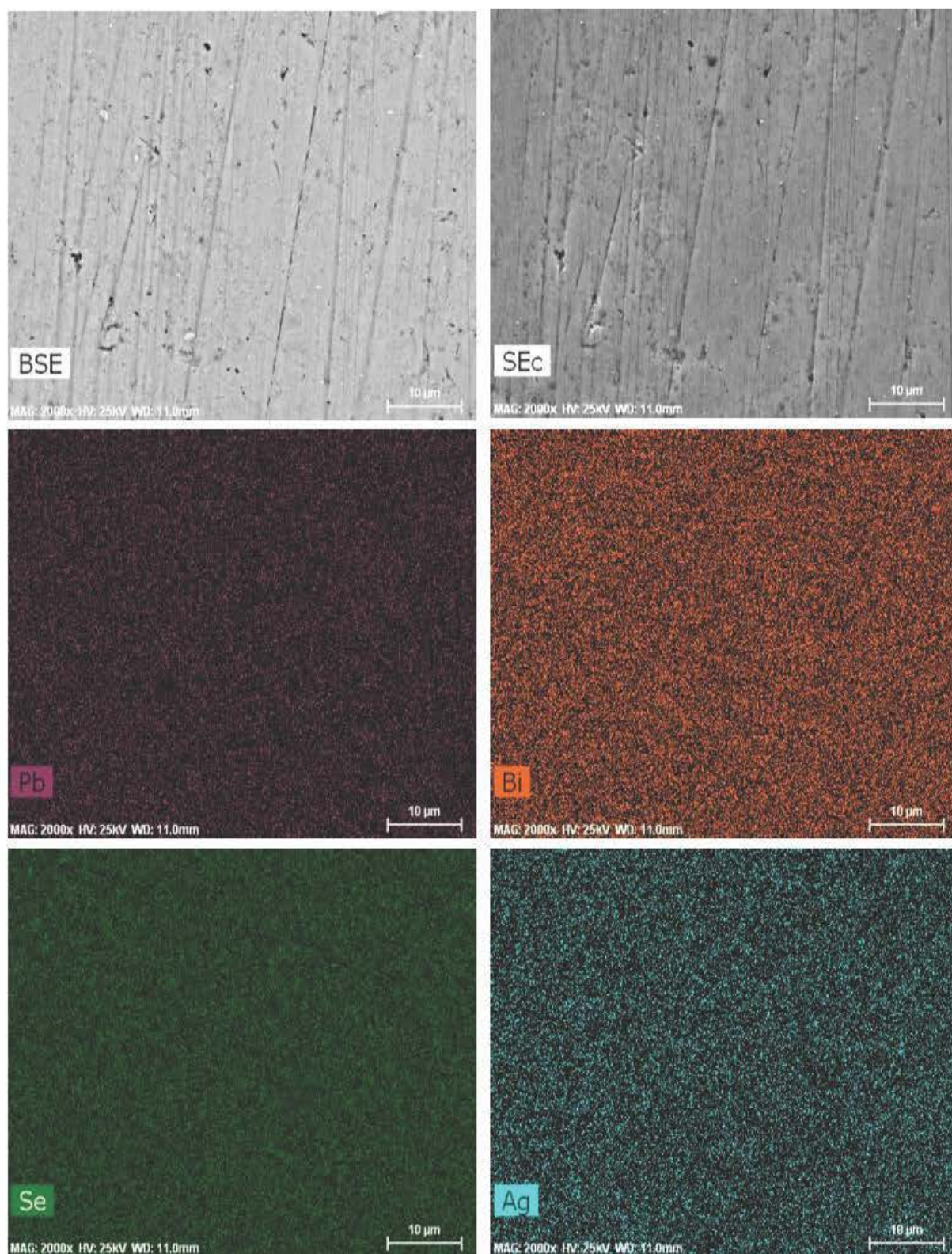


Figure III-65 : Images BSE, SE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué à l'argent ($m = 2$) avec $x = 0,25$.

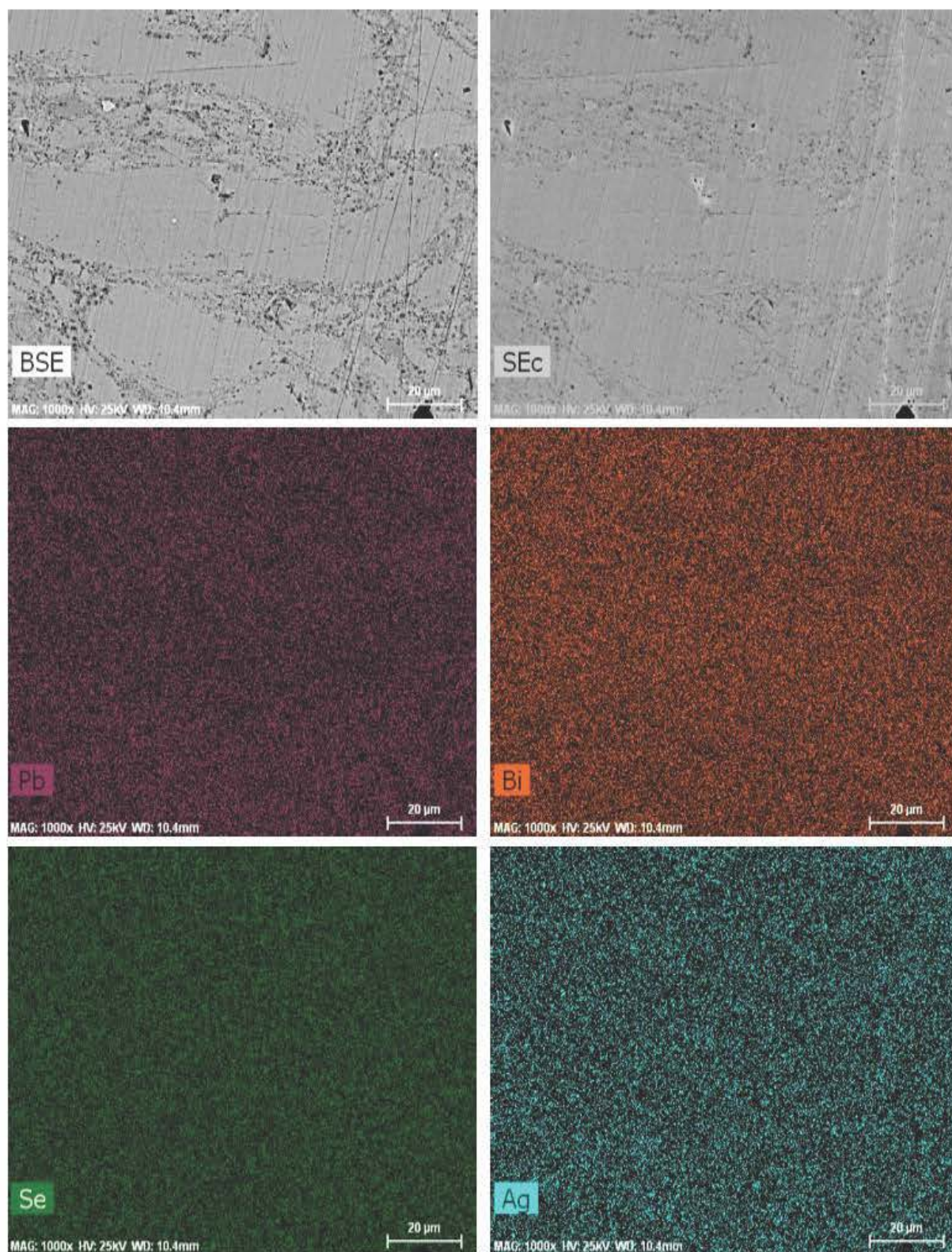


Figure III-66 : Images BSE, SE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué à l'argent ($m = 2$) avec $x = 0,5$.

V-7) Substitution du plomb par de l'argent dans le composé $m = 3$ ($x = 0,25$ et $0,5$)

Les analyses réalisées sur le composé $m = 1$ substitués à l'argent ont confirmé la limite de solubilité élevée de l'argent évoquée dans la littérature [20]. Fort de ce constat, nous avons également tenté de substituer une partie du plomb par de l'argent dans le composé $m = 3$. Les diagrammes de diffraction des rayons X, présentés Figure III-67, montrent la présence de phases secondaires dans chaque échantillon suggérant une très faible limite de solubilité de cet élément dans ce composé. En effet, les diagrammes de diffraction des composés comportant de l'argent révèlent l'existence de plusieurs pics supplémentaires par rapport au composé parent $m = 3$ (à 18° , 23° ou encore 34°).

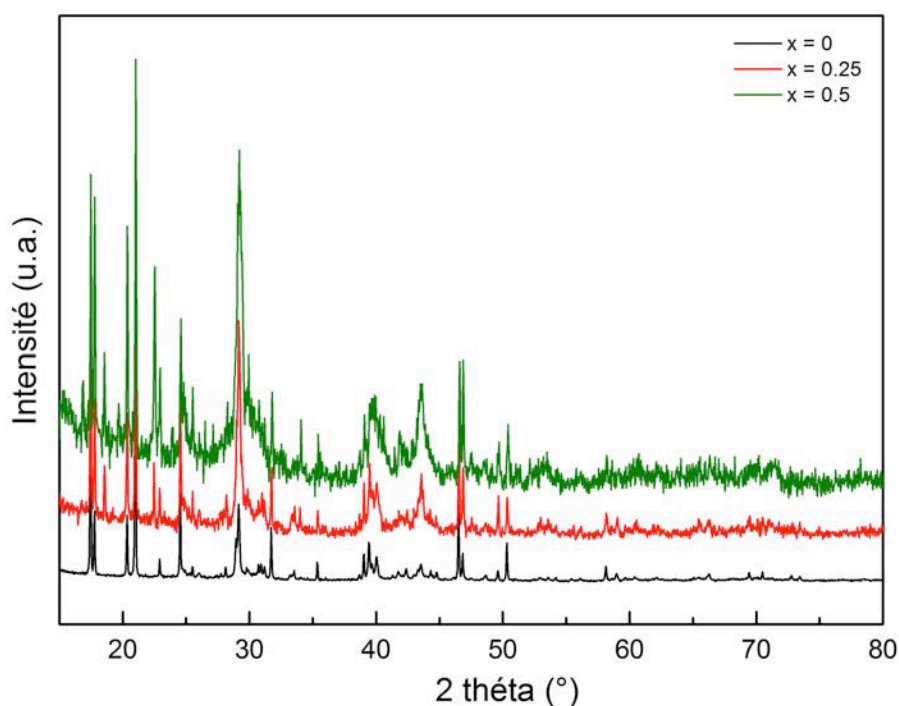


Figure III-67 : Diffractogrammes des composés substitués à l'argent ($m = 3$) après recuit.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage sont représentées sur les Figures III-68 et III-69 et tendent à confirmer ces résultats. De plus, ces images révèlent de fortes inhomogénéités en composition notamment au niveau de la répartition du plomb et du bismuth. Les analyses par microsonde de Castaing ont révélé que la composition moyenne du composé $x = 0,5$ est $\text{Ag}_{0.21}\text{Pb}_{1.58}\text{Bi}_{19.99}\text{Se}_{33.22}$ ce qui confirme que l'argent ne s'est pas bien inséré dans le composé $m = 3$.

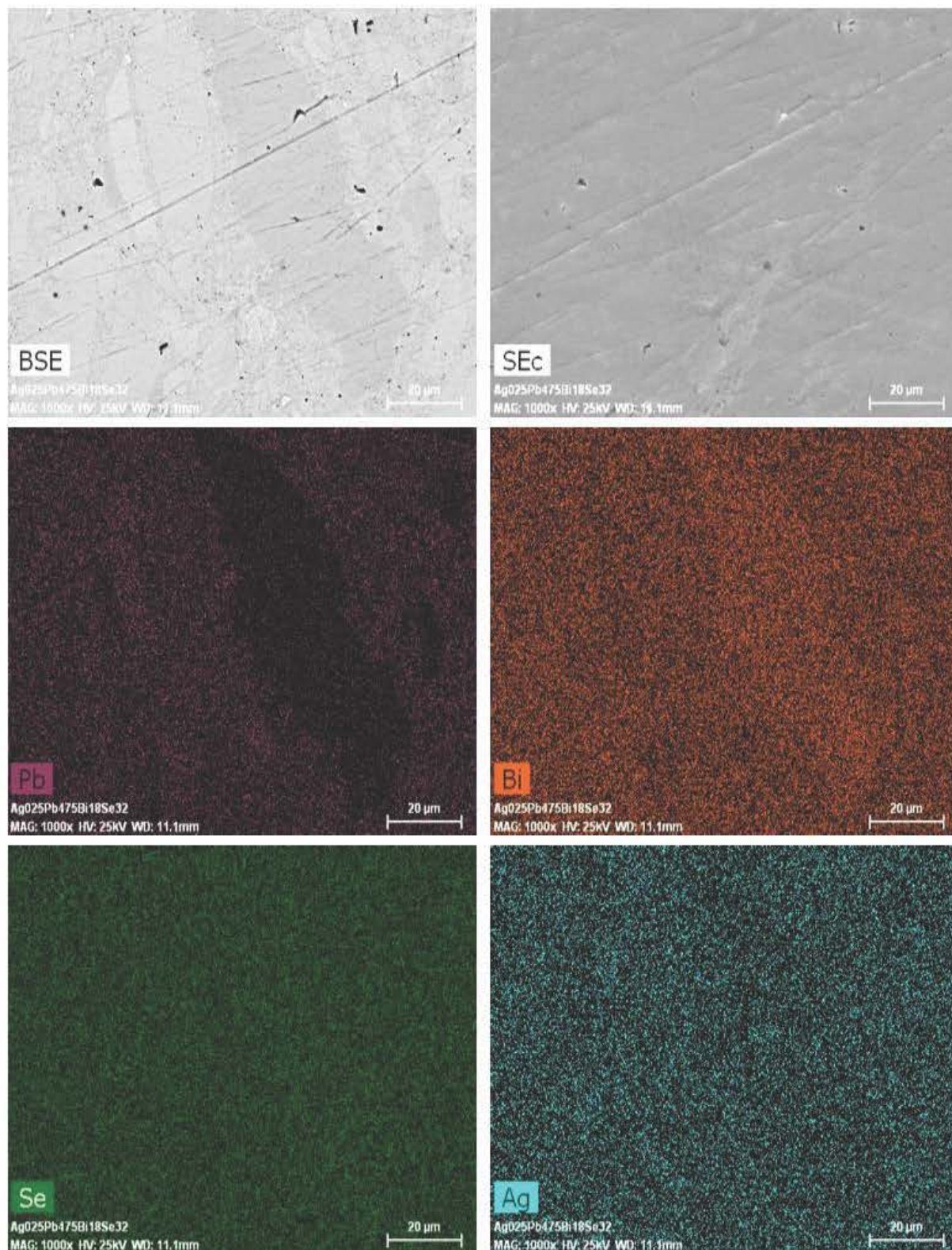


Figure III-68 : Images BSE, SE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué à l'argent ($m = 3$) avec $x = 0,25$.

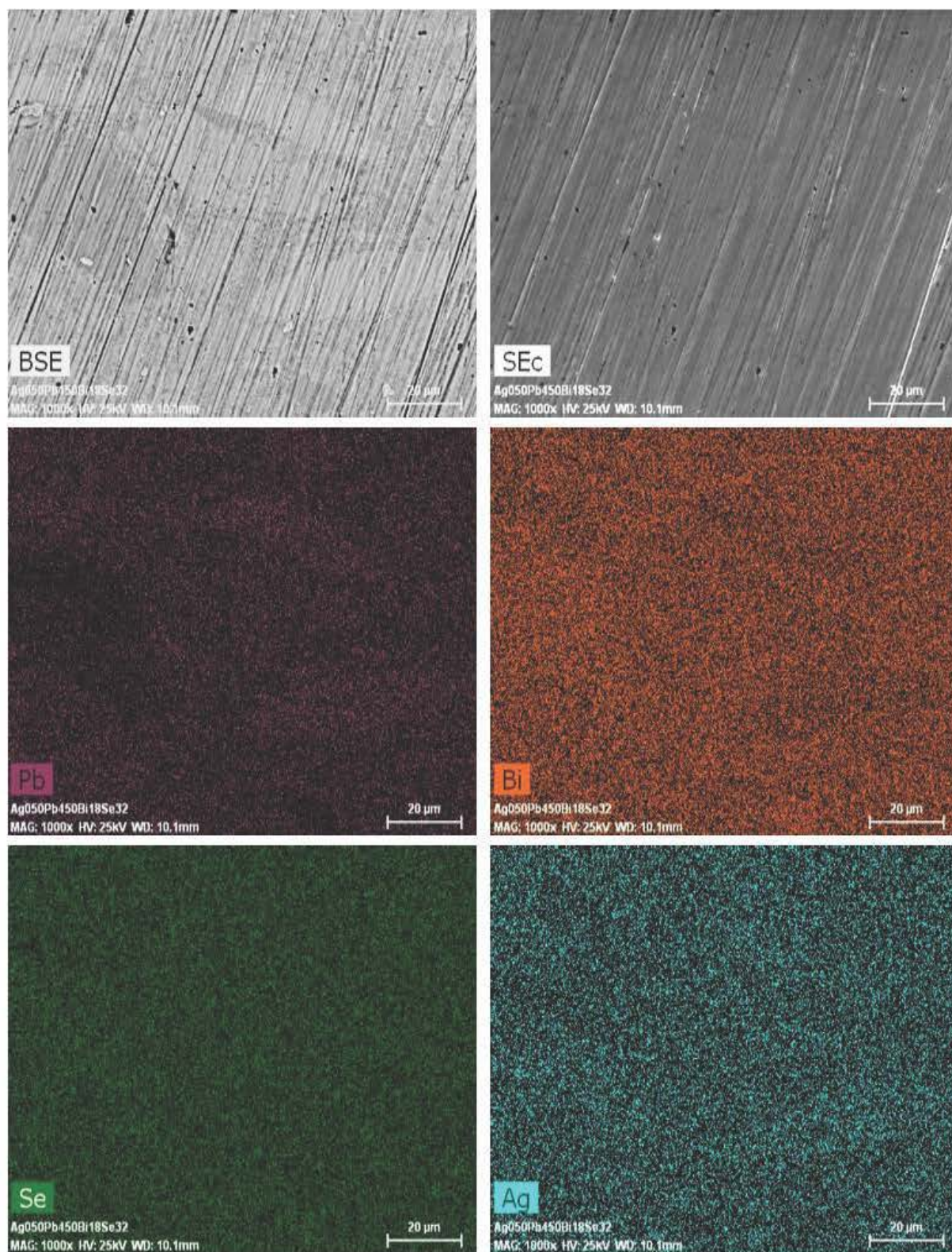


Figure III-69 : Images BSE, SE et cartographies X correspondantes obtenues sur le composé substitué à l'argent ($m = 3$) avec $x = 0,5$.

Conclusion

Grâce à des techniques de métallurgie de poudre et en tirant parti du diagramme de phase pseudo-binaire $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, nous avons pu synthétiser les trois composés ternaires de la série $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$. L'obtention de monocristaux d'excellente qualité de ces trois composés nous a offert la possibilité de réétudier la structure cristalline des composés $m = 1$ et $m = 2$ et de déterminer précisément la structure cristalline du composé $m = 3$ pour la première fois. Ces monocristaux ont également ouvert la voie à une visualisation directe de la structure complexe lamellaire de ces composés par des analyses de microscopie électronique en transmission à haute résolution. Ces mesures nous ont permis de confirmer les résultats de diffraction des rayons X et d'écarter la présence d'éventuelles modulations supplémentaires (due à une onde de densité de charge par exemple) indétectables par les techniques conventionnelles de diffraction en laboratoire.

La technique de synthèse utilisée pour préparer les trois échantillons de référence a ensuite pu être étendue avec succès à des composés quaternaires dans lesquels une partie des atomes de plomb ou des atomes de sélénium a pu être substituée par différents éléments tels que l'argent, l'iode, le tellure ou encore le sodium. Par conséquent, le fait de réaliser une substitution dans le précurseur PbSe n'a pas altéré l'efficacité de notre technique de synthèse et nous a offert la possibilité de synthétiser de nombreuses séries d'échantillons au cours de nos travaux. Les analyses réalisées par microscopie électronique à balayage ont révélé une très bonne homogénéité chimique de la plupart des échantillons obtenus. Seuls les échantillons les plus dopés pour les différentes séries présentent des phases secondaires ou des inhomogénéités dans la répartition des éléments, notamment le plomb, le bismuth et l'élément en substitution. Ces résultats ont été confirmés par la microsonde de Castaing confirmant une bonne corrélation entre composition chimique nominale et réelle pour la grande majorité des échantillons.

Avant d'aborder une discussion détaillée des propriétés de transport de ces différentes séries d'échantillons dans le Chapitre V, nous allons décrire en détail dans le chapitre suivant les méthodes de préparation des échantillons et les techniques expérimentales mises en œuvre afin de caractériser le plus finement possible les propriétés physiques de ces composés à basses ($2 - 300 \text{ K}$) et à hautes températures ($300 - 723 \text{ K}$).

Références

- [1] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, and V. S. Zemskov, *Inorg. Mater.*, 44, 927 (2008).
- [2] G. E. Taylor, US Patent 1, 896, 854 (1933).
- [3] Z. H. Zhang, Z. F. Liu, J. F. Lu, X. B. Shen, F. C. Wang, and Y. D. Wang, *Scr. Mater.*, 81, 56 (2014).
- [4] M. Nygren and Z. Shen, *Solid State Sci.*, 5, No. 1, 125 (2003).
- [5] C. Estournes, “flash Mise en forme de matériaux par frittage flash par,” *Techniques de l’ingénieur*, 33, 1 (2014).
- [6] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. D*64, 112 (2008).
- [7] M. Suga, S. Asahina, Y. Sakuda, H. Kazumori, H. Nishiyama, T. Nokuo, V. Alfredsson, T. Kjellman, S. M. Stevens, H. S. Cho, M. Cho, L. Han, S. Che, M. W. Anderson, F. Schüth, H. Deng, O. M. Yaghi, Z. Liu, H. Y. Jeong, A. Stein, K. Sakamoto, R. Ryoo, and O. Terasaki, *Prog. Solid State Chem.*, 42, 1 (2014).
- [8] J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage principe et équipement*, *Techniques de l’ingénieur*, (2014).
- [9] M. Ohta, D. Y. Chung, M. Kunii, M.G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem. A*, (2014).
- [10] Y. Zhang, A. P. Wilkinson, P. L. Lee, S. D. Shastri, D. Shu, D. Y Chungc and M. G. Kanatzidis, *J. Appl. Cryst.*, 38, 433 (2005).
- [11] A. Olvera, G. Shi, H. Djieutedjeu, A. Page, C. Uher, E. Kioupakis, and P. F. P. Poudeu, *Inorg. Chem.*, 54, 746 (2014).
- [12] J. Casamento, J. S. Lopez, N. A. Moroz, A. Olvera, H. Djieutedjeu, A. Page, C. Uher, and P. F. P. Poudeu, *Inorg. Chem.*, 56, 261 (2017).
- [13] W. Lai, Y. Wang, D. T. Morelli, X. Lu, *Adv. Funct. Mater.* 25, 3648 (2015).
- [14] Y. Bouyrie, C. Candolfi, J. B. Vaney, A. Dauscher, B. Lenoir, *J. Electron. Mater.*, 45, 1601 (2016).
- [15] V. Keppens, D. Mandrus, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, S. Bennington, *Nature*, 395, 876 (1998).
- [16] R. P. Hermann, R. J. Jin, W. Schweika, F. Grandjean, D. Mandrus, B. C. Sales, G. Long, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 135505 (2003).
- [17] Ed. G. S. Nolas, *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates*, Springer series, 199, (2014).

- [18] M. Christensen, S. Johnsen, B.B. Iversen, *Dalton Trans.*, 39, 978 (2010).
- [19] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita, *Rev. Mod. Phys.* 86, 669 (2014).
- [20] L. Fang, C. C. Stoumpos, Y. Jia, A. Glatz, D. Y. Chung, H. Claus, U. Welp, W.-K. Kwok, and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B*, 90, 020504 (2014).
- [21] A. Walsh, D. J. Payne, R. G. Egdell, G. W. Watson, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 4455 (2011).
- [22] Y. Takeuchi, J. Takagi, *Proc. Jpn. Acad.*, 50, 76 (1974).
- [23] Y. Pei, C. Chang, Z. Wang, M. Yin, M. Wu, G. Tan, H. Wu, Y. Chen, L. Zheng, S. Gong, T. Zhu, X. Zhao, L. Huang, J. He, M. G. Kanatzidis, and L. D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 16364 (2016).

Chapitre IV

Techniques de mesure des propriétés thermiques et électriques

| | |
|---|------------|
| Introduction | 168 |
| I- Orientation des échantillons | 169 |
| II- Mesure des propriétés thermoélectriques à basses températures | 170 |
| II-1) Principe de mesure de la résistivité électrique..... | 170 |
| II-2) Principe de mesure de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck..... | 171 |
| II-3) Dispositif expérimental | 172 |
| II-4) Mesure de la chaleur spécifique à basse température..... | 176 |
| III- Mesures galvanomagnétiques à basse température | 177 |
| III-1) Principe de l'effet Hall..... | 177 |
| III-2) Protocole expérimental..... | 178 |
| IV- Mesure des propriétés thermoélectriques à hautes températures | 180 |
| IV-1) Mesure de la diffusivité thermique par Laser Flash..... | 180 |
| IV-1.1) Principe..... | 180 |
| IV-1.2) Protocole expérimental..... | 182 |
| IV-1.3) Mesure de la chaleur spécifique | 184 |
| IV-2) Mesure du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique | 186 |
| IV-2.1) Principe | 187 |
| IV-2.2) Mesures au ZEM3 | 188 |
| V- Diffusion inélastique des neutrons sur poudre | 189 |
| Conclusion..... | 191 |
| Références | 192 |

Introduction

Les performances d'un matériau thermoélectrique sont évaluées au travers de son facteur de mérite adimensionnel ZT qui dépend du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique ρ et de la conductivité thermique totale λ comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre I. Afin de mieux comprendre les phénomènes physiques qui régissent le transport thermique et électrique de nos matériaux, il est indispensable d'étudier ces trois propriétés de transport sur une gamme de température la plus large possible. Au cours de nos travaux, nous avons mesuré ces différentes propriétés sur la gamme de température allant de 2 à 723 K.

L'étude des propriétés physiques requiert l'utilisation de plusieurs techniques adaptées soit aux basses températures (2 – 300 K) afin de comprendre les mécanismes microscopiques qui gouvernent les propriétés de transport, soit aux hautes températures (300 - 723 K) afin de déterminer le domaine de température où le ZT est maximum. En plus de ces mesures thermiques et électriques, nous avons également réalisé des mesures complémentaires des propriétés thermodynamiques (chaleur spécifique) entre 1,8 et 300 K et galvanomagnétiques (transport sous champ magnétique) entre 5 et 300 K. Les mesures de chaleur spécifique permettent d'obtenir des informations pertinentes sur la densité d'état au niveau de Fermi et sur les propriétés de vibration du réseau (phonons). Les mesures galvanomagnétiques nous ont permis quant à elles d'obtenir des informations sur la nature, la concentration et la mobilité des porteurs de charge et sur leur évolution en fonction de la température. Enfin, dans le but de corrélérer les caractéristiques de la structure cristalline aux propriétés thermiques, nous avons également sondé l'évolution en température de la densité d'état des phonons (4 – 500 K) à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons sur poudre.

L'ensemble des techniques expérimentales que nous avons utilisées est décrit en détail dans ce chapitre. Un soin tout particulier a été apporté à la préparation des échantillons afin d'obtenir des mesures de qualité et des résultats les plus précis possible. Du fait du caractère fortement anisotrope de la structure cristalline de nos échantillons, nous avons sondé de manière systématique les propriétés de transport dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de frittage.

I- Orientation des échantillons

Il est important, lors de l'estimation du facteur de mérite ZT , que les trois propriétés de transport impliquées dans ce facteur soient mesurées dans la même direction pour obtenir une valeur fiable. Si l'échantillon est entièrement isotrope (structure cubique par exemple), les propriétés physiques ne dépendent plus de la direction et cette règle n'est plus applicable. Dans le cas contraire, comme dans le cas de la famille de composés homologues $[(\text{PbSe})]_5[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)]_{3m}$ ($m = 1, 2, 3$) et des composés apparentés, l'opérateur doit prendre soin de mesurer les propriétés thermoélectriques dans les deux directions (parallèle et perpendiculaire au sens de pressage).

Pour ce faire, tous nos cylindres obtenus après densification au SPS ont une épaisseur de 7 à 8 mm, nous permettant de découper différents échantillons avec les géométries requises dans les deux directions. La Figure IV-1 illustre comment les échantillons ont été découpés avec une scie à fil diamanté afin d'obtenir une géométrie adaptée à nos dispositifs expérimentaux.

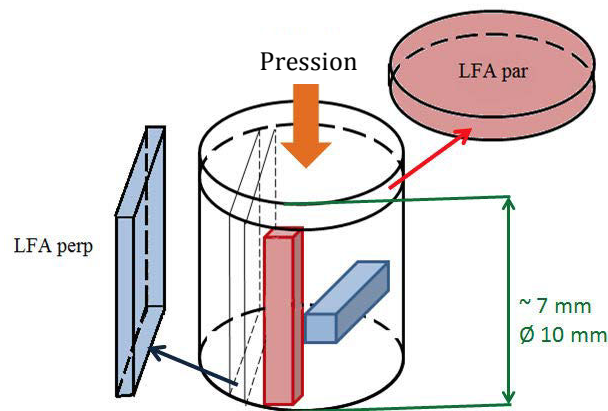


Figure IV-1 : Schéma de préparation des échantillons pour les mesures dans les directions parallèle (couleur rouge) et perpendiculaire (couleur bleue) à la direction de pressage. Basses températures : échantillons découpés sous forme de barreaux pour mesurer les propriétés thermique et électrique dans les deux sens 'par' et 'perp' (PPMS). Hautes températures : échantillons sous forme de barreaux pour les mesures au ZEM-3, rond ('par') ou carré ('perp') pour les mesures au LFA.

II- Mesure des propriétés thermoélectriques à basses températures

II-1) Principe de mesure de la résistivité électrique

A basse température, la résistivité électrique est mesurée par une méthode à 4 contacts. La configuration standard de cette méthode est parfaitement adaptée à nos échantillons qui ont une résistance électrique assez faible. Ceci permet d'éliminer toute résistance de contact parasite causée par les fils de mesure. Dans le procédé à 4 points, le passage d'un courant électrique I est fourni par deux contacts métalliques reliés aux extrémités de l'échantillon découpé sous forme d'un barreau parallélépipédique. La tension résultante est mesurée entre deux autres contacts métalliques éloignés d'une distance l (cf. Figure IV-2).

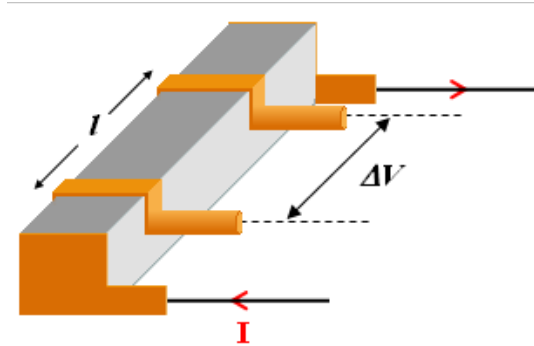


Figure IV-2 : Représentation schématique du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode à 4 contacts. Le courant I s'écoule entre les contacts externes, tandis que les contacts internes sont utilisés pour mesurer la tension.

La loi d'Ohm relie la résistivité électrique ρ à la différence de tension mesurée par la relation:

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} \frac{s}{l} \quad (\text{Eq. IV-1})$$

où s est la section de l'échantillon. Afin de minimiser l'erreur expérimentale associée à ce facteur géométrique, il est essentiel que l'échantillon présente une section constante sur toute sa longueur et des faces parfaitement parallèles deux à deux.

Le passage d'un courant continu est accompagné d'un gradient de température qui s'établit le long du barreau (manifestation de l'effet Peltier). De ce fait, une tension

supplémentaire générée par effet Seebeck se superpose à la tension ohmique. Afin de s'affranchir de ce problème, les mesures doivent être effectuées soit en utilisant un courant continu (DC) de faible intensité et de courte durée soit en utilisant un courant alternatif (AC).

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

La détermination de la conductivité thermique de matériaux solides à basse température est réalisée à l'aide d'une méthode stationnaire. Cette méthode peut également être appliquée à la mesure du pouvoir thermoélectrique. Pour effectuer ces deux mesures, l'une des extrémités d'un échantillon en forme de barreau est maintenue à une température constante au moyen d'un dissipateur de chaleur tandis que l'autre est connectée à un four résistif. En appliquant un courant électrique dans la résistance, une puissance électrique P est générée par effet Joule (Figure IV-3). De ce fait, un flux de chaleur circule à travers l'échantillon depuis le four jusqu'au puits thermique dans des conditions adiabatiques strictes.

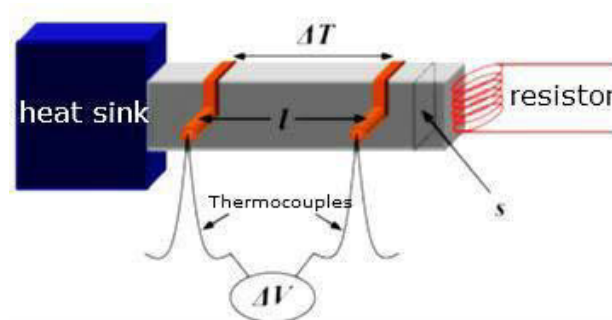


Figure IV-3 : Représentation schématique du principe de mesure de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck.

En mode stationnaire, la conductivité thermique λ du matériau est calculée directement à partir de la puissance électrique appliquée P et de la différence de température résultante ΔT entre deux points de l'échantillon éloignés d'une longueur l , à partir de la relation suivante :

$$\lambda = C \frac{l}{s} = \frac{P l}{\Delta T s} \quad (\text{Eq. IV-2})$$

où C [W/K] est la conductance thermique de l'échantillon.

