



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de matériaux oxydes et oxyfures pour applications thermoélectriques.

Jean Baptiste Labégorre

► **To cite this version:**

Jean Baptiste Labégorre. Synthèse et caractérisation de matériaux oxydes et oxyfures pour applications thermoélectriques.. Chimie organique. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMC272 . tel-02156736

HAL Id: tel-02156736

<https://theses.hal.science/tel-02156736>

Submitted on 14 Jun 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Synthèse et caractérisation de matériaux oxydes et oxyfluores pour applications thermoélectriques.

**Présentée et soutenue par
Jean Baptiste LABEGORRE**

**Thèse soutenue publiquement le 18/12/2018
devant le jury composé de**

M. DAVID BERARDAN	Maître de conférences HDR, Université Paris 11 Paris-Sud	Rapporteur du jury
M. REGIS GAUTIER	Professeur des universités, ENS Chimie Rennes	Rapporteur du jury
M. RABIH AL RAHAL AL ORABI	Docteur, Solvay RICL	Membre du jury
M. THIERRY LE MERCIER	Docteur, Solvay RICL	Membre du jury
M. ANTOINE MAIGNAN	Directeur de recherche au CNRS, 14 ENSI de Caen	Président du jury
M. EMMANUEL GUILMEAU	Directeur de recherche, Université Caen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par EMMANUEL GUILMEAU, Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



*« Il vaut mieux viser la perfection et la manquer que
viser l'imperfection et l'atteindre. »*

Bertrand Russell

Remerciements

Déjà survient pour moi le moment fatidique de clore la rédaction de cette thèse en témoignant un sincère et chaleureux hommage à toutes les personnes qui m'ont accompagné lors de cette aventure doctorale. Alors qu'approche le dénouement, je réalise seulement tout le chemin parcouru depuis mon arrivée au CRISMAT. A l'instar de la musique dissimulée en acrostiche, ces trois années fugaces ont été un voyage onirique, parsemé de belles rencontres scientifiques et personnelles. Je voudrais donc remercier celles et ceux qui ont permis mon évolution progressive et qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

En premier lieu, mon directeur de thèse, Emmanuel Guilmeau, pour m'avoir guidé tout au long de ces trois années ; pour avoir partagé avec moi tes connaissances et pour tous les conseils précieux que tu m'as prodigués. Je te suis reconnaissant d'avoir compris que j'apprécie disposer d'une grande autonomie dans mon travail et de m'avoir rapidement accordé ta confiance. L'apprentissage lors de ma thèse n'a ainsi pas consisté à gagner en indépendance, mais au contraire à oser solliciter plus régulièrement mon encadrant, un point sur lequel je pense avoir fait de nets progrès. Merci également pour ton enthousiasme, ton dynamisme et ta sympathie qui sont, je le pense, source de motivation pour les personnes qui ont le plaisir de travailler à tes côtés. Merci enfin pour les moments de convivialité en dehors du laboratoire (notamment la « corvée de bois » et le délicieux repas qui lui est traditionnellement associé) auxquels j'ai toujours participé avec grand plaisir.

Au cours de cette thèse CIFRE, j'ai également bénéficié de l'encadrement bienveillant de M. Thierry Le Mercier, directeur du laboratoire FIM (Functional Inorganic Materials) chez Solvay. Je lui sais gré d'avoir participé activement à ces travaux de recherche en faisant toujours preuve de pragmatisme et de curiosité scientifique sur toutes les thématiques abordées lors de ma thèse. Souhaitant poursuivre ma carrière dans le secteur privé, je pense que cette collaboration Solvay/CRISMAT et les contraintes industrielles imposées au projet ont été très profitables pour ma formation. Je te remercie donc tout particulièrement, Thierry, pour ces enseignements qui me permettront, je l'espère, de m'adapter plus rapidement dans mon avenir professionnel.

D'autre part, je témoigne toute ma gratitude envers l'entreprise Solvay pour son soutien humain et financier sans lesquels cette thèse n'aurait pas été possible. Je suis, par ailleurs, reconnaissant à l'ANRT d'avoir permis le bon déroulement de cette collaboration.

Mes humbles remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer cette thèse : M. David Bérardan et M. Régis Gautier pour avoir endossé le rôle de rapporteur de ce travail, M. Antoine Maignan pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse ainsi que M. Thierry Le Mercier et M. Rabih Al Rahal Al Orabi pour avoir participé à ce jury en qualité d'examineurs.

Authentique architecte à l'initiative de cette collaboration entre le laboratoire CRISMAT et l'entreprise Solvay, j'adresse de nouveau toute ma gratitude à Antoine Maignan.

Un grand merci à Rabih Al Rahal Al Orabi pour son soutien et son implication dans ces travaux de thèse. Je pense sincèrement que ta participation à partir de la deuxième année a joué un rôle décisif qui a donné une toute autre dimension à ces travaux. Je te suis redevable pour avoir toujours fait preuve d'une disponibilité admirable et d'une patience exemplaire. Grâce à tes explications simples, j'ai pu progresser dans la compréhension des calculs DFT avec lesquels je n'étais, de prime abord, que peu familier. Nos discussions ont toujours été pour moi très enrichissantes et j'espère que nous aurons l'opportunité de converser de nouveau. Par ailleurs, je tiens également à remercier Lauriane Pautrot-d'Alençon qui a suivi avec assiduité les résultats obtenus tout au long de ces travaux. Ta présence indispensable à toutes nos réunions a été garante du bon déroulement de cette thèse. Merci encore pour ta bienveillance et ton accueil chaleureux à Aubervilliers chez Solvay. Enfin, je souhaiterais remercier Marc-David Braida pour avoir contribué à la réflexion en mettant notamment à profit ses connaissances des techniques de caractérisation.

Sitôt arrivé au CRISMAT, j'ai eu l'opportunité de rencontrer et d'échanger avec de nombreuses personnes, que j'aimerais ici remercier : Oleg I. Lebedev, Tristan Barbier, Franck Gascoin, Christelle Harnois, Christophe Cibert, Jacques Noudem, Eric Lecourt, Gratien Cherrier, Nicolas Barrier... Merci également à Sylvain Marinel pour cette plaisante balade à vélo de 200 km... sous la pluie (je cède ma place à Guillaume ou Gabriel pour le 400 km de cette année !). J'exprime toute ma reconnaissance aux personnes en charge des équipements

que j'ai été amené à utiliser pour les synthèses et les caractérisations : Laurence Hervé, Fabien Veillon et Stéphanie Gascoin. Un remerciement tout particulier à Jérôme Lecourt, Christelle Bilot et Sophie Dufourd pour votre polyvalence, votre aide chaleureuse et votre bonne humeur quasi-constante qui font des labos un réel lieu de convivialité. Même dans les affres chronophages de la rédaction, je suis revenu faire quelques expériences pour avoir le plaisir de passer des moments en votre compagnie. Enfin, merci à Sophie Dufourd pour m'avoir permis de sceller mes tubes in-extremis à 17h30 ... presque tous les vendredis soir.

« Un four heureux est un four qui fonctionne le weekend ».

Pendant ma thèse, j'ai aussi eu le plaisir de participer à l'encadrement de deux stagiaires de M2 : Morgan Zunino et Abdelhamid Bourhim. Votre aide précieuse m'a permis d'avancer plus que je n'aurais pu l'imaginer et à bien des égards, je vous en suis redevable. Pour ma part, j'espère vous avoir aidé à progresser lors de ce stage et que quelques-uns de mes conseils vous soient utiles à l'heure actuelle.

Omniprésente à mes côtés lors de la première année de thèse (donnant, par ailleurs, naissance à certaines rumeurs infondées...), je suis reconnaissant envers Jennifer Thuillier qui a gracieusement synthétisé de nombreux échantillons exposés dans ce manuscrit. Je remercie également Christophe Couder pour avoir bénévolement réalisé plusieurs expériences lors du mois passé. Cette aide précieuse m'a permis d'apporter des réponses factuelles à plusieurs interrogations des membres du jury lors de ma soutenance.

Les personnes que j'ai côtoyées au quotidien au sein du laboratoire ou à l'extérieur trouveront ici l'expression de mon affection. Je remercie Cédric Bourgès pour m'avoir enseigné les rudiments de la thermoélectricité ; Nicolas Renaut, pour nos synthèses d'oxysulfures par voie micro-ondes ; Rudy Capelle et les autres scientifiques ; Susumu Fujii, pour cette semaine inoubliable à Kyoto lors de l'IUMRS 2017 ; Guillaume Riquet redoutable complice à l'ambivalence inégalée ; Gabriel Kerbart, le sagace, qui aura promptement remarqué le message dissimulé ; Maxime Lelièvre, le métallurgiste ostracisé ; Marie Dallochio, rêveuse à la pensée méticuleusement désordonnée ; Audric Neveu, le lutin du CRISMAT ; Anthony Bilot, futur magnat immobilier ; la grand-mère de Guillaume pour ses gaufres ; Elise, Rodolphe, Antoine, Toudou, Haiwei, Etienne, Masaki, Alizée, Stan, Solange,

Jacques Junior, Radia, Nami, Pavan, Sunanda, Robin, Stéphane, Laura, Clarisse, Gabin, Mélanie, Félicien, Louis... Je vous remercie tous pour avoir été les artisans de cette convivialité et avoir fait de ce bureau un lieu de passage incontournable, un havre de paix où l'on vient avant tout pour se ressourcer et passer un agréable moment. J'espère que nos nombreuses traditions perdureront.

Au cours de ces trois années, de nombreuses collaborations externes ont permis d'améliorer la compréhension des matériaux étudiés. Je remercie donc toutes les personnes ayant réalisé des caractérisations et/ou contribué à l'interprétation et à la réflexion lors de ces travaux. Aleksander Rečnik, Mateja Košir et Slavko Bernik pour la Microscopie Electronique en Transmission sur les échantillons d'oxyde de zinc ; Vivian Nassif pour son aide lors des mesures de diffraction des neutrons ; Bernard Malaman et Jean Juraszek pour la spectroscopie Mössbauer ; Jacinthe Gamon pour nos échanges réguliers autour du composé BiCuOS.

Reconnaissant du soutien indéfectible de mes parents tout au long de mes années d'études, je souhaite également les remercier vivement. Que ce travail soit le modeste témoignage de la gratitude et de l'affection que je leur dois. Merci à mon frère, Sébastien, pour avoir participé activement au bon déroulement du buffet (notamment en empêchant Maxime de s'approcher trop près de l'alcool).

Inéluctables oubliés de l'histoire scientifique, j'adresse un dernier hommage au matériel de laboratoire qui s'est sacrifié pour permettre à ce manuscrit de thèse de voir le jour. J'observe ainsi 2 cycles de 30 s de silence à la mémoire d'un bol de broyage et de deux moules SPS en carbure de tungstène. Je profite de cette occasion pour saluer Sylvain Trioullier, réparateur officiel de la Pulvérisette du bunker, qui est intervenu à de (trop ?) nombreuses reprises pour changer la courroie du ball-milling.

Si d'aventure, j'avais omis de citer votre nom dans les paragraphes précédents, n'y voyez aucune malice et ne m'en tenez nullement rigueur. Le cas échéant, je vous invite à imprimer un exemplaire de cette thèse, à la lire intégralement puis à remplir la phrase suivante avec votre nom : « Je remercie chaleureusement qui a été ma principale source d'inspiration et le garant de ma bonne humeur au quotidien. Je suis ainsi son obligé et lui dédie cette thèse. »

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : La thermoélectricité : principes fondamentaux et matériaux thermoélectriques

1) Introduction	11
2) Historique et principes fondamentaux des effets thermoélectriques.....	12
2.1) L'effet Seebeck	12
2.2) L'effet Peltier.....	14
2.3) L'effet Thomson	15
3) Evaluer les performances d'un matériau thermoélectrique.....	17
3.1) Le facteur de mérite (ZT).....	17
3.2) Le coefficient Seebeck (S)	18
3.3) La résistivité électrique (ρ)	19
3.4) La conductivité thermique (κ)	20
4) Optimiser la concentration en porteurs de charge.....	22
5) Critères de sélection d'un matériau thermoélectrique	24
6) Accroître le ZT d'un composé	26
6.1) Amélioration du facteur de puissance	27
6.2) Réduction de la conductivité thermique de réseau.....	28
7) Du matériau au dispositif	29
7.1) Le module thermoélectrique, fonctionnement et rendement de conversion	29
7.2) Applications.....	33
7.2.a) Les thermogénérateurs	34
7.2.b) Les modules Peltier	38
8) Pérenniser la production de matériaux thermoélectriques	40
9) Etat de l'art des composés thermoélectriques	42
9.1) Les matériaux conventionnels.....	43
9.2) Les nouveaux matériaux thermoélectriques.....	44
10) Conclusion	47

Références bibliographiques.....	48
----------------------------------	----

Chapitre II : Etude de l'influence de faibles taux d'indium sur les défauts structuraux et les performances thermoélectriques du ZnO

1) Introduction	61
2) Etat de l'art.....	63
2.1) Structure cristalline et non-stœchiométrie.....	64
2.2) Défauts structuraux et propriétés thermoélectriques.....	64
3) Elaboration des matériaux	67
4) Etude structurale et microstructurale.....	68
5) Influence de l'indium sur les propriétés thermoélectriques.....	76
5.1) Propriétés de transport électronique	76
5.2) Propriétés de transport thermique.....	78
6) Facteur de mérite.....	81
7) Conclusion.....	82
Références bibliographiques.....	84

Chapitre III : Etude des propriétés thermoélectriques de l'oxysulfure $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$

1) Introduction	91
2) Etat de l'art.....	92
2.1) Structure cristalline	92
2.2) Propriétés thermoélectriques	93
3) Elaboration des matériaux	95
3.1) Synthèse des poudres	95
3.2) Densification par Spark Plasma Sintering (SPS).....	96
4) Etude structurale et microstructurale.....	96
5) Propriétés thermoélectriques	101
5.1) Transport électronique	101
5.2) Structure de bande.....	106

5.3) Facteur de puissance.....	108
5.4) Propriétés de transport thermique.....	110
5.5) Propriétés phononiques.....	111
5.6) Facteur de mérite.....	114
6) Conclusion.....	116
Références bibliographiques.....	118

Chapitre IV : Synthèse et propriétés thermoélectriques de la kiddcreekite Cu_6SnWS_8

1) Introduction	125
2) Etat de l'art.....	125
2.1) Structure cristalline	126
2.2) Degrés d'oxydation et valence mixte	127
3) Elaboration des matériaux	130
3.1) Mécanosynthèse et frittage réactif.....	130
3.2) Synthèse en tube scellé et densification par SPS.....	133
3.2.a) A partir de précurseurs élémentaires	133
3.2.b) A partir de précurseurs binaires.....	134
3.2.c) Etude de l'influence du précurseur CuS sur la pureté du produit obtenu	138
3.2.d) Mécanosynthèse, recuit et frittage par SPS.....	140
4) Propriétés thermoélectriques	142
5) Conclusion.....	145
Références bibliographiques.....	146

Chapitre V : Etude des propriétés thermoélectriques des composés XBi_4S_7 (X = Mn, Fe)

1) Introduction	151
2) Structure cristalline	152
3) Elaboration des matériaux	153
3.1) Synthèse des poudres	153
3.2) Densification par Spark Plasma Sintering (SPS).....	154

4) Etude structurale et microstructurale.....	155
5) Propriétés thermoélectriques	157
5.1) Transport électronique	157
5.2) Structure de bande.....	161
5.4) Propriétés de transport thermique.....	165
5.5) Propriétés vibrationnelles	167
5.6) Facteur de mérite.....	173
6) Conclusion.....	174
Références bibliographiques.....	176
Conclusion générale.....	181

Annexes

A) Techniques expérimentales.....	189
1) Elaboration des matériaux	189
1.1) Synthèse conventionnelle en tube scellé.....	189
1.2) Mécanosynthèse	191
1.3) Précurseurs utilisés	192
1.4) Densification des matériaux par frittage flash.....	192
2) Caractérisations structurales	194
2.1) Diffraction des rayons X sur poudre.....	194
2.2) Diffraction des neutrons sur poudre.....	195
3) Caractérisation des propriétés physiques.....	196
3.a) Détermination de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck.....	196
3.b) Mesure de la diffusivité thermique.....	198
3.c) Détermination de la concentration en porteurs de charge par effet Hall	200
4) Modélisations et calculs.....	201
4.a) Calcul des propriétés électroniques et vibrationnelles des composés BiCuOS et Bi _{0,937} Pb _{0,063} CuOS	202
4.b) Calcul des propriétés électroniques et vibrationnelles des phases MnBi ₄ S ₇ et FeBi ₄ S ₇ ...	203
B) Données complémentaires	204
Références Bibliographiques.....	206

Introduction générale

A l'aube du XXI^e siècle, la prise de conscience massive de l'influence de l'activité humaine sur les changements climatiques dénonce les problèmes liés à la surconsommation des énergies fossiles (pollution, réchauffement climatique, destruction de l'écosystème...) et confronte l'humanité à un changement de paradigme. Dans cette perspective, les 195 délégations présentes à la COP21 de Paris se sont engagées, le 12 Décembre 2015, à prendre des mesures importantes pour limiter la hausse de la température globale à moins de 2°C à la fin du siècle. Cet objectif ambitieux ne pourra être atteint qu'au prix de changements drastiques, tels que l'abandon rapide des sources d'énergies fossiles au profit des énergies renouvelables (solaire, éolienne, biomasse, hydrolienne, marémotrice, géothermique...) ainsi que la restructuration des infrastructures du réseau (création de boucles locales, de systèmes flexibles pour adapter rapidement la production à la demande...).

Par ailleurs, l'augmentation de la population (~9,2 milliards en 2040)¹ et la forte croissance de certains secteurs (multiplication des serveurs informatiques, évolution effrénée du marché automobile dans les pays émergents...)² seront responsables d'une hausse de la demande énergétique estimée à 30 % entre 2015 et 2040 selon Agence Internationale de l'Energie (AIE).¹

Afin de répondre à ces défis environnementaux et énergétiques, il est nécessaire de promouvoir le développement des énergies renouvelables tout en misant sur la complémentarité des différentes techniques. Jouissant d'une grande polyvalence et de la profusion des sources de chaleur, la thermoélectricité offre de plus grandes perspectives que les solutions alternatives de récupération des pertes d'énergie (mécanique, piézoélectricité, pyroélectricité...). Les modules thermoélectriques disposent également de nombreux avantages en termes de fiabilité, de compacité et peuvent être adaptés de l'échelle micrométrique jusqu'aux dimensions industrielles.

Cependant, les dispositifs actuels possèdent des rendements de conversion relativement faibles (inférieurs à 10 %) et sont très souvent constitués d'éléments chers, rares et/ou toxiques. Par conséquent, ils restent relégués à des marchés de niche (aérospatiale, équipements de télécommunication isolés...). Dans le but de permettre à la thermoélectricité de participer à la transition énergétique, il est nécessaire de développer des alternatives bénéficiant d'un ratio performance/prix plus avantageux. En outre, ces composés devront

être compatibles avec une production de masse (innocuité, abondance des éléments, processus de synthèse aisé...) afin d'avoir un impact environnemental significatif.

Cette thèse CIFRE, s'est déroulée conjointement au laboratoire de Cristallographie et de Sciences des Matériaux (CRISMAT) à Caen et au sein de l'entreprise Solvay à Aubervilliers. Née de l'initiative d'Antoine Maignan, cette collaboration a permis un partage des connaissances et des compétences afin de progresser de concert sur la problématique du développement de matériaux thermoélectriques à bas coût. Les travaux consignés dans ce manuscrit portent sur la synthèse et la caractérisation structurale et physico-chimique de plusieurs composés oxydes et sulfures, dans le but d'en évaluer les performances thermoélectriques. Les propriétés sont interprétées en relation avec la structure des matériaux tout en ayant également recours à des calculs de structure électronique et de propriétés vibrationnelles lorsque ceux-ci s'avèrent judicieux.

Ce document est composé de cinq chapitres :

La première partie a pour objectif de rappeler l'origine des phénomènes thermoélectriques tout en explicitant les équations nécessaires à la bonne compréhension de ce manuscrit. Les critères utilisés pour la sélection des composés étudiés ainsi que certaines stratégies d'amélioration des performances sont abordés. Enfin, un état de l'art sur les composés thermoélectriques actuellement disponibles ou en développement est réalisé. Une discussion sur les applications futures des dispositifs thermoélectriques permet de souligner la nécessité de concevoir des matériaux disposant d'un meilleur rapport performance/prix. A cet égard, les composés oxydes et sulfures se révèlent être des choix pertinents.

Les phases $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Al, Ga, In, Fe$) sont actuellement parmi les meilleurs oxydes thermoélectriques de type- n . La présence de cations trivalents est responsable de la formation de défauts bidimensionnels qui influencent les propriétés de transport électronique et thermique du matériau. Une précédente étude réalisée au laboratoire CRISMAT a démontré que les faibles teneurs en Ga permettent une diminution importante de la conductivité thermique grâce à la génération d'interfaces suivant certains plans pyramidaux. *A contrario*, les défauts formés par l'indium dans le ZnO prennent place simultanément dans les plans basaux et pyramidaux. Cette particularité pourrait être à

l'origine d'une diffusion accrue des phonons et avoir une influence simultanée sur la résistivité électrique du composé. C'est pourquoi mes premières expériences ont eu pour objectif d'évaluer l'influence des faibles concentrations d'indium sur la création de ces défauts structuraux ainsi que de déterminer leur incidence sur les propriétés thermoélectriques de l'oxyde de zinc.

En parallèle de cette étude, mes travaux se sont également orientés vers la phase BiCuOS. En effet, bien que l'oxyséléniure BiCuOSe soit un des matériaux thermoélectriques les plus prometteurs découverts ces dernières années, les performances de l'oxysulfure restent peu décrites dans la littérature. Les caractéristiques structurales des composés BiCuOS et BiCuOSe permettent de générer une faible conductivité thermique de réseau. Cependant, la forte résistivité électrique de la phase BiCuOS représente un facteur limitant qui doit être surmonté dans le but d'en améliorer les performances thermoélectriques. La deuxième partie de mes travaux porte donc sur l'optimisation de la synthèse et du procédé de densification de l'oxysulfure BiCuOS ainsi que sur l'impact d'une substitution aliovalente sur les propriétés thermoélectriques du composé $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ ($x \leq 0,05$).

Par la suite, mon intérêt s'est porté sur les matériaux sulfures qui disposent habituellement de meilleures propriétés de transport électronique que les oxydes en raison d'un recouvrement orbitalaire plus important. Les deux sections ultérieures revêtant un aspect plus exploratoire se focaliseront sur l'identification, la synthèse et l'évaluation des performances thermoélectriques de matériaux à base de soufre.

L'étude bibliographique réalisée sur les sulfures minéraux a mis en évidence que la phase Cu_6SnWS_8 pourrait présenter un comportement électrique de type métallique. Cette caractéristique est également rencontrée dans des minéraux synthétiques tels que les phases tétraédrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) et colusite ($\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$) pour lesquelles des facteurs de mérite élevés ont été obtenus. La quatrième partie de ce manuscrit rapporte ainsi, pour la toute première fois, la synthèse du composé Cu_6SnWS_8 . Le cheminement suivi pour accroître la pureté du produit obtenu est explicité tandis que les caractérisations réalisées permettent d'évaluer la pertinence de ce minéral pour les applications thermoélectriques.

La conductivité thermique de la phase Cu_6SnWS_8 demeure cependant assez importante, eu égard à la relative simplicité de sa structure cristalline. Mes recherches se sont, par conséquent, orientées vers des matériaux bénéficiant d'une complexité structurale accrue. La structure des composés MnBi_4S_7 et FeBi_4S_7 , récemment consignée dans la littérature, semble compatible avec l'obtention d'une conductivité thermique intrinsèquement faible. Néanmoins, les propriétés thermoélectriques de ces deux phases n'ont pas encore été rapportées. Le dernier chapitre de résultats est donc consacré à la synthèse et à la caractérisation de ces deux matériaux. Dans le but de mieux appréhender les phénomènes qui régissent le transport électrique et thermique dans ces composés, les mesures expérimentales sont corrélées à la structure électronique et aux propriétés vibrationnelles calculées.

Enfin, l'ultime partie de cette thèse propose un résumé succinct des résultats obtenus sur chaque composé étudié. Cette conclusion abordera également quelques perspectives faisant suite à ces travaux.

Chapitre I : La thermoélectricité :

principes fondamentaux et

matériaux thermoélectriques

1) Introduction	11
2) Historique et principes fondamentaux des effets thermoélectriques.....	12
2.1) L'effet Seebeck	12
2.2) L'effet Peltier.....	14
2.3) L'effet Thomson	15
3) Evaluer les performances d'un matériau thermoélectrique.....	17
3.1) Le facteur de mérite (ZT).....	17
3.2) Le coefficient Seebeck (S)	18
3.3) La résistivité électrique (ρ)	19
3.4) La conductivité thermique (κ)	20
4) Optimiser la concentration en porteurs de charge.....	22
5) Critères de sélection d'un matériau thermoélectrique	24
6) Accroître le ZT d'un composé	26
6.1) Amélioration du facteur de puissance	27
6.2) Réduction de la conductivité thermique de réseau.....	28
7) Du matériau au dispositif	29
7.1) Le module thermoélectrique, fonctionnement et rendement de conversion	29
7.2) Applications.....	33
7.2.a) Les thermogénérateurs	34
7.2.b) Les modules Peltier	38
8) Pérenniser la production de matériaux thermoélectriques	40
9) Etat de l'art des composés thermoélectriques	42
9.1) Les matériaux conventionnels.....	43
9.2) Les nouveaux matériaux thermoélectriques.....	44
10) Conclusion	47
Références bibliographiques.....	48

1) Introduction

Ce premier chapitre introductif a pour objectif de présenter la thermoélectricité en posant les bases nécessaires à la compréhension des travaux réalisés au sein de cette thèse.

Pour ce faire, les grandes découvertes liées aux effets thermoélectriques seront retracées au fil d'une narration chronologique. Ce récit sera ponctué des relations mathématiques indispensables pour appréhender les lois physiques qui régissent les phénomènes de conversion thermoélectrique. Cette description ouvrira la voie vers les différentes caractéristiques intrinsèques d'un matériau qui influencent ses performances thermoélectriques. Ces grandeurs seront explicitées à l'aide d'équations scrupuleusement sélectionnées. Celles-ci permettront de comprendre qualitativement l'influence de chaque paramètre sur le facteur de mérite du matériau tout en soulignant l'interdépendance de certaines grandeurs physiques.

Par la suite, les critères utilisés pour sélectionner judicieusement un matériau thermoélectrique seront énoncés et les stratégies permettant d'en optimiser les performances seront succinctement abordées. Le fonctionnement d'un module thermoélectrique sera exposé en donnant les clés pour comparer le ZT aux rendements de conversions d'autres technologies existantes. Enfin, l'historique de l'utilisation des dispositifs thermoélectriques sera retracé jusqu'à nos jours. Cet aperçu mettra l'accent sur les besoins futures tout en dévoilant les prémices d'une séparation du marché. L'émergence d'applications requérant un ratio performance/coût plus avantageux offre une nouvelle opportunité à de nombreux matériaux tout en laissant entrevoir la possibilité d'une démocratisation à plus grande échelle. La problématique sera ainsi recentrée autour de ce critère, pour lequel les oxydes et les sulfures se révèlent particulièrement pertinents.

Enfin, l'ultime section de ce chapitre sera consacrée à un état de l'art, non exhaustif, sur les matériaux thermoélectriques inorganiques. Après avoir décrit les composés « conventionnels » équipant certains dispositifs thermoélectriques actuels, les matériaux en développement seront brièvement abordés. Ces derniers seront consignés au sein d'un tableau permettant de faire ressortir les attraits et les inconvénients de chaque solution. Les

matériaux oxydes, oxysulfures et sulfures étudiés lors de cette thèse feront l'objet d'une présentation détaillée au début de chacun des quatre chapitres de résultats.

2) Historique et principes fondamentaux des effets thermoélectriques

2.1) L'effet Seebeck

Au cours du XIX^{ème} siècle, trois grandes découvertes consécutives permettent de poser les bases de la thermoélectricité. Cette série est initiée en 1821 grâce aux travaux du physicien allemand Thomas Johann Seebeck (1770 - 1831).³ Après avoir réalisé un circuit fermé composé de deux métaux différents ainsi que de l'aiguille d'une boussole (Figure I-1), le scientifique entreprend de chauffer l'une des deux jonctions. Partant du constat que l'aiguille magnétique est déviée par le gradient de température, il croit être face à un phénomène de nature thermomagnétique (génération d'un champ magnétique due à une différence de température). Il vient en réalité de découvrir, par sérendipité, l'existence d'un premier phénomène thermoélectrique.

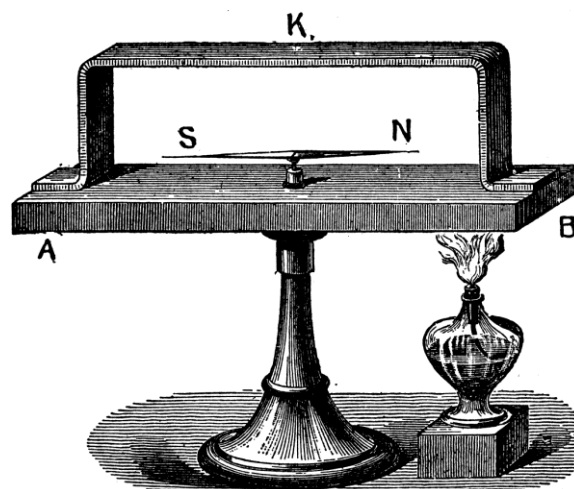


Figure I-1 : Schéma de l'expérience réalisée par T.J. Seebeck en 1821.⁴

Ce n'est toutefois que grâce au concours de Hans Christian Ørsted qu'une explication correcte de l'expérience de T. J. Seebeck est déterminée : le gradient de température imposé est à l'origine d'une différence de potentiel (effet thermoélectrique). Celui-ci cause à son tour l'apparition d'un champ magnétique (effet électromagnétique) qui permet l'alignement de l'aiguille avec le sens du courant.⁵ De ces travaux émane la première relation fondamentale de la thermoélectricité, connue à l'heure actuelle sous le nom d'« effet Seebeck ».

Selon l'effet Seebeck, un matériau conducteur homogène et isotrope soumis à un gradient de température ΔT génère spontanément un gradient énergétique à ses bornes. En effet, l'énergie cinétique moyenne des porteurs de charge (électrons et/ou trous) étant plus élevée du côté chaud du matériau, ceux-ci vont diffuser vers la borne froide, induisant de ce fait un gradient de potentiel ΔV et un champ électrique \vec{E} . Cette différence de potentiel (ΔV) est proportionnelle à la différence de température (ΔT) aux bornes du dispositif selon une grandeur de symbole « S » et nommée coefficient Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique) :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{Equation I.1}$$

Avec : S = coefficient Seebeck ($V.K^{-1}$)

ΔV = différence de potentiel (V)

ΔT = différence de température (K)

Le signe du coefficient Seebeck dépend du type de porteurs de charge prédominant dans le matériau. Il sera ainsi négatif si les porteurs de charge majoritaires sont des électrons et positif si ce sont des trous.

Expérimentalement, la détermination du coefficient Seebeck d'un composé est accessible au travers de la mesure de la différence de potentiel dans l'échantillon, pour une différence de température connue. Néanmoins, il est nécessaire de connecter le matériau étudié à un circuit électrique comprenant un voltmètre. Le système de mesure peut être assimilé à deux matériaux conducteurs A et B reliés en série, symbolisant respectivement le matériau étudié et le circuit de mesure (Figure I-2). Tous deux étant sujets à l'effet Seebeck en présence d'une différence de température, la tension mesurée est donc liée à la différence de

coefficient Seebeck du matériau A et du circuit B. Par conséquent, il est nécessaire de connaître le coefficient Seebeck du circuit B afin de déterminer celui du matériau A. La relation I.1 peut alors s'écrire :

$$\Delta V = (S_A - S_B)\Delta T \quad \text{Equation I.2}$$

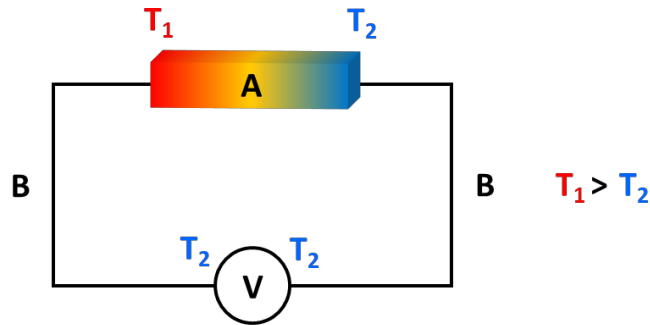


Figure I-2 : Schéma du dispositif permettant de déterminer le coefficient Seebeck du matériau A.

2.2) L'effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Charles Athanase Peltier (1785 – 1845) constate l'apparition d'un gradient de température aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique.⁶ Ce deuxième effet thermoélectrique, réciproque de l'effet Seebeck, est alors nommé « effet Peltier » en son honneur.

Ce phénomène peut être énoncé de la façon suivante : soit un circuit électrique composé de deux matériaux conducteurs homogènes et isotropes A et B, de coefficients Peltier respectifs π_A et π_B , avec $\pi_A > \pi_B$. Le passage d'un courant électrique I va provoquer la migration des porteurs de charge dans le circuit. La direction imposée au courant permet la formation d'une zone de déplétion et d'une zone d'accumulation des porteurs de charge. Or, chaque porteur de charge convoie également une quantité de chaleur sous forme d'énergie cinétique. Si le courant circule de A vers B, une quantité de chaleur Q sera dégagée au niveau de la jonction des deux matériaux. A l'inverse si le courant va de B vers A, une quantité de chaleur Q sera absorbée à la jonction A-B. Une représentation schématique de l'effet Peltier

est proposée en Figure I-3. Le coefficient Peltier de la jonction A-B (π_{AB}) traduisant mathématiquement cette proportionnalité est alors défini tel que :

$$\pi_{AB} = (\pi_A - \pi_B) = \frac{Q}{I} \quad \text{Equation I.3}$$

Avec : π_{AB} = coefficient Peltier de la jonction A-B (V)

Q = quantité de chaleur échangée (W)

I = intensité du courant électrique (A)

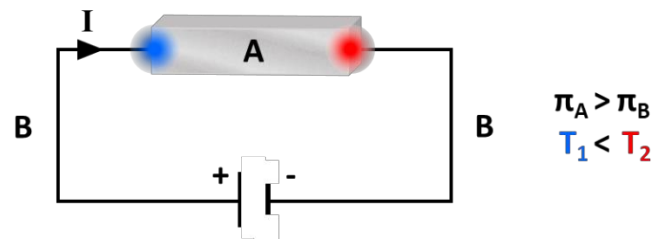


Figure I-3 : Représentation schématique de l'effet Peltier.

2.3) L'effet Thomson

William Thomson (1824 - 1907), propose en 1851 la relation thermodynamique reliant les effets Seebeck et Peltier. Il est également à l'origine de la découverte du troisième phénomène thermoélectrique, connu de nos jours en tant qu'« effet Thomson ». Ce phénomène de conversion d'énergie se manifeste lorsqu'un matériau conducteur est simultanément soumis à un gradient de température et à un courant électrique (Figure I-4). Celui-ci va alors spontanément échanger une quantité de chaleur Q avec le milieu extérieur. Le gradient de flux thermique est déterminé par la relation :

$$\frac{dQ}{dx} = \tau \times I \times \frac{dT}{dx} \quad \text{Equation I.4}$$

Avec : Q = quantité de chaleur échangée (W)

τ = coefficient Thomson du matériau (V.K⁻¹)

x représente la coordonnée spatiale

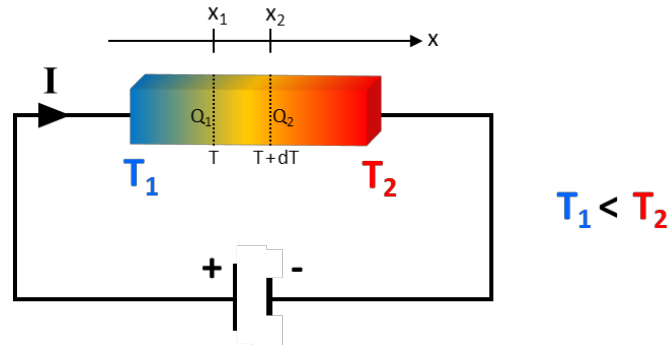


Figure I-4 : Schéma de l'effet Thomson lorsqu'un matériau est simultanément soumis à un courant électrique et à un gradient de température.

Contrairement aux effets Seebeck et Peltier qui nécessitent de considérer un couple de matériaux, l'effet Thomson peut être appliqué à un seul matériau. Il est également important de noter que les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson sont des propriétés intrinsèques d'un composé.

Ces trois grandeurs expriment une relation de proportionnalité par le biais des deux équations proposées par W. Thomson. Suite à l'anoblissement du physicien britannique, devenu Lord Kelvin en 1892, ces équations sont désignées en tant que « relations de Kelvin » :

$$\pi = S \times T \quad \text{Equation I.5}$$

$$\tau = T \times \frac{dS}{dT} \quad \text{Equation I.6}$$

L'équation I.5 met en évidence, la réversibilité des effets Seebeck et Peltier. Elle offre ainsi l'opportunité de calculer le coefficient Peltier en s'affranchissant de la mesure complexe de la quantité de chaleur échangée au profit d'une simple détermination du coefficient Seebeck via la mesure de la tension et de la température (cf. chapitre I.2.1).

3) Evaluer les performances d'un matériau thermoélectrique

3.1) Le facteur de mérite (ZT)

Afin de pouvoir juger aisément de la pertinence de différents matériaux pour la thermoélectricité, il est nécessaire de disposer d'un critère permettant de comparer leurs performances. Une avancée significative est réalisée en 1911 grâce aux travaux d'Edmund Altenkirch (1880 - 1953).⁸ Il est le premier à relier de façon satisfaisante les propriétés physiques d'un matériau avec le rendement de conversion d'un module thermoélectrique. A cet égard, il suggère l'importance pour un composé thermoélectrique de combiner simultanément une faible résistivité électrique, un fort coefficient Seebeck et une conductivité thermique limitée.

C'est enfin Abram Fedorovich Ioffe (1880 - 1960) qui formalise, dans son ouvrage publié en 1957, un moyen d'évaluer l'efficacité de conversion d'un matériau thermoélectrique à l'aide du concept de « facteur de mérite », le ZT .^{9, 10} Ce facteur adimensionnel, qui s'est depuis imposé comme principal moyen d'évaluation du rendement d'un matériau thermoélectrique, est décrit par la relation suivante :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T = \frac{PF}{\kappa} T \quad \text{Equation I.7}$$

Avec : ρ = résistivité électrique ($\Omega.m$)

S = coefficient Seebeck ($V.K^{-1}$)

κ = conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

T = température (K)

PF = facteur de puissance ($W.m^{-1}.K^{-2}$)

La formule du facteur de mérite (équation I.7) montre distinctement que les meilleures performances seront atteintes pour des matériaux qui disposent conjointement :

- d'un coefficient Seebeck de valeur absolue élevée, impliquant que le matériau soit capable de générer une large différence de potentiel en réponse à une différence de température donnée.
- d'une faible résistivité électrique, permettant d'améliorer le transport des porteurs de charge tout en réduisant les pertes par effet Joule.
- d'une conductivité thermique contenue, qui garantira le maintien d'un gradient de température élevé aux bornes du dispositif.

Cependant, ces trois paramètres ne sont pas indépendants les uns des autres et reposent sur certaines grandeurs physiques communes. La conductivité thermique, le coefficient Seebeck et la résistivité électrique partagent ainsi un lien étroit avec la concentration en porteurs de charge du matériau. De plus, ces deux derniers paramètres sont également proportionnels à la masse effective des porteurs de charge. Les trois grandeurs constitutives du ZT varient, *a fortiori*, de manière antagoniste en fonction de ces dénominateurs communs.

Dans le but de mieux appréhender les implications de cette interdépendance sur l'optimisation des performances d'un matériau, il est primordial de s'intéresser individuellement à chaque paramètre de l'équation du facteur de mérite. Cette description se révélera par ailleurs pertinente pour souligner les différentes stratégies pouvant conduire à améliorer le ZT d'un composé. Ce point sera plus amplement discuté dans le chapitre I.6.

3.2) Le coefficient Seebeck (S)

Pour les métaux et les semi-conducteurs dégénérés (bandes paraboliques, approximation de la diffusion indépendante de l'énergie) le coefficient Seebeck peut s'exprimer par la relation de Pisarenko :¹¹

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

Avec : k_B = constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ kg.m².s⁻².K⁻¹)

e = charge élémentaire ($1,602 \times 10^{-19}$ C)

h = constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ kg.m².s⁻¹)

n = concentration en porteurs de charge (m⁻³)

m^* = masse effective des porteurs de charge (kg)

Par conséquent, le coefficient Seebeck est important quand la concentration en porteurs de charge est faible et que la masse effective de ces porteurs est élevée.

3.3) La résistivité électrique (ρ)

A l'instar du coefficient Seebeck, la résistivité électrique d'un matériau est également dépendante de la concentration en porteurs de charge et de leur masse effective. Toutefois, la résistivité électrique et le coefficient Seebeck évoluent en sens opposé en fonction de ces deux paramètres. Ainsi, l'obtention d'une faible résistivité électrique requiert une forte concentration en porteurs de charge et une masse effective faible, telles que décrit dans les deux relations suivantes :

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad \text{Equation I.9}$$

$$\mu \propto \frac{1}{m^*} \quad \text{Equation I.10}$$

Avec : μ = mobilité des porteurs de charge (m².V⁻¹.s⁻¹)

m^* = masse effective des porteurs de charge (kg)

Il n'est, dès lors, pas envisageable d'améliorer simultanément la résistivité électrique et le coefficient Seebeck. Suivant le composé considéré, la stratégie la plus judicieuse sera soit de chercher à accroître le coefficient Seebeck (au détriment de la résistivité électrique) soit de favoriser l'obtention d'une faible résistivité électrique (en pénalisant l'amplitude du coefficient Seebeck).

Dans le but d'augmenter l'efficacité thermoélectrique du matériau, il est plus opportun de raisonner sur le facteur de puissance ($PF = \frac{S^2}{\rho}$) et de chercher les conditions permettant de maximiser celui-ci. Un facteur de puissance important permettra au matériau de délivrer une forte puissance électrique sous l'effet d'une différence de température.

3.4) La conductivité thermique (κ)

Pour atteindre des performances élevées, il est nécessaire que le composé ait une conductivité thermique aussi faible que possible. Cette condition assure le maintien d'une différence de température maximale entre les bornes du dispositif et garantit ainsi la génération d'une forte différence de potentiel grâce à l'effet Seebeck (cf. équation I.1).

La conductivité thermique totale d'un matériau est la somme de la conductivité thermique électronique (κ_e) et de la contribution due à la propagation des phonons dans le réseau (κ_L) :

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e \quad \text{Equation I.11}$$

Par analogie avec la théorie cinétique des gaz, la conductivité thermique de réseau peut être exprimée au travers de la relation :¹²

$$\kappa_L = \frac{1}{3} v_S C_p L_{ph} \quad \text{Equation I.12}$$

Avec : κ_L = conductivité thermique de réseau ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

v_S = vitesse du son (m.s^{-1})

C_p = chaleur spécifique du réseau ($\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$)

L_{ph} = libre parcours moyen des phonons (m)

La contribution électronique provient, quant à elle, de la chaleur transportée par les porteurs de charge. Elle est inversement proportionnelle à la résistivité électrique du composé et peut être calculée à partir de la loi de Wiedemann-Franz :¹³

$$\kappa_e = \frac{LT}{\rho} \quad \text{Equation I.13}$$

Avec : κ_e = conductivité thermique électronique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

L = nombre de Lorenz ($\text{W}.\Omega.\text{K}^{-2}$)

Dans le cas d'un gaz d'électrons libres, le nombre de Lorenz est égal à :

$$L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}.\Omega.\text{K}^{-2} \quad \text{Equation I.14}$$

Cette valeur, particulièrement adaptée à la description des métaux, est communément utilisée pour le calcul de la conductivité thermique électronique des matériaux thermoélectriques. Toutefois, il est convenable de noter que l'équation n'est pas juste pour les semi-conducteurs. En effet, le nombre de Lorenz dépend notamment du processus de diffusion des porteurs de charge et du niveau de Fermi. Les composés étudiés en thermoélectricité possèdent ainsi habituellement un nombre de Lorenz plus faible, pouvant descendre jusqu'à $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ W}.\Omega.\text{K}^{-2}$.¹⁴

Au cours de cette thèse, les échantillons ont bénéficié d'un calcul plus minutieux, permettant d'estimer la dépendance en température des nombres de Lorenz. Ces calculs sont réalisés à partir des coefficients Seebeck expérimentaux en utilisant un modèle à une bande parabolique.^{15, 16}

Bien que la recherche d'une faible résistivité électrique puisse être favorable à l'augmentation du facteur de puissance, la relation de Wiedemann-Franz (équation I.13) implique également un accroissement de la conductivité thermique électronique lorsque la résistivité diminue. Ainsi, une trop faible résistivité électrique peut œuvrer au détriment du facteur de mérite.

4) Optimiser la concentration en porteurs de charge

En définitive, les trois grandeurs physiques impliquées dans le calcul du ZT sont intimement liées à des caractéristiques communes telles que la structure électronique du composé ou encore sa concentration en porteurs de charge. Cette dernière peut varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la nature du matériau considéré (isolant, semi-conducteur, métal).

Jusqu'au milieu du XX^{ème} siècle, la découverte des effets thermoélectriques et les grandes avancées scientifiques qui en découlent ont été réalisées grâce à l'étude de métaux ou d'alliages.¹² En raison de leur forte concentration en porteurs de charge, ceux-ci jouissent d'une résistivité électrique infime. Néanmoins, ils sont pénalisés par des coefficients Seebeck très limités ($|S| < 10 \mu\text{V.K}^{-1}$) et des conductivités thermiques importantes (Figure I-5). Les facteurs de mérite atteints se révèlent donc médiocres et les rendements de conversion des premiers modules thermoélectrique sont inférieurs à 1%.¹⁷

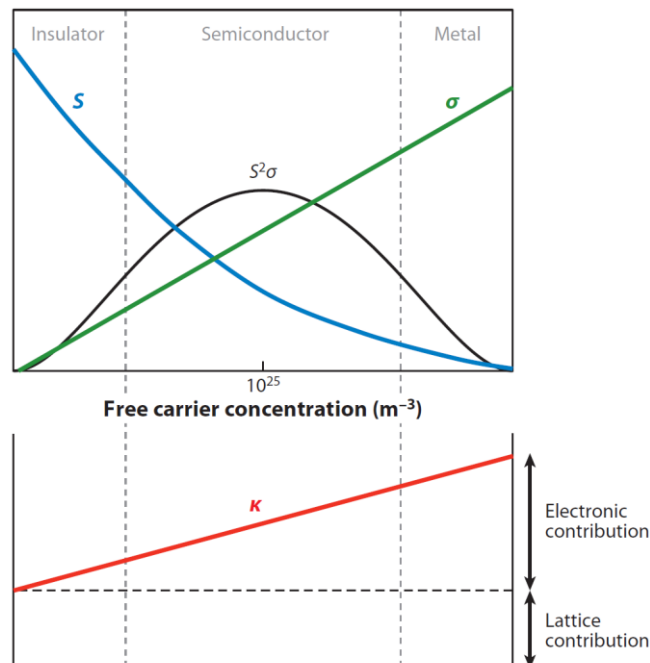


Figure I-5 : Schéma représentant la variation du coefficient Seebeck (S), de la conductivité électrique (σ), du facteur de puissance (σS^2) et de la conductivité thermique (κ) en fonction de la concentration en porteurs de charge.¹⁸

Les isolants possèdent, quant à eux, des coefficients Seebeck importants associés à des résistivités électriques démesurées qui sont rédhibitoires pour les performances thermoélectriques. Au cours des années 1950, A. F. Ioffe constate que le coefficient Seebeck peut dépasser la centaine de $\mu\text{V.K}^{-1}$ dans les matériaux semi-conducteurs. Cette étape marque le commencement d'une nouvelle ère pour la thermoélectricité, qui aboutit rapidement à l'obtention de ZT avoisinant l'unité.

Les paramètres ρ , S et κ n'ayant pas la même dépendance par rapport au taux de porteurs de charge, il est possible d'atteindre un optimum en ajustant judicieusement cette concentration par le biais de diverses stratégies (cf. chapitre I.6). La Figure I-5 illustre que la concentration en porteurs de charge permettant d'obtenir un facteur de puissance maximal et une conductivité thermique électronique modérée se situe entre 10^{19} et 10^{21} porteurs de charge par cm^3 (suivant le matériau considéré).¹⁹ Ce sont donc les semi-conducteurs fortement dopés et les semi-métaux qui proposent le meilleur compromis et qui atteignent les plus hauts facteurs de mérite.

Le Tableau I-1 rend compte de manière qualitative de l'ordre de grandeur des paramètres ρ , S , κ et Z associés aux matériaux isolants, semi-conducteurs et métalliques. Il conforte ainsi l'inaptitude des métaux et des isolants pour la thermoélectricité.

	isolants	semi-conducteurs	métaux
$ S (\mu\text{V.K}^{-1})$	~ 1000	~ 200	~ 5
$\rho (\text{m}\Omega.\text{cm})$	$\sim 10^{13} - 10^{18}$	$\sim 1 - 100$	$\sim 10^{-3}$
$\kappa (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$0,1 - 100$	$1 - 100$	$10 - 400$
$Z (\text{K}^{-1})$	$\sim 10^{-16} - 10^{-14}$	$\sim 10^{-5} - 10^{-3}$	$\sim 10^{-6} - 10^{-4}$

Tableau I-1 : Ordre de grandeur des paramètres physiques ρ , S , κ et Z à température ambiante pour les différentes catégories de matériaux.

Enfin, l'équation I.12 révèle que contrairement aux grandeurs ρ , S et κ_e , la conductivité thermique de réseau (κ_L) est indépendante de la concentration en porteurs de charge. Il s'agit donc d'un facteur clé pour la sélection d'un matériau (cf. chapitre I.5) ainsi que pour améliorer son ZT sans avoir d'incidence directe sur le facteur de puissance.

5) Critères de sélection d'un matériau thermoélectrique

Les relations exposées au cours des parties précédentes soulignent la quantité importante de facteurs ayant une influence sur les propriétés électriques et thermiques des matériaux. Il reste donc difficile de déterminer à l'avance si un composé sera propice à l'obtention d'un ZT élevé. Au cours des deux siècles de recherche sur les matériaux thermoélectriques, de nombreuses règles de sélection empiriques ou basées sur des calculs théoriques ont émergé. Ces critères ont été édictés afin d'identifier les paramètres habituellement associés à des rendements de conversion élevés. Ils permettent de circonscrire le champ de recherche aux composés remplissant un ou plusieurs de ces critères et ainsi de cibler plus efficacement les matériaux à même de présenter de bonnes performances thermoélectriques. Parmi les principales règles de sélection explicitées ci-dessous, certaines ont été utilisées pour déterminer les composés à étudier au cours de cette thèse :

- Privilégier les semi-conducteurs avec un faible band-gap (E_g) compris entre $6k_B T$ et $10 k_B T$ (où T représente la température de travail optimale du matériau). Ce principe découle des travaux de R. P. Chasmar, R. Stratton et G. D. Mahan^{20,21} (matériau à band-gap indirect) ainsi que de ceux de J. O. Sofo (matériau à band-gap direct).²²
- Favoriser les composés disposant d'une structure complexe (nombre d'atomes par maille élémentaire élevé, grands paramètres de maille, basse symétrie...) qui possèdent généralement une faible conductivité thermique de réseau. Cette tendance est illustrée en Figure I-6a par la diminution de κ_L lorsque le volume de la maille élémentaire augmente.
- Promouvoir l'utilisation des phases constituées d'éléments de masse molaire élevée, tel que popularisé par A. F. Ioffe.¹⁰ Celles-ci bénéficient habituellement d'une conductivité thermique de réseau restreinte en raison des faibles fréquences de vibrations des atomes lourds. La Figure I-6b dévoile une méta-analyse mettant en évidence que, de manière générale, la conductivité thermique diminue quand la masse molaire moyenne des composés augmente.

- Encourager les phases contenant des atomes avec une faible différence d'électronégativité. Les liaisons ainsi formées ont un caractère covalent marqué qui permet une mobilité des porteurs de charge élevée.²³

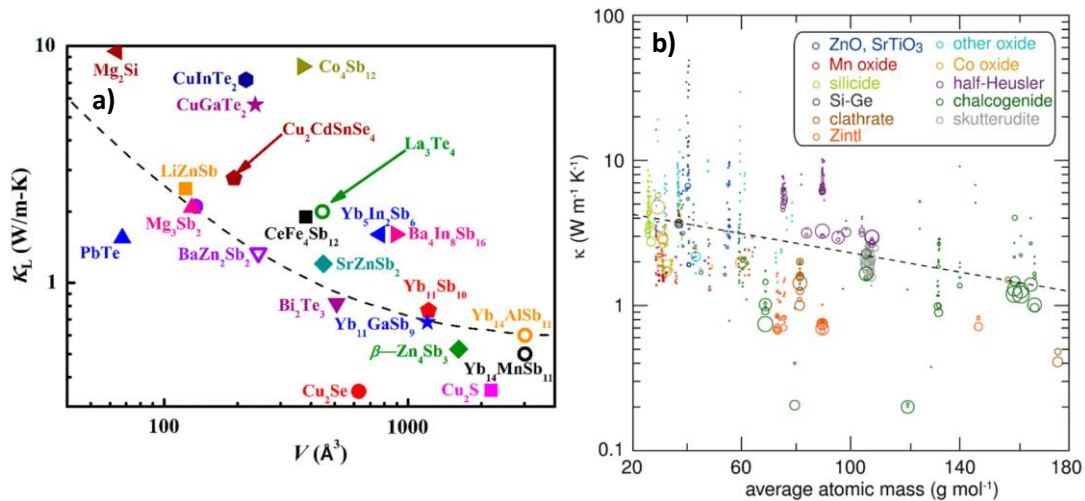


Figure I-6 : Evolution de (a) la conductivité thermique de réseau (κ_L) en fonction du volume de la maille élémentaire¹⁴ (b) la conductivité thermique (κ) par rapport à la masse molaire moyenne pour différents composés.²⁴

Il est important de souligner que ces critères, uniquement focalisés sur l'aspect thermoélectrique, ne doivent pas occulter certaines autres propriétés importantes. Un bon matériau doit également avoir une résistance mécanique suffisante pour sa mise en forme et pour endurer les contraintes subies lors de son utilisation. En outre, le comportement en température (stabilité, coefficient d'expansion...) ainsi que la toxicité du matériau doivent être considérés. Enfin, le coût du matériau (éléments chimiques et processus de synthèse/mise en forme) doit être cohérent avec l'application visée (cf. chapitre I.8).

La sélection d'un matériau représente une première étape, qui nécessite d'être suivie par l'optimisation du ZT du composé. Certaines techniques permettant d'améliorer le rendement de conversion d'un matériau thermoélectrique seront donc succinctement abordées au cours de la partie ultérieure.

6) Accroître le ZT d'un composé

L'expression du facteur de mérite, détaillée au cours du chapitre I.3.1, dévoile distinctement deux types de stratégies permettant d'améliorer le ZT . La première consiste à accroître le facteur de puissance du composé, tandis que la seconde se concentre sur la réduction de la conductivité thermique de réseau.

Il peut également être démontré que les performances thermoélectriques sont reliées aux propriétés fondamentales d'un matériau par le facteur de qualité β , défini tel que :²⁵

$$\beta \propto m^{*3/2} \frac{\mu}{\kappa_L} \quad \text{Equation I.15}$$

Dans le but d'augmenter le facteur de qualité, le produit $m^{*3/2}\mu$ et le rapport $\frac{\mu}{\kappa_L}$ doivent donc être maximisés. Certaines approches permettant d'atteindre ces objectifs seront brièvement décrites au cours des paragraphes suivants.

Il est important de rappeler que certaines grandeurs impliquées dans le calcul du ZT sont interdépendantes. Les techniques d'optimisation sont par conséquent susceptibles d'avoir une influence concomitante, positive ou négative, sur plusieurs paramètres physiques. Elles ne peuvent donc pas toutes être mises en œuvre conjointement et l'obtention d'un ZT optimal nécessite de trouver le meilleur compromis. De plus, l'efficacité de chaque stratégie est fortement corrélée au composé considéré ainsi qu'au contrôle de la synthèse et du processus de densification.

Dans un objectif de clarté, les quelques stratégies présentées sont regroupées suivant l'objectif principal recherché (amélioration du facteur de puissance ou diminution de la conductivité thermique de réseau). De plus amples explications sont disponibles dans les articles proposés en référence.²⁶⁻³⁰

6.1) Amélioration du facteur de puissance

Le facteur de puissance est principalement gouverné par la structure électronique du matériau proche du niveau de Fermi (E_F). Celle-ci peut notamment être modifiée grâce aux approches suivantes :

- Le contrôle précis de la concentration en porteurs de charge (entre 10^{19} et 10^{21} cm^{-3} selon le matériau considéré) au travers de dopages, de non-stœchiométries ou de substitutions aliovalentes permet de trouver le compromis idéal entre ρ , S et κ_e (cf. chapitre I.4).
- Le dopage avec certains atomes peut être responsable d'une modification de la structure de bande en augmentant localement la densité d'états électroniques. Si celle-ci intervient proche du niveau de Fermi ; l'accroissement de l'asymétrie de la densité d'états électroniques générera une masse effective plus élevée et un coefficient Seebeck plus important.³¹
- La diminution de la différence d'énergie entre les bandes lourdes et légères proches du niveau de Fermi permet d'augmenter la masse effective des porteurs de charge et le coefficient Seebeck du matériau.³² Cette stratégie porte le nom de « convergence de bandes ».
- La formation d'un matériau constitué d'une matrice non dopée et d'inclusions avec une forte concentration en porteurs de charge peut diminuer la résistivité électrique du composé. En effet, les porteurs de charge vont être transférés des inclusions vers la matrice et bénéficieront d'une mobilité élevée grâce à la faible proportion d'impuretés ionisées en son sein. Toutefois, cette approche de « dopage modulé » n'est viable que pour des températures de travail modérées afin d'empêcher l'interdiffusion entre la matrice et les inclusions.³³

6.2) Réduction de la conductivité thermique de réseau

Selon l'équation I.12, la conductivité thermique de réseau est proportionnelle à la vitesse du son (v_s) dans le matériau, à la chaleur spécifique (C_p) du réseau et au libre parcours moyen des phonons (L_{ph}). Le paramètre C_p est lié à la composition et à la structure de la phase, tandis que v_s est principalement influencé par la force des liaisons chimiques au sein du réseau.¹⁴ Ces deux grandeurs sont donc propres au composé et il est difficile d'influencer significativement leur valeur. De ce fait, la réduction de la conductivité thermique de réseau doit être réalisée par le biais d'une diminution du libre parcours moyen des phonons.