L'apparition d'un gradient de température génère également une tension thermoélectrique ΔV en raison de l'effet Seebeck. Si la borne positive du voltmètre est connectée au côté chaud du barreau, le coefficient Seebeck S de l'échantillon est alors donné par :

$$S = S_{\text{thermocouples}} - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{Eq. IV-3})$$

où $S_{\text{thermocouples}}$ représente le coefficient Seebeck des fils utilisés pour la mesure de la tension.

L'obtention de résultats fiables est une tâche délicate et nécessite de nombreuses précautions expérimentales afin que la puissance P soit transférée dans sa totalité du four au puits thermique. Toute perte de chaleur significative doit par conséquent être évitée comme les pertes par conduction et convection de gaz, les pertes par conduction dans les thermocouples de l'alimentation du four et les thermocouples connectés à l'échantillon pour les mesures de la température et du potentiel ou les pertes par radiation depuis le four et l'échantillon vers les parties froides du système de mesure.

Les pertes par convection et conduction du gaz deviennent négligeables si la mesure est réalisée sous vide ($<10^{-5}$ mbar). Les pertes par les thermocouples de mesure peuvent être minimisées en utilisant des alliages métalliques (chromel ou manganin par exemple) plutôt que des métaux purs. De même, l'utilisation de thermocouples de petit diamètre et de grande longueur rend négligeable leur conductance par rapport à celle du matériau étudié (la géométrie de l'échantillon doit être cependant bien optimisée). Enfin, la cellule de mesure doit être protégée par un écran thermique afin de réduire les pertes par radiation qui se manifestent notamment à des températures supérieures à environ 150 K.

II-3) Dispositif expérimental

La conductivité thermique, le coefficient Seebeck et la résistivité électrique ont été mesurés simultanément entre 5 et 300 K en utilisant un cryostat PPMS (Physical Property Measurement System). Il s'agit d'un équipement commercial de la société Quantum Design, équipé de l'option de transport thermique (TTO) fonctionnant sous vide secondaire et assurant un environnement adapté pour les mesures des propriétés de transport à basse température.

Le module de transport thermique mesure la conductivité thermique en contrôlant la chute de température le long de l'échantillon lorsqu'une quantité connue de chaleur passe à travers celui-ci. L'effet Seebeck est quantifié en mesurant la chute de tension électrique qui accompagne la chute de température au sein de l'échantillon. Le système TTO peut effectuer ces deux mesures simultanément en mesurant la température et la chute de tension aux bornes de l'échantillon lorsque des impulsions de chaleur sont appliquées à une de ses extrémités. Le système peut également mesurer la résistivité électrique ρ par une méthode à 4 contacts.

Le porte-échantillon (Figure IV-4a) est bien adapté pour mesurer des échantillons massifs ayant de bonnes propriétés mécaniques. En effet, toutes les connexions entre le barreau et les composants (puits de chaleur, four, capteurs de tension et de température) du porte-échantillon sont réalisées à l'aide de vis (Figure IV-4b). Les barreaux (longueur $L \sim 7$ mm et section transversale $s \sim 2,5 \times 2,5$ mm²) ont été découpés à l'aide d'une scie à fil diamantée à partir du cylindre obtenu après densification par SPS.

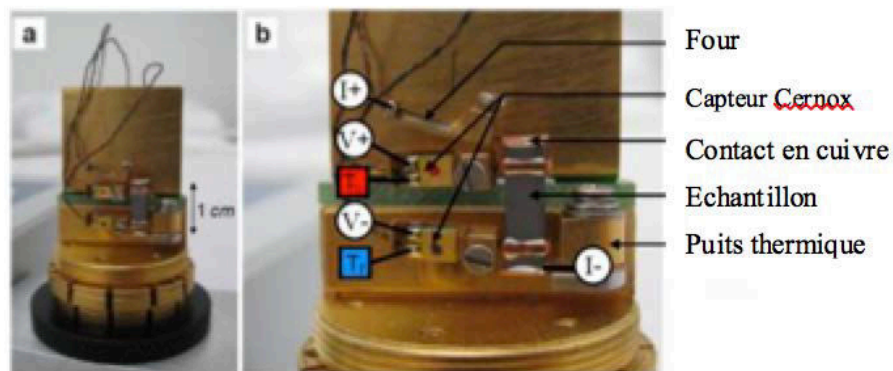


Figure IV-1 : Photos (a) du porte-échantillon TTO et (b) d'un zoom sur l'assemblage. Une plaquette de cuivre est enserrée dans l'étau du puits thermique à l'aide d'une vis pour fixer le barreau sur le porte-échantillon. Les différents composants (four, capteurs de température et de potentiel) sont vissés aux contacts en cuivre. Le pulse de chaleur est délivré par un petit four résistif. Le courant I traverse l'échantillon à partir du four ($I+$) jusqu'au puits thermique ($I-$). Les tensions résultantes ($V+$, $V-$) ainsi que les différences de température (T_c , T_f) sont prises au niveau des deux contacts en cuivre.

Quatre contacts sur l'échantillon (deux sur les extrémités et deux le long du barreau) sont nécessaires pour les mesures électriques et thermiques. Afin d'assurer une bonne connexion avec les assemblages vissés intégrés dans le porte-échantillon, des contacts en cuivre ont été

utilisés. Ces éléments, qui sont initialement sous la forme de fils de diamètre 0,5 mm ou de plaques d'épaisseur 0,4 mm, doivent être mis en forme (étapes de laminage, de découpage et de pliage) pour être adaptés à la mesure de chaque échantillon afin de garantir des conditions de mesure idéales. De plus, pour assurer de bons contacts électriques et thermiques entre l'échantillon et les éléments en cuivre, une résine chargée à l'argent (Epo-Tech H20E) a été utilisée. Le montage de l'échantillon sur le porte échantillon commence d'abord par sa connexion au puits thermique (Figure IV-4b), effectuée en plaçant une plaquette de cuivre située à l'extrémité de l'échantillon dans un petit étau serré par une vis. Le four résistif et les deux capteurs de température (Cernox) sont alors connectés. Ces trois éléments sont collés sur une petite pièce de cuivre revêtue d'or ayant une cavité (diamètre ~ 1 mm) à son extrémité où le fil de cuivre sera placé. Le contact est assuré au moyen d'une petite vis qui bloque le fil. Cette procédure doit être effectuée avec délicatesse tout en assurant un serrage suffisant. Les thermomètres Cernox 1050, préalablement étalonnés, sont ensuite intégrés. Le four de type résistif (~ 2 K Ω à température ambiante) est également calibré. Outre les fils qui assurent le contrôle du four et des thermomètres, des fils supplémentaires sont inclus pour l'alimentation électrique et les prises de courant. Ils possèdent un petit diamètre ($\sim 0,08$ mm) et sont constitués d'alliages composites (manganin ou alliage de cuivre pour l'alimentation en courant) afin de réduire les pertes par conduction thermique le long des fils. Deux écrans de radiation en cuivre doré sont également installés. Le premier écran, sous forme d'une plaque, protège l'échantillon de l'influence des connecteurs électriques et le second, sous forme cylindrique, est vissé sur le porte-échantillon et le protège de l'environnement extérieur.

Deux modes, stationnaire ou continu, sont disponibles pour la mesure de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck sous vide secondaire ($<10^{-5}$ mbar). Dans le premier mode, une fois le four alimenté, les mesures de ΔT et ΔV sont effectuées à température constante après que les conditions d'état stationnaire ont été atteintes. Les valeurs de λ et S sont alors déduites des équations IV-2 et IV-3. Le mode continu est beaucoup plus sophistiqué. Dans ce cas, le four fournit une puissance électrique pendant un court laps de temps seulement (le courant se présente sous la forme illustré Figure IV-14, la période du signal variant de 30 à 1200 s). Pendant la mesure, la température n'est pas constante mais suit une rampe préréglée par l'opérateur. Par conséquent, l'état stationnaire n'est jamais atteint. Il sera simulé, comme le montre la Figure IV-5, par l'évolution durant une période (la période comprend les phases de chauffage et de refroidissement) de la différence de température $\Delta T(t)$ et de la tension $\Delta V(t)$ prise aux contacts internes de l'échantillon. Le modèle thermique utilisé

pour décrire le transfert de chaleur fait intervenir deux constantes de temps (modèle connu sous le nom de "modèle 2τ "). Il est basé sur la modélisation développée à l'origine par Maldonado [1] décrivant les réponses thermiques et thermoélectriques d'un échantillon soumis à une impulsion de chaleur de basse fréquence et de l'expérience de Quantum Design pour l'extraction de la chaleur spécifique (méthode de relaxation).

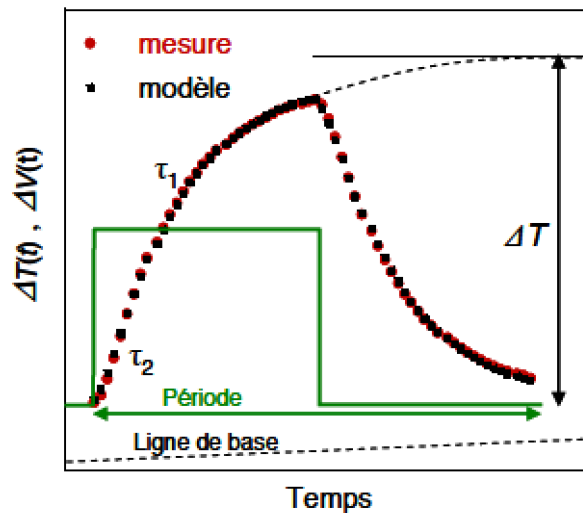


Figure IV-2 : Exemple d'extrapolation de $\Delta T(t)$ (ou $\Delta V(t)$) pour modéliser l'état stationnaire et continu.

Nous avons choisi d'effectuer toutes nos mesures en mode continu. Ce mode permet une acquisition des données plus rapide que dans le mode stationnaire. De plus, ce mode est fortement recommandé par les développeurs du module TTO. En outre, un algorithme sophistiqué permet de contrôler les différents paramètres de mesure et d'ajuster au mieux la période et la puissance du four, ce qui n'est pas possible en mode stationnaire. Les pertes par radiation (observables pour $T > 150$ K lorsque l'échantillon possède une faible conductance thermique) sont également estimées mais il s'avère, si l'on se réfère aux données collectées à haute température, qu'elles sont toujours sous-estimées (d'environ 3 à 10% selon les échantillons). Plus la conductance de l'échantillon est faible, plus l'écart est élevé. Puisque nos échantillons présentent généralement une très faible conductivité thermique (environ $0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 300 K), il n'est pas possible d'éliminer complètement les radiations même en ajustant le facteur géométrique.

II-4) Mesure de la chaleur spécifique à basse température

La chaleur spécifique C_p d'un corps (ou capacité thermique massique) est la quantité d'énergie à apporter pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse du corps. L'unité utilisée est donc le joule par kilogramme et par Kelvin ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Bien qu'il existe deux grandeurs qui sont la chaleur spécifique à pression constante C_p et la chaleur spécifique à volume constant C_v , il est plus facile de réaliser une mesure à pression constante. La relation entre ces grandeurs est exprimée par la relation thermodynamique suivante :

$$C_p - C_v = 9BV\alpha^2T \quad (\text{Eq. IV-4})$$

où α est le coefficient de dilatation thermique, B le module de rigidité, V le volume de l'échantillon et T la température. Pour les solides, la différence entre les deux grandeurs est négligeable à basse température.

La chaleur spécifique a été mesurée à basse température sur le dispositif PPMS en utilisant le modèle à deux τ . L'échantillon est placé sur un support qui se trouve au centre d'une membrane en polymère (Figure IV-6). Il est collé à ce support grâce à une graisse spéciale (Apiezon N) qui permet d'assurer un bon contact thermique. Ce porte-échantillon permet de mesurer la chaleur spécifique par la technique de relaxation. Partant d'une température d'équilibre T_0 , un petit élément chauffant placé sous la membrane fournit une puissance thermique. Un thermomètre fixé au dos de la membrane permet de suivre l'évolution temporelle de la température.



Figure IV-6 : Porte-échantillon utilisé pour les mesures de C_p basses températures (PPMS).

La montée en température de la membrane suit une fonction exponentielle (Eq.IV-5) qui est mesurée et lissée par un programme qui permet d'extraire la capacité calorifique de l'échantillon après calibration de la capacité calorifique du support.

$$T = T_0 + \Delta T e^{-t/\tau_1} \quad (\text{Eq.IV-5})$$

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

La chaleur spécifique de l'échantillon est obtenue après soustraction de la chaleur spécifique du porte-échantillon par la relation suivante :

$$C_p = K \tau_1 \quad (\text{Eq.IV-6})$$

où K est la conductance thermique des quatre fils qui maintiennent le support de l'échantillon. La valeur de K est déterminée à partir de la différence de température ΔT et de la puissance thermique P transmise à l'échantillon via la relation $K = P/\Delta T$.

Lorsque la conductance thermique de l'échantillon mesurée est faible, l'impulsion thermique à laquelle est soumis ce dernier engendre un gradient thermique qui peut conduire à une déviation importante par rapport à la décroissance exponentielle décrite par l'équation IV-5. Cet effet est caractérisé par une constante de temps τ_2 avec $\tau_2 = C_p / k_{\text{éch}}$ où $k_{\text{éch}}$ est la conductance de l'échantillon. Le modèle à deux τ permet d'ajuster la réponse de l'échantillon à l'impulsion thermique et par conséquent, de s'affranchir de cet effet parasite.

III- Mesures galvanomagnétiques à basse température

III-1) Principe de l'effet Hall

Lorsqu'un matériau est simultanément soumis à un courant électrique et à un champ magnétique B perpendiculaire à celui-ci, les porteurs de charge tendent à être déviés vers les faces latérales de l'échantillon sous l'effet de la force de Lorentz. Un champ électrique transversal apparaît alors, tendant à compenser cette force ce qui engendre, en régime stationnaire, une tension transverse V_H . Ce phénomène, connu sous le nom d'effet Hall, permet de déterminer la nature et la concentration de porteurs de charge (selon le type de porteurs de charge, la tension de Hall est négative ou positive) selon la formule :

$$R_H = \frac{V_H s}{l d B} = \frac{\rho_H}{B} \quad (\text{Eq. IV-7})$$

où R_H est le coefficient de Hall, d la dimension transverse de l'échantillon et ρ_H la résistivité électrique de Hall.

Lorsque le matériau est un métal ou un semi-conducteur avec un seul type de porteurs de charge, la constante de Hall permet de déterminer leur densité (électrons n ou trous p), selon la relation :

$$n(p) = \pm \frac{1}{e \times R_H} \quad (\text{Eq. IV-8})$$

où e est la charge élémentaire de l'électron.

La mobilité de Hall des porteurs de charge μ_H peut également être déterminée à partir du coefficient R_H :

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (\text{Eq. IV-9})$$

où ρ est la résistivité électrique de l'échantillon.

III-2) Protocol expérimental

Les mesures du coefficient de Hall R_H ont été effectuées à l'aide du PPMS en utilisant l'option de transport en courant alternatif (ACT). Le cryostat est muni d'une bobine supraconductrice produisant un champ magnétique allant de -7 à 7 T. Un courant alternatif, dont la fréquence peut être ajustée (dans notre cas, 103 Hz), est appliqué dans l'échantillon. En principe, un support à 4 contacts est suffisant si les deux contacts 3 et 4 menant à V_H sont parfaitement alignés (voir le schéma de la Figure IV-7a). Cependant, d'un point de vue expérimental, cette condition n'est jamais parfaitement réalisée. La tension mesurée V_{mes} est alors la somme de la tension de Hall, V_H , et de la tension longitudinale, V_{res} , en raison de la résistance de l'échantillon (Figure IV-7a).

Cette composante résistive qui est à l'origine de la magnétorésistance peut être supérieure à la tension Hall V_H , surtout si la concentration et la mobilité des porteurs de charge sont élevées. Pour surmonter ce problème, une configuration à 5 contacts ou potentiométrique est généralement préférée et utilisée pour des mesures précises de la tension de Hall (Figure IV-7b). En l'absence de champ magnétique, un potentiomètre (avec une résistance interne de 100Ω), situé entre les fils 3 et 4, est ajusté dans le but d'annuler la tension longitudinale parasite. La chute de la tension mesurée entre les fils 5 et 6 sous un champ magnétique ne résulte donc que de la tension de Hall. Le coefficient de Hall R_H est calculé à partir de la pente de la résistivité de Hall tracée en fonction du champ magnétique.

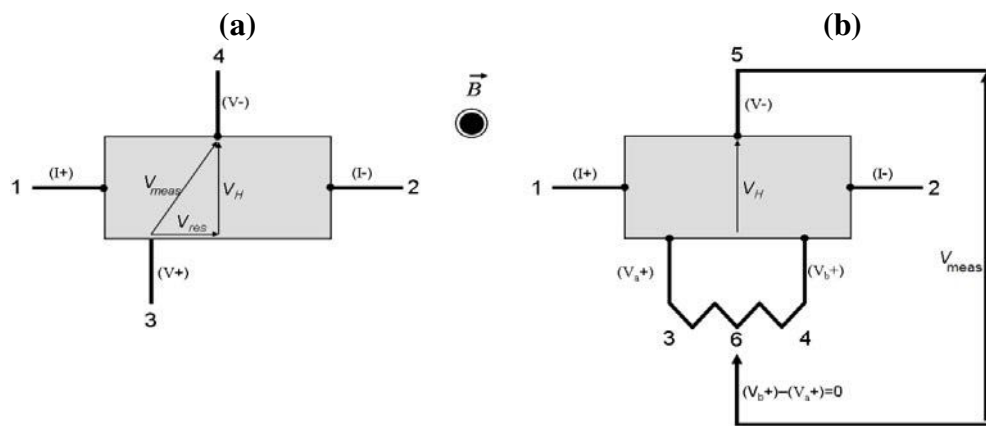


Figure IV-7 : Mesure de l'effet Hall à (a) 4 contacts et (b) 5 contacts

Deux voies sont disponibles sur chaque porte-échantillon pour effectuer les mesures d'effet Hall (Figure IV-8). Les connexions sont réalisées par des fils de cuivre étamés de petit diamètre ($200 \mu\text{m}$) qui sont soudés au barreau avec une brasure à bas point de fusion BiSn. Une mince couche de vernis (GE 7031) est utilisée pour ancrer l'échantillon sur le support, qui a été précédemment isolé électriquement par un film de Kapton®.

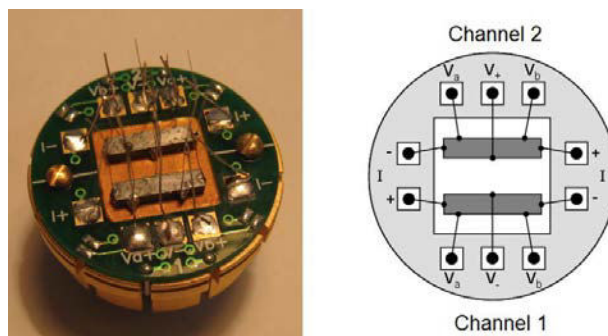


Figure IV-8 : Photo et schéma du porte-échantillon utilisé pour les mesures galvanomagnétiques.

IV- Mesure des propriétés thermoélectriques à hautes températures

IV-1) Mesure de la diffusivité thermique par Laser Flash

IV-1.1) Principe

La diffusivité thermique, qui caractérise l'aptitude d'un matériau à diffuser la chaleur, est une propriété intervenant dans tous les processus de transfert de chaleur en régime instationnaire, c'est-à-dire pour lesquels la température varie avec le temps [2]. La technique Laser Flash présente l'avantage de réduire les pertes de chaleur au minimum en réalisant les mesures dans un temps suffisamment court [3]. Cette technique consiste à soumettre la face avant d'un échantillon plan à un flux de chaleur de courte durée et à observer l'évolution temporelle de la température appelée thermogramme (Figure IV-9) en un ou plusieurs points de l'échantillon [2]. Ainsi, la face arrière d'un échantillon solide sous forme d'un disque ou d'un carré plat (selon les directions parallèle ou perpendiculaire) d'épaisseur e est chauffée par une courte impulsion laser. Cet échantillon doit être opaque à la longueur d'onde du laser, homogène et posséder des propriétés thermophysiques constantes. Cette énergie thermique est distribuée dans tout le volume de l'échantillon et conduit à une augmentation de la température sur sa face avant comme l'illustre la Figure IV-10.

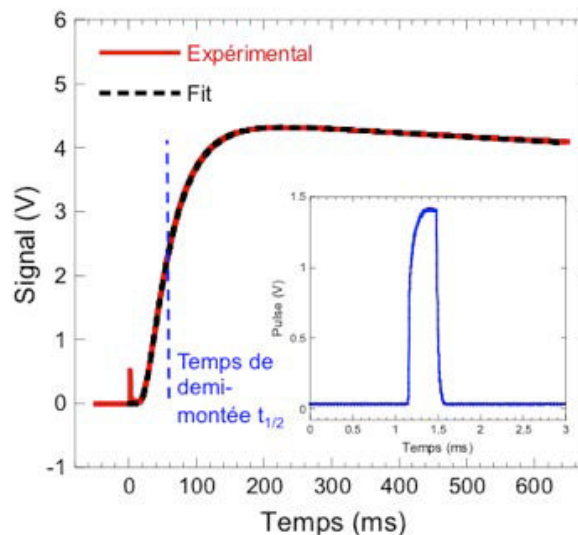


Figure IV-9 : Thermogramme type obtenu lors d'une mesure de diffusivité thermique. Le signal est proportionnel à la température de la face arrière. Le pic qui apparaît à $t = 0$ est un artefact électronique dû à l'impact laser sur le couvercle. Le signal généré par le pulse laser est présenté en insert.

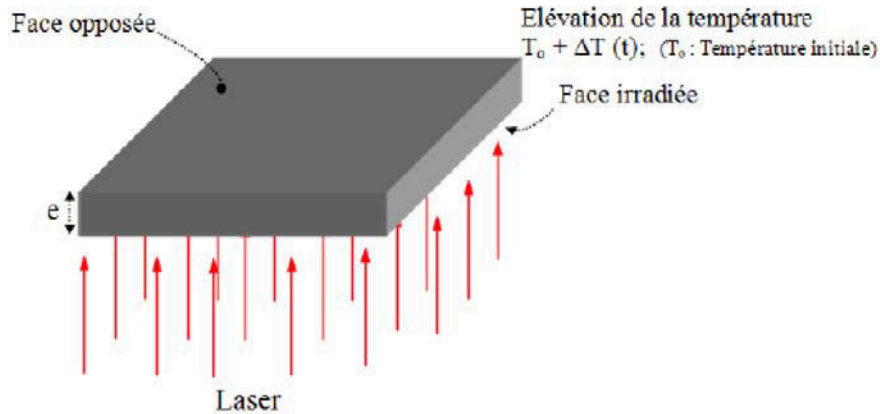


Figure IV-10 : Schéma de principe de la méthode Laser Flash.

La montée en température de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps avec un détecteur infrarouge. La diffusivité thermique $a(T)$ et la conductivité thermique $\lambda(T)$ sont liées par la relation suivante :

$$\lambda(T) = a(T) \rho_v(T) C_p(T) \quad (\text{Eq. IV-10})$$

où $C_p(T)$ est la chaleur spécifique massique à pression constante et $\rho_v(T)$ la masse volumique. Cette dernière est calculée selon la relation :

$$\rho_v = \frac{m}{V(T)} \quad (\text{Eq. IV-11})$$

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

Dans le cas idéal où il n'y a aucune perte thermique (cas adiabatique) et où l'impulsion laser est instantanée (distribution temporelle de Dirac), Parker [3] a montré que la diffusivité thermique s'exprime par la relation simple :

$$a(t) = 0,139 \frac{e}{t_{1/2}} \quad (\text{Eq. IV-12})$$

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

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence des pertes radiatives ou convectives et de la largeur finie de l'impulsion laser sur la détermination de la diffusivité thermique (Cowan [4,5], Cape et Lehman [6], Josell et al [7], Faure [8], Jamet et coll. [9], Clark et Taylor [10], Blumm et Opfermann [11]). Parmi les différents modèles implémentés sur le dispositif utilisé, nous avons principalement considéré deux modèles : le modèle de Cowan [4,5] et le modèle de Cape-Lehman révisé [6]. Le premier considère un transfert thermique unidirectionnel et prend en compte les pertes radiatives sur les faces avant et arrière. Le second modèle correspond à un écoulement bidimensionnel et prend en compte les pertes radiatives sur les trois faces. Ces deux modèles intègrent aussi des corrections dues à la largeur finie et à la forme de l'impulsion laser. Le modèle de Cowan a été utilisé dans la majorité des cas, nos échantillons ayant en général des épaisseurs inférieures à 1,5 mm (les pertes de chaleur au niveau de la tranche peuvent être considérées comme négligeables). Pour des échantillons plus épais, le modèle de Cape-Lehmann est plus approprié.

IV-1.2) Protocole expérimental

Les mesures de diffusivité thermique ont été réalisées avec un système laser flash LFA 427 commercialisé par la société Netzsch (Figure IV-11). Le schéma de principe du dispositif de mesure est reproduit Figure IV-12. Le pulse thermique est délivré par un laser Nd:GGG (néodyme: gallium-gadolinium-garnet) de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm et de puissance maximale 20 J/impulsion connecté au système par une fibre optique. L'élévation de la température de la face arrière de l'échantillon est mesurée par un détecteur infrarouge (InSb à filtre en Ge) refroidi à l'azote liquide. Le porte-échantillon en alumine soutenant le matériau par trois ou quatre ergots est introduit dans un support tubulaire également en alumine qui, une fois la chambre fermée, est centré dans le four. L'ensemble est conçu pour minimiser le contact porte-échantillon/matière et ainsi réduire les pertes thermiques par conduction mais aussi pour assurer une irradiation uniforme et totale de la face avant de l'échantillon. Le diamètre du faisceau laser utilisé est, en effet, supérieur au diamètre interne du porte-échantillon. Pour ne pas endommager le détecteur ou perturber le signal, la partie du faisceau laser non absorbée par le composé et non masquée par le porte-échantillon est bloquée par un capot en SiC recouvrant l'assemblage en alumine. Un premier thermocouple, placé au niveau des éléments chauffants, permet de réguler la température du four. Un second, fixé au plus proche de l'échantillon, assure une mesure précise de la température du matériau.



Figure IV-11 : Dispositif LFA 427 (Netzsch) utilisé à l'IJL.

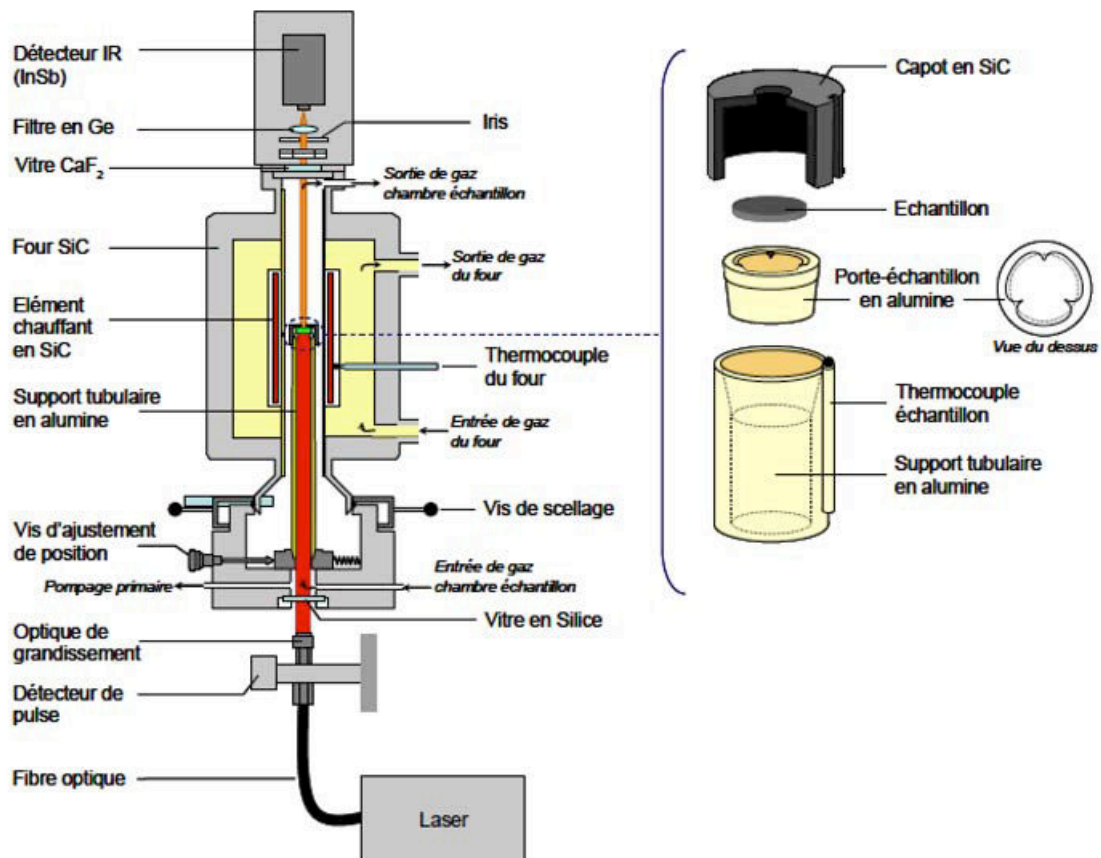


Figure IV-12 : Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique (LFA 427 Netzsch).

Les mesures ont été réalisées dans un domaine de température compris entre 300 K et 723 K avec un pas de 50 K. Une circulation d'eau (1 L/min) tempérée imposée à la base du four permet de prévenir tout risque de surchauffe. Les mesures ont été effectuées sous une atmosphère protectrice d'argon (flux réglé à 75 mL/min) après trois cycles de pompage-remplissage successifs limitant la teneur en oxygène. Compte tenu de la précision apportée par cet appareillage, la préparation des échantillons doit évidemment être menée de manière rigoureuse afin de minimiser les incertitudes de mesure dues à l'opérateur. Les pastilles cylindriques ou carrées, d'épaisseur e , ont été découpées avec une scie à fil diamanté dans le lingot cylindrique issu du frittage ($0,8 < e < 1$ mm ; $\varnothing \sim 10$ mm pour les pastilles et dimensions 6×6 mm pour les carrés). Les deux côtés de l'échantillon ont été recouverts d'une couche mince et uniforme de graphite (épaisseur idéale de 5 à 10 μm environ) afin d'éviter les effets de la réflexion due à la brillance métallique du matériau et pour garantir une meilleure absorption du faisceau laser et une bonne émission sur les faces avant et arrière, respectivement. Les surfaces ont été polies avec une grande précision (à 0,01 mm près) et les dimensions ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse.

Les mesures ont été réalisées en mode automatique en introduisant dès le début les paramètres nécessaires : dimensions de l'échantillon, pas de température (50 K), rampe de chauffage (5 K/min), largeur d'impulsion (0,3 ms), durée entre les impulsions (1 min), puissance laser (420 W). Le logiciel gère automatiquement les différents paramètres liés à la qualité des enregistrements (gain, diaphragme, temps d'acquisition) et assure une bonne reproductibilité des mesures en répondant aux critères suivants : stabilité du point de consigne $T < 1,0$ K, stabilité de la température de l'échantillon $T < 0,3$ K / 30s et stabilité de la ligne de base $< 1,2$ V / 10s.

IV-1.3) Mesure de la chaleur spécifique

Comme le montre l'équation (IV-10), l'estimation de la conductivité thermique nécessite la connaissance de la chaleur spécifique aux différentes températures de mesure. Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées avec un système Netzsch (DSC 404 F3 *Pegasus*) représenté Figure IV-13. Ce système fonctionne en mesurant la différence de température entre deux creusets, l'un contenant l'échantillon et l'autre contenant une référence afin d'en déduire le flux thermique. Pour ce type de dispositif, le calcul de la chaleur spécifique est

permis à condition d'avoir la bonne géométrie qui permet de simplifier les équations pour extraire la chaleur spécifique.

Une mesure de chaleur spécifique requiert un minimum de trois expériences toutes réalisées dans les mêmes conditions (même programme de température, même débit de gaz, mêmes creusets). On procède tout d'abord à l'enregistrement du blanc (creusets vides) pour corriger la ligne de base. Cette expérience doit être réalisée au moins deux fois pour vérifier la stabilité et la reproductibilité du signal DSC. Un échantillon de référence (saphir) dont la chaleur spécifique est connue et l'échantillon à tester sont ensuite mesurés. Le choix de l'échantillon de référence (nous disposons de trois saphirs de masse différente) est fait de façon à maintenir le produit de la masse et de la chaleur spécifique (mC_p) le plus proche possible entre la référence et notre échantillon. Cette précaution permet d'assurer un signal équivalent entre les deux mesures et ainsi d'assurer une meilleure fiabilité du calcul de la chaleur spécifique. Pour nos mesures, nous avons utilisé des creusets en platine muni de « liner » en alumine et un débit d'argon de 70 ml/min. La méthode ASTM E 1269 a été utilisée pour extraire les valeurs de C_p . La présence d'une isotherme en début et en fin de mesure est nécessaire pour cette méthode qui assure une meilleure précision grâce à un terme de correction de dérive de la ligne de base. Cette dérive peut en effet se produire lorsque le système de mesure devient déséquilibré (mesure en fin de journée, position du creuset).

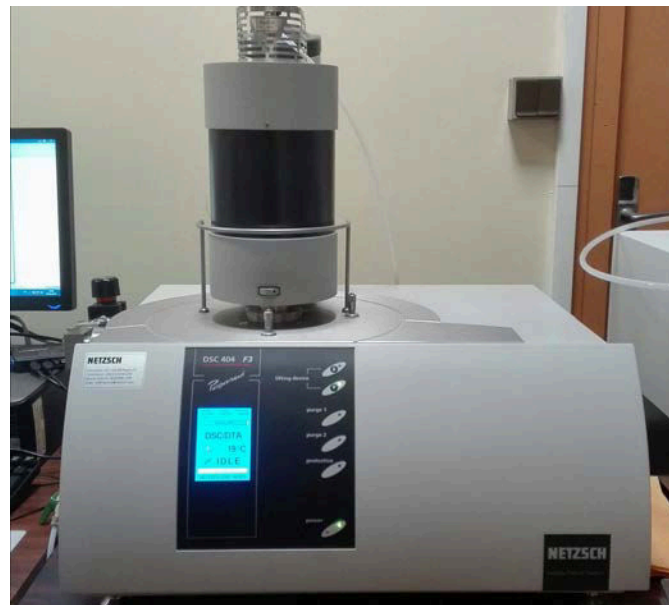


Figure IV-13 : Photographie du système de mesure de la chaleur spécifique DSC 404 F3 Pegasus (Netzsch) installé à l'IJL.

Selon la loi de Dulong et Petit, pour une température au-dessus de la température de Debye, la chaleur spécifique tend vers une valeur constante :

$$C_p = \frac{3n \cdot N_a \cdot k}{M} \quad (\text{Eq. IV-13})$$

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

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

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

Les propriétés électriques ont été mesurées simultanément entre 300 et 723 K à l'aide d'un dispositif appelé ZEM-3 de la société japonaise Ulvac-Riko (Figure IV-14). Cet instrument est conçu pour la mesure du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique de la température ambiante à 1373 K afin d'évaluer les caractéristiques thermoélectriques d'un large éventail de matériaux dont les semi-conducteurs et les métaux.



Figure IV-14 : Dispositif de mesure ZEM-3 de l'équipe.

IV-2.1) Principe

Un échantillon sous forme de parallélépipède (de 4 à 16 mm² de section) ou de cylindre ($2 < \varnothing < 4$ mm) est placé dans un four dans une position verticale entre un bloc d'alumine et une électrode en platine situés à chacune de ses extrémités (Figure IV-15). Les deux sections de l'échantillon doivent par conséquent être parfaitement planes et polies pour assurer un bon contact électrique et thermique (Figure IV-16). L'échantillon est chauffé et maintenu à une température spécifiée par l'utilisateur. Les mesures sont gérées par un programme informatique dans lequel sont définis les paliers de température ainsi que le nombre de gradients appliqués. Le chauffage est assuré par le bloc inférieur qui engendre un gradient de température au sein de l'échantillon. En effet, le bloc d'alumine inférieur est chauffé par un ensemble de fils de Pt/Rh contenus en son centre dont la température est contrôlée par un thermocouple situé au cœur même des fils. Le bloc supérieur joue le rôle de puits thermique. Le coefficient Seebeck est mesuré par la mesure des températures supérieures et inférieures T_f et T_c avec les thermocouples pressés contre un côté de l'échantillon, suivie par la mesure de la force électromotrice thermique dE . La résistance électrique est mesurée par une méthode à 4 contacts.

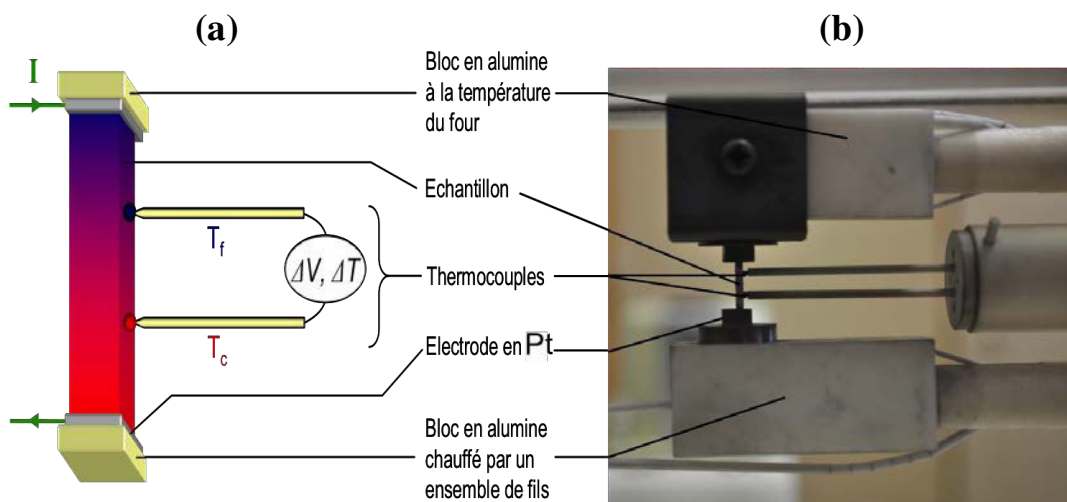


Figure IV-15 : (a) Schéma d'un échantillon placé entre les deux électrodes de platine. Les deux thermocouples sont pressés contre l'échantillon afin d'assurer un bon contact électrique et thermique pendant la mesure. (b) Photographie de la chambre de mesure.

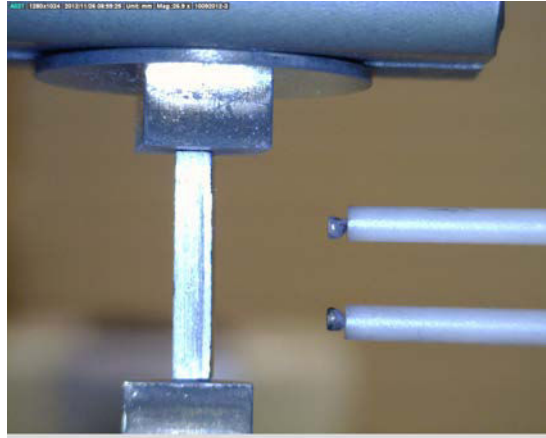


Figure IV-16 : Photographie d'un échantillon plan et poli placé entre les deux électrodes du ZEM-3. Les deux thermocouples situés à droite viennent s'appuyer sur l'échantillon à l'aide d'une vis micrométrique.

IV-2.2) Mesures au ZEM3

Tous les échantillons mesurés étaient sous forme d'un barreau dont la section était de l'ordre de 4 mm^2 et d'environ 7 mm de longueur. Comme dans le cas des mesures effectuées au LFA, nos échantillons ont été préparés de manière rigoureuse. Ces derniers ont été découpés à l'aide d'une scie à fil diamanté et poli avec une grande précision. Lors de la mesure, une pression réduite d'hélium a été introduite dans le four afin d'éviter autant que possible l'oxydation des électrodes, des thermocouples et de l'échantillon et de favoriser les échanges thermiques. Le courant DC, de l'ordre du mA, est injecté dans un sens puis dans l'autre au travers de l'échantillon. Quatre gradients de température ont été imposés entre les électrodes de platine (10, 20, 25 et 30 K).

Malgré la rapidité d'acquisition et la facilité d'utilisation de ce dispositif, le ZEM-3 montre certaines limites en particulier avec des échantillons dont la résistivité électrique est supérieure à $1 \Omega \cdot \text{m}$ ou encore avec des matériaux ayant un coefficient Seebeck inférieur à $\pm 20 \mu\text{V/K}$ et une conductivité thermique élevée (échantillons métalliques par exemple). De bons résultats peuvent néanmoins être obtenus dans ce cas en jouant sur la géométrie de l'échantillon afin de diminuer sa conductance. Cependant, pour certains échantillons trop résistifs, la mesure de la résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique à l'aide de ce dispositif se révèlent impossibles.

L'erreur de mesure commise avec ce dispositif est d'environ 7 % pour le coefficient Seebeck et la résistivité électrique. Le cumul de toutes les incertitudes expérimentales conduit à une incertitude totale d'environ 20% pour le facteur de mérite ZT .

V- Diffusion inélastique des neutrons sur poudre

Afin de mieux comprendre les mécanismes microscopiques qui gouvernent les propriétés thermiques de nos échantillons, nous avons eu recours à la diffusion inélastique des neutrons sur poudres. L'interaction entre les neutrons incidents et les noyaux des atomes permet d'étudier les quantum d'énergie de vibration d'un solide cristallin (les phonons). La mesure de la densité d'état des phonons se fait à l'aide d'une source de neutrons thermiques dont le faisceau est concentré sur l'échantillon.

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons ont été effectuées sur les trois composés ternaires sous forme de poudre à l'aide des spectromètres à temps de vol IN4 et IN6 de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble en France (Figure IV-17 et Figure IV-18). Les deux spectromètres permettent de couvrir une très large gamme de température (2 – 1273 K). Les mesures sur IN6 ont été réalisées entre 4 et 723 K à l'aide d'un cryofour avec un faisceau incident de neutrons de longueur d'onde 4,14 Å. Pour IN4, les mesures ont été menées avec un cryostat standard à une longueur d'onde incidente de 2 Å entre 2 et 200 K. Les données collectées ont été corrigées afin de tenir compte d'un certain nombre d'effets parasites : mesure du porte-échantillon vide, correction du fond continu, normalisation par rapport à un échantillon de référence (vanadium) et correction pour tenir compte de l'efficacité des détecteurs des instruments. Le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel LAMP. Ces données ont ensuite été converties afin d'obtenir la fonction de diffusion $S(Q,\omega)$ qui permet par la suite de calculer la densité d'états généralisée $G(\omega)$ à l'aide de relations mathématiques établies dans le cadre de l'approximation incohérente.

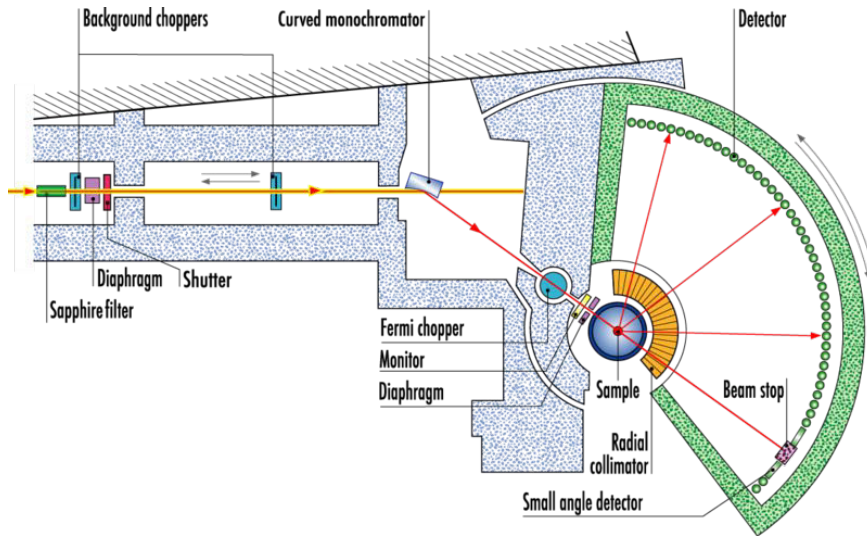


Figure IV-17 : Schéma du spectromètre IN4 à l'ILL (Grenoble).

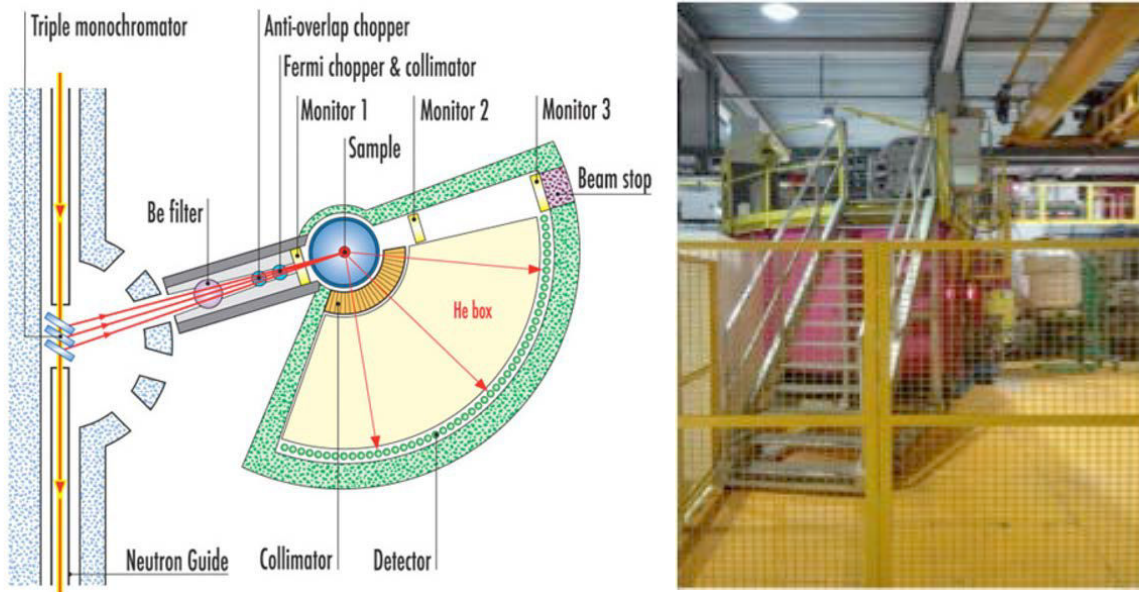


Figure IV-18 : Schéma et photographie du spectromètre IN6 à l'ILL (Grenoble).

Le schéma de principe des deux spectromètres utilisés est représenté sur les Figures IV-17 et IV-18. Les deux « choppers » du spectromètre IN4, situés en début de ligne où le faisceau de neutrons est dirigé, jouent le rôle de filtres passe-bas à large bande qui ne laissent passer les neutrons que dans une certaine gamme d'énergie thermique. Ils sont suivis d'un monochromateur incurvé sélectionnant une bande étroite de longueur d'onde. Le « Fermi chopper », joue le rôle d'un collimateur à rotation rapide et distribue des pulses bien définis

de 10 à 40 μs de largeur. L'assemblage de détecteurs est constitué de trois rangées couvrant une dispersion angulaire de 13° à 120° . Les détecteurs sont disposés à deux mètres de distance de l'échantillon. Le principe de fonctionnement du spectromètre IN6 est le même que pour IN4, la seule différence est que l'enceinte des détecteurs n'est plus sous vide mais baigne dans de l'hélium liquide pour les refroidir.

Le spectromètre IN4 possède un flux de particules supérieur à IN6 et d'énergie plus importante. Dans ce cas, ces neutrons dits « chauds » vont céder une partie de leur énergie à l'échantillon sur une gamme continue en énergie (quelques dizaines de meV). Il est ainsi possible d'obtenir une meilleure résolution sur les états de vibration de faible énergie avec ce spectromètre. IN6 délivre quant à lui des neutrons dits « froids » (d'énergie plus faible) qui récupèrent de l'énergie lors de l'interaction neutrons-matière. L'échantillon ne peut céder que des énergies discrètes aux neutrons, ce qui a pour conséquence de diminuer la résolution des mesures mais d'augmenter leur intensité. Du fait de ces différences, le spectromètre IN6 ne permet de mesurer la densité d'états des phonons que jusqu'à une température d'environ 50 K (cette température dépend du pouvoir diffusif des atomes de l'échantillon). Le spectromètre IN4, en revanche, permet de réaliser ces mesures jusqu'à 4 K.

Conclusion

De nombreuses techniques de mesure ont été utilisées pendant ces travaux de thèse afin de caractériser de manière fine les propriétés physiques de nos échantillons. Nous avons décrit en détail dans ce chapitre les procédures expérimentales et les systèmes de mesure utilisés pour la détermination des propriétés électriques, thermiques, thermodynamiques et galvanomagnétiques à basse température (2 – 300 K) et à hautes températures (300 – 700 K). Le principe des mesures de diffusion inélastique des neutrons a également été décrit, cette technique étant indispensable pour élucider l'origine des très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau de nos échantillons. Nous avons également décrit en détail les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que le soin particulier apporté à la préparation des échantillons, étape essentielle pour s'assurer de la fiabilité et reproductibilité de nos mesures.

Références

- [1] O. Maldonado, *Cryogenics*, 32, 908 (1992).
- [2] J.-C. B. B. Hay, J.-R. Filtz, “CND : méthodes surfaciques,” p. 42.
- [3] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.*, 32, No. 9, 1679, (1961).
- [4] R. D. Cowan, *J. Appl. Phys.*, 32, No.7, 1363 (1961).
- [5] R. D. Cowan, *J. Appl. Phys.*, 34, No.4, 926 (1963).
- [6] J. A. Cape and G.W. Lehman, *J. Appl. Phys*, 34, No.7, 1909 (1963).
- [7] D. Josell, J. Warren, A. Cezairliyan, *J. Appl. Phys*, 78, No.11, 6867 (1995).
- [8] J. Faure, « Détermination de la diffusivité thermique des isolants par la méthode du signal très bref », Euratom (EUR 1822.f) (1964).
- [9] J. Jamet, R. Jalin, C. Letourneur, *Recherche aérospatiale*, 4, 233 (1974).
- [10] L. M. Clark and R. E. Taylor, *J. Appl. Phys*, 46, No.2, 714 (1975).
- [11] J. Blumm and J. Opfermann, *High Temperatures. High Pressures*, 34, No.5, 515 (2002).

Chapitre V

Propriétés de transport des composés homologues $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ ($m = 1, 2 \text{ et } 3$)

| | |
|---|------------|
| Introduction | 194 |
| I- Propriétés physiques des composés ternaires ($m = 1, 2 \text{ et } 3$) à basse et haute température..... | 195 |
| I-1) Propriétés électriques et galvanomagnétiques | 195 |
| I-2) Mesure de la bande interdite par spectroscopie d'absorption..... | 202 |
| I-3) Propriétés thermiques..... | 204 |
| I-4) Facteur de mérite adimensionnel ZT..... | 209 |
| II- Etude des vibrations de réseau dans les composés $m = 1, 2 \text{ et } 3$ | 210 |
| II-1) Densité d'états des phonons à 300 K..... | 210 |
| II-2) Dépendance en température de la densité d'états des phonons | 212 |
| II-3) Chaleur spécifique à basse température..... | 215 |
| III- Propriétés de transport des composés substitués $m = 1$..... | 217 |
| III-1) Propriétés de transport des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$ ($x = 0,25 ; 0,5 \text{ et } 1,0$).... | 218 |
| III-2) Propriétés de transport des composés $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,5 \text{ et } 1,0$)..... | 225 |
| III-3) Propriétés de transport des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0,025 \text{ et } 0,05$)..... | 233 |
| III-4) Propriétés de transport des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0,05 ; 0,10 \text{ et } 0,15$)..... | 240 |
| IV- Propriétés thermoélectriques des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23-x}\text{S}_x$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,50 \text{ et } 1,0$) | 245 |
| Conclusion..... | 249 |
| Références | 251 |

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude détaillée des propriétés thermiques, électriques, galvanomagnétiques et thermodynamiques des composés ternaires $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ ($m = 1, 2$ et 3) et des composés substitués avec différents éléments. Les propriétés physiques de la plupart des échantillons synthétisés lors de ces travaux ont été analysées sur une large gamme de température ($2 - 720$ K) afin de mettre en évidence les mécanismes microscopiques qui les gouvernent à basse température et d'évaluer leurs performances thermoélectriques à haute température. La structure cristalline de ces composés étant anisotropes, nous avons systématiquement sondé les propriétés de transport de nos échantillons dans la direction parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage afin de déterminer l'anisotropie des propriétés et son évolution avec la composition chimique.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux propriétés de transport des composés ternaires $m = 1, 2$ et 3 qui constituent nos échantillons de référence de toute notre étude. En particulier, ces mesures nous permettront de comprendre comment les propriétés de transport doivent être modulées afin d'optimiser les performances thermoélectriques de ces composés. Cette première partie sera suivie d'une présentation des résultats des mesures de diffusion inélastique des neutrons sur poudres réalisées à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble qui avaient pour objectif de dévoiler l'origine microscopique du transport thermique remarquable de cette famille de matériaux.

Dans un second temps, nous décrirons l'influence de différentes substitutions sur les propriétés de transport réalisées sur les composés ternaires $m = 1$ et $m = 2$ (les résultats pour le composé $m = 3$ sont présentés à l'Annexe I). L'objectif de ces substitutions sur les sites du plomb ou du sélénium était double : (i) tenter d'améliorer les propriétés thermoélectriques à haute température en ajustant la concentration de porteurs de charge et (ii) tenter d'induire un état supraconducteur dans ces composés et notamment dans le composé $m = 2$ qui est un isolant topologique.

I- Propriétés physiques des composés ternaires ($m = 1, 2$ et 3) à basse et haute température

I-1) Propriétés électriques et galvanomagnétiques

La Figure V-1 présente la dépendance en température de la résistivité électrique ρ pour les trois composés ternaires. Une forte anisotropie entre les directions parallèle et perpendiculaire est clairement visible pour tous les composés.

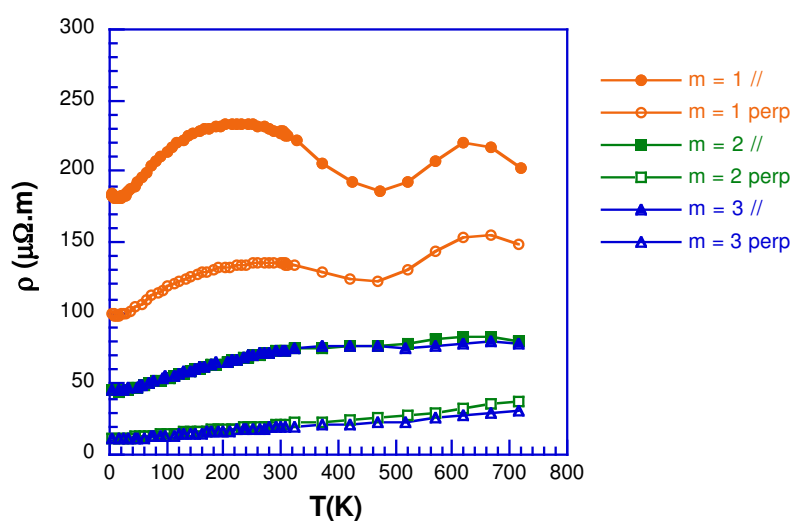


Figure V-1 : Dépendance en température de la résistivité électrique des composés ternaires $m = 1, 2$ et 3 .

De manière systématique, les valeurs mesurées dans la direction perpendiculaire sont plus faibles d'un facteur ~ 2 par rapport à la direction parallèle, celles pour le composé $m = 1$ étant plus élevées que pour les deux autres composés. La dépendance en température de ρ pour le composé $m = 1$ est complexe avec la présence de deux maxima vers 200 et 650 K. Le premier, lié à une augmentation de ρ jusqu'à environ 200 K suivie d'une diminution des valeurs mesurées au-delà de cette température, pourrait trahir une variation de la concentration de porteurs de charge ou une modification de leurs mécanismes de diffusion. Le second maximum à haute température est en revanche dû à l'excitation de porteurs minoritaires, hypothèse qui sera confirmée par la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique présentée ci-dessous.

Les deux autres composés ($m = 2$ et 3) ont des comportements similaires : la résistivité électrique augmente de manière monotone sur toute la gamme de température suggérant un

comportement métallique. Pour ces composés, $\rho(T)$ ne varie que faiblement avec la température au-delà de 300 K. Bien que les variations en température soient nettement moins marquées, le comportement à haute température de $\rho(T)$ est similaire à celui observé dans le composé $m = 1$. Ces données semblent indiquer que le passage de $m = 1$ à $m = 2$ s'accompagne d'un renforcement du caractère métallique du transport électrique qui n'est alors que très faiblement affecté par l'addition d'une couche supplémentaire de Bi_2Se_3 dans la structure cristalline ($m = 3$). Cette tendance globale est confirmée par la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique, représentée Figure V-2.

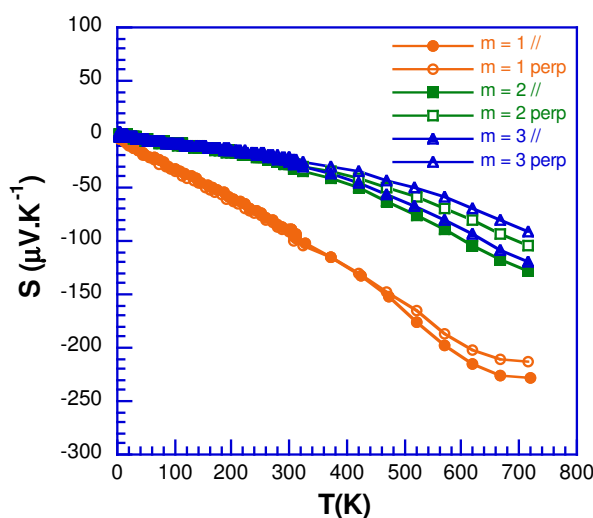


Figure V-2 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique S des composés ternaires $m = 1, 2$ et 3 .

Le pouvoir thermoélectrique est négatif sur toute la gamme de température étudiée indiquant que ces composés sont tous de type n . Pour le composé $m = 1$, les valeurs mesurées sont en excellent accord avec celles rapportées par Ohta et coll. [1] (-210 et $-230 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 723 K) dans les directions perpendiculaire et parallèle, respectivement. Contrairement à la résistivité électrique, le pouvoir thermoélectrique est isotrope, les légères différences observées à haute température étant inférieures à l'erreur expérimentale associée à ces mesures. Pour le composé $m = 1$, le pouvoir thermoélectrique augmente (en valeur absolue) avec la température pour atteindre des valeurs inférieures à $-200 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 700 K. La saturation observée au-delà de 600 K intervient à des températures pour lesquelles la résistivité électrique présentait un maximum ce qui semble confirmer l'entrée du matériau dans un régime intrinsèque, les porteurs de charge minoritaires contribuant alors à diminuer (en valeur

absolue) les valeurs du pouvoir thermoélectrique. A partir de cette valeur minimale, il est possible d'estimer la largeur du gap en utilisant la relation de Goldsmid-Sharp [2]:

$$E_g = 2e|S_{max}|T_{max} \quad (\text{Eq.V-1})$$

où T_{max} est la température à laquelle la valeur extrême de S intervient. Bien qu'en principe cette relation ne s'applique que dans le cas de semi-conducteurs non-dégénérés pour lesquels la statistique de Boltzmann est valable, elle fournit néanmoins un moyen simple et rapide d'estimer le gap d'un semi-conducteur. En supposant que le minimum du pouvoir thermoélectrique est bien atteint à 723 K, cette relation donne $E_g = 0,35 \text{ eV}$.

Les valeurs du pouvoir thermoélectrique mesurées pour les composés $m = 2$ et $m = 3$ sont significativement plus faibles (en valeur absolue) et en accord avec un caractère métallique plus prononcé. En-deçà de 300 K, S augmente linéairement avec la température pour atteindre environ $30 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 300 K pour les deux composés. A plus hautes températures, le pouvoir thermoélectrique tend à augmenter plus rapidement pour atteindre des valeurs minimales de -130 et $-100 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 723 K pour les composés $m = 2$ et $m = 3$, respectivement. Du fait du caractère dégénéré de ces deux composés, aucun minimum de S n'est atteint à 723 K.

La nature ainsi que l'augmentation du caractère métallique du transport électrique lorsque m augmente de 1 à 3 sont confirmées par les mesures du coefficient de Hall R_H réalisées entre 5 et 300 K et représentées Figure V-3.

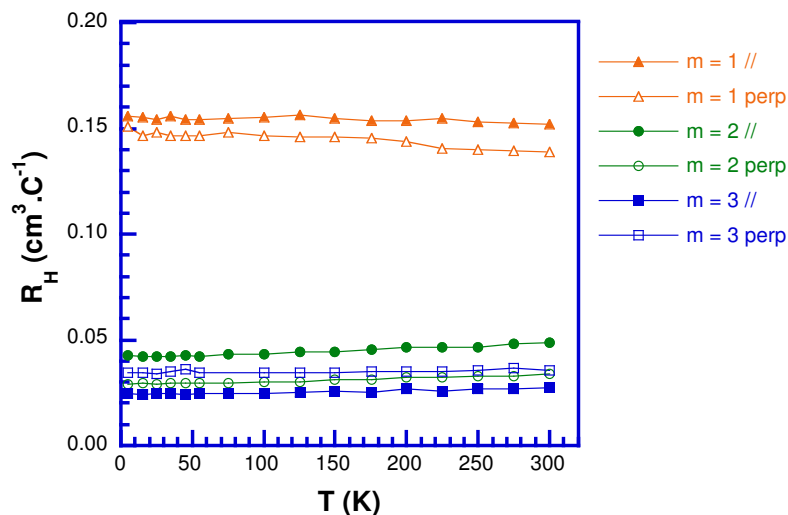


Figure V-3 : Dépendance en température du coefficient de Hall, R_H , des composés ternaires $m = 1, 2 \text{ et } 3$.

Il est important de noter que la structure monoclinique de ces composés peut rendre l'interprétation des données galvanomagnétiques quelque peu délicate. En effet, les propriétés électriques sous champ magnétiques sont dans ce cas décrites par un tenseur galvanomagnétique dont le nombre de composantes indépendantes (qui comprend des composantes magnétorésistives et d'effet Hall) dépend des symétries du cristal. Dans notre cas, le nombre de composantes indépendantes est égal à 5 pour les trois composés [3]. Les mesures réalisées dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de passage correspondent en principe à une moyenne de certaines de ces composantes qui peuvent par conséquent conduire à des coefficients de Hall anisotropes. Dans de tels cas, le lien entre ce coefficient et la concentration de porteurs de charge est indirect et complexe rendant une estimation de cette dernière délicate. Toutefois, sur la gamme de température étudiée, les données (Figure V-3) ne présentent qu'une très faible anisotropie entre les directions parallèle et perpendiculaire pour les trois composés. Cette caractéristique nous offre ainsi la possibilité d'obtenir une bonne estimation de la concentration de porteurs de charge dans nos échantillons.

Les coefficients de Hall mesurés pour les trois composés sont négatifs sur toute la gamme de température en accord avec le signe du pouvoir thermoélectrique. Ceci indique que les électrons sont les porteurs de charge majoritaires dans ces matériaux. Dans ce cas, et en supposant une relation de dispersion parabolique pour la bande de conduction, la concentration en électrons est alors donnée par la relation :

$$n = -\frac{r_H}{R_H e} \quad (\text{Eq.V-2})$$

où e est la charge élémentaire de l'électron et r_H est le facteur de Hall. Ce facteur dépend des mécanismes de diffusion des porteurs de charge et de la position du niveau de Fermi dans la structure de bande électronique. Si dans des systèmes dégénérés, ce facteur ne dévie pas de l'unité de plus de 10%, des variations plus importantes peuvent intervenir dans des semi-conducteurs non dégénérés. Pour nos composés, nous avons supposé une valeur de r_H égale à 1 pour les composés $m = 2$ et $m = 3$. Cette approximation est justifiée par le caractère métallique prononcé du transport électrique dans ces deux matériaux. Bien qu'il n'en soit pas tout à fait de même pour le composé $m = 1$, nous avons tout de même supposé $r_H = 1$ en

première approximation. Cette hypothèse sera justifiée par l'analyse du transport où le facteur de Hall sera calculé explicitement.

Les dépendances en température de la concentration en électrons n pour les trois composés sont représentées Figure V-4. A 300 K, n s'élève à $4,1 \times 10^{19}$, $2,9 \times 10^{20}$ et $2,8 \times 10^{20}$ cm^{-3} pour les composés $m = 1, 2$ et 3 , respectivement. Ces valeurs ainsi que l'absence de dépendance en température de n confirment que les composés $m = 2$ et $m = 3$ sont des semi-conducteurs dégénérés. La valeur plus faible d'un ordre de grandeur dans le composé $m = 1$ est cohérente avec les valeurs nettement plus importantes de la résistivité électrique. D'autre part, cette valeur ($4,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) est en bon accord avec la valeur trouvée par Ohta et coll. ($4,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K).

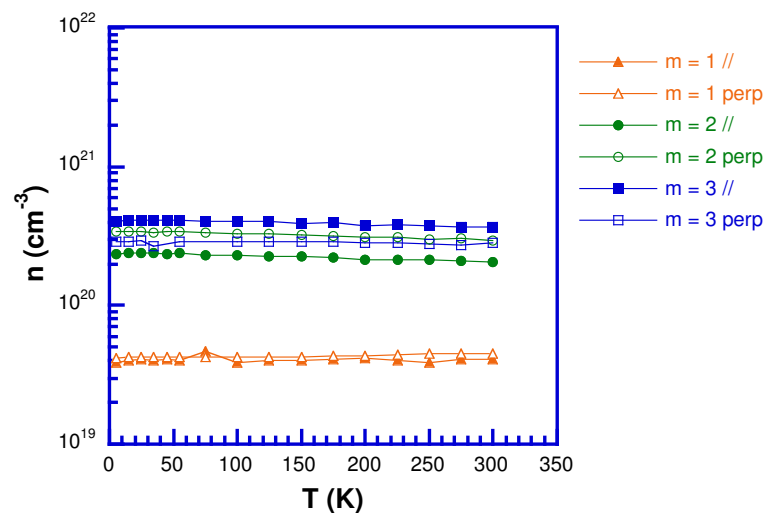


Figure V-4 : Dépendance en température de la concentration en électrons n des composés ternaires $m = 1, 2$ et 3 .

Plusieurs auteurs ont suggéré que la nature de type n de la conduction électrique dans ces composés est très probablement due à la présence de défauts d'antisites Bi_{Pb} . Si l'on suppose que les différents éléments présentent des états de valence Pb^{2+} , Bi^{3+} et Se^{2-} , ces défauts agiraient alors comme donneur d'électrons. Cette hypothèse semble être confortée par les analyses structurales de diffraction des rayons X menées par Zhang et coll. [4] qui ont suggéré la présence d'une distribution Pb/Bi complexe avec des occupations mixtes sur plusieurs sites cristallographiques. L'addition d'une couche supplémentaire de Bi_2Se_3 dans le composé $m = 2$ pourrait ainsi s'accompagner d'une concentration plus élevée de ce type de défauts qui expliqueraient naturellement la concentration d'électrons plus élevée que nous

avons mesurée. En revanche, si ce scénario est correct, la concentration de défauts d'antisite ne serait pas modifiée par l'addition d'une troisième couche, les concentrations en électrons dans les composés $m = 2$ et $m = 3$ étant quasiment identiques.

La mobilité de Hall des électrons a été calculée à partir de la relation :

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (\text{Eq.V-3})$$

Les dépendances en température de μ_H sont présentées Figure V-5. L'anisotropie observée sur la résistivité électrique se reflète directement sur la mobilité de Hall qui présente systématiquement des valeurs plus élevées dans la direction perpendiculaire que dans la direction parallèle. A 300 K, les valeurs oscillent entre 6,7 et 3,7 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et entre 19,5 et 10,3 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les directions parallèle et perpendiculaire, respectivement. Ces données indiquent que μ_H tend à diminuer avec l'augmentation de m .