Les phonons qui se propagent dans un matériau s'étendent sur une large gamme de fréquence et possèdent des libres parcours moyens qui varient de plusieurs centaines de nanomètres à moins de quelques nanomètres.^{18, 34} Par ailleurs, le libre parcours moyen des porteurs de charge est généralement inférieur à quelques nanomètres. Dans certains matériaux, il est ainsi possible d'accroître sélectivement la diffusion des phonons tout en minimisant l'influence négative sur la mobilité des porteurs de charge. Plusieurs stratégies peuvent être entreprises individuellement ou simultanément pour augmenter le ratio $\frac{\mu}{\kappa_L}$:

- La création de défauts ponctuels (atomes interstitiels, lacunes, solution solide...) augmente le désordre et permet de diffuser efficacement les phonons de faible libre parcours moyen au sein même de la maille élémentaire grâce au phénomène de fluctuation de masse et/ou de volume. Il est intéressant de noter que la formation d'une solution solide avec des éléments isovalents va avoir principalement un effet de réduction de κ_L . Tandis que l'utilisation d'éléments aliovalents permettra de modifier conjointement le facteur de puissance du matériau et la conductivité thermique de réseau. Certaines phases disposent également de cavités au centre des polyèdres de coordination, appelées « cages », qui peuvent s'accommoder de l'insertion d'atomes lourds faiblement liés. Ces derniers vont induire des vibrations anharmoniques du réseau et produire un effet de « rattling » qui sera responsable de la diffusion des phonons.

- La formation d'un précipité de phase secondaire de taille nanométrique ségrégué au sein d'une matrice participe à la diffusion des phonons de libre parcours moyen intermédiaire.
- L'optimisation de la taille des grains permet d'augmenter la densité de joints de grains. La multiplication de ces interfaces restreint la propagation des phonons de grand libre parcours moyen.

La structuration d'un matériau à ces trois échelles (atomique, nanométrique et mésoscopique) diminue drastiquement la conductivité thermique de réseau en diffusant simultanément les phonons de petit, moyen et grand libre parcours moyen.^{35, 36}

7) Du matériau au dispositif

7.1) Le module thermoélectrique, fonctionnement et rendement de conversion

Pour permettre leur utilisation dans des applications de génération d'électricité ou de réfrigération, les matériaux thermoélectriques doivent être assemblés sous forme de modules. Ceux-ci sont constitués d'une juxtaposition de semi-conducteurs de type- n ($S < 0$) et de type- p ($S > 0$) reliés thermiquement en parallèle et électriquement en série grâce à des interconnexions métalliques (Figure I-7). Cet assemblage de couples $p-n$ est disposé entre deux plaques de céramique qui conduisent la chaleur tout en se révélant isolantes pour le courant électrique. Les modules comportent généralement plusieurs dizaines ou centaines de couples $p-n$ afin de générer une puissance suffisante lors de la réfrigération ou lors de la récupération des pertes de chaleur.

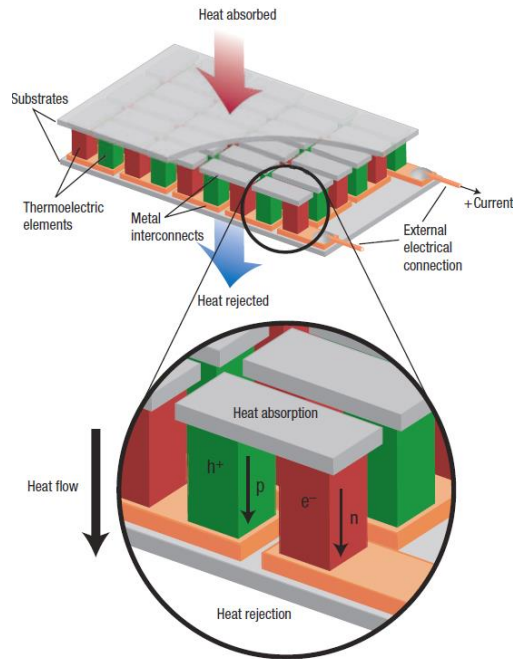


Figure I-7 : Schéma d'un module thermoélectrique illustrant le déplacement des porteurs de charge lors de la thermogénération. Les semi-conducteurs de type-p sont représentés en vert tandis que les semi-conducteurs de type-n sont symbolisés en rouge.¹⁹

Les modules thermoélectriques sont capables de fonctionner de manière réversible en thermogénération en exploitant l'effet Seebeck ou en réfrigération par le biais de l'effet Peltier. La Figure I-8 représente un module élémentaire composé d'un seul couple de semi-conducteurs de type-p et de type-n.

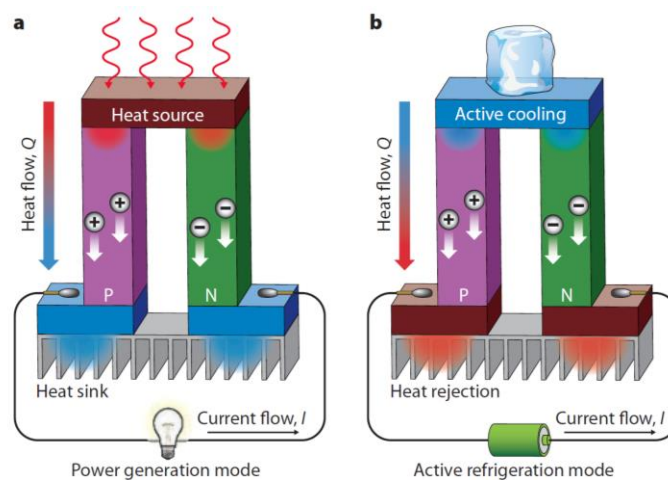


Figure I-8 : Schéma d'un module thermoélectrique élémentaire formé d'un semi-conducteur de type-p et d'un semi-conducteur de type-n, fonctionnant (a) en génération d'électricité (b) en réfrigération.³⁷

Lors de la thermogénération, la chaleur absorbée par une des bornes du dispositif cause la migration des trous (semi-conducteur de type- p) et des électrons (semi-conducteur de type- n) vers la jonction froide. Il y a donc création d'un gradient de potentiel et d'un courant électrique (Figure I-8a). Soit $Z_{pn}T$ le facteur de mérite du couple p - n , exprimé par l'équation I.16 :

$$Z_{pn}T = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n})^2} T \quad \text{Equation I.16}$$

Avec : S_x = coefficient Seebeck du matériau de type- p/n ($V.K^{-1}$)

ρ_x = résistivité électrique du matériau de type- p/n ($\Omega.m$)

κ_x = conductivité thermique du matériau de type- p/n ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

Il peut être démontré que l'efficacité de conversion maximale du thermogénérateur situé dans le gradient de température est définie comme le rapport de la puissance électrique générée sur la puissance calorifique fournie à la jonction chaude du module. Ce rapport se caractérise ainsi par la relation :¹⁷

$$\eta_{max} = \frac{P_u}{Q_c} = \left(\frac{T_c - T_f}{T_c} \right) \times \frac{(\sqrt{1 + Z_{pn}T_m}) - 1}{(\sqrt{1 + Z_{pn}T_m}) + \frac{T_f}{T_c}} \quad \text{Equation I.17}$$

Avec : P_u = puissance électrique utile générée (W)

Q_c = puissance calorifique apportée à l'extrémité chaude du module (W)

T_c = température de la jonction chaude (K)

T_f = température de la jonction froide (K)

$$T_m = \frac{T_c + T_f}{2} \text{ (K)}$$

De manière réciproque, l'utilisation du dispositif pour la réfrigération nécessite l'application d'un champ électrique extérieur. Celui-ci provoque le déplacement des porteurs de charge en direction des bornes du générateur. Les trous circulent ainsi vers l'extrémité négative et les électrons vers la borne positive tout en absorbant de la chaleur au niveau de la jonction métal/semi-conducteur opposée (Figure I-8b). Le matériau en contact avec cette jonction est donc refroidi tandis que le module subit un dégagement de chaleur du côté du

générateur. Le rendement de conversion maximal du système en mode « réfrigération » est alors déterminé par le Coefficient de Performance (COP) au travers de l'équation :²⁷

$$COP_{max} = \frac{Q_f}{P} = \left(\frac{T_f}{T_c - T_f} \right) \times \frac{(\sqrt{1+Z_{pn}T_m}) - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1+Z_{pn}T_m} + 1} \quad \text{Equation I.18}$$

Avec : Q_f = puissance calorifique absorbée par l'objet à l'extrémité froide du module (W)

P = puissance fournie par le générateur (W)

Les relations I.17 et I.18 montrent que les rendements de conversion η_{max} et COP_{max} d'un module thermoélectrique sont liés à la différence de température aux bornes du dispositif ainsi qu'à la valeur de Z_{pn} . Le facteur de mérite du couple $p-n$ repose sur les propriétés intrinsèques ρ , S , κ des deux matériaux (cf. équation I.16). Pour que celui-ci soit élevé et que l'efficacité de conversion soit maximisée, il est nécessaire d'utiliser des matériaux ayant des propriétés voisines et des ZT individuels importants.

Les travaux réalisés lors de cette thèse se focalisent sur la synthèse de nouveaux composés thermoélectriques et se situent par conséquent en amont de la fabrication d'un module. Le critère d'évaluation de performance utilisé sera donc le ZT individuel du matériau tel que décrit dans la relation I.7.

Pour conclure, il est pertinent de prendre conscience de la fraction d'énergie pouvant être récupérée grâce à la thermogénération. A cet égard, la Figure I-9 illustre le rendement de conversion pour différents ZT s en fonction de la différence de température aux extrémités du module. Ce graphique souligne l'importance de disposer d'un ZT élevé ainsi que l'intérêt de travailler avec un gradient de température conséquent.

De plus, cette représentation met en avant la supériorité des techniques de conversion d'énergie par mouvement mécanique qui excèdent de loin les performances atteintes par les composés thermoélectriques actuels ($ZT \sim 1$). Il serait nécessaire d'obtenir un $ZT \geq 4$ afin que la quantité d'énergie récupérée soit comparable aux technologies concurrentes. Pour l'heure, les matériaux thermoélectriques « conventionnels » onéreux ainsi que la faible efficacité des modules induisent un « coût par Watt produit » élevé, au regard des autres techniques.

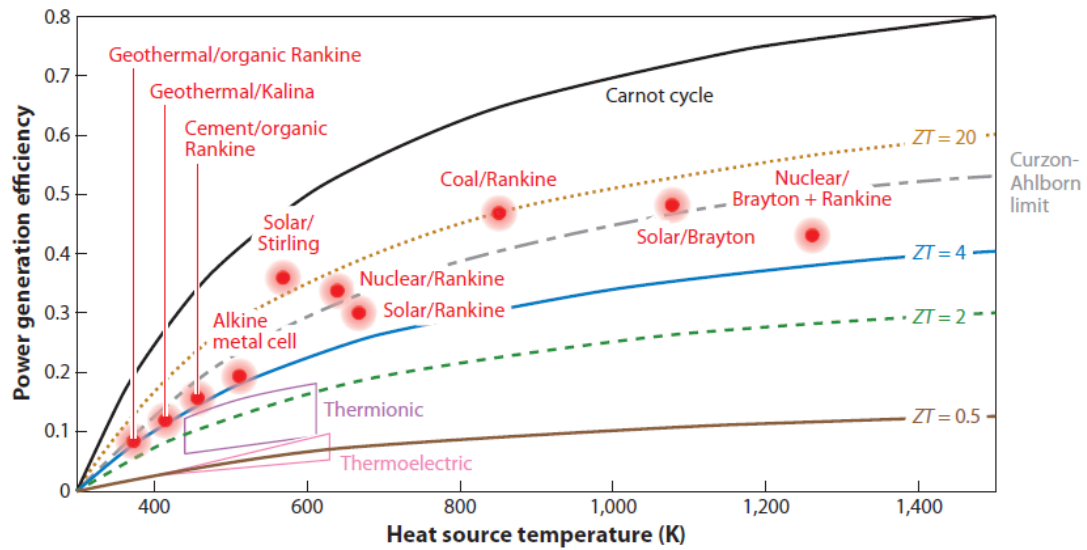


Figure I-9 : Estimation du rendement de conversion pour différents ZTs en fonction de la température de la source de chaleur (en considérant la jonction froide à 300 K). Les techniques de conversion mécanique classiques sont symbolisées en rouge.¹⁸

La thermoélectricité dispose néanmoins de nombreux avantages qui ont permis son adoption par certains secteurs de niches et qui la rendent attractive pour de futures applications à plus grande échelle.

7.2) Applications

En guise de préambule à l'état de l'art sur les matériaux thermoélectriques existants, il est opportun de s'intéresser aux applications actuelles et futures des modules thermoélectriques. Cette réflexion s'avère cruciale pour constater l'évolution du marché, mieux anticiper les besoins ultérieurs et par conséquent mettre en œuvre des solutions adaptées qui faciliteront l'adoption de ces dispositifs.

Bien que la découverte des phénomènes thermoélectriques remonte au début du XIX^{ème} siècle, leur exploitation comme source d'énergie électrique ou en tant que module de refroidissement n'intervient que bien plus tard. Les coûts importants liés aux éléments utilisés, aux procédés d'élaboration ainsi que les performances limitées des modules ont

restreint leur utilisation à des domaines très spécifiques, ne pouvant recourir à des technologies alternatives.³⁸

Ils présentent toutefois des avantages inégalés en termes de compacité, de fiabilité et de longévité grâce à l'absence de pièces mécaniques en mouvement. De plus, les modules garantissent une conversion d'énergie sans émission de vibrations ou de bruit. Enfin, l'encombrement limité des dispositifs thermoélectriques offre la possibilité d'adapter les dimensions de la taille micrométrique jusqu'à l'échelle industrielle.

7.2.a) Les thermogénérateurs

Les travaux réalisés par Henri Le Chatelier en 1885 permettent une avancée significative dans l'utilisation du thermocouple. L'exploitation de l'effet Seebeck pour déterminer la température se généralise une quinzaine d'années plus tard et aboutit à la première utilisation commerciale d'un phénomène thermoélectrique.^{12, 39} Celle-ci demeure, de nos jours, l'application la plus répandue.

Dans le contexte socio-économique actuel, la recherche de nouveaux matériaux pour la thermogénération concentre une grande partie des efforts menés sur la thermoélectricité.

Une des premières démonstrations convaincantes de l'effet Seebeck pour la génération d'énergie électrique date de 1864 avec la thermopile développée par Markus.⁴⁰ Les performances de celle-ci sont cependant pénalisées en raison de l'utilisation d'alliages métalliques et de l'oxydation progressive du module lors de la thermogénération. Pendant de longues décennies, la génération d'énergie électrique par l'effet Seebeck demeure cantonnée au stade de démonstration technique. Le premier dispositif commercial permettant d'alimenter une radio grâce à la chaleur dégagée par un brûleur à gaz ne voit ainsi le jour qu'en 1925, sous le nom *Thermattaix*.⁴¹

Au cours des années 1950, les métaux sont remplacés par les semi-conducteurs qui offrent un regain de performance et d'intérêt envers la thermoélectricité.¹⁷ Dès 1961, les modules thermoélectriques à base de PbTe sont utilisés au sein de générateurs

thermoélectriques à radioisotopes (RTGs) pour la conquête spatiale (Figure I-10a). Ceux-ci puisent leur énergie de la chaleur fournie par la décroissance radioactive naturelle d'un élément radioactif (^{238}Pu , ^{210}Po , ^{90}Sr).⁴² Les RTGs se sont rapidement imposés pour les missions d'exploration à la surface des planètes ainsi que pour les sondes voyageant loin du soleil. En effet, le rayonnement solaire insuffisant (ou intermittent) lors de ces expéditions exclut l'utilisation de panneaux photovoltaïques. De plus, les sondes nécessitent une source d'énergie fiable et stable sur plusieurs années/décennies sans possibilité de maintenance.⁴³ Les RTGs prennent ainsi un ascendant indéniable sur les techniques de conversion d'énergie mécanique qui ne disposent pas d'une telle longévité. La sonde spatiale Voyager 1 lancée en 1977 offre une parfaite illustration de la fiabilité des RTGs.⁴¹ Elle est devenue en 2012 le premier objet humain à pénétrer dans le milieu interstellaire.⁴⁴ Celle-ci est toujours alimentée par son RTG au SiGe et continue à transmettre de précieuses informations plus de 40 ans après le début de sa mission.

Les modules thermoélectriques sont donc des systèmes de choix pour l'alimentation d'équipements dans des environnements isolés (espace, phares/balises de navigation, stations météorologiques autonomes, systèmes de communication, équipements de sécurité...) ne pouvant bénéficier ni d'un réseau électrique, ni d'opérations de maintenance.⁴⁵

46

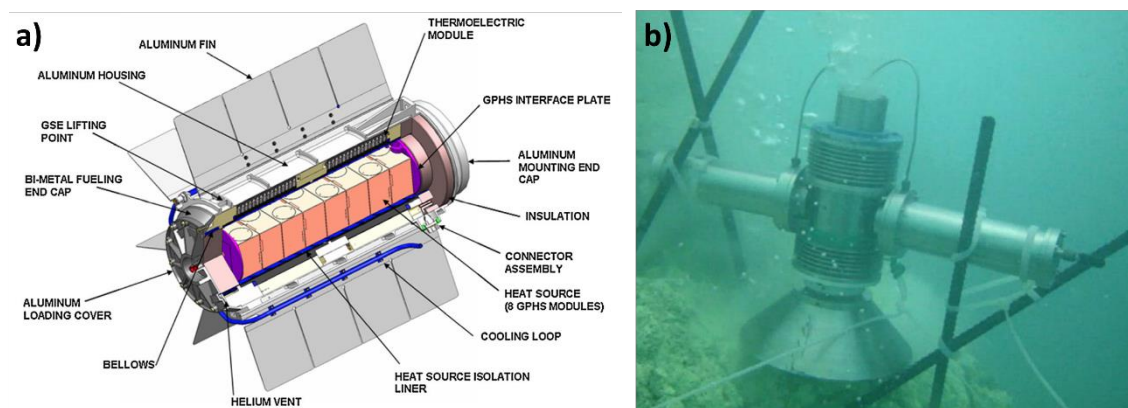


Figure I-10 : (a) Représentation schématique d'un RTG⁴⁷ (b) thermogénérateur utilisant la chaleur d'une source hydrothermale.⁴⁶

La puissance délivrée par les thermogénérateurs s'échelonne du kW (RTG) jusqu'au μW (micro-thermogénérateur) et couvre ainsi un vaste panel d'applications. La récente émergence de matériaux au ratio performance/prix plus avantageux coïncide avec l'apparition de nouveaux marchés. De cette conjoncture naît une opportunité inédite de démocratiser l'utilisation de la thermoélectricité à grande échelle. Parmi ces marchés en plein essor, l'«Internet des Objets» (IoT) ainsi que le secteur automobile présentent actuellement le plus fort potentiel de croissance pour le domaine thermoélectrique.

Depuis 2013, le nombre d'appareils connectés à Internet connaît un accroissement exponentiel. Les estimations indiquent ainsi que ce marché devrait passer d'environ 13 milliards (en 2013) à ~50 milliards d'objets connectés en 2025.^{48, 49} Parmi la pléthore de nouveaux usages créés par l'IoT, certains pourraient grandement bénéficier des avantages des modules thermoélectriques en termes d'autonomie, de longévité et de capacité de miniaturisation (encombrement et poids réduits). C'est notamment le cas de la domotique avec l'utilisation de détecteurs de paramètres physico-chimiques, thermostats, détecteurs de fumée, systèmes de vidéosurveillance... voués à prendre place dans les futures maisons connectées. Ce constat est également partagé par les *wearables* qui comprennent les montres connectées, traqueurs d'activités, capteurs médicaux... qui requièrent une source d'alimentation compacte, fiable et peu onéreuse.⁵⁰

L'utilisation de thermogénérateurs dans ces différents dispositifs offrirait une importante plus-value en rendant l'objet parfaitement autonome sans nécessiter d'intervention de l'utilisateur (changer une pile, recharger une batterie...). Les actions réalisées par certains appareils connectés tels que la détection de paramètres physiques ou chimiques restent peu consommatrices d'énergie (quelques dizaines de μW).⁵¹ Or, les modules thermoélectriques ont prouvé depuis de nombreuses années leur viabilité dans des applications requérant quelques μW (montres à quartz)⁵² ou quelques dizaines de μW tels que dans les pacemakers (Figure I-11).^{53, 54}

Actuellement, les micro-thermogénérateurs équipent des appareils dont l'utilité est réservée à une faible fraction de la population en raison de leur coût important. Dans l'objectif de bénéficier des opportunités offertes par le marché de l'Internet des Objets, il est

primordial d'apporter une réponse adaptée au secteur visé, en développant des matériaux disposant d'un meilleur rapport performance/prix à partir d'éléments abondants.



Figure I-11 : (a) La Seiko thermic commercialisée en 1998 est la première montre alimentée uniquement grâce à la chaleur du corps humain. (b) Pacemaker utilisant un RTG au ^{238}Pu .

Enfin, de nombreuses compagnies du secteur automobile tels que BMW, Ford, General Motors, Honda, Renault, Toyota, Volkswagen, Volvo... étudient la possibilité de faire appel à des thermogénérateurs.^{55, 56} En effet, les moteurs à combustion interne des véhicules actuels ont une efficacité d'environ 25 %. Ils perdent ainsi ~5 % de l'énergie par friction, tandis que la dissipation sous forme de chaleur se fait à hauteur de ~30 % dans le circuit de refroidissement et ~40 % par les gaz d'échappement.⁵⁷ La température de ces gaz est suffisamment élevée (~500 °C) pour envisager de récupérer une partie de cette énergie sous forme d'électricité grâce à l'effet Seebeck. L'intégration de modules thermoélectriques sur la ligne d'échappement (Figure I-12) permettrait de s'affranchir de l'alternateur présent dans les voitures, de réduire la consommation de carburant (entre 3 et 5 %) et ainsi de diminuer les émissions de gaz à effet de serre.⁵⁸

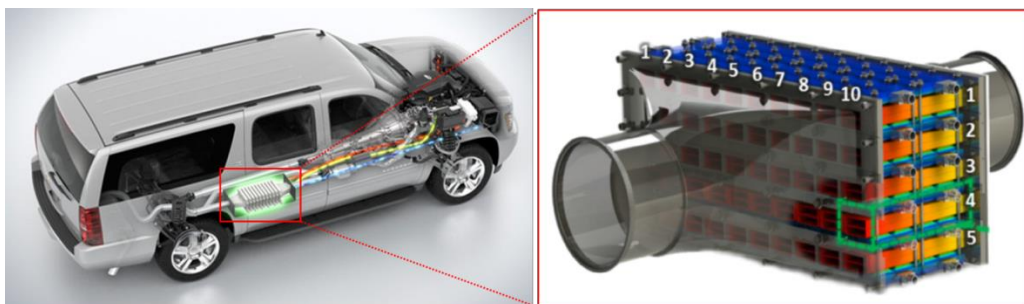


Figure I-12 : Représentation d'un véhicule équipé d'un thermogénérateur.⁵⁹

D'autres initiatives sont également à l'étude, tel que la réalisation de vêtements thermoélectriques pour le domaine privé ou militaire.⁶⁰⁻⁶² L'emploi de ces textiles par les soldats permettrait d'alimenter les équipements tactiques (GPS, systèmes de télécommunications...) tout en s'affranchissant des batteries, allégeant ainsi fortement la charge à transporter.

7.2.b) Les modules Peltier

Les dispositifs thermoélectriques peuvent également être employés pour le chauffage ou le refroidissement en exploitant l'effet Peltier. Le contrôle précis de la température, l'absence de vibration et le faible encombrement des modules (Figure I-13) permettent d'ores et déjà une utilisation pour la thermorégulation dans des domaines clés, à l'instar des lasers, des modules de vision nocturnes à IR, des applications optoélectroniques ou biologiques.⁶²⁻⁶⁶

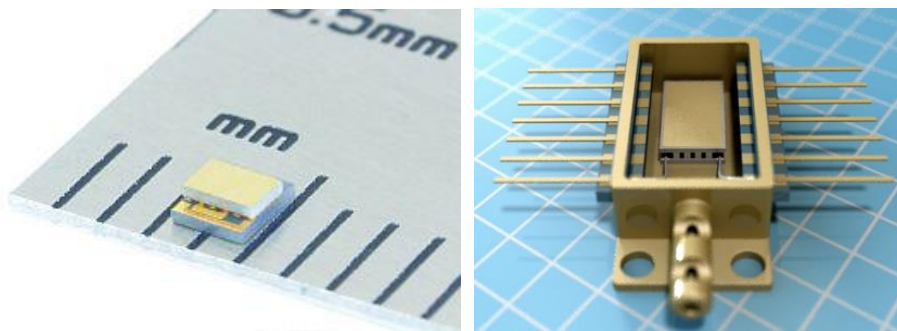


Figure I-13 : Modules Peltier pouvant servir pour le contrôle de la température dans de nombreuses applications (télécommunications, électronique, laser...).⁶²

Les modules Peltier sont capables d'assurer un refroidissement important, localisé et rapide. Ils trouvent par conséquent leur place dans certains systèmes électroniques qui dégagent une forte quantité de chaleur sur une zone restreinte et qui requièrent un refroidissement efficace pour en assurer les performances et la durée de vie.⁶⁷ Les dispositifs thermoélectriques servent, en outre, dans les appareils de réfrigération itinérants compacts (transport d'organes ou de denrées alimentaires) en raison de leurs dimensions réduites (Figure I-14a).

Le domaine de la défense est également impliqué dans le développement de vêtements thermoélectriques légers qui permettraient de réchauffer/refroidir les soldats intervenant dans des conditions climatiques difficiles (milieux désertique ou polaire).⁶⁸ Dans le secteur civil, ces équipements serviraient à différents corps de métiers tels que les pompiers, les sidérurgistes, les verriers...^{69, 70}



Figure I-14 : (a) Photographie d'une glacière thermoélectrique. (b) L'entreprise Gentherm commercialise depuis 1999 des sièges automobiles intégrant des modules Peltier.

Une fois encore, le secteur de l'automobile s'intéresse tout particulièrement aux solutions thermoélectriques afin de créer des systèmes de climatisation réversibles. L'emploi de dispositifs Peltier à différents emplacements au sein de l'habitacle des véhicules (Figure I-14b) offre la perspective d'un contrôle précis de la température pour chaque passager, qui pourrait être associé à une diminution de la consommation électrique. En se substituant au circuit de climatisation, ils auraient également pour vertu de réduire le poids du véhicule et de permettre l'abandon des gaz réfrigérants qui sont néfastes pour la couche d'ozone ou qui contribuent à l'effet de serre. A titre d'exemple, le R134a (CH_2FCF_3) communément employé dans les voitures se révèle ~1400 fois plus nuisible pour le réchauffement climatique que le CO_2 .⁷¹

Enfin, les batteries Li-ion des véhicules électriques pourraient grandement tirer parti des systèmes thermoélectriques. Ceux-ci permettraient d'avoir une estimation fidèle de la température in-situ (effet Seebeck) et de réchauffer/refroidir la batterie (effet Peltier) afin de rester dans sa plage de température optimale. Ainsi, le rendement des batteries serait accru lors de l'utilisation à basse température et la durée de vie serait préservée en limitant leur échauffement.⁷²⁻⁷⁴

8) Pérenniser la production de matériaux thermoélectriques

A l'heure actuelle, seules quelques applications ont réussi à s'accommoder de l'importante contrainte financière liée à l'utilisation de modules thermoélectriques. Toutefois, de nouvelles opportunités semblent émerger alors que plusieurs secteurs étudient la possibilité de recourir à des dispositifs thermoélectriques (cf. chapitre I.7). Par ailleurs, nombre de ces applications futures délaissent le seul critère du rendement de conversion et accordent un intérêt accru aux rapports performance/prix, performance/masse ou à l'absence de toxicité.

De plus, la démocratisation de la thermoélectricité pour des marchés de consommation de masse requiert l'utilisation d'éléments abordables et disponibles en grande quantité dans la croûte terrestre. En ce sens, de nombreuses études mettent en avant les limites des modules actuels basés sur Bi_2Te_3 , PbTe ou SiGe . Depuis les années 1950, les composés à base de tellure ont indiscutablement dominé la course au ZT le plus élevé. Néanmoins, cet élément s'avère être un des plus rare de la croûte terrestre, avec une abondance plus faible encore que celle de l'or.⁷⁵ La concentration en Te serait ainsi proche de 1.10^{-3} ppm tandis que le Se et le S sont respectivement ~ 50 fois (5.10^{-2} ppm) et ~ 480000 fois (480 ppm) plus abondants.⁷⁶ A ce titre, G. Homm and P. J. Klar illustrent de façon marquante que toutes les réserves de Te de la croûte terrestre superficielle ne permettraient d'équiper que 15 à 32 millions de voitures avec des modules de Bi_2Te_3 .⁷¹ Ceci ne couvrirait qu'une faible fraction du marché pour un coût démesuré. Il est donc illusoire d'espérer atteindre un

marché de masse grâce à des composés au Te et il semble primordial de favoriser les éléments abondants afin de proposer une solution durable.

Une seconde considération importante concerne la répartition géographique de la production d'une ressource. Plus celle-ci sera confinée, plus les risques de monopole ou d'inflation du prix dus à des contraintes géopolitiques seront importantes. L'Indice Herfindahl-Hirschman (HHI) permet d'évaluer la concentration du marché pour un produit donné. La Figure I-15 extraite des travaux de M. W. Gaultois *et al.* consigne le HHI et l'abondance dans la croûte terrestre des différents éléments du tableau périodique.²⁴ Par conséquent, cet outil fournit de précieuses informations quant aux possibles évolutions du prix d'un matériau à moyen ou long terme. Les composés à base d'éléments rares ou avec un HHI élevé ne seront viables que pour des applications de niche s'accommodant d'un coût de production élevé.

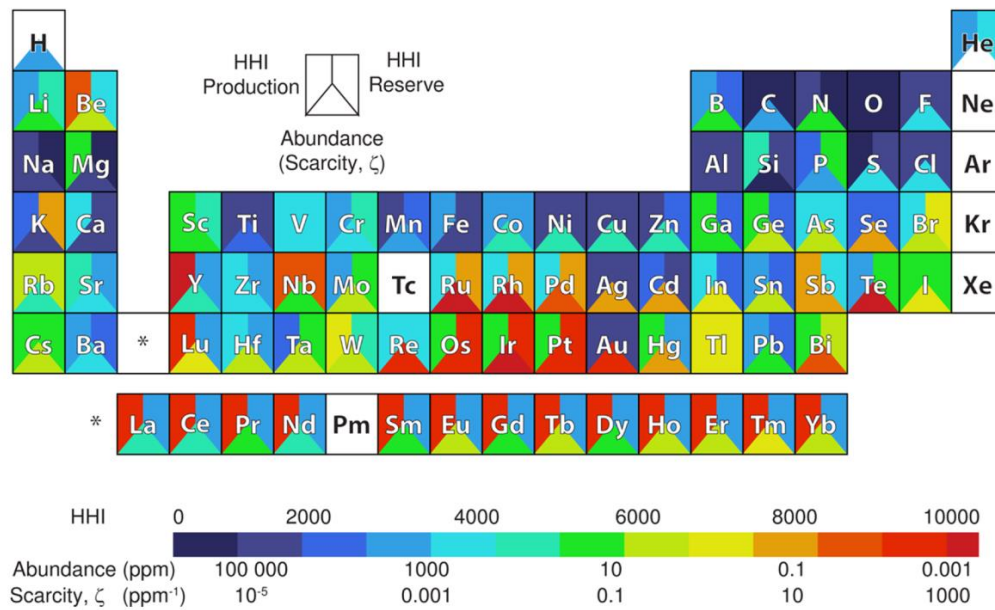


Figure I-15 : HHI de la production, HHI des réserves et abondance dans la croûte terrestre pour les différents éléments du tableau périodique.²⁴

Enfin, le coût des éléments rares est fortement dépendant du développement des différentes technologies qui y ont recours. En quelques années seulement, le prix du Te a

ainsi subi une forte augmentation en raison de l'accroissement de la fabrication de panneaux photovoltaïques à base de couches minces de CdTe.⁷⁵ En 2015, 40% de la production de Te était dédiée aux cellules photovoltaïques, tandis que les modules thermoélectriques ne représentaient plus que 30% du marché.⁷⁵ A l'heure actuelle, le prix du Te est plus d'un ordre de grandeur supérieur à celui du S et l'écart continue à se creuser tandis que la demande en Te s'intensifie ostensiblement chaque année.⁷⁶ Le Département de l'Énergie Américain prévoit donc que l'approvisionnement en Te deviendra proche du stade critique dès 2025.⁷⁵

De surcroît, les éléments toxiques (Te, Pb, Sb, Se...), se révèlent moins appropriés pour une production de masse en raison des risques environnementaux et sanitaires ainsi que du coût important lié au recyclage.

Ces différents facteurs doivent être pris en considération afin de trouver une application cohérente pour un matériau thermoélectrique donné. L'évaluation d'un composé ne se fait donc pas seulement au regard de ses performances, mais également en fonction de son coût de production, de la rareté des éléments utilisés et de sa toxicité. Cet examen se révèle crucial et rend du crédit à de nombreux matériaux, qui ne l'emportaient pas sur le plan des performances mais qui se révèlent pertinents pour certaines applications en raison de leurs qualités subsidiaires.

9) Etat de l'art des composés thermoélectriques

Dans un objectif de clarté et de concision, les différents matériaux thermoélectriques abordés lors de cet état de l'art sont consignés au sein de tableaux. Cette classification permet de mettre en valeur les avantages et les inconvénients de chaque système, tout en hiérarchisant les composés en fonction de leur ZT et de leur température de fonctionnement optimale. Cet état de l'art n'aspire pas à se substituer aux revues exhaustives de la littérature qui ont été réalisées.^{26, 77-79} Il apporte néanmoins une lecture synthétique tout en proposant les références qui permettent d'obtenir une description plus détaillée de chaque système. Enfin, les états de l'art concernant les cinq matériaux étudiés au cours de cette thèse seront successivement réalisés au sein des chapitres concernés.

9.1) Les matériaux conventionnels

Les matériaux thermoélectriques « conventionnels » sont ceux disponibles dans les dispositifs commerciaux actuels. Ils ont été découverts dans les années 1950 - 1960 et ont bénéficié d'une amélioration rapide de leurs performances thermoélectriques jusqu'à atteindre des ZT proches de l'unité.^{12, 80}

Depuis 1993, les phases Bi_2Te_3 , PbTe et SiGe ont connu un regain d'intérêt grâce aux travaux de L. D. Hicks et M. S. Dresslhaus qui ont théorisé l'influence de la réduction de la dimensionnalité sur les matériaux thermoélectriques.^{81, 82} L'utilisation de puits quantiques (2D), de fils quantiques (1D) et de points quantiques (0D) est ainsi à l'origine d'un effet de confinement des porteurs de charge. Celui-ci augmente la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi, accroît la masse effective et amplifie le coefficient Seebeck du composé.^{83, 84} De plus, la multiplication des interfaces est responsable d'une diffusion des phonons accrue, diminuant par conséquent la conductivité thermique de réseau.

Au cours des deux dernières décennies, le recours à ces structures de basse dimensionnalité a permis d'augmenter fortement le facteur de mérite de certains composés, avec l'obtention de $ZTs > 2$.^{85, 86} Néanmoins, il est préférable de rester circonspect, étant donné que certaines de ces valeurs n'ont pas pu être reproduites et que la stabilité thermique de ces structures en conditions réelles d'utilisation fait fortement débat. Les ZTs élevés atteints par ce biais ont donc été volontairement écartés du résumé présenté au sein de ce chapitre.

Le Tableau I-2 regroupe certaines des caractéristiques concernant ces trois composés. Il illustre ainsi que la maîtrise des processus de synthèse et des stratégies d'amélioration du ZT (cf. chapitre I.6) a permis l'obtention de facteurs de mérite qui dépassent désormais allègrement l'unité. Ces phases font donc toujours l'objet de recherches actives grâce à leurs performances élevées et à la maturité acquise sur ces systèmes au cours des six dernières décennies.

Matériaux	meilleure composition	Plage de température (K)	Avantages (cause)	Inconvénients (cause)	Type	ZT _{max}	T _{ZTmax} (K)	références
Bi₂Te₃	Bi ₂ (Te _{0,8} Se _{0,2}) ₃	200 - 450	S élevé, ρ faible, κ relativement faible (liaisons covalentes + liaisons de Van der Waals)	toxique, lourd, cher	n	1,00	350	19
	p				1,40	373	87, 88	
PbTe	PbTe _{1-x} k _x	450-800	S élevé, ρ faible	κ modérée (structure simple), toxique, lourd, cher	n	1,40	730	89
	Na _x Pb _{1-x} Te				p	1,40	750	90
Si_{1-x}Ge_x	Si _{0,8} Ge _{0,2} P _{0,02}	900 - 1200	S élevé, ρ faible, bonnes propriétés mécaniques	κ élevée (structure simple), cher	p	0,95	1073	34
	Si _{0,8} Ge _{0,2} dopé au B				n	1,30	1173	91

tellurures
intermétalliques

Tableau I-2 : Résumé des caractéristiques des matériaux thermoélectriques conventionnels.

Cependant, ces matériaux peinent à se démocratiser en raison de la toxicité de certains éléments (Pb, Te), de leur faible abondance (Te) et de leur coût élevé (Ge, Te). Par conséquent, les applications restent cantonnées à des marchés de niche qui requièrent les avantages des modules thermoélectriques tout en s'accommodant de ces désagréments.

En marge des matériaux conventionnels, de nombreux composés prometteurs ont vu le jour depuis les années 1990. Ceux-ci sont actuellement en développement et promettent de combler certains inconvénients de leurs prédécesseurs tout en offrant des avantages propices à l'adoption des dispositifs thermoélectriques à plus large échelle.

9.2) Les nouveaux matériaux thermoélectriques

En 1995, Slack introduit la notion de « Phonon-Glass and Electron-Cristal » (PGEC) qui offre un second élan à la recherche de nouveaux matériaux. Les phases répondant à cette appellation doivent posséder une structure qui restreint fortement le libre parcours moyen des phonons tout en ayant une influence faible sur le transport des porteurs de charge.²³ La forte réduction de la conductivité thermique de réseau due au phénomène de « rattling » des atomes lourds dans les skuttéridites et les clathrates permet à ces deux composés d'atteindre des ZTs supérieurs à 1 et de prétendre au titre de PGEC. D'autres intermétalliques, tels que les phases de Zintl et les half-Heusler se destinent également à devenir des alternatives performantes pour remplacer les matériaux conventionnels.

Les oxydes ont, pour leur part, été longtemps considérés comme peu pertinents pour le domaine de la thermoélectricité à cause de leur facteur de mérite très limité. En effet, l'oxygène possède une masse faible et une électronégativité élevée qui induit la formation de liaisons fortement polarisées. De ce fait, les oxydes sont habituellement caractérisés par un band-gap large et une mobilité électronique restreinte en raison d'un recouvrement faible des orbitales atomiques. Ces liaisons fortes sont aussi à l'origine d'une propagation importante des phonons dans le réseau et d'une conductivité thermique élevée. Les oxydes ont toutefois bénéficié d'une hausse de leur notoriété grâce à l'obtention d'un $ZT \sim 1$ (à 800 K) dans des monocristaux de cobaltites $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$.^{92, 93} Suite à cette découverte, les travaux se multiplient et conduisent à l'augmentation progressive des ZT s dans les phases $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, SrTiO_3 , CaMnO_3 et ZnO . Malgré des facteurs de mérite bien en deçà de l'unité, ces composés se distinguent grâce à leur bonne stabilité thermique sous air qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'une enceinte protectrice sous atmosphère inerte. Ils sont également constitués d'éléments abondants, peu onéreux et non toxiques. Ces matériaux s'inscrivent ainsi comme candidats potentiels à faible coût pour des applications thermoélectriques à haute température.

Enfin, de nombreuses études se concentrent sur l'identification et l'optimisation de nouveaux composés chalcogénures (S, Se, Te). Ceux-ci possèdent des liaisons plus covalentes que les oxydes et sont donc caractérisés par des band-gaps et des résistivités électriques plus faibles, propices à l'obtention de ZT s élevés à moyenne ou basse température. Les phases à base de tellure ou de sélénium (AgSbTe_2 , TAGS, LAST, SnSe , BiCuOSe ...) se sont ainsi illustrées par l'obtention de ZT s surpassant ceux obtenus dans les matériaux conventionnels.³⁷

En outre, la catégorie des sulfures comprend un vaste panel de composés aux caractéristiques hétéroclites. Certains conjuguent ainsi une structure cristalline complexe et des propriétés de transport électronique attractives. Au cours des 10 dernières années, la recrudescence des travaux sur les sulfures a permis l'obtention de multiples matériaux peu toxiques et disposant d'un rapport performance/prix élevé.

Le Tableau I-3 présente les caractéristiques de quelques composés emblématiques appartenant à ces trois grandes familles de matériaux thermoélectriques. Certaines phases à

base d'éléments toxiques, dispendieux (en forte proportion) ou qui présentent une mobilité ionique avérée (Cu_{2-x}S , Cu_{2-x}Se ...) ont été volontairement écartés de cet état de l'art.

Matériaux	meilleure composition	Plage de température (K)	Avantages (cause)	Inconvénients (cause)	Type	ZT _{max}	T _{ZTmax} (K)	références
bornite (Cu_5FeS_4)	$\text{Cu}_{4,972}\text{Fe}_{0,968}\text{S}_4$	400 - 550	S élevé, κ très faible	ρ élevée, 2 transitions de phases 473 K et 543 K	p	0,79	550	94-97
chalcopryrite (CuFeS_2)	$\text{CuFeS}_{1,8}$	400 - 700	S élevé, ρ modérée	κ élevée (structure simple)	n	0,21	573	98, 99
$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_8\text{Ge}_4\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{22,4}\text{Fe}_{7,6}\text{Ge}_4\text{S}_{32}$	400 - 700	ρ faible ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$)	κ modérée	p	0,17	575	100
$\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$	$\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$	400 - 600	S élevé, κ faible (vibration atomes Cu)	ρ élevée	n	0,21	600	101
$\text{Cu}_8\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{S}_{12}$	$\text{Cu}_{8,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Sn}_2\text{S}_{12}$	400 - 700	S modéré, κ faible	ρ élevée	p	0,35	630	102
Bi_2S_3	$\text{Bi}_2\text{S}_{0,99}\text{Cl}_{0,1}$	400 - 700	S élevé, κ faible	ρ élevée	n	0,60	675	103, 104
colusite ($\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$)	$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	400 - 700	ρ faible, S élevé, κ très faible (vibration Cu, désordre structural)		p	0,93	675	105-107
Mg_2X (X = Si, Ge, Sn)	$\text{Mg}_2\text{Li}_{0,025}\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$	500 - 800	S élevé, ρ faible	κ élevée (structure simple), propriétés mécaniques modérées	p	0,70	675	108-109
	n				1,50	773	110, 111	
kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)	$\text{Cu}_{2,1}\text{Zn}_{0,9}\text{SnS}_4$	400 - 830 à l'air	S élevé, stable à l'air jusqu'à 830 K	κ modérée, ρ élevée	p	0,36	700	112, 113
TiS_2	$\text{Ti}_{1,025}\text{S}_2$	400 - 700	ρ faible, S élevé	κ élevée	n	0,50	700	114
tétraédrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)	$\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	400 - 700	ρ élevé ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$), S modéré, κ faible (vibration atomes Cu)	présence Sb	p	0,80	700	115-119
Cu_2SnS_3	$\text{Cu}_2\text{Sn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}_3$	400 - 700	S élevé, κ modérée	ρ modérée	p	0,85	723	120, 121
clathrates	$\text{Ba}_8\text{Ga}_6\text{Ge}_{30}$	600 - 900	κ faible (structure "cage", "rattling effect")	cher	p	1,00	773	122, 123
					n	1,35	900	124-126
skutterudites (CoSb_3)	$\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,05}\text{Yb}_{0,04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	600 - 900	S élevé, ρ faible, bonnes propriétés mécaniques, "rattling effect" (structure "cage")	κ élevée (liaisons fortement covalentes)	n	1,70	850	127-129
	$\text{CeFe}_{4,x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$				p	1,40	900	130
BiCuOSe	$\text{Bi}_{0,94}\text{Pb}_{0,06}\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{OSe}$	600 - 873	κ faible (structure en couche), S élevé	ρ élevée	p	1,50	873	131-133
SnS	$\text{Sn}_{0,995}\text{Ag}_{0,005}\text{S}$	400 - 800	S élevé, κ faible	ρ élevée	p	0,60	923	134, 135
$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_x(\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{O}_4$	700 - 965	S élevé, ρ faible, κ faible (structure en couches + désordre cations Na)	faible stabilité en température (volatilisation Na), sensible à l'humidité	p	0,80	955	92, 136-138
SrTiO_3	$\text{Sr}_{0,775}\text{La}_{0,15}\text{TiO}_{2,93}$	300 - 600 à l'air	S élevé	κ élevée (structure simple), ρ élevée, oxydation de Ti^{3+} en Ti^{4+} à l'air au dessus de 673 K	n	0,41	973	139-141
half-Heusler (XYZ)	$\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,8}\text{NiSn}_{0,985}\text{Sb}_{0,015}$	600 - 1200	S élevé, ρ faible, bonnes propriétés mécaniques	κ élevée (structure simple)	n	1,10	1000	142
	$\text{FeNb}_{0,92}\text{Hf}_{0,08}\text{Sb}$				p	1,45	1200	143, 144
CaMnO_3	$\text{CaMn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$	900 - 1200	S élevé	ρ élevée, κ modérée (structure simple)	n	0,32	1060	145, 146
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	$\text{Ca}_{2,8}\text{Ag}_{0,05}\text{Lu}_{0,15}\text{Co}_4\text{O}_{9+6}$	900 - 1200 à l'air	S élevé, ρ modérée	κ modérée	p	0,61	1118	147, 148
phases de Zintl ($\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$)	$\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{Sb}_{11}$	900 - 1300	S élevé, κ faible (liaisons ioniques + liaisons covalentes)	cher	p	1,30	1223	149, 150
ZnO	$\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ga}_{0,02}\text{O}$	900 - 1300	S élevé	κ très élevée (structure simple), ρ élevée	n	0,65	1247	151, 152
In_2O_3	$\text{In}_{1,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_3$	900 - 1300	S élevé, ρ modérée	κ élevée, cher	n	0,45	1273	153-155

intermétalliques
séléniures
sulfures
oxydes
siliciures

Tableau I-3 : Caractéristiques de quelques nouveaux matériaux thermoélectriques polycristallins en développement.

Parmi la liste de matériaux répertoriés, les phases intermétalliques se distinguent nettement grâce à leur ZT qui dépassent systématiquement l'unité. Cependant, leur coût

important destine ces solutions à un secteur où le critère de performance prime sur les considérations pécuniaires. Les composés oxydes et sulfures demeurent ainsi sans réelle concurrence en termes de ratio performance/prix et présentent également des avantages pour une utilisation à grande échelle (faible toxicité, éléments abondants...).

Enfin, il est intéressant de noter que malgré le ZT élevé atteint par l'oxyséléniure BiCuOSe, les performances thermoélectriques du dérivé sulfuré ne semblent pas avoir fait l'objet d'une étude à part entière.

10) Conclusion

Dans le contexte environnemental actuel, il est nécessaire de promouvoir une gestion durable et éco-responsable des ressources énergétiques. Cet objectif requiert le développement et la mise en place de nouvelles technologies permettant de s'émanciper de l'utilisation des sources d'énergie fossiles. A cet égard, la thermoélectricité offre la perspective de valoriser une partie des pertes de chaleur pour la production électrique. Malgré la profusion des sources de chaleurs, les composés thermoélectriques conventionnels peinent à se démocratiser en raison de leur faible rapport performance/prix et de l'utilisation d'éléments peu abondants et/ou toxiques. Il est donc primordial de chercher des matériaux alternatifs à mêmes de combler ces défauts et de guider la thermoélectricité vers de nouvelles applications à grande échelle. L'état de l'art réalisé lors de ce chapitre introductif souligne que les familles des oxydes et des sulfures semblent être les plus adaptées pour satisfaire ces exigences. Toutefois, en dépit du faible coût de ces composés, leurs performances demeurent relativement limitées et constituent un frein à leur adoption.

Cette thèse se focalisera donc sur l'étude des propriétés thermoélectriques de composés oxydes ou sulfures. Une fraction importante du travail a, par ailleurs, été dédiée à la prospection et à la synthèse de matériaux sulfures dans le but d'identifier de nouveaux systèmes performants.

Les premiers travaux réalisés au cours de cette thèse portent sur l'influence de faibles teneurs en indium sur la formation de défauts structuraux et sur les performances thermoélectriques de l'oxyde de zinc.

Références bibliographiques

- (1) "World Energy Outlook 2016," Agence Internationale de l'Énergie, Paris, 2016.
- (2) Y. Wang, J. Teter, and D. Sperling, "China's soaring vehicle population: Even greater than forecasted?," *Energy Policy*, vol. 39, p. 3296–3306, 2011.
- (3) T. J. Seebeck, "Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz," *Abhandlungen der Königl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin*, p. 265–373, 1825.
- (4) Hawkins and Staff, *Hawkins Electrical Guide Number One: Questions, Answers & Illustrations: A Progressive Course of Study for Engineers, Electricians, Students and Those Desiring to Acquire a Working Knowledge of Electricity and Its Applications: A Practical Treatise*. New York: Theo. Audel & Co, 1917.
- (5) R. M. Park, Ed., *Manual on the Use of Thermocouples in Temperature Measurement*, 4th ed. Philadelphia, PA: American Society for Testing & Materials, 1993.
- (6) J. C. Peltier, "Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électriques," *Ann. Chim. Phys.*, vol. 56, p. 371–387, 1834.
- (7) W. Thomson, "On a mechanical theory of thermoelectric currents," *Proc. R. Soc. Edinbg.*, vol. 3, p. 91–98, 1851.
- (8) E. Altenkirch, "Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung," *Phys. Zeitschrift*, vol. 12, p. 920–924, 1911.
- (9) M. V. Vedernikov and E. K. Jordanishvili, "A. F. Ioffe and Origin of Modern Semiconductor Thermoelectric Energy Conversion," in *17th international Conference on Thermoelectrics*, 1998, p. 37–42.
- (10) A. F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. London, 1957.
- (11) M. Cutler, J. F. Leavy, and L. Fitzpatrick, "Electronic Transport in Semimetallic Cerium Sulfide," *Phys. Rev.*, vol. 133, p. 1143–1152, 1964.
- (12) G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- (13) G. Wiedemann and R. Franz, "Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle," *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 165, p. 497–531, 1853.
- (14) X. Shi, L. Chen, and C. Uher, "Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials," *Int. Mater. Rev.*, vol. 61, p. 379–415, 2016.
- (15) Y. I. Ravich, B. A. Efimova, and I. A. Smirnov, *Semiconducting Lead Chalcogenides*. Springer Science+Business Media, New York, 1970.
- (16) H.-S. Kim *et al.*, "Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement," *APL Mater.*, vol. 3, n° 041506, 2015.
- (17) A. Polozine, S. Sirotinskaya, and L. Schaeffer, "History of Development of Thermoelectric Materials for Electric Power Generation and Criteria of their Quality," *Mater. Res.*, vol. 17, p. 1260–1267, 2014.

- (18) A. Shakouri, "Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, p. 399–431, 2011.
- (19) G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nat. Mater.*, vol. 7, p. 105–114, 2008.
- (20) R. P. Chasmar and R. Stratton, "The Thermoelectric Figure of Merit and its Relation to Thermoelectric Generators," *J. Electron. Control*, vol. 7, p. 52–72, 1959.
- (21) G. D. Mahan, "Figure of merit for thermoelectrics," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, p. 1578–1583, 1989.
- (22) J. O. Sofo and G. D. Mahan, "Optimum band gap of a thermoelectric material," *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 4565–4570, 1994.
- (23) G. A. Slack, "New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling," in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe, Ed. CRC Press, Boca Raton, 1995, p. 407–440.
- (24) M. W. Gaultois *et al.*, "Data-Driven Review of Thermoelectric Materials: Performance and Resource Considerations," *Chem. Mater.*, vol. 25, p. 2911–2920, 2013.
- (25) H. Wang, Y. Pei, A. D. Lalonde, and G. J. Snyder, "Material Design Considerations Based on Thermoelectric Quality Factor," in *Thermoelectric Nanomaterials - Materials Design and Applications*, Springer S., K. Koumoto and T. Mori, Eds. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, p. 3–32.
- (26) J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, "New and Old Concepts in Thermoelectric Materials," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 48, p. 8616–8639, 2009.
- (27) X. Zhang and L.-D. Zhao, "Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity," *J. Materiomics*, vol. 1, p. 92–105, 2015.
- (28) A. M. Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, and T. M. Tritt, "Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 97, p. 1–22, 2015.
- (29) G. Tan, L.-D. Zhao, and M. G. Kanatzidis, "Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials," *Chem. Rev.*, vol. 116, p. 12123–12149, 2016.
- (30) W. G. Zeier *et al.*, "Thinking Like a Chemist: Intuition in Thermoelectric Materials," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, p. 6826–6841, 2016.
- (31) J. P. Heremans *et al.*, "Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States," *Science*, vol. 321, p. 554–557, 2008.
- (32) L.-D. Zhao *et al.*, "All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, p. 3346–3355, 2013.
- (33) Y.-L. Pei *et al.*, "High Thermoelectric Performance Realized in a BiCuSeO System by Improving Carrier Mobility through 3D Modulation Doping," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, p. 13902–13908, 2014.
- (34) X. W. Wang *et al.*, "Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. n° 193121, 2008.
- (35) L.-D. Zhao, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, "The panoscopic approach to high

- performance thermoelectrics," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, p. 251–268, 2014.
- (36) K. Biswas *et al.*, "High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures," *Nature*, vol. 489, p. 414–418, 2012.
- (37) J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, and M. Zhou, "High-performance nanostructured thermoelectric materials," *NPG Asia Mater.*, vol. 2, p. 152–158, 2010.
- (38) D. Champier, "Thermoelectric generators: A review of applications," *Energy Convers. Manag.*, vol. 140, p. 167–181, 2017.
- (39) L. B. Hunt, "The Early History of the Thermocouple," *Platin. Met. Rev.*, vol. 8, p. 23–28, 1964.
- (40) A. R. Urbanitzky, *Electricity in the service of man, Volume 10*. Рипол Классик, 1896.
- (41) K. M. Saqr and M. N. Musa, "Critical review of thermoelectrics in modern power generation applications," *Therm. Sci.*, vol. 13, p. 165–174, 2009.
- (42) G. H. Rinehart, "Design characteristics and fabrication of radioisotope heat sources for space missions," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 39, p. 305–319, 2001.
- (43) R. C. O'Brien *et al.*, "Safe radioisotope thermoelectric generators and heat sources for space applications," *J. Nucl. Mater.*, vol. 377, p. 506–521, 2008.
- (44) J. Yang and T. Caillat, "Thermoelectric materials for space and automotive power generation," *MRS Bull.*, vol. 31, p. 224–229, 2006.
- (45) E. Levner, I. Linkov, and J.-M. Proth, *Strategic Management of Marine Ecosystems, Series IV: Earth and Environmental Sciences - vol. 50*. Springer, Dordrecht, 2005.
- (46) Y. Xie, S. Wu, and C.-J. Yang, "A thermoelectric cap for seafloor hydrothermal vents," *Energy Convers. Manag.*, vol. 109, p. 166–174, 2016.
- (47) T. C. Holgate *et al.*, "Increasing the Efficiency of the Multi-mission Radioisotope Thermoelectric Generator," *J. Electron. Mater.*, vol. 44, p. 1814–1821, 2015.
- (48) J. Manyika *et al.*, "The Internet of Things: Mapping the Value Beyond the Hype," McKinsey Global Institute, 2015.
- (49) "Internet of Things (IoT) 2018 - Market Statistics, Use Cases and Trends," Calsoft, 2018.
- (50) Y. Ma *et al.*, "Health Internet of Things : Recent Applications and Outlook Health," *J. Internet Technol.*, vol. 16, p. 351–362, 2015.
- (51) P. D. Mitcheson *et al.*, "Energy Harvesting from Human and Machine Motion for Wireless Electronic Devices," *Proc. IEEE*, vol. 96, p. 1457–1486, 2008.
- (52) M. Kishi *et al.*, "Micro-Thermoelectric Modules and Their Application to Wristwatches as an Energy Source," in *18th International Conference on Thermoelectrics*, 1999, p. 301–307.
- (53) R. J. M. Vullers *et al.*, "Micropower energy harvesting," *Solid State Electron.*, vol. 53, p. 684–693, 2009.
- (54) R. Boucher and Y. Quere, "Sources d'énergie au plutonium pour stimulateurs cardiaques," *J. Nucl. Mater.*, vol. 100, p. 132–136, 1981.
- (55) B. Orr and A. Akbarzadeh, "Prospects of waste heat recovery and power generation using

- thermoelectric generators," *Energ. Procedia*, vol. 110, p. 250–255, 2017.
- (56) B. Li, K. Huang, and Y. Yan, "Thermoelectric Power Generation for Heat Recovery in Automotive Industries," in *Bringing Thermoelectricity into Reality*, P. Aranguren, IntechOpen, 2018, p. 147–161.
- (57) J. Yang and F. R. Stabler, "Automotive Applications of Thermoelectric Materials," *J. Electron. Mater.*, vol. 38, p. 1245–1251, 2009.
- (58) T. M. Tritt and M. A. Subramanian, "Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View," *MRS Bull.*, vol. 31, p. 188–229, 2006.
- (59) Y. Zhang *et al.*, "High-temperature and high-power-density nanostructured thermoelectric generator for automotive waste heat recovery," *Energy Convers. Manag.*, vol. 105, p. 946–950, 2015.
- (60) V. Leonov, "Thermoelectric Energy Harvesting of Human Body Heat for Wearable Sensors," *IEEE Sens. J.*, vol. 13, p. 2284–2291, 2013.
- (61) C. S. Kim *et al.*, "Structural design of a flexible thermoelectric power generator for wearable applications," *Appl. Energy*, vol. 214, p. 131–138, 2018.
- (62) G. Amow, "A Survey of Sub-10W Thermoelectric Generators for Military Applications," Defense R&D Canada - Atlantic, 2010.
- (63) J. Gao, X. Han, X. Lei, and Y. Yu, "TEC power consumption in laser array packaging," *Opt. Quantum Electron.*, vol. 49, n° 139, 2017.
- (64) T. Amthor, M. Sinther, and T. Walther, "An injection-locked, single-mode, continuous wave Ti:Sapphire laser," *Laser Phys. Lett.*, vol. 3, p. 75–78, 2006.
- (65) Y. Ezzahri *et al.*, "Dynamical behavior and cut-off frequency of Si/SiGe microcoolers," *Superlattices Microstruct.*, vol. 41, p. 7–16, 2007.
- (66) D. Enescu and E. O. Virjoghe, "A review on thermoelectric cooling parameters and performance," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, p. 903–916, 2014.
- (67) K. P. Bloschock and A. Bar-Cohen, "Advanced thermal management technologies for defense electronics," *Proc. SPIE*, vol. 8405, n°840501–1, 2012.
- (68) S. Elbel *et al.*, "Development of Microclimate Cooling Systems for Increased Thermal Comfort of Individuals," in *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, 2012, n° 2149.
- (69) A. B. Kustas *et al.*, "High Efficiency Thermoelectric Coolers for use in Firefighter Applications," in *10th International Energy Conversion Engineering Conference*, 2012.
- (70) D. Zhao *et al.*, "Personal thermal management using portable thermoelectrics for potential building energy saving," *Appl. Energy*, vol. 218, p. 282–291, 2018.
- (71) G. Homm and P. J. Klar, "Thermoelectric materials - Compromising between high efficiency and materials abundance," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 5, p. 324–331, 2011.
- (72) C. Zhang, K. Li, and J. Deng, "Real-time estimation of battery internal temperature based on a simplified thermoelectric model," *J. Power Sources*, vol. 302, p. 146–154, 2016.
- (73) C. Alaoui, "Solid-State Thermal Management for Lithium-Ion EV Batteries," *IEEE Trans. Veh.*

- Technol.*, vol. 62, p. 98–107, 2013.
- (74) T. H. Kwan, X. Wu, and Q. Yao, “Multi-objective genetic optimization of the thermoelectric system for thermal management of proton exchange membrane fuel cells,” *Appl. Energy*, vol. 217, p. 314–327, 2018.
- (75) K. J. Schulz, J. H. DeYoung, R. R. Seal II, and D. C. Bradley, Eds., “U.S. Geological Survey: Critical Mineral Resources of the United States - Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply,” Reston, Virginia, 2017.
- (76) Z.-H. Ge *et al.*, “Low-cost, abundant binary sulfides as promising thermoelectric materials,” *Mater. Today*, vol. 19, p. 227–239, 2016.
- (77) G. Ren *et al.*, “High Performance Oxides-Based Thermoelectric Materials,” *JOM the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 67, p. 211–221, 2015.
- (78) C. Gayner and K. K. Kar, “Recent advances in thermoelectric materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 83, p. 330–382, 2016.
- (79) Y. Yin, B. Tudu, and A. Tiwari, “Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules,” *Vacuum*, vol. 146, p. 356–374, 2017.
- (80) M. C. Steele and F. D. Rosi, “Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of Germanium-Silicon Alloys,” *J. Appl. P.*, vol. 29, p. 1517–1520, 1958.
- (81) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, “Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 727–731, 1993.
- (82) M. S. Dresselhaus *et al.*, “New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 19, p. 1043–1053, 2007.
- (83) H. Ohta *et al.*, “Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃,” *Nat. Mater.*, vol. 6, p. 129–134, 2007.
- (84) Y. Mune *et al.*, “Enhanced Seebeck coefficient of quantum-confined electrons in SrTiO₃/SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ superlattices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 192105, 2007.
- (85) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O’Quinn, “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit,” *Nature*, vol. 413, p. 597–602, 2001.
- (86) M. Winkler *et al.*, “Current Status in Fabrication, Structural and Transport Property Characterization, and Theoretical Understanding of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ Superlattice Systems,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 638, p. 2441–2454, 2012.
- (87) B. Poudel *et al.*, “High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys,” *Science*, vol. 320, p. 634–635, 2008.
- (88) X. Tang *et al.*, “Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi₂Te₃ with layered nanostructure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 012102, 2007.
- (89) A. D. LaLonde, Y. Pei, and G. J. Snyder, “Reevaluation of PbTe_{1-x}I_x as high performance n-type thermoelectric material,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, p. 2090–2096, 2011.
- (90) Y. Pei, A. LaLonde, S. Iwanaga, and G. J. Snyder, “High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, p. 2085–2089, 2011.