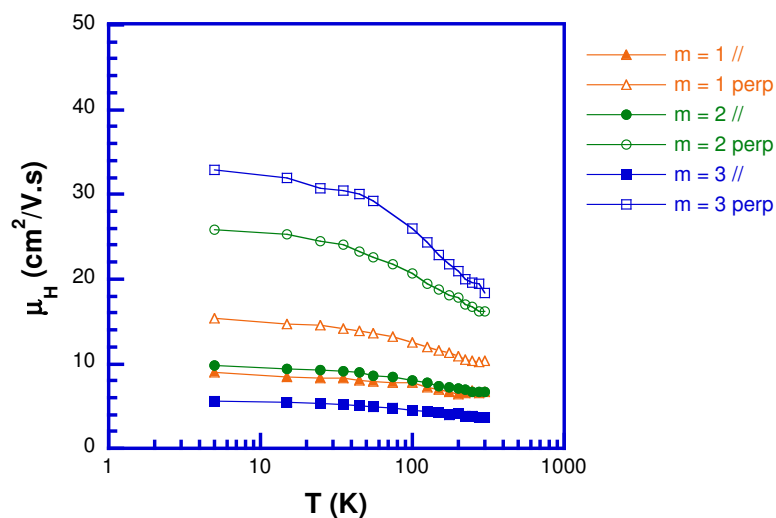


Figure V-5 : Dépendance en température de la mobilité de Hall, μ_H , des composés ternaires $m = 1, 2$ et 3 .

La dépendance en température de μ_H est une source de précieuses informations quant aux mécanismes de diffusion qui gouvernent le transport électrique. Pour les trois composés, la mobilité n'évolue que très peu en fonction de la température, les valeurs restant pratiquement constantes entre 5 et 300 K. Seule une légère diminution au-delà de 100 K est observée dans les trois échantillons. Cette faible dépendance en température suggère que les électrons sont principalement diffusés par les impuretés neutres en-deçà de 300 K. La faible diminution à l'approche de la température ambiante pourrait être le signe d'un changement de

mécanisme de diffusion à plus haute température au profit d'une diffusion par les phonons acoustiques. D'après ces données, ce mécanisme est insensible au nombre m et donc à la complexité de la maille cristalline.

A partir des valeurs du pouvoir thermoélectrique et de la concentration en électrons à 300 K, la masse effective de densité d'états m^* peut être évaluée numériquement. En première approximation, le modèle utilisé suppose la présence d'une seule bande de conduction parabolique et d'un unique mécanisme de diffusion des électrons. Avec ces hypothèses, le pouvoir thermoélectrique, la concentration en électrons et le facteur de Hall s'expriment par les relations suivantes [5] :

$$S(\eta) = \frac{k_B}{e} \left[\frac{(2+s)F_{1+s}(\eta)}{(1+s)F_s(\eta)} - \eta \right] \quad (\text{Eq.V-4})$$

$$n = 4\pi \left(\frac{2m^*k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\eta) \quad (\text{Eq.V-5})$$

$$r_H = \frac{3}{2} F_{\frac{1}{2}}(\eta) \left[\frac{(\frac{1}{2} + 2s)F_{2s-\frac{1}{2}}(\eta)}{(1+s)^2 F_s^2(\eta)} \right] \quad (\text{Eq.V-6})$$

Dans ces équations, k_B est la constante de Boltzmann, h est la constante de Planck, s est un paramètre qui reflète le mécanisme de diffusion dominant ($s = 0.5$ et $s = 0$ pour une diffusion par les impuretés neutres et par les phonons acoustiques, respectivement), $\eta = E_F/k_B T$ est le niveau de Fermi réduit et $F_i(\eta)$ est l'intégrale de Fermi du $i^{\text{ème}}$ ordre définie par la relation :

$$F_i(\eta) = \int_0^\infty \frac{\xi^i}{1 + e^{(\xi-\eta)}} d\xi \quad (\text{Eq.V-7})$$

où ξ est l'énergie réduite des porteurs de charge. A partir de ces équations et de la valeur expérimentale de S , le niveau de Fermi réduit η peut être déterminé puis réinjecté dans la relation donnant n afin de déterminer la masse effective de densité d'états m^* . Bien que ce

modèle puisse paraître simpliste vis-à-vis d'une structure de bande réelle qui peut être non triviale dans de tels matériaux complexes, il a été utilisé avec succès dans de nombreux composés thermoélectriques y compris dans des structures fortement désordonnées.

Les valeurs de la masse effective de densité d'états m^* calculées à partir de ces relations sont similaires et égales à 0,37, 0,44 et 0,43 m_0 (m_0 est la masse de l'électron dans le vide) pour les composés $m = 1, 2$ et 3 , respectivement. De plus, les valeurs du facteur de Hall r_H ne présentent pas d'écarts significatifs par rapport à l'unité (maximum 5%) ce qui justifie l'approximation faite précédemment pour l'analyse de l'effet Hall.

I-2) Mesure de la bande interdite par spectroscopie d'absorption

Les mesures de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique ont suggéré que les porteurs minoritaires (les trous pour nos matériaux) influencent le transport au-delà de 600 K. Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse et de déterminer si ces composés présentent un gap dans leur structure de bande électronique, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie d'absorption sur poudre. L'analyse des données requiert cependant quelques précautions. Les données de réflectance R collectées sur les trois échantillons ont tout d'abord été utilisées afin d'estimer le coefficient d'absorption à partir de la relation de Kubelka-Munk [6] :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Eq.V-8})$$

Les données sont alors analysées en traçant la quantité $[F(R)\hbar\omega]^n$ en fonction de $\hbar\omega$ qui correspond à l'énergie des photons incidents. La puissance n dépend du type de transitions optiques et vaut $n = 2$ pour des transitions directes et $n = 1/2$ pour des transitions indirectes. En l'absence de calculs de structure de bandes électroniques qui pourraient aider à déterminer le type de transition, nous avons considéré les deux cas afin d'estimer le seuil d'absorption pour chacun de ces composés.

Les Figures V-6a et V-6b présentent les spectres d'absorption optique pour les composés $m = 1, 2$ et 3 en considérant des transitions directes et indirectes, respectivement. Quel que soit le type de transition considéré, le spectre du composé $m = 1$ présente une très faible augmentation de l'absorption jusqu'à une énergie d'environ 0,4 eV où une

augmentation abrupte est observée. Cette brusque augmentation de l'absorption peut être attribuée à des transitions d'électrons des bandes de valences vers les bandes de conduction. Une estimation du gap optique est alors obtenue en extrapolant les données vers zéro, l'intersection avec l'axe des abscisses correspondant alors à la valeur du gap. Pour ce composé, un gap E_g de 0,43 et 0,33 eV est obtenu pour des transitions directes et indirectes, respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec la valeur estimée à partir du pouvoir thermoélectrique. L'écart observé entre les deux approches est essentiellement lié aux limitations de la relation de Goldsmid-Sharp qui n'est applicable que dans des systèmes fortement non dégénérés.

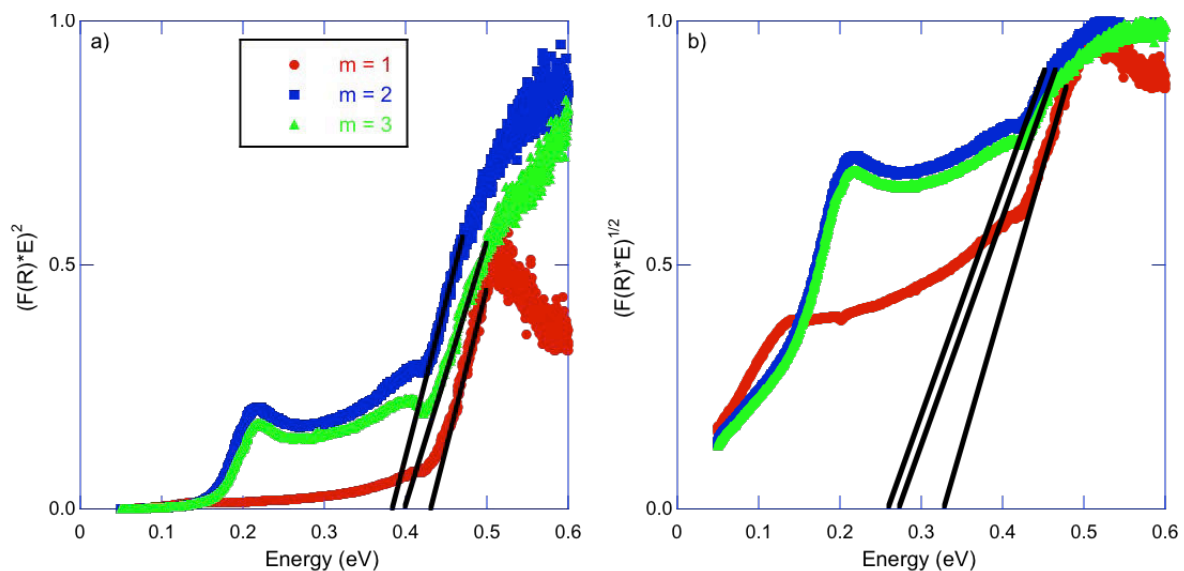


Figure V-6 : Données de spectroscopie d'absorption obtenues pour les composés ternaires $m = 1, 2$ et 3 en supposant des transitions (a) directes et (b) indirectes.

Les spectres des composés $m = 2$ et $m = 3$ sont très similaires mais contrastent avec celui obtenu pour le composé $m = 1$. Ces deux spectres sont en effet caractérisés par un maximum situé vers 0,22 eV suivi par une augmentation du signal jusqu'à environ 0,4 eV qui marque le seuil d'une augmentation plus marquée de l'absorption. Le premier seuil d'absorption situé à environ 0,15 eV (associé au maximum à 0,22 eV) pourrait être dû à des transitions interbandes ou à une oscillation du plasma d'électrons du fait de la nature fortement dopée de ces matériaux. La seconde augmentation à plus haute énergie est très probablement due à des transitions optiques au-delà du gap correspondant à une énergie de 0,38 et 0,40 eV (transitions directes) ou 0,26 et 0,27 eV (transitions indirectes) pour les

composés $m = 2$ et $m = 3$, respectivement. Ces valeurs sont dans les deux cas proches de celles mesurées dans les composés $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{Se}_9$ (0,58 eV) et $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ (0,23 eV) [7,8].

La faible différence entre les deux valeurs suggère que l'addition d'une troisième couche de Bi_2Se_3 n'influence que peu la structure de bande électronique du composé $m = 2$. Ce fait est en accord avec les mesures des propriétés électriques qui ont révélé des propriétés très similaires dans ces deux composés. Il est important de noter que nous pouvons écarter un éventuel effet Burstein-Moss [9] généralement observé dans les semi-conducteurs fortement dopés et qui pourrait expliquer cette différence. Cet effet induit une augmentation de la valeur du gap lorsque la concentration de porteurs augmente dans un semi-conducteur. Pour autant, cette augmentation ne reflète pas une modification réelle de la largeur du gap, la concentration en atomes dopants étant généralement trop faibles pour induire de telles modifications. Cet effet a par exemple été clairement observé dans le composé PbTe dopé avec de l'iode jusqu'à une concentration maximale de 1% [9]. Dans notre cas, les concentrations en électrons déterminées par effet Hall sont similaires dans ces deux composés suggérant que la différence observée entre les deux énergies de gap, bien que faible, est très probablement directement liée aux modifications de la structure cristalline.

I-3) Propriétés thermiques

Les dépendances en température de la conductivité thermique totale mesurée dans les directions parallèle et perpendiculaire sont représentées Figure V-7. Les valeurs à basses températures ont été volontairement limitées à la gamme 5 – 200 K pour s'affranchir des problèmes de radiation thermique. Pour les trois composés, les données ne présentent pas de maximum diélectrique en dessous de 100 K qui caractérise les solides cristallins. L'absence de ce maximum est caractéristique des composés amorphes qui conduisent très peu la chaleur et constitue une propriété remarquable pour des solides parfaitement cristallisés. La dépendance en température et les valeurs mesurées dans ces trois composés sont similaires à celles observées dans d'autres familles de matériaux thermoélectriques telles que les tétraédrites ou les phases de Zintl par exemple [10-16].

Pour le composé $m = 1$, les valeurs mesurées sont très faibles et restent inférieures à environ $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sur toute la gamme de température. Entre 300 et 723 K, la conductivité thermique totale diminue davantage avec la température pour atteindre $0,45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 723 K dans la direction parallèle. Les conductivités thermiques totales des composés $m = 2$ et $m = 3$ sont comparables dans la direction parallèle mais sont en revanche beaucoup plus élevées

dans la direction perpendiculaire. Cette différence reflète le caractère très métallique du transport électrique dans ces composés qui implique une contribution électronique plus importante. La forte anisotropie observée dans les valeurs de résistivité électrique est ici inversée mais de magnitude comparable, les valeurs dans la direction parallèle étant approximativement deux fois plus faibles que celles mesurées dans la direction perpendiculaire. Dans toute la gamme de température, les deux composés présentent des valeurs de conductivité thermique très faibles dans le sens parallèle avec des valeurs presque similaires à température ambiante ($\sim 0,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). A l'instar du composé $m = 1$, ces valeurs diminuent légèrement à haute température pour atteindre $\sim 0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 723 K.

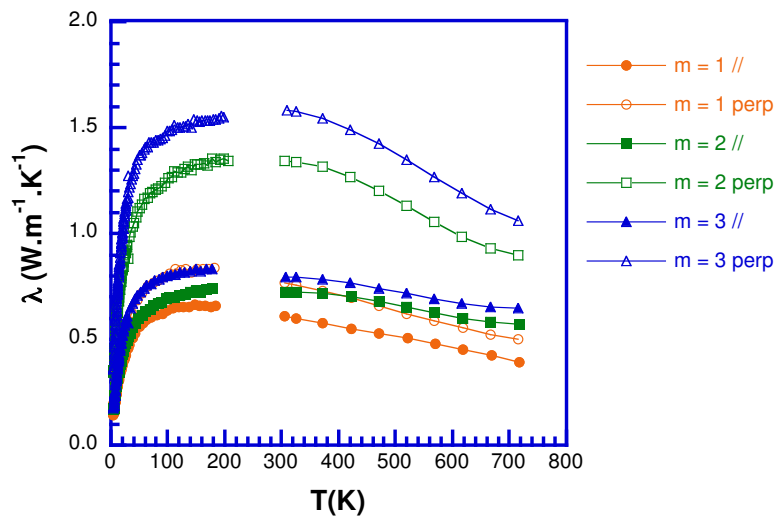


Figure V-7 : Dépendance en température de la conductivité thermique totale λ des composés ternaires $m = 1, 2$ et 3 .

Afin de déterminer l'influence du nombre m sur la conductivité thermique de réseau λ_r , la contribution électronique a été estimée à partir de la loi Wiedemann-Franz qui s'exprime selon la relation :

$$\lambda_e = \frac{LT}{\rho} \quad (\text{Eq.V-9})$$

où L est le nombre de Lorenz. Ce nombre, égal à $2,44 \times 10^{-8} \text{ V}^2.\text{K}^{-2}$ dans des systèmes dégénérés, dépend des mécanismes de diffusion. Dans des semi-conducteurs non dégénérés, la valeur de L peut varier de manière significative avec la température et atteindre des valeurs

aussi basses que $1,5 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ à haute température. La détermination de ce nombre et son évolution avec la température est donc essentielle afin d'obtenir une bonne estimation de λ_r . Pour les trois composés, la dépendance en température de L a été calculée à partir du modèle de bande parabolique décrit précédemment. Dans ce modèle, le nombre de Lorenz est donné par la relation [5]:

$$L = \frac{k_B^2 (1+s)(3+s)F_s(\eta)F_{2+s}(\eta) - (2+s)^2 F_{1+s}^2(\eta)}{e^2 (1+s)^2 F_s^2(\eta)} \quad (\text{Eq.V-10})$$

En considérant que les électrons sont diffusés par les impuretés neutres en-dessous de 300 K, les valeurs de L calculées varient entre $2,16 \times 10^{-8}$ et $2,41 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ à 300 K pour les composés $m = 1$ et $m = 2$ et 3, respectivement.

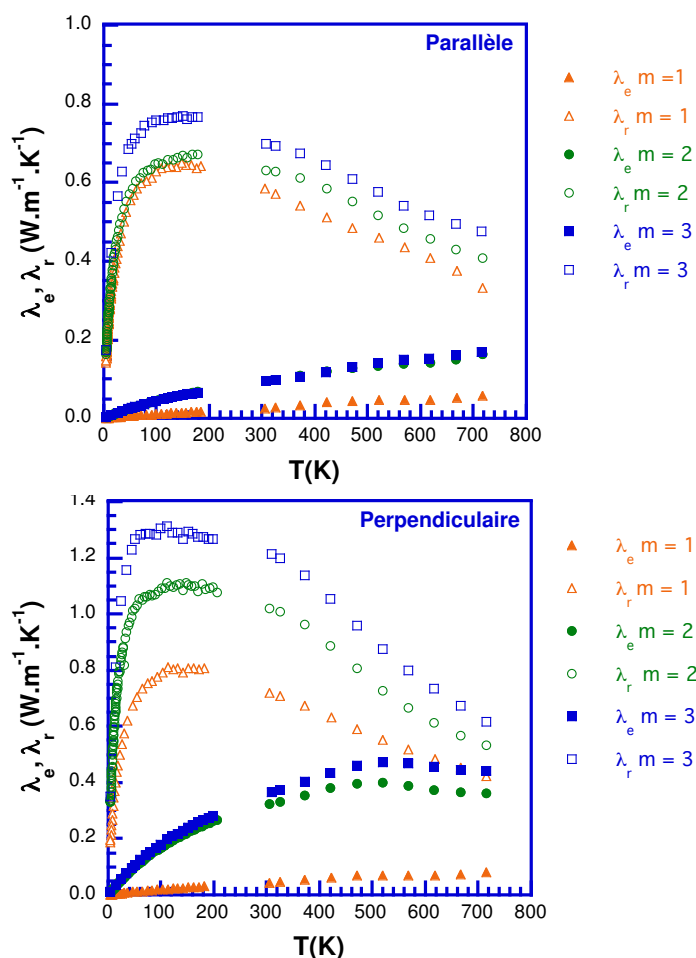


Figure V-8 : Dépendance en température de la conductivité thermique électronique et de réseau des composés ternaires $m = 1, 2$ et 3 dans la direction parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage.

A haute température, nous avons en revanche supposé que ce sont les processus de diffusion impliquant les phonons acoustiques qui prédominent du fait de la légère diminution de la mobilité observée à l'approche de la température ambiante. Notons que l'estimation de la contribution électronique dépend peu de l'hypothèse utilisée dans notre cas (phonons acoustiques ou impuretés neutres), notamment pour les composés $m = 2$ et 3 qui sont dégénérés. A 723 K, ces valeurs diminuent pour atteindre $1,95 \times 10^{-8}$, $2,08 \times 10^{-8}$ et $2,16 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ à 723 K pour les composés $m = 1, 2$ et 3 , respectivement. La conductivité thermique de réseau a été obtenue en soustrayant λ_e à λ_{total} et est représentée Figure V-7. Les valeurs de λ_r sont très faibles pour les trois composés, approchant $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 723 K.

Les valeurs de λ_r ont été comparées à la conductivité thermique minimale estimée à l'aide du modèle développé par Cahill et Pohl [17]. Cette valeur minimale est atteinte dans un solide lorsque le libre parcours moyen des phonons l atteint sa plus faible valeur c'est-à-dire $l = a/2$ pour un phonon de longueur d'onde a . Cette distance minimale correspond généralement approximativement à la distance interatomique moyenne de la structure cristalline. Dans ce modèle, la valeur minimale λ_{\min} est donnée par la relation :

$$\lambda_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B V^{-2/3} \sum_i \left[v_i \left(\frac{T}{\theta_i}\right)^2 \int_0^{\theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right] \quad (\text{Eq.V-11})$$

où V est le volume moyen occupé par les atomes dans la maille cristalline et v_i et θ_i sont la vitesse de groupe et la température de Debye du mode i , respectivement. L'intégrale est effectuée en considérant deux modes transverses et un mode longitudinal. Dans la limite des hautes températures, cette relation se réduit à :

$$\lambda_{\min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B V^{-2/3} (2v_T + v_L) \quad (\text{Eq.V-12})$$

où v_T et v_L sont les vitesses du son transverse et longitudinale, respectivement. Ces deux vitesses ont été mesurées expérimentalement par une méthode pulse-écho et valent 1290, 1144 et 1191 m.s^{-1} et 2580, 2637 et 2382 m.s^{-1} pour les composés $m = 1, 2$ et 3 , respectivement. Les valeurs pour le composé $m = 1$ sont en bon accord avec celles trouvées par Ohta et coll. [1] et conduisent à $\lambda_{\min} = 0,30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ au-delà de 300 K. Pour les composés $m = 2$ et $m = 3$, les valeurs minimales sont très proches et valent 0,29 et 0,28 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivement. Comme le montre la Figure V-8, les valeurs de conductivité thermique de réseau s'approchent de cette valeur limite à haute température suggérant que le transport thermique est limité quasiment à sa plus faible valeur.

Il est intéressant de noter que tous les composés de cette série présentent des conductivités thermiques de réseau similaires (dans une même direction) suggérant que le ou les mécanisme(s) physique(s) qui entrave(nt) efficacement la propagation des phonons acoustiques est quasiment insensible au nombre de couches Bi_2Se_3 présentes dans la structure cristalline. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à diffuser efficacement ces phonons conduisant aux faibles valeurs de λ_r observées. Tout d'abord, la complexité inhérente à la

maille cristalline composée d'un grand nombre d'atomes de masse atomique élevée joue très probablement un rôle important. En effet, un nombre d'atomes élevé implique la présence d'un nombre très élevés de modes optiques ($3N - 3$ où N est le nombre d'atomes) qui limitent l'espace des phases pour les phonons acoustiques et, par conséquent, donnent lieu à des processus Umklapp qui diffusent efficacement les phonons, même à basse température. La présence de paires d'électrons libres sur les atomes de Pb et de Bi qui sont très probablement responsable de la distorsion de leur environnement octaédrique peut contribuer à abaisser le transport thermique dans ces composés. Ce mécanisme, responsable des valeurs extrêmement faibles de λ_r dans les tétraédrites [11,18], CuSbS_2 [19] ou PbCuSbS_3 [20] par exemple, a été récemment proposé comme étant à l'origine de la faible capacité d'autres composés ternaires $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ et $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{Se}_9$ à transporter la chaleur [7,8]. Enfin, la structure cristalline lamellaire de ces composés peut induire une microstructure caractérisée par la présence d'un grand nombre de défauts favorisant une diffusion efficace des phonons. Des défauts d'empilement ont par exemple été observés dans des composés cristallisant dans une structure cristalline similaire tels que $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ [21]. Notons que plusieurs de ces mécanismes peuvent de manière concomitante participer à limiter efficacement le transport de chaleur dans ces matériaux.

I-4) Facteur de mérite adimensionnel ZT

La combinaison de très faibles valeurs de conductivité thermique et de valeurs de pouvoir thermoélectrique élevées conduit à des valeurs intéressantes de ZT à haute température (Figure V-9). Les valeurs de ZT augmentent avec la température pour atteindre une valeur maximale de 0,5 et 0,25 à 723 K pour les composés $m = 1$ et $m = 2$ et 3, respectivement. Notons que les valeurs de ZT sont isotropes (compte tenu de l'incertitude sur la détermination du ZT qui est de l'ordre de 17%) du fait de la compensation de l'anisotropie des valeurs de résistivité électrique par l'anisotropie de la conductivité thermique, toutes les deux étant de magnitude équivalente.

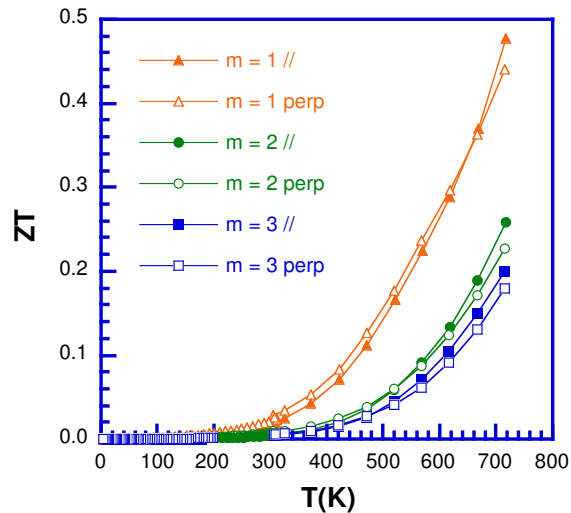


Figure V-9 : Dépendance en température du facteur de mérite ZT des composés ternaires $m = 1, 2$ et 3 dans la direction parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage.

II- Etude des vibrations de réseau dans les composés $m = 1, 2$ et 3

Les mesures de conductivité thermique réalisée sur ces trois composés de base ont révélé des valeurs quasiment indépendantes du nombre de couches de Bi_2Se_3 présentes dans la structure. Comme nous l'avons mentionné, plusieurs facteurs peuvent contribuer à expliquer des valeurs aussi faibles et indépendantes de la complexité de la structure cristalline. Dans le but d'éclaircir le ou les mécanismes responsables de ces propriétés thermiques remarquables, nous avons réalisé une étude de la densité d'états des phonons qui gouvernent le transport de chaleur dans ces composés par diffusion inélastique des neutrons sur poudre entre 4 et 500 K.

II-1) Densité d'états des phonons à 300 K

Dans des composés tels que les clathrates [22-24] ou les tétraédrites [18,25-27], les facteurs d'agitation thermique élevés de certains atomes induisent la présence de modes de vibrations de faibles énergies qui peuvent être directement observés sur les spectres de densité d'états des phonons. Le fait que les mesures de diffraction sur monocristal (cf. Chapitre III) ont révélé des valeurs élevées associées aux atomes de plomb laisse penser que la partie à basse énergie (< 10 meV) de ces spectres pourraient comporter de tels modes.

La comparaison des densités d'états des phonons $G(\omega)$ mesurées à 300 K pour les composés $m = 1, 2$ et 3 (Figure V-10a) confirme cette hypothèse.

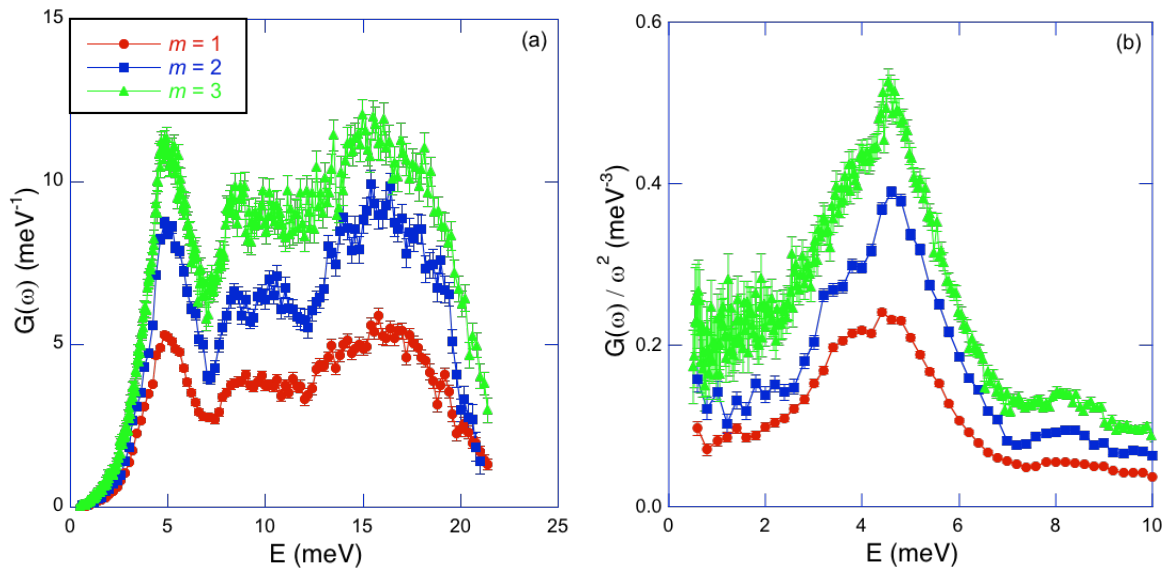


Figure V-10 : (a) Densités d'états des phonons $G(\omega)$ des composés $m = 1, 2$ et 3 mesurées à 300 K sur le spectromètre IN6@ILL. Les densités d'états ont été normalisées de manière à ce que leur intégrale corresponde à $3N$ modes soit à $75, 120$ et 165 modes pour les composés $m = 1, 2$ et 3 , respectivement. (b) Représentation de Debye $G(\omega)/\omega^2$ vs $E = \hbar\omega$ de la densité d'états des composés $m = 1, 2$ et 3 .

Ces données indiquent la présence de différents groupes de modes jusqu'à une énergie de coupure d'environ 20 meV et notamment la présence de modes situées vers 5 meV , une énergie comparable à celle observée pour les modes de basse énergie dans les clathrates par exemple [22-24]. Les trois spectres sont très similaires indiquant que le nombre de couches de Bi_2Se_3 intercalées entre deux couches de PbSe n'influence que très peu la densité d'états des phonons dans ces composés. L'absence de modes non dispersifs à très basse énergie peut être plus clairement visualisée en représentant ces données sous la forme $G(\omega)/\omega^2$ en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ (Figure V-10b). Dans cette représentation de Debye, le signal inélastique constant à basse énergie est une signature des modes acoustiques dispersifs. Ces données confirment bien l'absence de mode localisé à une énergie comprise entre 0 et 3 meV . En revanche, les données montrent que le pic situé vers 5 meV est constitué de deux pics situés vers $3,5 \text{ meV}$ et le second plus prononcé vers $4,6 \text{ meV}$. Ces modes sont très probablement associées aux atomes de Pb qui présentent les facteurs d'agitation thermique les plus élevés.

II-2) Dépendance en température de la densité d'états des phonons

Les dépendances en température de la densité d'états vibrationnels des composés $m = 1$, 2 et 3 sont représentées Figures V-11a, 11b et 11c. Ces données ont été collectées entre 300 et 500 K sur le spectromètre IN6 qui, rappelons-le, mesure le signal inélastique dans le domaine anti-Stokes (gain d'énergie des neutrons). Par conséquent, ces mesures ne peuvent pas être réalisées à des températures inférieures à environ 100 K (température minimale atteinte pour le composé $m = 2$).

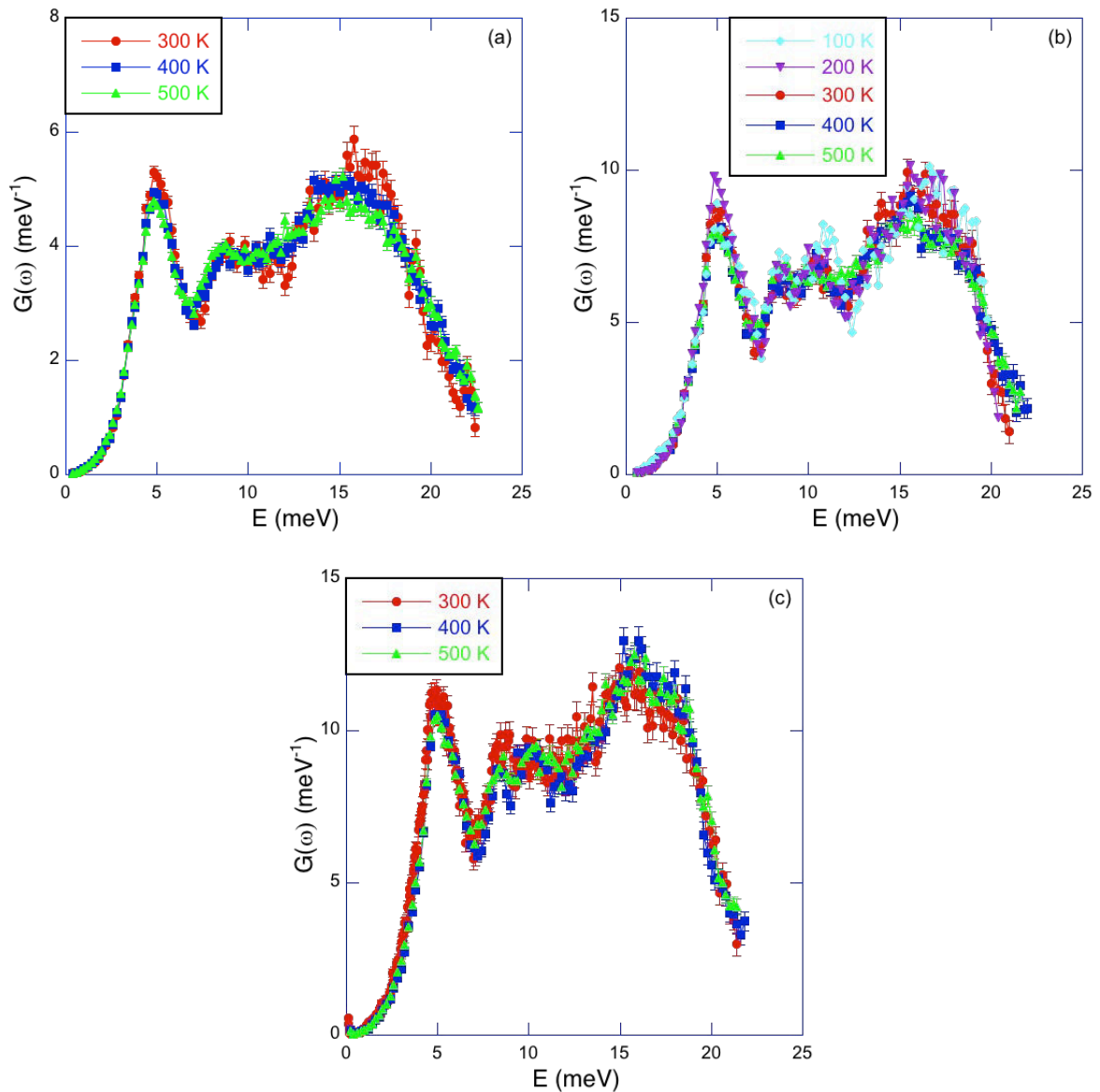


Figure V-11 : Dépendance en température des densités d'états des phonons $G(\omega)$ des composés $m = 1$ (a), 2 (b) et 3 (c) mesurées sur le spectromètre IN6@ILL. Les densités d'états ont été normalisées de manière à ce que leur intégrale corresponde à $3N$ modes soit à 75, 120 et 165 modes pour les composés $m = 1, 2$ et 3, respectivement.