- (91) G. Joshi *et al.*, "Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys," *Nano Lett.*, vol. 8, p. 4670–4674, 2008.
- (92) I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, "Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. R12685 – R12687, 1997.
- (93) K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, "High-Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ Single Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, p. 4644–4647, 2001.
- (94) P. Qiu *et al.*, "Sulfide bornite thermoelectric material - a natural mineral with ultralow thermal conductivity," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, p. 4000–4006, 2014.
- (95) G. Guélou, A. V Powell, and P. Vaqueiro, "Ball milling as an effective route for the preparation of doped bornite: synthesis, stability and thermoelectric properties," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, p. 10624–10629, 2015.
- (96) V. Pavan Kumar *et al.*, "The crucial role of selenium for sulphur substitution in the structural transitions and thermoelectric properties of Cu_5FeS_4 bornite," *Dalt. Trans.*, vol. 46, p. 2174–2183, 2017.
- (97) S. O. J. Long, A. V Powell, P. Vaqueiro, and S. Hull, "High Thermoelectric Performance of Bornite through Control of the Cu(II) Content and Vacancy Concentration," *Chem. Mater.*, vol. 30, p. 456–464, 2018.
- (98) J. Li, Q. Tan, and J.-F. Li, "Synthesis and property evaluation of CuFeS_{2-x} as earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 551, p. 143–149, 2013.
- (99) Y. Li *et al.*, "Thermoelectric transport properties of diamond-like $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ tetrahedral compounds," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, p. n° 203705, 2014.
- (100) V. Pavan Kumar *et al.*, "Designing a Thermoelectric Copper-Rich Sulfide from a Natural Mineral: Synthetic Germanite $\text{Cu}_{22}\text{Fe}_8\text{Ge}_4\text{S}_{32}$," *Inorg. Chem.*, vol. 56, p. 13376–13381, 2017.
- (101) C. Bourgès *et al.*, "Low thermal conductivity in ternary $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ compound," *Acta Mater.*, vol. 97, p. 180–190, 2015.
- (102) V. Pavan Kumar *et al.*, "Copper Hyper-Stoichiometry: The Key for the Optimization of Thermoelectric Properties in Stannoidite $\text{Cu}_{8+x}\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_2\text{S}_{12}$," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, p. 16454–16461, 2017.
- (103) K. Biswas, L.-D. Zhao, and M. G. Kanatzidis, "Tellurium-Free Thermoelectric: The Anisotropic n-Type Semiconductor Bi_2S_3 ," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, p. 634–638, 2012.
- (104) X. Du, F. Cai, and X. Wang, "Enhanced thermoelectric performance of chloride doped bismuth sulfide prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 587, p. 6–9, 2014.
- (105) K. Suekuni *et al.*, "High-performance thermoelectric minerals : Colusites $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ (M = Ge, Sn)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. n° 132107, 2014.
- (106) K. Suekuni, F. S. Kim, and T. Takabatake, "Tunable electronic properties and low thermal conductivity in synthetic colusites $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($x \leq 4$, M = Ge, Sn)," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 063706, 2014.
- (107) C. Bourgès *et al.*, "High-Performance Thermoelectric Bulk Colusite by Process Controlled Structural Disorder," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, p. 2186–2195, 2018.

- (108) P. Gao, J. D. Davis, V. V. Poltavets, and T. P. Hogan, "The p-type $\text{Mg}_2\text{Li}_x\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ thermoelectric materials synthesized by a B_2O_3 encapsulation method using Li_2CO_3 as the doping agent," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, p. 929–934, 2016.
- (109) W. Liu *et al.*, "Eco-friendly high-performance silicide thermoelectric materials," *Natl. Sci. Rev.*, vol. 4, p. 611–626, 2017.
- (110) P. Gao *et al.*, "Reduced lattice thermal conductivity in Bi-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 202104, 2014.
- (111) W. Liu *et al.*, "n-type thermoelectric material $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ for high power generation," *PNAS*, vol. 112, p. 3269–3274, 2015.
- (112) M.-L. Liu, F.-Q. Huang, L.-D. Chen, and I.-W. Chen, "A wide-band-gap p-type thermoelectric material based on quaternary chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{ZnSnQ}_4$ (Q = S, Se)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 202103, 2009.
- (113) A. Kosuga *et al.*, "High-temperature thermoelectric properties and thermal stability in air of copper zinc tin sulfide for the p-type leg of thermoelectric devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, n° 061801, 2015.
- (114) E. Guilmeau, A. Maignan, C. Wan, and K. Koumoto, "On the effects of substitution, intercalation, non-stoichiometry and block layer concept in TiS_2 based thermoelectrics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 24541–24555, 2015.
- (115) K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, and M. Koyano, "Thermoelectric Properties of Mineral Tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with Low Thermal Conductivity," *Appl. Phys. Express*, vol. 5, p. n° 051201, 2012.
- (116) K. Suekuni *et al.*, "High-performance thermoelectric mineral $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, p. n° 043712, 2013.
- (117) X. Lu *et al.*, "High Performance Thermoelectricity in Earth-Abundant Compounds Based on Natural Mineral Tetrahedrites," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, p. 342–348, 2013.
- (118) T. Barbier *et al.*, "Structural stability of the synthetic thermoelectric ternary and nickel-substituted tetrahedrite phases," *J. Alloys Compd.*, vol. 634, p. 253–262, 2015.
- (119) T. Barbier *et al.*, "Thermoelectric Materials: A New Rapid Synthesis Process for Nontoxic and High-Performance Tetrahedrite Compounds," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, p. 51–56, 2016.
- (120) Y. Shen *et al.*, "Eco-friendly p-type Cu_2SnS_3 thermoelectric material : crystal structure and transport properties," *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 32501, 2016.
- (121) H. Zhao *et al.*, "Cobalt-doping in Cu_2SnS_3 : enhanced thermoelectric performance by synergy of phase transition and band structure modification," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, p. 23267–23275, 2017.
- (122) Y.-H. Hou and L.-S. Chang, "Optimization on the figure-of-merit of P-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ Type-I clathrate grown via the Bridgman method by fine tuning Ga/Ge ratio," *J. Alloys Compd.*, vol. 736, p. 108–114, 2018.
- (123) M. Christensen, S. Johnsen, and B. B. Iversen, "Thermoelectric clathrates of type I," *Dalt. Trans.*, vol. 39, p. 978–992, 2010.
- (124) A. F. May, E. S. Toberer, A. Saramat, and G. J. Snyder, "Characterization and analysis of

- thermoelectric transport in n-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_{30+x}$," *Phys. Rev. B*, vol. 80, n° 125205, 2009.
- (125) J.-H. Kim *et al.*, "High thermoelectric performance of type-III clathrate compounds of the Ba-Ge-Ga system," *Acta Mater.*, vol. 54, p. 2057–2062, 2006.
- (126) E. S. Toberer, M. Christensen, B. B. Iversen, and G. J. Snyder, "High temperature thermoelectric efficiency in $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$," *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 075203, 2008.
- (127) B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, "Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials," *Science*, vol. 272, p. 1325–1328, 1996.
- (128) J. R. Salvador *et al.*, "Transport and mechanical properties of Yb-filled skutterudites," *Philos. Mag.*, vol. 89, p. 1517–1534, 2009.
- (129) X. Shi *et al.*, "Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, p. 7837–7846, 2011.
- (130) M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernández, and M. Martín-González, "Skutterudites as Thermoelectric Materials: revisited," *RSC Adv.*, vol. 5, p. 41653–41667, 2015.
- (131) J. Sui *et al.*, "Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, p. 2916–2920, 2013.
- (132) Y. Liu *et al.*, "Synergistically Optimizing Electrical and Thermal Transport Properties of BiCuSeO via a Dual-Doping Approach," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 1502423, 2016.
- (133) L. Pan *et al.*, "Realization of n-type and enhanced thermoelectric performance of p-type BiCuSeO by controlled iron incorporation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, p. 13340–13349, 2018.
- (134) Q. Tan *et al.*, "Thermoelectrics with earth abundant elements: low thermal conductivity and high thermopower in doped SnS ," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, p. 17302–17306, 2014.
- (135) Q. Tan and J.-F. Li, "Thermoelectric Properties of Sn-S Bulk Materials Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering," *J. Electron. Mater.*, vol. 43, p. 2435–2439, 2014.
- (136) Y. Liu *et al.*, "Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, p. 1337–1340, 2005.
- (137) M. Ito *et al.*, "Effect of Partial Substitution of 3d Transition Metals for Co on the Thermoelectric Properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$," *Mater. Trans.*, vol. 43, p. 601–607, 2002.
- (138) M. Ito *et al.*, "Synthesis of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ thermoelectric oxides by the polymerized complex method," *Scr. Mater.*, vol. 48, p. 403–408, 2003.
- (139) Z. Lu *et al.*, "High-Figure-of-Merit Thermoelectric La-Doped A-Site-Deficient SrTiO_3 Ceramics," *Chem. Mater.*, vol. 28, p. 925–935, 2016.
- (140) K. Koumoto *et al.*, "Oxide Thermoelectric Materials: A Nanostructuring Approach," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, p. 363–394, 2010.
- (141) A. Kikuchi, N. Okinaka, and T. Akiyama, "A large thermoelectric figure of merit of La-doped SrTiO_3 prepared by combustion synthesis with post-spark plasma sintering," *Scr. Mater.*, vol. 63, p. 407–410, 2010.
- (142) Y. Liu *et al.*, "Demonstration of a phonon-glass electron-crystal strategy in $(\text{Hf,Zr})\text{NiSn}$ half-

- Heusler thermoelectric materials by alloying," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, p. 22716–22722, 2015.
- (143) C. Fu *et al.*, "Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials," *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 8144, 2015.
- (144) J. Yu, K. Xia, X. Zhao, and T. Zhu, "High performance p-type half-Heusler thermoelectric materials," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, n° 113001, 2018.
- (145) L. Bocher *et al.*, "CaMn_{1-x}Nb_xO₃ (x < 0.08) Perovskite-Type Phases As Promising New High-Temperature n-Type Thermoelectric Materials," *Inorg. Chem.*, vol. 47, p. 8077–8085, 2008.
- (146) R. Kabir *et al.*, "Role of Bi doping in thermoelectric properties of CaMnO₃," *J. Alloy.*, vol. 628, p. 347–351, 2015.
- (147) N. Van Nong, N. Pryds, S. Linderoth, and M. Ohtaki, "Enhancement of the Thermoelectric Performance of p-Type Layered Oxide Ca₃Co₄O_{9+δ} Through Heavy Doping and Metallic Nano-inclusions," *Adv. Mater.*, vol. 23, p. 2484–2490, 2011.
- (148) Y. Wang *et al.*, "Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped Ca₃Co₄O_{9+δ} by cold high-pressure fabrication," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 033708, 2010.
- (149) E. S. Toberer *et al.*, "Traversing the Metal-Insulator Transition in a Zintl Phase: Rational Enhancement of Thermoelectric Efficiency in Yb₁₄Mn_{1-x}Al_xSb₁₁," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, p. 2795–2800, 2008.
- (150) J. Shuai *et al.*, "Recent progress and future challenges on thermoelectric Zintl materials," *Mater. Today Phys.*, vol. 1, p. 74–95, 2017.
- (151) M. Ohtaki, K. Araki, and K. Yamamoto, "High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics," *J. Electron. Mater.*, vol. 38, p. 1234–1238, 2009.
- (152) P. Jood *et al.*, "Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties," *Nano Lett.*, vol. 11, p. 4337–4342, 2011.
- (153) D. Bérardan, E. Guilmeau, A. Maignan, and B. Raveau, "In₂O₃:Ge, a promising n-type thermoelectric oxide composite," *Solid State Commun.*, vol. 146, p. 97–101, 2008.
- (154) D. Bérardan, E. Guilmeau, A. Maignan, and B. Raveau, "Enhancement of the thermoelectric performances of In₂O₃ by the coupled substitution of M²⁺/Sn⁴⁺ for In³⁺," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. n° 064918, 2008.
- (155) J.-L. Lan *et al.*, "Enhanced thermoelectric performance of In₂O₃-based ceramics via Nanostructuring and Point Defect Engineering," *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 7783, 2015.

Chapitre II : Etude de l'influence de faibles taux d'indium sur les défauts structuraux et les performances thermoélectriques du ZnO

1) Introduction	61
2) Etat de l'art.....	63
2.1) Structure cristalline et non-stœchiométrie.....	64
2.2) Défauts structuraux et propriétés thermoélectriques.....	65
3) Elaboration des matériaux	67
4) Etude structurale et microstructurale.....	68
5) Influence de l'indium sur les propriétés thermoélectriques.....	76
5.1) Propriétés de transport électronique	76
5.2) Propriétés de transport thermique.....	78
6) Facteur de mérite.....	81
7) Conclusion.....	82
Références bibliographiques.....	84

1) Introduction

Les matériaux thermoélectriques conventionnels présentés dans le chapitre I.9.1 sont, pour la plupart, constitués d'éléments toxiques, peu abondants et/ou dispendieux, agissant au détriment de leur intégration à grande échelle dans les générateurs thermoélectriques. Depuis quelques décennies, les recherches se tournent progressivement vers la conception de nouveaux matériaux disposant d'un rapport performance/prix plus avantageux. A cet égard, la famille des oxydes dispose de sérieux atouts et s'illustre notamment dans la gamme des hautes températures, malgré un rendement de conversion qui demeure modeste (cf. chapitre I.9.2). Les matériaux oxydes peuvent bénéficier d'une haute stabilité chimique en atmosphère oxydante qui leur confère un avantage décisif sur les composés intermétalliques et les chalcogénures (S, Se, Te) communément étudiés.¹ Au cours des 15 dernières années, les oxydes de type-*n* : SrTiO₃, CaMnO₃, In₂O₃ et ZnO ont été particulièrement étudiés, conduisant à l'augmentation progressive du *ZT* de ces matériaux. En vertu de son abondance, de son faible coût et de son innocuité, l'oxyde de zinc semble être un composé particulièrement attractif. A l'instar de nombreux oxydes, cette phase souffre toutefois d'une résistivité électrique élevée et d'une très forte conductivité thermique, qui constituent un frein important à son utilisation pour la thermoélectricité.

Le contrôle des propriétés électroniques de l'oxyde de zinc est habituellement réalisé à l'aide d'un dopage de type-*n* par un élément trivalent (Al, Ga ou In).²⁻⁸ Pour améliorer plus encore le *ZT*, il est cependant nécessaire d'avoir recours à des stratégies complémentaires (cf. chapitre I.6) afin de diminuer la conductivité thermique intrinsèquement élevée du matériau. Dans cet objectif, la réduction de la taille des grains s'est déjà révélée efficace pour drastiquement augmenter la diffusion des phonons dans les oxydes. La conductivité thermique à 300 K d'échantillons de SrTiO₃ a par exemple été diminuée de $\sim 8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $\sim 5,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, en abaissant la taille des grains de 20 μm à 50 nm.⁹ Dans le cas de l'oxyde de zinc, une telle stratégie de nanostructuration a également permis à Jood *et al.* de réduire la conductivité thermique du ZnO à 300 K d'un facteur 7.¹⁰

Néanmoins, la stabilité des nanostructures dans les conditions réelles d'utilisation des modules thermoélectriques est une question récurrente. Les études ayant atteint des ZT s élevés par ce biais s'attardent peu sur le maintien des performances lors d'un cycle prolongé à haute température. Pour les oxydes, il est hautement probable que les températures élevées d'utilisation soient la cause d'une croissance granulaire qui diminuera le nombre d'interfaces diffusant les phonons et dégradera ainsi progressivement le ZT du matériau.

Dans le cas du ZnO, le contrôle des défauts ponctuels¹¹ et des interfaces¹²⁻¹⁴ offre une alternative pertinente à la nanostructuration. A ce titre, la structure en couches présente dans les phases homologues $M_2O_3(ZnO)_m$ ($m =$ entier, $M = Al, Ga, In, Fe$) a été utilisée avec succès pour limiter la conductivité thermique en réduisant fortement le libre parcours moyen des phonons.¹⁵⁻²²

Cette stratégie s'avère également appropriée pour des concentrations en cations trivalents M^{3+} plus faibles, grâce à la formation de défauts planaires au sein des échantillons $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Ga, In, Fe$).^{8, 23} L'apparition de ces défauts pour des teneurs inférieures à 0,5 at% témoigne de la faible solubilité des cations M^{3+} dans la structure.²⁴ Toutefois, la majorité des études se concentre sur des fractions de substituants $x \geq 1$ at% en raison de facteurs de puissance plus importants et de conductivités thermiques plus faibles.⁶ Ainsi, de nombreuses zones d'ombre demeurent quant à l'effet des très faibles substitutions sur la structure et sur les propriétés thermoélectriques des composés $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Ga, In, Fe$).

La détermination de l'influence des défauts structuraux apparaissant pour des faibles teneurs en cations M^{3+} est donc une étape nécessaire dans la compréhension des mécanismes permettant d'abaisser la conductivité thermique dans l'oxyde de zinc.

De plus, contrairement aux grains de taille nanométrique, les défauts planaires formés dans ces phases sont thermodynamiquement stables, y compris à haute température. Ils offrent par conséquent une solution adaptée pour assurer une faible conductivité thermique dans le matériau tout au long de la durée de vie du module thermoélectrique.

L'influence des faibles taux de substitution de Ga sur la présence de défauts structuraux au sein du ZnO et sur les propriétés thermoélectriques résultantes a été récemment documentée dans la littérature.²³ A notre connaissance, une telle étude n'a

toutefois pas été entreprise dans le cas de l'indium pour les très faibles taux de substitution. Cette première partie aura donc pour objectif la synthèse des composés $Zn_{1-x}In_xO$ avec une faible concentration d'indium (≤ 2 at%) ainsi que l'étude structurale détaillée des défauts structuraux induits par l'ajout d'indium. Enfin, les performances thermoélectriques des composés seront analysées et corrélées à la présence des défauts structuraux dans les échantillons.

2) Etat de l'art

L'oxyde de zinc est un composé naturel abondant, utilisé depuis des siècles pour ses vertus médicinales et comme pigment. A l'heure actuelle, il est encore employé massivement dans l'industrie du caoutchouc, dans les produits pharmaceutiques, les peintures, les revêtements, les filtres de cigarettes, en tant que céramique, et même comme additif alimentaire. Son utilisation est ainsi maîtrisée dans de nombreux domaines industriels et son omniprésence dans la vie courante depuis des siècles plaide en faveur de son innocuité.

Il faut néanmoins attendre 1996 avant que le ZnO ne soit réellement envisagé pour des applications dans le domaine thermoélectrique.²⁵ En effet, ce matériau présente de prime abord de nombreuses caractéristiques peu propices à l'obtention d'un facteur de mérite élevé. Le band-gap du matériau (3,3 eV à 300 K)²⁶ excède de loin la valeur optimale préconisée par J. O. Sofo et G. D. Mahan pour les matériaux à band-gap direct ($> 6k_B T$),²⁷ trahissant la résistivité électrique importante du composé. De plus, la grande différence d'électronégativité entre l'oxygène et le zinc, confère au matériau des liaisons avec un caractère ionique marqué, agissant au détriment de la mobilité des porteurs de charge. Enfin, la structure simple du composé et la présence d'atomes légers sont inéluctablement associés à une très forte conductivité thermique de réseau. Il possède cependant l'avantage d'être naturellement dégénéré ce qui lui confère des propriétés de transport électronique plus attractives pour la thermoélectricité.

2.1) Structure cristalline et non-stœchiométrie

L'oxyde de zinc est un composé binaire qui cristallise, à pression atmosphérique, dans une structure hexagonale wurtzite de groupe d'espace $P6_3mc$. Les principaux paramètres structuraux de cette phase sont répertoriés en Figure II-1b.²⁸ Elle est constituée de tétraèdres de zinc entourés par 4 atomes d'oxygène (Figure II-1a).

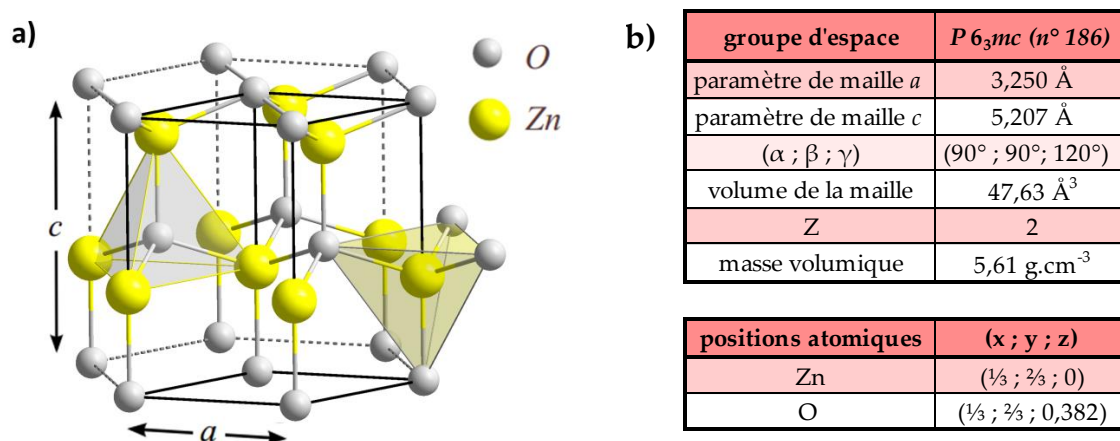


Figure II-1 : (a) Structure cristalline et (b) principaux paramètres structuraux de l'oxyde de zinc.²⁸

Le ZnO est par ailleurs un oxyde de type- n dû à la présence de lacunes d'oxygène et/ou d'atomes interstitiels de zinc au sein de la structure. Les propriétés de transport électronique varient donc fortement selon les conditions de synthèse employées (pression partielle d'oxygène, température, cycle thermique, atmosphère...). En effet, ces paramètres ont une répercussion directe sur la volatilisation de l'oxygène, modifiant ainsi la quantité de défauts intrinsèques et la concentration en porteurs de charge dans le matériau.²⁹

2.2) Défauts structuraux et propriétés thermoélectriques

Dans le dessein d'utiliser l'oxyde de zinc pour des applications thermoélectriques, il est nécessaire d'augmenter la concentration en porteurs de charge via la création de défauts extrinsèques. De nombreuses études ont ainsi démontré l'effet bénéfique de la substitution du zinc par des éléments trivalents tels que l'aluminium, le gallium, l'indium et le fer pour augmenter le facteur de puissance et diminuer la conductivité thermique du matériau.¹⁵⁻²²

En 1967, H. Kasper découvre lors de l'étude du système ZnO-In₂O₃ que la variation de la fraction des deux constituants permet la formation des phases homologues In₂O₃(ZnO)_m.³⁰ P. J. Cannard et R. J. Tilley réalisent par la suite la première observation en microscopie électronique en transmission des phases homologues In₂O₃(ZnO)_m.³¹ A cette occasion, ils constatent que la structure est composée de blocs de ZnO et de couches d'oxyde d'indium alternées régulièrement selon l'axe *c* de la maille. La formation de ces phases homologues est néanmoins conditionnée à l'utilisation d'une fraction importante d'oxyde d'indium.

Dans le cas d'une faible concentration d'indium, la substitution du Zn dans les échantillons Zn_{1-x}In_xO est responsable de la formation de deux types de défauts : les « inversion boundaries » (IBs) basaux (*b*) et pyramidaux (*p*). Ceux-ci sont illustrés en Figure II-2 et prennent respectivement place le long des plans basaux (0001) et pyramidaux (2 $\bar{1}\bar{1}1$) (*l* = 2, 4, 5, 6) de la structure wurtzite.^{24, 32} Selon Rečnik *et al.* les *b*-IBs sont constitués d'une monocouche d'atomes d'indium liés à 6 oxygènes. Le modèle proposé montre aussi que ces couches octaédriques InO₆ permettent l'interconnexion de deux domaines de ZnO en orientation tête-à-tête.^{24, 33}

L'apparition de ces défauts tend à prouver que la solubilité des éléments trivalents tels que l'indium et le gallium est inexistante dans la structure de l'oxyde de zinc. Cette absence de solubilité pourrait être liée à une coordination préférentielle de l'indium en configuration octaédrique comme dans la structure In₂O₃ bixbyite plutôt que dans la géométrie tétraédrique du Zn au sein du ZnO.

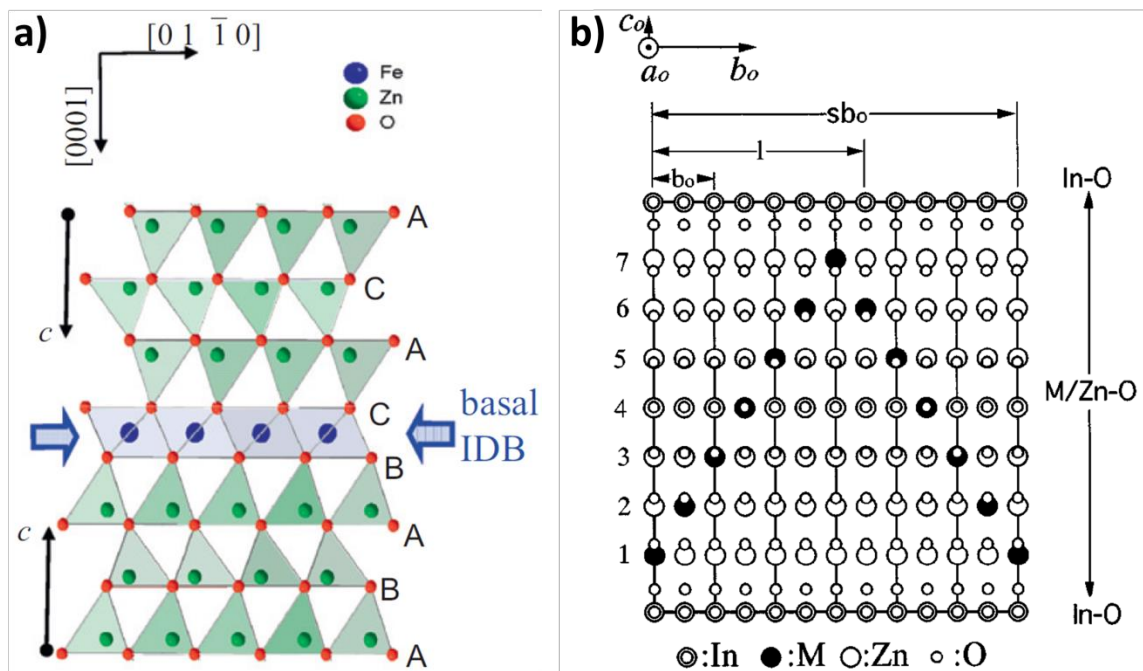


Figure II-2 : (a) Modèle structural du défaut *b*-IB selon la projection $[2\bar{1}\bar{1}0]$ montrant la couche monoatomique d'atomes d'indium en coordinence octaédrique ainsi que les deux blocs de ZnO en orientation tête-à-tête.²⁴ (b) Modèle structural du défaut *p*-IB formé entre deux *b*-IBs adjacents.¹⁹

Cette absence de solubilité a notamment été exploitée au sein d'échantillons co-substitués Ga/In pour des taux inférieurs à 1 at% dans le but de créer des défauts planaires et de bénéficier d'une importante réduction de la conductivité thermique.³⁴

Il est intéressant de noter que des résultats obtenus sur des films minces laissent à penser que la solubilité de l'indium puisse être possible dans le cas d'échantillons non massifs. Ainsi, des taux de substitution avoisinant 3 at% ont été rapportés, sans que la présence de défauts *b*-IBs ou *p*-IBs ne soit consignée.^{3, 35, 36} La technique de dépôt employée et les faibles températures de synthèse semblent donc modérer la migration des dopants et leur réorganisation au sein de défauts bidimensionnels. Il est toutefois probable que cette migration des cations M^{3+} ait lieu lors de l'utilisation de ces matériaux en conditions réelles à haute température et qu'elle soit à l'origine de la nucléation et la croissance des IBs au sein des films minces.

A l'heure actuelle, l'oxyde de zinc est un des meilleurs oxydes de type-*n*, avec un *ZT* maximal compris entre 0,45 et 0,65 (à 1273 K) respectivement pour des échantillons nanostructurés et co-substitués.^{5, 10} Ces performances sont cependant obtenues pour des concentrations en cations M^{3+} supérieures à 1 at%, qui permettent d'atteindre un optimum entre le facteur de puissance du matériau et sa conductivité thermique.⁶

Les fractions de cations trivalents inférieures à 1 at% sont donc moins étudiées et l'effet des faibles taux de substitutions sur la structure et les performances des échantillons restent peu documentées.

3) Elaboration des matériaux

La synthèse des échantillons $Zn_{1-x}In_xO$ ($x = 0 ; 0,00125 ; 0,0025 ; 0,005 ; 0,01$ et $0,02$) est réalisée à partir de poudres de ZnO (> 99 %, *Alfa Aesar*) et d' In_2O_3 (> 99,99 %, *Cerac*). Les précurseurs sont mélangés, dans les proportions respectives des différentes compositions, à l'aide d'un broyeur planétaire (*Pulverisette 6 classic line, Fritsch*) pendant 6 cycles de 5 min à 450 tpm. Pour une meilleure homogénéisation, la direction de rotation a été inversée entre chaque cycle. Un liant organique (*Rhodoviol, Prolabo*) est ensuite ajouté goutte à goutte et mélangé aux poudres jusqu'à l'obtention d'une pâte visqueuse. Les échantillons sont alors séchés sous un épiradiateur. Des pastilles de 5 g sont formées pour chaque composition sous une pression uniaxiale de 100 MPa à l'aide d'un moule de 13 mm de diamètre. Les pastilles subissent par la suite une pression isostatique de 300 MPa dans une presse isostatique à froid. Enfin, les différentes pastilles sont placées dans des creusets en alumine pour un cycle thermique sous air à 1673 K pendant 10 h. La montée en température et le refroidissement sont effectués à une vitesse de 100 K.h⁻¹. A l'issue de ce traitement, les échantillons possèdent des densités relatives égales à 91,4% ; 91,8% ; 90,4% ; 87,9% ; 88,4% et 89,7% respectivement pour $x = 0 ; 0,00125 ; 0,0025 ; 0,005 ; 0,01$ et $0,02$. Pour conclure, les pastilles sont découpées en vue d'effectuer les différentes caractérisations.

4) Etude structurale et microstructurale

La Figure II-3a présente les diffractogrammes de rayons X des échantillons de la série $Zn_{1-x}In_xO$ ($0 \leq x \leq 0,02$). Ceux-ci ont été effectués sur la poudre des différents échantillons contenue dans des capillaires en verre de 5 mm de diamètre afin de limiter l'orientation préférentielle durant l'analyse. Quelle que soit la teneur en indium dans la gamme choisie, tous les pics de diffraction coïncident avec la structure ZnO wurtzite (JCPDS n° 01-070-8072).

L'affinement réalisé en « *profile matching* » sur l'échantillon $x = 0$ confirme que le groupe d'espace $P6_3mc$ et les paramètres de maille $a = 3,250(1) \text{ \AA}$ et $c = 5,207(1) \text{ \AA}$, sont en parfait accord avec la littérature.²⁸ Les facteurs de fiabilité des affinements en *profile matching* diminuent légèrement lorsque la concentration d'indium augmente, avec un déclin notable pour les deux échantillons les plus substitués ($x = 0,01$ et $x = 0,02$). Cette détérioration de la précision des affinements est corrélée à un élargissement des réflexions des plans $\{00l\}$ de la wurtzite lorsque la fraction d'indium augmente.

La Figure II-3b propose un agrandissement illustrant ce phénomène pour la réflexion (002) située à environ $34,5^\circ$. L'apparition de deux pics distincts est ici clairement observable lorsque $x \geq 0,01$. Cet effet provient de l'augmentation de la densité de défauts b -IBs (cf. chapitre II.2.2) selon la direction c lorsque la fraction d'indium augmente. Ce résultat est par ailleurs supporté par les analyses en Microscopie Electronique en Transmission (MET) discutées dans le paragraphe suivant. Plusieurs solutions ont été mises en œuvre pour essayer de prendre en compte l'élargissement des réflexions $\{00l\}$ dans les modèles d'affinement, notamment la présence de monocouches InO_6 formant les défauts b -IBs selon la direction c . Celles-ci n'ont cependant pas permis d'atteindre des facteurs de fiabilité satisfaisants, l'espacement aléatoire des b -IBs, due à la faible teneur d'indium, n'étant pas pris en compte dans les modèles.

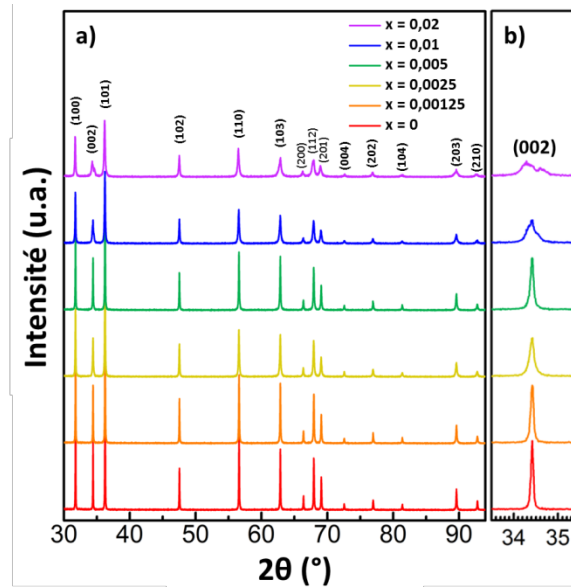


Figure II-3 : (a) Diffractogrammes de rayons X sur poudre des échantillons $Zn_{1-x}In_xO$ ($0 \leq x \leq 0,02$), (b) agrandissement de la réflexion (002) présentant un élargissement marqué pour les deux teneurs d'indium les plus élevées.

La résolution inhérente à la technique de diffraction de rayons X employée se révèle insuffisante pour rendre compte de l'influence des très faibles fractions d'indium sur la structure/microstructure des échantillons. La microscopie électronique en transmission a donc été utilisée pour supporter les conjectures réalisées à partir des diffractogrammes et vérifier la présence d'IBs dans les échantillons les moins substitués.

La Figure II-4 dévoile une micrographie haute résolution réalisée par MET à l'interface entre deux grains de ZnO présents dans l'échantillon $x = 0,005$. La diffraction électronique confirme que le grain n°1 ne présente pas d'orientation préférentielle tandis que le grain n°2 est orienté selon la direction [100] de la wurtzite. Ce second grain possède un IB dans le plan basal de la structure ZnO (*b*-IB). La répartition de l'indium au sein de cet échantillon a été étudiée via l'utilisation d'une sonde EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) disposant d'une zone d'analyse d'environ 5 nm. Celle-ci permet d'obtenir des informations localisées sur les 3 zones d'intérêts présentes sur ce cliché : le *b*-IB du grain n°2, le joint de grain entre les grains n°1 et n°2, ainsi qu'une zone exempte de défauts planaires ou d'interfaces au sein du grain n°2. Le résultat des analyses EDS, visibles sur la droite de la

Figure II-4, témoigne que le cœur du grain de ZnO possède une concentration en indium inférieure à la limite de détection. A l'inverse, l'analyse EDS réalisée sur le *b*-IB indique l'existence d'une forte quantité d'indium. De manière analogue, l'analyse au niveau du joint de grain suggère la présence d'une quantité d'indium similaire (~ 1 monocouche) à celle présente dans le défaut *b*-IB. Ce résultat tendrait à prouver que les joints de grains des échantillons contenant de l'indium sont en réalité riches en indium. Cette observation est en adéquation avec l'étude effectuée par N. Daneu *et al.* sur la distribution de Sb entre les IBs et les joints de grains dans le cas d'échantillons de ZnO dopés par diffusion d'antimoine.³⁷ Il a ainsi été démontré que la quantité de Sb au niveau des joints de grains était au moins égale à celle présente dans les IBs une fois ceux-ci formés. Un parallèle peut donc aisément être tracé avec les résultats obtenus sur nos échantillons de $Zn_{1-x}In_xO$.

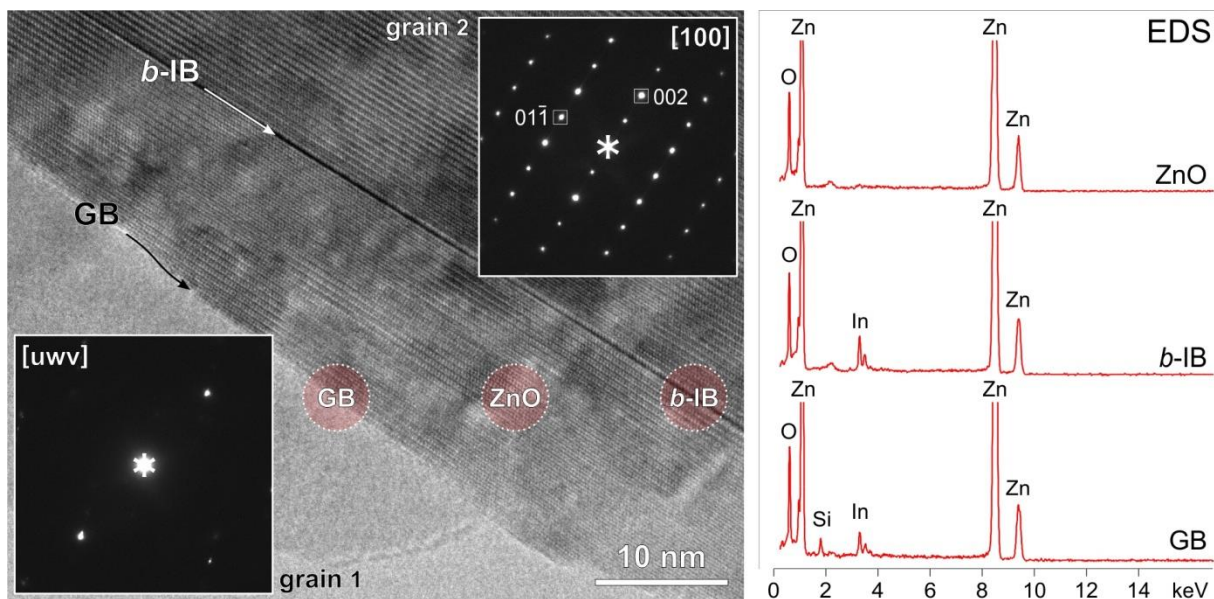


Figure II-4 : (gauche) Micrographie MET haute résolution et (droite) analyse EDS de l'échantillon $x = 0,005$. La flèche blanche indique le défaut *b*-IB du grain n°2, la flèche noire souligne le joint de grain tandis que les trois cercles rouges notent les zones respectives des analyses EDS.

Par la suite, l'étude systématique de tous les échantillons selon la projection [100] a été réalisée au Microscope Electronique en Transmission (MET) afin de détecter la présence

des défauts *b*-IBs et *p*-IBs (Figure II-5). Pour la première fois, cette analyse minutieuse a permis de mettre en évidence la présence de ces 2 types de défauts riches en indium dans toutes les compositions à partir de $x = 0,0025$ (0,25 at%). Sur la Figure II-5, les *b*-IBs sont aisément discernables grâce à la présence de lignes claires parallèles entre les domaines plus sombres de ZnO. De la même façon, il est possible d'entrevoir dans ces échantillons les défauts pyramidaux *p*-IBs au sein des blocs de ZnO. Ceux-ci sont matérialisés par l'apparition d'un contraste plus prononcé avec un angle d'incidence d'approximativement 45° par rapport aux *b*-IBs. Dans la projection utilisée, les *p*-IBs sont inclinés vis-à-vis du faisceau d'électrons incident. Les conditions ne sont donc pas optimales pour l'observation de ces défauts, qui apparaissent par conséquent de manière diffuse.²⁴

La combinaison de ces résultats (présence des défauts *b*-IBs et *p*-IBs) et de ceux obtenus par l'analyse EDS suggère que la solubilité de l'indium dans l'oxyde de zinc est nulle ou, a minima, inférieure à 0,25 at%. De plus, des études menées sur des échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ synthétisés par une voie analogue, ont mis en évidence des conclusions similaires, pointant vers l'absence de solubilité du cation M^{3+} dans la structure.^{23, 38} Enfin, ces résultats sont également confortés par ceux reportés sur des échantillons de ZnO co-dopés Ga/In et pour lesquels la présence de *b*-IBs et *p*-IBs a été décelée par MET dès 0,4 at% ($\text{Zn}_{0,996}\text{Ga}_{0,002}\text{In}_{0,002}\text{O}$).³⁴

Lorsque la teneur en indium s'accroît, la concentration des défauts augmente proportionnellement. Toutefois, eu égard à la faible fraction d'indium utilisée dans cette étude, l'espacement des défauts *b*-IBs au sein des grains demeure irrégulier même pour l'échantillon $x = 0,02$. La non périodicité des défauts planaires est commune pour les structures modulées et est responsable de l'élargissement des pics de diffraction constatée sur les diffractogrammes.³⁹

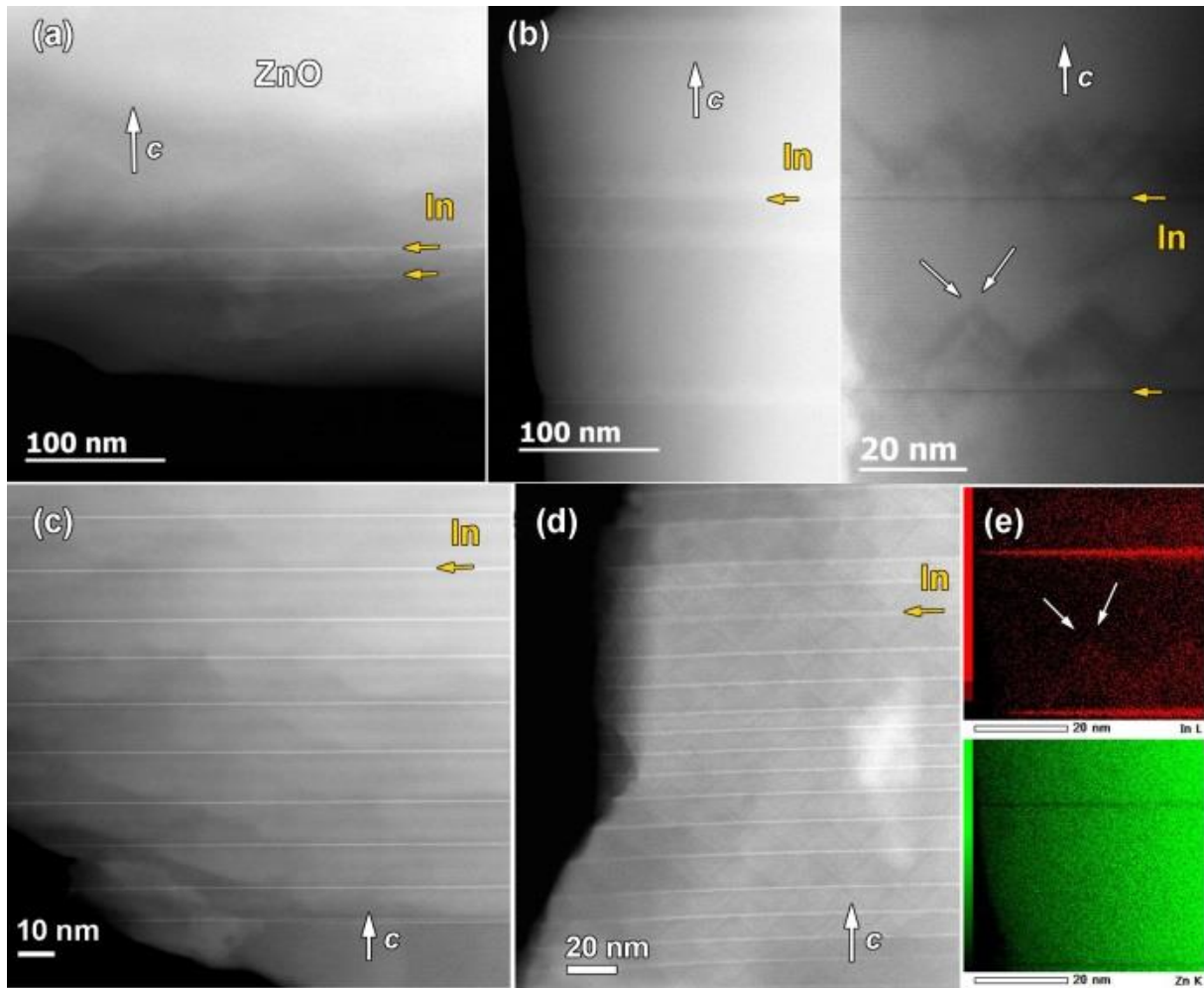


Figure II-5 : Micrographies MET selon l'axe de zone [100] de l'oxyde de zinc pour différents échantillons $Zn_{1-x}In_xO$: (a) $x = 0,0025$ (HAADF), (b) $x = 0,005$ (gauche – HAADF, droite – ABF), (c – d) $x = 0,02$ (HAADF), (e) cartographie élémentaire de l'indium (haut, rouge) et du zinc (bas, vert). Les flèches jaunes indiquent les b-IBs tandis que les flèches blanches inclinées signalent les p-IBs.

Enfin, l'utilisation d'une troisième technique de microscopie a permis d'étudier les échantillons à l'échelle atomique afin d'obtenir de plus amples informations sur la structure des b-IBs. Ainsi, la Figure II-6 regroupe des micrographies obtenues sur l'échantillon $x = 0,02$ selon l'axe de zone [100] par MET grâce à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) et à un détecteur à champ clair annulaire (ABF). Les clichés des Figures II-6a et II-6b mettent distinctement en évidence la présence de lignes parallèles claires. Celles-ci correspondent à des plans d'atomes d'indium qui sont à l'origine des b-IBs. Les défauts p-IBs

sont, pour leur part, discernables sur les micrographies sous forme de lignes sombres diffuses alternant selon les plans pyramidaux entre deux défauts *b*-IBs adjacents.

Bien qu'il ait été montré que les *p*-IBs contiennent une concentration d'indium équivalente aux *b*-IBs,²⁴ la difficulté d'observation sur les micrographies présentées en Figure II-6 s'explique par 2 facteurs. Le contraste diffus des défauts *p*-IBs provient ainsi à la fois de la dilatation locale du réseau mais également de l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons qui ne favorise pas l'observation des plans d'atomes d'indium dans les *p*-IBs. L'utilisation d'un axe de zone $[1\bar{1}0]$ aurait été à cet effet plus approprié.⁴⁰

Le recours à l'imagerie par ABF-MET (Figure II-6c) offre des informations complémentaires en permettant de localiser la position des atomes d'oxygène, et ainsi d'identifier clairement les sous-réseaux anionique et cationique. Par conséquent, la combinaison de ces deux techniques d'imagerie MET sur une même zone atteste que les défauts *b*-IBs sont formés par une monocouche d'atomes d'indium en coordinence octaédrique, tel que proposé par Rečnik *et al.*³³ En outre, le modèle reconstitué à partir des positions des atomes d'oxygène (A, B, C) et de zinc (α , β , γ) permet d'identifier la séquence d'empilement des atomes au travers des *b*-IBs. En accord avec la Figure II-6c, la séquence d'empilement peut ainsi s'écrire : $A\beta-B\alpha-A\beta-B\alpha-A-\beta_{\text{oct}}-C-\gamma B-\beta C-\gamma B-\beta C$. Ceci illustre donc que les deux domaines de ZnO contigus aux *b*-IBs ont des axes polaires *c* en orientation opposée. Dans cette configuration, dite « tête-à-tête », l'axe polaire *c* de chaque bloc de ZnO pointe vers le plan *b*-IBs. Ces résultats sont également en adéquation avec de précédentes études.^{19, 24, 32, 39}

Les images HAADF de haute résolution permettent par ailleurs de déterminer que la distance entre deux plans (002) adjacents est de $d_{(002)} = 0,26$ nm dans le domaine d'oxyde de zinc. La présence du *b*-IB est responsable d'une légère dilatation ($\sim 0,11$ nm) du sous réseau de cations (Zn-Zn). Cette valeur est très proche de la distance de 0,12 nm entre les interstices tétraédriques de type-I (pointant vers le haut) et de type -II (pointant vers le bas), définie par la valeur *u* non-centrosymétrique (0,382) pour la structure ZnO. En vue de la précision spatiale relativement limitée de l'imagerie MET due au phénomène de distorsion, nous pouvons inférer que le sous réseau anionique ne semble pas subir de compression/expansion ($\Delta_{\text{o-o}} \cong 0$) au voisinage du défaut *b*-IB. Ce résultat est congruent avec le précédent travail

réalisé par H. Schmid *et al.* qui consignent une valeur similaire.²⁴ A l'inverse, il est intéressant de noter que, dans le cas de défaut *b*-IBs riches en Sb, le sous réseau anionique subit une compression latérale $\Delta_{O-O} = -0,053$ nm au travers de la couche *b*-IB octaédrique.³³

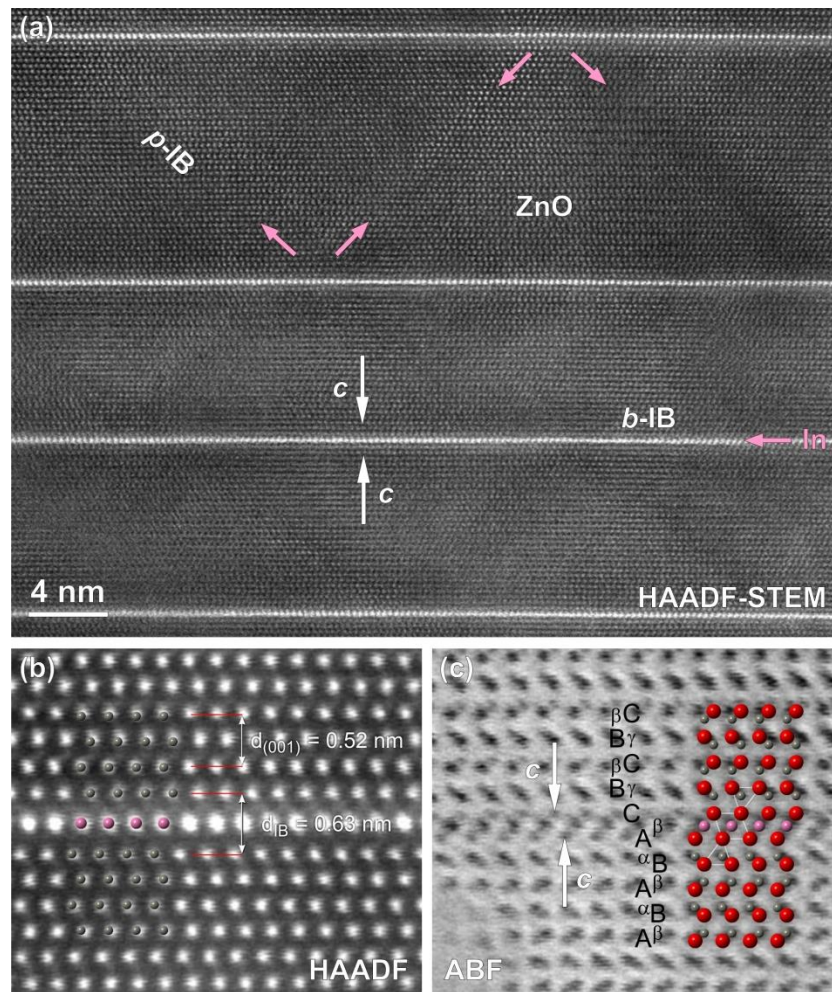


Figure II-6 : Micrographie haute résolution MET de l'échantillon $x = 0,02$ selon l'axe de zone [100]. (a) Image HAADF-MET, les points blancs indiquent les colonnes d'atomes d'indium formant les *b*-IBs. Les flèches roses désignent la position des *p*-IBs inclinés d'environ 45° par rapport aux *b*-IBs. (b) Image HAADF-MET centrée sur un défaut *b*-IB avec superposition des colonnes de cations. (c) Image ABF-MET correspondante, permettant la détermination des positions des colonnes d'oxygène. Un modèle est superposé afin de souligner la séquence d'empilement des couches d'atomes à travers le *b*-IB et la configuration tête-à-tête des domaines de ZnO contigus (rouge = O, gris = Zn, rose = In).

Enfin, une étude de la microstructure des échantillons a été menée sur 3 compositions ($x = 0$, $x = 0,005$ et $x = 0,01$). Les micrographies par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) correspondantes sont illustrées en Figure II-7. Les échantillons de ZnO pur ou possédant une faible teneur en indium ($x \leq 0,005$) sont isotropes avec un diamètre moyen des grains d'environ 20-30 μm . Lorsque la fraction d'indium augmente ($x \geq 0,01$), les grains adoptent une morphologie oblongue et la taille de grains diminue jusqu'à ne plus faire que 10-20 μm de diamètre pour 3-10 μm d'épaisseur dans le cas de l'échantillon $x = 0,01$. L'évolution constatée atteste donc que la présence d'indium et des IBs affecte de façon notable la microstructure des échantillons.⁴¹ La présence d'un plus grand nombre de *b*-IBs dans les grains de ZnO semble favoriser une croissance anisotrope des grains selon les défauts tout en limitant la taille des grains.

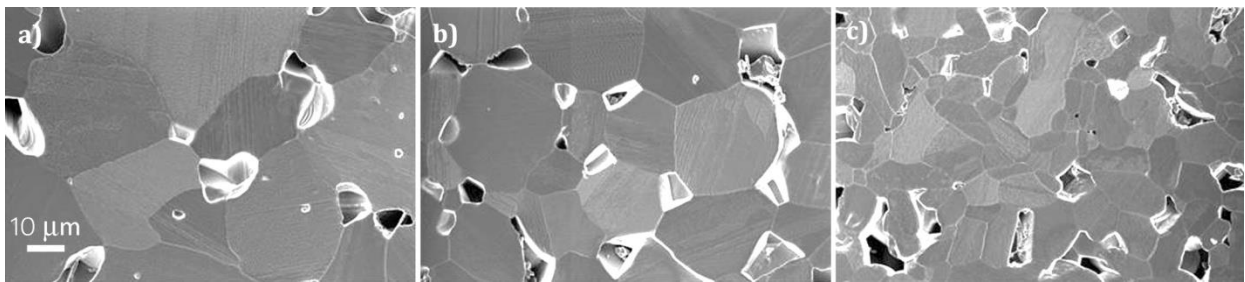


Figure II-7 : Micrographie MEB des échantillons (a) $x = 0$, (b) $x = 0,005$ et (c) $x = 0,01$ de la série $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}$.

L'étude structurale et microstructurale exposée au sein de cette partie est un prérequis important à la discussion des propriétés de transport électronique et thermique dans les échantillons. En effet, l'apparente absence de solubilité des cations In^{3+} dans le ZnO mise à jour grâce à l'analyse MET implique la création de défauts planaires *b*-IBs et *p*-IBs par les cations In^{3+} . Ces atomes occupent ainsi des interstices centrosymétriques (octaédrique ou bipyramide trigonale) au lieu de remplacer les Zn^{2+} au sein des tétraèdres. Ces défauts peuvent donc avoir un rôle important sur les propriétés électroniques et sur la diffusion des phonons.

5) Influence de l'indium sur les propriétés thermoélectriques

5.1) Propriétés de transport électronique

Les propriétés de transport électronique des composés de la série $Zn_{1-x}In_xO$ ($0 \leq x \leq 0,02$) sont reportées sur la Figure II-8. L'échantillon non dopé possède une résistivité électrique proche de $55 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K (Figure II-8a). Cette valeur diminue fortement lorsque la concentration en indium augmente. Elle atteint un minimum d'environ $6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K pour l'échantillon $x = 0,0025$. Ainsi, bien que les observations MET tendent à montrer la formation de défauts riches en indium, le dopage électronique avec ce cation trivalent n'en demeure pas moins efficace. La résistivité électrique reste approximativement identique pour les échantillons contenant une plus forte teneur en indium.

La Figure II-8b détaille les mesures de coefficient Seebeck des différents échantillons en fonction de la température. L'obtention de valeurs négatives confirme que les porteurs de charge prédominants sont les électrons. La présence de ces porteurs de charge est attribuée à la formation de lacunes d'oxygène et/ou d'atomes interstitiels de zinc, tel que rapporté dans la littérature (cf. chapitre II.2.1). La valeur absolue du coefficient Seebeck à 300 K chute drastiquement de $430 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $x = 0$ à $125 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $x = 0,0025$. Ce résultat est en accord avec le déclin de la résistivité observée sur la Figure II-8a. L'augmentation ultérieure de la concentration en indium s'accompagne d'une diminution modérée de la valeur absolue du coefficient Seebeck, qui se stabilise à $\sim 100 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $x = 0,01-0,02$.