Pour pallier ce problème, des mesures complémentaires entre 2 et 300 K ont menées sur le spectromètre IN4 qui permet de mesurer le signal inélastique dans le domaine Stokes (perte d'énergie des neutrons). Ces données sont représentées Figures V-12a et V-12b pour les composés $m = 1$ et $m = 3$, respectivement.

Quel que soit le composé, l'ensemble du spectre se déplace vers les hautes énergies lorsque la température diminue. Ce déplacement est caractéristique d'un comportement quasi-harmonique qui est dû à la contraction de la maille cristalline lors du refroidissement. Aucun des modes observés sur les spectres, y compris le mode à basse énergie situé vers 5 meV, ne présentent un comportement anharmonique qui se caractériserait par un déplacement vers les basses énergies en diminuant la température. Une telle dépendance a été observée dans plusieurs familles de composés telles que les tétraédrites [25] ou les matériaux à cage de type MV_2Al_{20} ($M = \text{lacune}, \text{Sc}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Er}$) [28-32] et est à l'origine de leurs très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau.

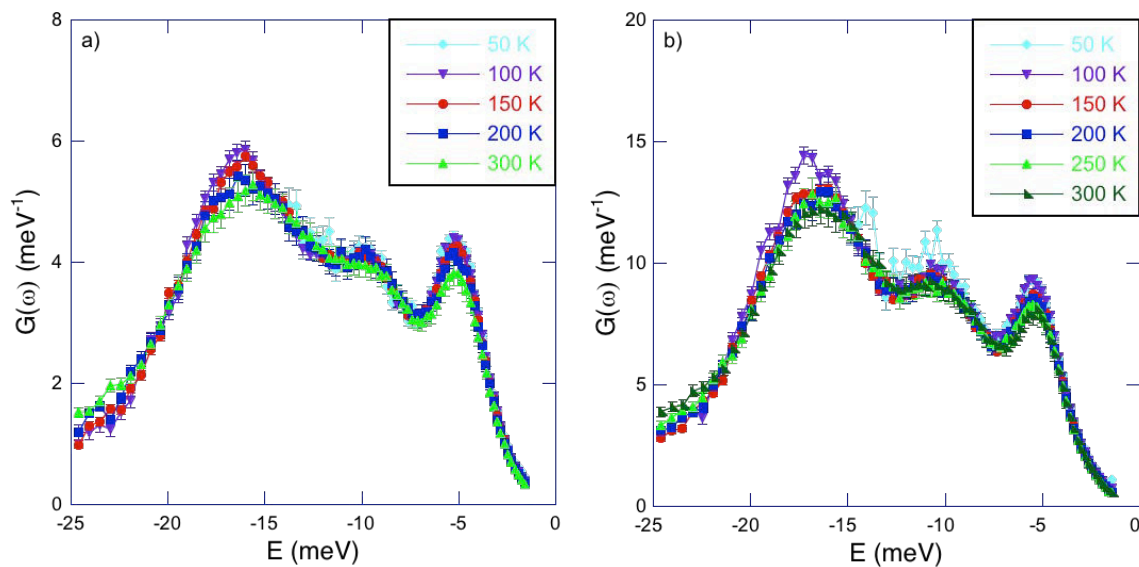


Figure V-12 : Dépendance en température des densités d'états des phonons $G(\omega)$ des composés $m = 1$ (a) et $m = 3$ (b) mesurées sur le spectromètre IN4@ILL entre 50 et 300 K. L'axe des énergies est pris négativement pour souligner le fait que ces données ont été collectées dans le domaine Stokes (perte d'énergie des neutrons). Les densités d'états ont été normalisées de manière à ce que leur intégrale corresponde à $3N$ modes soit à 75 et 165 modes pour les composés $m = 1$ et $m = 3$, respectivement.

La perte en intensité des différents modes lorsque la température augmente reflète directement les facteurs d'agitation thermique des atomes auxquels ils sont associés. Ainsi, le signal inélastique sera d'autant plus atténué que ces facteurs seront élevés. La perte en intensité plus importante observée pour le mode à 5 meV est cohérente avec les valeurs relativement élevées des facteurs de Debye-Waller des atomes de Pb de la structure cristalline de ces composés.

Afin de tenter de quantifier l'anharmonicité de ces composés, la dépendance en température de l'énergie caractéristique du mode de basse énergie situé à 5 meV, représentée Figure V-13, a été comparée à la dépendance théorique calculée à partir du modèle proposé par Dahm et Ueda [33]. Bien que ce modèle ait été développé pour des matériaux à cage afin d'étudier l'influence d'un mode de vibration anharmonique sur les propriétés électriques, ce modèle a été souvent employé dans le but de comparer l'anharmonicité de différentes familles de matériaux. Dans le cadre de ce modèle, la dépendance en température est donnée par l'équation non linéaire suivante :

$$\left(\frac{\omega_0}{\omega_{00}}\right)^2 = 1 + \beta \frac{\omega_{00}}{\omega_0} \left[\frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\omega_0}{\omega_{00}} \right] \quad (\text{Eq.V-13})$$

où ω_0 est la fréquence de vibration du mode, ω_{00} est la fréquence de ce mode dans la limite $T = 0$ K et β est une constante sans dimension qui caractérise le degré d'anharmonicité de ce mode.

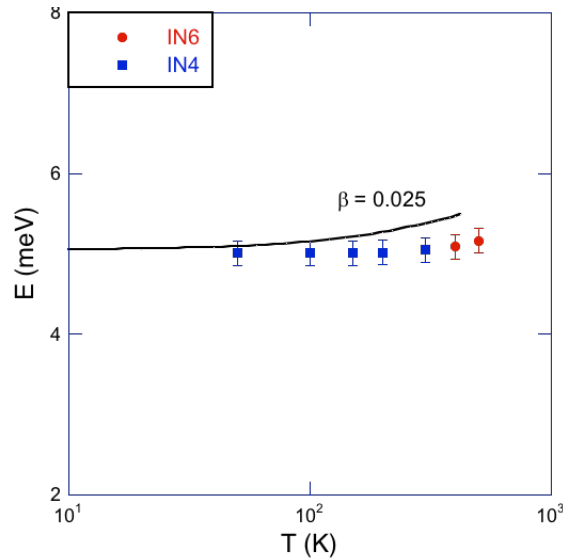


Figure V-13 : Dépendance en température de l'énergie caractéristique du mode de basse énergie situé à 5 meV. La courbe noire représente la dépendance théorique prédite par l'équation de Dahm et Ueda avec un paramètre d'anharmonicité β de 0,025.

Dans les composés précédemment cités, des valeurs très élevées ont été mesurées (0,5 dans les composés $\text{ScV}_2\text{Al}_{20}$ [30] ou $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ [25], 0,7 dans le composé KOs_2O_6 [34]) jusqu'à un record d'environ 20 dans le composé $\text{GaV}_2\text{Al}_{20}$ [31] indiquant le caractère fortement anharmonique de certains modes de vibration.

Dans notre cas, la valeur de ce paramètre est inférieure à 0,025, valeur qui typiquement observées, par exemple, dans les skutterudites [35,36] ou les clathrates [22-24] qui présentent un comportement quasi-harmonique. Par analogie avec ces matériaux, nous pouvons en conclure que la dépendance en température du mode situé à 5 meV indique également un comportement quasi-harmonique. L'absence d'une importante anharmonicité indique que le désordre inhérent de la structure cristalline et la possible présence de défauts dans la microstructure de ces composés sont les deux mécanismes prépondérants qui expliquent les très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau de ces matériaux.

II-3) Chaleur spécifique à basse température

La chaleur spécifique C_p est une grandeur physique qui permet non seulement d'obtenir des informations pertinentes sur la densité d'états au niveau de Fermi mais également de sonder directement le spectre des excitations à basse énergie. Dans de nombreux composés

tels que les clathrates [22-24] ou des composés à cluster de molybdène par exemple [37], la chaleur spécifique à basse température présente un excès associé aux excitations de basse énergie qui ne sont pas pris en compte dans la théorie de Debye. Cet excès est généralement visualisé en traçant la grandeur C_p/T^3 en fonction de la température.

Les dépendances en température de la chaleur spécifique des trois composés ternaires sont représentées Figure V-14a. Les valeurs mesurées à température ambiante sont très proches de la limite haute température donnée par la loi de Dulong-Petit $C_p = 3NR$ où N est le nombre d'atomes par maille et R est la constante des gaz parfaits. Dans les matériaux non magnétiques, la variation à très basse température de la chaleur spécifique se décompose en deux contributions principales : une contribution due aux phonons et une contribution électronique provenant des porteurs de charge selon la relation :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (\text{Eq.V-14})$$

où γ est le coefficient de Sommerfeld qui représente une mesure de la densité d'états au niveau de Fermi et β est un paramètre lié à la température de Debye θ_D du matériau selon la relation $\theta_D = \left(\frac{12\pi^4 NR}{5\beta}\right)^{1/3}$. Pour tous les composés, les données à très basse température, représentées sous la forme C_p/T en fonction de T^2 , ne sont pas linéaires sur la gamme de température étudiée. En particulier, un fit des données selon la relation précédente pour les composés $m = 2$ et 3 conduit à des valeurs de γ nulles à l'erreur de mesure près en contradiction avec le caractère métallique de ces composés. Des mesures complémentaires à plus basse température sont par conséquent nécessaires afin de déterminer les valeurs de γ .

Dans le but de visualiser l'excès de chaleur spécifique à basse température, les données sont représentées Figure V-14b sous la forme C_p/T^3 en fonction de T . Tous les composés présentent un maximum situés vers 15 K, l'amplitude du maximum observé augmentant avec m . La présence de ces maximum indiquent que la chaleur spécifique de ces matériaux surpassent les valeurs attendues dans le cadre du modèle de Debye pour lequel $C_p/T^3 \approx cste$ sur la gamme de température où la relation précédente est valable. Des maxima similaires ont été observés dans des composés à cages tels que les clathrates par exemple [22-24] pour lesquels ce maximum est lié aux modes de vibration de basse énergie situés vers 5 meV. Par conséquent, les maxima observés dans nos composés sont cohérents avec les modes observés vers 5 meV dans la densité d'états des phonons.

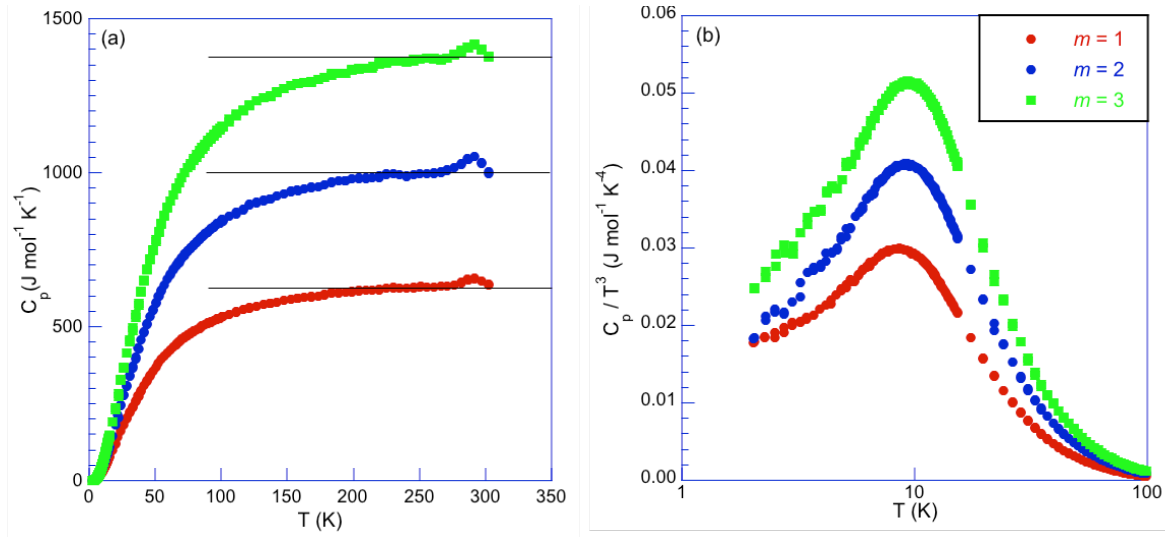


Figure V-14 : (a) Dépendance en température de la chaleur spécifique des composés $m = 1, 2$ et 3. Les lignes horizontales noires correspondent aux limites de Dulong-Petit $C_p = 3NR$. (b) Données représentées sous la forme C_p/T^3 en fonction de T . Le code couleur utilisé pour les deux figures est identique.

III- Propriétés de transport des composés substitués $m = 1$

Les mesures des propriétés de transport du composé $m = 1$ ont montré que les valeurs de résistivité électrique doivent être diminuées afin d'espérer pouvoir obtenir de meilleures performances thermoélectriques. Nous avons par conséquent tenté d'augmenter la concentration en électrons de ce composé en considérant plusieurs substitutions possibles sur les sites du plomb ou du sélénium. L'utilisation d'un précurseur PbSe substitué nous a amené à considérer différents éléments donneurs d'électrons afin de déterminer si les propriétés de transport du composé final $m = 1$ pouvaient être également altérées. Les résultats de la littérature concernant PbSe ou le composé $m = 1$ nous ont ainsi permis d'identifier plusieurs éléments intéressants tels que l'aluminium, l'iode, le sodium ou encore l'argent. Bien qu'isoélectronique avec le sélénium, nous avons également étudié la substitution de cet élément par du tellure. Cette substitution est justifiée par le fait que dans de nombreuses familles de matériaux où le sélénium peut être partiellement ou totalement remplacé par du soufre ou du tellure, les propriétés de transport présentent un caractère de plus en plus métalliques en allant du soufre vers le tellure. Bien que cette tendance ne soit pas universelle, cette possibilité a constitué le point de départ de notre étude que nous présentons dans ce premier paragraphe.

III-1) Propriétés de transport des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$ ($x = 0,25 ; 0,5 \text{ et } 1,0$)

La dépendance en température de la résistivité électrique des différents composés est représentée Figure V-15. Ces mesures indiquent que la résistivité électrique diminue avec l'augmentation de la concentration en tellure. Cette diminution s'accompagne d'une modification de l'allure complexe observée pour le composé ternaire dont les variations en température sont progressivement « lissés », laissant place à une variation quasi-linéaire sur toute la gamme de température pour le composé $x = 1,0$. Bien que l'anisotropie observée dans le composé ternaire soit encore présente dans les composés substitués, cette dernière ne varie pas de façon linéaire avec x mais commence par fortement augmenter dans les composés $x = 0,2$ et $0,5$ pour ensuite diminuer et atteindre des valeurs sensiblement similaires à celles du composé parent (Figure V-15). Ces données indiquent par conséquent que l'augmentation de la concentration de tellure s'accompagne d'un renforcement du caractère métallique des propriétés électriques du composé $m = 1$.

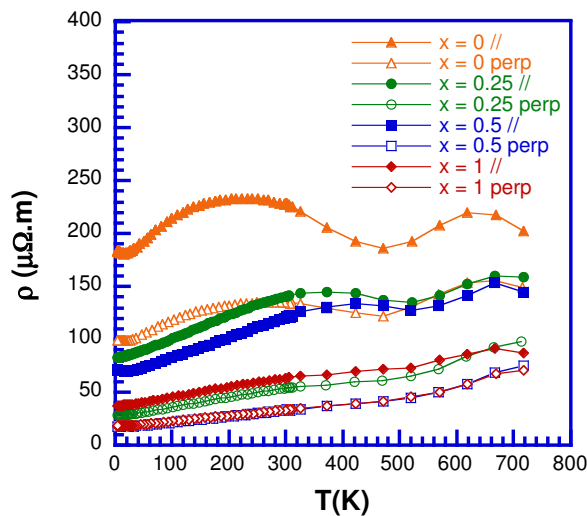


Figure V-15 : Dépendance en température de la résistivité électrique des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$.

Cette conclusion est corroborée par la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique, représentée Figure V-16. En effet, d'après les théories de transport dans les semi-conducteurs, le passage progressif d'un état non-dégénéré vers un état dégénéré implique une diminution (en valeur absolue) du pouvoir thermoélectrique. La diminution de S observée avec l'augmentation de x est par conséquent en parfait accord avec cette prédiction. Comme pour le composé ternaire, l'anisotropie reste très faible quelle que soit la

concentration en tellure (cf. Figure V-16). Sans exception, les valeurs de S augmentent en valeur absolue avec la température. Si la dépendance en température est linéaire en dessous de 300 K, la variation non linéaire observée entre 300 et 600 K pour le composé parent n'est pas altérée en présence de tellure. Le passage vers le régime intrinsèque dans le composé ternaire au-delà de 600 K tend à être repoussé vers les hautes températures dans les composés substitués au tellure, une inflexion de la courbe étant néanmoins discernable vers 723 K pour les composés $x = 0,5$ et $x = 1,0$. Le fait que la température à laquelle l'influence des porteurs minoritaires devient prépondérante augmente avec x est cohérent avec la transition vers un état dégénéré. Cependant, nous ne pouvons pas écarter l'hypothèse que cette transition s'accompagne d'une augmentation de la largeur du gap avec x qui expliquerait également le fait que le régime bipolaire soit repoussé vers de plus hautes températures.

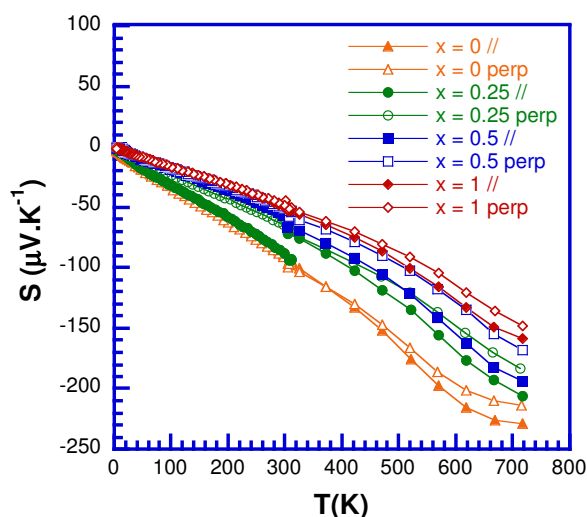


Figure V-16 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$.

Les variations de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique avec x suggèrent que la substitution du sélénium par du tellure modifie la concentration en électrons du composé $m = 1$. Afin d'obtenir de plus amples informations pour étayer cette hypothèse, des mesures d'effet Hall ont été réalisées sur les trois échantillons au tellure. Les dépendances en température du coefficient de Hall, représentées Figure V-17, montrent que la présence de tellure induit bien une variation de R_H et donc, de la concentration en électrons n (Figure V-18). Pour les trois échantillons, la présence de tellure n'induit pas de modifications significatives de l'anisotropie qui reste modérée. Si n ne présente pas de variations en température notable entre 5 et 300 K, elle augmente en revanche avec la concentration en Te,

en excellent accord avec les diminutions conjointes de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique avec x . Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat quelque peu surprenant du fait du caractère isoélectronique du tellure par rapport au sélénium. La première possibilité est liée à une modification de la concentration de défauts d'antisite Bi_{Pb} et Pb_{Bi} qui pourrait être sensible à la présence de tellure dans la structure. L'influence de la composition chimique sur la concentration de défauts d'un matériau a été observée à de nombreuses reprises dans des matériaux thermoélectriques, le cas plus probant étant sans doute les composés à base de Bi_2Te_3 [38-40]. La seconde hypothèse est liée à une modification de la structure électronique induite par le tellure qui renforcerait le caractère métallique des composés. Comme nous l'avons souligné en préambule de cette partie, plusieurs familles de composés voient leurs propriétés de transport évoluées d'un état semi-conducteur vers un état métallique en allant du soufre vers le tellure en passant par le sélénium. Nos échantillons pourraient ainsi constituer un autre exemple de ce comportement.

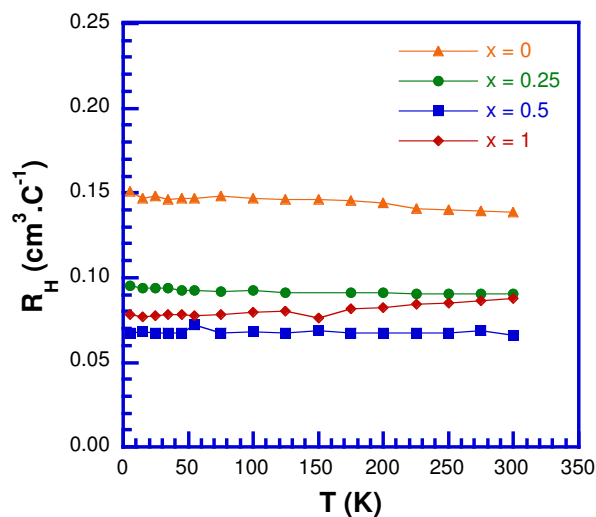


Figure V-17 : Dépendance en température du coefficient de Hall, R_H , des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$.

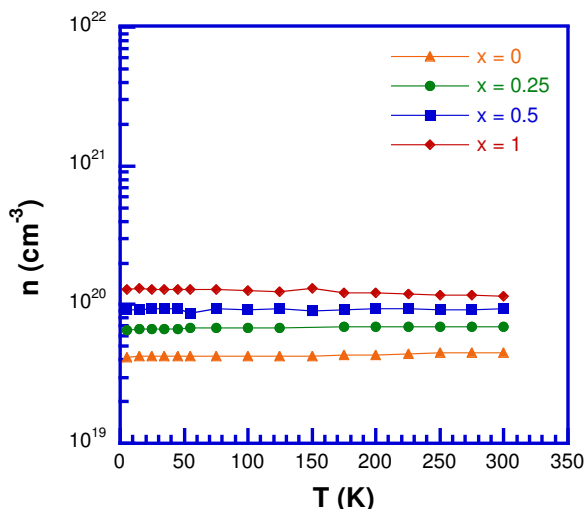


Figure V-18 : Dépendance en température de la concentration des électrons n des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$.

La mobilité des électrons, déterminée à partir des coefficients de Hall R_H , est représentée Figure V-19. De manière remarquable, la présence de tellure se traduit par des valeurs de mobilité de Hall plus élevées qui sont directement corrélées à la concentration en Te. La dépendance en température de μ_H dans les composés au tellure indique que les électrons sont diffusés par les phonons acoustiques au-delà de 50 K environ. A plus basse température, il est probable que la diffusion soit dominée par les impuretés neutres au vu des faibles variations en température observées.

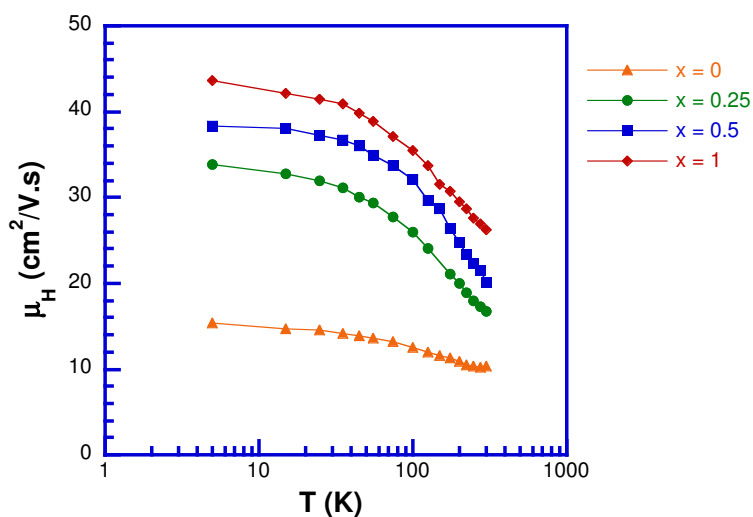


Figure V-19 : Dépendance en température de la mobilité de Hall des électrons des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$.

La connaissance des concentrations d'électrons et des valeurs du pouvoir thermoélectrique permet de modéliser l'évolution du transport dans cette série de composés. Pour cela, nous avons considéré le modèle décrit précédemment qui suppose que le transport est gouverné par une seule bande de conduction parabolique et que la diffusion des électrons est dominée par un seul mécanisme, en l'occurrence par les phonons acoustiques dans cette série d'échantillons. Pour ce mécanisme, le paramètre de diffusion s est égal à zéro.

La Figure V-20 montre les valeurs du pouvoir thermoélectrique à 300 K en fonction de la concentration en électrons mesurées à cette même température. La courbe théorique, appelée courbe de Pisarenko-Ioffe, représente l'évolution attendue dans le cadre de ce modèle en utilisant une masse effective de densité d'états $m^* = 0.52m_0$. Notons que pour le composé non substitué, cette valeur est très proche de celle obtenue en considérant que la diffusion des électrons par les impuretés neutres est le mécanisme dominant. Comme nous pouvons le constater, la courbe théorique prédit avec une grande précision l'évolution du pouvoir thermoélectrique avec la concentration de porteurs de charge c'est-à-dire avec x . Le fait qu'une seule valeur de masse effective soit suffisante pour reproduire les résultats expérimentaux indique que la présence de tellure n'influence que de manière très limitée la structure de bande électronique du composé $m = 1$.

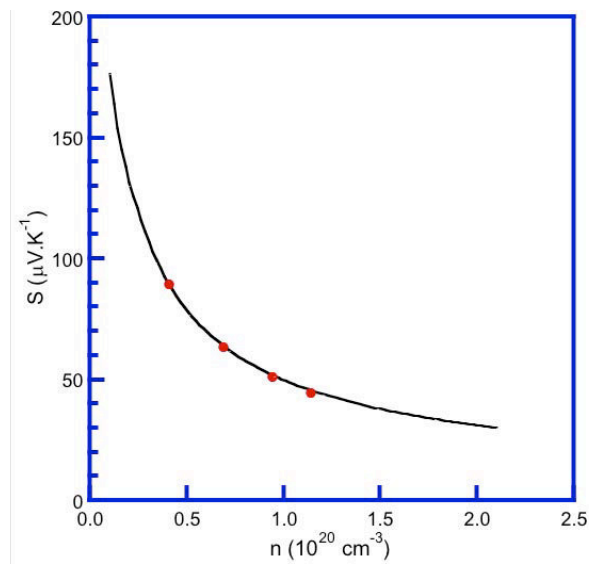


Figure V-20 : Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration d'électrons. La courbe théorique de Pisarenko-Ioffe est représentée en noire.

La dépendance en température de la conductivité thermique totale des différents échantillons est représentée Figure V-21. La présence de tellure ne modifie pas l'allure

globale de ces dépendances, les caractéristiques observées pour le composé ternaire étant partagées par les composés au tellure. Cependant, les valeurs augmentent très légèrement avec l'augmentation de la concentration en tellure, ce qui semble directement lié à une augmentation de la contribution électronique qui accompagne la diminution des valeurs de résistivité électrique.

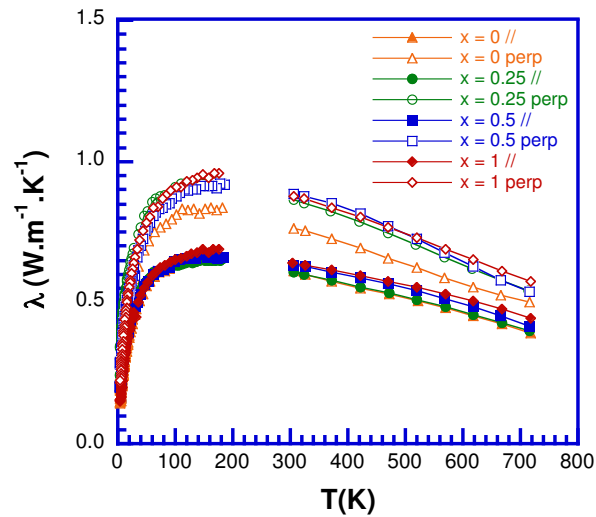


Figure V-21 : Dépendance en température de la conductivité thermique totale des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$.

La conductivité thermique de réseau a été déterminée à partir de la dépendance en température du nombre de Lorenz calculé avec le modèle parabolique précédent. Les résultats, présentés Figures V-22a et V-22b, indiquent que la contribution due aux phonons reste insensible à la présence de tellure, les valeurs mesurées étant quasi-identiques pour tous les composés. Ce fait suggère que la substitution d'une fraction de sélénium par du tellure ne renforce pas de manière significative le mécanisme de diffusion des phonons par des défauts ponctuels généralement observés dans les solutions solides ou en présence de substitutions.

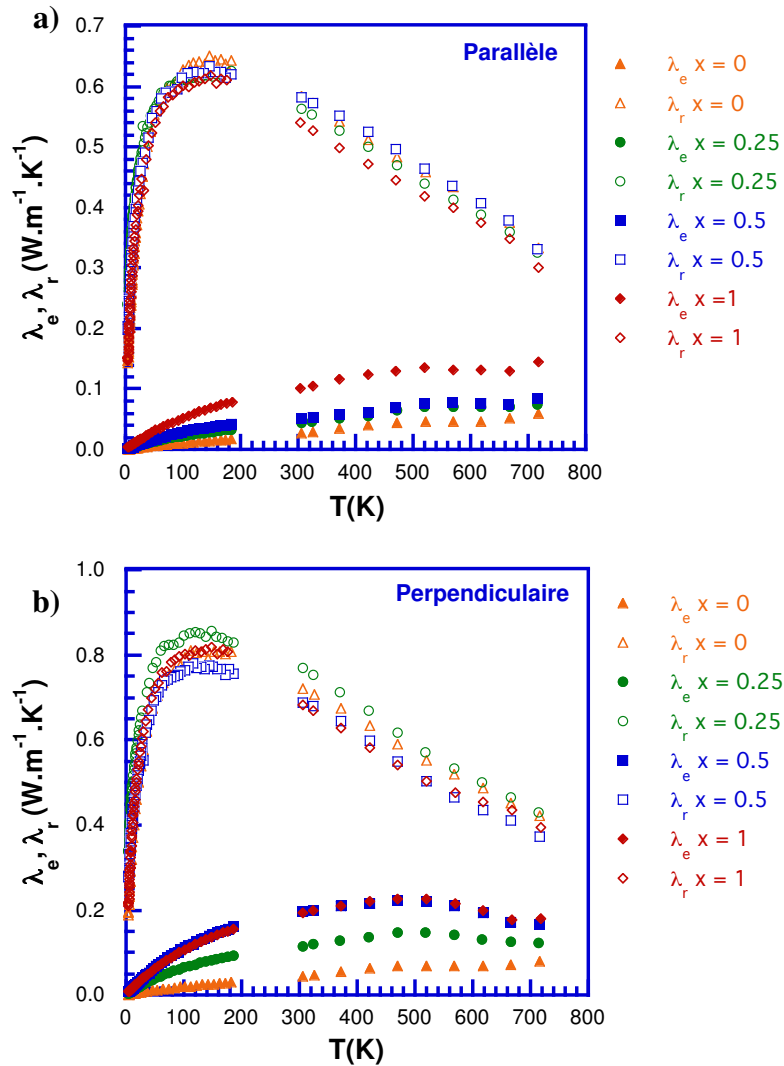


Figure V-22 : Dépendance en température de la conductivité thermique électronique et de réseau des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$ dans la direction parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage.

A partir des trois coefficients de transport, la dépendance en température du ZT a été calculée et est représentée Figure V-23. La valeur maximale de 0,5 est atteinte à 723 K dans le composé $x = 0,5$. Toutefois, compte tenu de l'erreur expérimentale, cette valeur reste similaire à celle obtenue pour le composé ternaire indiquant que la présence de Te n'induit pas d'amélioration substantielle des performances thermoélectriques. Cet effet est lié à la diminution du pouvoir thermoélectrique qui compense la diminution de la résistivité électrique et ne permet donc pas, *in fine*, d'améliorer le facteur de puissance de ces matériaux.

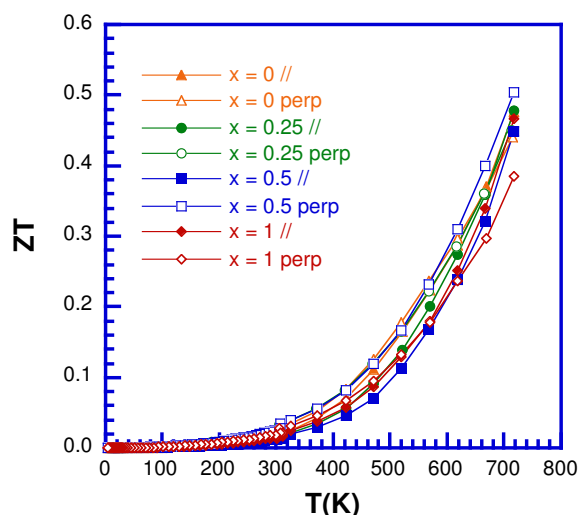


Figure V-23 : Dépendance en température du facteur de mérite ZT des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{Te}_x$ dans la direction parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage.

III-2) Propriétés de transport des composés $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,5 \text{ et } 1,0$)

Après l'étude de l'influence du tellure sur les propriétés de transport du composé $m = 1$, nous abordons à présent l'étude de la série $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ dans laquelle nous avons supposé que les atomes d'argent se substituent aux atomes de plomb. Cet élément a été choisi sur la base des résultats présentés par Fang et coll. [41] qui ont montré que la limite de solubilité de l'argent dans le composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ était élevée, atteignant $x = 1,0$ dans des monocristaux, et que cet élément induisait de faibles valeurs de résistivité électrique avec une transition vers un état supraconducteur à 1,7 K. Ces deux caractéristiques laissent par conséquent présager d'un passage vers un état plus métallique qui pourrait se révéler plus favorable d'un point de vue thermoélectrique. Afin de vérifier ces résultats et d'étudier en détail l'influence de cet élément sur les propriétés de transport, nous avons synthétisé une série de sept échantillons et sonder leurs propriétés physiques de 2 à 723 K.

La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique S des composés substitués à l'argent est représentée Figure V-24. Comme pour les autres composés que nous avons étudiés jusqu'à présent, l'anisotropie du pouvoir thermoélectrique reste faible et ne présente pas d'évolution notable avec x . En valeur absolue, le pouvoir thermoélectrique de ces composés est moins élevé que celui du composé ternaire $x = 0$, à l'exception notable de

l'échantillon $x = 1$ dont le pouvoir thermoélectrique est plus élevé sur toute la gamme de température. La faible diminution des valeurs de S avec la présence d'argent suggère une augmentation de la concentration en électrons et/ou une diminution de la masse effective de densité d'états. Il est également important de noter que les valeurs du pouvoir thermoélectrique sont très proches dans les composés $x = 0 ; 0,05 ; 0,075 ; 0,1$ et $0,2$, les valeurs se situant entre -222 et $-231 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 700 K . Pour le composé $x = 0,5$, les valeurs de S sont sensiblement plus faibles (en valeur absolue) atteignant $-187 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 700 K . En revanche, pour $x = 1,0$, les valeurs sont nettement plus élevées en valeur absolue ($250 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 700 K) suggérant une concentration en électrons plus faible que dans les autres composés. Le fait que ce matériau présente des inhomogénéités en composition comme nous l'avons évoqué au Chapitre III, pourrait également expliquer ce résultat inattendu.

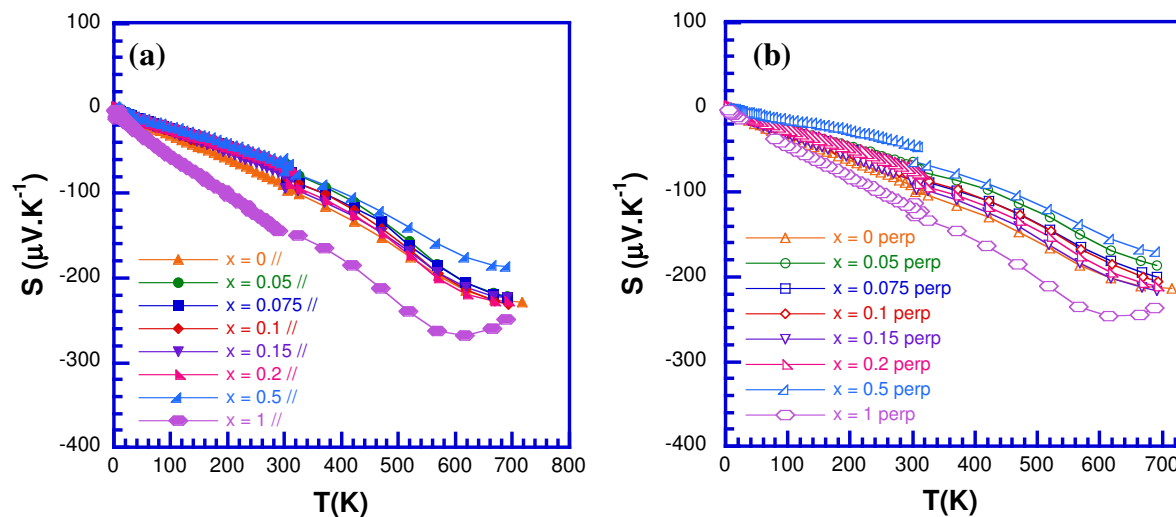


Figure V-24 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique des composés $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ mesurés (a) parallèlement et (b) perpendiculairement à la direction de pressage.

Des mesures à basse température du coefficient de Hall, R_H , ont été réalisées afin de déterminer l'évolution de n en fonction de la concentration d'argent (Figure V-25). De manière similaire aux échantillons précédents, aucune anisotropie notable n'a été décelée entre les deux directions. Pour cette raison, les dépendances en températures de R_H et les concentrations en électrons n qui sont présentées dans la suite ne concerneront que les composés mesurés dans la direction perpendiculaire.

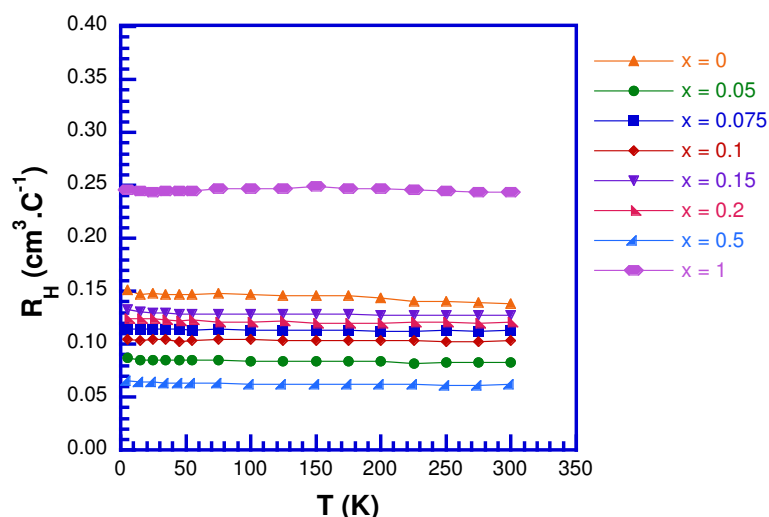


Figure V- 25 : Dépendance en température du coefficient de Hall R_H des composés Ag_5 - ${}_x\text{Pb}_x\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$.

Les coefficients de Hall de l'ensemble des composés sont négatifs ce qui confirme une nouvelle fois que le transport électrique est dominé par les électrons dans ces matériaux. La dépendance en température de R_H est très peu marquée quelque soit x indiquant que ces matériaux sont fortement dopés. Cependant, les valeurs de R_H sont plus faibles en valeur absolue que dans le composé ternaire, en accord avec les valeurs plus faibles du pouvoir thermoélectrique. Ces données confirment également que le composé $x = 1$ est caractérisé par des valeurs de R_H plus élevées.

Les dépendances en température des concentrations d'électrons sont représentées Figure V-26 et les valeurs à 300 K sont regroupées dans le Tableau V-1. On remarque, d'après ces courbes, que n est pratiquement indépendante de la température quelle que soit la concentration d'argent. A l'inverse de la série précédente au tellure qui présentait une variation claire de n en fonction de la concentration de tellure, aucune tendance claire ne se dégage de ces valeurs.

| Concentration d'argent x | Densité de porteurs (cm^{-3}) | Mobilité de Hall ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|----------------------------|--|--|
| 0 | $4,5 \cdot 10^{19}$ | 10,3 |
| 0,05 | $1,2 \cdot 10^{20}$ | 20,3 |
| 0,075 | $8,9 \cdot 10^{19}$ | 18,4 |
| 0,10 | $9,6 \cdot 10^{19}$ | 14,4 |
| 0,15 | $4,9 \cdot 10^{19}$ | 12,7 |
| 0,2 | $5,2 \cdot 10^{19}$ | 19 |
| 0,5 | $1,6 \cdot 10^{20}$ | 13,6 |
| 1,0 | $2,6 \cdot 10^{19}$ | 14,5 |

Tableau V-1 : Densité de porteurs de charge et mobilité de Hall des composés de la série $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ à 300 K.

Bien que l'origine de cette absence de tendance reste indéterminée, il est probable qu'elle soit directement liée à la répartition des atomes d'argent dans la structure cristalline du composé $m = 1$. L'étude réalisée par Ren et coll. [42] sur le composé substitué avec $x = 1,0$ par tomographie atomique a révélé que les atomes d'argent se substituent non seulement aux atomes de plomb mais également aux atomes de bismuth. Cette double substitution pourrait par conséquent modifier la concentration en défauts d'antisite Bi_{Pb} impliquant des variations dans la concentration de porteurs de charge du matériau. Si de plus, les atomes d'argent peuvent être présents sur plusieurs sites cristallographiques, il devient alors difficile de prédire la variation de n avec x pour cette série. Afin d'obtenir des informations complémentaires et de déterminer la répartition des atomes d'argent dans la structure cristalline en fonction de x , il serait intéressant de réaliser des analyses de microscopie électronique en transmission à haute résolution sur plusieurs composés de cette série.

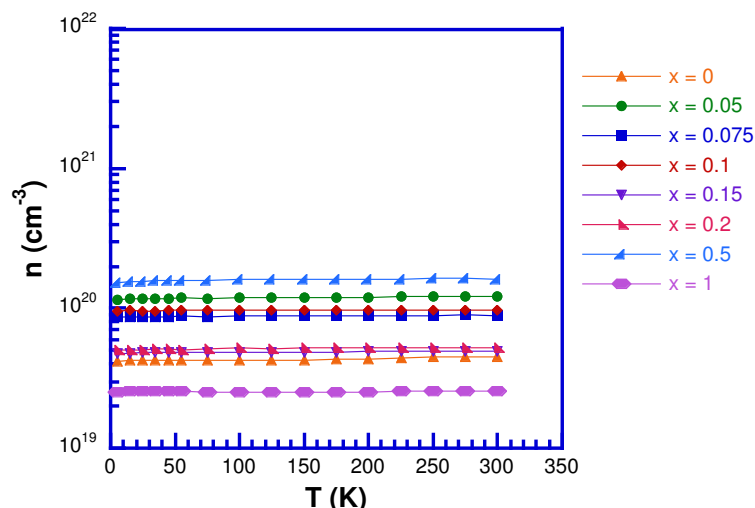


Figure V-26 : Dépendance en température de la concentration des électrons n des composés de la série $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$.

L'évolution en température de la mobilité de Hall, représentée Figure V-27, indique que la diffusion des électrons est dominée par les phonons acoustiques. Ce mécanisme, similaire à celui observé dans les composés au tellure, est par conséquent insensible à la concentration d'argent présente dans l'échantillon.

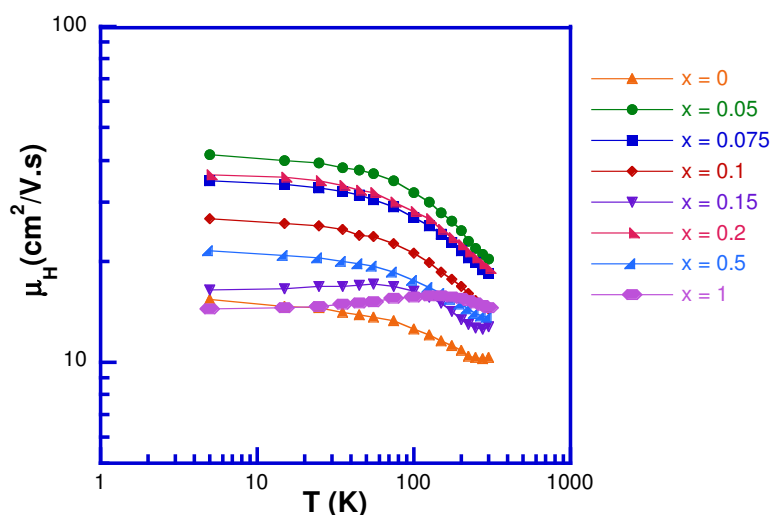


Figure V-27 : Dépendance en température de la mobilité de Hall pour les composés de la série $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$.

Les dépendances en température de la résistivité électrique sont représentées Figure V-28. La résistivité électrique des composés contenant de l'argent augmente avec la température suggérant un comportement métallique. D'autre part, en comparant les composés substitués à

l'argent avec le composé parent $x = 0$, on remarque que ρ diminue avec x jusqu'à $x = 0,5$ ce qui confirme que la substitution de Pb par Ag tend à rendre les composés $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ plus métalliques. Le composé $x = 1,0$ constitue une exception à ce comportement. Le fait que le comportement observé à basse température diffère de manière significative entre les directions parallèle et perpendiculaire semble confirmer que les inhomogénéités révélées par microscopie électronique à balayage jouent un rôle important sur le transport électrique.

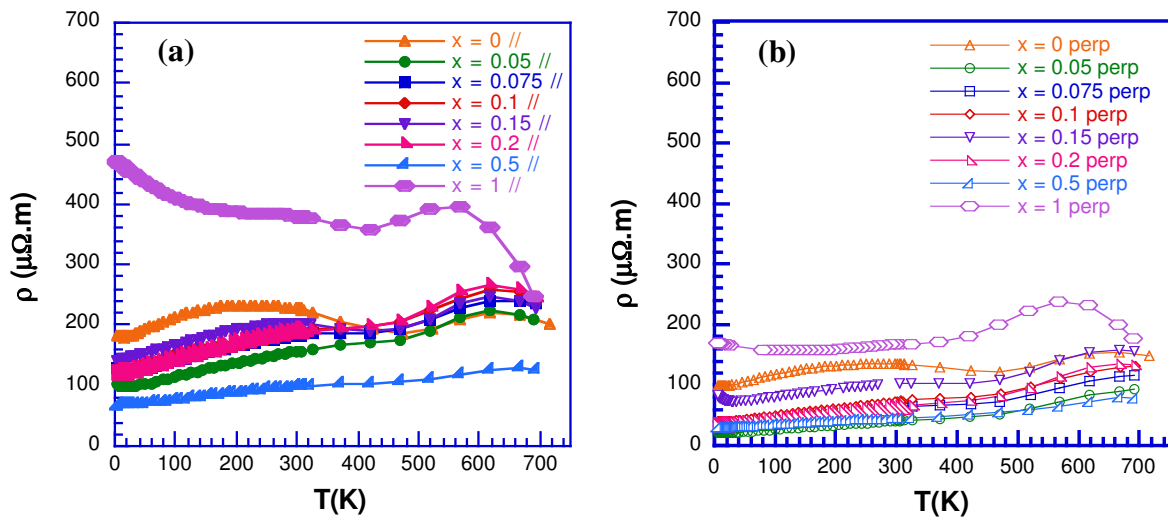


Figure V- 28 : Dépendances en température de la résistivité électrique ρ des composés $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ mesurées dans la direction (a) parallèle et (b) perpendiculaire à la direction de pressage.

La dépendance en température de la conductivité thermique totale des différents échantillons est représentée Figure V-29. L'allure globale de ces dépendances n'est pas modifiée par la présence d'argent. Cependant, les valeurs diminuent très légèrement dans les composés substitués atteignant une valeur de $0,34 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ dans la direction parallèle pour le composé $x = 0,1$.

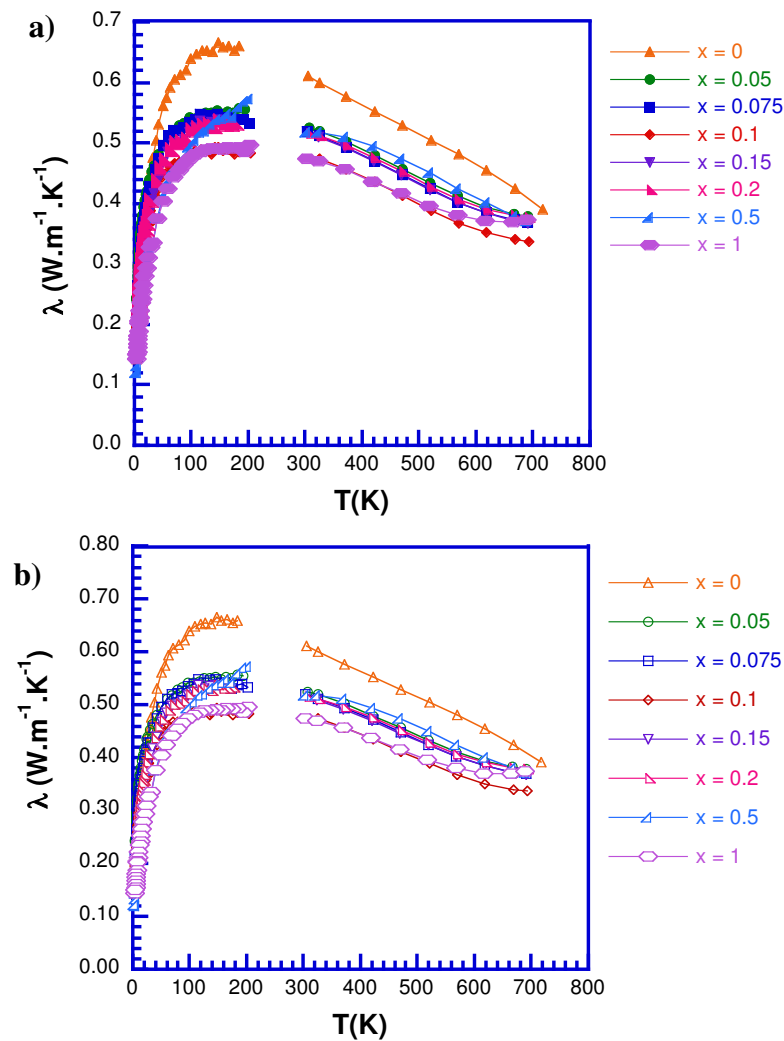


Figure V-29 : Dépendance en température de la conductivité thermique totale des composés de la série $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ mesurées mesurées dans la direction (a) parallèle et (b) perpendiculaire à la direction de frittage.

La conductivité thermique de réseau a été déterminée à partir de la dépendance en température du nombre de Lorenz dans le cadre du modèle à une bande parabolique décrit précédemment. Les résultats, présentés Figures V-30a et V-30b, indiquent que la présence de l'argent ne modifie pas la contribution due aux phonons, les valeurs mesurées étant quasi-identiques pour tous les composés.

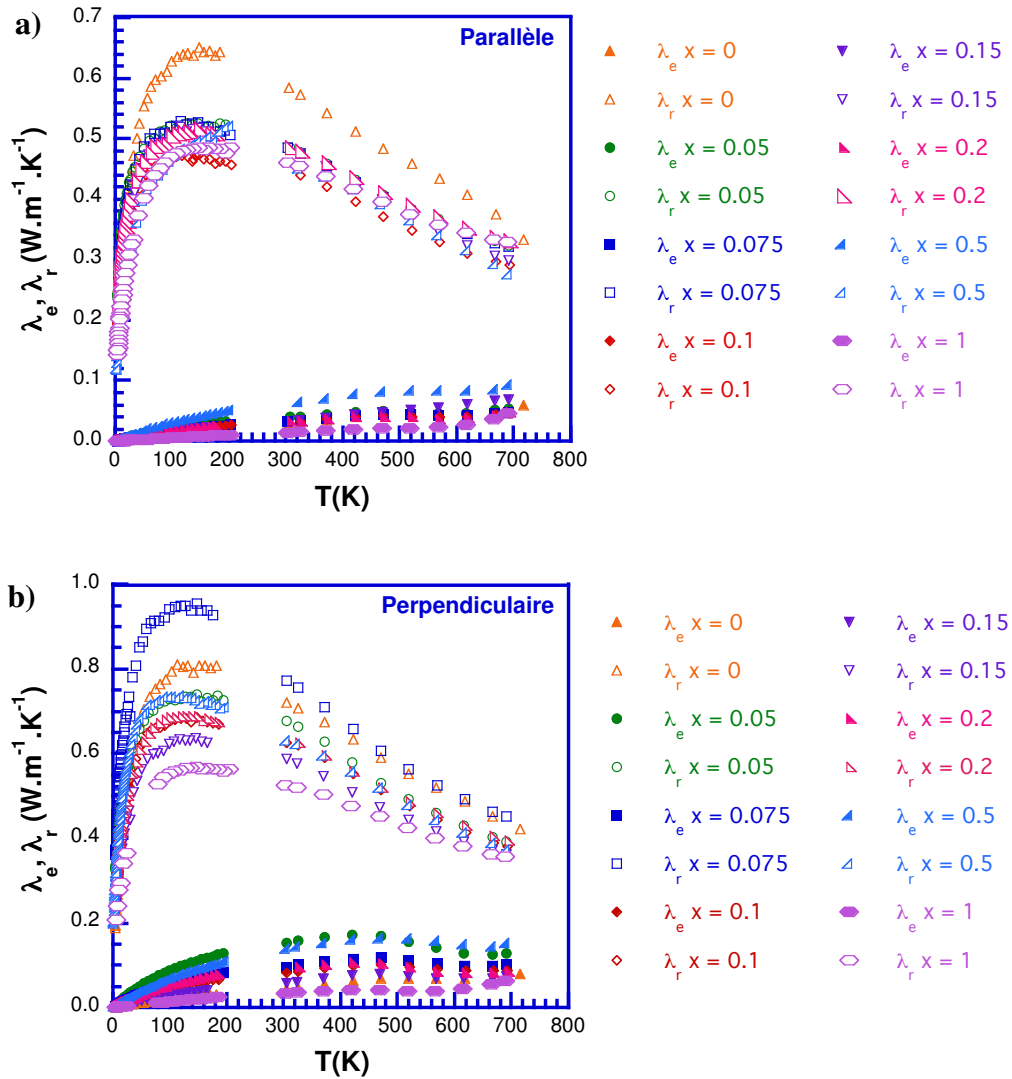


Figure V-30 : Dépendance en température de la conductivité thermique électronique et de réseau des composés $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ dans la direction (a) parallèle et (b) perpendiculaire à la direction de pressage.

La dépendance en température du ZT a été calculée à partir des trois coefficients de transport et est représentée Figure V-31. Une valeur maximale de 0,5 est atteinte à 723 K dans le composé $x = 0,5$ (direction parallèle) et dans le composé $x = 1$ (direction perpendiculaire). Cependant, compte tenu de l'erreur expérimentale, cette valeur reste similaire à celle obtenue pour le composé ternaire indiquant que la présence d'argent n'induit pas d'amélioration notable des performances thermoélectriques.

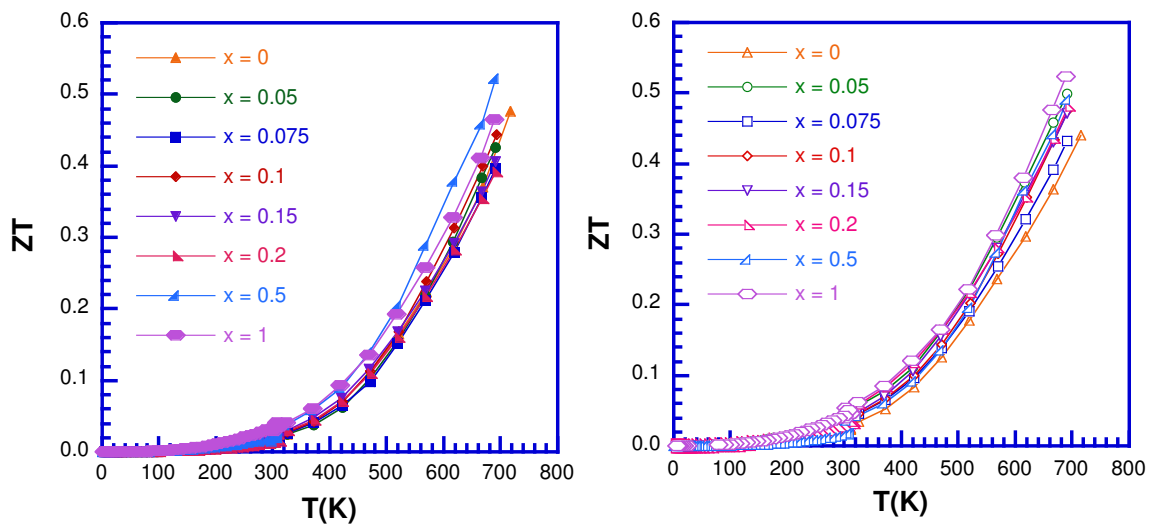


Figure V-31 : Dépendance en température du facteur de mérite ZT composés $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ dans la direction parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage.

III-3) Propriétés de transport des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0,025$ et $0,05$)

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux résultats obtenus entre 300 et 723 K avec de l'iode dont nous avons supposé qu'il se substitue au sélénium. Cet élément a été utilisé avec succès pour optimiser les propriétés thermoélectriques de PbTe dans lequel il joue le rôle de donneurs d'électrons.

L'évolution de la résistivité électrique ρ de cette série d'échantillons ($x = 0 ; 0,025$ et $0,05$), illustrée Figure V-32, montre que l'iode conduit à une modification des valeurs mesurées suggérant que cet élément s'est inséré avec succès dans la structure cristalline du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$. Si, jusqu'à une température d'environ 400 K, la résistivité électrique des composés $x = 0,025$ et $0,05$ est inférieure à celle du composé de base $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ dans la direction parallèle, cette tendance s'inverse au-delà de cette température. Cette augmentation de la résistivité électrique avec x dans la direction parallèle suggère une dégradation de la mobilité des porteurs de charge à haute température.

La différence entre les valeurs mesurées dans la direction perpendiculaire est en revanche plus marquée, la présence d'iode se traduisant par des valeurs significativement plus faibles qui atteignent environ $45 \mu\Omega \cdot m$ à 300 K pour les deux composés $x = 0,025$ et $0,05$. Le fait que les valeurs de résistivité électrique pour ces deux composés soient identiques dans cette direction laisserait penser que la limite de solubilité de l'iode est inférieure ou égale à x

= 0.025. Toutefois, cette tendance est différente dans la direction parallèle où une différence entre les valeurs mesurées est clairement visible.

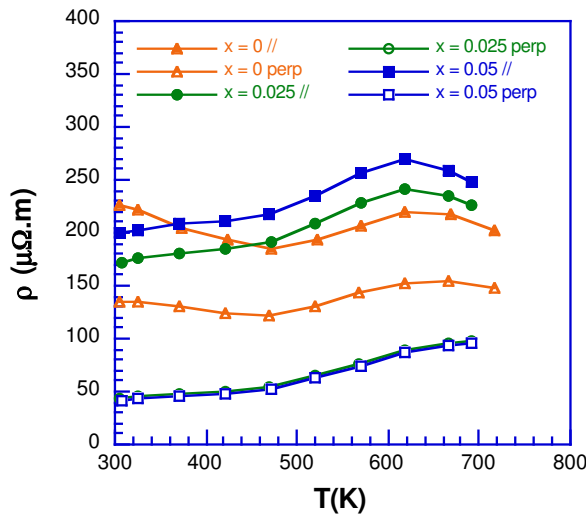


Figure V-32 : Dépendance en température de la résistivité électrique des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0 ; 0,025 \text{ et } 0,05$).

L'introduction d'iode dans la structure implique une augmentation très nette de l'anisotropie de ρ par rapport au composé non substitué comme le montre la Figure V-33.

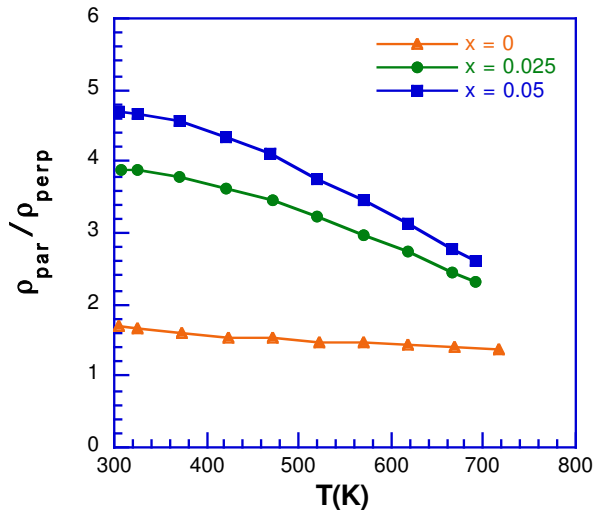


Figure V-33 : Dépendance en température du rapport ρ_{par} / ρ_{perp} des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0 ; 0,025 \text{ et } 0,05$).

La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique de ces composés est représentée Figure V-34. Ces dépendances confirment la tendance observée sur la résistivité électrique à savoir un renforcement du caractère métallique avec l'addition d'iode. De plus,

l'augmentation de l'anisotropie observée sur la résistivité électrique se reflète clairement sur les mesures du pouvoir thermoélectrique (Figure V-35). Ces données montrent en effet que l'anisotropie, quasi absente jusqu'à environ 400 K, augmente avec la température jusqu'à 600 K, température à laquelle elle devient alors pratiquement constante. Le fait que le pouvoir thermoélectrique devient anisotrope à haute température avec la présence d'iode suggère l'existence d'une forte asymétrie entre les masses effectives de densité d'états des électrons et des trous suggérant une modification de la structure de bande électronique.

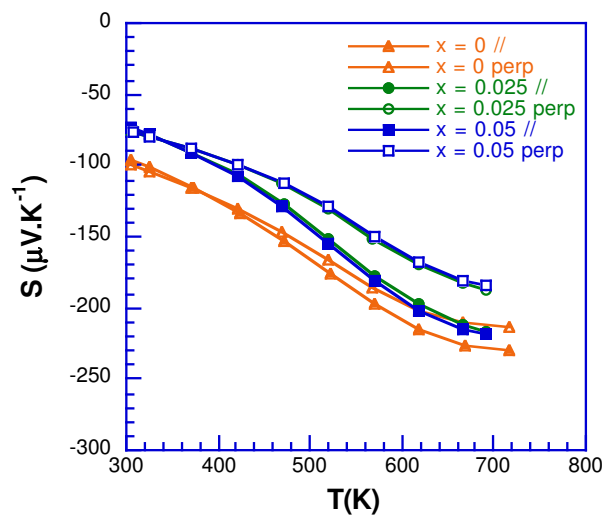


Figure V-34 : Dépendance en température du coefficient Seebeck des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0 ; 0,025 \text{ et } 0,05$).

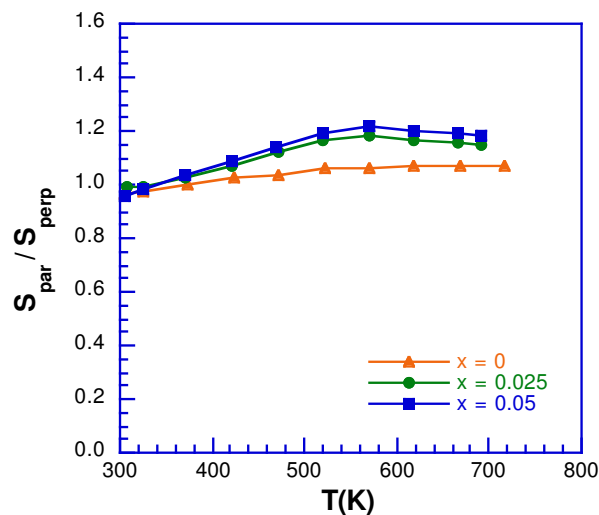


Figure V-35 : Dépendance en température du rapport S_{par} / S_{perp} des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0 ; 0,025 \text{ et } 0,05$).

La Figure V-36 présente la dépendance en température de la conductivité thermique totale des échantillons à l'iode entre 300 et 720 K. La conductivité thermique diminue avec la température et ceci pour tous les échantillons indépendamment de la direction. λ présente de très faibles valeurs qui varient de 0,36 à 0,5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et de 0,55 à 0,83 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les échantillons mesurés dans la direction parallèle et perpendiculaire, respectivement. Si dans la direction perpendiculaire, la conductivité thermique augmente, la tendance inverse est observée dans la direction parallèle où les valeurs diminuent avec x . Ces variations contraires reflètent fidèlement l'évolution de la résistivité électrique qui se traduit par une augmentation (diminution) de la contribution électronique dans la direction perpendiculaire (parallèle).

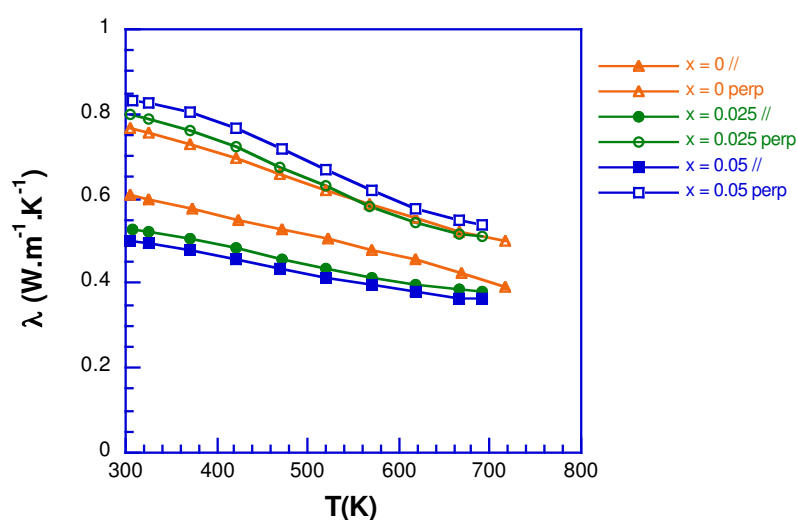


Figure V-36 : Dépendance en température de la conductivité thermique totale des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0 ; 0,025 \text{ et } 0,05$).

A l'instar des autres séries décrites dans les paragraphes précédents, l'anisotropie est inversée sur la conductivité thermique par rapport à la résistivité électrique comme le montre la Figure V-37. Sur toute la gamme de température, le rapport $\lambda_{par} / \lambda_{perp}$ diminue avec l'augmentation de x .

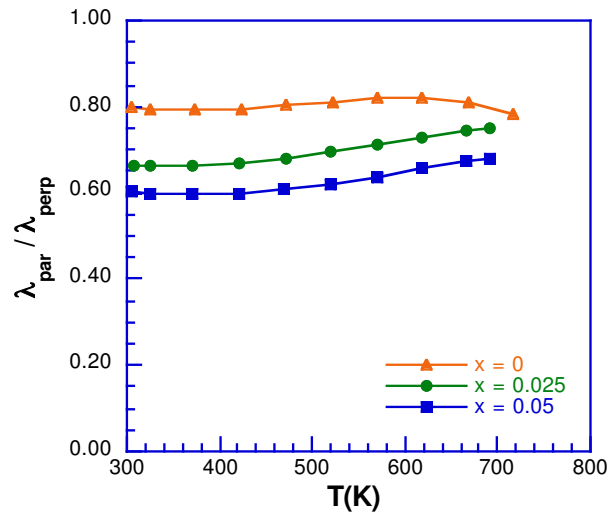


Figure V-37 : Dépendance en température du rapport $\lambda_{par} / \lambda_{perp}$ des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0 ; 0,025$ et $0,05$).

La contribution électronique qui a été calculée à partir de la relation de Wiedemann-Franz est très faible comparé à la contribution du réseau qui est dominante (Figure V-38). Les valeurs du nombre de Lorenz calculées pour ces échantillons varient entre $2,02 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ à 300 K jusqu'à $1,66 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ à 720 K.