L'évolution de la résistivité et du coefficient Seebeck selon la teneur en indium est en parfaite adéquation avec les travaux réalisés sur les composés $Zn_{1-x}Al_xO$.⁶ En effet, l'augmentation de la concentration en Al^{3+} provoque la diminution progressive de la résistivité et de la valeur absolue du coefficient Seebeck, qui saturent respectivement aux alentours de $\sim 7,5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ et $\sim 110 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K pour $x \geq 0,01$.⁶

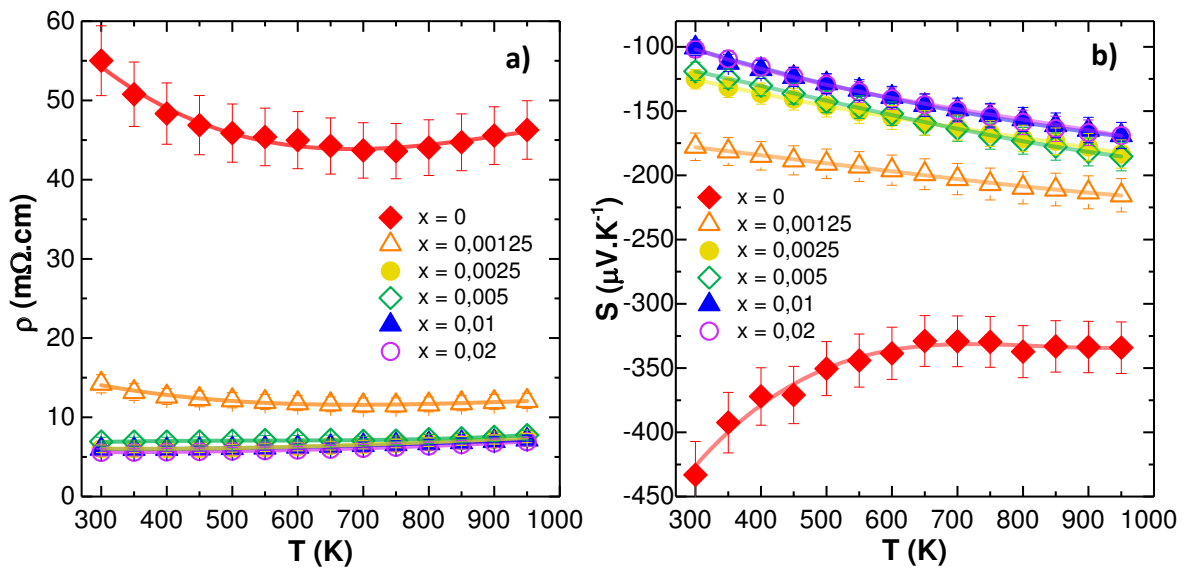


Figure II-8 : Dépendances en température (a) de la résistivité électrique (ρ) et (b) du coefficient Seebeck (S) des échantillons de la série $Zn_{1-x}In_xO$ ($0 \leq x \leq 0,02$).

La variation de la résistivité et du coefficient Seebeck lorsque la fraction d'indium s'accroît est également congruente avec la rapide augmentation de la concentration en porteurs de charge observable sur la Figure II-9. Celle-ci s'accroît ainsi d'un ordre de grandeur entre le composé $x = 0$ ($\sim 3,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et l'échantillon $x = 0,0025$ ($\sim 3,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) avant de se stabiliser à $\sim 5,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour $x = 0,01-0,02$.

L'évolution de la résistivité et du coefficient Seebeck avec le taux d'indium est donc corrélée à la formation des défauts IBs. Les très faibles teneurs en indium ($x \leq 0,0025$) permettent la formation des IBs, qui agissent en tant que donneurs d'électrons. En augmentant substantiellement la concentration en porteurs de charge, ils conduisent de ce fait à une diminution de la résistivité électrique et de la valeur absolue du coefficient Seebeck. Enfin, la stagnation de la concentration en porteurs de charge au-delà de $x = 0,01$ conduit à la saturation du coefficient Seebeck. Ceci suggère qu'au-delà de cette concentration, l'effet donneur de l'indium est compensé par le taux d'oxygène dans l'échantillon.

Due à l'accroissement de la concentration en porteurs de charge et à l'amplification des défauts structuraux, la mobilité électronique (μ_H) décroît légèrement, passant de ce fait de $\sim 31 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($x = 0$) à $\sim 28 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($x = 0,0025$) (Figure II-9). L'augmentation ultérieure de la fraction d'indium ($x > 0,0025$) ne permet pas une diminution significative de la résistivité. En effet, l'élévation modeste de la concentration en porteurs de charge est compensée par une diminution de leur mobilité, qui se stabilise vers $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $x = 0,01-0,02$. Cette baisse importante de la mobilité électronique est provoquée par l'accroissement de la concentration en porteurs de charge, la multiplication des défauts structuraux ainsi que la réduction de la taille des grains (cf. chapitre II.4).

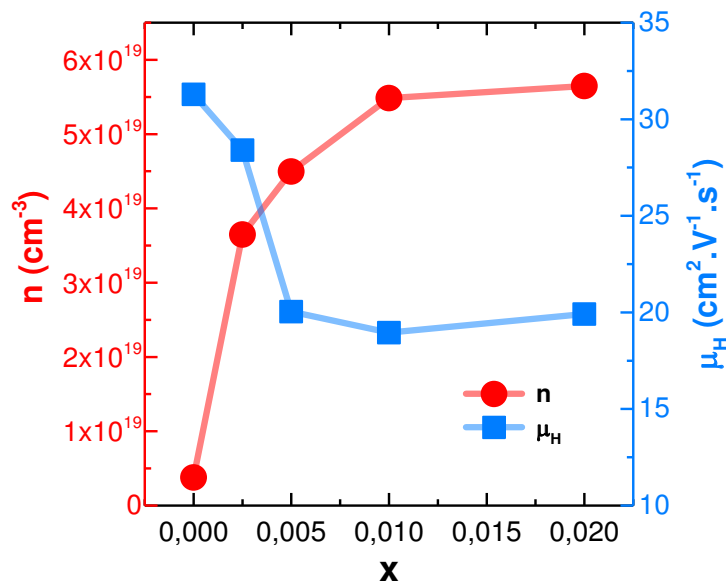


Figure II-9 : Concentration en porteurs de charge (n_H) et mobilité (μ_H) à 300 K en fonction de la teneur en indium (x) des composés de la série $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0,02$).

5.2) Propriétés de transport thermique

Enfin, l'influence des défauts créés par l'addition d'indium sur la conductivité thermique des différents échantillons a été déterminée grâce à la mesure de la diffusivité thermique à différentes températures. Dans le cas de l'oxyde de zinc, il n'est pas possible

d'utiliser la loi de Dulong-Petit en vue d'estimer la chaleur spécifique (C_p) pour les faibles températures. En effet, la température de Debye (θ_D) de l'oxyde de zinc est relativement élevée (~ 416 K)⁴² et l'approximation de la chaleur spécifique n'est valable que lorsque $\frac{\theta_D}{T} \ll 1$. Les valeurs de chaleur spécifique utilisées sont donc des données expérimentales issues de la littérature.⁴³ En combinant la chaleur spécifique tabulée avec la diffusivité thermique des échantillons et leur densité géométrique (cf. chapitre II.3), la conductivité thermique des différentes compositions peut être déduite.

La Figure II-10 détaille la dépendance en température de la conductivité thermique des différents échantillons. L'oxyde de zinc est constitué d'atomes de faibles masses et dispose d'une structure relativement simple. Ces caractéristiques sont à l'origine d'une forte conductivité thermique du matériau, illustrée par une valeur de $61 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 300 K pour l'échantillon $x = 0$. Dès la plus faible concentration d'indium étudiée ($x = 0,00125$), la conductivité thermique à 300 K est divisée par 2 par rapport à l'échantillon non dopé. En accord avec l'étude microstructurale des échantillons (cf. chapitre II.4), les faibles taux d'indium ($x \leq 0,005$) affectent peu la taille des grains. Ainsi, la forte diminution de la conductivité thermique peut être attribuée à l'augmentation de la diffusion des phonons acoustiques de faible longueur d'ondes due aux défauts structuraux (*b*-IB et *p*-IB) observés dès $x = 0,0025$ ainsi qu'aux défauts ponctuels riches en In qui se formeraient pour compenser les lacunes de Zn^{2+} créées à haute température.^{41, 44}

L'augmentation de la teneur en indium provoque une diminution progressive de la conductivité thermique des échantillons. En définitive, la composition $x = 0,02$ possède une conductivité thermique à 300 K limitée à $12,9 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ et se révèle ainsi $\sim 4,7$ fois plus faible que celle de l'échantillon non substitué. Grâce à la résistance Kapitza (i.e. thermique) des *b*-IBs évaluée à $\sim 5,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{.K.W}^{-1}$, la multiplication des interfaces dans ces structures polytypoides est donc responsable de l'augmentation de la diffusion des phonons lorsque la fraction d'indium croît.⁴⁵ De plus, la répartition aléatoire de ces défauts en raison de la faible fraction d'indium devrait aussi avoir un impact positif sur la diminution de la conductivité thermique en permettant la diffusion des phonons de différentes longueurs d'ondes. Ces résultats sont corroborés par ceux obtenus dans le système homologue $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ au sein

duquel la faible conductivité thermique des échantillons a été principalement attribuée à la présence de défauts d'empilements de la structure modulée en couche.²⁰

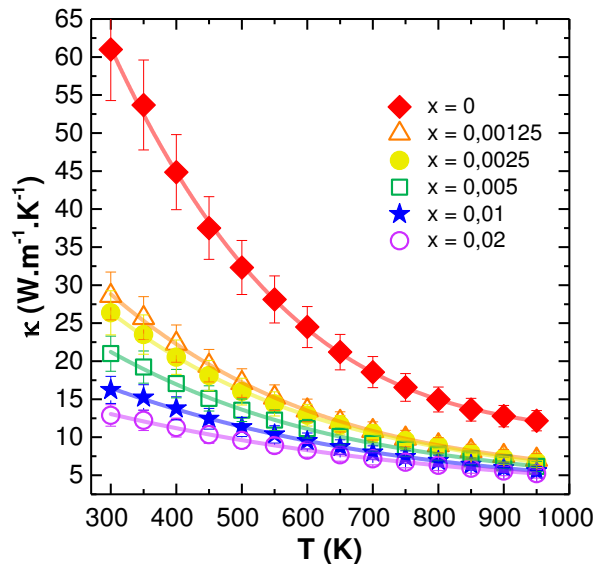


Figure II-10 : Evolution de la conductivité thermique (κ) des échantillons de la série $Zn_{1-x}In_xO$ ($0 \leq x \leq 0,02$) en fonction de la température.

Pour les taux d'indium plus importants, l'augmentation progressive de la concentration en joints de grains et de la quantité de défauts structuraux contribue à la diminution de la conductivité thermique. Il est pertinent de noter que de nombreuses études ont démontré l'influence de la taille des grains sur la diminution de la conductivité thermique pour des grains de dimension inférieures à $0,5 \mu\text{m}$.⁴⁶⁻⁴⁸ Néanmoins, les compositions étudiées au cours de notre étude possèdent des grains de plusieurs micromètres ($x \geq 0,01$) ou plusieurs dizaines de micromètres ($x \leq 0,005$) (cf. Chapitre II.4). De ce fait, il semble exclu que la densité des interfaces des joints de grains ait un effet significatif sur l'évolution de la conductivité thermique avec le taux d'indium.

A haute température, l'effet des défauts engendrés par l'ajout d'indium est moins prépondérant et la différence de conductivité thermique entre les échantillons de la série $Zn_{1-x}In_xO$ ($0 \leq x \leq 0,02$) tend à se rétrécir. Ce phénomène témoigne que les interactions

anharmoniques phonons-phonons sont le mécanisme de diffusion prédominant à haute température.⁴⁹

Afin d'estimer la contribution électronique de la conductivité thermique, les nombres de Lorenz des échantillons ont été déterminés en fonction de la température à partir des coefficients Seebeck expérimentaux via un modèle à une bande parabolique.⁵⁰ L'utilisation subséquente de la loi de Wiedemann-Franz (équation I.13) a, dès lors, permis de calculer la conductivité thermique électronique et de déduire, par soustraction, la conductivité thermique de réseau.

Quel que soit l'échantillon considéré, la conductivité thermique reste très largement dominée par la contribution phononique. Ainsi, l'échantillon le plus substitué possède une conductivité thermique électronique limitée à 4,6% de la conductivité thermique totale à 950 K.

6) Facteur de mérite

En définitive, l'augmentation du facteur de mérite des échantillons démontre le fort effet bénéfique de l'ajout d'indium pour les propriétés thermoélectriques (Figure II-11). Lorsque la fraction d'indium croît, la résistivité électrique et la conductivité thermique diminuent simultanément. Toutefois, la concentration en porteurs de charge subit un phénomène de saturation dès $x = 0,01$. L'accroissement du facteur de puissance avec la fraction d'indium est donc endigué et n'évolue plus significativement lors d'ajouts supplémentaires d'indium. La conductivité thermique tire cependant parti de l'augmentation de la teneur d'indium sur toute la gamme de composition étudiée. Le fort déclin de la conductivité thermique dû aux défauts *b*-IBs et *p*-IBs permet ainsi d'obtenir un *ZT* maximal d'environ 0,075 à 950 K pour l'échantillon $x = 0,2$.

Cette valeur du facteur de mérite demeure néanmoins inférieure à celle obtenue sur des échantillons de ZnO co-dopés Ga/In.³⁴ La comparaison directe des résultats est cependant rendue ardue par les plus faibles coefficients Seebeck obtenus au sein de notre

série d'échantillons. Ce phénomène est probablement le témoin qu'une différence dans les conditions de préparation des échantillons est à l'origine d'un changement subtil du taux d'oxygène, affectant ainsi la concentration en porteurs de charge.

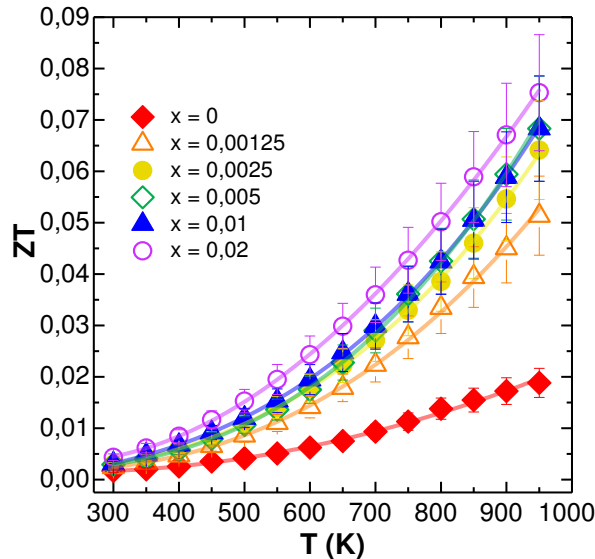


Figure II-11 : Variation du facteur de mérite (ZT) des échantillons de la série $Zn_{1-x}In_xO$ ($0 \leq x \leq 0,02$) en fonction de la température.

7) Conclusion

Grâce à une étude structurale réalisée via la microscopie électronique en transmission, nos travaux ont permis de démontrer que les défauts b -IBs et p -IBs se forment dès les très faibles taux d'indium, avec une présence avérée dès 0,25 at% d'In. Ce résultat soulève la question de la solubilité de l'indium dans l'oxyde de zinc, qui semble d'avantage favoriser une ségrégation et la formation de défauts bidimensionnels plutôt que la création d'une solution solide.

Dès les basses teneurs en indium, la conductivité thermique est drastiquement réduite tandis que la résistivité électrique décroît simultanément. Grâce à l'émergence de ces défauts structuraux, agissant comme des interfaces diffusantes pour les phonons, la

conductivité thermique du ZnO est divisée par 4,7 à 300 K avec seulement 2 at% d'In. De plus, la diminution de la résistivité électrique lors de l'augmentation de la concentration en indium démontre la nécessité de repenser le mécanisme classique, qui postule la création de porteurs de charge par une substitution aliovalente. En définitive, un facteur de mérite de 0,075 a été obtenu à 950 K avec seulement 2 at% d'indium.

La création de défauts bidimensionnels dans le ZnO est donc une stratégie efficace pour diminuer fortement la conductivité thermique de réseau tout en maintenant une mobilité des porteurs de charge relativement importante. Le facteur μ/κ_L (cf. chapitre I.6.2) s'accroît ainsi de concert avec le taux d'indium et participe à l'amélioration des performances du matériau.

La conductivité thermique du ZnO demeure toutefois trop élevée pour permettre d'atteindre des ZT importants dans la gamme des moyennes et basses températures, qui centralisent la majeure partie des applications en thermogénération. A ce titre, il serait pertinent de se tourner vers des matériaux disposant d'un band-gap plus faible ainsi que d'une complexité structurale accrue.

Références bibliographiques

- (1) K. Koumoto *et al.*, "Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, p. 1–23, 2013.
- (2) C. Li *et al.*, "Structure analysis of new homologous compounds $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = \text{integer}$) by high-resolution analytical transmission electron microscopy," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 55, p. 355–362, 1999.
- (3) F. Paraguay *et al.*, "Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 366, p. 16–27, 2000.
- (4) A. Yildiz, S. Uzun, N. Serin, and T. Serin, "Influence of grain boundaries on the figure of merit of undoped and Al, In, Sn doped ZnO thin films for photovoltaic applications," *Scr. Mater.*, vol. 113, p. 23–26, 2016.
- (5) M. Ohtaki, K. Araki, and K. Yamamoto, "High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics," *J. Electron. Mater.*, vol. 38, p. 1234–1238, 2009.
- (6) E. Guilmeau, A. Maignan, and C. Martin, "Thermoelectric Oxides: Effect of Doping in Delafossites and Zinc Oxide," *J. Electron. Mater.*, vol. 38, p. 1104–1108, 2009.
- (7) P. Díaz-chao *et al.*, "Textured Al-doped ZnO ceramics with isotropic grains," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, p. 4247–4256, 2014.
- (8) X. Liang, "Thermoelectric transport properties of naturally nanostructured Ga - ZnO ceramics: Effect of point defect and interfaces," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, p. 1643–1650, 2016.
- (9) K. Koumoto *et al.*, "Oxide Thermoelectric Materials: A Nanostructuring Approach," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, p. 363–394, 2010.
- (10) P. Jood *et al.*, "Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties," *Nano Lett.*, vol. 11, p. 4337–4342, 2011.
- (11) T. Tritt, *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I: Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, 2000.
- (12) D. L. Medlin and G. J. Snyder, "Interfaces in bulk thermoelectric materials A review for Current Opinion in Colloid and Interface Science," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, p. 226–235, 2009.
- (13) X. Liang, "Remarkable enhancement in the Kapitza resistance and electron potential barrier of chemically modified $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ natural superlattice interfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 29655–29660, 2015.
- (14) T. Ishibe *et al.*, "Embedded-ZnO Nanowire Structure for High-Performance Transparent Thermoelectric Materials," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, p. 3020–3024, 2017.
- (15) H. Kaga, R. Asahi, and T. Tani, "Thermoelectric Properties of Doped $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 6A, p. 3540–3543, 2004.
- (16) Y. Michiue *et al.*, "Electrical, optical, and thermoelectric properties of $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$," *RSC Adv.*, vol. 1, p. 1788–1793, 2011.

- (17) S. Yoon *et al.*, "Ga Ordering and Electrical Conductivity in Nanotwin and Superlattice-Structured Ga-doped ZnO," *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, p. 1167–1172, 2012.
- (18) J. Barf, T. Walther, and W. Mader, "Twin Boundaries in Zinc Oxide with Additions of Gallium Oxide," *Interface Sci.*, vol. 12, p. 213–226, 2004.
- (19) C. Li *et al.*, "Modulated Structures of Homologous Compounds $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M = \text{In, Ga}$; $m = \text{Integer}$) Described by Four-Dimensional Superspace Group," *J. Solid State Chem.*, vol. 139, p. 347–355, 1998.
- (20) X. Zhang *et al.*, "Investigation on thermal transport and structural properties of $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ with modulated layer structures," *Acta Mater.*, vol. 136, p. 235–241, 2017.
- (21) M. Košir *et al.*, "Structural features and thermoelectric properties of Al-doped $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ homologous phases," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, p. 3712–3721, 2017.
- (22) M. Košir *et al.*, "Phase formation, microstructure development and thermoelectric properties of $(\text{ZnO})_x\text{In}_2\text{O}_3$ ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, p. 2833–2842, 2017.
- (23) E. Guilmeau *et al.*, "Inversion Boundaries and Phonon Scattering in Ga:ZnO Thermoelectric Compounds," *Inorg. Chem.*, vol. 56, p. 480–487, 2017.
- (24) H. Schmid, E. Okunishi, and W. Mader, "Defect structures in ZnO studied by high-resolution structural and spectroscopic imaging," *Ultramicroscopy*, vol. 127, p. 76–84, 2013.
- (25) M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, and H. Arai, "High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, p. 1816–1818, 1996.
- (26) Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 041301, 2005.
- (27) J. O. Sofo and G. D. Mahan, "Optimum band gap of a thermoelectric material," *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 4565–4570, 1994.
- (28) S. J. Pearton *et al.*, "Recent progress in processing and properties of ZnO," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, p. 293–340, 2005.
- (29) J. H. Lee and B. O. Park, "Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 426, p. 94–99, 2003.
- (30) H. Kasper, "Neuartige Phasen mit wurtzitähnlichen Strukturen im System $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 349, p. 113–123, 1967.
- (31) P. J. Cannard and R. J. D. Tilley, "New Intergrowth Phases in the $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ System," *J. Solid State Chem.*, vol. 426, p. 418–426, 1988.
- (32) A. P. Goldstein *et al.*, "Zigzag Inversion Domain Boundaries in Indium Zinc Oxide-Based Nanowires : Structure and Formation," *ACS Nano*, vol. 7, p. 10747–10751, 2013.
- (33) A. Rečnik, N. Daneu, T. Walther, and W. Mader, "Structure and Chemistry of Basal-Plane Inversion Boundaries in Antimony Oxide-Doped Zinc Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, p. 2657–2668, 2001.
- (34) H. Takemoto *et al.*, "Reduction of thermal conductivity in dually doped ZnO by design of three-dimensional stacking faults," *RSC Adv.*, vol. 4, p. 2661–2672, 2014.

- (35) H. Gómez *et al.*, "Characterization of indium-doped zinc oxide films deposited by pyrolytic spray with different indium compounds as dopants," *Thin Solid Films*, vol. 293, p. 117–123, 1997.
- (36) M. Miki-Yoshida, F. Paraguay-Delgado, Q. Estrada-Lopez, and E. Andrade, "Structure and morphology of high quality indium-doped ZnO films obtained by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 376, p. 99–109, 2000.
- (37) N. Daneu, A. Rečnik, and S. Bernik, "Grain Growth Control in Sb₂O₃-Doped Zinc Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, p. 1379–1384, 2003.
- (38) H. Serier, A. Demourgues, and M. Gaudon, "Investigation of Ga Substitution in ZnO Powder and Opto-Electronic Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 49, p. 6853–6858, 2010.
- (39) Y. Yan *et al.*, "Polytypoid structures in annealed In₂O₃-ZnO films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, p. 2585–2587, 1998.
- (40) T. Hörlin, G. Svensson, and E. Olsson, "Extended defect structures in zinc oxide doped with iron and indium," *J. Mater. Chem.*, vol. 8, p. 2465–2473, 1998.
- (41) A. Rečnik, N. Daneu, and S. Bernik, "Nucleation and growth of basal-plane inversion boundaries in ZnO," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, p. 1999–2008, 2007.
- (42) R. A. Robie and J. L. Edwards, "Some Debye Temperatures from Single-Crystal Elastic Constant Data," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, p. 2659–2663, 1966.
- (43) A. Sadao, *Handbook on Physical Properties of Semiconducteurs, Volume 3: II-VI Compound Semiconductors*. Boston: Springer US, 2004.
- (44) P. Erhart and K. Albe, "Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 201918, 2006.
- (45) X. Liang, M. Baram, and D. R. Clarke, "Thermal (Kapitza) resistance of interfaces in compositional dependent ZnO-In₂O₃ superlattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 223903, 2013.
- (46) X. Liang, "Impact of grain boundary characteristics on lattice thermal conductivity : A kinetic theory study on ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 95, n° 155313, 2017.
- (47) Y. Kinemuchi, E. Guilmeau, O. I. Lebedev, and A. Maignan, "Tuning of dimensionless figure of merit via boundary scattering in In₂O₃- δ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n°124304, 2011.
- (48) X. J. Zheng, L. Zhu, Y.-H. Zhou, and Q. Zhang, "Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 242101, 2005.
- (49) A. K. Collins, M. A. Pickering, and R. L. Taylor, "Grain size dependence of the thermal conductivity of polycrystalline chemical vapor deposited B-SiC at low temperatures," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, p. 6510–6512, 1990.
- (50) H.-S. Kim *et al.*, "Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement," *APL Mater.*, vol. 3, n° 041506, 2015.

Chapitre III : Etude des propriétés thermoélectriques de l'oxysulfure

$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$

1) Introduction	91
2) Etat de l'art.....	92
2.1) Structure cristalline	92
2.2) Propriétés thermoélectriques	93
3) Elaboration des matériaux	95
3.1) Synthèse des poudres	95
3.2) Densification par Spark Plasma Sintering (SPS).....	96
4) Etude structurale et microstructurale.....	96
5) Propriétés thermoélectriques	101
5.1) Transport électronique	101
5.2) Structure de bande.....	106
5.3) Facteur de puissance.....	108
5.4) Propriétés de transport thermique.....	110
5.5) Propriétés phononiques.....	111
5.6) Facteur de mérite.....	114
6) Conclusion.....	116
Références bibliographiques.....	118

1) Introduction

Les travaux présentés au sein du chapitre précédent ont permis de montrer que les défauts *b*-IBs et *p*-IBs engendrés dans l'oxyde de zinc grâce à de faibles ajouts d'indium, pouvaient drastiquement réduire la conductivité thermique dans ce matériau. Celle-ci demeure toutefois trop importante et pénalise les performances thermoélectriques du composé. Bien qu'elles bénéficient d'une conductivité thermique de réseau plus faible encore, les phases homologues $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ possèdent également des valeurs de *ZT* trop faibles. Il semble donc difficile de diminuer suffisamment la forte conductivité thermique du ZnO en vue de le rendre réellement attractif.

Les oxydes sont, de manière générale, peu propices à l'obtention d'une faible conductivité thermique en raison de la faible masse de l'oxygène et de sa capacité à former des liaisons fortement ioniques. Un bon significatif dans le domaine des oxydes thermoélectriques a toutefois été réalisé grâce à la découverte d'une conductivité thermique relativement faible coexistant avec de bonnes propriétés de conduction électrique au sein de deux super-réseaux naturels de type-*p* : $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ¹ et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,^{2, 3} Il est apparu que la structure lamellaire de ces composés était un facteur clé dans l'obtention d'une faible conductivité thermique de réseau.

Par ailleurs, l'oxyséléniure BiCuOSe disposant également d'une structure en couches, a attiré l'attention de la communauté thermoélectrique dans la décennie passée. En effet, celui-ci concilie une très faible conductivité thermique conférée par sa structure bidimensionnelle avec des propriétés électroniques modérées. De nombreuses études se sont ainsi attelées à l'amélioration du facteur de puissance de ce matériau et ont rencontré un franc succès. L'état de l'art sur ce composé sera ainsi réalisé dans la section suivante.

Cependant, l'utilisation de sélénium peut représenter un écueil et il serait judicieux de réussir à obtenir des performances élevées dans le dérivé sulfuré. Malgré les avantages indéniables du soufre vis-à-vis du sélénium en termes d'abondance, de faible coût ainsi que d'impact environnemental et sanitaire moindre (cf. chapitre I.8), le composé BiCuOS est resté très peu étudié pour la thermoélectricité. Cette constatation incombe principalement à la plus

forte résistivité électrique de ce matériau. Le remplacement du sélénium par le soufre conduit ainsi à l'augmentation du band-gap dans le composé et à la diminution de la concentration en porteurs de charge. Il apparaît ainsi évident que l'attrait de l'oxysulfure BiCuOS ne pourra être révélé qu'avec des substitutions qui permettront d'accroître la concentration en porteurs de charge, avec un effet bénéfique sur le facteur de puissance.

L'étude des performances électriques et thermiques du composé BiCuOS fera l'objet de ce troisième chapitre. Devant la nécessité de doper l'échantillon pour abaisser la résistivité du matériau, l'influence d'une substitution du plomb sur le site du bismuth sera décrite. Enfin, les résultats expérimentaux seront consolidés par des calculs DFPT (Density Functional Perturbation Theory) et DFT (Density Functional Theory) pour mieux comprendre les propriétés vibrationnelles de la phase BiCuOS ainsi que l'impact de la substitution au plomb sur la structure électronique du matériau.

2) Etat de l'art

2.1) Structure cristalline

A l'instar des composés BiCuOCh ($Ch = \text{Se}, \text{Te}$), l'oxysulfure quaternaire BiCuOS cristallise dans une structure tétragonale de type ZrCuSiAs (groupe d'espace $P4/nmm$, $n^\circ 129$).⁴ Il est constitué de couches de type anti-fluorite $[\text{Cu}_2\text{S}_2]^{2-}$ alternées avec des couches de type fluorite $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ selon l'axe c de la maille tétragonale (Figure III-1). La couche covalente $[\text{Cu}_2\text{S}_2]^{2-}$ est constituée de tétraèdres CuS_4 liés par les arêtes et sert de chemin de conduction pour les porteurs de charge. La couche isolante $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ est, pour sa part, formée de tétraèdres Bi_4O liés par les arêtes. Elle possède un caractère ionique marqué et joue le rôle de réservoir de charges.⁵ L'alternance de ces deux blocs faiblement liés agit comme une interface responsable de la diffusion des phonons et procure donc à cet oxysulfure une faible conductivité thermique.

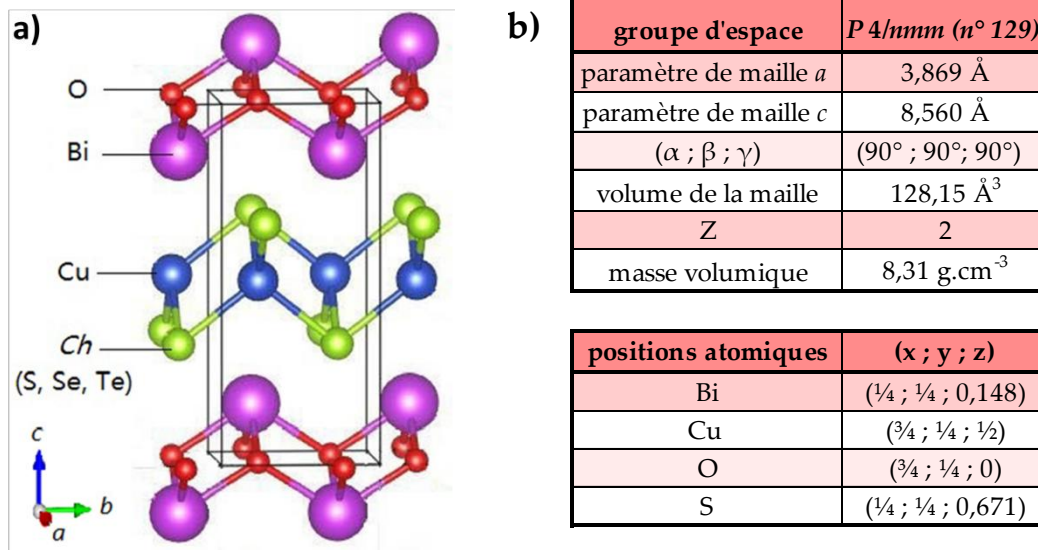


Figure III-1 : (a) Structure cristalline⁶ et (b) principaux paramètres structuraux de la phase BiCuOS.⁷

2.2) Propriétés thermoélectriques

Bien que découverts dans les années 1980, les composés de la famille BiCuOCh ($Ch = S, Se, Te$) n'ont été envisagés pour la thermoélectricité qu'en 2010 grâce à la découverte d'un ZT de 0,76 à 873 K dans le composé $Bi_{0,925}Sr_{0,075}CuOSe$.⁸ Ce facteur de mérite élevé est principalement dû aux caractéristiques structurales de la phase BiCuOSe, propices à l'obtention d'une faible conductivité thermique ($\sim 0,5 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 773 K).⁹

La résistivité électrique élevée est cependant un problème qui doit être surmonté afin d'obtenir un facteur de puissance accru, à même de conduire à une ZT élevée. Cet objectif a été atteint via l'augmentation de la concentration en porteurs de charge grâce à l'utilisation de cations monovalents ou divalents ($Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ ou Pb^{2+}) en substitution dans la couche isolante $[Bi_2O_2]^{2+}$.^{8, 10-15} D'autres stratégies se sont également révélées fructueuses, telles que la création de lacunes de cuivre dans la couche conductrice $[Cu_2Se_2]^{2-}$,¹⁶ ou encore l'optimisation de la structure de bande au moyen de la substitution isovalente du Se par le Te.¹⁷ Enfin, le dopage modulé a également fait ses preuves pour augmenter la concentration en porteurs de charge tout en limitant la diminution de la mobilité.¹⁸ Ces études ont permis l'amélioration rapide des performances de cet oxysélénure jusqu'à atteindre des ZT records

de 1,4 (à 923 K) pour un échantillon fortement substitué et texturé¹⁹ et de 1,5 (à 873 K) pour des matériaux co-dopés.^{20, 21} En l'espace de 8 ans, ce matériau est ainsi devenu une alternative viable à l'utilisation de PbTe tout en se rapprochant des hautes performances atteintes par les meilleures skutterudites ($ZT = 1,7$ à 850 K).²²

Malgré la fulgurante amélioration des performances thermoélectriques du composé BiCuOSe depuis 2010, le dérivé sulfuré isostructural n'a été que très peu étudié pour la thermoélectricité. Ce dernier semble en effet moins adapté à l'obtention d'un ZT élevé en raison d'un band gap plus important (1,1 eV) et d'une concentration en porteurs de charge plus faible ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) que ceux de la phase BiCuOSe, respectivement proches de 0,75 eV et $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. L'oxysulfure bénéficie cependant d'une conductivité thermique faible ($1,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K), très proche de celle obtenue dans BiCuOSe ($1,05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K).²³ De plus, le soufre possède des avantages indiscutables vis-à-vis du sélénium en termes de coût, d'abondance et de faible toxicité.

A ce jour, le meilleur ZT consigné pour le composé BiCuOS n'est que de 0,07 à 650 K.²⁴ Par ailleurs, aucune étude ne relate l'influence d'une substitution sur les performances thermoélectriques de l'oxysulfure.

Dans le cas de BiCuOSe, la substitution du plomb sur le site cristallographique du bismuth se révèle être parmi les plus efficaces pour améliorer le facteur de puissance et le ZT du composé.²⁵ Cependant, seule la résistivité électrique a été rapportée concernant le composé $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ et la question des performances thermoélectriques de cette phase reste donc en suspens.^{7, 26} La similarité de la structure cristalline et de la structure de bande entre BiCuOS et BiCuOSe nous laisse à penser que cette substitution pourrait grandement améliorer le facteur de puissance du matériau. La substitution partielle du Bi par le Pb au sein de cet oxysulfure mérite de ce fait une étude plus minutieuse afin de mieux en déterminer les attraits du point de vue thermoélectrique.

3) Elaboration des matériaux

3.1) Synthèse des poudres

Les précurseurs Bi_2O_3 (> 99,5 %, -325 mesh, *Alfa Aesar*), Bi (> 99,99 %, *Alfa Aesar*), Cu (> 99 %, -625 mesh, *Alfa Aesar*), S (> 99,5 %, -325 mesh, *Alfa Aesar*) et PbO (> 99 %, *Merck*) sont pesés en boîte à gants sous atmosphère d'argon, en accord avec la stœchiométrie du composé. Au sein de la série $Bi_{1-x}Pb_xCuOS$, quatre compositions ont été retenues pour cette étude, à savoir $x = 0 ; 0,025 ; 0,0375$ et $0,05$.

Les précurseurs (masse totale de 5,5 g) sont ajoutés dans des bols de broyage en carbure de tungstène de 45 mL avec 7 billes (en WC) de 10 mm de diamètre par bol. Le ratio $\frac{\text{masse précurseurs}}{\text{masse billes}}$ est de 1/10. Après fermeture, les bols sont placés dans un broyeur planétaire (*Pulverisette 7 Premium line, Fritsch*) et subissent 6 cycles de broyage de 30 min à 600 tpm. Entre chaque cycle, une pause de 1 min est effectuée et le sens de rotation est inversé pour améliorer l'homogénéité du produit obtenu. Les paramètres de broyage utilisés sont résumés dans le Tableau III-1 et ont été sélectionnés après avoir réalisé une étude bibliographique sur la mécanosynthèse de composés sulfures.²⁷⁻³⁰ De plus, la durée optimale de broyage a été déterminée sur le composé $x = 0$, grâce à une étude préliminaire portant sur l'influence du temps de broyage sur la pureté du produit obtenu (cf. chapitre III.4). A l'issue du broyage, la poudre est caractérisée par diffraction des rayons X avant d'être densifiée.

bol de broyage			billes de broyage			cycles			entre les cycles		poudre
volume	matière	atmosphère	diamètre	nombre	matière	durée	nombre/durée totale	vitesse de rotation	inversion rotation	pause	masse
45 mL	WC	Argon	10 mm	7	WC	30 min	6/ 3 h	600 tpm	oui	1 min	5,5 g

Tableau III-1 : Conditions utilisées lors de la mécanosynthèse des composés de la série $Bi_{1-x}Pb_xCuOS$ ($0 \leq x \leq 0,05$).

3.2) Densification par Spark Plasma Sintering (SPS)

La poudre obtenue après mécanosynthèse est broyée au mortier et tamisée à 200 μm , avant d'être placée dans un moule en graphite de 10 mm de diamètre recouvert de papyex (papier de graphite). Elle est alors densifiée sous vide, pendant 25 min à 748 K avec des rampes de montée en température et de refroidissement de 100 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Une pression uniaxiale de 64 MPa est uniformément appliquée lors de toutes les étapes de la densification. A l'issue du frittage, la masse volumique des échantillons polycristallins est déterminée géométriquement. Les densités relatives des composés sont ainsi respectivement égales à 90,6 % ($x = 0$), 94,5 % ($x = 0,025$), 94,9 % ($x = 0,0375$) et 94,1 % ($x = 0,05$) de la densité théorique. Les échantillons sont par la suite découpés pour mettre en œuvre les différentes caractérisations.

4) Etude structurale et microstructurale

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X a été réalisée sur tous les matériaux avant et après densification par SPS afin de pouvoir déterminer l'influence de l'étape de mise en forme sur la structure cristalline et la pureté des échantillons. La Figure III-2a présente les diffractogrammes obtenus pour les différents échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ ($0 \leq x \leq 0,05$) à l'issue de la mécanosynthèse. La largeur très importante des pics de diffraction indique une faible cristallinité des échantillons. Les affinements Rietveld permettent d'indexer la majorité des pics de diffraction dans la structure tétragonale ZrCuSiAs de groupe d'espace $P4/nmm$.⁴ Toutefois, il est à noter qu'à l'issue de la mécanosynthèse, les échantillons contiennent une quantité significative de bismuth métallique (Bi) rhomboédrique ainsi que de Bi_2O_3 tétragonal. Ces phases secondaires sont identifiables grâce à leurs pics de diffraction principaux, respectivement (012) à $\sim 27,1^\circ$ et (221) à $\sim 27,9^\circ$. Les conditions de synthèse optimales ont été évaluées empiriquement par modulation du temps de broyage en cherchant à minimiser la quantité de ces deux phases secondaires vis-à-vis de la phase désirée, tout en considérant les autres paramètres fixes (vitesse de rotation, nombre de billes, taille des billes...). L'augmentation du temps de

broyage cause la diminution de la quantité de Bi_2O_3 . Cependant, au-delà de 3 h de mécanosynthèse la fraction de Bi augmente. La durée de 3 h représente donc un bon compromis et a ainsi été sélectionnée pour toutes les expériences ultérieures.

Après frittage des échantillons par SPS, la largeur des pics de diffraction correspondant à la phase principale de structure ZrCuSiAs diminue de façon notable, indiquant une amélioration de la cristallinité (Figure III-2b). Les pics demeurent cependant relativement larges, indiquant une faible taille des cristallites. Les échantillons pour lesquels $x \leq 0,025$ ne présentent pas de phases secondaires visibles sur les diffractogrammes. Le processus de densification a donc permis de faire réagir les poudres obtenues par mécanosynthèse et d'en augmenter la pureté ; il peut ainsi être qualifié de « frittage réactif ». Pour les deux concentrations en plomb les plus élevées, le pic de diffraction principal (012) du bismuth métallique est discernable à $\sim 27,1^\circ$ et représente une proportion respectivement < 1 at% de Bi et ~ 1 at% de Bi pour $x = 0,0375$ et $x = 0,05$. L'augmentation de la proportion de cette phase secondaire pourrait provenir de la diminution de l'énergie de formation des lacunes de Bi lorsque la concentration en plomb s'accroît, tel que discuté par T.-H. An *et al.* au sein du composé $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOTe}$.³¹

Le processus de synthèse-densification mis en œuvre au sein de mes travaux de thèse permet également de diminuer drastiquement le temps de synthèse requis à l'obtention de l'oxysulfure BiCuOS . Grâce à ce nouveau protocole, une phase pure et dense peut ainsi être atteinte en moins de 4 h, tandis que les synthèses par voie hydrothermale et tube scellé requièrent respectivement plus de 55 h et plus de 10 h.^{7,32} L'utilisation de la mécanosynthèse offre de surcroît des atouts indéniables vis-à-vis de la synthèse en tube scellée, en permettant d'obtenir une grande quantité de poudre, tout en limitant les étapes longues de synthèse à haute température, dispendieuses et grandes consommatrices d'énergie.

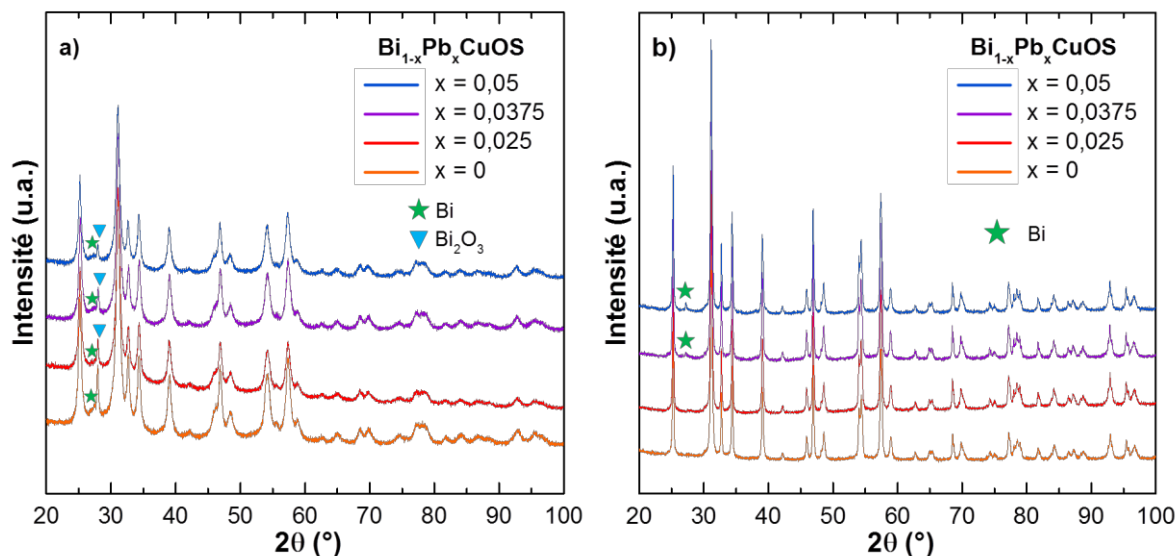


Figure III-2 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre réalisés sur la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ ($0 \leq x \leq 0,05$) (a) après mécanosynthèse (b) après frittage par SPS. Après densification, le pic de diffraction principal du Bi métallique ($R-3m$) est visible à $\sim 27,1^\circ$ pour $x \geq 0,0375$.

Les affinements Rietveld réalisés sur les différents échantillons après densification permettent d'obtenir les caractéristiques structurales des phases synthétisées. Les paramètres obtenus après affinements, consignés dans le Tableau III-2, mettent notamment en évidence une sous-stœchiométrie en cuivre présente dans tous les échantillons, avec une occupation du site de cuivre estimée entre 0,96 et 0,99. Ce résultat semble cohérent avec la propension du système MCuOCh ($M = \text{La}, \text{Bi}$; $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) à former facilement des lacunes de cuivre, conduisant de fait à un dopage de type- p des composés.^{7, 33, 34}

La Figure III-3a illustre les affinements Rietveld des échantillons BiCuOS et $\text{Bi}_{0,975}\text{Pb}_{0,025}\text{CuOS}$. Le matériau non substitué présente des paramètres de maille, $a = 3,870(1) \text{ \AA}$ et $c = 8,561(1) \text{ \AA}$ en bon accord avec les valeurs consignées dans la littérature pour les monocristaux, i.e. $a = 3,8705(1) \text{ \AA}$ et $c = 8,561(1) \text{ \AA}$.⁵

composition $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$	$x = 0$	$x = 0,025$	$x = 0,0375$	$x = 0,05$	
occupation du site du Cu	0,96	0,96	0,99	0,99	
système cristallin	tetragonal				
groupe d'espace	$P4/nmm$ ($n^\circ 129$)				
source de rayons X	$\text{CuK}_{\alpha 1}/\text{K}_{\alpha 2}$, 1,5406 Å, 1,5444 Å				
plage d'analyse angulaire (2θ)	15-100°				
nombre de points	6473				
pas	0,013°				
fonction	Pseudo-Voigt				
nombre de paramètres affinés	13				
paramètres de maille (Å)	a	3,869(1)	3,869(1)	3,870(1)	3,870(1)
	c	8,561(1)	8,565(1)	8,568(1)	8,568(1)
volume de la maille (Å ³)	V	128,19(1)	128,28(1)	128,35(1)	128,32(1)
	R_{Bragg}	2,32	2,33	1,67	1,69
	RF	2	2,17	1,09	1,08
	χ^2	2,42	4,52	3,52	3,19

Tableau III-2 : Principaux paramètres des affinements Rietveld pour les échantillons $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ ($0 \leq x \leq 0,05$) après densification par SPS.

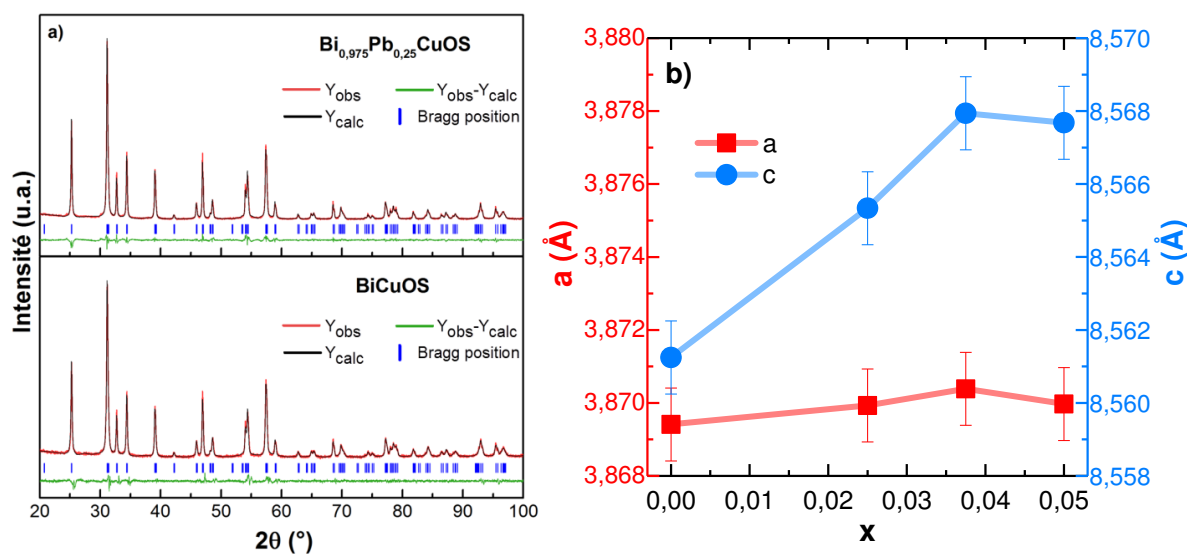


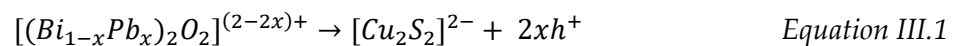
Figure III-3 : (a) Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des composés $x = 0$ et $x = 0,025$ après densification. (b) Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de la fraction en plomb dans les échantillons obtenus après SPS.

L'évolution des paramètres de maille a et c en fonction du pourcentage de plomb dans la composition est décrite en Figure III-3b. Pour une fraction de plomb $x \leq 0,0375$, les paramètres de maille a et c augmentent de façon monotone selon une loi de Végard. Cette

dilatation du réseau est cohérente avec la substitution du bismuth trivalent Bi_{VII}^{3+} (1,17 Å) en coordinence 8 par le plomb divalent Pb_{VII}^{2+} (1,29 Å) qui possède un rayon ionique plus élevé.³⁵ Enfin, les paramètres de maille subissent un léger déclin pour l'échantillon $x = 0,05$, qui peut être relié à l'augmentation de la quantité de Bi métallique hors de la structure et qui atteste de la présence de lacunes de bismuth dans le composé. Par ailleurs, la diminution des paramètres de maille due à des lacunes de bismuth est un phénomène déjà constaté dans certains échantillons de $BiCuOSe$.³⁶

La corrélation de ces résultats et de la présence de phases secondaire dès $x = 0,0375$ indique une limite de solubilité du plomb dans la structure inférieure à 3,75%. Il semblerait donc que la propension de la phase $BiCuOS$ à former des lacunes de Cu ou de Bi et la compensation pouvant intervenir par le biais de la volatilisation du soufre ou de l'oxygène soient un frein important à l'obtention d'échantillons purs contenant un fort taux de substitution.

Il est intéressant de noter que le paramètre de maille c croît plus fortement que a lors de l'accroissement de la concentration en plomb. En effet, l'augmentation de la fraction en plomb promeut la formation de trous dans le bloc d'oxyde et le transfert de ces charges vers la couche conductrice de sulfure selon l'équation :



Il en découle une diminution de la différence de charge électronique entre les deux blocs $[(Bi_{1-x}Pb_x)_2O_2]^{(2-2x)+}$ et $[Cu_2S_2]^{(2-2x)-}$ qui conduit à l'amoindrissement de l'attraction Coulombienne entre les couches, augmentant de ce fait l'expansion du paramètre de maille c .³⁷ Ce mécanisme de transfert de charge entre couches conductrices et isolantes a déjà été observé dans le composé supraconducteur $LaFeAsO_{1-x}F_x$ via la création de charges dans la couche $[La_2O_2]^{2+}$ par le biais d'une substitution partielle de l'oxygène par du fluor.³⁸

Enfin, la microstructure des échantillons densifiés par SPS a été étudiée par microscopie électronique à balayage réalisée sur des zones fracturées. La micrographie de l'échantillon $x = 0,05$, représentée en Figure III-4, révèle une microstructure composée de grains isotropes, dont la dimension moyenne varie de 100 à 200 nm. Cette faible taille de

grain découle de la combinaison de la mécanosynthèse et du frittage rapide par SPS qui limite la croissance granulaire.

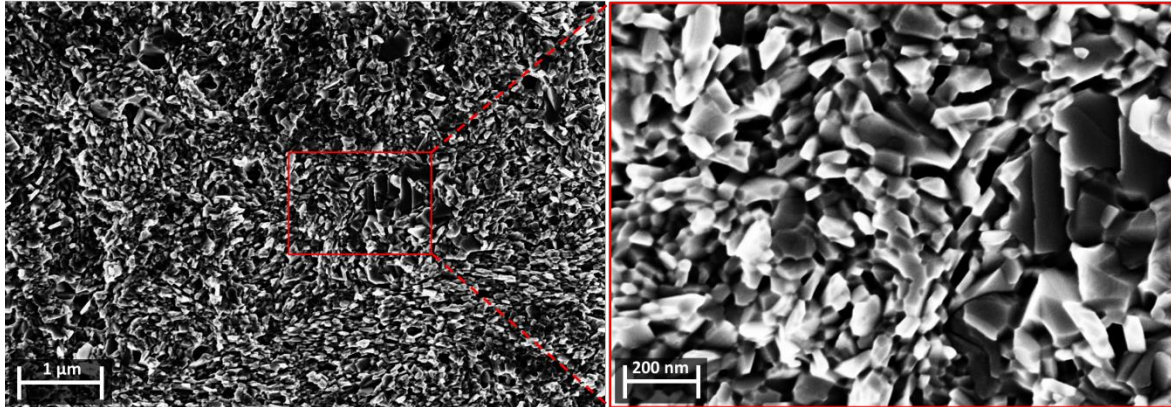


Figure III-4 : Micrographie d'une zone fracturée de l'échantillon $x = 0,05$ après densification par SPS. La microstructure observée est représentative de tous les échantillons de la série $Bi_{1-x}Pb_xCuOS$ ($0 \leq x \leq 0,05$).

5) Propriétés thermoélectriques

5.1) Transport électronique

La Figure III-5a montre la variation de la résistivité électrique des différents échantillons de la série $Bi_{1-x}Pb_xCuOS$ en fonction de la température. La résistivité électrique de tous les composés diminue lorsque la température augmente, indiquant de ce fait un comportement de type semi-conducteur. L'échantillon non substitué présente une forte résistivité électrique sur toute la gamme de température allant de $5,3 \cdot 10^4$ m Ω .cm à 300 K à 570 m Ω .cm à 700 K. La valeur à 300 K se révèle ainsi ~ 265 fois plus élevée que celle de l'oxysélénure $BiCuOSe$ (~ 200 m Ω .cm à 300 K).²³ La résistivité électrique est progressivement diminuée par l'ajout de plomb et atteint un minimum de $1,0 \cdot 10^3$ m Ω .cm à 300 K et 56 m Ω .cm à 700 K pour l'échantillon $x = 0,05$.

Afin de prouver l'influence de la substitution au plomb sur la concentration en porteurs de charge, les coefficients de Hall ont été déterminés par la méthode de Van der Pauw à 300 K. La valeur positive des coefficients obtenus indique que les trous sont les porteurs de charge majoritaires dans les échantillons. La concentration en porteurs de charge (n_H) de l'échantillon BiCuOS est approximativement de $1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Figure III-5b). Les lacunes de cuivre se formant aisément au sein de la phase BiCuOS sont à l'origine des porteurs de charge présents dans le composé non substitué, tel que précédemment discuté dans la partie structurale (cf. chapitre III.4).^{33, 34, 39, 40}

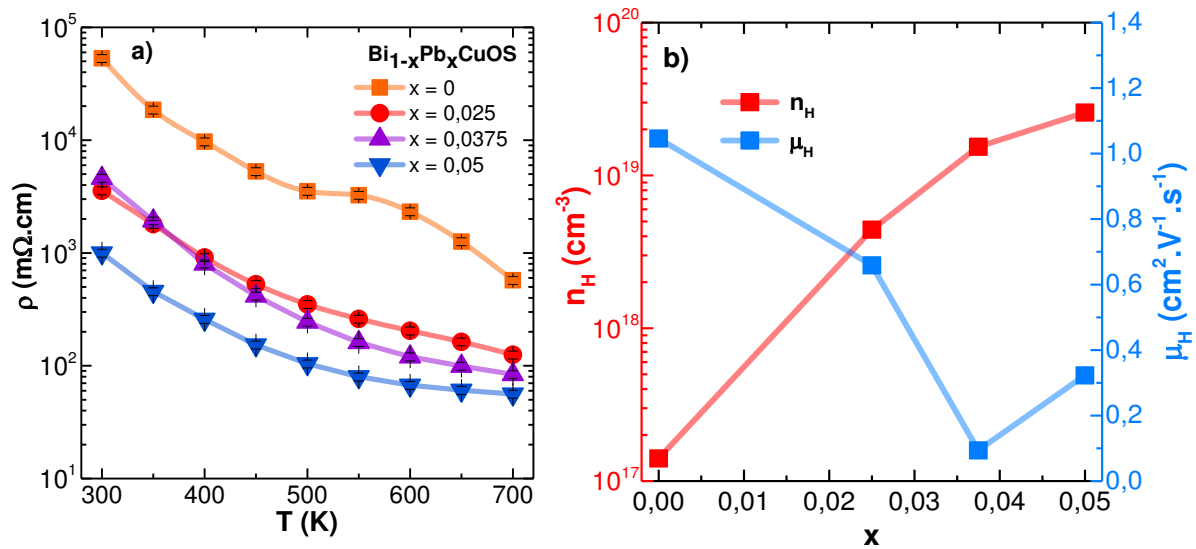


Figure III-5 : (a) Evolution de la résistivité électrique (ρ) des échantillons $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ en fonction de la température. (b) Concentration en porteurs de charge (n_H) et mobilité (μ_H) à 300 K en fonction de la fraction de plomb (x) dans la composition $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$.

Lorsque la teneur en plomb augmente, la concentration en porteurs de charge s'accroît progressivement, jusqu'à atteindre une valeur deux ordres de grandeur plus élevée ($2,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) pour l'échantillon le plus riche en Pb ($x = 0,05$). L'augmentation simultanée des paramètres de maille (cf. partie III.4) et de la concentration en porteurs de charge tend à prouver que la substitution du Bi^{3+} par le Pb^{2+} est effective. Ainsi, en supposant que la substitution du plomb sur le site du bismuth adopte le modèle à un porteur, la diminution

de la résistivité provient de la génération de trous dans la bande de valence suivant l'équation de Kröger et Vink :



Il est important de noter que la concentration en porteurs de charge augmente plus faiblement après $x = 0,0375$. Ce phénomène semble coïncider avec l'apparition et l'augmentation de la phase secondaire (Bi). Il semble cependant cavalier de tenter d'attribuer l'évolution de la concentration en porteurs de charge au seul effet de la substitution du plomb sur le site du bismuth ou à la formation de lacunes de bismuth. En effet, il a été prouvé que cette famille d'oxychalcogénure est sujette à la création de lacunes de Cu (cf. chapitre III.4). De plus, la substitution et la formation de lacunes cationiques peuvent influencer sur l'apparition de lacunes anioniques via la volatilisation du soufre/oxygène et ainsi permettre une compensation partielle.

La Figure III-5b dévoile également que les porteurs de charge de l'échantillon BiCuOS possèdent une très faible mobilité (μ_H) d'environ $1 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ à 300 K. Celle-ci décroît avec l'augmentation de la teneur en plomb et atteint $0,3 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour la composition $x = 0,05$. Cette chute de la mobilité peut être attribuée à l'augmentation de la diffusion par les impuretés ionisées, à l'accroissement de la concentration en porteurs de charge ainsi qu'à l'augmentation de la masse effective (discutée ultérieurement).⁴¹ A titre de comparaison, la mobilité d'un échantillon de BiCuOSe non substitué est d'approximativement $20 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$.³⁷ Cette disparité entre les analogues au soufre et au sélénium provient d'un recouvrement orbitalaire moins important entre les orbitales $3d$ du cuivre et les orbitales $3p$ du soufre. En effet, ces dernières sont plus localisées que les orbitales $4p$ du sélénium. De plus, la faible taille des grains induite par le processus de mécanosynthèse conduit à une forte concentration de joints de grains agissant comme des barrières diffusantes pour les porteurs de charge. Ce phénomène a déjà été consigné dans l'oxyséléniure BiCuOSe avec une mobilités d'environ $2,8 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des échantillons issus de mécanosynthèse et possédant des grains de $1-2 \mu\text{m}$.⁹

La dépendance en température du coefficient Seebeck des différents échantillons de la série $Bi_{1-x}Pb_xCuOS$ est représentée en Figure III-6. Pour tous les matériaux, le coefficient

Seebeck est positif, corroborant de ce fait un transport de type-p. Le composé $x = 0$ possède un coefficient Seebeck élevé, proche de $707 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 300 K. Celui-ci diminue jusqu'à $545 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 700 K, selon le comportement d'un matériau isolant ou semi-conducteur. L'important coefficient Seebeck de l'échantillon non substitué est en adéquation avec la faible concentration en porteur de charge du composé ainsi qu'avec le band-gap relativement élevé de la phase BiCuOS ($\sim 1,1 \text{ eV}$)^{7, 42} qui permet de supprimer la conduction bipolaire.

Tous les échantillons avec une substitution au plomb adoptent pour leur part un comportement de semi-conducteur dégénéré, avec un coefficient Seebeck qui augmente lors de l'élévation de la température. Lorsque la fraction en plomb s'accroît, le coefficient Seebeck diminue progressivement jusqu'à atteindre $265 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 300 K et $339 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 700 K pour l'échantillon $x = 0,05$. Cette diminution du coefficient Seebeck est congruente avec l'augmentation de la concentration en porteurs de charge.

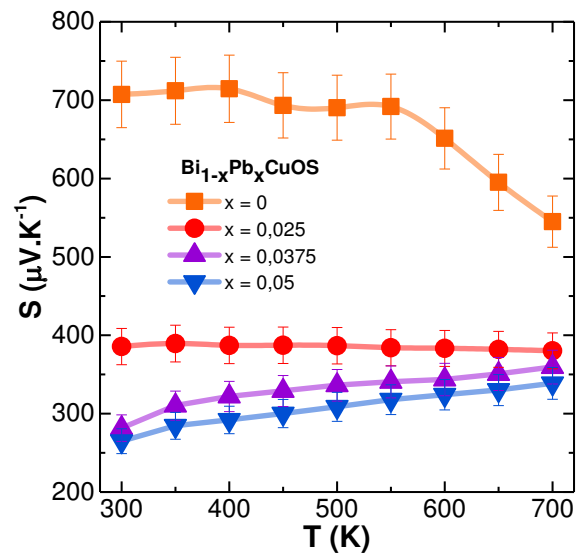


Figure III-6 : Variation du coefficient Seebeck (S) en fonction de la température pour les échantillons $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ ($0 \leq x \leq 0,05$).

Les potentiels chimiques (μ) des différents échantillons ont été estimés par le biais de l'équation III.3 en utilisant les coefficients Seebeck expérimentaux à 300 K. Dans cette formule, k_B représente la constante de Boltzmann, λ le facteur de diffusion ($\lambda = 0$ pour les

phonons acoustiques) et $F_j(\mu)$ l'intégrale de Fermi décrite par l'équation III.4. Enfin, les concentrations en porteurs de charge (n_H) mesurées à 300 K permettent d'obtenir les masses effectives des trous des différents échantillons, qui découlent de la formule III.5.

$$S = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{(2+\lambda)F_{1+\lambda}(\mu)}{(1+\lambda)F_\lambda(\mu)} - \mu \right\} \quad \text{Equation III.3}$$

$$F_j(\mu) = \int_0^\infty \frac{\zeta^j d\zeta}{1+e^{(\zeta-\mu)}} \quad \text{Equation III.4}$$

$$m^* = \frac{h^2}{2k_{BT}} \left[\frac{n_H}{4\pi F_{1/2}(\mu)} \right]^{2/3} \quad \text{Equation III.5}$$

Les valeurs ainsi calculées sont consignées dans le tableau III-3, ci-dessous :

$Bi_{1-x}Pb_xCuOS$	x = 0	x = 0,025	x = 0,0375	x = 0,05
masse effective (m^*)	1,71 m_e	1,81 m_e	1,85 m_e	2,2 m_e

Tableau III-3 : Masses effectives des trous calculées pour les différents échantillons de la série $Bi_{1-x}Pb_xCuOS$.

Le coefficient Seebeck élevé observé pour l'échantillon BiCuOS indique, au travers des calculs, une masse effective (m^*) des trous importante (1,71 m_e) qui peut être mise en parallèle avec la valeur plus faible obtenue dans les échantillons de BiCuOSe (1,1 m_e).¹¹ D'autre part, la masse effective s'accroît graduellement de 1,71 m_e à 2,1 m_e quand la concentration de plomb s'enrichit de $x=0$ à $x=0,05$. Cet effet peut être relié à l'amplification de la contribution des réservoirs de trous présents en haut de la bande de valence lorsque la fraction de plomb croît. Ce dernier point est développé plus amplement grâce à l'étude de la structure de bande présentée dans la partie suivante.

5.2) Structure de bande

Dans le but de mieux appréhender l'influence de la substitution au plomb sur les propriétés électroniques du matériau, des calculs DFT (Density Functional Theory) ont été effectués pour la composition $x = 0$ ainsi que sur un composé hypothétique disposant de 6,3 at% de plomb ($x = 0,063$). Tous les calculs ont été réalisés dans une super-maille de dimension $2 \times 2 \times 2$ (64 atomes). Cette valeur hypothétique de $x = 0,063$ a été retenue dans un souci d'économie de charge de calcul. En effet, la simulation d'un taux de substitution plus faible aurait contraint à considérer une super-maille de plus grande dimension, alourdissant de ce fait la charge de calcul ainsi que le temps et le coût nécessaire à cette opération. En l'état, cette simulation nous permet de tirer de précieuses informations sur la structure de bande des composés substitués. Ces résultats ont cependant une valeur qualitative et se doivent donc d'être discutés comme une évolution et non précisément pour les valeurs obtenues à l'issue des calculs. Certains détails concernant la méthodologie employée pour les calculs DFT sont reportés en Annexe 4.a.

La Figure III-7 présente la structure de bande des composés BiCuOS et $\text{Bi}_{0,937}\text{Pb}_{0,063}\text{CuOS}$. Ceux-ci disposent d'un band-gap indirect avec un maximum de la bande de valence sur la ligne Γ -M et le minimum de la bande de conduction localisé au point Γ de la zone de Brillouin. Le band-gap calculé est de 1,08 eV pour BiCuOS et se révèle en parfait accord avec les mesures expérimentales, consignnant des valeurs entre 1,07 et 1,1 eV.^{39, 42} La substitution du Bi par le Pb a pour effet la réduction du band-gap du matériau qui atteindrait 0,55 eV pour le composé hypothétique $x = 0,063$. Cette valeur demeure cependant suffisamment élevée pour empêcher la conduction bipolaire et assurer le maintien d'un coefficient Seebeck important.

Les calculs démontrent par ailleurs la présence de nombreuses bandes au niveau du haut de la bande de valence. Celles-ci pourraient contribuer à l'amélioration du facteur de puissance en tirant partie de l'effet de convergence des bandes de valence lourdes et légères et en optimisant la position du niveau de Fermi. La substitution de Bi par Pb induit la déplétion du nombre d'électrons et ainsi une diminution du niveau de Fermi vers la bande de valence lorsque la concentration en plomb augmente.

Enfin, la Figure III-7b souligne l'apparition d'un nombre croissant de réservoirs de trous et l'augmentation de la dégénérescence de bandes proche du niveau de Fermi quand la concentration en plomb augmente. La Figure III-7c illustre deux représentations de la surface de Fermi pour le composé $Bi_{0,937}Pb_{0,063}CuOS$. La substitution au plomb permet ainsi d'augmenter le nombre de réservoirs de trous dans la bande de valence et provoque une amélioration du facteur de puissance. Des résultats similaires ont notamment été rapportés pour le composé $BiCuOSe$ avec des substitutions Sn/Pb ainsi que dans le phase SnTe lors d'une substitution au Ga.^{25, 43, 44}

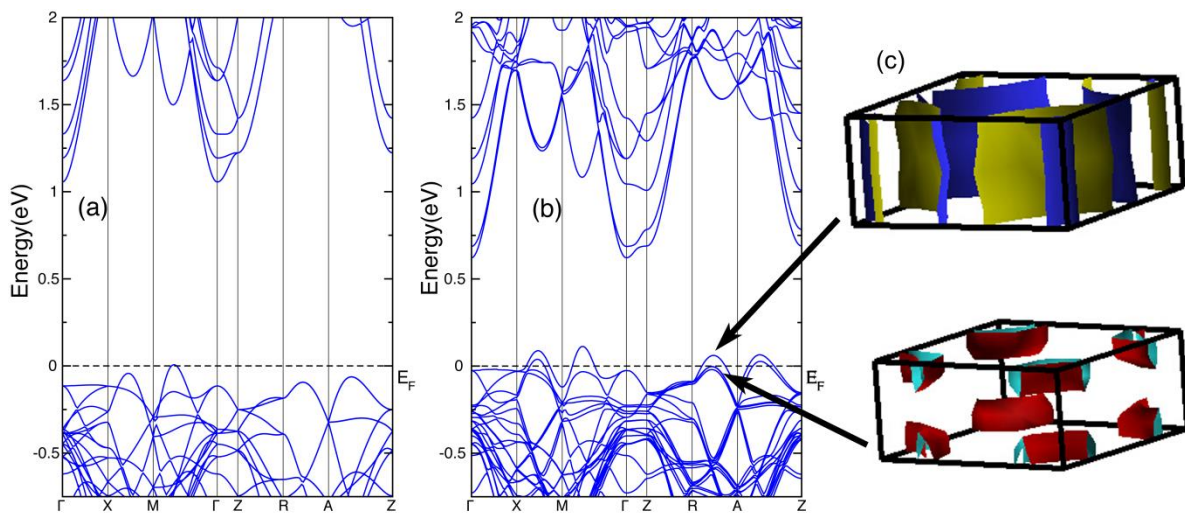


Figure III-7 : Structure de bande électronique de (a) $BiCuOS$, (b) $Bi_{0,937}Pb_{0,063}CuOS$. (c) Représentation de la surface de Fermi dans le composé $Bi_{0,937}Pb_{0,063}CuOS$.

Les densités d'états électroniques projetées de ces deux composés sont représentées en Figure III-8. D'après ces calculs, il peut être inféré que le haut de la bande de valence résulte principalement de l'hybridation des orbitales Cu $3d$ et S $3p$, tandis que le bas de la bande de conduction est dominé par les états Bi $6p$. Il est intéressant de noter que l'hybridation Cu $3d$ – S $3p$ au sein de $BiCuOS$ se révèle plus faible qu'entre les orbitales Cu $3d$ – Se $4p$ dans $BiCuOSe$. La mobilité des porteurs de charge est donc moindre dans le dérivé sulfuré (cf. chapitre III.5.1).

De plus, la Figure III-8b montre distinctement la contribution substantielle du plomb au niveau du haut de la bande de valence. Celle-ci est majoritairement due aux orbitales 6s tel qu'illustré dans l'encart de la Figure III-8b. La participation des orbitales 6s du Pb à la densité d'états en haut de la bande de valence est donc responsable d'une augmentation de la masse effective lorsque la substitution en plomb s'accroît (cf. chapitre III.5.1). Ainsi, le doublet non liant délocalisé de l'orbitale 6s du Pb joue un rôle important pour l'amélioration des propriétés de transport électronique. Des résultats similaires ont été obtenus au sein d'échantillons de $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOSe}$.²⁵

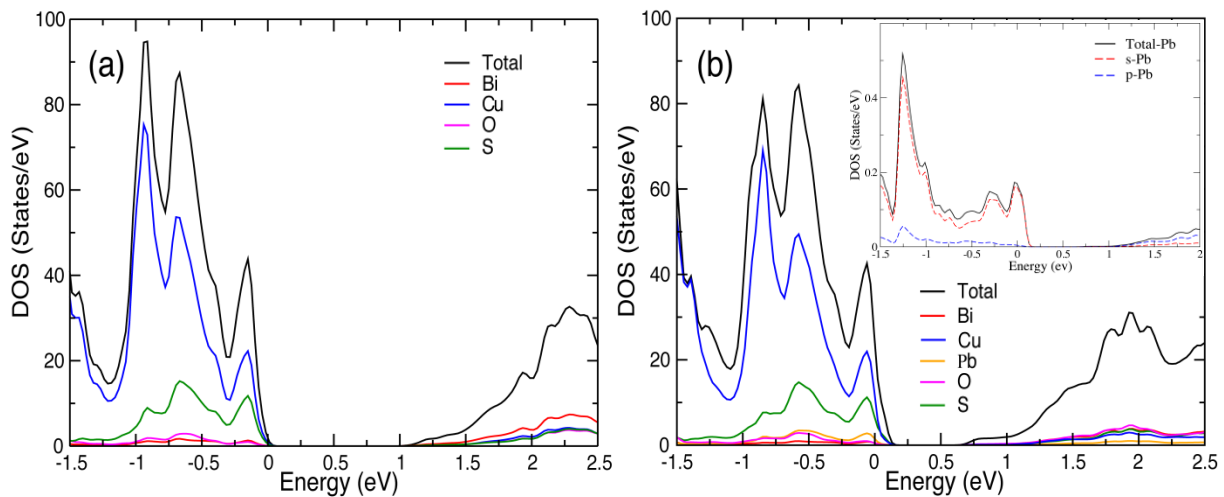


Figure III-8 : Densité d'états électroniques des composés (a) BiCuOS et (b) $\text{Bi}_{0,937}\text{Pb}_{0,063}\text{CuOS}$.

L'encart de la figure illustre les contributions relatives des orbitales s et p du Pb à la densité d'états électroniques de la phase $\text{Bi}_{0,937}\text{Pb}_{0,063}\text{CuOS}$.

5.3) Facteur de puissance

La Figure III-9 dévoile la variation du facteur de puissance des composés $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ en fonction de la température. L'échantillon non substitué possède un faible facteur de puissance ($4 \cdot 10^{-2} \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) en raison d'une forte résistivité électrique. L'augmentation de la fraction en plomb provoque un accroissement de la concentration en porteurs de charge, qui est à l'origine d'une diminution de la résistivité électrique et d'un

déclin modéré du coefficient Seebeck. Ce dernier demeure toutefois relativement élevé, grâce à l'influence des orbitales $6s$ du Pb sur la structure de bande (cf. chapitre III.5.2). Par conséquent, le facteur de puissance s'accroît progressivement lors de la substitution et le composé $x = 0,05$ atteint ainsi une valeur de $0,2 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 700 K , cinq fois plus importante que pour l'échantillon $x = 0$.

Toutefois, l'efficacité du plomb en tant que substituant reste limitée, comme en témoigne la saturation de la concentration en porteurs de charge et l'apparition de phases secondaires dès $x = 0,0375$. Bien que la substitution ait permis d'augmenter de deux ordres de grandeur la concentration en porteurs de charge à 300 K , celle-ci reste faible et limite fortement les propriétés de transport électronique. La concentration en porteurs de charge optimale n'est pas atteinte et le facteur de puissance reste modeste. Le plomb semble donc avoir une solubilité moindre dans BiCuOS que dans l'oxyséléniure BiCuOSe pour lequel des substitutions allant jusqu'à 20% ont été consignées.¹⁵ En définitive, la difficulté d'obtention d'une concentration en porteurs de charge élevée au sein de l'oxysulfure ainsi que la faible mobilité électronique restreignent l'amélioration du facteur de puissance de ce composé.

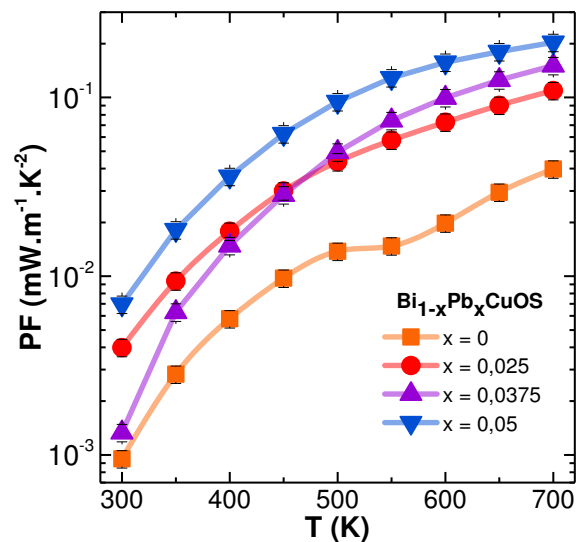


Figure III-9 : Dépendance en température du facteur de puissance (PF) des échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ ($0 \leq x \leq 0,05$).

5.4) Propriétés de transport thermique

L'évolution de la conductivité thermique des échantillons $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ en fonction de la température est illustrée en Figure III-10a. La conductivité thermique de tous les échantillons est proche de $1,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante et décroît aux alentours de $0,67 - 0,71 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 700 K. Ces valeurs particulièrement faibles sont comparables à celles de certains des matériaux thermoélectriques performants présentés dans l'état de l'art en introduction de ce manuscrit (cf. chapitre I.9). Dans la gamme de composition étudiée, la fraction de plomb semble avoir un effet limité sur la conductivité thermique totale des échantillons. La faible fluctuation de masse entre le Pb ($207,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et le Bi ($208,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ainsi que la différence de rayon ionique modérée entre Pb^{2+} (129 pm) et Bi^{3+} (117 pm) ne permettraient ainsi pas aux défauts ponctuels créés par la substitution d'avoir une influence significative sur la diffusion des phonons.

Par ailleurs, les nombres de Lorenz ont été estimés pour les différents échantillons grâce à l'utilisation des coefficients Seebeck expérimentaux et d'un modèle à une bande parabolique (Figure III-10b).⁴⁵ Ceux-ci s'échelonnent entre $1,45\cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$ et $1,55\cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$ et sont donc plus faibles que la constante employée habituellement pour les composés métalliques ($2,45\cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$).⁴⁵ L'utilisation subséquente de ces valeurs au sein de l'équation de Wiedemann-Franz (cf. équation I.13) a permis de déterminer la contribution électronique de la conductivité thermique et ainsi de déduire la part de la conductivité thermique due au réseau. En raison de la forte résistivité électrique des échantillons, la conductivité thermique électronique reste très limitée et ne dépasse guère 2,7 % de la conductivité thermique totale pour le composé le plus substitué ($x = 0,05$) à 700 K. La conductivité thermique totale des composés est donc largement dominée par la contribution du réseau.

La conductivité thermique intrinsèquement faible est caractéristique de la famille BiCuOCh ($Ch = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) et constitue l'avantage principal de ces matériaux pour les applications thermoélectriques. Cette particularité provient de la structure même des composés qui implique une faible liaison chimique entre les couches d'oxyde et de chalcogène (i.e. un module d'Young faible), des interactions de phonons fortement

anharmoniques (i.e. un grand paramètre de Grüneisen), une faible fréquence de vibration des atomes de cuivre ainsi qu'une forte diffusion des phonons aux interfaces entre les couches.⁴⁶ De plus, les défauts ponctuels induits par les lacunes de cuivre/bismuth peuvent également jouer un rôle dans la réduction de la conductivité thermique de réseau.

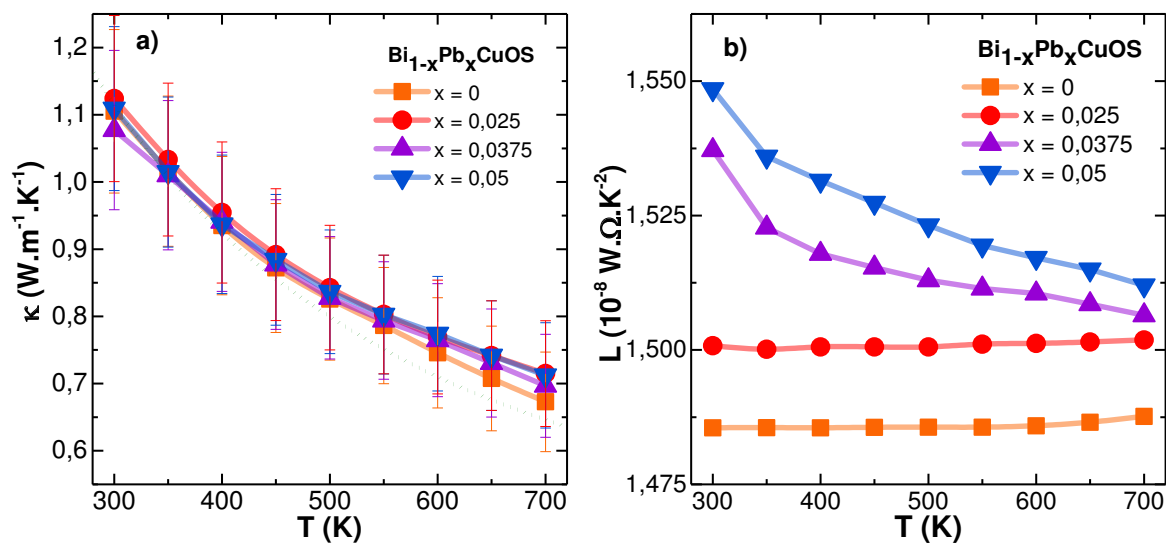


Figure III-10 : Evolution (a) de la conductivité thermique (κ) et (b) du nombre de Lorenz (L) de la série d'échantillons $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ ($0 \leq x \leq 0,05$) en fonction de la température. La courbe en pointillés verts de la figure 10a représente la conductivité thermique de réseau du composé $x = 0$, déterminée par le modèle de Debye-Callaway.

5.5) Propriétés phononiques

Afin de mieux comprendre la faible conductivité thermique de la phase BiCuOS , les paramètres de Grüneisen et la dispersion des phonons ont été calculés pour le composé non substitué. La dispersion des phonons, représentée en Figure III-11a, montre la présence de trois modes acoustiques avec une faible fréquence de vibration : $\sim 65 \text{ cm}^{-1}$ selon Γ -X (direction 010) et Γ -M (direction 110) ainsi qu'une fréquence de seulement $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ selon Γ -Z (direction 001). Il a été démontré que les modes acoustiques de faibles fréquences conduisent à des

conductivités thermiques réduites et sont ainsi bénéfiques à l'émergence de propriétés thermoélectriques avantageuses.^{47, 48}

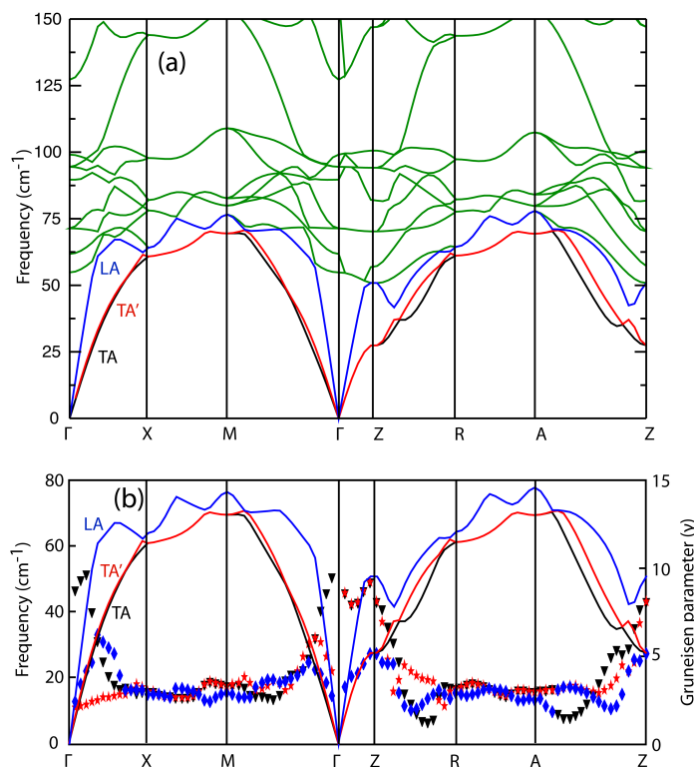


Figure III-11 : (a) Dispersion des phonons dans la phase BiCuOS en fonction de la zone de Brillouin.

Les lignes noire, rouge et bleue représentent respectivement les modes acoustiques transversaux (TA/TA') et longitudinal (LA). Les lignes vertes correspondent aux modes optiques. (b) Dispersion des phonons acoustiques transversaux (TA/TA') et longitudinal (LA), respectivement représentés par les lignes noire, rouge et bleue, associés aux paramètres de Grüneisen (symbolisés par des points) en fonction de la zone de Brillouin.

En utilisant la dispersion des phonons, il est possible de calculer les vitesses du son longitudinale (LA) et transversales (TA/TA') qui correspondent aux coefficients directeurs de la dispersion des phonons acoustiques autour du point Γ . Les températures de Debye (θ_D) associées peuvent également être calculées en utilisant le modèle de Debye :

$$\theta_D = v_i(\hbar/k_B) [6\pi^2/V]^{1/3} \quad \text{Equation III.6}$$

Avec : θ_D = température de Debye (K)

v_i = vitesse du son associée au mode longitudinal ou transversal considéré ($m.s^{-1}$)

k_B = constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ kg.m}^2.s^{-2}.K^{-1}$)

\hbar = constante de Planck réduite ($1,055 \times 10^{-34} \text{ kg.m}^2.s^{-1}$)

V = volume moyen par atome (m^3)

Les vitesses du son longitudinale (LA) et transversales (TA/TA') moyennes ainsi que les températures de Debye (θ_D) et les paramètres de Grüneisen (γ) de chaque dispersion acoustique sont reportés dans le Tableau III-4. Les basses fréquences de vibration de trois modes acoustiques du composé BiCuOS indiquent des faibles vitesses de groupe autour de Γ -X, Γ -M et Γ -Z ainsi que des températures de Debye restreintes, conduisant de ce fait à une faible conductivité thermique de réseau. La fréquence acoustique très limitée selon Γ -Z suggère une faible liaison interatomique entre les couches et la présence potentielle d'une forte anharmonicité.

L'anharmonicité thermique du réseau peut être estimée grâce au calcul du paramètre de Grüneisen (γ). Ainsi, la Figure III-11b présente les paramètres de Grüneisen calculés pour les trois modes acoustiques en fonction de la zone de Brillouin. La présence d'une forte valeur de γ (~ 8) selon la direction Γ -Z indique l'existence d'une très forte anharmonicité entre les couches. Des résultats similaires ont été déduits de calculs réalisés sur l'homologue au sélénium BiCuOSe.⁴⁹ De plus, les valeurs calculées sont en très bon accord avec les paramètres de Grüneisen préalablement reportés sur BiCuOS dans la littérature.^{50, 51} Celles-ci se révèlent également proches des paramètres de Grüneisen moyens de SnSe.⁴⁷ Les travaux réalisés par P. Vaqueiro *et al.* ont, en outre, mis en évidence que les atomes de Cu ont un impact important sur les faibles fréquences de vibration des phonons acoustiques ainsi que sur les grands paramètres de Grüneisen qui y sont associés.⁴⁶

	γ_{TA}	$\gamma_{TA'}$	γ_{LA}	θ_{TA} (K)	$\theta_{TA'}$ (K)	θ_{LA} (K)	v_{TA} ($m.s^{-1}$)	$v_{TA'}$ ($m.s^{-1}$)	v_{LA} ($m.s^{-1}$)
BiCuOS	3,627	3,167	4,2	95	95	206	1534	1534	3490

Tableau III-4 : Paramètres de Grüneisen (γ), températures de Debye (θ_D) et vitesses du son (v) pour les modes acoustiques longitudinal (LA) et transversaux (TA/TA') du composé BiCuOS.

La conductivité thermique de réseau de la phase BiCuOS a également été calculée, grâce au modèle de Debye-Callaway.⁵² Les valeurs s'échelonnent de 1,1 à 0,65 $W.m^{-1}.K^{-1}$ entre 300 et 700 K (Figure III-10a) et concordent ainsi avec celles déterminées expérimentalement, qui varient pour leur part de 1,1 à 0,7 $W.m^{-1}.K^{-1}$ sur la même plage de température.

Pour conclure l'étude des propriétés de conductivité thermique du matériau, la conductivité thermique minimale de réseau (κ_{min}) du composé BiCuOS a été estimée à l'aide de la distance minimale de diffusion et du modèle proposé par Cahill *et al.*⁵³ La valeur de κ_{min} déterminée d'après le calcul serait ainsi d'environ 0,23 $W.m^{-1}.K^{-1}$. La conductivité thermique de réseau des échantillons présentés au sein de cette étude reste donc significativement plus haute que la conductivité thermique minimale. Ainsi, une diminution de la conductivité thermique serait envisageable et pourrait par exemple être obtenue en accentuant le désordre structural ou grâce à la texturation des échantillons.¹⁹

5.6) Facteur de mérite

L'expression du facteur de mérite (ZT) permet de rendre compte des performances thermoélectriques d'un matériau en combinant les propriétés de transport électrique et thermique et ainsi de déterminer l'attrait d'un composé pour une éventuelle utilisation. La Figure III-12 reporte le ZT obtenu pour les différents échantillons de la série $Bi_{1-x}Pb_xCuOS$ ($0 \leq x \leq 0,05$) entre 300 et 700 K. A 700 K, le facteur de mérite du composé BiCuOS reste limité à environ 0,04 en raison d'une faible concentration en porteurs de charge qui induit une forte résistivité électrique du matériau.

Il est intéressant de noter que cette valeur se révèle inférieure à celle récemment rapportée par H. Zhu *et al* dont le ZT atteint 0,07 à 650 K.²⁴ Cependant, l'échantillon de cette étude de 2017 contient une forte concentration en porteurs de charge ($4,0.10^{18} cm^{-3}$) qui dénote une concentration élevée en lacunes cationiques et implique donc un fort dopage de type- p non intentionnel dans le matériau.

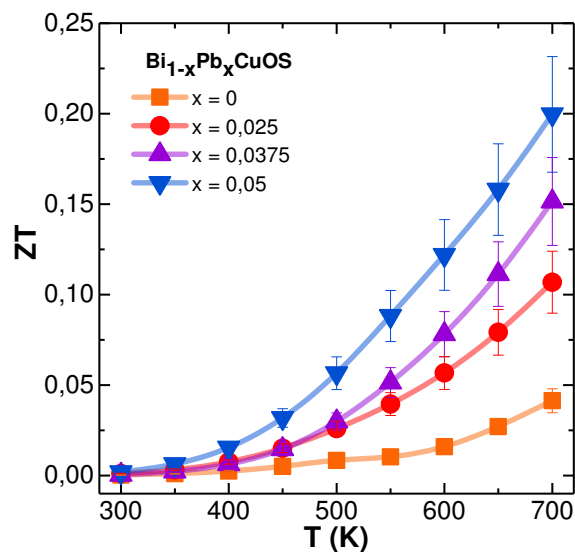


Figure III-12 : Dépendance en température du ZT pour les échantillons de la série

$$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS} \quad (0 \leq x \leq 0,05).$$

Lorsque la fraction en plomb augmente au sein de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$, la concentration en porteurs de charge s'accroît progressivement et atteint une valeur deux ordres de grandeur plus élevée pour $x = 0,5$ que pour l'échantillon non substitué. Ceci permet une diminution importante de la résistivité électrique tout en conservant un coefficient Seebeck élevé. En conséquence, le facteur de puissance augmente sans impact significatif sur la conductivité thermique et permet d'obtenir un ZT maximum de 0,2 à 700 K pour l'échantillon $x = 0,05$. A notre connaissance, seuls quelques oxysulfures ont été étudiés pour la thermoélectricité avec, à la clé, des valeurs de ZT qui demeurent très faibles. Ainsi, les valeurs rapportées pour les phases $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ et $\text{LaPbBiS}_3\text{O}$ atteignent respectivement 0,03 et 0,0023 à 300 K^{54, 55} tandis que le matériau LaOBiS_2 culmine à 0,07 à 743 K.⁵⁶

Bien que modérée, le facteur de mérite de 0,2 à 700 K atteint dans cette étude pour l'échantillon $\text{Bi}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{CuOS}$ n'en demeure pas moins la meilleure valeur obtenue à ce jour pour un oxysulfure.

6) Conclusion

Dans ce chapitre, les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuOS}$ ($0 \leq x \leq 0,05$) ont été obtenus par mécanosynthèse suivie d'une densification par SPS. La structure des échantillons a été analysée par le biais de la diffraction des rayons X tandis que les propriétés thermoélectriques ont été étudiées expérimentalement et théoriquement grâce à des calculs DFT et DFPT. Enfin, ces résultats ont été comparés avec le composé isostructural BiCuOSe bénéficiant d'une forte notoriété lors de la dernière décennie en raison de ses performances thermoélectriques élevées.

Le processus de synthèse-densification utilisé permet l'obtention d'échantillons de haute pureté pour des fractions en plomb $x \leq 0,025$ tandis que les concentrations supérieures engendrent l'apparition d'une petite quantité de bismuth métallique dans les composés.

Le composé BiCuOS non substitué possède une forte résistivité électrique qui porte préjudice aux propriétés thermoélectriques de ce matériau. Au travers de la substitution au plomb, la concentration en porteurs de charge a pu être améliorée de plus de deux ordres de grandeur et atteint $2,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour l'échantillon $x = 0,05$. De ce fait, la résistivité électrique à 300 K est divisée par ~ 50 au détriment d'une diminution modérée du coefficient Seebeck.

Les calculs de la structure électronique de BiCuOS et d'un échantillon hypothétique $\text{Bi}_{0,937}\text{Pb}_{0,063}\text{CuOS}$ mettent en évidence que la substitution au plomb a un effet bénéfique sur les propriétés électroniques du matériau. Celui-ci est attribué à la contribution des orbitales 6s du Pb ainsi qu'à l'abaissement du niveau de Fermi qui permettent l'activation de réservoirs de trous avec des masses effectives élevées dans le haut de la bande de valence. En conséquence, le facteur de puissance du matériau s'accroît progressivement avec la fraction en plomb et atteint une valeur 5 fois plus élevée pour la composition $x = 0,05$ ($0,2 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ à 700 K) que pour l'échantillon non substitué.

La conductivité thermique intrinsèquement faible du matériau ($0,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 700 K) semble peu affectée par la substitution au plomb. Par ailleurs, les calculs des propriétés vibrationnelles de l'échantillon BiCuOS attestent d'une faible liaison interatomique entre les couches et d'une forte anharmonicité selon cette direction Γ -Z.

Enfin, la combinaison d'une faible conductivité thermique avec un facteur de puissance modéré permet d'atteindre un facteur de mérite maximal de 0,2 à 700 K pour l'échantillon $\text{Bi}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{CuOS}$. Cette valeur s'avère environ 5 fois plus élevée que celle de l'échantillon de référence BiCuOS à la même température et devient à ce titre, la plus élevée rapportée pour un oxysulfure.

Ces travaux mettent toutefois en exergue certaines limites inhérentes à cette phase. Le protocole de synthèse utilisé n'a permis d'obtenir des échantillons sans impuretés que pour des très faibles taux de substitution du Bi par le Pb. Bien qu'efficace pour améliorer la concentration en porteurs de charge, la substitution n'a ainsi pas pu être réalisée pour des taux importants de l'élément divalent. La concentration en porteurs de charge demeure donc trop faible pour atteindre un facteur de puissance optimal.

Il est honnête de souligner que les essais de substitution du bismuth par d'autres éléments monovalents (Na^+) et divalents (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) réalisés en mécanosynthèse à partir de précurseurs binaires de soufre ou d'oxydes (Na_2S , CaO , SrO , SrS et BaS) n'ont pas permis l'obtention d'échantillons monophasés même pour des faibles dopages. Ces tentatives de substitution n'ont donc pas été approfondies.

Références bibliographiques

- (1) I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, "Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. R12685 – R12687, 1997.
- (2) A. C. Masset *et al.*, "Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 166–175, 2000.
- (3) S. Li *et al.*, "High temperature thermoelectric properties of oxide $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, p. 1659–1660, 1999.
- (4) V. Johnson and W. Jeitschko, "ZrCuSiAs: A "Filled" PbFCl Type," *J. Solid State Chem.*, vol. 11, p. 161–166, 1974.
- (5) A. M. Kusainova *et al.*, "New layered compounds with the general composition $(\text{MO})(\text{CuSe})$, where $\text{M} = \text{Bi}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$, and BiOCuS : syntheses and crystal structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 112, p. 189–191, 1994.
- (6) G. Liu *et al.*, "Thermal properties of layered oxychalcogenides BiCuOCh ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$): A first-principles calculation," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, n° 185109, 2016.
- (7) H. Hiramatsu *et al.*, "Crystal Structures, Optoelectronic Properties, and Electronic Structures of Layered Oxychalcogenides MCuOCh ($\text{M} = \text{Bi}, \text{La}$; $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$): Effects of Electronic Configurations of M^{3+} Ions," *Chem. Mater.*, vol. 20, p. 326–334, 2008.
- (8) L.-D. Zhao *et al.*, " $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ oxyselenides as promising thermoelectric materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 092118, 2010.
- (9) F. Li *et al.*, "Polycrystalline BiCuSeO oxide as a potential thermoelectric material," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 7188–7195, 2012.
- (10) J. Li *et al.*, "The roles of Na doping in BiCuSeO oxyselenides as a thermoelectric material," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, p. 4903–4906, 2014.
- (11) D. Sun Lee *et al.*, "Density of state effective mass and related charge transport properties in K-doped BiCuOSe ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 232110, 2013.
- (12) Y.-L. Pei *et al.*, "High thermoelectric performance of oxyselenides: intrinsically low thermal conductivity of Ca-doped BiCuSeO ," *NPG Asia Mater.*, vol. 5, e47, 2013.
- (13) D. Feng *et al.*, "Investigation into the extremely low thermal conductivity in Ba heavily doped BiCuSeO ," *Nano Energy*, vol. 27, p. 167–174, 2016.
- (14) J. Li *et al.*, "A high thermoelectric figure of merit $\text{ZT} > 1$ in Ba heavily doped BiCuSeO oxyselenides," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 8543, 2012.
- (15) S. D. N. Luu and P. Vaqueiro, "Synthesis, structural characterisation and thermoelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{OCuSe}$," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 12270–12275, 2013.
- (16) Y. Liu *et al.*, "Remarkable Enhancement in Thermoelectric Performance of BiCuSeO by Cu Deficiencies," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, p. 20112–20115, 2011.
- (17) Y. Liu *et al.*, "Enhanced thermoelectric performance of a BiCuSeO system via band gap tuning," *Chem. Commun.*, vol. 49, p. 8075–8077, 2013.

- (18) Y.-L. Pei *et al.*, "High Thermoelectric Performance Realized in a BiCuSeO System by Improving Carrier Mobility through 3D Modulation Doping," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, p. 13902–13908, 2014.
- (19) J. Sui *et al.*, "Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, p. 2916–2920, 2013.
- (20) Y. Liu *et al.*, "Synergistically Optimizing Electrical and Thermal Transport Properties of BiCuSeO via a Dual-Doping Approach," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 1502423, 2016.
- (21) L. Pan *et al.*, "Realization of n-type and enhanced thermoelectric performance of p-type BiCuSeO by controlled iron incorporation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, p. 13340–13349, 2018.
- (22) X. Shi *et al.*, "Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, p. 7837–7846, 2011.
- (23) D. Berardan *et al.*, "Structure and Transport Properties of the BiCuSeO-BiCuSO Solid Solution," *Materials*, vol. 8, p. 1043–1058, 2015.
- (24) H. Zhu *et al.*, "High pressure synthesis, structure and thermoelectric properties of BiCuChO (Ch = S, Se, Te)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, p. 1541–1546, 2017.
- (25) J.-L. Lan *et al.*, "Enhanced Thermoelectric Properties of Pb-doped BiCuSeO Ceramics," *Adv. Mater.*, vol. 25, p. 5086–5090, 2013.
- (26) A. Pal, H. Kishan, and V. P. S. Awana, "Synthesis and Structural Details of $\text{BiOCu}_{1-x}\text{S}$: Possible New Entrant in a Series of Exotic Superconductors?," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 23, p. 301–304, 2010.
- (27) C. Bourgès *et al.*, "Structural analysis and thermoelectric properties of mechanically alloyed colusites," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, p. 7455–7463, 2016.
- (28) G. Guélou, A. V. Powell, and P. Vaqueiro, "Ball milling as an effective route for the preparation of doped bornite: synthesis, stability and thermoelectric properties," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, p. 10624–10629, 2015.
- (29) T. Barbier *et al.*, "Thermoelectric Materials: A New Rapid Synthesis Process for Nontoxic and High-Performance Tetrahedrite Compounds," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, p. 51–56, 2016.
- (30) C. Bourgès *et al.*, "Low thermal conductivity in ternary $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ compound," *Acta Mater.*, vol. 97, p. 180–190, 2015.
- (31) T.-H. An *et al.*, "Point defect-assisted doping mechanism and related thermoelectric transport properties in Pb-doped BiCuOTe," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, p. 19759–19764, 2014.
- (32) W. C. Sheets *et al.*, "Facile Synthesis of BiCuOS by Hydrothermal Methods," *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 10741–10748, 2007.
- (33) D. Berthebaud *et al.*, "The $\text{BiCu}_{1-x}\text{OS}$ oxysulfide: Copper deficiency and electronic properties," *J. Solid State Chem.*, vol. 237, p. 292–299, 2016.
- (34) K. Ueda and H. Hosono, "Crystal structure of $\text{LaCuOS}_{1-x}\text{Se}_x$ oxychalcogenides," *Thin Solid Films*, vol. 411, p. 115–118, 2002.
- (35) R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances

- in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallogr.*, vol. A32, p. 751–767, 1976.
- (36) S.-T. Dong *et al.*, "Strong correlation of the growth mode and electrical properties of BiCuSeO single crystals with growth temperature," *CrystEngComm*, vol. 17, p. 6136–6141, 2015.
- (37) C. Barreteau *et al.*, "Structural and Electronic Transport Properties in Sr-Doped BiCuSeO," *Chem. Mater.*, vol. 24, p. 3168–3178, 2012.
- (38) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, "Iron-based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26\text{ K}$," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, p. 3296–3297, 2008.
- (39) H. Hiramatsu *et al.*, "Crystal Structures, Optoelectronic Properties, and Electronic Structures of Layered Oxychalcogenides MCuOCh ($M = \text{Bi, La}$; $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$): Effects of Electronic Configurations of M^{3+} Ions," *Chem. Mater.*, vol. 20, p. 326–334, 2008.
- (40) H. Hiramatsu *et al.*, "Origins of Hole Doping and Relevant Optoelectronic Properties of Wide Gap p-Type Semiconductor, LaCuOSe ," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, p. 15060–15067, 2010.
- (41) P. P. Debye and E. M. Conwell, "Electrical Properties of N-Type Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 93, p. 693–706, 1953.
- (42) A. P. Richard *et al.*, "Synthesis, structure, and optical properties of BiCuOCh ($\text{Ch} = \text{S, Se, and Te}$)," *J. Solid State Chem.*, vol. 187, p. 15–19, 2012.
- (43) Y. Yang, X. Liu, and X. Liang, "Thermoelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{CuSeO}$ solid solutions," *Dalt. Trans.*, vol. 46, p. 2510–2515, 2017.
- (44) R. Al Rahal Al Orabi *et al.*, "Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Enhanced Thermoelectric Performance in SnTe:Ga Materials," *Chem. Mater.*, vol. 29, p. 612–620, 2017.
- (45) H.-S. Kim *et al.*, "Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement," *APL Mater.*, vol. 3, n° 041506, 2015.
- (46) P. Vaqueiro *et al.*, "The role of copper in the thermal conductivity of thermoelectric oxychalcogenides: do lone pairs matter?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 31735–31740, 2015.
- (47) L.-D. Zhao *et al.*, "Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals," *Nature*, vol. 508, p. 373–377, 2014.
- (48) R. Al Rahal Al Orabi *et al.*, "Prediction of high thermoelectric potential in AMN_2 layered nitrides: electronic structure, phonons, and anharmonic effects," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, p. 9945–9954, 2015.
- (49) S. K. Saha, "Exploring the origin of ultralow thermal conductivity in layered BiOCuSe ," *Phys. Rev. B*, vol. 92, n° 041202, 2015.
- (50) L. Pan *et al.*, "First principles study of electronic structure, chemical bonding and elastic properties of BiOCuS ," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, p. 1197–1202, 2012.
- (51) G. Liu *et al.*, "Thermal properties of layered oxychalcogenides BiCuOCh ($\text{Ch} = \text{S, Se, and Te}$): A first-principles calculation," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, n° 185109, 2016.
- (52) J. Callaway, "Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures," *Phys. Rev.*, vol. 4, p. 1046–1051, 1959.

- (53) D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, "Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6131–6140, 1992.
- (54) S. G. Tan *et al.*, "Superconducting and thermoelectric properties of new layered superconductor $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$," *Phys. C*, vol. 483, p. 94–96, 2012.
- (55) Y. Mizuguchi, A. Nishida, A. Omachi, and O. Miura, "Thermoelectric properties of new Bi-chalcogenide layered compounds," *Cogent Phys.*, vol. 3, n°1156281, 2016.
- (56) Y. Mizuguchi *et al.*, "Enhancement of thermoelectric properties by Se substitution in layered bismuth- chalcogenide $\text{LaOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 163915, 2014.

Chapitre IV : Synthèse et propriétés thermoélectriques de la kiddcreekite Cu_6SnWS_8

1) Introduction	125
2) Etat de l'art.....	125
2.1) Structure cristalline	126
2.2) Degrés d'oxydation et valence mixte	127
3) Elaboration des matériaux	130
3.1) Mécanosynthèse et frittage réactif.....	130
3.2) Synthèse en tube scellé et densification par SPS.....	133
3.2.a) A partir de précurseurs élémentaires	133
3.2.b) A partir de précurseurs binaires.....	134
3.2.c) Etude de l'influence du précurseur CuS sur la pureté du produit obtenu	138
3.2.d) Mécanosynthèse, recuit et frittage par SPS.....	140
4) Propriétés thermoélectriques	142
5) Conclusion	145
Références bibliographiques.....	146

1) Introduction

Malgré la conductivité thermique attractive de l'oxysulfure en couches BiCuOS , la résistivité électrique importante de ce composé limite l'obtention d'un facteur de puissance élevé. Les difficultés rencontrées lors des tentatives de substitution n'ont pas permis d'accroître suffisamment la concentration en porteurs de charge et le ZT maximal atteint par l'échantillon $\text{Bi}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{CuOS}$ demeure modeste.

Ce constat nous a conduits à rechercher des matériaux plus conducteurs qui possèdent une concentration en porteurs de charge intrinsèquement élevée. L'étude bibliographique réalisée sur les sulfures minéraux a mis à jour deux composés pouvant jouir d'une faible résistivité électrique, en raison de la possible occurrence d'une valence mixte du Cu en leur sein. Les phases kiddcreekite (Cu_6SnWS_8) et hemusite ($\text{Cu}_6\text{SnMoS}_8$) sont donc au cœur de cette nouvelle étude.

A l'heure actuelle, aucun de ces deux composés n'a été synthétisé en laboratoire et leurs propriétés restent majoritairement méconnues. Dans ce chapitre, la synthèse de la kiddcreekite est rapportée pour la toute première fois. Les différents écueils rencontrés lors de l'élaboration du protocole seront dévoilés ainsi que le cheminement suivi pour permettre d'améliorer la pureté du produit obtenu. En outre, il est important de noter que les nombreux essais réalisés n'ont pas permis la synthèse de la phase hemusite.

Enfin, certaines propriétés physiques de la phase Cu_6SnWS_8 sont évaluées. A l'issue de ce travail, nous sommes en mesure de statuer sur le potentiel de la kiddcreekite pour des applications thermoélectriques.

2) Etat de l'art

L'hemusite ($\text{Cu}_6\text{SnMoS}_8$) et la kiddcreekite (Cu_6SnWS_8) sont deux espèces minérales naturelles, supposées isostructurales et découvertes respectivement en 1963¹ et 1976.² Les

premiers articles apportant des informations sur la composition et la structure de ces deux phases ne paraissent toutefois qu'en 1971¹ et 1984.³ En effet, la rareté et la faible dimension des échantillons disponibles ont grandement limité l'étude de ces composés. Ainsi, la détermination de la structure cristalline s'est appuyée successivement sur les avancées réalisées sur les deux minéraux, en présupposant leur isomorphisme.

Bien que le groupe d'espace de la kiddcreekite ait été déterminé en 2014, la structure de l'hemusite n'a, à l'heure actuelle, pas pu être confirmée. De plus, la faible quantité d'échantillons naturels collectés n'a permis l'obtention que de quelques informations lacunaires, tels que les propriétés optiques et la micro-dureté de ces phases. En l'absence d'échantillons synthétiques, les propriétés de ces composés restent donc peu connues.

2.1) Structure cristalline

La première étude de la structure de ces phases est réalisée en 1971 par G. I. Terziev sur un échantillon d'hemusite.¹ En raison de la précision limitée des diffractogrammes de rayons X, l'auteur ne put identifier que la symétrie cubique du système et son paramètre de maille. Il nota cependant des similitudes entre la structure du composé et celle de la stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$).

Les travaux réalisés sur la kiddcreekite ont permis à D. C. Harris *et al.* de progresser dans la description structurale. Ils ont ainsi déterminé, en 1984, que ces deux composés cristallisent dans une maille cubique à face centrée (F).³ Cette proposition sera par la suite validée pour l'hemusite, en 1988, grâce aux recherches de M. Shimizu *et al.*⁴

Il faut ensuite attendre 2014 et l'évolution des techniques d'analyses structurales pour que la structure de la kiddcreekite soit élucidée au moyen de la micro diffraction des rayons-X. L. Wenyuan *et al.* concluent ainsi que la phase Cu_6SnWS_8 possède un groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216) de paramètre de maille $a = 10,818 \text{ \AA}$. La kiddcreekite est donc une sous-structure de la sphalérite, à l'instar de composés tels que la stannite et la stannoidite.

La structure cristalline du composé Cu_6SnWS_8 représentée en Figure IV-1, se compose de l'association de tétraèdres CuS_4 , SnS_4 et WS_4 formés à partir d'atomes de soufre répartis

sur deux sites cristallographiques différents : S(1) et S(2). Dans cette description, l'étain est lié à quatre atomes S(1), le tungstène à quatre soufres S(2) tandis que les cuivres sont liés à deux soufres S(1) et deux atomes S(2). Les distances des liaisons Sn-S(1) et W-S(2) sont respectivement de 2,485 Å et 2,316 Å. Le tétraèdre CuS_4 est, pour sa part, légèrement déformé avec des distances Cu-S(1) et Cu-S(2) de 2,308 Å et 2,325 Å.

Les tétraèdres sont empilés selon la direction $\langle 111 \rangle$ par la superposition d'une première couche, formée uniquement de tétraèdres CuS_4 , puis d'une seconde, composée de tétraèdres de CuS_4 , SnS_4 et WS_4 . Au sein de cette seconde couche, le tétraèdre WS_4 est inversé. Il partage ses arêtes avec trois tétraèdres CuS_4 adjacents de sa couche et trois tétraèdres CuS_4 de la couche supérieure. Enfin, les tétraèdres d'étain SnS_4 sont reliés aux polyèdres CuS_4 par les atomes de soufre à leurs sommets.⁵

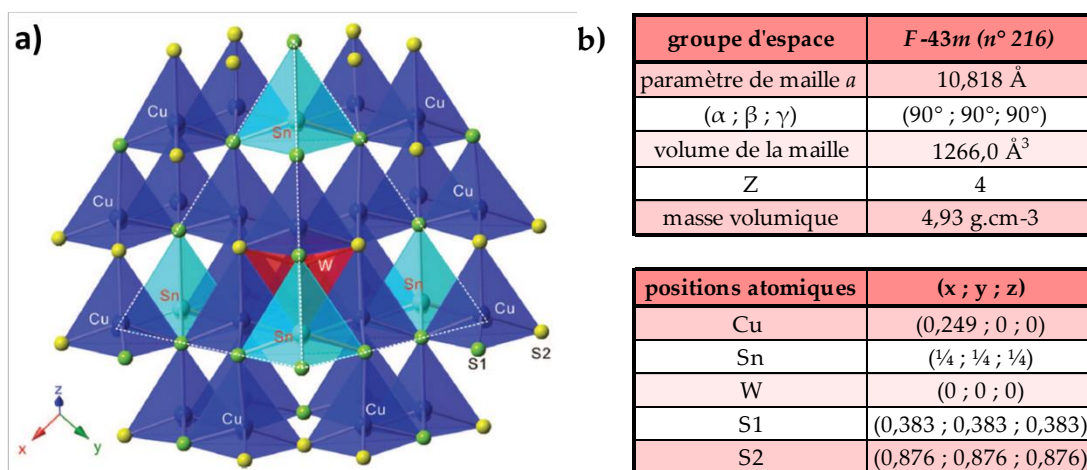


Figure IV-1 : (a) Structure cristalline de la kiddcreekite selon l'axe de zone $\langle 111 \rangle$. (b) Principaux paramètres structuraux du minéral Cu_6SnWS_8 .⁵

2.2) Degrés d'oxydation et valence mixte

Depuis la découverte des performances thermoélectriques élevées de la tétraédrite ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$)⁶ et de la colusite ($Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$),⁷ les composés qui possèdent une valence mixte du cuivre (Cu^+ et Cu^{2+}) bénéficient d'une attention particulière. Dû à la présence du Cu^{2+} , le

niveau de Fermi est localisé au sein de la bande de valence. Le remplissage incomplet de la bande de valence est ainsi à l'origine d'une forte concentration en trous ($\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), qui confère à la phase une conductivité électrique de type- p et un comportement métallique. La faible résistivité électrique qui en découle est compatible avec l'obtention d'un ZT élevé. Cette caractéristique est donc un critère particulièrement attractif lors de la recherche de nouveaux sulfures thermoélectriques.

Le Mo et le W peuvent être aux degrés d'oxydation +IV ou +VI selon le matériau considéré. Ils seront ainsi +IV dans les composés MoS_2 , WS_2 et dans la maikainite $\text{Cu}_{20}(\text{Fe,Cu})_6\text{Mo}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ tandis que le degré d'oxydation +VI apparaît entre autre dans les phases CaMoO_4 , CaWO_4 et PbMoO_4 .

Dans le cas de l'hemusite et de la kiddcreekite, le degré d'oxydation du Mo/W ne fait à l'heure actuelle pas consensus au sein de la littérature. Ainsi, les degrés d'oxydation +IV et +VI coexistent, sans que des preuves directes n'aient été apportées. Cette information revêt toutefois une importance capitale, puisqu'elle permet de déterminer si le cuivre est uniquement sous forme Cu^+ (cas du $\text{Mo}^{6+}/\text{W}^{6+}$) ou s'il y a présence simultanée de Cu^+ et de Cu^{2+} (cas du $\text{Mo}^{4+}/\text{W}^{4+}$).

Dans l'étude de 2014, L. Wenyuan *et al.* postulent un degré d'oxydation +VI pour le W, sans donner les raisons de cette assertion. Bien que la longueur des liaisons W-S(2) découle de ces travaux, une comparaison des rayons ioniques avec ceux de la structure parente sphalerite ou des structures connexes stannite et stannoidite met en évidence que la distance W-S(2) ne permet pas de favoriser l'une des deux hypothèses.⁸ En effet, la longueur de liaison W-S(2) expérimentale se révèle légèrement plus petite que celles attendue pour un W^{4+} et légèrement plus grande que dans le cas d'un W^{6+} .

Les multiples études sur la composition des échantillons naturels de kiddcreekite et d'hemusite provenant de différentes localités ont mis en évidence que les éléments Fe, V, Sb, As, Bi, Se, Te pouvaient être présents ces composés sous forme de traces.^{1, 3-5} Toutefois, les fragments d'hemusite issus du dépôt d'Iriki au Japon contiennent un fort taux de substitution de Sb sur le site du Sn. La composition théorique moyenne de ces échantillons est ainsi proche de $\text{Cu}_6\text{Sn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{MoS}_8$.⁹

Cette particularité offre un argument indirect en faveur de la conjecture du Mo^{4+}/W^{4+} . En effet, l'antimoine peut être au degré d'oxydation +III et +V, ce qui est le cas respectivement pour les minéraux goldfieldite et famatinite. Le prérequis d'électronneutralité de la kiddcreekite permet d'exclure la possibilité de la présence simultanée du Mo^{6+} et du Sb^{5+} . Or, selon Shimizu *et al.*, le polyèdre de coordination dans l'hemusite tendrait à favoriser la formation d'un tétraèdre $(SbS_4)^{3-}$ avec des Sb^{5+} , plutôt que la création d'une pyramide trigonale $(SbS_3)^{3-}$ habituellement observée dans le cas de Sb^{3+} .⁹ Cet argument qui plaide donc en faveur d'un Sb^{5+} , induit la présence de Mo^{4+} et par conséquent d'une valence mixte Cu^+/Cu^{2+} selon la formule : $Cu_{4,5}^+Cu_{1,5}^{2+}Sn_{0,5}^{4+}Sb_{0,5}^{5+}Mo^{4+}S_8^{2-}$.

Ainsi, malgré l'absence d'arguments irréfutables, certains éléments laissent à penser que l'hemusite et la kiddcreekite pourraient comporter une valence mixte du cuivre. L'étude des propriétés de ces phases pour la thermoélectricité se révèle donc pertinente.

La synthèse de ces deux composés n'a toutefois jamais été rapportée dans la littérature. Celle-ci est pourtant indispensable en vue de statuer sur les degrés d'oxydation des éléments ainsi que pour l'évaluation des performances thermoélectriques. Par conséquent, la partie suivante sera consacrée au cheminement parcouru pour essayer d'obtenir ces deux phases. Les écueils rencontrés ainsi que les solutions mises en œuvre seront décrits.

Bien que l'amélioration du protocole expérimental ait permis la synthèse de la kiddcreekite, aucune trace de la présence d'hemusite n'a pu être détectée sur les diffractogrammes, quelles que soient les conditions utilisées. Les travaux se sont donc rapidement orientés vers la phase Cu_6SnWS_8 .

3) Elaboration des matériaux

3.1) Mécanosynthèse et frittage réactif

Les précurseurs Cu (> 99 %, -625 mesh, *Alfa Aesar*), Sn (> 99,85 %, -100 mesh, *Alfa Aesar*), W (> 99,9 %, -100 mesh, *Alfa Aesar*) et S (> 99,5 %, -325 mesh, *Alfa Aesar*) sont pesés en boîte à gants sous atmosphère d'argon (stœchiométrie 6:1:1:8) et versés dans des bols de 25 mL en carbure de tungstène. Chaque bol contient 7 billes (en WC) de 10 mm de diamètre pour un ratio $\frac{\text{masse précurseurs}}{\text{masse billes}}$ égal à 1/14. Après fermeture, les bols sont placés dans un broyeur planétaire (Pulverisette 7 Premium line, *Fritsch*) et subissent plusieurs cycles de broyage de 30 min à 600 tpm. Les pauses entre les cycles sont fixées à 1 min et permettent l'inversion du sens de rotation des bols.