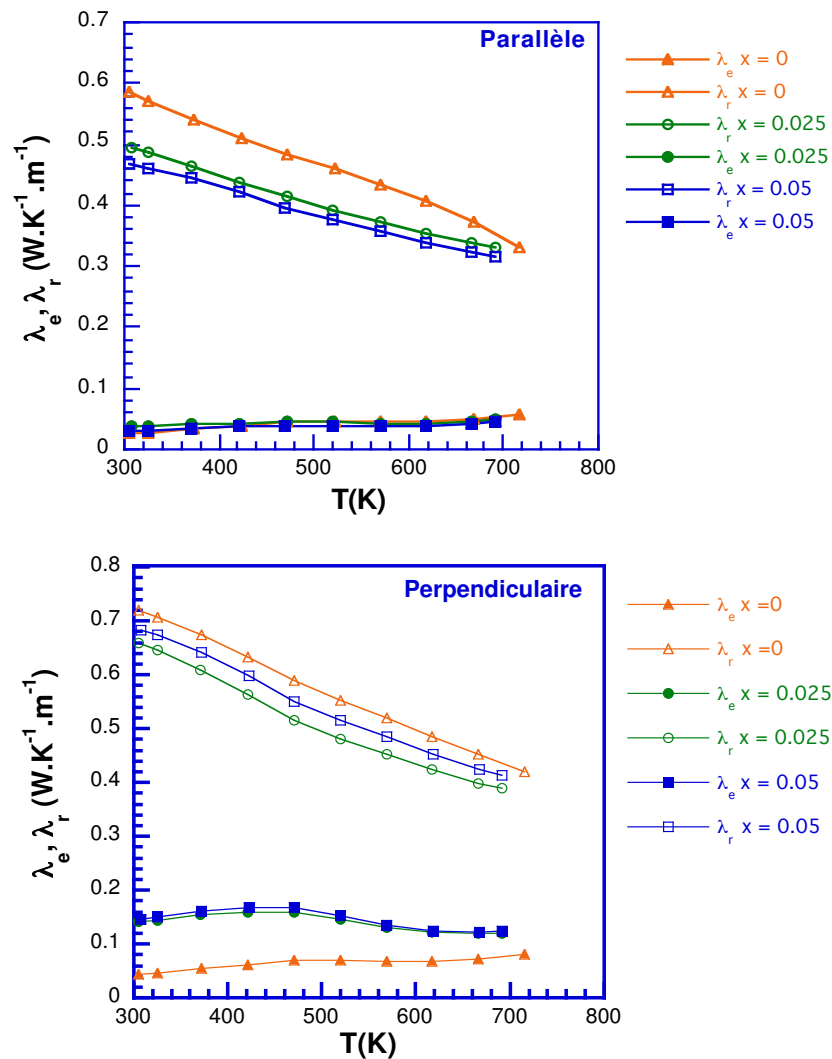


Figure V-38 : Dépendance en température des conductivités thermiques de réseau λ_r et électronique λ_e des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0 ; 0,025$ et $0,05$) mesurées selon la direction parallèle et perpendiculaire.

En raison des fortes valeurs de résistivité électrique, la conductivité thermique totale reflète par conséquent quasi intégralement la conductivité thermique de réseau, la contribution électronique ne s'élevant qu'à $0,05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 700 K pour ces deux composés (14% de la conductivité thermique totale). Si la conductivité thermique de réseau diminue avec la température, λ_e reste à peu près constante sur toute la gamme de température. λ_r est très faible pour les deux composés substitués à l'iode et atteint $0,33 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 700 K dans la direction parallèle et perpendiculaire, respectivement.

Les trois propriétés de transport que nous venons d'analyser nous permettent de déterminer l'évolution en température du facteur de mérite adimensionnel ZT (Figure V-39).

L'évolution du ZT en fonction de la température pour tous les échantillons de cette série est similaire à celle de l'échantillon ternaire. L'anisotropie observée sur les différentes propriétés de transport ne se compense pas intégralement et conduit à des valeurs de ZT qui ne sont pas isotropes (Figure V-40). De manière similaire aux deux séries précédentes, l'addition d'iode ne permet pas d'améliorer davantage les performances thermoélectriques du composé $m = 1$.

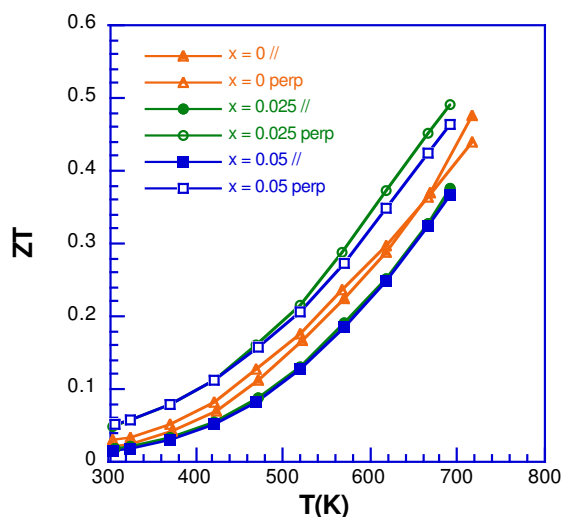


Figure V-39 : Dépendance en température du facteur de mérite ZT des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0 ; 0,025 \text{ et } 0,05$).

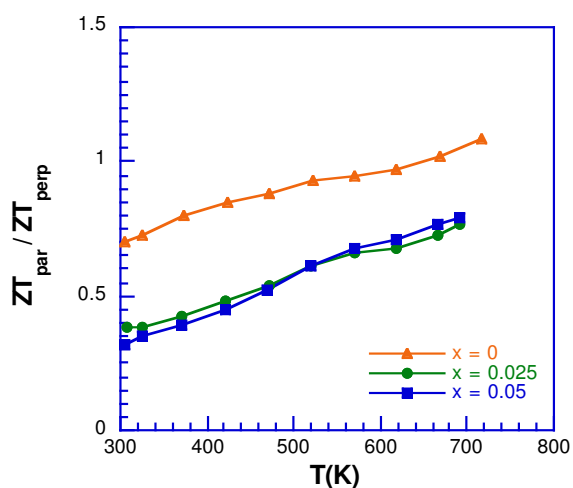


Figure V-40 : Dépendance en température du rapport $ZT_{\text{par}} / ZT_{\text{perp}}$ des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14-x}\text{I}_x$ ($x = 0 ; 0,025 \text{ et } 0,05$).

III-4) Propriétés de transport des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0,05 ; 0,10 \text{ et } 0,15$)

De nombreux éléments ont été utilisés pour doper efficacement le composé PbSe en augmentant sa concentration de trous afin de tirer avantage de sa structure de bande de valence non-parabolique. Parmi ces éléments, le sodium a été utilisé avec succès pour améliorer les performances thermoélectriques de PbSe ou de PbTe. Au regard de ces résultats, nous avons également décidé d'étudier l'influence du sodium sur les propriétés de transport du composé $m = 1$.

La dépendance de la résistivité électrique de cette série d'échantillons est représentée Figure V-41 entre 300 et 723 K. Ces mesures indiquent que pour les échantillons mesurés dans la direction perpendiculaire, ρ diminue avec la présence de sodium passant de $135 \mu\Omega.m$ dans le composé ternaire à $43 \mu\Omega.m$ dans le composé $x = 0.05$ à 300 K.

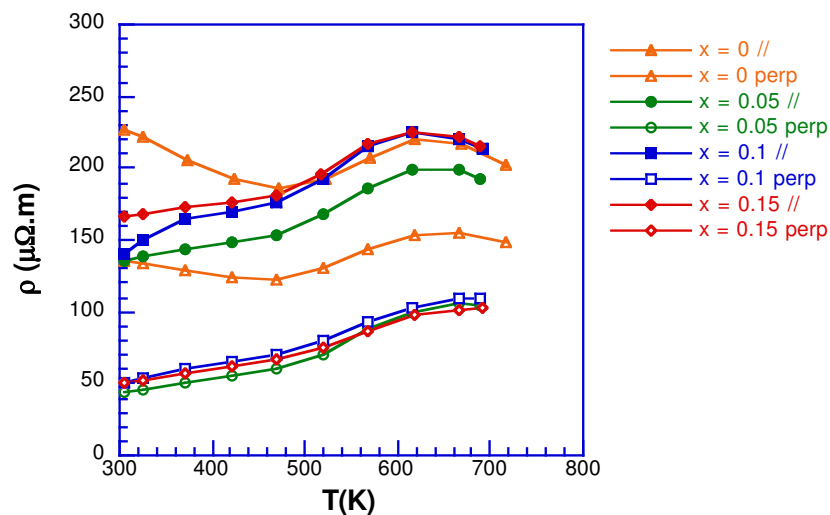


Figure V-41 : Dépendance en température de la résistivité électrique ρ des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0 ; 0,05 ; 0,10 \text{ et } 0,15$).

Ce premier résultat montre que le sodium s'est bien inséré dans la structure cristalline du composé $m = 1$. Toutefois, les concentrations nominales supérieures ($x = 0,10$ et $0,15$) ne permettent pas de diminuer davantage la résistivité électrique suggérant une très faible limite de solubilité du Na dans le composé $m = 1$ (au maximum d'environ $x = 0.05$). L'évolution de ρ avec la concentration en Na est synonyme d'une augmentation de la concentration d'électrons suggérant que le sodium agit comme un donneur d'électrons dans ce composé. Ce

comportement est par conséquent différent de celui observé dans PbSe où le sodium permet d'augmenter la concentration de trous.

Dans le cas de l'échantillon $x = 0,05$ mesuré dans la direction parallèle, les valeurs de ρ demeurent inférieures à celles du composé ternaire sur toute la gamme de température. Pour les échantillons $x = 0,10$ et $0,15$, ceci n'est vrai que jusqu'à environ 500 K où les valeurs rejoignent celles mesurées pour le composé ternaire. Au-delà de cette température, les valeurs mesurées sont sensiblement identiques dans ces trois composés.

L'anisotropie entre les directions parallèle et perpendiculaire augmente avec la présence de sodium et est indépendante de la concentration nominale (Figure V-42).

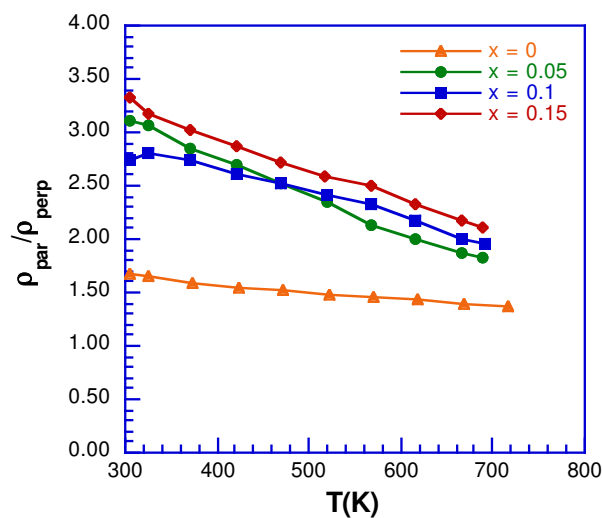


Figure V-42 : Dépendance en température du rapport ρ_{par} / ρ_{perp} des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0 ; 0,05 ; 0,10$ et $0,15$).

La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique est représentée Figure V-43 entre 300 et 723 K. Les valeurs mesurées sont négatives sur toute la gamme de température indiquant que le Na n'implique pas de changement de type de porteurs de charge. Les valeurs de S sont légèrement plus faibles que celles mesurées pour le composé ternaire en accord avec l'évolution de la résistivité électrique. Les valeurs du pouvoir thermoélectrique sont indépendantes de la direction de mesure, une caractéristique partagée par les différentes séries d'échantillons que nous avons vues jusqu'à présent (Figure V-44). En effet, nous pouvons constater que le rapport S_{par} / S_{perp} est quasiment égal à 1 sur toute la gamme de température étudiée.

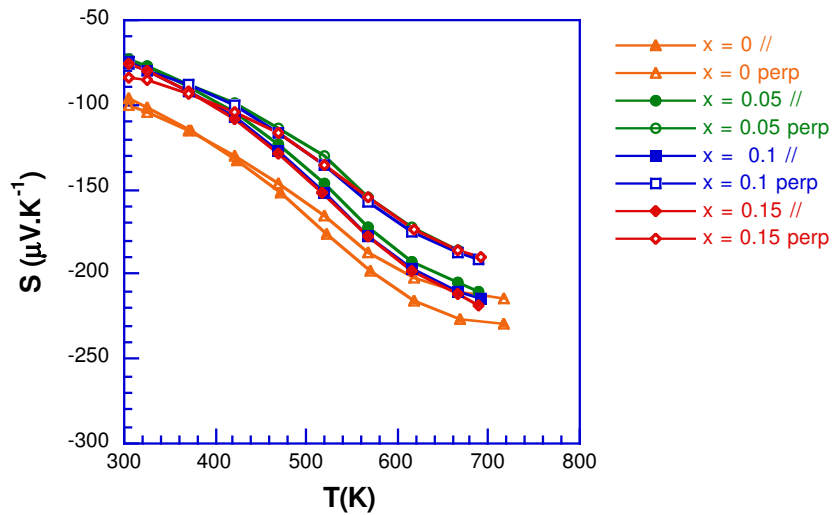


Figure V-43 : Dépendance en température du coefficient Seebeck S des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0 ; 0,05 ; 0,10$ et $0,15$).

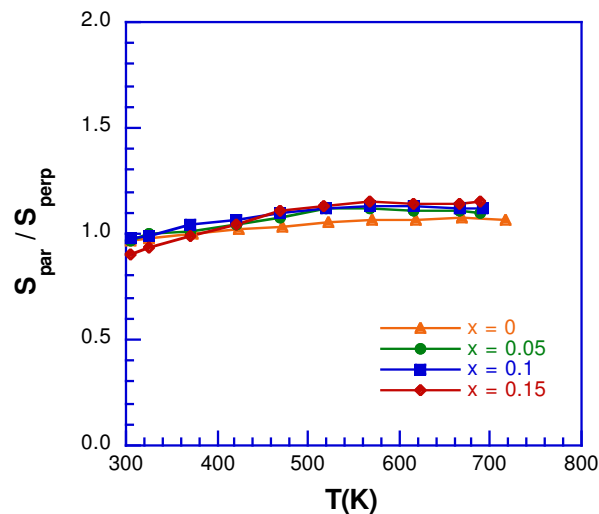


Figure V-44 : Dépendance en température du rapport S_{par} / S_{perp} des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0 ; 0,05 ; 0,10$ et $0,15$).

La très faible concentration de sodium présente dans la structure ne semble pas pouvoir être en mesure de modifier de manière importante le transport thermique du composé $m = 1$. Les valeurs de conductivité thermique totale mesurées confirment cette hypothèse pour les échantillons mesurés dans la direction perpendiculaire (Figure V-45). λ présente de très faibles valeurs qui varient entre 0,5 à 0,61 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et entre de 0,76 à 0,85 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K dans la direction parallèle et perpendiculaire, respectivement. Pour tous ces composés, λ diminue avec l'augmentation de la température pour atteindre une valeur minimale de 0,36 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à environ 700 K pour les composés $x = 0,05$ et $x = 0,15$ dans la direction parallèle.

L'anisotropie tend à diminuer avec l'addition de sodium sur toute la gamme de température (Figure V-46).

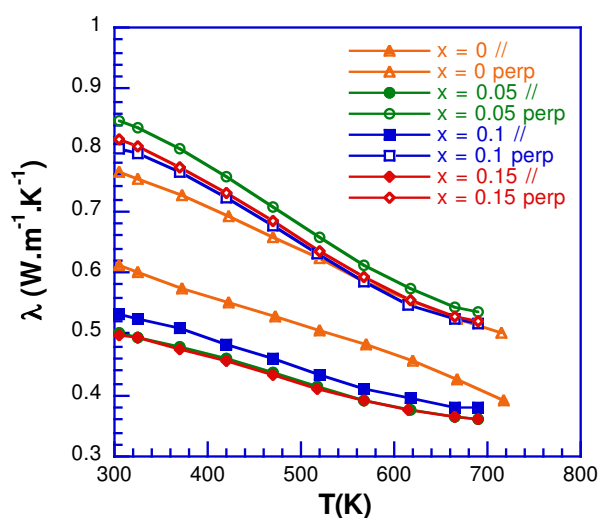


Figure V-45 : Dépendance en température de la conductivité thermique totale des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0 ; 0,05 ; 0,10 \text{ et } 0,15$).

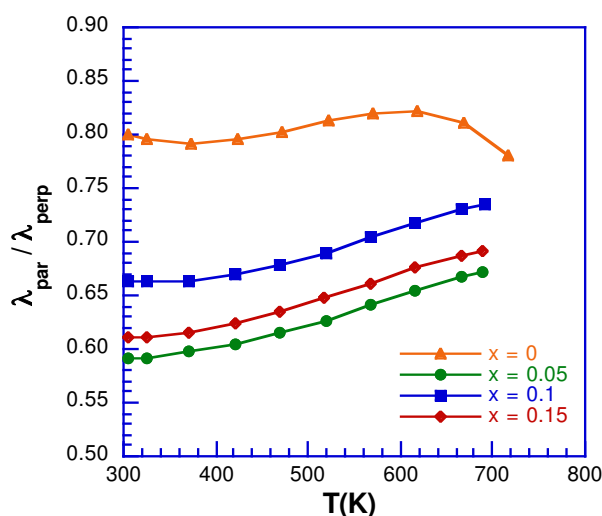


Figure V-46 : Dépendance en température du rapport $\lambda_{par} / \lambda_{perp}$ des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0 ; 0,05 ; 0,10 \text{ et } 0,15$).

En revanche, de façon plus surprenante, les valeurs mesurées dans la direction parallèle sont plus faibles que pour le composé ternaire. Cette différence n'est pas imputable aux variations de la contribution électronique avec x . En effet, cette contribution, estimée en utilisant la relation de Wiedemann-Franz, montre que la contribution de réseau est effectivement plus faible sur toute la gamme de température (Figure V-47). Ces valeurs ont

été obtenues en calculant le nombre de Lorenz avec le modèle de bande parabolique que nous avons décrit précédemment. Le fait que cette tendance ne soit visible que sur les valeurs mesurées dans la direction parallèle semble pointer vers une différence de microstructure des échantillons comme étant à l'origine de ces différences.

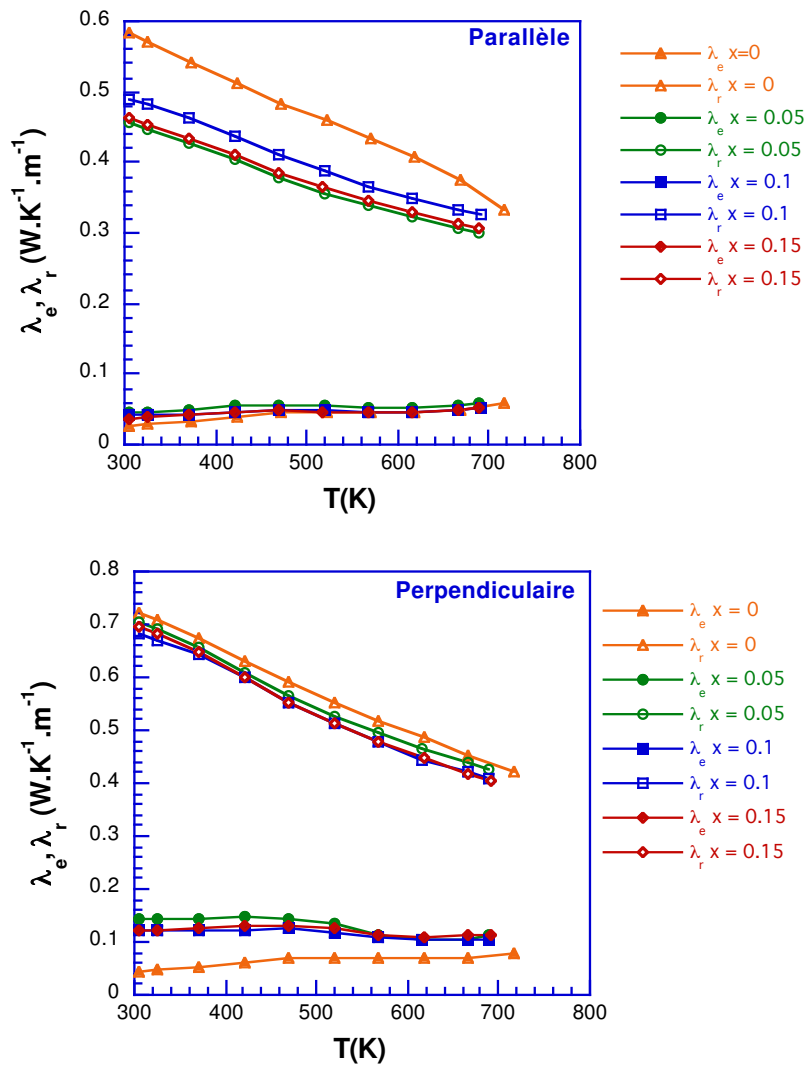


Figure V-47 : Dépendance en température de la conductivité thermique de réseau λ_r et de la conductivité thermique électronique λ_e des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0 ; 0,05 ; 0,10$ et $0,15$) dans les directions parallèle et perpendiculaire.

L'évolution en température du facteur de mérite adimensionnel ZT est représentée Figure V-48. Pour tous les échantillons de cette série, les variations du ZT en température sont similaires à celle du composé ternaire. Par conséquent, la trop faible limite de solubilité du

sodium dans cette structure ne permet pas d'optimiser davantage les propriétés thermoélectriques de ce composé.

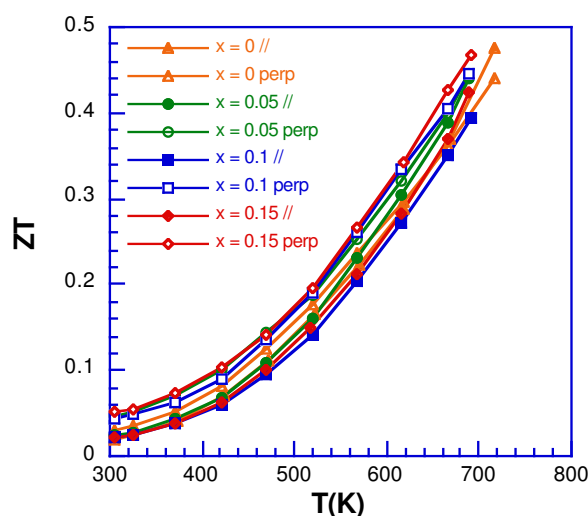


Figure V-48 : Dépendance en température du facteur de mérite ZT des composés $\text{Na}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($x = 0 ; 0,05 ; 0,10 \text{ et } 0,15$).

IV- Propriétés thermoélectriques des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23-x}\text{S}_x$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,50 \text{ et } 1,0$)

A l'inverse du composé $m = 1$ pour lequel la concentration en électrons doit être augmentée, les mesures réalisées sur le composé $m = 2$ ont montré une concentration d'électrons trop élevée pour atteindre des valeurs importantes de ZT . Nous avons par conséquent envisagé des substitutions soit par des éléments accepteurs soit par des éléments qui sont susceptibles de diminuer le caractère métallique de ce composé.

Dans cette partie, nous allons présenter notre tentative de moduler les propriétés de transport du composé $m = 2$ en substituant une partie du sélénium par du soufre. Ce choix est une suite logique par rapport aux résultats obtenus pour la substitution du Se par du Te dans le composé $m = 1$. Dans plusieurs familles de matériaux, l'introduction de soufre permet généralement de faire transiter le matériau d'un état métallique vers un état plus semi-conducteur.

La dépendance en température de la résistivité électrique est présentée Figure V-49 entre 300 et 723 K. ρ augmente sur toute la gamme de température, caractéristique d'un comportement métallique. On observe également une diminution notable de la résistivité électrique avec l'ajout de soufre. La diminution des valeurs de ρ montre que la présence de

soufre augmente le caractère métallique du transport électrique. Ce comportement a également été observé dans les phases de Chevrel [43], par exemple, dans lesquelles le remplacement total du sélénium par du soufre ne modifie pas la nature métallique des matériaux.

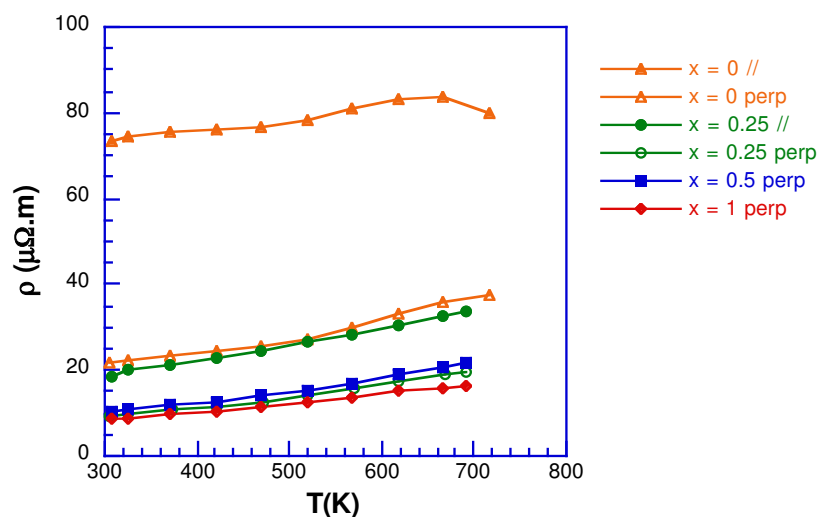


Figure V-49 : Dépendance en température de la résistivité électrique ρ des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23-x}\text{S}_x$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,50 \text{ et } 1,0$).

Cette tendance est confirmée par les dépendances en température du pouvoir thermoélectrique, représentées Figure V-50.

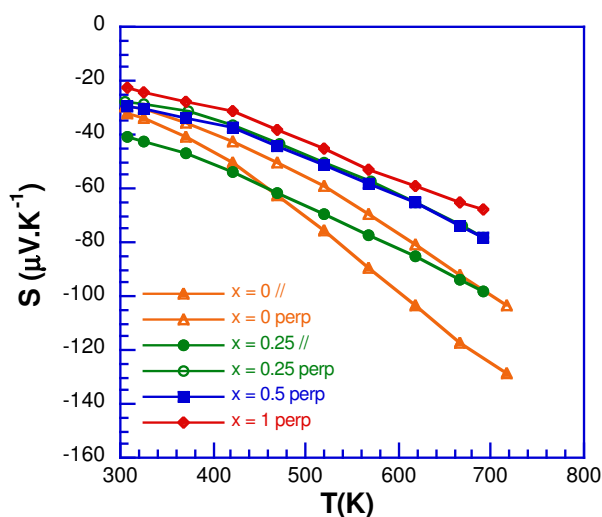


Figure V-50 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23-x}\text{S}_x$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,50 \text{ et } 1,0$).

Le pouvoir thermoélectrique est négatif indiquant que les électrons sont les porteurs de charge majoritaires. S augmente (en valeur absolue) avec la température pour atteindre une valeur minimale de $-128 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 720 K dans la direction parallèle. La substitution du sélénium par du soufre implique une diminution (en valeur absolue) du pouvoir thermoélectrique en accord avec une augmentation de la concentration d'électrons. En effet, la valeur la plus faible ($68 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 700 K) est atteinte dans le composé $x = 1$.

La dépendance en température de la conductivité thermique totale est représentée Figure V-51. Du fait de la forte diminution des valeurs de la résistivité électrique, cette substitution implique une augmentation des valeurs de λ par rapport au composé ternaire.

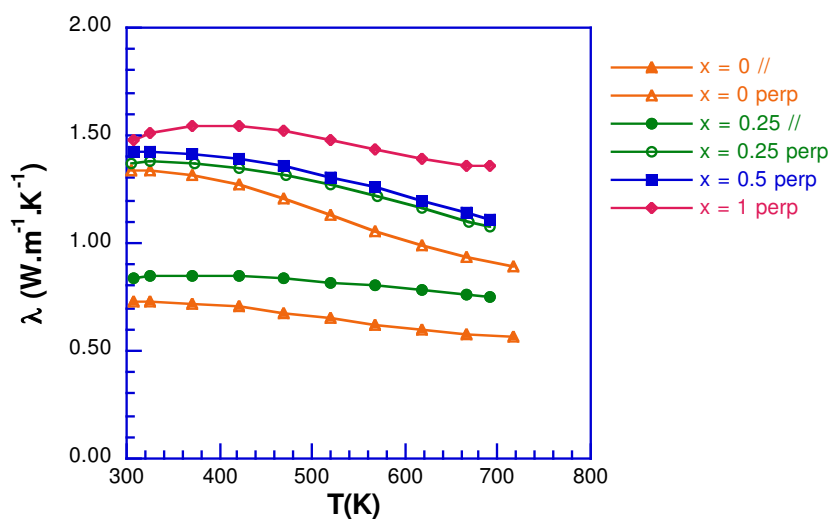


Figure V-51 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23-x}\text{S}_x$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,50 \text{ et } 1,0$).

La contribution électronique des composés soufrés a été calculée à partir de la relation de Wiedemann-Franz. Les valeurs de λ_e sont proches des valeurs de λ_r (Figure V-52).

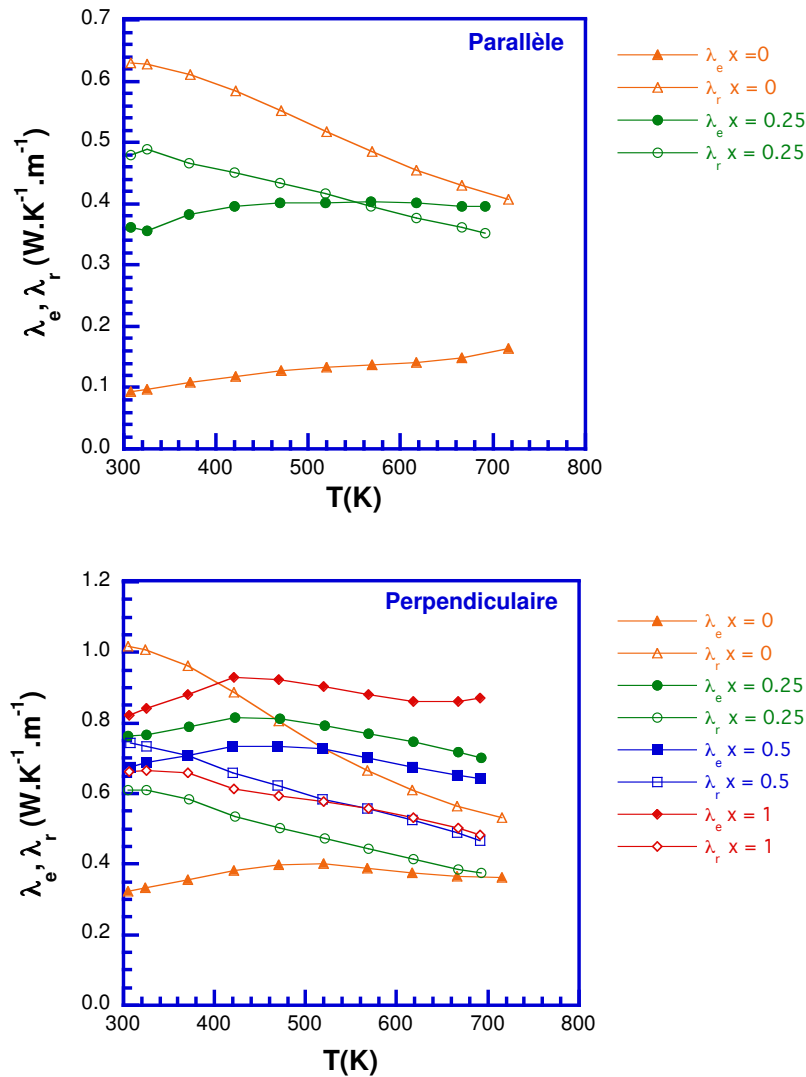


Figure V-52 : Dépendance en température de la conductivité thermique de réseau λ_r et de la conductivité thermique électronique λ_e des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23-x}\text{S}_x$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,50$ et $1,0$) dans les directions parallèle et perpendiculaire.

L'évolution en température du facteur de mérite adimensionnel ZT est représentée Figure V-53. Pour tous les échantillons de cette série, les variations en température du ZT sont similaires à celle du composé ternaire. On remarque que la substitution d'une partie du sélénium par le soufre ne permet pas d'optimiser davantage les propriétés thermoélectriques de ce composé, bien que les valeurs mesurées pour le composé $x = 0,25$ soient systématiquement supérieures à celles du composé ternaire.

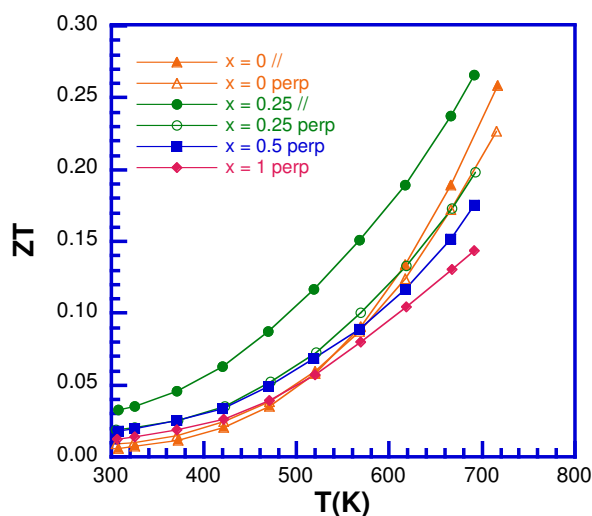


Figure V-53 : Dépendance en température du facteur de mérite ZT des composés $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23-x}\text{S}_x$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,50$ et $1,0$).

Conclusion

Les propriétés thermoélectriques, galvanomagnétiques et thermodynamiques des composés ternaires ont été présentées et discutées dans ce chapitre. L'analyse des résultats expérimentaux a révélé que les composés $m = 2$ et $m = 3$ se comportent comme des semi-conducteurs fortement dopés dont l'origine provient vraisemblablement de la forte propension de ces structures à présenter des défauts d'antisite Bi_{Pb} . Si ces deux composés présentent des propriétés de transport très similaires sur toute la gamme de température, il n'en est pas de même pour le composé $m = 1$ qui présente une concentration d'électrons plus faible de presque un ordre de grandeur. Sans exception, ces trois composés partagent la caractéristique très intéressante de conduire très faiblement la chaleur. Les mesures de diffusion inélastique des neutrons n'ont cependant pas révélé la présence d'une forte anharmonicité bien que des modes de basse énergie (vers 5 meV) soient présents. Ces résultats suggèrent que le désordre inhérent à la structure cristalline combinée à de possibles défauts d'empilements dans la microstructure jouent très probablement un rôle majeur. Les performances thermoélectriques de ces trois composés sont relativement faibles avec des ZT maximum d'environ 0,5 et 0,25 à 723 K pour les composés $m = 1$ et $m = 2$ et 3, respectivement.