Dans le but d'évaluer l'influence de la durée de mécanosynthèse sur le produit obtenu, la poudre a été analysée par diffraction des rayons X respectivement après 1 h, 3 h, 6 h et 12 h de broyage. Au terme de chaque séquence, les bols sont mis en boîte à gants pour prélever la quantité de poudre nécessaire à l'analyse. Les bols sont refermés et de nouveau placés dans le broyeur planétaire pour continuer les cycles de broyage.

Les paramètres de synthèse utilisés sont résumés dans le Tableau IV-1 et ont été déterminés après avoir réalisé une étude bibliographique sur les protocoles ayant permis l'obtention de composés sulfures par mécanosynthèse.¹⁰⁻¹³

bol de broyage			billes de broyage			cycles			entre les cycles		poudre
volume	matière	atmosphère	diamètre	nombre	matière	durée	nombre/durée totale	vitesse de rotation	inversion rotation	pause	masse
20 mL	WC	Argon	10 mm	7	WC	30 min	2 / 1 h 6 / 3 h 12 / 6 h 24 / 12 h	600 tpm	oui	1 min	4 g

Tableau IV-1 : Conditions utilisées pour tenter d'obtenir la phase kiddcreekite (Cu_6SnWS_8) par mécanosynthèse.

Les diffractogrammes de rayons X collectés pour différents temps de broyage sont reportés en Figure IV-2a. Quelle que soit la durée de la mécanosynthèse entre 1 h et 12 h, les pics de diffraction présents varient peu. Les réflexions associées à la phase kiddcreekite ne sont pas décelées, tandis que les pics observés correspondent aux composés Cu_3SnS_4 , Cu_{12-x}S et au W métallique.

L'absence d'évolution notable des diffractogrammes en fonction de l'augmentation du temps de broyage témoigne de la stabilité du précurseur W et des espèces binaires/ternaires présentes dès la première heure de traitement. De plus, l'intensité du pic principal de tungstène (110) à $\sim 40,3^\circ$ ne diminue pas au cours du broyage et aucune phase contenant cet élément n'est détectée.

Les conditions de synthèse utilisées se révèlent donc inefficaces pour obtenir la phase kiddcreekite puisqu'elles ne permettent pas au tungstène de réagir. Partant de ce constat, la vitesse de rotation des bols a été augmentée à 650 tpm afin d'accroître l'énergie cinétique des billes et par ce biais l'énergie apportée à la poudre lors des chocs. Cette expérience a été réalisée pour 1 h, 3 h, 6 h et 12 h de broyage. Elle permet d'entrevoir une légère diminution de l'intensité du pic de diffraction principal du W lorsque la durée de la mécanosynthèse est de 12 h. Toutefois, le W semble former le composé WS_2 au détriment de la phase souhaitée. L'accélération de la vitesse de rotation des bols ne semble donc pas pertinente et cette voie n'a pas été poursuivie.

Bien que la phase kiddcreekite n'ait pas été obtenue à l'issue des 12 h de mécanosynthèse, la poudre a tout de même été tamisée à 200 μm avant de subir une densification par SPS. Celle-ci est réalisée sous vide, pendant 25 min à 923 K. Les vitesses de montée en température et de refroidissement sont de 100 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Enfin, une pression uniaxiale de 64 MPa est uniformément appliquée lors de toutes les étapes du frittage.

La Figure IV-2b présente les diffractogrammes obtenus avant et après le processus de densification. Cette figure met en évidence que le frittage SPS est réactif. En effet, les phases W et Cu_3SnS_4 ne sont plus présentes après cette étape. Les pics de diffraction observés correspondent majoritairement au composé kiddcreekite et dénotent également la présence des phases secondaires WS_2 et Cu_9S_5 .

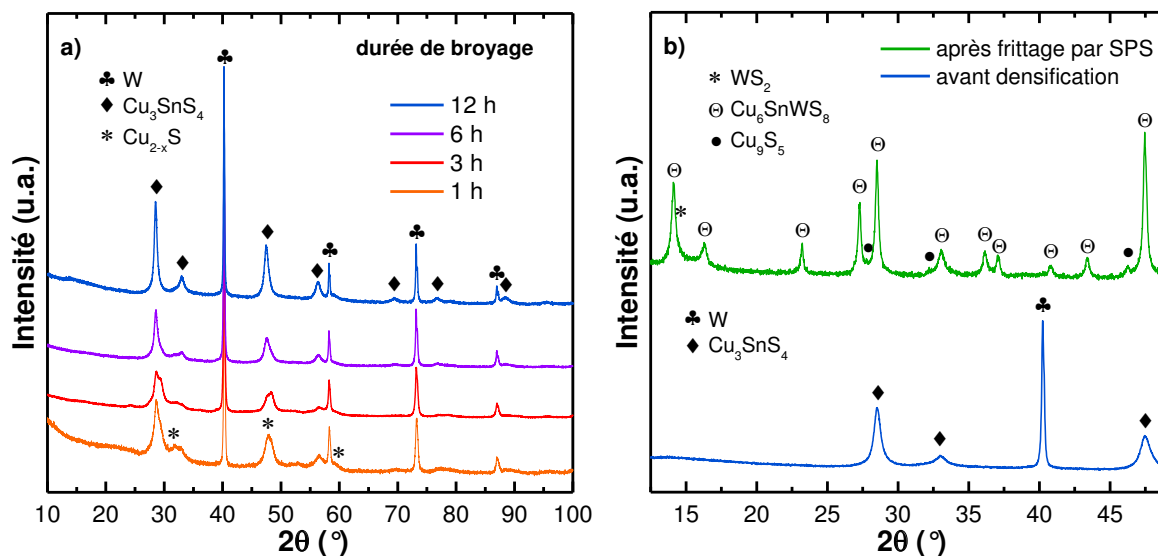


Figure IV-2 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus après (a) différentes durées de broyage et (b) après frittage par SPS de l'échantillon broyé pendant 12 h.

Dans le dessein d'augmenter la proportion de Cu_6SnWS_8 dans l'échantillon après densification, différents paramètres de frittage ont été modifiés, telles que la vitesse de chauffe/refroidissement, la durée du plateau et la température du palier. Toutefois, ces multiples expériences n'ont pas amélioré significativement la pureté du produit synthétisé. Il semble donc difficile d'avoir un contrôle suffisant sur la réaction pour inhiber la formation de la phase WS_2 lors du frittage par SPS.

Sur la base de ce constat, une seconde voie de synthèse a été envisagée dans le but de former la kiddcreekite avant l'étape de densification. La synthèse réalisée en tube scellé sera donc détaillée tout au long du chapitre IV.3.2.

En outre, il est intéressant de noter que l'évaluation de l'influence de la durée du broyage a également été réalisée dans le cas de l'hemusite. Les résultats à l'issue de la mécanosynthèse sont similaires à ceux obtenus pour la kiddcreekite, avec la présence des phases Mo , Cu_9S_5 et Cu_3SnS_4 . En revanche, la densification par SPS n'a pas permis la formation, même partielle, de la phase désirée. Quelles que soient les conditions de frittage utilisées, les échantillons sont uniquement constitués des composés MoS_2 , Cu_3SnS_4 et Cu_{2-x}S . L'amélioration ultérieure du processus de synthèse s'est donc focalisée sur la phase Cu_6SnWS_8 .

3.2) Synthèse en tube scellé et densification par SPS

3.2.a) A partir de précurseurs élémentaires

Les premières synthèses de la phase Cu_6SnWS_8 en tube scellé ont été réalisées à partir de poudres de Cu (> 99 %, -625 mesh, *Alfa Aesar*), de Sn (> 99,85 %, -100 mesh, *Alfa Aesar*), de W (> 99,9 %, -100 mesh, *Alfa Aesar*) et de S (> 99,5 %, -325 mesh, *Alfa Aesar*). Les précurseurs sont pesés en boîte à gants, sous atmosphère d'argon, en accord avec la stœchiométrie du composé. Ceux-ci sont alors homogénéisés à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate. Enfin, le mélange est versé dans un tube en quartz qui est ensuite scellé sous un vide primaire. Le tube est mis au four suivant le cycle thermique souhaité.

Une série d'expériences préliminaires a été réalisée dans le but de déterminer la température du plateau la plus favorable à la formation de la kiddcreekite. Des tubes scellés de composition identique sont ainsi mis au four à différentes températures, tout en conservant constantes les vitesses de chauffe et de refroidissement ($100 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$).

Les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les échantillons à l'issue des synthèses montrent que la température de 923 K semble être la plus adaptée pour obtenir majoritairement le composé Cu_6SnWS_8 en minimisant la proportion de phases secondaires. Le diffractogramme de l'échantillon synthétisé à 923 K est ainsi présenté en Figure IV-3. Celui-ci révèle la présence d'une petite quantité de phase secondaire Cu_9S_5 tandis qu'un épaulement sur le pic de diffraction vers $14,3^\circ$ indique que la poudre contient une quantité non négligeable de WS_2 .

D'autre part, des étapes supplémentaires de recuit ainsi que le frittage par SPS se sont révélées inefficaces pour diminuer la fraction de WS_2 . Cette phase semble donc se former rapidement lors de la synthèse et dispose d'une grande stabilité en température (décomposition à $\sim 1520 \text{ K}$) bien au-delà du domaine de stabilité de la kiddcreekite. A ce titre, il est intéressant de souligner que la présence de tungstenite (WS_2) intimement associée à la kiddcreekite a été constatée dans les échantillons naturels.³ Il est ainsi primordial d'empêcher la formation du WS_2 , puisque cette phase particulièrement stable ne pourra plus réagir une fois formée.

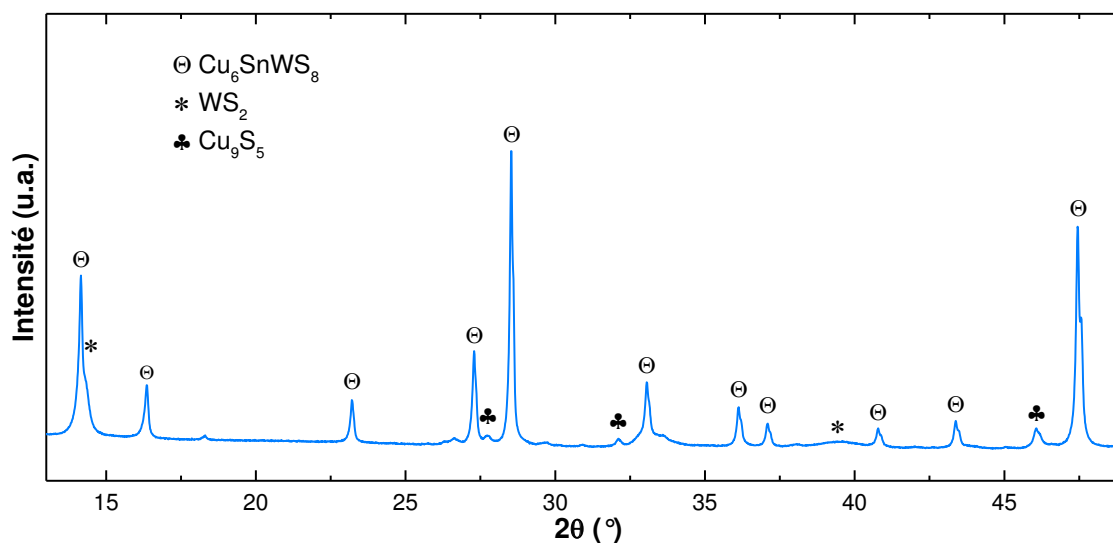


Figure IV-3 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de l'échantillon Cu_6SnWS_8 synthétisé en tube scellé à 923 K à partir de précurseurs élémentaires.

3.2.b) A partir de précurseurs binaires

Dans le but de restreindre la réactivité du W vis-à-vis du S, le protocole expérimental a été modifié. Les précurseurs élémentaires Cu, Sn et S sont délaissés au profit de l'utilisation de précurseurs binaires CuS et SnS₂. Le soufre déjà lié au sein de ces composés aura par conséquent une affinité moins importante avec le W et offrira ainsi un meilleur contrôle sur la formation du WS₂. La stœchiométrie du composé souhaité est obtenue selon l'équation : $6 \text{CuS} + \text{SnS}_2 + \text{W} \rightarrow \text{Cu}_6\text{SnWS}_8$. Ces expériences sont ainsi réalisées avec du CuS commercial fourni par Aldrich (référence n° 34,246-7) et du SnS₂ élaboré par mécanosynthèse.

Le choix de la mécanosynthèse est motivé par la volonté d'obtenir une grande quantité de SnS₂ en un temps réduit et pour un coût contenu. Les conditions de synthèse consignées dans le Tableau IV-2, s'inspirent des travaux de P. Baláz *et al.*¹⁴ Le diffractogramme acquis après 4 h de broyage, présente distinctement des réflexions correspondant aux deux phases SnS₂ (Figure IV-4) consignées dans l'article de 2001.¹⁴

bol de broyage			billes de broyage			cycles			entre les cycles		poudre
volume	matière	atmosphère	diamètre	nombre	matière	durée	nombre/durée totale	vitesse de rotation	inversion rotation	pause	masse
20 mL	WC	Argon	10 mm	7	WC	30 min	8 / 4 h	600 tpm	oui	1 min	5 g

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales utilisées pour la mécanosynthèse du composé SnS_2 .

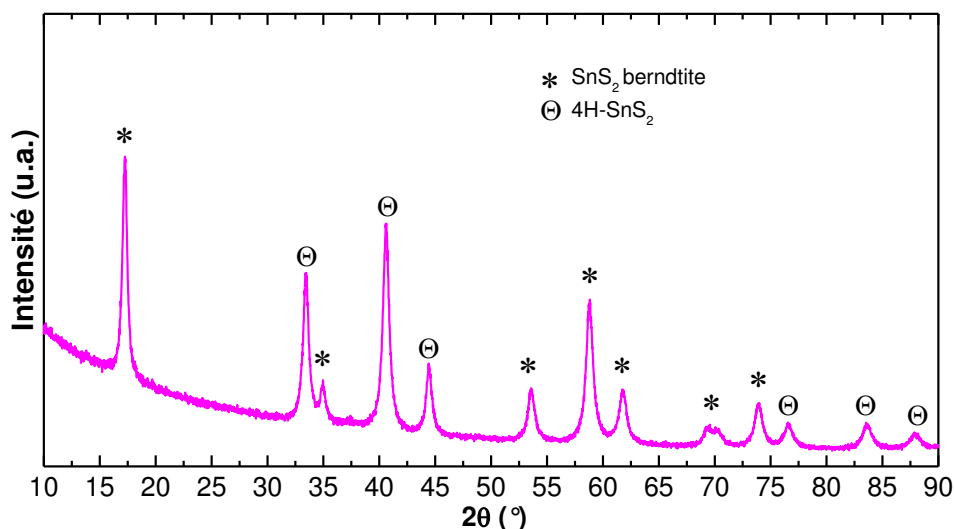


Figure IV-4 : Diffractogramme de rayons X sur poudre du précurseur SnS_2 fait par mécanosynthèse.

A partir de ces nouveaux précurseurs, de nombreuses expériences ont été menées en vue de déterminer un cycle thermique permettant d'améliorer la pureté du produit obtenu. A cet effet, la vitesse de la montée en température a subi une attention toute particulière. Après chaque modification du processus de synthèse, la diffraction des rayons X a été utilisée pour juger de l'influence du paramètre sur la pureté du matériau synthétisé.

En définitive, un cycle de synthèse comportant deux étapes s'est révélé le plus efficace pour maximiser la formation de la phase kiddcreekite. Celui-ci est représenté schématiquement en Figure IV-5. Il comporte un premier palier à 753 K dans le but de restreindre la volatilisation du soufre et de limiter les risques de surpression pouvant survenir lors d'un chauffage trop rapide. La température est ensuite augmentée jusqu'à 923 K et maintenue pendant 48 heures avant que le composé ne soit refroidit jusqu'à température ambiante en 6 h 30.

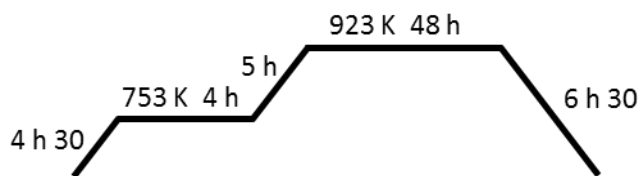


Figure IV-5 : Cycle thermique utilisé pour la synthèse de Cu_6SnWS_8 à partir des précurseurs CuS , SnS_2 et W .

L'échantillon réalisé à partir de ce nouveau protocole subit une densification subséquente, par SPS, pendant 30 min à 873 K. La densité relative du matériau obtenu est d'environ 97,2 %. La Figure IV-6 présente l'affinement de Rietveld effectué après le frittage. Grâce à ce nouveau protocole de synthèse, la quantité de phases secondaires observables sur le diffractogramme est drastiquement diminuée. Le composé WS_2 n'est plus détecté et seul deux pics de diffraction peu intenses témoignent de la présence d'une phase non identifiée.

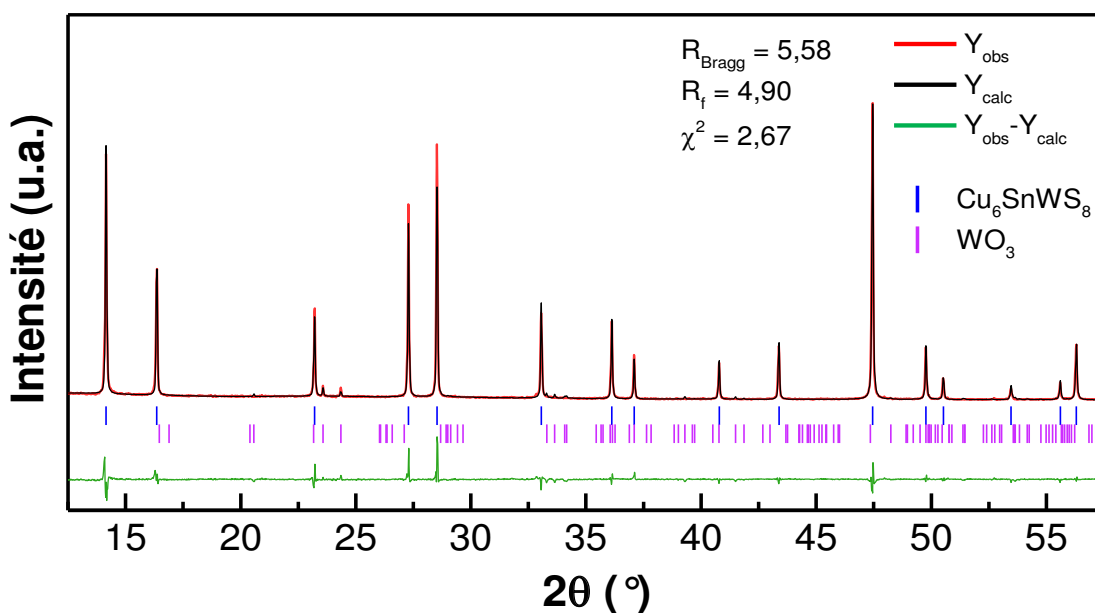


Figure IV-6 : Affinement Rietveld réalisé après densification par SPS sur l'échantillon synthétisé à partir de précurseurs binaires. La proportion de la phase WO_3 est estimée < 3 at%.

Pour déterminer la nature de cette impureté, l'échantillon densifié a été étudié par MEB. La figure IV-7 révèle une micrographie du matériau fracturé. Les clichés obtenus grâce aux électrons rétrodiffusés montrent la présence d'une phase secondaire distinguée par quelques rares agglomérats blancs et par des zones plus claires aux niveaux des joints de grains.

Etant donné que les atomes lourds réémettent plus d'électrons que les atomes légers, le mode d'imagerie utilisé confère un contraste de phase. Les phases constituées d'éléments lourds apparaissent donc en clair tandis que celles contenant des atomes légers seront plus sombres. Le tungstène est caractérisé par une masse molaire élevée et par un rendement de rétrodiffusion bien supérieur à celui des autres éléments de l'échantillon. De ce fait, la phase secondaire claire sur la micrographie révèle indéniablement un composé contenant une forte proportion de W.

Le recours ultérieur à une analyse EDX sur ces impuretés a permis de confirmer la présence du tungstène qui est associé à de l'oxygène. Ainsi, malgré les précautions prises lors de la manipulation pour réaliser toutes les étapes de synthèse sous atmosphère d'argon, les échantillons se révèlent contaminés par de l'oxygène, conduisant à la formation de WO_3 .

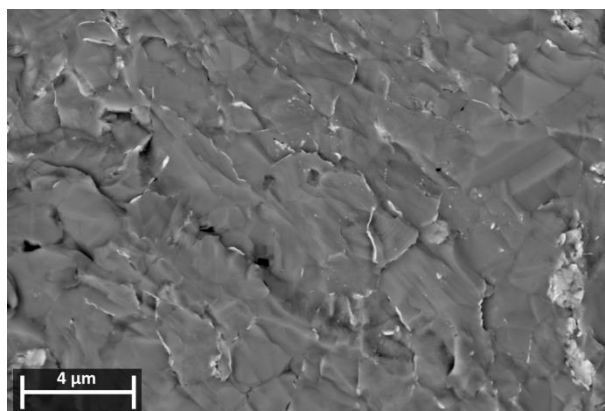


Figure IV-7 : Micrographie MEB utilisant les électrons rétrodiffusés. Les zones claires entre les grains et les agglomérats blancs indiquent la présence de WO_3 dans l'échantillon.

La prise en compte de cette phase secondaire dans l'affinement Rietveld révèle que le matériau est constitué à plus de 97 at% de Cu_6SnWS_8 tandis que la proportion de WO_3 est < 3 at%. Par conséquent, l'utilisation conjointe des précurseurs CuS et SnS_2 ainsi que d'un cycle thermique plus progressif a permis de fortement améliorer la pureté du matériau.

Néanmoins, la présence d'oxygène dans l'échantillon pourrait altérer les propriétés thermoélectriques du composé en se substituant partiellement au soufre présent dans la phase kiddcreekite ou en affectant la microstructure du matériau avec la formation de WO_3 aux joints de grains. Il est donc souhaitable d'identifier la source de l'oxydation et de s'en prémunir.

3.2.c) Etude de l'influence du précurseur CuS sur la pureté du produit obtenu

Après vérification de l'ensemble du processus de synthèse, l'origine de la présence inopinée d'oxygène dans le matériau a été élucidée. Celui-ci provient du CuS utilisé, qui s'avère être pollué par une quantité non négligeable de sulfate de cuivre hydraté. Afin de se prémunir de cette source de contamination, le précurseur incriminé a été remplacé par trois lots de CuS différents : un CuS commercial « *metals basis* », un CuS commercial anhydre et un CuS réalisé en tube scellé au CRISMAT. Les caractéristiques des trois nouveaux précurseurs sont regroupées dans le Tableau IV-3.

produit	pureté	granulométrie	fournisseur	référence	n° de lot	quantité	n° CAS	
CuS oxydé	> 99 %	-100 mesh	Aldrich	34,246-7	-	500 g	1317-40-4	
CuS <i>metals basis</i>	> 99,8 %	200 mesh	Alfa Aesar	42925	Y10A018	50 g		
CuS anhydre	> 99,99 %	-	Aldrich	45,082-0	O5061JQ	10 g		
CuS tube scellé	Cu	> 99 %	-625 mesh	Alfa Aesar	00622	W10B046	250 g	7440-50-8
	S	> 99,5 %	-325 mesh	Alfa Aesar	43766	Y30B024	500 g	7704-34-9

Tableau IV-3 : Caractéristiques des différents précurseurs CuS utilisés pour la synthèse de la kiddcreekite.

Les deux produits commerciaux ont été stockés en boîte à gants avant leur ouverture et la synthèse du CuS en tube scellé a été intégralement réalisée sous atmosphère d'argon.

L'analyse par diffraction des rayons X de ces trois précurseurs indique la présence d'une faible proportion de sulfate de cuivre hydraté dans l'échantillon *CuS metals basis* tandis que le *CuS anhydre* et le *CuS tube scellé* sont exempts de toute impureté.

Le protocole de synthèse préalablement établi (cf. chapitre IV.3.2.b) a été éprouvé avec chacun des nouveaux précurseurs. La densité relative des composés est supérieure à 98 %. Les diffractogrammes acquis après densification par SPS sont présentés en Figure IV-8a. Quel que soit le précurseur *CuS* utilisé, la phase majoritairement obtenue demeure la kiddcreekite. L'échantillon réalisé avec le *CuS metals basis* possède la quantité de phases secondaires la plus importante et comporte du WO_3 , du Cu_9S_5 , et du Cu_4SnS_4 . Les synthèses impliquant le *CuS tube scellé* et le *CuS anhydre* contiennent toutes deux une faible fraction de Cu_9S_5 ainsi que du WS_2 amorphe qui se manifeste par un épaulement du pic à $\sim 14,3^\circ$ et par la présence d'une bosse vers $39,5^\circ$ sur les diffractogrammes. Par ailleurs, l'utilisation du précurseur *anhydre* se traduit également par l'apparition de la phase SnS_2 . En définitive, le matériau obtenu à partir du *CuS oxydé* reste le plus pur, malgré sa contamination par de l'oxyde de tungstène (cf. chapitre IV.3.2.b).

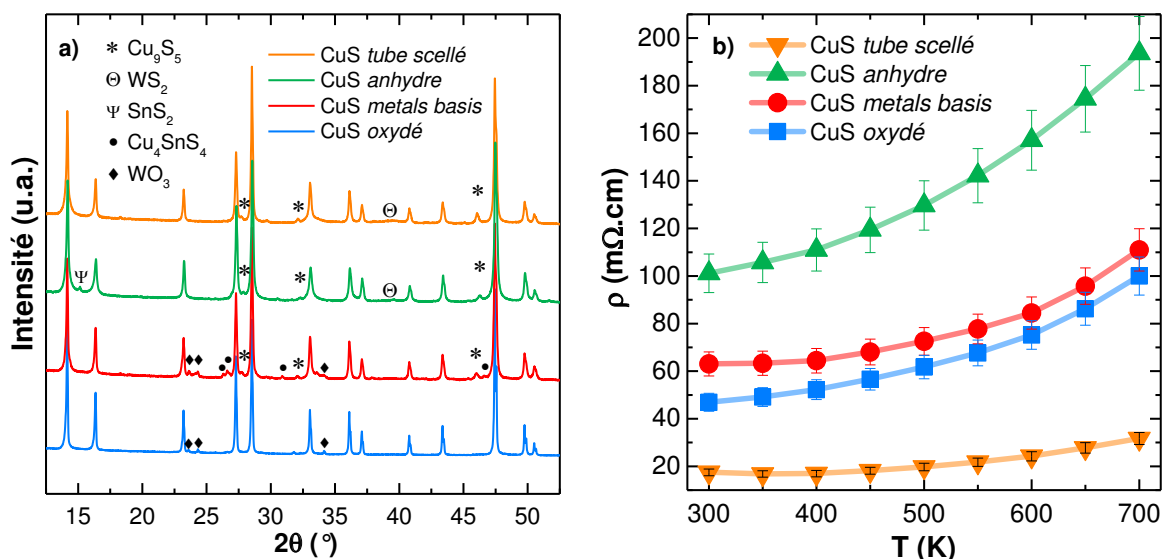


Figure IV-8 : (a) Diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus après frittage par SPS des échantillons synthétisés à partir des différents précurseurs *CuS*. Les pics de diffraction qui ne sont pas identifiés par des symboles correspondent à la phase principale Cu_6SnWS_8 . (b) Evolution de la résistivité électrique (ρ) des quatre échantillons synthétisés à partir de précurseurs *CuS* différents.

Ces différentes expériences mettent donc en évidence la forte influence du précurseur CuS sur la nature et la quantité des phases secondaires formées. Seule la présence du CuS oxydé semble prévenir totalement la formation de la phase WS_2 mais cause, en contrepartie, l'apparition du composé WO_3 . Le recours à des CuS purs ne permet pas l'obtention d'un échantillon monophasé.

Les propriétés de transport électronique des différents composés sont illustrées en Figure IV-8b au travers de la mesure de la résistivité électrique. Cette grandeur augmente conjointement à l'élévation de la température et atteste du comportement métallique des quatre échantillons. Toutefois, les résistivités électriques sont relativement élevées et il existe une forte disparité entre les valeurs mesurées, qui s'échelonnent de ~ 17 m Ω .cm à ~ 100 m Ω .cm à 300 K. Celle-ci semble avoir une origine microstructurale et il est raisonnable de penser que la présence de WO_3 aux joints de grains ou de phases secondaires à base de soufre ait une influence négative sur la mobilité des porteurs de charge. De plus, la présence de défauts dans le réseau cristallin pourrait également participer à l'abaissement de la mobilité des trous.

Bien que le composé obtenu avec le précurseur CuS *tube scellé* contienne une petite quantité de Cu_9S_5 et de WS_2 , sa résistivité semble être la plus cohérente avec celle attendue pour la phase Cu_6SnWS_8 .

3.2.d) Mécanosynthèse, recuit et frittage par SPS

Dans l'objectif de synthétiser des échantillons de meilleure pureté et de confirmer les propriétés thermoélectriques de la phase Cu_6SnWS_8 , une ultime voie de synthèse a été étudiée. Les résultats du chapitre IV.3.1 montrent que la mécanosynthèse semble inappropriée pour l'obtention de la kiddcreekite. Cependant, le recours à cette technique permet de former des sulfures binaires et ternaires sans faire réagir le tungstène. Le protocole de synthèse développé lors du chapitre IV.3.2 démontre également que les précurseurs binaires permettent de diminuer la réactivité du W vis-à-vis du S et de restreindre la formation du composé WS_2 . Ainsi, réaliser une étape de broyage avant la synthèse en tube

scellé pourrait permettre de s'affranchir des précurseurs CuS utilisés en partie IV.3.2.c tout en limitant l'apparition de la phase WS_2 .

Le protocole expérimental détaillé dans le chapitre IV.3.1 est donc de nouveau utilisé. Les précurseurs élémentaires Cu, Sn, W et S sont broyés pendant 4 cycles de 15 min à 600 tpm. La poudre est ensuite récupérée en boîte à gants et scellée dans un tube en quartz sous vide. Enfin, le cycle thermique déterminé au cours du chapitre IV.3.2.b est appliqué.

A l'issue de ce traitement, la poudre récupérée est frittée par SPS à une température de 873 K sous une atmosphère d'argon (50 hPa) afin d'essayer de limiter la volatilisation du soufre. La pression appliquée lors du palier de température de 25 min est de 150 MPa et les rampes de chauffage/refroidissement se font à $100 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. La pastille résultante est dense à 96,0 %.

L'affinement Rietveld du composé obtenu au terme de la densification par SPS est illustré en Figure IV-9. Celui-ci confirme que le protocole de synthèse mis en place a permis l'obtention d'un échantillon constitué à ~97 at% de la phase Cu_6SnWS_8 associée à une faible quantité de Cu_9S_5 (~ 3 at%). Le protocole expérimental élaboré semble donc pertinent pour limiter drastiquement la formation du composé WS_2 tout en permettant d'obtenir majoritairement la phase kiddcreekite.

Il peut également être noté que lors de l'affinement Rietveld, une différence d'intensité des pics de diffraction est observée entre le diffractogramme expérimental et celui simulé. Ce phénomène pourrait être dû à la présence de défauts dans la structure cristalline de la kiddcreekite tel que l'inversion de certains cations dans les sites tétraédriques.

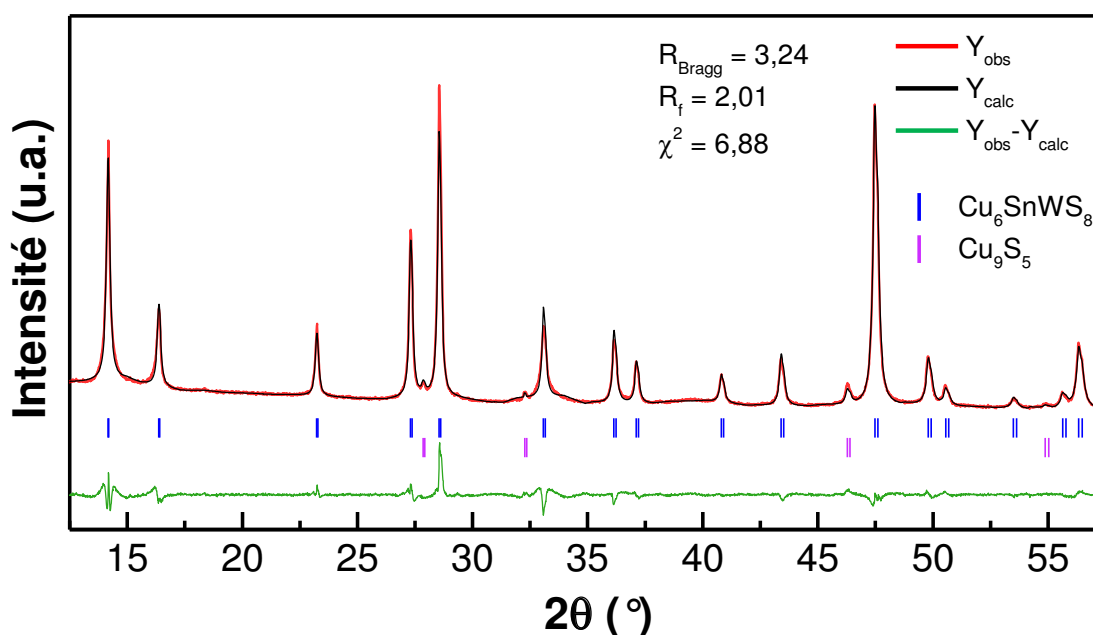


Figure IV-9 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X sur poudre réalisé sur le composé Cu_6SnWS_8 obtenu après mécanosynthèse, synthèse en tube scellé et frittage par SPS.

4) Propriétés thermoélectriques

Le nouveau protocole expérimental développé dans le chapitre IV.3.2.d permet de réduire la résistivité électrique de l'échantillon par rapport aux matériaux synthétisés à partir de précurseurs binaires (cf. chapitre IV.3.2.c). La Figure IV-10a révèle ainsi que la résistivité du nouvel échantillon est d'environ $9 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K et qu'elle augmente jusqu'à atteindre $19 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 700 K .

La concentration en porteurs de charge dans le matériau, estimée au moyen de la méthode de van der Pauw, s'élève à $\sim 3,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. La densité en trous est donc très importante dans ce composé et explique son comportement métallique. Cette valeur semble cohérente avec celles déterminées dans les phases à valence mixte $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ tels que le composé $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ ($5,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)¹⁵, la colusite $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($3,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)¹⁶ et la kuramite Cu_3SnS_4 ($\sim 4,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)¹⁷. Cependant, la forte concentration en porteurs de charge dans le composé Cu_6SnWS_8 n'est pas une preuve directe de la valence mixte du Cu et pourrait

également provenir de la présence de défauts structuraux à l'origine d'états accepteurs proches du niveau de Fermi. La mobilité des trous dans l'échantillon de kiddcreekite ($\sim 0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) demeure néanmoins très faible au regard de celle obtenue dans la colusite ($4,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)¹⁶ ou la kuramite ($13,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)¹⁷ et pénalise fortement les propriétés de transport électronique de l'échantillon.

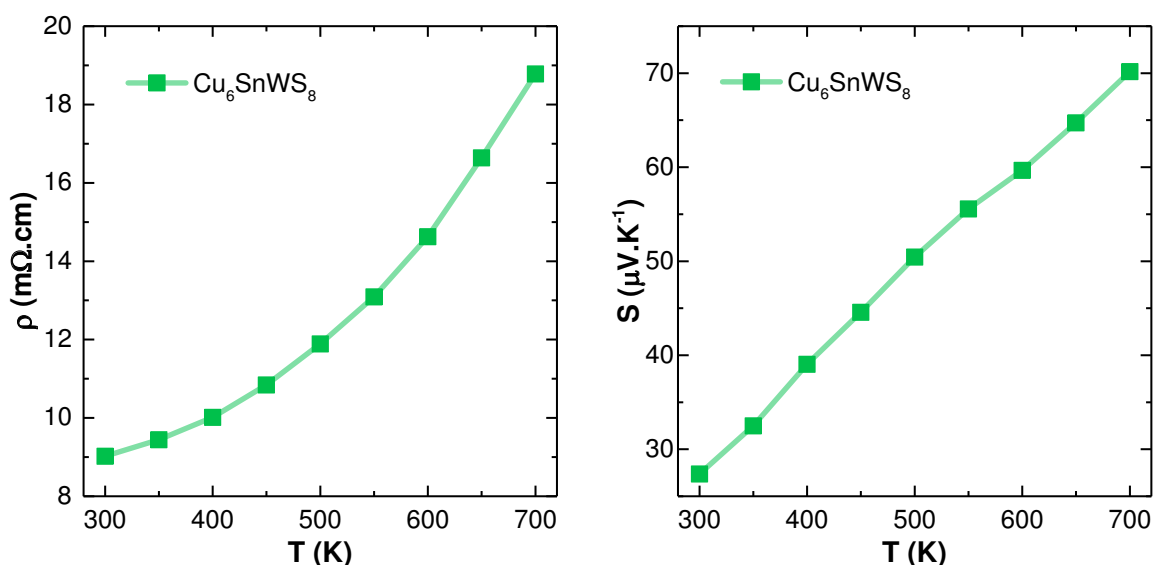


Figure IV-10 : Dépendances en température (a) de la résistivité électrique (ρ) et (b) du coefficient Seebeck (S) de la phase kiddcreekite.

Le coefficient Seebeck du composé, présenté en Figure IV-10b, varie entre $28 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300 K et $70 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 700 K et confirme ainsi que les trous sont les porteurs de charge majoritaire dans la phase Cu_6SnWS_8 . Ces valeurs modestes sont cohérentes avec la forte concentration en porteurs de charge du matériau (cf. équation I.8). En raison d'une mobilité des trous limitée, le facteur de puissance de l'échantillon reste très faible ($0,017 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ à 700 K).

Enfin, la dépendance en température de la conductivité thermique du matériau a été déterminée (Figure IV-11a). La valeur obtenue à 300 K s'avère relativement élevée et atteint environ $3,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Malgré une rapide diminution de la conductivité thermique lors de l'élévation de la température, celle-ci reste supérieure à $1,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 700 K.

Ainsi, bien que la kiddcreekite et la stannoidite ($\text{Cu}_8\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{S}_{12}$) cristallisent toutes deux dans une sous-structure de la sphalérite, la phase au Fe présente une conductivité thermique bien plus faible, qui décroît d'environ $1,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $\sim 0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 700 K.¹⁸ Cette différence dans les propriétés de transport thermique peut s'expliquer par la complexité structurale moindre du composé Cu_6SnWS_8 . En effet, la structure de la stannoidite comporte deux sites non équivalents pour le Fe tandis que le Cu est présent sur trois positions de Wyckoff. Dans le cas de la kiddcreekite, chaque cation est réparti sur une seule position de Wyckoff. Le cuivre qui représente une fraction importante de la phase Cu_6SnWS_8 est donc situé sur une position de haute multiplicité.

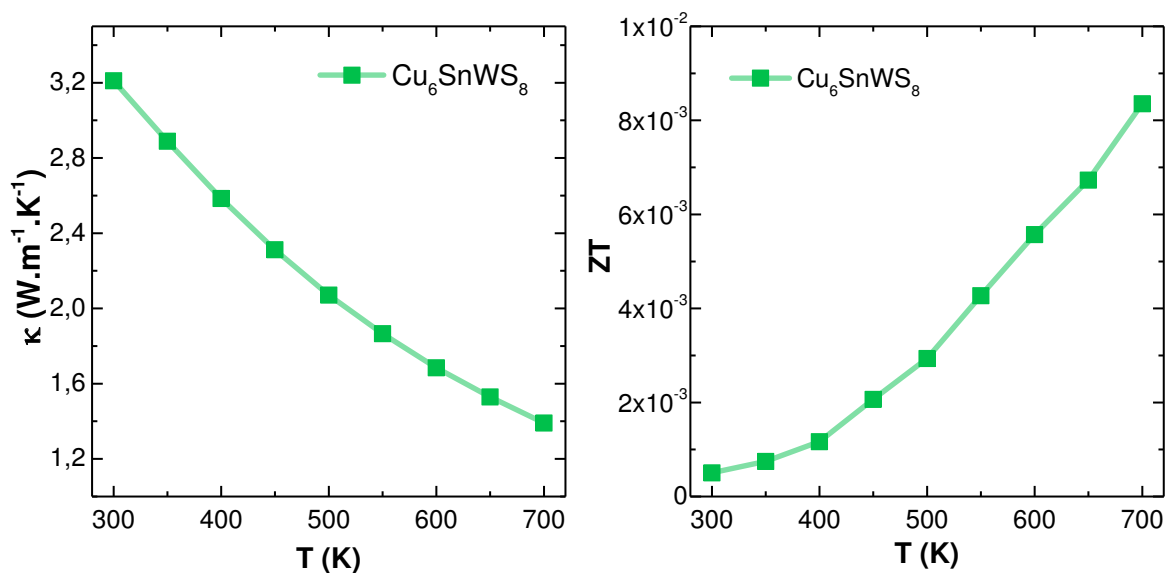


Figure IV-11 : Variation (a) de la conductivité thermique (κ) et (b) du facteur de mérite (ZT) de la phase kiddcreekite en fonction de la température.

En définitive, bien que la concentration en porteurs de charge soit élevée dans ce matériau, la faible mobilité des trous pénalise irrémédiablement le facteur de puissance. La conductivité thermique reste pour sa part relativement importante, en raison d'une structure cristalline qui demeure peu complexe. Le ZT du matériau est donc pénalisé par ces deux facteurs et reste limité à $\sim 8 \cdot 10^{-3}$ à 700 K.

5) Conclusion

Grâce à l'étude de nombreuses conditions de synthèse, la phase minérale Cu_6SnWS_8 a été obtenue en laboratoire pour la toute première fois. En raison de la réactivité particulière du métal réfractaire (i.e. le W), un échantillon monophasé n'a pas pu être réalisé avec les méthodes de synthèse à l'état solide employées. La formation de sulfures binaires et ternaires avant la synthèse en tube scellé semble être une stratégie pertinente pour limiter la formation du WS_2 dans les échantillons. Les matériaux obtenus après le développement du protocole expérimental sont ainsi suffisamment purs (~97 at%) pour permettre d'étudier certaines des propriétés de cette phase méconnue.

La kiddcreekite possède une concentration en porteurs de charge élevée ($\sim 3,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) qui lui confère un comportement de semi-conducteur dégénéré. Celle-ci pourrait être due à la présence de défauts structuraux dans le composé ou à une valence mixte $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. Il semble donc nécessaire de conduire une étude complémentaire afin de pouvoir statuer sur l'origine de cette forte concentration en porteurs de charge.

Toutefois, la faible mobilité des trous restreint fortement le facteur de puissance du matériau. De plus, la conductivité thermique relativement importante n'est pas favorable à l'obtention des performances thermoélectriques élevées dans ce matériau. Par conséquent, le ZT à 700 K reste très faible ($\sim 8 \cdot 10^{-3}$).

Ainsi, la complexité de la synthèse de ce composé et la conductivité thermique de $1,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 700 K, rendent cette phase peu attractive pour la thermoélectricité. Par ailleurs, l'origine de la faible mobilité des trous reste encore à élucider.

Enfin, il est important de préciser que les différents protocoles développés au cours de ces travaux ont été utilisés afin d'essayer d'obtenir l'analogie au molybdène : l'hémosite. Toutefois, aucune tentative ne s'est révélée fructueuse et les diffractogrammes, dominés par la phase MoS_2 , ne révèlent aucun signe de la présence du composé $\text{Cu}_6\text{SnMoS}_8$. Les difficultés de synthèse rencontrées lors de ces travaux semblent donc en grande partie liées au métal réfractaire (W, Mo) et à la grande stabilité des phases WS_2/MoS_2 dont la formation est thermodynamiquement favorisée lors du mélange des précurseurs élémentaires.

Références bibliographiques

- (1) G. I. Terziev, "Hemusite - a complex copper-tin-molybdenum sulfide from the Chelopech ore deposit, Bulgaria," *Am. Mineral.*, vol. 56, p. 1847–1854, 1971.
- (2) R. I. Thorpe, G. J. Pringle, and A. G. Plant, "Occurrence of selenide and sulphide minerals in bornite ore of the Kidd Creek massive sulphide deposit, Timmins, Ontario," Geological Survey of Canada: Report of Activities Part A 1976.
- (3) D. C. Harris *et al.*, "Kiddcreekite, a new mineral species from the Kidd Creek mine, Timmins, Ontario and from the Campbell orebody, Bisbee, Arizona," *Can. Mineral.*, vol. 22, p. 227–232, 1984.
- (4) M. Shimizu, A. Kato, and S. Matsubara, "Hemusite and paraganajuatite from the Kawazu mine, Shizuoka Prefecture, Japan," *Mineral. J.*, vol. 14, p. 92–100, 1988.
- (5) L. Wenyuan *et al.*, "The crystal structure of kiddcreekite solved using micro X-ray diffraction and the EPCryst program," *Mineral. Mag.*, vol. 78, p. 1517–1525, 2014.
- (6) K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, and M. Koyano, "Thermoelectric Properties of Mineral Tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with Low Thermal Conductivity," *Appl. Phys. Express*, vol. 5, n° 051201, 2012.
- (7) K. Suekuni, F. S. Kim, and T. Takabatake, "Tunable electronic properties and low thermal conductivity in synthetic colusites $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($x \leq 4$, $M = \text{Ge}, \text{Sn}$)," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 063706, 2014.
- (8) Y. Kudoh and Y. Takeuchi, "The superstructure of stannoidite," *Zeitschrift für Krist.*, vol. 144, p. 145–160, 1976.
- (9) M. Shimizu *et al.*, "New Compositional and Optical Data for Antimonian and Bismuthian Varieties of Hemusite from Japan," *Mineral. Petrol.*, vol. 45, p. 11–17, 1991.
- (10) C. Bourgès *et al.*, "Structural analysis and thermoelectric properties of mechanically alloyed colusites," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, p. 7455–7463, 2016.
- (11) G. Guélou, A. V. Powell, and P. Vaqueiro, "Ball milling as an effective route for the preparation of doped bornite: synthesis, stability and thermoelectric properties," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, p. 10624–10629, 2015.
- (12) T. Barbier *et al.*, "Thermoelectric Materials: A New Rapid Synthesis Process for Nontoxic and High-Performance Tetrahedrite Compounds," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, p. 51–56, 2016.
- (13) C. Bourgès *et al.*, "Low thermal conductivity in ternary $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ compound," *Acta Mater.*, vol. 97, p. 180–190, 2015.
- (14) P. Baláž and T. Ohtani, "Mechanosynthesis of a new tin sulphide phase," *Mater. Sci. Forum*, vol. 343–346, p. 389–392, 2000.
- (15) Z. Su *et al.*, "Fabrication of ternary Cu-Sn-S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 16346–16352, 2012.
- (16) C. Bourgès *et al.*, "High-Performance Thermoelectric Bulk Colusite by Process Controlled

- Structural Disorder,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, p. 2186–2195, 2018.
- (17) Y. Yang *et al.*, “Enhancing the thermoelectric performance of Cu_3SnS_4 -based solid solutions through coordination of the Seebeck coefficient and carrier concentration,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, p. 18808–18815, 2017.
- (18) V. Pavan Kumar *et al.*, “Copper Hyper-Stoichiometry: The Key for the Optimization of Thermoelectric Properties in Stannoidite $\text{Cu}_{8+x}\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_2\text{S}_{12}$,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, p. 16454–16461, 2017.

Chapitre V : Etude des propriétés thermoélectriques des composés XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$)

1) Introduction	151
2) Structure cristalline	152
3) Elaboration des matériaux	153
3.1) Synthèse des poudres	153
3.2) Densification par Spark Plasma Sintering (SPS).....	154
4) Etude structurale et microstructurale.....	155
5) Propriétés thermoélectriques	157
5.1) Transport électronique	157
5.2) Structure de bande.....	161
5.4) Propriétés de transport thermique.....	165
5.5) Propriétés élastiques et vibrationnelles.....	167
5.6) Facteur de mérite.....	173
6) Conclusion.....	174
Références bibliographiques.....	176

1) Introduction

L'étude réalisée sur la phase kiddcreekite a mis en évidence une forte concentration en porteurs de charge dans le matériau. A 300 K, le composé Cu_6SnWS_8 bénéficie donc d'une résistivité électrique trois ordres de grandeur plus faible que la phase $BiCuOS$ non substituée. Toutefois, la synthèse du sulfure quaternaire se révèle complexe et le matériau formé contient une petite quantité de phase secondaire (Cu_9S_5). La mobilité limitée des porteurs de charge ainsi que la conductivité thermique de réseau intrinsèquement élevée œuvrent au détriment des performances thermoélectriques du composé.

Afin d'obtenir un matériau avec un ZT plus important, il est souhaitable de bénéficier simultanément d'une résistivité électrique moindre et d'une maille élémentaire plus complexe avec des caractéristiques structurales à même d'induire une conductivité thermique de réseau restreinte.

Récemment, G. Tan *et al.* ont rapporté une très faible conductivité thermique de réseau ($\sim 0,5 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 300 K) dans le composé $AgBi_3S_5$.¹ Celle-ci peut être partiellement attribuée à l'effet du doublet non liant du Bi^{3+} , tel que discuté dans les travaux de E. J. Skoug et D. T. Morelli.² L'utilisation d'une substitution au Cl sur le site du S a, de plus, permis d'améliorer le facteur de puissance et d'atteindre un ZT de ~ 1 à 800 K. Cependant, l'argent est un élément qui demeure onéreux et il est judicieux d'essayer de trouver une alternative pour s'en affranchir.

La structure des phases $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$ a été décrite dans la littérature en 2013.³ Ces deux composés possèdent une structure en couches et cristallisent dans le même groupe d'espace que $AgBi_3S_5$. En dépit de leur complexité structurale favorable à l'obtention d'une conductivité thermique de réseau contenue, ces phases n'ont pas bénéficié d'une étude de leurs propriétés thermoélectriques. L'ultime chapitre de cette thèse sera donc dédié à l'étude des composés XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) afin d'évaluer l'intérêt de ces phases pour la thermoélectricité. Les propriétés mesurées seront interprétées en ayant recours à la structure de bande électronique et aux propriétés vibrationnelles des composés.

2) Structure cristalline

Bien que le composé $FeBi_4S_7$ ait été découvert en 1972 par A. Sugaki *et al.*,⁴ sa structure n'a été résolue qu'en 2013 grâce aux travaux de Z.-Z. Luo *et al.* (Tableau V-1).³ Cette nouvelle étude rapporte également la première synthèse de la phase $MnBi_4S_7$ ainsi que les propriétés magnétiques des deux matériaux. Ces composés isostructuraux cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $C2/m$ (n°12) tel qu'illustré en Figure V-1. Ils adoptent une structure en couches, identique à celle de la phase 2P de la série de composés homologues de type pavonite.^{5,6} Elle est constituée de chaînes d'octaèdres $[(Mn/Fe)S_6]$ entourées, d'un côté, par une chaîne d'octaèdres $[BiS_6]$ et de l'autre, par une chaîne de pyramides à base carrée $[BiS_5]$. Tous les octaèdres sont connectés par des atomes de S partagés entre leurs sommets.

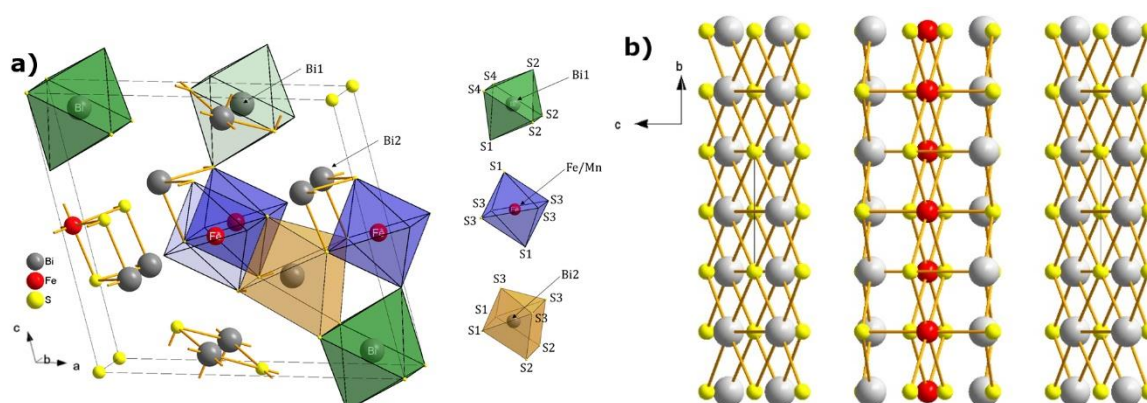


Figure V-1 : (a) Structure cristalline des phases XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) faisant apparaître les polyèdres de coordination de Mn/Fe, Bi(1) et Bi(2). (b) Projection selon l'axe de zone (100) soulignant la structure en couches des phases XBi_4S_7 . Les sphères grises, rouges et jaunes représentent respectivement les atomes de Bi, Mn/Fe et S.

Ces composés comportent deux sites cristallographiques distincts pour le bismuth, tous deux situés en position de Wyckoff $4i$ et respectivement nommés Bi(1) et Bi(2). Le cation Bi(1) est lié à 6 atomes de S : deux S(2) et deux S(4) en configuration planaire, un S(2) au sommet et un atome S(1) en bas de l'octaèdre. Pour les deux phases, les distances Bi(1)-S(2) et Bi(1)-S(4) ne sont pas identiques et révèlent que le plan est légèrement distordu. De plus, la

liaison Bi(1)-S(1) est plus longue que Bi(1)-S(2) et témoigne de l'élongation de l'octaèdre. Enfin, l'atome Bi(2) est lié à 5 atomes de S proches, respectivement deux S(1) et deux S(3) en configuration planaire ainsi qu'un atome S(3) au sommet de la pyramide à base carrée.

	MnBi ₄ S ₇	FeBi ₄ S ₇		MnBi ₄ S ₇	FeBi ₄ S ₇
groupe d'espace	C 2/m (<i>n</i> ° 12)		positions atomiques	(x ; y ; z)	(x ; y ; z)
paramètre de maille <i>a</i>	12,916 Å	12,823 Å	Bi	(0,378 ; 0 ; 0,072)	(0,379 ; 0 ; 0,075)
paramètre de maille <i>b</i>	3,970 Å	3,987 Å	Bi	(0,179 ; 0 ; 0,337)	(0,180 ; 0 ; 0,339)
paramètre de maille <i>c</i>	11,831 Å	11,878 Å	Mn/Fe	(0 ; ½ ; ½)	(0 ; ½ ; ½)
(α ; β ; γ)	(90° ; 104,76° ; 90°)	(90° ; 104,38° ; 90°)	S1	(0,531 ; 0 ; 0,301)	(0,530 ; 0 ; 0,307)
volume de la maille	586,7 Å ³	588,2 Å ³	S2	(0,757 ; 0 ; 0,144)	(0,755 ; 0 ; 0,144)
Z	2	2	S3	(0,149 ; 0 ; 0,547)	(0,146 ; 0 ; 0,548)
masse volumique	6,31 Å ³	6,30 Å ³	S4	(0 ; 0 ; 0)	(0 ; 0 ; 0)

Tableau V-1 : Principaux paramètres structuraux des composés $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$.³

D'autre part, les cations Mn/Fe occupent la position de Wyckoff *2d* et sont liés à 6 atomes de S : quatre S(3) en configuration planaire et deux S(1) respectivement en haut et en bas de l'octaèdre. Les distances (Mn/Fe)-S(1) sont plus courtes que les liaisons (Mn/Fe)-S(3) indiquant de ce fait que le polyèdre de coordination est un octaèdre comprimé.

3) Elaboration des matériaux

3.1) Synthèse des poudres

La synthèse des deux composés XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) est réalisée à partir d'un mélange de poudres de Bi (> 99,99 %, *Alfa Aesar*), de S (> 99 %, -325 mesh, *Alfa Aesar*) et respectivement de Mn (> 99,95 %, -325 mesh, *Alfa Aesar*) et de Fe (> 99,9 %, < 10 microns, *Alfa Aesar*), en conformité avec la stœchiométrie de la phase souhaitée. Le Bi pulvérulent est obtenu par broyage d'aiguilles de Bi à l'aide d'un broyeur planétaire (Pulverisette 7 Premium line, *Fritsch*) jusqu'à l'obtention d'une poudre < 200 μm .

Toutes les expériences sont réalisées en boîte à gants sous argon pour assurer une atmosphère inerte lors de la synthèse. Les précurseurs pesés sont mélangés manuellement au moyen d'un mortier et d'un pilon en agate, puis introduits dans des tubes de quartz. Ceux-ci sont par la suite scellés sous vide primaire et chauffés à 100 K.h^{-1} , jusqu'à atteindre respectivement 973 K ($MnBi_4S_7$) et 923 K ($FeBi_4S_7$). La température de consigne est maintenue pendant 60 heures. A l'issue de cette étape, les tubes subissent une trempe à l'air. En effet, ces deux composés sont métastables et un refroidissement lent induit inéluctablement la présence de plusieurs phases secondaires avec une proportion importante de Bi_2S_3 . Cette ultime étape se révèle donc essentielle afin de conserver des échantillons de haute pureté.⁴ Enfin, la poudre est extraite des tubes, broyée au mortier et tamisée à $200 \mu\text{m}$ avant de subir une caractérisation par diffraction des rayons X et d'être densifiée par SPS.

3.2) Densification par Spark Plasma Sintering (SPS)

L'utilisation de la technique de SPS revêt, pour ces deux phases, une importance capitale en vue de l'obtention d'échantillons denses et purs. Grâce au chauffage et au refroidissement rapides permis par cette technique (cf. Annexe A.1.4), ces matériaux métastables peuvent être densifiés en un temps réduit tout en évitant leur décomposition.

La poudre obtenue à l'issue de la synthèse est placée dans un moule en graphite de 10 mm de diamètre recouvert de papyex. L'échantillon est ensuite densifié sous vide, avec un palier de 25 min à 923 K . Les rampes de montée en température et de refroidissement sont de 100 K.min^{-1} . Une pression uniaxiale de 64 MPa est uniformément appliquée lors de toutes les étapes de la densification. Au terme du frittage, les pastilles sont découpées et la masse volumique des échantillons polycristallins est déterminée géométriquement. Les densités relatives sont respectivement égales à $95,8 \%$ ($MnBi_4S_7$) et $97,2 \%$ ($FeBi_4S_7$).

4) Etude structurale et microstructurale

La caractérisation des deux échantillons par diffraction des rayons X réalisée avant et après le frittage par SPS démontre que l'étape de densification n'a pas eu d'influence notable sur la pureté des matériaux. Par ailleurs, les composés frittés ont été analysés par diffraction des neutrons à l'ILL (Institut Laue-Langevin) sur la ligne D2B. Les affinements Rietveld ont ainsi été réalisés simultanément sur les diffractogrammes de rayons X et de neutrons. La Figure V-2 présente les résultats de ces affinements combinés pour les échantillons de $MnBi_4S_7$ et de $FeBi_4S_7$. Toutes les réflexions observables sur les diffractogrammes peuvent être indexées dans le groupe d'espace $C2/m$ (n° 12) ce qui atteste de la haute pureté des échantillons obtenus.

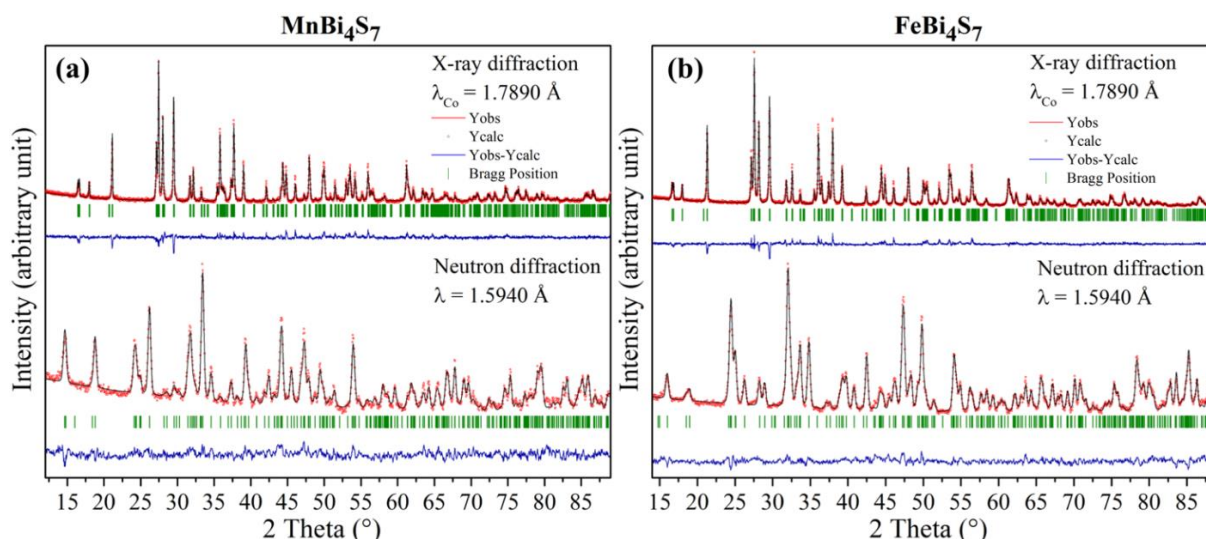


Figure V-2 : Affinements Rietveld combinés des diffractogrammes de rayons X (haut) et de neutrons (bas) des composés (a) $MnBi_4S_7$ et (b) $FeBi_4S_7$ après densification par SPS.

Les caractéristiques structurales des deux phases, déduites des affinements Rietveld, sont listées dans les Tableaux B-1 et B-2 en annexes. Les paramètres de mailles déterminés respectivement pour les échantillons $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$: $a = 12,919(6)/12,757(2)$ Å, $b = 3,971(5)/3,963(5)$ Å, $c = 11,816(8)/11,798(1)$ Å, $\beta = 104,638(1)/104,412(6)^\circ$ sont en bon accord avec les valeurs obtenues sur monocristaux par Z.-Z. Luo *et al.*³ (Tableau V-1) et sur un échantillon polycristallin de $FeBi_4S_7$ par A. Sugaki *et al.*⁴

Par ailleurs, les distances entre les atomes déduites grâce aux affinements permettent de confirmer et compléter la description de la structure des phases XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) initiée lors du chapitre V.2. En particulier, les cinq atomes de S proches du Bi(2) possèdent des longueurs de liaison qui s'échelonnent entre 2,623 Å et 3,024 Å. Dû à la présence additionnelle de deux atomes S(2) à plus de 3,32 Å du Bi(2), le polyèdre de coordination peut également être considéré comme étant du type $[BiS_{3+2+2}]$ défini par V. Kupčik.⁷ Les deux distances Bi(1)-S(2) plus longues indiquent la présence de liaisons *d* faibles, en raison de l'activité du doublet non liant du Bi.⁷

L'étude structurale a été complétée par une caractérisation microstructurale des composés au moyen de la microscopie électronique à balayage. Les micrographies réalisées sur une zone fracturée des échantillons après densification par SPS sont présentées en Figure V-3. Les deux matériaux possèdent une microstructure dense avec des grains anisotropes. Cette morphologie est ainsi en adéquation avec la structure en couches des phases XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$).

En outre, l'analyse EDX a mis en évidence la présence d'une petite proportion de Bi_2S_3 dans les deux échantillons. Cependant, la quantité de cette phase secondaire reste faible et demeure sous la limite de détection par diffraction des rayons X ou des neutrons. Celle-ci est donc supposée avoir une influence très limitée sur les propriétés mesurées.

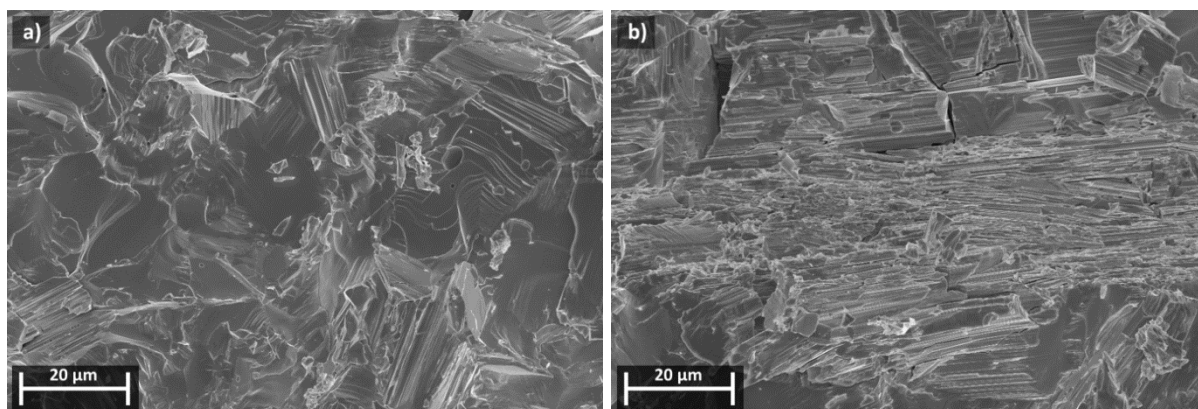


Figure V-3 : Micrographie MEB d'une zone fracturée de l'échantillon (a) $MnBi_4S_7$ et (b) $FeBi_4S_7$ après densification par SPS.

5) Propriétés thermoélectriques

5.1) Transport électronique

Dans le dessein d'évaluer la pertinence de ces phases pour les applications thermoélectriques, la résistivité électrique et le coefficient Seebeck des échantillons ont été mesurés entre 300 K et 700 K (Figure V-4). A 300 K, la résistivité électrique du composé $MnBi_4S_7$ est de 5,3 m Ω .cm tandis celle de l'homologue au Fe s'élève à 7,1 m Ω .cm (Figure V-4a). Les deux matériaux présentent une résistivité avec un comportement métallique, qui s'accroît progressivement lorsque la température augmente et atteint ~19 m Ω .cm à 700 K pour les deux échantillons.

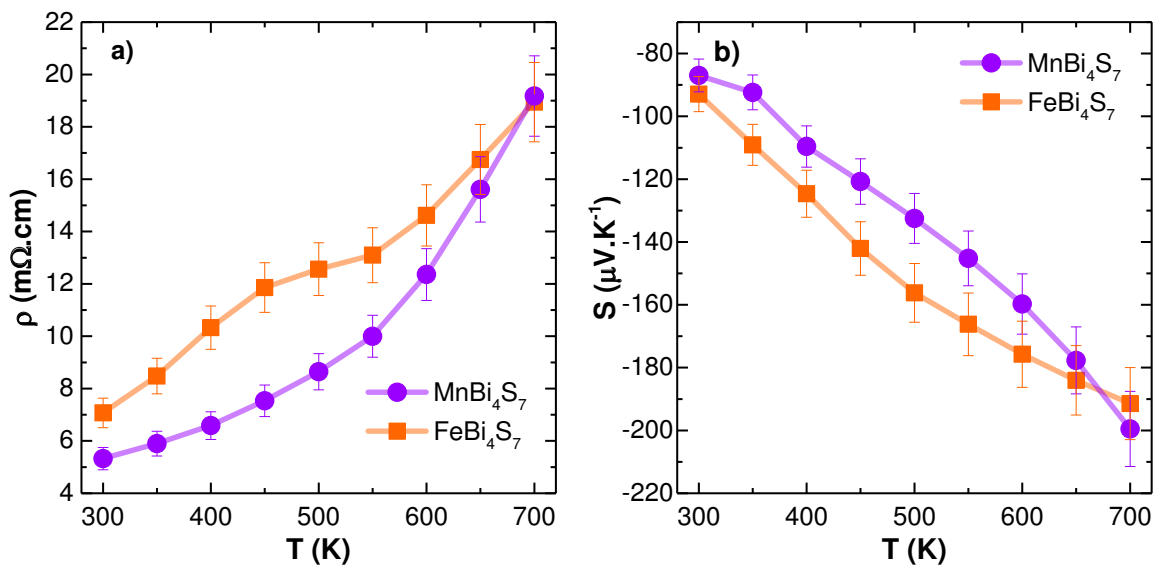


Figure V-4 : (a) Evolution de la résistivité électrique (ρ) et (b) du coefficient Seebeck (S) des échantillons $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$ en fonction de la température.

La mesure des coefficients de Hall réalisée au PPMS indique que les porteurs de charge majoritaires dans ces deux échantillons sont les électrons. Le composé $MnBi_4S_7$ a une concentration en porteurs de charge d'environ $6,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité proche de $19 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ à 300 K. L'échantillon de $FeBi_4S_7$ est, quant à lui, caractérisé par une concentration en porteurs de charge de $\sim 5,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité d'environ $16 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$. Ainsi, la plus

faible résistivité électrique de l'échantillon $MnBi_4S_7$ peut être simultanément attribuée à une concentration en porteurs de charge supérieure et à une mobilité légèrement plus importante. La différence de concentration en porteurs de charge de ces deux échantillons demeure cependant peu significative. En effet, la synthèse de la phase $MnBi_4S_7$ a été réalisée à une température plus élevée (973 K) que celle du composé $FeBi_4S_7$ (923 K), ce qui pourrait être à l'origine d'une volatilisation du soufre plus prononcée dans l'échantillon $MnBi_4S_7$. Les lacunes de soufre présentes en plus forte proportion seraient à l'origine d'un dopage électronique de l'échantillon, exprimé par l'équation de Kröger et Vink :



Enfin, la dépendance en température du coefficient Seebeck des deux matériaux a été déterminée (Figure V-4b). Les valeurs négatives obtenues confirment la conductivité électrique de type- n dans ces phases. Il est intéressant de relever que ce résultat expérimental est opposé à la prédiction de S. Azam *et al.* émise sur la base de calculs théoriques et stipulant une conductivité électrique de type- p pour ces deux composés.⁸ Cependant, l'apparition d'une conduction dominée par les trous semblait peu probable eu égard aux composés de type- n Bi_2S_3 et $AgBi_3S_5$ qui sont tous deux sujets à la formation de lacunes de soufre.⁹⁻¹¹

Lors de l'élévation de la température, les coefficients Seebeck diminuent et passent ainsi de $-87 \mu V.K^{-1}$ et $-93 \mu V.K^{-1}$ à 300 K à $-200 \mu V.K^{-1}$ et $-191 \mu V.K^{-1}$ à 700 K, respectivement pour les matériaux $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$.

Etant donné que ces deux phases sont métastables, une attention particulière a été dédiée à l'évaluation de la stabilité thermique des échantillons entre 300 et 700 K. Pour ce faire, la résistivité électrique et le coefficient Seebeck ont notamment été mesurés au cours de plusieurs cycles de chauffage/refroidissement. Le résultat de ces expériences est présenté dans la figure V-5. Tandis que les valeurs de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck de la phase $MnBi_4S_7$ bénéficient d'une bonne stabilité en dessous 700 K, ces deux grandeurs varient fortement au cours des cycles pour l'analogue au Fe. La résistivité du composé $FeBi_4S_7$ subit une augmentation rapide associée à une diminution de l'amplitude du coefficient Seebeck. Une analyse par diffraction des rayons X réalisée après les cycles de

mesure atteste de la faible stabilité thermique de cette seconde phase et met en évidence que l'évolution de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck est lié à la décomposition de la phase $FeBi_4S_7$ en Bi_2S_3 (Figure V-6).

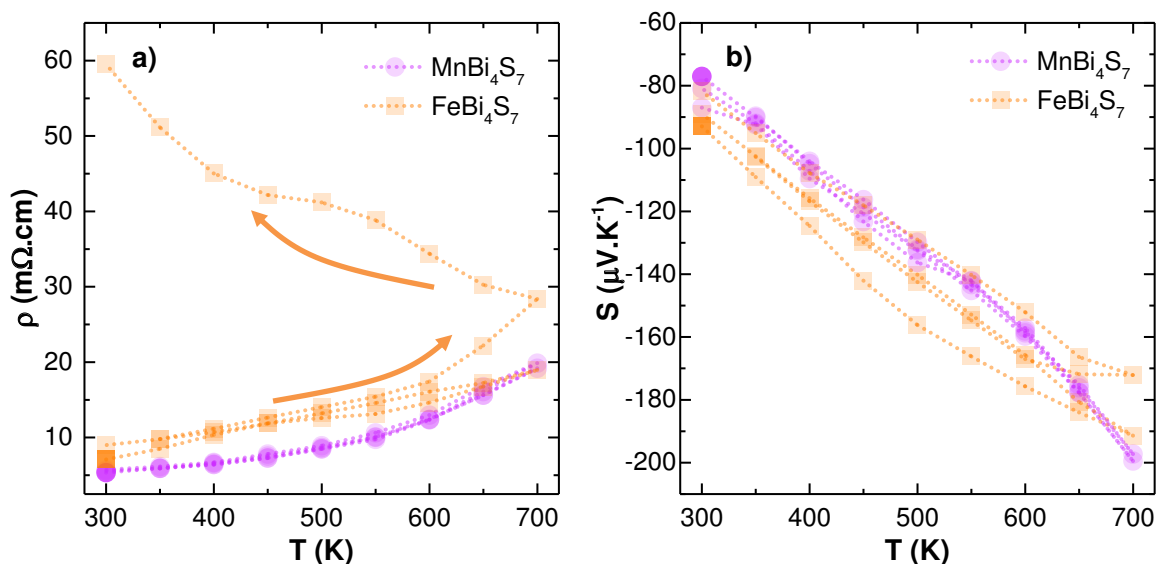


Figure V-5 : (a) Dépendance en température de la résistivité électrique (ρ) et (b) du coefficient Seebeck (S) des échantillons $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$ au cours de plusieurs cycles de chauffage/refroidissement entre 300 K et 700 K. Le point foncé de chaque courbe désigne le début du premier cycle.

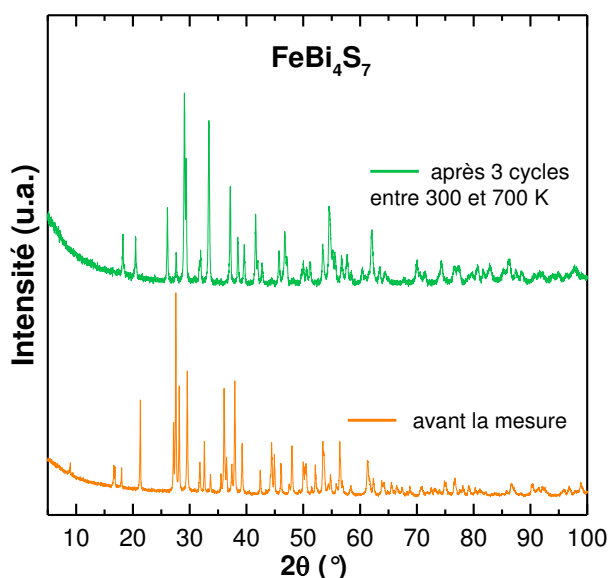


Figure V-6 : Diffractogramme de rayons X sur poudre réalisés sur l'échantillon de $FeBi_4S_7$ avant et après les cycles de chauffage/refroidissement entre 300 K et 700 K. Les réflexions observées sur le diffractogramme après les cycles de mesures correspondent majoritairement à la phase Bi_2S_3 .

L'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la concentration en porteurs de charge est illustrée, pour les deux composés, par la relation de Pisarenko proposée en Figure V-7. Les courbes respectivement pleine ($MnBi_4S_7$) et en pointillés ($FeBi_4S_7$) ont été générées en utilisant un modèle à une bande parabolique, en considérant la diffusion des phonons acoustiques comme prédominante.^{12, 13} A 300 K, les concentrations en porteurs de charge expérimentales sont proches des courbes de Pisarenko, indiquant de ce fait que le modèle à une bande parabolique s'avère valide pour les deux composés. Ce résultat est, de surcroît, en adéquation avec la structure de bande calculée pour les deux phases. Il sera plus amplement discuté dans la partie ultérieure (cf. chapitre V.5.2).

La masse effective des électrons (m^*) à 300 K est respectivement estimée à $0,712 m_e$ ($MnBi_4S_7$) et $0,72 m_e$ ($FeBi_4S_7$). Ces deux valeurs sont significativement plus élevées que celles déterminées au sein des composés $AgBi_3S_5$ ($0,22 m_e$)¹ et Bi_2S_3 ($0,40 m_e$).¹⁴ Elles participent ainsi au maintien d'un coefficient Seebeck élevé dans les échantillons XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) malgré la concentration en porteurs de charge relativement importante.

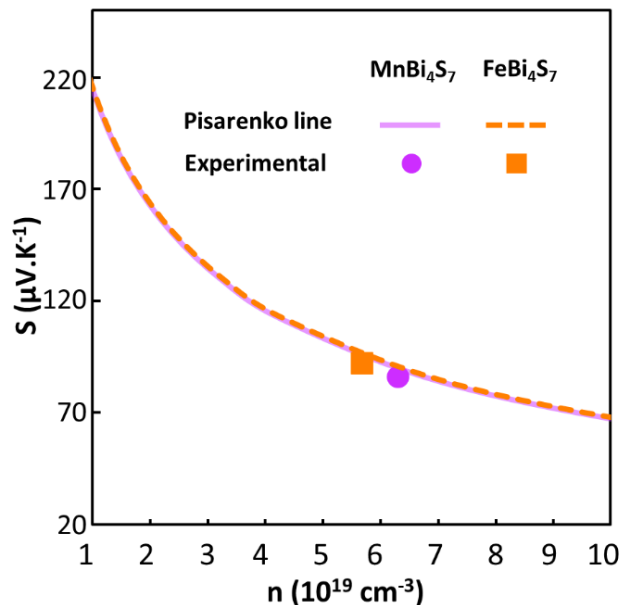


Figure V-7 : Variation du coefficient Seebeck (valeur absolue) en fonction de la concentration en porteurs de charge, comparaison du modèle à une bande parabolique (lignes) avec les résultats expérimentaux (points).

Pour conclure, la Figure V-8 représente le facteur de puissance des deux phases en fonction de la température. Celui-ci augmente graduellement pour les deux composés jusqu'à 550 K et atteint approximativement $0,21 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. En raison de l'accroissement de la résistivité électrique avec l'élévation de la température, les deux facteurs de puissance subissent par la suite un léger déclin. A 700 K, l'échantillon de $MnBi_4S_7$ et son homologue au Fe possèdent des valeurs modérées, respectivement proches de $0,20 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ et $0,19 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

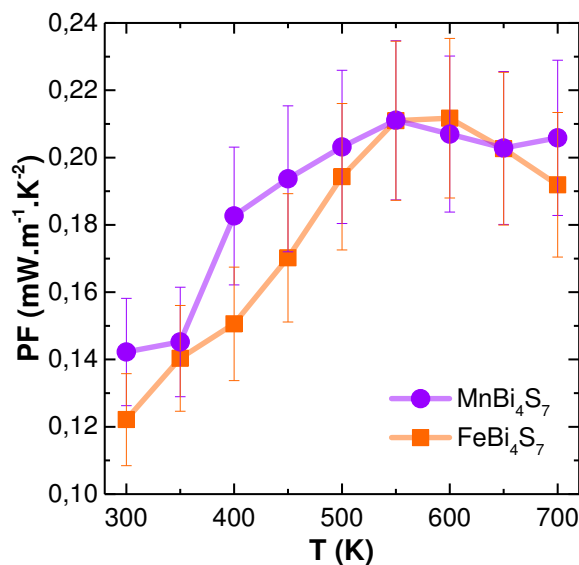


Figure V-8 : Dépendance en température du facteur de puissance des phases XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$).

5.2) Structure de bande

L'étude théorique grâce à l'approche DFT permet d'apporter une compréhension supplémentaire des propriétés de transport électronique de ces deux matériaux. Les calculs de structure de bande avec polarisation de spin sont illustrés en Figure V-9. Ceux-ci révèlent que les composés idéaux sont des semi-conducteurs avec un band-gap optique estimé à 0,85 eV et 1,28 eV, respectivement pour les phases $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$. Ces valeurs coïncident fidèlement aux mesures expérimentales par réflectance optique diffuse et aux valeurs théoriques précédemment reportées dans la littérature.³ Les deux phases possèdent un band-

gap indirect avec le maximum de la bande de valence (VBM) situé selon la ligne D-Y et le minimum de la bande de conduction (CBM) localisé au point C de la première zone de Brillouin.

De plus, la Figure V-9 révèle également la présence de nombreuses bandes en haut de la bande de valence, avec un écart de seulement 0,05 eV entre la première et la cinquième bande. A titre de comparaison, la première et la deuxième bande de valence du composé PbTe sont séparées d'environ 0,15 eV.^{15, 16} Bien que les calculs de structure de bande indiquent l'existence de multiples bandes de conduction proche du CBM, celles-ci pourraient ne pas être suffisamment activées. En effet, la différence d'énergie entre la première et la cinquième bande de conduction atteint $\sim 0,2$ eV et reste relativement élevée. Ces résultats indiquent que le modèle à une bande parabolique semble être un modèle correct pour décrire ces deux composés de type- n .

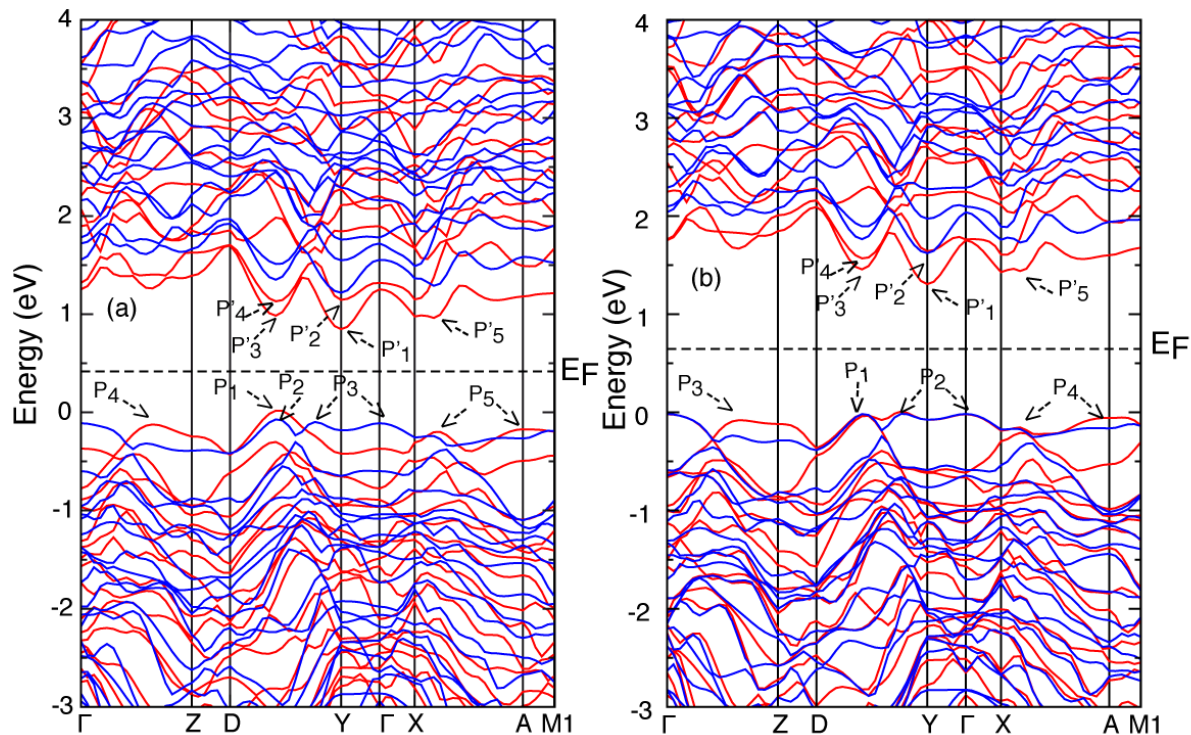


Figure V-9 : Structure de bande avec polarisation de spin du composé (a) $MnBi_4S_7$ et (b) $FeBi_4S_7$. Les lignes rouges représentent la configuration haut spin tandis que les lignes bleues désignent la configuration bas spin.

Etant donné que les caractérisations de transport électronique ont prouvé que ces deux composés sont des semi-conducteurs dégénérés de type- n (cf. chapitre V.5.1), la discussion ultérieure se focalisera sur le bas de la bande de conduction. Dans ces deux phases, la dispersion selon Z-X est plus importante que selon les lignes Γ -Z and A-M1. La présence de bandes lourdes et légères au niveau de la CBM est considérée comme bénéfique pour les performances thermoélectriques : les bandes lourdes favorisent un coefficient Seebeck élevé, tandis que les bandes légères fournissent une faible résistivité électrique.

La densité d'états électroniques avec polarisation de spin (PDOS) des deux composés est présentée en Figure V-10. Ces calculs démontrent que le VBM de la phase $MnBi_4S_7$ est dominé par l'hybridation des états S $3p$ et Mn $3d$, tandis que celui du composé $FeBi_4S_7$ est principalement composé des orbitales S $3p$. De surcroît, le CBM des deux phases est formé par la combinaison des orbitales Bi $6p$ et Mn/Fe $3d$ avec une petite contribution des orbitales $3p$ du S.

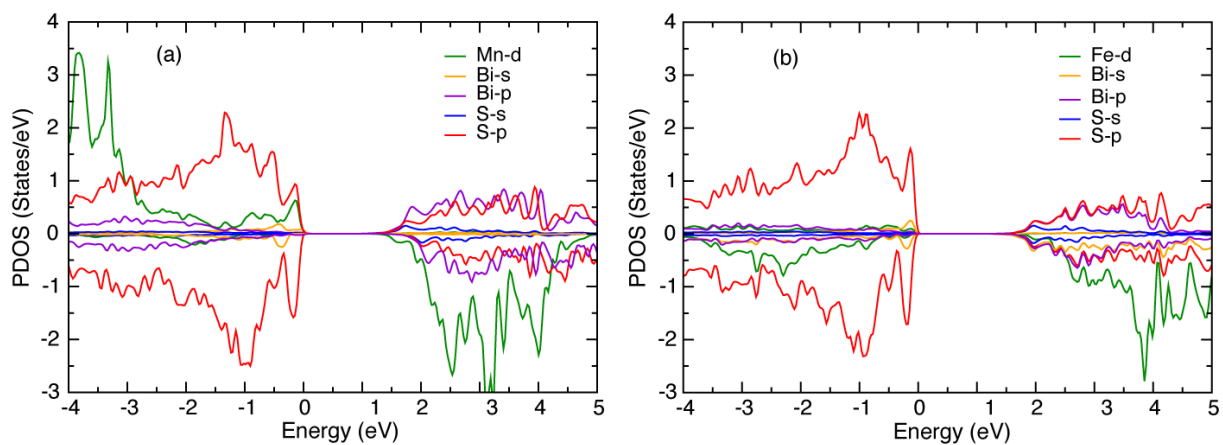


Figure V-10 : Densité d'états électroniques avec polarisation de spin (PDOS) des composés (a) $MnBi_4S_7$ et (b) $FeBi_4S_7$.

Enfin, les moments magnétiques calculés pour les phases XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) sont respectivement estimés à $5,41 \mu_B$ et $4,38 \mu_B$ par unité formulaire. Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures expérimentales, respectivement $5,67 \mu_B$ ($MnBi_4S_7$) et $4,60 \mu_B$ ($FeBi_4S_7$) ainsi qu'avec les valeurs théoriques préalablement déterminées par Z.-Z. Luo *et al.*³ Les

mesures de susceptibilité magnétique réalisées par ces auteurs indiquent par ailleurs que le cation Mn^{2+}/Fe^{2+} est en configuration haut-spin.

Afin de confirmer ce résultat, une analyse Mössbauer ^{57}Fe de l'échantillon $FeBi_4S_7$ a été réalisée à 300 K. Le spectre correspondant est représenté en Figure V-11. Celui-ci présente un doublet quadripolaire paramagnétique avec des lignes asymétriques. Les valeurs de déplacement isomérique et de division quadripolaire obtenues par la méthode des moindres carrés, respectivement $\delta = 0,827 \pm 0,005 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\Delta E_Q = 0,83 \pm 0,01 \text{ mm.s}^{-1}$, sont cohérentes avec un ion Fe^{2+} en configuration haut spin. L'asymétrie des lignes est due à un effet de texturation, i.e. une orientation préférentielle des axes de gradient de champ électrique par rapport au rayon- γ . L'asymétrie indique donc que les cristallites ne sont pas orientées aléatoirement au sein de l'échantillon pulvérulent analysé. Ce résultat est cohérent avec la morphologie anisotrope des grains présentée en Figure V-3. De plus, cette assertion a été confirmée par la mesure de l'échantillon à « l'angle magique ».¹⁷ Il est intéressant de noter que le déplacement isomérique présente une valeur un peu faible. Ce phénomène provient probablement de la faible distance de liaison Fe-S(1) (2,42 Å), qui est loin des 2,62 Å attendus pour une liaison purement ionique et traduit ainsi une covalence plus marquée de cette liaison.

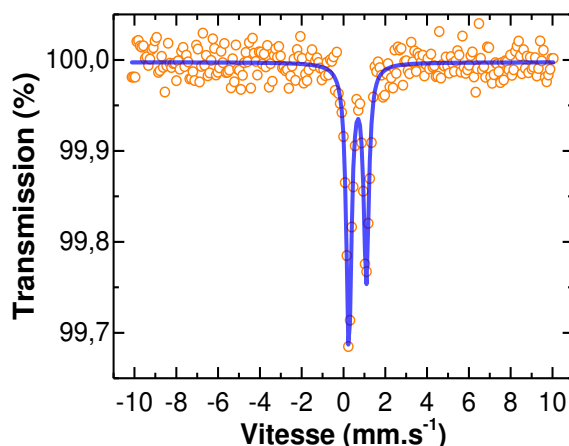


Figure V-11 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe à 300 K du composé $FeBi_4S_7$ après densification par SPS.

5.4) Propriétés de transport thermique

Dans le but de parachever l'étude des propriétés thermoélectriques, la conductivité thermique des deux matériaux a été déterminée (Figure V-12a). A 300 K, la conductivité thermique de l'échantillon $MnBi_4S_7$ est proche de $1 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ tandis que celle du composé $FeBi_4S_7$ reste limitée à $0,82 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$. Lors de l'accroissement de la température, les conductivités thermiques chutent et atteignent une valeur minimale de $0,67 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, respectivement à 700 K pour l'échantillon $MnBi_4S_7$ et à 600 K pour la phase $FeBi_4S_7$. La conductivité thermique de ce second composé augmente lors d'une mesure à plus haute température et atteint $0,81 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 700 K. Une caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée à l'issue de la mesure de diffusivité thermique de l'échantillon $FeBi_4S_7$ afin d'identifier l'origine de l'accroissement de la conductivité thermique après 600 K. Le diffractogramme obtenu atteste de la décomposition de la phase $FeBi_4S_7$ en Bi_2S_3 et élucide ainsi l'origine de cette augmentation (Figure V-12b).

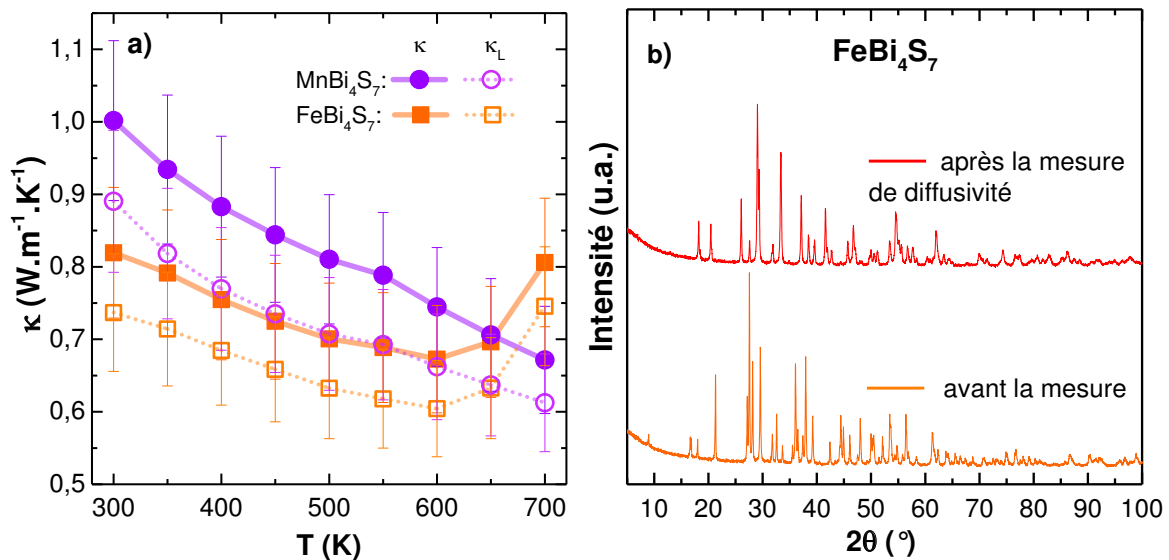


Figure V-12 : (a) Evolution de la conductivité thermique (κ) des échantillons $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$ entre 300 K et 700 K. (b) Diffractogramme de rayons X sur poudre du matériau $FeBi_4S_7$ avant et après la mesure des propriétés de transport thermique entre 300 K et 700 K. Les réflexions présentes sur le diffractogramme après la mesure de diffusivité correspondent majoritairement à la phase Bi_2S_3 .

En vue de déterminer la contribution électronique de la conductivité thermique, la dépendance en température des nombres de Lorenz (L) a été calculée à partir des coefficients Seebeck expérimentaux, en utilisant un modèle à une bande parabolique.¹² Les valeurs obtenues pour les deux composés sont représentées en Figure V-13a et varient entre $1,98 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ et $1,63 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$.

La conductivité thermique électronique résultant de la loi de Wiedmann-Franz (cf. équation I.13) est ainsi d'environ $0,11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($MnBi_4S_7$) et $0,08 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($FeBi_4S_7$) à 300 K (Figure V-13b). Celle-ci décroît jusqu'à $0,06 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 700 K en raison du comportement métallique des deux composés. Le faible écart entre les conductivités thermiques électroniques des matériaux n'est pas suffisant pour expliquer la différence de conductivité thermique totale des deux échantillons. La conductivité thermique plus faible du composé $FeBi_4S_7$ est donc attribuée à une conductivité thermique de réseau inférieure. Cette caractéristique trouve probablement son origine dans la microstructure de l'échantillon (anisotropie des grains, faible proportion de phase secondaire Bi_2S_3 ...) tel que préalablement exposé lors de l'analyse MEB au cours du chapitre V.4.

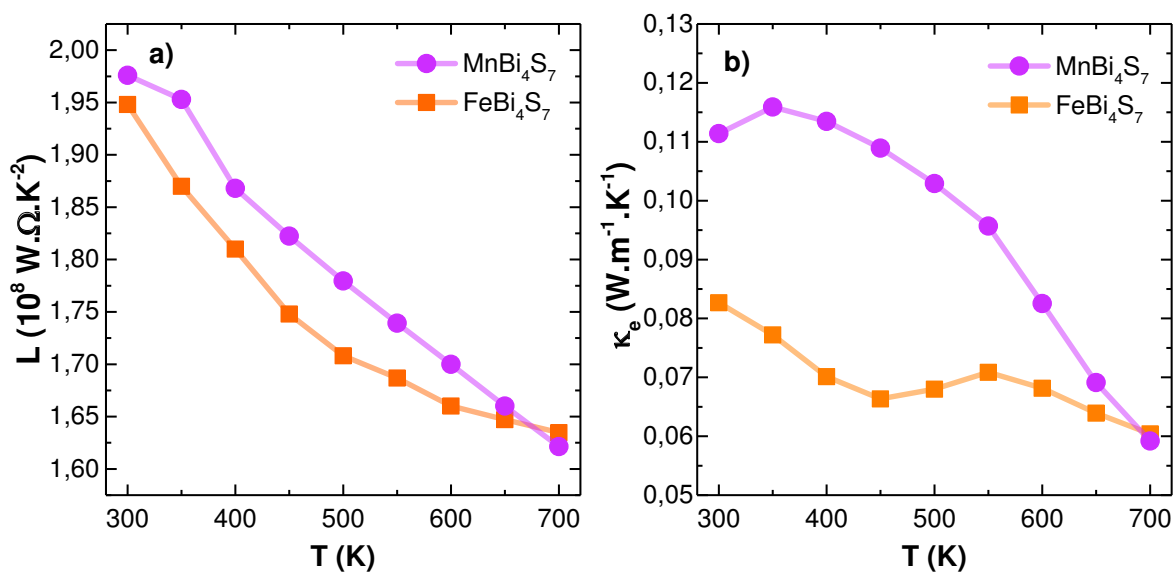


Figure V-13 : Dépendance en température (a) du nombre de Lorenz (L) et (b) de la conductivité thermique électronique (κ_e) des échantillons $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$.

En définitive, la conductivité thermique intrinsèquement faible ($\kappa \sim 0,67 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 600 K) des deux composés XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) est comparable à celle d'autres matériaux performants tels que $AgSbTe_2$ ($\kappa \sim 0,73 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 600 K)^{18, 19} Ag_9TlTe_5 ($\kappa \sim 0,27 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 600 K),²⁰ $BiCuOSe$ ($\kappa \sim 0,45 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 600 K),²¹⁻²⁴ $K_2Bi_8Se_{13}$ ($\kappa \sim 0,43 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 600 K),²⁵ $Ag_4Mo_9Se_{11}$ ($\kappa \sim 0,73 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 600 K).²⁶

5.5 Propriétés élastiques et vibrationnelles

Pour comprendre l'origine de la faible conductivité thermique de ces deux systèmes, la vitesse de propagation des phonons acoustiques longitudinaux (v_l) et transversaux (v_t), les modules d'Young (E), les paramètres de Grüneisen (γ) ainsi que les températures de Debye (θ_D) ont été estimés à partir des calculs de phonons et des propriétés élastiques.

Les constantes élastiques calculées permettent de déterminer les propriétés mécaniques macroscopiques, i.e. le module d'élasticité isostatique (B) et le module de cisaillement (G) en utilisant les équations de Voigt (V),²⁷ Reuss (R),²⁸ et Voigt-Reuss-Hill (H).²⁹ Les approximations de Reuss et Voigt sont respectivement calculées pour la limite haute et la limite basse des constantes polycristallines, tandis que l'approximation de Hill représente la valeur moyenne, selon les équations :

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2} \quad \text{Equation V.2}$$

$$B_H = \frac{B_R + B_V}{2} \quad \text{Equation V.3}$$

Les résultats qui découlent de ces calculs sont résumés dans le Tableau V-2 :

	B_V (GPa)	B_R (GPa)	B_H (GPa)	G_V (GPa)	G_R (GPa)	G_H (GPa)	E (GPa)	ν_p
MnBi₄S₇	22,97	14,83	18,90	20,51	12,08	16,30	28,5	0,18
FeBi₄S₇	30,04	23,17	26,60	23,55	16,46	20,01	39,94	0,21

Tableau V-2 : Constantes élastiques polycristallines calculées, module d'Young (E) et coefficient de Poisson (ν_p) des phases XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$).

Grâce aux modules d'élasticité isostatique et de cisaillement, la vitesse de propagation des phonons acoustiques longitudinaux (v_l) et transversaux (v_t), les paramètres de Grüneisen (γ) ainsi que les températures de Debye (θ_D) sont obtenus par le biais des équations V.4 et V.5:

$$\begin{cases} v_l = \sqrt{(B_H + \frac{4}{3}G_H)/d} \\ v_t = \sqrt{G_H/d} \end{cases} \quad \text{Equation V.4}$$

$$v_p = \frac{1-2(\frac{v_t}{v_l})^2}{2-2(\frac{v_t}{v_l})^2} \quad \text{Equation V.5}$$

Avec : d = masse volumique du composé (kg.m^{-3})

v_l = vitesse de propagation des phonons acoustiques longitudinaux (m.s^{-1})

v_t = vitesse de propagation des phonons acoustiques transversaux (m.s^{-1})

v_p = coefficient de Poisson

Par la suite, les vitesse de propagation des phonons acoustiques longitudinaux et transversaux permettent d'estimer la vitesse du son moyenne (v_m) :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{Equation V.6}$$

Enfin le paramètre de Grüneisen (γ) est calculé à partir de l'équation V.7:

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1+v_p}{2-3v_p} \right) \quad \text{Equation V.7}$$

Les valeurs obtenues pour les deux phases au terme de ces calculs sont reportées dans le Tableau V-3 :

	v_l (m.s ⁻¹)	v_t (m.s ⁻¹)	v_m (m.s ⁻¹)	ν_p	γ	θ_D (K)
MnBi₄S₇	2537	1607	1767	0,18	1,16	179,4
FeBi₄S₇	2907	1782	1967	0,21	1,28	200,8

Tableau V-3 : Vitesses du son longitudinale (v_l), transversale (v_t) et moyenne (v_m), coefficient de Poisson (ν_p), paramètre de Grüneisen (γ) et température de Debye (θ_D) des phases XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$).

La vitesse moyenne du son dans les deux matériaux MnBi₄S₇/FeBi₄S₇ (1767/1967 m.s⁻¹) est comparable à celle des composés K₂Bi₈Se₁₃ (1607 m.s⁻¹),²⁵ AgSbTe₂ (1727 m.s⁻¹),¹⁸ Bi₂Se₃ (2083 m.s⁻¹),³⁰ et BiCuOS/Se (2126/2107 m.s⁻¹)^{23, 31} qui possèdent tous une conductivité thermique inférieure à 1 W.m⁻¹.K⁻¹ à 600 K.

De plus, le module d'Young est lié à la force des liaisons chimiques dans le matériau. Il est proportionnel à la conductivité thermique de réseau selon de la relation :^{32,33}

$$K_L \propto \frac{d^{1/6} E^{1/2}}{(M/m)^{2/3}} \quad \text{Equation V.8}$$

Avec : d = masse volumique du composé (kg.m⁻³)

E = module d'Young (GPa)

M = masse molaire (g.mol⁻¹)

m = nombre d'atomes dans le composé

Par conséquent, un faible module d'Young implique une vitesse de propagation des phonons limitée et reflète une faible conductivité thermique. Cette grandeur est estimée à 28,5 GPa et 39,94 GPa respectivement pour les composés MnBi₄S₇ et FeBi₄S₇. Les valeurs obtenues sont ainsi similaires à celles des phases AgSbTe₂ (39,2 GPa)¹⁸ ou K₂Bi₈Se₁₃ (37,1 GPa)²⁵ et se révèlent même inférieures aux modules d'Young des matériaux BiCuOSe (76,5 GPa)²⁴ et Bi₂Se₃ (70,3 GPa).³⁰

Le paramètre de Grüneisen représente une mesure de l'anharmonicité des liaisons qui régit le taux de diffusion phonon-phonon.¹⁸ Un grand paramètre de Grüneisen indiquera donc une faible conductivité thermique, tel qu'explicité par la formule :^{32, 33}

$$\kappa_L = 3,1 \times 10^{-6} \frac{\overline{M_a} \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 n^{2/3} T} \quad \text{Equation V.9}$$

Avec : $\overline{M_a}$ = masse moyenne des atomes dans le cristal (kg)

θ_D = température de Debye (K)

δ^3 = volume moyen occupé par un atome (m³)

γ = paramètre de Grüneisen

n = nombre d'atomes par maille élémentaire

Les paramètres de Grüneisen calculés sont respectivement égaux à 1,16 (MnBi₄S₇) et 1,28 (FeBi₄S₇). Ces valeurs sont donc proches de celles des composés PbTe (1,45), AgSbTe₂ (2,05) et Ag₂Tl₂Mo₉Se₁₁ (0,9) qui possèdent des conductivités thermiques respectivement estimées à 2,5 ; 0,68 et 0,6 W.m⁻¹.K⁻¹ à 300 K.^{18, 34, 35}

Le faible module d'Young, le paramètre de Grüneisen élevé et la conductivité thermique limitée des deux composés semblent découler en partie de l'effet du doublet non liant du Bi³⁺. La structure des composés XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) met en évidence une faible symétrie cristalline avec la présence de deux types d'atomes de Bi dans des environnements de coordination différents : un octaèdre déformé [Bi(1)S₆] et un prisme trigonal distordu à deux sommets [Bi(2)S₃₊₂₊₂]. Les liaisons Bi-S dans ces polyèdres varient grandement de 2,70/2,62 Å à 3,32/3,35 Å, respectivement pour les échantillons MnBi₄S₇/FeBi₄S₇. La distorsion du polyèdre de coordination du Bi(2) indique que les électrons du doublet non liant du Bi³⁺ (6s²) sont stéréochimiquement actifs et qu'ils occupent leur propre espace. D'un autre côté, le doublet non liant du Bi ne semble pas s'exprimer dans les octaèdres [Bi(1)S₆].

La structure cristalline résultante possède un comportement hautement anharmonique et par conséquent un paramètre de Grüneisen élevé. Des résultats similaires ont été récemment rapportés pour des matériaux complexes à base de Bi/Sb tels que AgBi₃S₅,¹

$AgSbSe_2$,³⁶ $Cu_{12}Sb_4S_{13}$,³⁷ $K_2Bi_8Se_{13}$,²⁵ Sb_2Se_3 ³⁸ pour lesquels l'effet du doublet non liant du pnictogène participe à l'obtention d'une conductivité thermique de réseau très faible.

Enfin, la température de Debye est également une composante influençant la conductivité thermique (cf. équation V.9), elle est définie par la relation :³⁹

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} v_m \quad \text{Equation V.10}$$

Avec : h = constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ kg.m².s⁻¹)

k_B = constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ kg.m².s⁻².K⁻¹)

N = nombre d'atomes par maille élémentaire

V = volume de la maille élémentaire (m³)

La résolution de l'équation V.10 indique que les températures de Debye sont respectivement égales à ~180 K et ~200 K pour les phases $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$. Celles-ci sont un peu plus faibles que les valeurs obtenues dans des matériaux tels que Bi_2Se_3 (~205 K)³⁰ et $BiCuOSe$ (~243 K)²⁴ et demeurent en bon accord avec la conductivité thermique restreinte au sein de ces systèmes.

En émettant l'hypothèse que la chaleur est convoyée uniquement par les phonons acoustiques avec un processus de diffusion Umklapp et/ou normal, la conductivité thermique a été calculée en utilisant l'équation de Slack (cf. équation V.9).⁴⁰ Les valeurs estimées pour les composés $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$ au moyen de cette méthode sont proches de 0,72 W.m⁻¹.K⁻¹ et 0,83 W.m⁻¹.K⁻¹ à 600 K. Celles-ci sont donc légèrement plus élevées que les mesures expérimentales, respectivement 0,74 W.m⁻¹.K⁻¹ et 0,67 W.m⁻¹.K⁻¹, ce qui pourrait suggérer que l'effet de la diffusion des phonons optique-acoustique ne doit pas être négligé pour ces composés. Ce phénomène de diffusion des phonons est en effet prévisible au sein des phases XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) du fait de la présence d'un élément lourd (Bi) qui est supposé avoir des modes optiques de fréquences faibles.

Dans l'objectif de clarifier ce dernier point, la dispersion des phonons en fonction de la zone de Brillouin a été calculée autour du point Γ pour le composé $MnBi_4S_7$ (Figure V-14). Bien que le calcul des phonons dans le cadre de l'approximation harmonique ne fournisse

pas d'information directe sur la conductivité thermique, la dispersion des phonons montre la compression des branches acoustiques qui implique une faible vitesse de transport de la chaleur et une faible conductivité thermique dans le matériau.^{1, 41} De plus, la Figure V-14 souligne la présence de modes optiques avec des fréquences faibles (i.e. 22 et 45 cm^{-1}) qui peuvent interagir avec les modes de vibration acoustiques et ainsi introduire des chemins de diffusion qui affectent la conductivité thermique.^{42, 43} Cette conjecture est en adéquation avec les observations réalisées sur la phase BiCuOS et les skuttérudites qui disposent également d'une très faible conductivité thermique.^{42, 44-46}

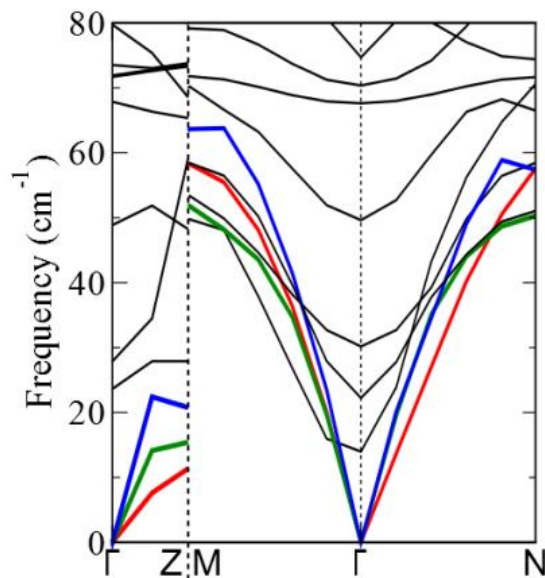


Figure V-14 : Dispersion des phonons du composé $MnBi_4S_7$ autour du point Γ . Les lignes noires indiquent les modes de phonons optiques tandis que les lignes rouge, bleue et verte représentent respectivement les modes acoustiques transversaux (TA/TA') et longitudinal (LA).

Pour conclure, la conductivité thermique minimale (κ_{min}) a été calculée en utilisant la plus courte distance de diffusion au sein du modèle proposé par D. G. Cahill *et al.*⁴⁷ Les valeurs résultantes, respectivement proches de 0,37 $W.m^{-1}.K^{-1}$ ($MnBi_4S_7$) et 0,42 $W.m^{-1}.K^{-1}$ ($FeBi_4S_7$) sont significativement plus faibles que la conductivité thermique de réseau obtenue au sein des deux échantillons. Ainsi, une réduction ultérieure de la conductivité thermique du réseau pourrait être atteinte, notamment par le biais de la diminution de la taille des

grains pour augmenter la diffusion des phonons aux interfaces ou en augmentant le désordre structural.⁴⁸⁻⁵²

5.6) Facteur de mérite

La dépendance en température du facteur de mérite (ZT) des phases XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) est illustrée en Figure V-15. Grâce à un facteur de puissance modéré et une conductivité thermique de réseau intrinsèquement faible, le ZT de l'échantillon $MnBi_4S_7$ atteint 0,21 à 700 K. Malgré ce résultat prometteur, l'analogue au Fe semble, pour sa part, moins attractif dans le cadre d'applications thermoélectriques potentielles. En effet, le ZT du composé $FeBi_4S_7$ s'élève à 0,19 à 600 K et diminue pour des températures plus importantes. Ce déclin provient de la décomposition de la phase $FeBi_4S_7$ (cf. chapitres V.5.1 et V.5.4) et témoigne d'une faible stabilité thermique qui exclut son utilisation en tant que matériau thermoélectrique pour la gamme des moyennes températures. Toutefois, il est important de souligner que la phase $MnBi_4S_7$ n'est pas pénalisée par ce problème et qu'aucune décomposition n'intervient en dessous de 700 K.

A l'heure actuelle, seuls quelques sulfures thermoélectriques de type- n sont recensés, avec des facteurs de mérite qui demeurent en majorité modestes. Les meilleurs ZT sont ainsi atteints, après optimisation, dans les matériaux $AgBi_3S_5$ ($ZT \sim 1$ à 800 K),¹ Bi_2S_3 ($ZT \sim 0,6$ à 675 K),⁵³⁻⁵⁵ TiS_2 ($ZT \sim 0,5$ à 700 K),⁵⁶⁻⁵⁸ $CuFeS_2$ ($ZT \sim 0,21$ à 573 K),⁵⁹ $Cu_4Sn_7S_{16}$ ($ZT \sim 0,21$ à 600 K),⁶⁰ $Cu_2CoTi_3S_8$ ($ZT \sim 0,2$ à 670 K)⁶¹ ou encore $CuFe_2S_3$ ($ZT \sim 0,14$ à 700 K).⁶² La découverte d'un ZT de 0,21 à 700 K dans un matériau non optimisé classe la phase $MnBi_4S_7$ parmi les sulfures de type- n prometteurs. Ce résultat est ainsi de bon augure quant aux futures performances de ce composé et il serait bénéfique de réaliser des études complémentaires pour améliorer le ZT du matériau et évaluer sa pertinence vis-à-vis des solutions thermoélectriques actuelles.

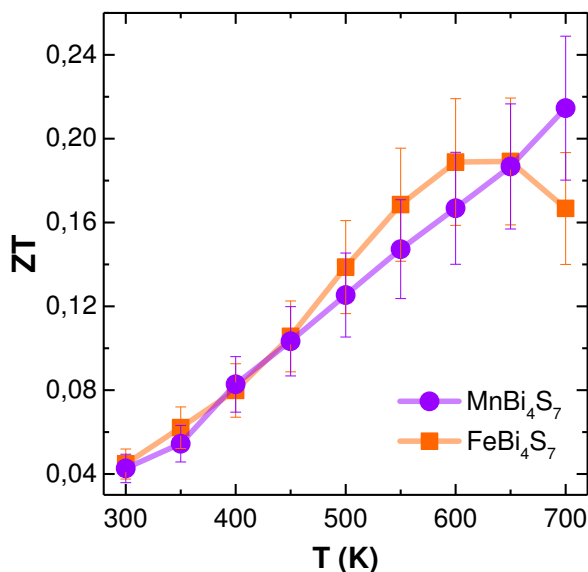


Figure V-15 : Evolution du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour les échantillons $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$.

6) Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés thermoélectriques des phases XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) ont été étudiées pour la toute première fois. La combinaison des résultats expérimentaux et des calculs théoriques souligne les performances attractives du composé $MnBi_4S_7$, tandis que la phase $FeBi_4S_7$ se décompose peu après 600 K.

La structure cristalline complexe de ces deux matériaux est associée à une structure électronique comportant un mélange de bandes lourdes et légères au niveau du CBM ainsi qu'à des propriétés vibrationnelles favorables à l'obtention de performances thermoélectriques importantes. La conductivité thermique intrinsèquement faible ($1 - 0,65 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ entre 300 et 700 K) découle d'un module d'Young contenu, d'un paramètre de Grüneisen élevé et d'une température de Debye restreinte. Ces caractéristiques sont liées à la faible symétrie de ce système monoclinique ainsi qu'à l'effet du doublet non liant du Bi^{3+} . Grâce à un facteur de puissance modéré et à une faible conductivité thermique, un facteur de mérite de 0,21 est atteint à 700 K pour le composé $MnBi_4S_7$ sans optimisation. Ce matériau se hisse ainsi à un niveau de performance similaire aux sulfures de cuivre ternaires et

quaternaires de type- n substitués. Il devient un nouveau candidat prometteur en tant que matériau de type- n à faible coût pour les applications thermoélectriques à basse ou moyenne température.

De plus les calculs réalisés mettent en avant que la conductivité thermique de réseau serait en mesure d'atteindre une valeur plus faible encore, en bénéficiant d'une microstructure appropriée. De nombreuses autres stratégies pourraient aussi être utilisées pour diminuer la résistivité électrique et accroître le facteur de puissance du matériau. A cet égard, le contrôle de la concentration en lacunes de soufre ainsi que la substitution du soufre par un halogène se sont déjà révélés pertinents pour augmenter substantiellement le ZT de composés sulfures semblables. Ainsi, le ZT de la phase Bi_2S_3 a été multiplié par 6 grâce à une substitution au Cl sur le site du S ($ZT \sim 0,6$ à 760 K)⁵³ et les performances thermoélectriques du composé $AgBi_3S_5$ ont été améliorées d'un facteur 3 en utilisant la même stratégie ($ZT \sim 1$ à 800 K).¹ La similitude entre ces matériaux et la phase $MnBi_4S_7$ laisse donc présumer du fort potentiel de ce composé une fois convenablement optimisé.

Références bibliographiques

- (1) G. Tan *et al.*, "High Thermoelectric Performance in Electron-Doped $AgBi_3S_5$ with Ultralow Thermal Conductivity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, p. 6467–6473, 2017.
- (2) E. J. Skoug and D. T. Morelli, "Role of Lone-Pair Electrons in Producing Minimum Thermal Conductivity in Nitrogen-Group Chalcogenide Compounds," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, n° 235901, 2011.
- (3) Z.-Z. Luo *et al.*, "From One-Dimensional Linear Chain to Two-Dimensional Layered Chalcogenides XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$): Syntheses, Crystal and Electronic Structures, and Physical Properties," *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, p. 4118–4124, 2013.
- (4) A. Sugaki, H. Shima, and A. Kitakaze, "Synthetic sulfide minerals (IV)," *Technol. Report, Yamaguchi Univ. Yamaguchi, Japan*, vol. I, p. 76–85, 1972.
- (5) E. Makovicky, W. G. Mumme, and J. A. Watts, "The Crystal Structure of Synthetic Pavonite, $AgBi_3S_5$, and the Definition of the Pavonite Homologous series," *Can. Mineral.*, vol. 15, p. 339–348, 1977.
- (6) E. Makovicky, W. H. Paar, H. Putz, and G. Zagler, "Dantopaite, $Ag_5Bi_{13}S_{22}$, the 6P natural member of the pavonite homologous series, from Erzwiess, Austria," *Can. Mineral.*, vol. 48, p. 467–481, 2010.
- (7) V. Kupčik, *Handbook of Geochemistry, Vol. II/3*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1972.
- (8) S. Azam, S. A. Khan, S. Goumri-Said, and M. B. Kanoun, "Predicted Thermoelectric Properties of the Layered XBi_4S_7 ($X = Mn, Fe$) Based Materials: First Principles Calculations," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, p. 23–29, 2017.
- (9) H. Mizoguchi, H. Hosono, N. Ueda, and H. Kawazoe, "Preparation and electrical properties of Bi_2S_3 whiskers," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, p. 1376–1378, 1995.
- (10) L.-D. Zhao *et al.*, "Enhanced thermoelectric properties of bismuth sulfide polycrystals prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, p. 3278–3282, 2008.
- (11) J.-H. Kim *et al.*, "Crystal Growth, Thermoelectric Properties, and Electronic Structure of $AgBi_3S_5$ and $AgSb_xBi_{3-x}S_5$ ($x = 0.3$)," *Chem. Mater.*, vol. 17, p. 3606–3614, 2005.
- (12) A. F. May, E. S. Toberer, A. Saramat, and G. J. Snyder, "Characterization and analysis of thermoelectric transport in n-type $Ba_8Ga_{16-x}Ge_{30+x}$," *Phys. Rev. B*, vol. 80, n° 125205, 2009.
- (13) E. S. Toberer, A. Zevalkink, N. Crisosto, and G. J. Snyder, "The Zintl Compound $Ca_5Al_2Sb_6$ for Low-Cost Thermoelectric Power Generation," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, p. 4375–4380, 2010.
- (14) B. Xu *et al.*, "Manipulating Band Structure through Reconstruction of Binary Metal Sulfide for High-Performance Thermoelectrics in Solution-Synthesized Nanostructured $Bi_{13}S_{18}I_2$," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 57, p. 2413–2418, 2018.
- (15) L.-D. Zhao, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, "The panoramic approach to high performance thermoelectrics," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, p. 251–268, 2014.