Ces résultats nous ont encouragés à envisager différentes substitutions sur les sites du plomb ou du sélénium avec l'espoir de pouvoir moduler la concentration de porteurs de charge. Des différentes séries étudiées pour le composé $m = 1$, le tellure s'est révélé être

l'élément conduisant à la tendance la plus claire c'est-à-dire à une augmentation progressive du caractère métallique du transport électrique. Bien que la concentration d'électrons ait bien augmenté avec la présence de Te, cette substitution n'a pas permis, *in fine*, d'améliorer les valeurs de ZT qui sont restées cantonnées à 0,5 à 723 K.

L'évolution des propriétés du composé $m = 1$ avec la substitution du plomb par de l'argent est beaucoup plus complexe, aucune tendance claire ne se dégageant sur l'évolution des propriétés de transport avec la concentration en argent. Ce fait est très probablement lié à la propriété qu'ont les atomes d'argent d'occuper à la fois les couches de PbSe et de Bi_2Se_3 de la structure. A ce titre, des analyses complémentaires par microscopie électronique en transmission pourraient se révéler riches d'enseignements en permettant une visualisation directe de la localisation des atomes d'argent dans la structure.

En plus de ces deux séries, d'autres tentatives de substitutions ont été envisagées telles que l'iode ou le sodium. Les résultats ont toutefois montré que la limite de solubilité de ces éléments était bien trop faible pour espérer modifier suffisamment la concentration en électrons et donc les performances thermoélectriques.

Ces études ont tout de même eu le mérite de montrer que ces matériaux présentent une chimie plus riche qu'initialement envisagée suggérant que d'autres substitutions pourraient être intéressantes à étudier. A cet égard, les performances plus élevées obtenues dans le composé $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ (ZT de 0,9 à 775 K) pourraient peut-être davantage améliorée si les possibilités de substitutions que nous avons envisagées ici pouvaient être étendues à ce composé.

Références

- [1] M. Ohta, D. Y. Chung, M. Kunii, M.G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem. A*, (2014).
- [2] H. J. Goldsmid, J. W. Sharp, *J. Electron. Mater.*, 28, 869 (1999).
- [3] Y. C. Akgöz, G. A. Saunders, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 8, 1387 (1975).
- [4] Y. Zhang, A. P. Wilkinson, P. L. Lee, S. D. Shastri, D. Shu, D. Y Chung and M. G. Kanatzidis, *J. Appl. Cryst.*, 38, 433 (2005).
- [5] V.I. Fistul, *Heavily Doped Semiconductors*, New York: Plenum, (1969).
- [6] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, 12, 593 (1932).
- [7] J. Casamento, J. S. Lopez, N. A. Moroz, A. Olvera, H. Djieutedjeu, A. Page, C. Uher, and P. F. P. Poudeu, *Inorg. Chem.*, 56, 261 (2017).
- [8] A. Olvera, G. Shi, H. Djieutedjeu, A. Page, C. Uher, E. Kioupakis, and P. F. P. Poudeu, *Inorg. Chem.*, (2014).
- [9] Z. M. Gibbs, A. LaLonde, G. J. Snyder, *New J. Phys.*, 15, 075020 (2013).
- [10] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, M. Koyano, *Appl. Phys. Express*, 5, 051201
- [11] Y. Bouyrie, C. Candolfi, J. B. Vaney, A. Dauscher, B. Lenoir, *J. Electron. Mater.*, 45, 1601 (2016).
- [12] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, G. J. Snyder, *Chem. Mater.*, 18, 1873 (2006).
- [13] S. K. Bux, A. Zevalkink, O. Janka, D. Uhl, S. Kauzlarich, G. J. Snyder, J. P. Fleurial, *J. Mater. Chem. A*, 2, 215 (2014).
- [14] E. S. Toberer, A. Zevalkink, N. Crisosto and G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.*, 20, 4375 (2010).
- [15] T. Yamada, H. Yamane, H. Nagai, *Adv. Mater.*, 27, 4708 (2015).
- [16] U. Aydemir, A. Zevalkink, A. Ormeci, Z. M. Gibbs, S. Bux, G. J. Snyder, *Chem. Mater.*, 27, 1622 (2015).
- [17] D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl, *Phys. Rev. B:Condens. Matter Mater. Phys.*, 46, 6131 (1992).
- [18] W. Lai, Y. Wang, D. T. Morelli, X. Lu, *Adv. Funct. Mater.* 25, 3648 (2015).
- [19] B. Du, R. Zhang, K. Chen, A. Mahajan, M. J. Reece, *J. Mater. Chem. A*, 5, 3249 (2017)
- [20] Y. Dong, A. R. Khabibullin, K. Wei, J. R. Salvador, G. S. Nolas, L. M. Woods, *Chem. Phys. Chem.*, 16, 3264 (2015).

- [21] Y. Pei, C. Chang, Z. Wang, M. Yin, M. Wu, G. Tan, H. Wu, Y. Chen, L. Zheng, S. Gong, T. Zhu, X. Zhao, L. Huang, J. He, M. G. Kanatzidis, and L. D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 16364 (2016).
- [22] *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates*, Ed. G. S. Nolas, Springer series, vol. 199 (2014).
- [23] M. Christensen, S. Johnsen, B.B. Iversen, *Dalton Trans.*, 39, 978 (2010).
- [24] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita, *Rev. Mod. Phys.* 86, 669 (2014).
- [25] Y. Bouyrie, C. Candolfi, S. Pailhès, M. M. Koza, B. Malaman, A. Dauscher, J. Tobola, O. Boisron, L. Saviot, B. Lenoir, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 19751 (2015).
- [26] A. F. May, O. Delaire, J. L. Niedziela, E. Lara-Curzio, M. A. Susner, D. L. Abernathy, M. Kirkham, M. A. McGuire, *Phys. Rev. B* 93, 064104 (2016).
- [27] E. Lara-Curzio, A. F. May, O. Delaire, M. A. McGuire, X. Lu, C.-Y. Liu, E. D. Case, D. T. Morelli, *J. Appl. Phys.* 115, 193515 (2014).
- [28] D. J. Safarik, T. Klimczuk, A. Llobet, D. D. Byler, J. C. Lashley, J. R. O'Brien, N. R. Dilley, *Phys. Rev. B*, 85, 014103 (2012).
- [29] D. J. Safarik, A. Llobet, J. C. Lashley, *Phys. Rev. B*, 85, 174105 (2012).
- [30] M. M. Koza, A. Leithe-Jasper, E. Sischka, W. Schnelle, H. Borrmann, H. Mutka, Yu. Grin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 27119 (2014).
- [31] M. M. Koza, H. Mutka, Y. Okamoto, J.-I. Yamaura, Z. Hiroi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 24837 (2015).
- [32] M. J. Winiarski, T. Klimczuk, *J. Solid State Chem.*, 245, 10 (2017).
- [33] T. Dahm, K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.*, 99, 187003 (2007).
- [34] H. Mutka, M. M. Koza, M. R. Johnson, Z. Hiroi, J. I. Yamaura, Y. Nagao, *Phys. Rev. B*, 78, 104307 (2008).
- [35] V. Keppens, D. Mandrus, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, S. Bennington, *Nature*, 395, 876 (1998).
- [36] R. P. Hermann, R. J. Jin, W. Schweika, F. Grandjean, D. Mandrus, B. C. Sales, G. Long, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 135505 (2003).
- [37] T. Zhou, M. Colin, B. Lenoir, A. Dauscher, C. Candolfi, E. Santava, J. Hejtmanek, *Chem.Mater.*, 26, 4765 (2014).
- [38] J. Horak , K. Cermak , L. Koudelka , *J. Phys. Chem. Solids*, 47 , 805 (1986).
- [39] J. Navratil , P. Lostak , J. Horak , *Cryst. Res. Technol.*, 26 , 675 (1991).
- [40] P. Lostak , J. Navratil , J. Sramkova , J. Horak , *Phys. Status Solidi A*, 135 , 519 (1993).

- [41] L. Fang, C. C. Stoumpos, Y. Jia, A. Glatz, D. Y. Chung, H. Claus, U. Welp, W.-K. Kwok, and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev.*, B 90, 020504 (2014).
- [42] X. Ren, A. K. Singh, L. Fang, M. G. Kanatzidis, F. Tavazza, A. V. Davydov, L. J. Lauhon, *Nano Lett.*, 16 (10), 6064 (2016).
- [43] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prignet, *J. Solid State Chem.* 3, 315 (1971).

Conclusion générale

Les générateurs thermoélectriques, qui permettent de convertir directement la chaleur en électricité et vice-versa, sont constitués de matériaux qui doivent rassembler une combinaison inhabituelle de propriétés de transport : un pouvoir thermoélectrique S élevé, une faible résistivité électrique ρ et une faible conductivité thermique λ . Les matériaux amorphes ne sont pas de bons candidats du fait leur faible aptitude à conduire non seulement la chaleur mais également le courant électrique. A l'opposé, les métaux ne sont pas non plus des candidats intéressants puisqu'ils présentent une faible résistivité électrique qui conduit à une forte conductivité thermique électronique. Par conséquent, les matériaux thermoélectriques doivent se situer à la frontière entre ces deux types de composés. Ces considérations sont quantifiées au travers du facteur de mérite adimensionnel $ZT = S^2T / \rho\lambda$ utilisé pour évaluer les performances thermoélectriques d'un matériau en terme de conversion d'énergie à une température de fonctionnement T donnée.

Les trois propriétés de transport citées précédemment ne sont pas indépendantes les unes des autres et varient avec la concentration de porteurs de charge. Le meilleur compromis est généralement obtenu dans les semi-métaux et les semi-conducteurs fortement dopés qui possèdent une structure cristalline complexe. Parmi les différentes stratégies développées pour optimiser les valeurs de ZT au cours des deux dernières décennies, la recherche de matériaux qui présentent naturellement de très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau κ_r , a conduit à la découverte de nouvelles classes de composés présentant d'excellentes performances thermoélectriques à haute température.

Parmi les nombreuses familles de composés étudiés de nos jours, les structures dites homologues ont récemment attiré l'attention en raison de la possibilité de facilement manipuler la complexité de leur structure cristalline en jouant sur leur composition chimique. Les structures complexes qui en résultent induisent des valeurs de conductivité thermique aussi faibles que celles observées dans les matériaux amorphes (de l'ordre de $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ entre 300 et 700 K). Nous nous sommes également intéressés à ces matériaux dont la chimie riche conduit à de nombreuses substitutions possibles sur les différents sites cristallographiques de la structure. Ces travaux de thèse se sont ainsi focalisés sur la synthèse,

la caractérisation physico-chimique et l'étude des propriétés de transport de la série de composés homologues $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ avec $m = 1, 2$ et 3 .

Dans un premier temps, nous avons synthétisé avec succès les trois composés ternaires qui ont fait figure de composés de référence de toute notre étude. La technique de synthèse employée, basée sur la réaction des précurseurs PbSe et Bi_2Se_3 , a ensuite pu être étendue à la synthèse de composés substitués avec divers éléments tels que l'iode, le sodium, l'argent, le tellure ou encore le soufre. Pour s'affranchir des effets liés à la porosité sur les propriétés thermiques et électriques, tous nos échantillons ont été densifiés par la technique de Spark Plasma Sintering.

La diffraction des rayons X sur poudres et sur monocristal, la microscopie électronique à balayage, la microsonde de Castaing et l'analyse thermique différentielle sont des techniques de caractérisation physico-chimique que nous avons utilisées afin de sonder la structure cristallographique, l'homogénéité chimique et la stabilité thermique des différents composés étudiés. Leurs propriétés thermoélectriques ont non seulement été mesurées à basse température ($2 - 300$ K), afin de dévoiler les mécanismes microscopiques qui gouvernent le transport thermique et électrique, mais également à haute température ($300 - 723$ K) afin de déterminer le potentiel de ces matériaux pour des applications thermoélectriques.

Une étude détaillée de la structure cristalline des trois composés ternaires a pu être menée en combinant la diffraction des rayons X sur monocristal et la microscopie électronique en transmission à haute résolution. Cette étude nous a permis de visualiser la structure complexe lamellaire de ces matériaux qui sont composés d'une alternance de couches de PbSe et de m couches de Bi_2Se_3 . Les résultats de diffraction des rayons X sur monocristal nous ont également permis de confirmer les structures des composés $m = 1$ et $m = 2$ qui ont déjà été décrites dans la littérature dans les groupes d'espace monocliniques $P2_1/m$ et $C2/m$ respectivement. D'autre part, nous avons réussi à synthétiser un monocristal du composé $m = 3$ que nous avons pu étudier par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission à haute résolution. Ces deux techniques nous ont permis de révéler la structure de ce composé qui demeurait inconnue jusqu'à présent.

Les analyses réalisées par microscopie électronique à balayage ont révélé une très bonne homogénéité chimique de la plupart des échantillons polycristallins obtenus. Nous avons cependant remarqué que les échantillons les plus substitués pour les différentes séries (par exemple $x = 1$ pour la série à l'argent du composé $m = 1$ ou encore $x = 1$ pour la série au soufre du composé $m = 2$) présentent des phases secondaires ou des inhomogénéités dans la répartition des éléments, notamment le plomb, le bismuth et l'élément en substitution. Ces résultats ont été confirmés par des analyses de microsonde de Castaing, qui ont tout de même confirmé une bonne corrélation entre les compositions chimiques nominale et réelle pour la grande majorité de nos échantillons.

L'étude des propriétés électriques, thermiques et galvanomagnétiques nous a permis de mettre en évidence la présence d'une anisotropie assez marquée au niveau de ces différentes propriétés. Cette anisotropie reflète la structure lamellaire de nos matériaux qui engendre des écarts dans les valeurs de ρ , S et λ lorsqu'elles sont mesurées selon la direction parallèle ou perpendiculaire à la direction de pressage. Par conséquent, nous avons veillé à mesurer dans la même direction les propriétés électriques et thermiques pour évaluer correctement le facteur ZT .

L'analyse des résultats expérimentaux a révélé que les trois composés ternaires présentent des valeurs de conductivité thermique très faibles ce qui les rend intéressants d'un point de vue thermoélectrique. Dans le but de déterminer la nature des mécanismes responsables de la diffusion des phonons dans nos composés et donc de leur très faible conductivité thermique de réseau, nous avons sondé les vibrations de réseau entre 4 et 500 K par diffusion inélastique des neutrons sur poudre. Ces mesures n'ont cependant pas révélé la présence d'une forte anharmonicité bien que des modes de basse énergie (situés vers 5 meV) soient présents. Ces résultats suggèrent que le désordre inhérent à la structure cristalline combinée à de possibles défauts d'empilements dans la microstructure jouent très probablement un rôle prépondérant dans la diffusion des phonons acoustiques.

Malgré leur très faible conductivité thermique, les performances thermoélectriques des trois composés ternaires demeurent relativement faibles avec des ZT maximum d'environ 0,5 et 0,25 à 723 K pour les composés $m = 1$ et $m = 2$ et 3, respectivement. Afin d'optimiser le facteur de mérite ZT , nous avons étudié plusieurs séries d'échantillons substitués avec du

tellure ou de l'argent par exemple. Parmi ces différentes séries pour le composé $m = 1$, le tellure s'est révélé être l'élément conduisant à une augmentation progressive du caractère métallique du transport électrique. Bien que la concentration d'électrons ait bien augmenté avec la présence de Te, cette substitution n'a pas permis d'améliorer les valeurs de ZT qui sont restées cantonnées à 0,5 à 723 K. Des résultats similaires ont été obtenus dans les autres séries, les valeurs de ZT restant limitées aux alentours de 0,5 à 723 K quel que soit l'élément considéré.

Pour conclure, les composés à structures homologues constituent des familles de matériaux très intéressants d'un point de vue thermoélectrique. Nos résultats ont montré que la manipulation aisée de la complexité cristalline joue un rôle important sur les propriétés électriques sans venir modifier fondamentalement les propriétés thermiques. Le nombre important de substitutions que nous avons pu réaliser dévoile une chimie riche restée insoupçonnée jusqu'à présent. Le fait que des valeurs plus élevées de ZT aient été découvertes dans des composés parents à base de Pb-Bi-Se laissent penser que des performances plus élevées peuvent être obtenues en jouant avec diverses substitutions.

Annexe 1 – Propriétés de transport des composés $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ ($x = 0$; 0,25 et 0,5)

Comme nous l'avons mentionné au Chapitre III, les composés $m = 3$ substitués avec de l'argent ne présentaient pas une bonne homogénéité chimique due probablement à une limite de solubilité de cet élément dans cette structure. Nous avons néanmoins sondé les propriétés de transport de cette série d'échantillons à haute température que nous présentons dans cette annexe.

La Figure A-1 présente les dépendances en température de la résistivité électrique mesurée parallèlement et perpendiculairement à la direction de pressage. Les valeurs mesurées augmentent avec la concentration en argent dans les deux directions suggérant que l'argent agit en tant qu'accepteur conduisant à une diminution de la concentration en électrons par rapport au composé ternaire. La faible augmentation en température observée dans le composé $x = 0$ tend à s'inverser, une faible mais visible diminution des valeurs étant présentes pour les composés $x = 0,25$ et $x = 0,5$. Cette inversion indique un passage d'un état métallique ($x = 0$) vers un état semi-conducteur ($x = 0,25$ et $0,5$).

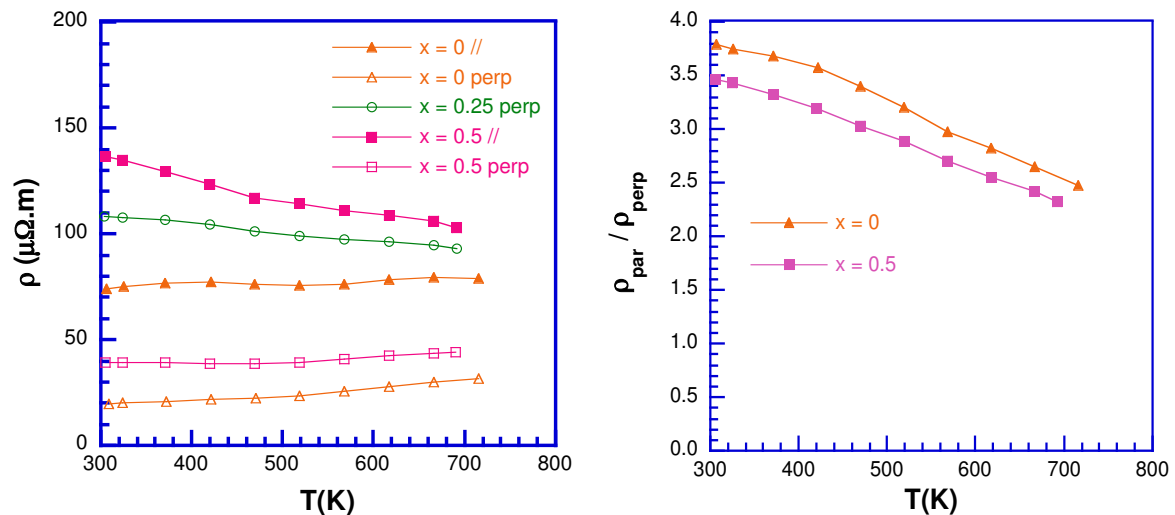


Figure A-1 : (à gauche) Dépendance en température de la résistivité électrique des composés $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ avec $x = 0$; 0,25 et 0,5. (à droite) Dépendance en température de l'anisotropie.

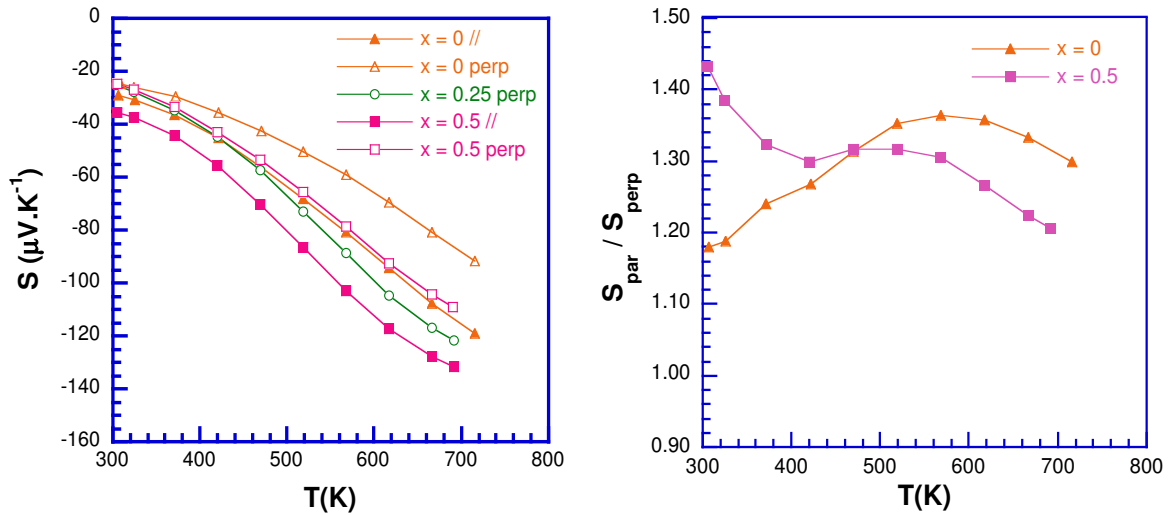


Figure A-2 : (à gauche) Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique des composés $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ avec $x = 0 ; 0,25$ et $0,5$. (à droite) Dépendance en température de l'anisotropie.

La Figure A-2, qui montre la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique, confirme qu'une augmentation de la concentration en argent s'accompagne d'une augmentation des valeurs du pouvoir thermoélectrique (en valeur absolue). Ce résultat est en accord avec l'évolution de la résistivité électrique et corrobore la nature acceptrice des atomes d'argent dans ce composé.

La dépendance en température de la conductivité thermique totale est représentée Figure A-3. De manière identique à ce que nous avons déjà observé sur les autres séries présentées au Chapitre V, les valeurs mesurées dans la direction parallèle sont systématiquement plus faibles que dans la direction perpendiculaire. De plus, quelle que soit la direction selon laquelle les mesures ont été effectuées, les données indiquent une diminution significative de la conductivité thermique totale lorsque la concentration d'argent passe de $x = 0$ à $x = 0,25$. Les valeurs mesurées pour le composé $x = 0,5$ sont alors très proches de celles du composé $x = 0,25$. Cette diminution reflète l'augmentation des valeurs de résistivité électrique avec x ce qui se traduit par une nette diminution de la contribution électronique.

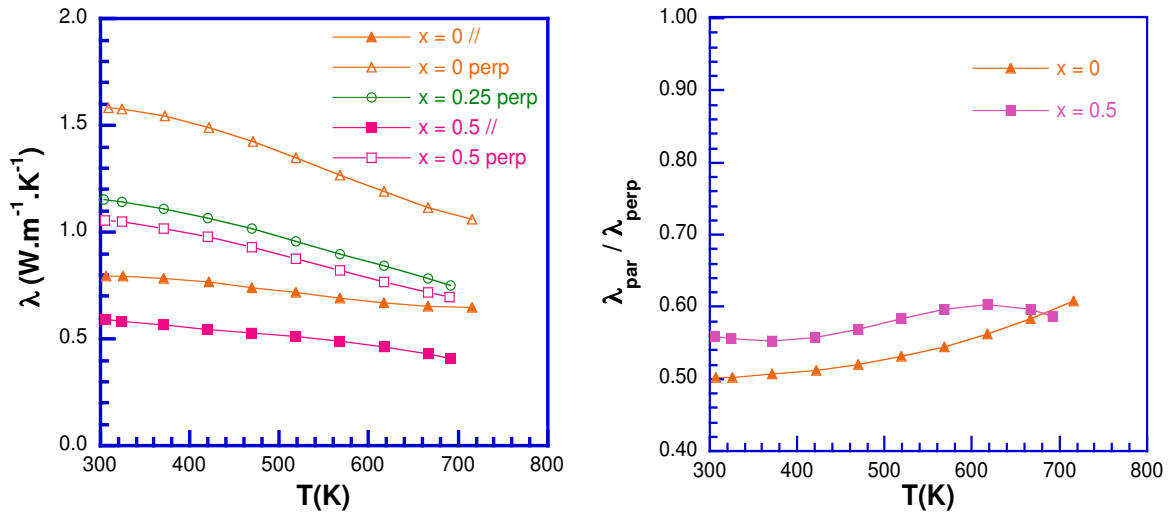


Figure A-3 : (à gauche) Dépendance en température de la conductivité thermique totale des composés $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ avec $x = 0 ; 0,25$ et $0,5$. (à droite) Dépendance en température de l'anisotropie.

Ceci est confirmé par l'estimation de cette contribution via la loi de Wiedemann-Franz et dont les variations en température sont représentées Figure A-4. Ces données montrent que l'introduction de l'argent dans la structure tend à diminuer de façon non négligeable la conductivité thermique de réseau qui passe à 300 K de 0,7 à 0,5 W.m⁻¹.K⁻¹ dans la direction parallèle lorsque x varie de 0 à 0,5. La diminution observée suggère que la présence d'argent tend à accroître le mécanisme de diffusion des phonons par les défauts ponctuels.

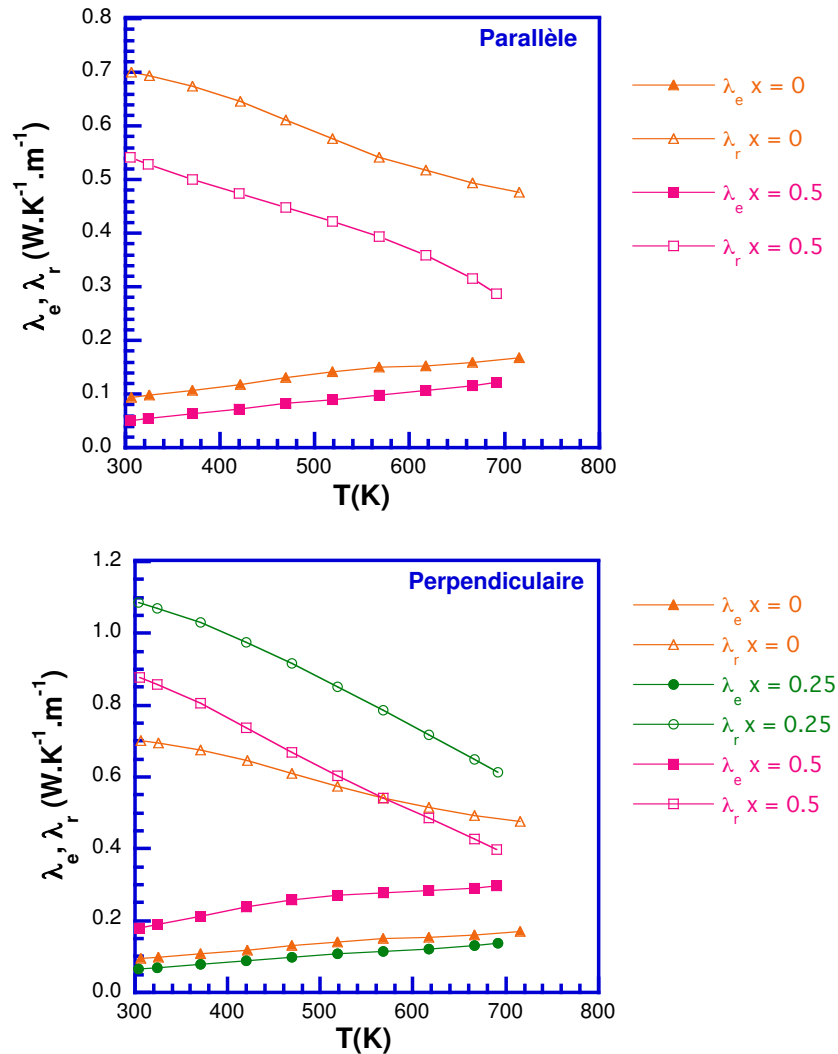


Figure A-4 : Dépendance en température de la conductivité thermique électronique et de réseau des composés $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ avec $x = 0 ; 0,25$ et $0,5$ dans les directions parallèle et perpendiculaire.

La dépendance en température du facteur de mérite ZT est représentée Figure A-5. L'introduction d'argent dans la structure cristalline permet d'améliorer les valeurs de ZT . La valeur maximale passe de 0,2 à 0,3 à 723 K lorsque x passe de 0 à 0,5. Bien que l'argent permettent d'améliorer très légèrement les valeurs de ZT , la limite de solubilité de cet élément reste trop faible pour pouvoir atteindre de bonnes performances à hautes températures.

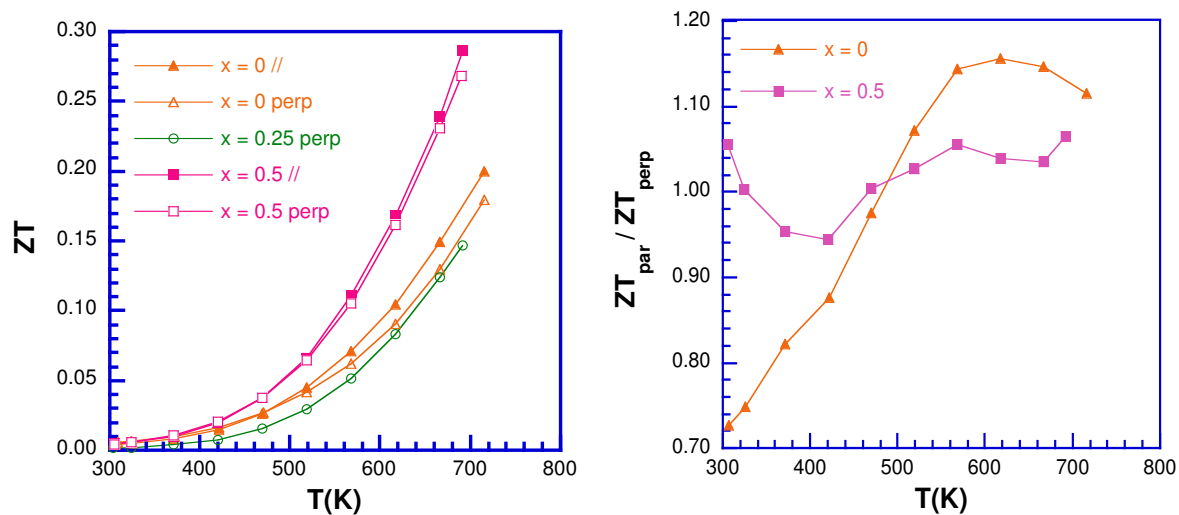


Figure A-4 : (en haut) Dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel ZT des composés $\text{Ag}_x\text{Pb}_{5-x}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ avec $x = 0 ; 0,25$ et $0,5$ dans les directions parallèle et perpendiculaire. (en bas) Dépendance en température de l'anisotropie.

Résumé :

Les composés homologues de formule chimique $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ avec $m = 1, 2$ et 3 se caractérisent par une structure lamellaire où alternent des couches de PbSe avec m couches de Bi_2Se_3 . Ces composés, que l'on retrouve à l'état naturel, ont récemment suscité un intérêt pour la thermoélectricité en raison de leur remarquable aptitude à ne conduire que très faiblement la chaleur. L'objectif des travaux de cette thèse est d'étudier en détail le transport électrique et thermique de ces matériaux et de sonder leurs performances pour la génération d'électricité. Pour atteindre ces objectifs, des techniques de synthèse par métallurgie de poudres ont été mises en œuvre. Les matériaux résultants ont été ensuite caractérisés finement. Les caractérisations ont porté sur des analyses physico-chimiques mais aussi sur des mesures de propriétés électriques et thermiques aussi bien à basses températures (2 – 300 K) pour identifier les mécanismes microscopiques qui gouvernent le transport qu'à hautes températures (300 – 723 K) pour déterminer leur domaine d'application optimal.

Une étude détaillée de leur structure cristalline a été menée en combinant des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal et des analyses de microscopie électronique à transmission à haute résolution. Les mesures des propriétés physiques de ces composés ont confirmé leur potentiel pour des applications en génération d'électricité à températures moyennes. De nombreuses substitutions ont été entreprises afin de tenter d'optimiser davantage les performances de ces composés. Les éléments en substitution ont été choisis pour soit augmenter ($m = 1$) ou au contraire diminuer ($m = 2$ et 3) la concentration en électrons. Ces travaux ont permis de démontrer pour la première fois la possibilité de doper ces matériaux avec de nombreux éléments tels que l'iode, le sodium, l'argent ou le tellure. D'autre part, une étude détaillée des propriétés thermiques de ces matériaux a été réalisée par diffusion inélastique des neutrons sur poudre afin de dévoiler l'origine microscopique des très faibles valeurs de conductivité thermique de réseau mesurées.

Mots clés : thermoélectricité, composés homologues, conductivité thermique.

Abstract

The homologous series of compounds of general chemical formula $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ with $m = 1, 2$ et 3 is characterized by a lamellar crystal structure where PbSe layers alternate with m Bi_2Se_3 layers. These compounds, that can be found as minerals, have recently focused attention for thermoelectric applications owing to their remarkable ability to poorly conduct heat. In order to evaluate their thermoelectric performances, the present work dealt with their synthesis by powder metallurgy techniques followed by measurements of their transport properties not only at low temperatures (2 – 300 K) with the aim to identify the basic mechanisms governing the transport but also at high temperatures (300 – 723 K) to determine their optimum temperature range.

A detailed study of their crystalline structure has been carried out by a combination of X-ray diffraction on high-quality single crystals and high-resolution transmission electron microscopy. Measurements of their transport properties have confirmed the potential of these materials for power generation applications at mid temperatures.

Numerous substitutions have been studied to optimize further their thermoelectric performances. The elements in substitution have been chosen to either increase ($m = 1$) or decrease ($m = 2$ and 3) the electron concentration. This work has demonstrated for the first time the possibility to dope these materials with various elements such as iodine, sodium, silver or tellurium. Moreover, a detailed study of the thermal properties of these compounds has been performed by means of powder inelastic neutron scattering in order to unveil the microscopic origin of the very low lattice thermal conductivity values measured.

Keywords: thermoelectric, homologous compounds, thermal conductivity.