- (16) G. Tan, L.-D. Zhao, and M. G. Kanatzidis, "Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials," *Chem. Rev.*, vol. 116, p. 12123–12149, 2016.
- (17) J. M. Greneche and F. Varret, "A new method of general use to obtain random powder spectra in ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy: the rotating-sample recording," *J. Phys. Lett.*, vol. 43, p. 233–237, 1982.
- (18) D. T. Morelli, V. Jovovic, and J. P. Heremans, "Intrinsically Minimal Thermal Conductivity in Cubic I-V-VI₂ Semiconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, n° 035901, 2008.
- (19) J. K. Lee *et al.*, "Enhanced thermoelectric properties of $AgSbTe_2$ obtained by controlling heterophases with Ce doping," *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 4496, 2017.
- (20) K. Kurosaki *et al.*, " Ag_3TlTe_5 : A high-performance thermoelectric bulk material with extremely low thermal conductivity," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 061919, 2005.
- (21) J. Li *et al.*, "Thermoelectric properties of Mg doped p-type $BiCuSeO$ oxyselenides," *J. Alloys Compd.*, vol. 551, p. 649–653, 2013.
- (22) S. K. Saha and G. Dutta, "Elastic and thermal properties of the layered thermoelectrics $BiOCuSe$ and $LaOCuSe$," *Phys. Rev. B*, vol. 94, n° 125209, 2016.
- (23) L. Pan *et al.*, "First principles study of electronic structure, chemical bonding and elastic properties of $BiOCuS$," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, p. 1197–1202, 2012.
- (24) L.-D. Zhao *et al.*, " $BiCuSeO$ oxyselenides: new promising thermoelectric materials," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, p. 2900–2924, 2014.
- (25) Y. Pei *et al.*, "Multiple Converged Conduction Bands in $K_2Bi_8Se_{13}$: A Promising Thermoelectric Material with Extremely Low Thermal Conductivity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, p. 16364–16371, 2016.
- (26) T. Zhou *et al.*, "Promising thermoelectric properties in $Ag_xMo_9Se_{11}$ compounds ($3.1 < x < 3.9$)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. n° 162106, 2016.
- (27) W. Voigt, *Lehrbuch der kristallphysik*. B.G. Teubner, 1928.
- (28) A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle," *Zeitschrift für Angew. Math. und Mech.*, vol. 9, p. 49–58, 1929.
- (29) R. Hill, "The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate," *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 65, p. 349–354, 1952.
- (30) X. Gao, M. Zhou, Y. Cheng, and G. Ji, "First-principles study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of topological insulator Bi_2Se_3 under pressure," *Philos. Mag.*, vol. 96, p. 208–222, 2016.
- (31) J.-B. Labégorre *et al.*, "Electronic Band Structure Engineering and Enhanced Thermoelectric Transport Properties in Pb-Doped $BiCuOS$ Oxysulfide," *Chem. Mater.*, vol. 30, p. 1085–1094, 2018.
- (32) R. Berman, *Thermal conduction in solids*. Clarendon Press, 1976.
- (33) M. Roufosse and P. G. Klemens, "Thermal conductivity of complex dielectric crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 7, p. 5379–5386, 1973.

- (34) R. Al Rahal Al Orabi *et al.*, "X-ray characterization, electronic band structure, and thermoelectric properties of the cluster compound $Ag_2Tl_2Mo_9Se_{11}$," *Inorg. Chem.*, vol. 53, p. 11699–11709, 2014.
- (35) J. Y. Cho, X. Shi, and J. Yang, "Thermoelectric properties and investigations of low thermal conductivity in Ga-doped Cu_2GeSe_3 ," *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 085207, 2011.
- (36) M. D. Nielsen, V. Ozolins, and J. P. Heremans, "Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, p. 570–578, 2013.
- (37) W. Lai, Y. Wang, D. T. Morelli, and X. Lu, "From Bonding Asymmetry to Anharmonic Rattling in $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ Tetrahedrites : When Lone-Pair Electrons Are Not So Lonely," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, p. 3648–3657, 2015.
- (38) W. G. Zeier *et al.*, "Thinking Like a Chemist: Intuition in Thermoelectric Materials," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, p. 6826–6841, 2016.
- (39) P. Debye, "Zur Theorie der spezifischen Wärmen," *Ann. Phys.*, vol. 344, p. 789–839, 1912.
- (40) G. A. Slack, "Nonmetallic crystals with high thermal conductivity," *J. Phys. and Chem. Solids*, vol. 34, p. 321–335, 1973.
- (41) H. Lin *et al.*, "Concerted Rattling in $CsAg_5Te_3$ Leading to Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, p. 11431–11436, 2016.
- (42) P. Vaqueiro *et al.*, "The role of copper in the thermal conductivity of thermoelectric oxychalcogenides: do lone pairs matter?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 31735–31740, 2015.
- (43) M. Christensen *et al.*, "Avoided crossing of rattler modes in thermoelectric materials," *Nat. Mater.*, vol. 7, p. 811–815, 2008.
- (44) D. Volja *et al.*, "Electronic , vibrational , and transport properties of pnictogen-substituted ternary skutterudites," *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 245211, 2012.
- (45) D. Wee, B. Kozinsky, and M. Fornari, "Frequency of Filler Vibrations in $CoSb_3$ Skutterudites: A Mechanical Interpretation," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 82, n° 014602, 2013.
- (46) R. Al Rahal Al Orabi *et al.*, "Prediction of high thermoelectric potential in AMN_2 layered nitrides: electronic structure, phonons, and anharmonic effects," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, p. 9945–9954, 2015.
- (47) D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, "Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6131–6140, 1992.
- (48) R. Al Rahal Al Orabi *et al.*, "Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Enhanced Thermoelectric Performance in $SnTe:Ga$ Materials," *Chem. Mater.*, vol. 29, p. 612–620, 2017.
- (49) R. Al Rahal Al Orabi *et al.*, "Band Degeneracy, Low Thermal Conductivity, and High Thermoelectric Figure of Merit in $SnTe-CaTe$ Alloys," *Chem. Mater.*, vol. 28, p. 376–384, 2016.
- (50) H. Wang *et al.*, "High Thermoelectric Performance of a Heterogeneous $PbTe$ Nanocomposite," *Chem. Mater.*, vol. 27, p. 944–949, 2015.
- (51) H. Wang *et al.*, "Large enhancement in the thermoelectric properties of $Pb_{0.98}Na_{0.02}Te$ optimizing the synthesis conditions," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 11269–11278, 2013.

- (52) K. Biswas *et al.*, "High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures," *Nature*, vol. 489, p. 414–418, 2012.
- (53) K. Biswas, L.-D. Zhao, and M. G. Kanatzidis, "Tellurium-Free Thermoelectric: The Anisotropic n-Type Semiconductor Bi_2S_3 ," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, p. 634–638, 2012.
- (54) X. Du, F. Cai, and X. Wang, "Enhanced thermoelectric performance of chloride doped bismuth sulfide prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 587, p. 6–9, 2014.
- (55) R. Chmielowski *et al.*, "Theoretical and experimental investigations of the thermoelectric properties of Bi_2S_3 ," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, n° 125103, 2015.
- (56) E. Guilmeau, Y. Bréard, and A. Maignan, "Transport and thermoelectric properties in Copper intercalated TiS_2 chalcogenide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 052107, 2011.
- (57) E. Guilmeau, A. Maignan, C. Wan, and K. Koumoto, "On the effects of substitution, intercalation, non-stoichiometry and block layer concept in TiS_2 based thermoelectrics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 24541–24555, 2015.
- (58) E. Guilmeau, T. Barbier, A. Maignan, and D. Chateigner, "Thermoelectric anisotropy and texture of intercalated TiS_2 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, n° 133903, 2017.
- (59) J. Li, Q. Tan, and J.-F. Li, "Synthesis and property evaluation of $CuFeS_{2-x}$ as earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 551, p. 143–149, 2013.
- (60) C. Bourgès *et al.*, "Low thermal conductivity in ternary $Cu_4Sn_7S_{16}$ compound," *Acta Mater.*, vol. 97, p. 180–190, 2015.
- (61) K. Hashikuni *et al.*, "Carrier concentration tuning in thermoelectric thiospinel $Cu_2CoTi_3S_8$ by oxidative extraction of copper," *J. Solid State Chem.*, vol. 259, p. 5–10, 2018.
- (62) T. Barbier *et al.*, "Structural and Thermoelectric Properties of n- type Isocubanite $CuFe_2S_3$," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 4, p. 424–432, 2017.

Conclusion générale

Les travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette thèse ont porté sur la synthèse, la caractérisation structurale et l'évaluation des performances thermoélectriques de matériaux oxydes et sulfures.

Les premières expériences ont été dédiées à la compréhension de l'effet de faibles concentrations d'indium sur la formation de défauts structuraux dans l'oxyde de zinc. L'incidence de ceux-ci sur les propriétés thermoélectriques a également été évaluée. Le recours à la microscopie électronique en transmission a mis en évidence, pour la première fois, la formation de défauts *b*-IBs et *p*-IBs dès 0,25 at% d'In. Ce résultat semble indiquer que la solubilité de l'indium dans le ZnO est nulle à haute température. La diminution de la résistivité électrique observée est liée à une augmentation de la concentration en porteurs de charge avec le taux d'In. Celle-ci est habituellement attribuée à une substitution aliovalente des atomes de Zn par les cations trivalents. Cependant, nos résultats soulignent qu'il ne semble pas y avoir formation d'une solution solide et qu'il est donc nécessaire de réexaminer le mécanisme de création de porteurs de charge dans ce composé. La présence des défauts bidimensionnels cause également une forte diffusion des phonons et divise ainsi la conductivité thermique par 4,7 (à 300 K) avec seulement 2 at% d'In. En définitive, l'ajout d'une petite quantité d'indium participe à l'amélioration du facteur de mérite du matériau, qui atteint 0,075 à 950 K pour l'échantillon contenant 2 at% d'indium. La conductivité thermique importante de l'oxyde de zinc reste néanmoins un facteur qui limite fortement le *ZT* du composé. Par ailleurs, la majorité des applications en thermogénération est concentrée dans la gamme des moyennes et basses températures. Nous avons donc jugé plus pertinent de nous tourner vers des systèmes plus covalents, disposant d'un band-gap plus faible ainsi que d'une structure permettant de favoriser une conductivité thermique restreinte.

La deuxième partie de mes travaux a été vouée à l'étude de la phase BiCuOS dont le facteur de mérite a pu être amélioré, pour la première fois, à l'aide d'une substitution. L'utilisation du Pb a ainsi permis d'augmenter la concentration en porteurs de charge du matériau Bi_{1-x}Pb_xCuOS de deux ordres de grandeur pour l'échantillon $x = 0,05$ et de diviser la résistivité électrique à 300 K par ~50. Les calculs DFT révèlent que la substitution du Bi par le Pb est responsable de l'activation de réservoirs de trous dans le haut de la bande de valence. Ceux-ci possèdent des masses effectives élevées qui garantissent la conservation d'un

coefficient Seebeck relativement important. De ce fait, l'accroissement de la concentration en Pb entraîne l'amélioration du facteur de puissance du composé, qui atteint $0,2 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 700 K pour l'échantillon $\text{Bi}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{CuOS}$. Bien que cette valeur soit 5 fois plus élevée que celle de la phase BiCuOS non substituée, le ZT (0,2 à 700 K) reste modeste. L'apparition de phases secondaires pour $x \geq 0,0375$ et la faible mobilité des porteurs de charge n'ont pas permis de réduire suffisamment la résistivité électrique du composé. Par ailleurs, le plomb est un élément toxique et il est primordial de trouver une alternative pour remédier à son utilisation. Les tentatives de substitution du Bi par d'autres éléments monovalents (Na^+) ou divalents (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) en mécanosynthèse ne se sont pas révélées fructueuses pour l'obtention d'échantillons monophasés. Il serait donc intéressant d'essayer d'autres procédés de synthèse et de densification dans le but d'accroître la solubilité des dopants et d'évaluer l'impact de ces substituants sur les propriétés de transport électronique du matériau. Cette approche pourrait également être couplée avec des calculs théoriques afin de déterminer l'énergie de formation des substitutions par les différents cations et ainsi guider les expériences vers le dopant le plus adapté.

La forte résistivité électrique rencontrée dans la phase BiCuOS nous a conduits à la recherche de composés disposant de propriétés de transport électrique métalliques. La troisième partie de ma thèse a été dédiée à la synthèse de la phase minérale kiddcreekite (Cu_6SnWS_8) et à l'évaluation de ses performances thermoélectriques. Les difficultés rencontrées pour se prémunir de la formation de WS_2 ont requis de nombreux ajustements du protocole opératoire. Les meilleurs résultats ont été obtenus en associant la mécanosynthèse et la synthèse conventionnelle en tube scellé. La première étape favorise la création d'espèces binaires et ternaires de Cu, Sn et S tandis que la seconde permet la réaction de ces composés avec le W et la formation de la kiddcreekite. Les caractérisations réalisées indiquent que cette phase dispose d'une forte concentration en porteurs de charge ($\sim 3,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), dont il reste néanmoins à déterminer l'origine. La mobilité des porteurs de charge est toutefois très faible et pénalise les propriétés de transport électronique du minéral. De plus, la conductivité thermique à 700 K ($1,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) demeure trop élevée pour fournir un ZT attractif. Celui-ci reste donc cantonné à une valeur très faible d'environ $8 \cdot 10^{-3}$ à 700 K. Bien que le protocole de synthèse établi ait permis de rapporter pour la toute première fois l'obtention de la phase Cu_6SnWS_8 , les perspectives concernant l'amélioration des propriétés

thermoélectriques de ce matériau semblent fortement limitées. En effet, la complexité de la synthèse due à la réactivité du métal réfractaire (i.e. le tungstène) et à la stabilité de la phase WS_2 semble être un écueil majeur qui compromet fortement l'applicabilité de ce matériau.

Enfin, les derniers travaux accomplis se sont focalisés sur deux composés isostructuraux : $MnBi_4S_7$ et $FeBi_4S_7$. Ceux-ci présentent de nombreuses similitudes avec la phase $AgBi_3S_5$ qui bénéficie d'une très faible conductivité thermique et d'un $ZT \sim 1$ à 800 K dans un échantillon substitué. L'absence du métal noble dans ces matériaux ainsi que l'attrait d'une conductivité thermique de réseau limitée ont motivé cette nouvelle étude. Les expériences révèlent que les deux phases ont des propriétés de transport électronique analogues, avec une résistivité électrique relativement faible qui augmente lors de l'élévation de la température et atteint $\sim 19 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 700 K. A cette température, le coefficient Seebeck est compris entre -190 et $-200 \text{ }\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, tandis que le facteur de puissance se stabilise vers $0,21 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 700 K pour la phase $MnBi_4S_7$. Le calcul des propriétés vibrationnelles a également servi à mieux comprendre l'origine de la faible conductivité thermique ($1 - 0,65 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ entre 300 et 700 K) des composés. La basse symétrie de la structure cristalline et l'effet du doublet non liant du Bi^{3+} sont à l'origine d'un paramètre de Grüneisen élevé ainsi que d'une température de Debye et d'un module d'Young restreints. Les résultats expérimentaux dénotent néanmoins que la phase $FeBi_4S_7$ se décompose peu après 600 K tandis que le composé $MnBi_4S_7$ demeure stable à 700 K. Ce dernier semble donc particulièrement intéressant en raison de sa conduction de type- n et de son ZT qui atteint $0,21$ à 700 K pour un échantillon non optimisé. Parmi les différents matériaux étudiés, la phase $MnBi_4S_7$ présente les caractéristiques les plus attractives pour la conversion thermoélectrique à moyenne température. Les calculs théoriques indiquent qu'il est possible de diminuer la conductivité thermique de réseau grâce à une microstructure adaptée tandis que le facteur de puissance du composé pourrait être amélioré en augmentant la concentration en porteurs de charge à l'aide de lacunes de S ou de sa substitution par un halogène. La phase $MnBi_4S_7$ semble donc prometteuse et le succès de telles stratégies dans des composés apparentés ($AgBi_3S_5$ ou Bi_2S_3) laissent optimistes quant à l'obtention d'un ZT plus élevé. Les prochaines expériences devront donc s'atteler à l'étude d'une substitution du S par le Cl ainsi qu'à l'examen détaillée de la stabilité thermique de ce matériau.

Annexes

A) Techniques expérimentales	189
1) Elaboration des matériaux	189
1.1) Synthèse conventionnelle en tube scellé.....	189
1.2) Mécanosynthèse	191
1.3) Précurseurs utilisés	192
1.4) Densification des matériaux par frittage flash.....	193
2) Caractérisations structurales	194
2.1) Diffraction des rayons X sur poudre.....	194
2.2) Diffraction des neutrons sur poudre.....	195
3) Caractérisation des propriétés physiques.....	196
3.a) Détermination de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck.....	196
3.b) Mesure de la diffusivité thermique.....	198
3.c) Détermination de la concentration en porteurs de charge par effet Hall	200
4) Modélisations et calculs.....	201
4.a) Calcul des propriétés électroniques et vibrationnelles des composés BiCuOS et Bi _{0,937} Pb _{0,063} CuOS	202
4.b) Calcul des propriétés électroniques et vibrationnelles des phases MnBi ₄ S ₇ et FeBi ₄ S ₇ ...	203
B) Données complémentaires	204
Références Bibliographiques.....	206

A) Techniques expérimentales

1) Elaboration des matériaux

Lors de cette thèse, deux techniques distinctes ont été utilisées pour la synthèse des poudres : la synthèse conventionnelle en four (en tube scellé ou non) et la mécanosynthèse. Afin d'étudier les propriétés de transport électrique (ZEM-3 et PPMS) et thermique (LFA) des échantillons, les poudres ont été densifiées par Spark Plasma Sintering (SPS). Le matériau doit, à ce titre, disposer d'une épaisseur suffisante pour réaliser les différentes caractérisations. La masse de poudre nécessaire à l'obtention d'une pastille de 9 mm d'épaisseur et 10 mm de diamètre a été calculée en fonction de la masse volumique théorique de chaque phase étudiée. Les synthèses sont ainsi réalisées sur des lots de 4 à 6 g.

1.1) Synthèse conventionnelle en tube scellé

La réaction des précurseurs à haute température dans un tube scellé sous vide est une voie de synthèse communément employée dans les laboratoires. Elle est limitée par la lente diffusion des espèces à l'état solide et requiert, en général, un temps de traitement important à une température élevée. Cette méthode est particulièrement adaptée à la formation des composés thermodynamiquement stables mais offre un contrôle restreint sur la cinétique de la réaction et sur la microstructure du produit synthétisé. Ce processus se révèle cependant peu viable pour la production de matériaux à l'échelle industrielle en raison de son coût élevé et de la faible quantité de matière obtenue.

Dans le cas des matériaux sulfures étudiés lors de cette thèse, le faible point de fusion du soufre (~388 K à pression atmosphérique) favorise les réactions solide-liquide-gaz qui permettent une réduction du temps de synthèse et une meilleure homogénéisation des précurseurs. Elles peuvent toutefois également conduire à la formation de phases

secondaires et de composés non-stœchiométriques en raison de la condensation du soufre sur les parois du tube lors du refroidissement.

La première étape de l'élaboration d'un matériau consiste à peser les précurseurs à l'état solide, en tenant compte de la stœchiométrie du composé final désiré. Afin de garantir une faible contamination lors de la synthèse, la manipulation est systématiquement réalisée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon ($[O_2] < 2 \text{ ppm}$ et $[H_2O] < 5 \text{ ppm}$).

Les précurseurs sont par la suite mélangés manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate pendant plusieurs minutes, jusqu'à obtention d'un mélange homogène. La poudre est alors introduite dans un tube en quartz qui possède un diamètre intérieur de 9 mm et un diamètre externe de 15 mm. L'épaisseur importante de la paroi des tubes permet de s'assurer de leur intégrité vis-à-vis des surpressions pouvant résulter de la volatilisation du soufre ($\sim 718 \text{ K}$ à pression atmosphérique) et ainsi d'éviter tout risque d'explosion. Enfin, les tubes sont scellés sous vide primaire ($\sim 3\text{-}4 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) et mis dans un four moufle (*Nabertherm*).

Certains des cycles thermiques utilisés au cours de cette thèse disposent d'un palier entre 723 K et 753 K afin d'éviter la volatilisation rapide du soufre (risque de surpression critique) et de permettre une meilleure réaction avec les autres précurseurs.

À l'issue du traitement thermique, le tube est ouvert sous une sorbonne ou en boîte à gants. La poudre ainsi récupérée est broyée manuellement dans un mortier en agate avant d'être tamisée à 200 μm pour éviter la présence d'agglomérats. Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre est alors systématiquement réalisée dans le but d'évaluer la pureté du produit obtenu et de déterminer si une étape de recuit s'avère nécessaire.

Le cas échéant, celle-ci est tamisée à 200 μm puis pastillée dans un moule de 8 mm de diamètre sous une pression d'environ 200 MPa. La pastille formée est mise dans un tube de quartz qui est à son tour scellé sous vide primaire et placé au four dans des conditions analogues à la synthèse initiale.

Au terme de la synthèse, la poudre récupérée subit une étape de frittage pour former un échantillon de haute densité. Celle-ci permet la mise en forme ultérieure du matériau afin d'en étudier les propriétés à l'aide de différentes techniques de caractérisation.

Enfin, il est à noter que les synthèses d'oxydes exposées dans le chapitre II ont été réalisées à l'air dans des barquettes en alumine.

1.2) Mécanosynthèse

De manière analogue à la synthèse en tube scellé, la première étape préalable à l'obtention du composé par mécanosynthèse consiste à peser avec précision les précurseurs. Celle-ci est réalisée en accord avec la stœchiométrie du composé et prend place dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon ($[O_2] < 2$ ppm et $[H_2O] < 5$ ppm).

Les poudres sont versées dans un bol en carbure de tungstène qui contient des billes de broyage (10 mm de diamètre, carbure de tungstène). Le bol est refermé, piégeant ainsi de l'argon dans la cavité. L'utilisation d'un broyeur planétaire (Pulverisette 7 Premium line, *Fritsch*) exige la présence de deux bols de masse identique dans la machine afin d'assurer l'équilibre lors du mouvement. Les bols sont insérés dans l'appareil et mis en rotation à 600 ou 650 tpm.

Le mouvement des bols crée une force centrifuge qui provoque le déplacement des billes à grande vitesse. En raison de la masse volumique élevée des billes en WC ($15,6 \text{ g.cm}^{-3}$) celles-ci acquièrent une énergie cinétique très importante. Le mouvement de rotation des bols entraîne la collision des billes avec la paroi des bols et entre elles à une fréquence très élevée. Lors d'un impact, la poudre présente entre deux surfaces en carbure de tungstène reçoit une grande quantité d'énergie qui peut être suffisante pour causer la réaction des poudres.

Cette voie de synthèse permet généralement d'obtenir une poudre homogène et s'avère particulièrement attractive pour l'élaboration des composés sulfures. En effet, la faible température de l'échantillon lors du broyage permet de fortement restreindre la volatilisation du soufre et ainsi de mieux contrôler la stœchiométrie du composé.

Cependant, le processus-même de synthèse via des chocs mécaniques peut entraîner l'apparition de défauts, tels que des dislocations, fautes d'empilements, lacunes... Par ailleurs, cette technique de synthèse a une influence importante sur la microstructure de l'échantillon. Elle affecte la morphologie et la taille des grains obtenus.

Ce procédé peut donc influencer positivement ou négativement sur les performances thermoélectriques d'un matériau en raison de la génération de défauts structuraux à même de diffuser les phonons et/ou les porteurs de charge. De nombreux paramètres comme la composition du bol et des billes, le diamètre des billes, le rapport de masse et de volume entre les billes et les précurseurs, l'atmosphère utilisée, la vitesse de broyage, la durée de broyage, le temps de pause entre les cycles de broyage... peuvent être optimisés dans le but de contrôler la nature et la microstructure des phases formées.

1.3) Précurseurs utilisés

Dans l'objectif de faciliter la reproduction des expériences réalisées au cours de cette thèse, les caractéristiques des précurseurs employés pour les différentes synthèses sont consignées dans le Tableau A-1. Il est important de souligner que, pour éviter l'oxydation ou l'hydratation des produits, les précurseurs ont été systématiquement conservés en boîte à gants (sous atmosphère d'argon, ($[O_2] < 2$ ppm et $[H_2O] < 5$ ppm) après leur ouverture.

produit	pureté	granulométrie	fournisseur	référence	n° de lot	quantité	n° CAS
Bi	> 99,99 %	aiguilles \varnothing 1,5 - 3 mm	Alfa Aesar	41485	J03R004	2 kg	7440-69-9
Bi ₂ O ₃	> 99,5 %	-325 mesh	Alfa Aesar	44657	G25S005	500 g	1304-76-3
Cu	> 99 %	-625 mesh	Alfa Aesar	00622	W10B046	250 g	7440-50-8
Fe	> 99,9 %	< 10 microns	Alfa Aesar	00170	61600270	250 g	7439-89-6
In ₂ O ₃	> 99,9 %	-	Alfa Aesar	12581	G22U034	50 g	1312-43-2
Mn	> 99,95 %	-325 mesh	Alfa Aesar	36315	C15Z060	100 g	7439-96-5
PbO	> 99 %	-	Merck	7401	810 CC54401	1 kg	1317-36-8
S	> 99,5 %	-325 mesh	Alfa Aesar	43766	Y30B024	500 g	7704-34-9
Sn	> 99,85 %	-100 mesh	Alfa Aesar	00941	N09B011	500 g	7440-31-5
W	> 99,9 %	-100 mesh	Alfa Aesar	10402	X03A048	500 g	7440-33-7
ZnO	> 99 %	40 - 100 nm	Alfa Aesar	44898	D28X017	500 g	1314-13-2

Tableau A-1 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour les différentes synthèses.

1.4) Densification des matériaux par frittage flash

Les échantillons sont densifiés par Spark Plasma Sintering (SPS) au moyen d'un appareil HP D 25/1 commercialisé par *FCT Système*. Cette technique se distingue des procédés de frittage en four conventionnel par l'utilisation conjointe d'une pression uniaxiale et d'un courant électrique.

Dans un four classique, la chaleur émise par les résistances est principalement transférée à l'échantillon par la convection de l'air et dans une moindre mesure par rayonnement et conduction. Toutefois, le phénomène de convection dans l'air induit un chauffage lent du matériau. Celui-ci s'opère du milieu extérieur vers le cœur de l'échantillon. Au sein du SPS, l'utilisation d'un courant pulsé permet le chauffage par effet Joule directement au cœur du matériau et/ou par le biais de la conduction thermique du moule entourant l'échantillon. La chaleur se propage de fait par conduction au sein d'un milieu dense et permet un chauffage rapide (pouvant dépasser $600 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Cette technique offre ainsi la possibilité d'obtenir des composés denses en un temps réduit tout en limitant la croissance granulaire. Ce procédé de densification est donc particulièrement adapté à la réalisation de composés nanostructurés.

Le frittage du matériau est réalisé dans une matrice en graphite ou en carbure de tungstène (lors de l'application d'une pression $> 64 \text{ MPa}$) avec un diamètre interne de 10 mm. Afin d'éviter le contact direct entre la poudre et le moule (risque de pollution, difficulté pour démouler l'échantillon densifié...), une feuille de papyex (graphite) est disposée entre ces deux éléments. Après la mise en place du piston inférieur, une rondelle de papyex est déposée sur celui-ci. La poudre est ensuite versée dans le moule, recouverte d'une rondelle de papyex puis du piston supérieur. Le moule fermé est alors placé entre deux électrodes dans l'enceinte du SPS. Les expériences sont réalisées sous vide primaire. Les cycles de frittage utilisés lors de cette thèse comprennent généralement des rampes de chauffe/refroidissement de $100 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et un plateau d'environ 25 min à la température souhaitée. Lors de l'utilisation d'un moule en graphite, une pression de 64 MPa est uniformément appliquée pendant tout le processus.

2) Caractérisations structurales

2.1) Diffraction des rayons X sur poudre

Une analyse des échantillons par diffraction des rayons X sur poudre est systématiquement réalisée après les étapes de synthèse (en tube scellé ou en mécanosynthèse) et de frittage par SPS. Celle-ci permet de déterminer la structure cristalline des échantillons, de vérifier la présence de phases secondaires (dans la limite de détection de l'appareil) et leur nature.

Les diffractogrammes sont réalisés sur poudre préalablement broyée dans un mortier en agate et tamisée à 200 μm . Trois diffractomètres différents présents au sein du laboratoire CRISMAT ont été utilisés durant cette thèse. Ceux-ci sont sélectionnés en fonction des caractéristiques de l'échantillon ou de la précision de l'analyse souhaitée :

- Un diffractomètre 2-cercles X'PERT Pro MPD PANalytical (*Philips*) équipé d'une anticathode au cuivre (radiations $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$) et d'un détecteur PIXcel^{3D}. L'appareil dispose d'un filtre en nickel pour éliminer la radiation $K\beta$ du cuivre. Le diffractomètre est configuré en géométrie Bragg-Brentano θ - θ .
- Un diffractomètre 2-cercles X'PERT Pro MPD PANalytical (*Philips*) équipé d'une anticathode au cobalt (radiations $K\alpha_1 = 1,7890 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,7929 \text{ \AA}$) et d'un détecteur X'Celerator. L'appareil dispose d'un filtre en fer pour éliminer la radiation $K\beta$ du cobalt. Le diffractomètre est configuré en géométrie Bragg-Brentano θ - θ .
- Un diffractomètre 2-cercles D8 Advance Vario1 (*Bruker*) équipé d'une anticathode au cuivre (radiation $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un détecteur LynxEye. L'appareil dispose d'un monochromateur avant au Ge (111) de type Johansson pour supprimer les radiations $K\beta$ et $K\alpha_2$ du cuivre. Le diffractomètre est configuré en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ . Certaines mesures ont été réalisées dans des capillaires en borosilicates (de 0,3 ou 0,5 mm de diamètre) afin de diminuer l'orientation préférentielle. L'appareil peut aussi être équipé d'une chambre en température HTK1200N Anton-Paar permettant

l'acquisition de mesure de la température ambiante jusqu'à 1473 K sous différentes atmosphères (air, vide, O₂, N₂...).

Sur les deux diffractomètres X'Pert MPD Pro avec une source au cuivre/cobalt, la durée de scan classiquement utilisée est de 2 h entre 5° et 100° (2 θ). Le pas de mesure est de 0,0105° et la durée d'acquisition de 0,8 s par point. Les mesures sont effectuées à température ambiante.

Les échantillons qui requièrent une analyse structurale poussée ont été analysés sur le diffractomètre D8 Advance avec une plage angulaire et une durée d'analyse déterminée en fonction des caractéristiques du composé étudié.

Les données sont ensuite interprétées avec la méthode Rietveld grâce aux logiciels FullProf et WinPlotr.^{1, 2} Les pics de diffraction sont modélisés à l'aide d'une fonction Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt.³

2.2) Diffraction des neutrons sur poudre

Afin de proposer une analyse plus précise de la structure des composés XBi₄S₇ (X = Mn, Fe), les échantillons obtenus après frittage par SPS ont bénéficié d'une caractérisation complémentaire par diffraction des neutrons sur poudre. Celle-ci est effectuée à l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble sur la ligne de diffraction D2B, grâce à l'expertise de Mme Vivian Nassif.

Les mesures sont réalisées à température ambiante avec un monochromateur avant au Ge (335) qui permet d'obtenir des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 1,594 \text{ \AA}$. La poudre à analyser (~3 g) est placée dans un porte échantillon en vanadium. Le diffractomètre est équipé de 128 détecteurs espacés de 1,25°. Chaque diffractogramme est obtenu après 25 étapes de 0,05° permettant ainsi une plage d'acquisition de 5 à 165°. Cette analyse qui dure environ 30 min est répétée 8 fois. Toutes les itérations sont ensuite additionnées pour former le diffractogramme final.

Les diffractogrammes de rayons X et de neutrons ont été utilisés simultanément lors de l'affinement Rietveld pour fournir respectivement, une résolution élevée sur les distorsions du réseau et une sensibilité accrue aux éléments légers (i.e. le soufre). L'affinement combiné offre par conséquent une plus grande précision lors de la détermination de la structure des composés MnBi_4S_7 et FeBi_4S_7 . Ces affinements ont été effectués par le Dr. Tristan Barbier au moyen des logiciels FullProf et WinPlotr.^{1,2}

3) Caractérisation des propriétés physiques

Après le frittage par SPS, le papyex est retiré de l'échantillon à l'aide d'une polisseuse manuelle. Une étape de découpe est nécessaire pour disposer de fragments de dimensions adaptées aux différentes techniques de caractérisation. La pastille d'environ 8 mm d'épaisseur est découpée, afin de faire 2 barreaux ($\sim 3 \times 3 \times 8$ mm) servant aux analyses des propriétés électriques et 2 plaques ($\sim 6 \times 6 \times 1$ mm) pour la détermination de la diffusivité thermique. Les découpes sont pratiquées à l'aide d'une tronçonneuse de précision Secotom-50 fabriquée par *Struers*.

La caractérisation des propriétés de transport électrique et thermique a été effectuée selon le plan perpendiculaire à la force de pression appliquée lors de l'étape de densification par SPS. Les incertitudes relatives des différentes mesures sont estimées à 6 % pour le coefficient Seebeck, 8 % pour la résistivité électrique, 11,2 % pour le facteur de puissance, 11 % pour la conductivité thermique et 16 % pour le facteur de mérite ZT .⁴

3.a) Détermination de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck

L'évaluation des propriétés de transport électronique est faite sur un ZEM-3 *ULVAC-RIKO* (Figure A-1a). Celui-ci permet la détermination simultanée du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique des échantillons densifiés pour des températures comprises entre la température ambiante et 1073 K. Les mesures sont réalisées sur des barreaux de $3,0 \times 3,0 \times 8,0$ mm. Afin de s'affranchir d'une éventuelle oxydation du matériau et des électrodes de nickel

qui pourrait intervenir à haute température, l'enceinte hermétique est mise sous vide avant l'expérimentation. Elle est par la suite remplie avec une pression partielle d'hélium (10 kPa) pour permettre de stabiliser un gradient thermique lors de l'évaluation du coefficient Seebeck.

La résistivité électrique est déterminée par une mesure 4 pointes (Figure A-1b). Une fois la température de consigne stabilisée, un courant I est appliqué entre les deux électrodes de nickel. La différence de potentiel résultante est mesurée entre les deux thermocouples en contact avec l'échantillon. En déterminant la différence de potentiel pour différentes intensités appliquées, la loi d'Ohm permet de remonter, grâce à une régression linéaire, à la résistance (R) du matériau. La résistivité est alors calculée en considérant la section de l'échantillon (S) et la distance entre les deux thermocouples (l) suivant la relation :

$$\rho = R \times \frac{S}{l} \quad \text{Equation A.1}$$

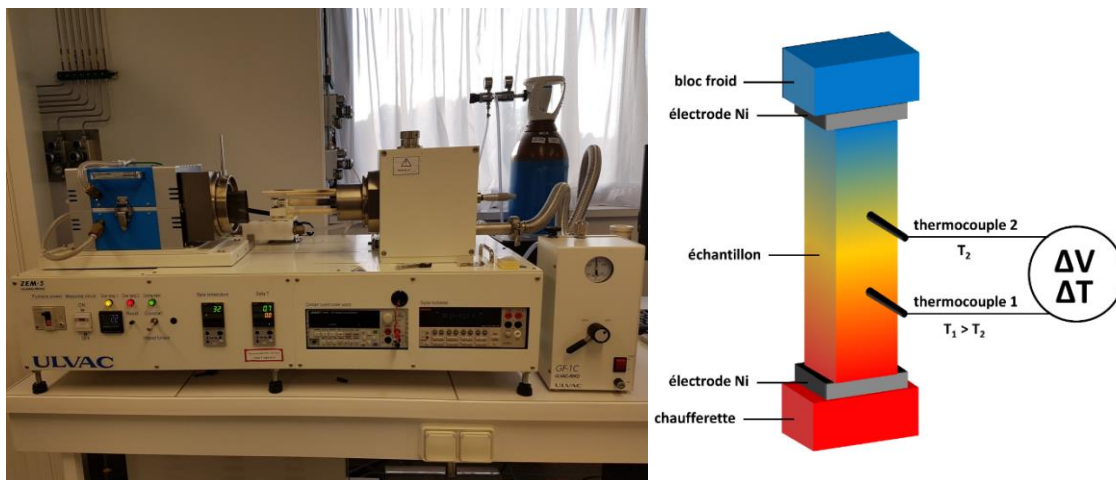


Figure A-1 : (a) Photographie d'un ZEM-3 ULVAC-RIKO présent au laboratoire CRISMAT. (b) Schéma du dispositif de mesure du ZEM-3 permettant de déterminer l'évolution de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction de la température.

Dans le but d'estimer le coefficient Seebeck, l'extrémité basse du dispositif est équipée d'une chaufferette qui permet d'imposer un gradient de température (ΔT) entre les extrémités de l'échantillon. Les deux thermocouples sont utilisés pour mesurer le gradient de

température et la différence de potentiel (ΔV). Lorsque la température de consigne est atteinte, 3 gradients de températures différents ($\Delta T = 20 \text{ K}, 30 \text{ K}, 40 \text{ K}$) sont stabilisés. Les différences de potentiels correspondantes sont mesurées afin de tracer une droite dont la pente est égale au coefficient Seebeck du matériau.

3.b) Mesure de la diffusivité thermique

La diffusivité thermique des échantillons à différentes températures est obtenue par méthode « laser flash » sur un dispositif LFA (Laser Flash Apparatus) 457 Microflash System de la société *Netzsch* (Figure A-2a). Celui-ci dispose d'un laser de longueur d'onde $\lambda = 1064 \text{ nm}$ et d'un détecteur infrarouge InSb refroidi à l'azote liquide. La diffusivité thermique est mesurée dans un four hermétique sous azote entre 300 K et 700 K par palier de 50 K. Les échantillons sont découpés en plaques de 6 x 6 mm pour une épaisseur comprise entre 1 et 1,2 mm.

Le composé positionné dans la machine est irradié sur la face inférieure par une brève impulsion laser ($< 1 \text{ ms}$). La chaleur se propage au sein du matériau et conduit à l'élévation de la température sur la face opposée. Celle-ci décroît ensuite de façon asymptotique jusqu'à la température de consigne. L'évolution de la température est suivie en fonction du temps par le détecteur infrarouge positionné à l'extérieur du four. Le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) nécessaire pour atteindre la moitié de la température maximale obtenue est ainsi déterminé. La diffusivité est alors calculée suivant l'équation :

$$D = \frac{1,37 e_{ech}^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad \text{Equation A.2}$$

Avec : D = diffusivité thermique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

e_{ech} = épaisseur de l'échantillon (m)

$t_{1/2}$ = temps de demi-vie (s)

Afin de permettre une meilleure estimation de la diffusivité thermique, la mesure est réalisée à trois reprises pour chaque palier de température.

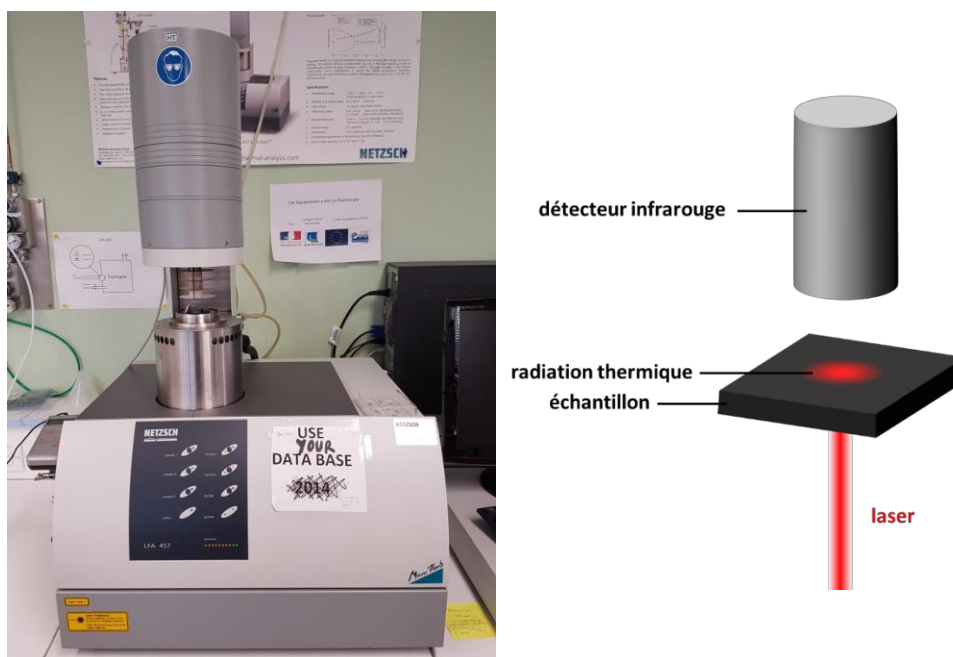


Figure A-2 : (a) Dispositif LFA 457 Microflash System utilisé au laboratoire CRISMAT. (b) Représentation schématique du système de mesure de la diffusivité thermique d'un échantillon.

Au cours de cette thèse, la chaleur spécifique des différents composés a été approximée grâce à la formule de Dulong-Petit (équation A.3). Celle-ci rend compte de manière satisfaisante de la chaleur spécifique des échantillons pour des températures élevées par rapport à la température de Debye du matériau. Dans le cas des travaux réalisés sur l'oxyde de zinc, la température de Debye est relativement élevée (~ 416 K).⁵ La relation de Dulong-Petit a donc été délaissée au profit des valeurs de chaleur spécifique expérimentales issues de la littérature.⁶

$$C_p = \frac{3n N_a k_B}{M} \quad \text{Equation A.3}$$

Avec : C_p = chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

n = nombre d'atomes par formule chimique

N_a = nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

k_B = constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

M = masse molaire (kg.mol^{-1})

La conductivité thermique du matériau est enfin estimée via la relation :

$$\kappa = D \times Cp \times d \quad \text{Equation A.4}$$

Avec : κ = conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

d = masse volumique de l'échantillon (kg.m^{-3})

3.c) Détermination de la concentration en porteurs de charge par effet Hall

Les caractérisations par effet Hall sont effectuées grâce à la méthode de van der Pauw dans un PPMS (Physical Properties Measurement System) commercialisé par *Quantum Design*. L'échantillon densifié est découpé sous forme d'une plaque de 3 mm de côté et de 0,3 - 0,4 mm d'épaisseur. Chacun des 4 coins de l'échantillon est relié au dispositif de mesure par le biais d'un fil de cuivre et d'une soudure à l'indium qui permet de limiter la résistance de contact (Figure A-3).

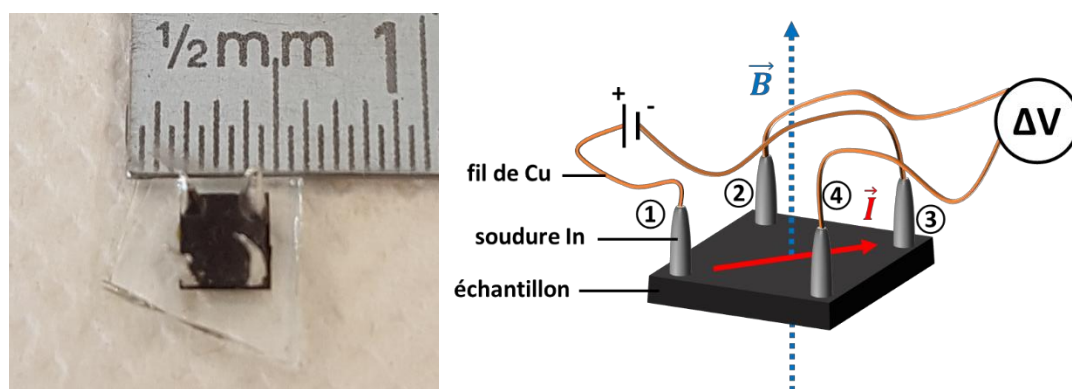


Figure A-3 : (a) Photographie d'un échantillon avant la mesure par effet Hall. (b) Schéma du système permettant de déterminer la concentration en porteurs de charge d'un matériau.

Lors de la mesure, le matériau est simultanément soumis à un courant électrique \vec{I} (entre les bornes 1 et 3) et à un champ magnétique \vec{B} qui lui est perpendiculaire (Figure A-3b). La force de Lorentz est alors responsable de la déviation de la trajectoire des porteurs de

charge dans la direction normale au plan créé par les vecteurs \vec{I} et \vec{B} . La tension résultante mesurée entre les contacts 2 et 4 permet de déterminer la résistivité de Hall. L'expérience est réalisée sous vide à 300 K. La mesure est réitérée tous les Teslas entre -7 T et + 7 T. La variation de la résistivité de Hall en fonction du champ magnétique appliqué est décrite par une régression linéaire dont le coefficient directeur est égal à la constante de Hall (R_H). Le signe de ce dernier renseigne directement sur la nature des porteurs de charge majoritaires. R_H est ainsi négatif dans le cas d'une conduction dominée par les électrons (type- n) et positif si les porteurs de charge majoritaires sont des trous (type- p). Enfin, la concentration en porteurs de charge est calculée au moyen de l'équation A.5 :

$$n_H = \frac{1}{eR_H} \quad \text{Equation A.5}$$

Avec : n_H = concentration en porteurs de charge (m^{-3})

e = charge élémentaire ($1,602 \times 10^{-19}$ C)

R_H = constante de Hall ($\text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$)

Par la suite, la mobilité des porteurs de charge (μ_H) peut également être déduite grâce à la relation A.6 :

$$\mu_H = \frac{1}{\rho \times e \times n_H} \quad \text{Equation A.6}$$

Avec : μ_H = mobilité des porteurs de charge ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

4) Modélisations et calculs

Les travaux de modélisation présentés lors de l'étude des phases BiCuOS et XBi₄S₇ (X = Mn, Fe) ont été réalisés au sein de l'entreprise Solvay par le Dr. Rabih Al Rahal Al Orabi et Mme Agathe Virfeu.

4.a) Calcul des propriétés électroniques et vibrationnelles des composés BiCuOS et Bi_{0,937}Pb_{0,063}CuOS

La première étape de la modélisation consiste à optimiser géométriquement la structure théorique du composé en cherchant les valeurs des paramètres de maille et des positions atomiques qui permettent de minimiser l'énergie du système. Ces calculs DFT (Density Functional Theory) ont été réalisés avec le code CASTEP8.07 en utilisant les pseudopotentiels ultrasoft^{8, 9} avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PBEsol.¹⁰ Durant l'optimisation géométrique, un seuil de convergence de 0,02 eV.Å⁻¹ a été utilisé pour les forces résiduelles tandis que la valeur de 0,1 kbar est utilisée pour la pression. La limite d'énergie des ondes planes est fixée à 700 eV.

La structure de bande électronique a été calculée avec l'approche FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) implémentée dans le code WIEN2K.¹¹ Par ailleurs, l'approximation des gradients généralisée (GGA) est connue pour sous-évaluer les band-gaps par rapport aux résultats expérimentaux. La fonctionnelle mBJ (modified Becke-Johnson) a donc été employée dans le but de permettre une meilleure estimation de la séparation d'énergie entre l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).¹² Dû à la présence de Bi dans l'oxychalcogénure, l'effet relativiste ne peut pas être négligé. Le couplage spin-orbite a donc été inclus dans le modèle afin d'accéder à une vision plus réaliste de la structure électronique. Le calcul de la densité d'états électroniques a été modélisé avec 5000 points k dans la zone de Brillouin.

L'effet de la substitution sur la structure de bande a été étudié au sein d'une super-maille 2 x 2 x 2 (64 atomes) dans laquelle un atome de Bi a été remplacé par un atome de Pb. La formule de ce composé hypothétique est ainsi Bi_{0,937}Pb_{0,063}CuOS.

Les propriétés vibrationnelles ont été étudiées pour la composition nominale BiCuOS par le biais de technique DFPT (Density Functional Perturbation Theory)¹³ intégrée dans l'infrastructure Quantum ESPRESSO (QE).¹⁴ Les calculs ont été effectués avec les pseudopotentiels ultrasoft et la fonctionnelle d'échange-corrélation PBEsol. Les limites d'énergie cinétique et de densité de charge sont fixées à respectivement 40 Ry et 480 Ry. La modélisation de la zone de Brillouin a été réalisée à partir d'une grille de 8 x 8 x 4 points k.

4.b) Calcul des propriétés électroniques et vibrationnelles des phases MnBi_4S_7 et FeBi_4S_7

Les optimisations géométriques DFT avec polarisation de spin et les propriétés élastiques des composés XBi_4S_7 ($X = \text{Mn}, \text{Fe}$) ont été calculées grâce au code CASTEP8.⁰⁷ en utilisant l'approximation des gradients généralisée (GGA) avec la fonctionnelle PBEsol.¹⁰ Du fait de la présence d'électrons d localisés, un terme additionnel de Hubbard a été introduit pour le Mn et pour le Fe. L'approche simplifiée de Dudrav est utilisée avec $U_{\text{eff}} = U - J = 2,7$ eV pour les orbitales Mn $3d$ et 4 eV pour les orbitales Fe $3d$. Durant l'optimisation géométrique, un seuil de convergence de $0,02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ a été utilisé pour les forces résiduelles tandis que la valeur de 0,1 kbar est utilisée pour la pression. La limite d'énergie des ondes planes est fixée à 750 eV.

La fonction d'onde électronique est échantillonnée avec 5000 points k dans la première zone de Brillouin au moyen de la méthode Monkhorst-Pack. La structure de bande électronique est déterminée par le biais de l'approche FLAPW implémentée dans le code WIEN2K.¹¹ L'approche PBE+U est utilisée avec les valeurs U_{eff} préalablement mentionnées pour le Mn et le Fe. Par ailleurs, les effets relativistes ne peuvent être négligés pour le Bi ; le couplage spin-orbite a donc été inclus dans les calculs pour élucider la structure électronique des composés.

Les calculs de phonons sont exécutés par le biais de l'approche DFPT intégrée dans le code CASTEP. Ils ont été effectués grâce aux pseudopotentiels ultrasoft avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PBEsol. La limite d'énergie pour les ondes planes est fixée à 400 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est réalisé à partir d'une maille de $7 \times 7 \times 2$ points k .

B) Données complémentaires

MnBi₄S₇		Space group:		C2/m (n°12)		T = 300 K	
Neutron Diffraction				X-ray Diffraction			
λ : 1.5940 Å				λ : 1.7890 Å			
R _{Bragg} :	8.66	R _F :	4.96	R _{Bragg} :	8.76	R _F :	8.01
χ^2 : 2.286							
a:	12.919(6) Å	b:	3.971(5) Å	c:	11.816(8) Å	β:	104.638(1) °
Atoms	Sites	x	y	z	B_{iso}	Occupancies	
Bi1	4i	0.378(7)	0	0.071(8)	0.011(2)	1	
Bi2	4i	0.179(2)	0	0.335(5)	0.014(4)	1	
Mn	2d	0	0.5	0.5	0.575(6)	1.14	
S1	4i	0.528(5)	0	0.300(9)	0.150(7)	1.15	
S2	4i	0.755(6)	0	0.146(5)	0.366(8)	1.12	
S3	4i	0.149(2)	0	0.553(6)	0.121(7)	1.11	
S4	2a	0	0	0	0.609(7)	1.06	
Interatomic distances				Interatomic distances			
Bi1	S1	2.903(2) Å	X1	Mn	S1	2.471(8) Å	X2
	S2	2.722(0) Å	X1		S3	2.728(7) Å	X4
	S2	2.821(1) Å	X2				
	S4	2.791(3) Å	X2				
Bi2	S1	2.737(8) Å	X2				
	S2	3.320(2) Å	X2				
	S3	2.700(9) Å	X1				
	S3	3.016(7) Å	X2				

Tableau B-1: Détails de l'affinement combiné des diffractogrammes de rayons X et de neutrons de la phase MnBi₄S₇.

FeBi₄S₇		Space group:		C2/m (n°12)		T = 300 K	
Neutron Diffraction				X-ray Diffraction			
λ : 1.5940 Å				λ : 1.7890 Å			
R _{Bragg} :	7.74	R _F :	5.26	R _{Bragg} :	7.14	R _F :	5.09
χ^2 : 2.417							
a:	12.757(2) Å	b:	3.9626(5) Å	c:	11.798(1) Å	β:	104.412(6)°
Atoms	Sites	x	y	z	B_{iso}	Occupancies	
Bi1	4i	0.378(3)	0	0.074(2)	0.769(7)	1	
Bi2	4i	0.179(2)	0	0.337(2)	0.371(8)	1	
Fe	2d	0	0.5	0.5	1.269(3)	0.97	
S1	4i	0.528(4)	0	0.304(3)	0.103(5)	1.08	
S2	4i	0.756(0)	0	0.143(1)	0.433(2)	1.01	
S3	4i	0.147(4)	0	0.548(5)	0.664(3)	1.03	
S4	2a	0	0	0	1.293(9)	0.96	
Interatomic distances				Interatomic distances			
Bi1	S1	2.906(5) Å	X1	Fe	S1	2.424(1) Å	X2
	S2	2.707(1) Å	X1		S3	2.693(7) Å	X4
	S2	2.766(5) Å	X2				
	S4	2.788(7) Å	X2				
Bi2	S1	2.721(3) Å	X2				
	S2	3.353(8) Å	X2				
	S3	2.623(9) Å	X1				
	S3	3.024(3) Å	X2				

Tableau B-2 : Détails de l'affinement combiné des diffractogrammes de rayons X et de neutrons de la phase FeBi₄S₇.

Références Bibliographiques

- (1) J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Phys. B*, vol. 192, p. 55–69, 1993.
- (2) T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, "WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction pattern analysis," *Mater. Sci. forum*, vol. 378–381, p. 118–123, 2001.
- (3) P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al_2O_3 ," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 20, p. 79–83, 1987.
- (4) E. Alleno *et al.*, "A round robin test of the uncertainty on the measurement of the thermoelectric dimensionless figure of merit of $\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{Sb}_3$," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 86, n° 011301, 2015.
- (5) R. A. Robie and J. L. Edwards, "Some Debye Temperatures from Single-Crystal Elastic Constant Data," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, p. 2659–2663, 1966.
- (6) A. Sadao, *Handbook on Physical Properties of Semiconducteurs, Volume 3: II-VI Compound Semiconductors*. Boston: Springer US, 2004.
- (7) S. J. Clark *et al.*, "First principles methods using CASTEP," *Z. Krist.*, vol. 220, p. 567–570, 2005.
- (8) D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 41, p. 7892–7895, 1990.
- (9) K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, "Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 81, p. 446–452, 2014.
- (10) J. P. Perdew *et al.*, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 136406, 2008.
- (11) P. Blaha *et al.*, *WIEN2k an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Uni. 2001.
- (12) F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 226401, 2009.
- (13) S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, p. 515–562, 2001.
- (14) P. Giannozzi *et al.*, "QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, n° 395502, 2009.

Résumé : Synthèse et caractérisation de matériaux oxydes et sulfures pour applications thermoélectriques

Le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques disposant de bonnes performances et d'un coût contenu est un prérequis nécessaire pour permettre à cette technologie de se démocratiser et de participer activement à la transition énergétique. Les travaux présentés dans cette thèse portent ainsi sur la synthèse et la caractérisation structurale et physico-chimique de composés oxydes, oxysulfures et sulfures peu onéreux afin d'en étudier les propriétés thermoélectriques.

La première étude porte sur l'influence des faibles teneurs en indium sur la structure et les propriétés de l'oxyde de zinc. La caractérisation des échantillons par microscopie électronique en transmission met en évidence que la solubilité de l'indium dans le ZnO est inférieure à 0,5 at%. Les défauts bidimensionnels formés dès les faibles concentrations d'indium diminuent fortement la résistivité électrique et la conductivité thermique du matériau. En parallèle de ce travail, notre intérêt s'est porté les performances thermoélectriques de l'oxysulfure BiCuOS au travers d'une substitution au Pb sur le site du Bi. La substitution aliovalente permet une diminution de la résistivité électrique du matériau. Cependant, celle-ci demeure trop élevée en raison d'une faible solubilité du cation divalent dans la phase BiCuOS. Les deux derniers chapitres sont dédiés à l'étude de composés sulfures. Lors de ces travaux, la phase minérale naturelle kiddcreekite (Cu_6SnWS_8) est synthétisée pour la toute première fois en laboratoire. Le cheminement suivi pour accroître la pureté du produit obtenu est détaillé tandis que les performances thermoélectriques du matériau sont évaluées. Enfin, notre attention s'est portée sur les composés MnBi_4S_7 et FeBi_4S_7 dont la structure cristalline semble compatible avec l'obtention d'une faible conductivité thermique de réseau. Les mesures des propriétés de transport électrique et thermique sont corrélées à la structure électronique et aux propriétés vibrationnelles calculées pour les deux phases. Le composé MnBi_4S_7 apparaît ainsi comme un semiconducteur de type-*n* prometteur pour les applications thermoélectriques.

Mots clés : thermoélectricité, matériaux, ZnO, BiCuOS, Cu_6SnWS_8 , MnBi_4S_7 , FeBi_4S_7 , structure de bande

Abstract: Synthesis and characterization of oxides and sulfides materials for thermoelectric applications

The development of new thermoelectric materials with good performance and low cost is necessary to make this technology more accessible and thus achieve a significant environmental impact. The work presented in this thesis deals with the synthesis and the structural and physicochemical characterisation of inexpensive oxides, oxysulfides and sulfides compounds in order to study their thermoelectric properties.

The first study investigates the influence of low indium contents on the structure and properties of zinc oxide. The characterization of the samples by transmission electron microscopy shows that the solubility of indium in ZnO is less than 0.5 at%. The bidimensional defects formed from low concentrations of indium greatly reduce the electrical resistivity and the thermal conductivity of the material. In parallel with this work, our interest focused on the thermoelectric performances of the oxysulfide BiCuOS through a substitution of Pb at the Bi site. The aliovalent substitution allows a decrease in the electrical resistivity of the material. However, the later remains too high due to a low solubility of the divalent cation in the BiCuOS phase. The last two chapters are dedicated to the study of sulfides compounds. During this work, the natural kiddcreekite mineral phase (Cu_6SnWS_8) is synthesized for the first time in a laboratory. The successive steps followed to increase the purity of the product is described while the thermoelectric performance of the material is evaluated. Finally, our attention focused on the compounds MnBi_4S_7 and FeBi_4S_7 whose crystalline structure seems compatible with a low lattice thermal conductivity. The measured electrical and thermal transport properties are correlated with the electronic structure and the vibrational properties calculated for the two phases. The compound MnBi_4S_7 thus appears as a promising *n*-type semiconductor for thermoelectric applications.

Keywords : thermoelectricity, materials, ZnO, BiCuOS, Cu_6SnWS_8 , MnBi_4S_7 , FeBi_4S_7 , band structure