



HAL
open science

Chalcogénures et antimoniures thermoélectriques pour des applications à très hautes températures

Hugo Bouteiller

► **To cite this version:**

Hugo Bouteiller. Chalcogénures et antimoniures thermoélectriques pour des applications à très hautes températures. Matériaux. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMC231 . tel-03858292

HAL Id: tel-03858292

<https://theses.hal.science/tel-03858292>

Submitted on 17 Nov 2022

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

Chalcogénures et antimoniures thermoélectriques pour des applications à très hautes températures

Présentée et soutenue par
HUGO BOUTEILLER

**Thèse soutenue le 20/09/2022
devant le jury composé de**

MME HOURIA KABBOUR	Chargé de recherche au CNRS, ENSCL LILLE 1	Rapporteur du jury
MME JUDITH MONNIER	Maître de conférences HDR, Université Paris-Est Créteil (UPEC)	Rapporteur du jury
MME SYLVIE HEBERT	Directeur de recherche au CNRS, ENSICAEN	Membre du jury
M. REGIS GAUTIER	Professeur des universités, ENS CHIMIE RENNES	Président du jury
M. FRANCK GASCOIN	Professeur des universités, Université de Caen Normandie	Directeur de thèse
M. DAVID BERTHEBAUD	Chargé de recherche au CNRS, Laboratory for Innovative Key Materials and Structures - LINK	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par FRANCK GASCOIN (Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)) et DAVID BERTHEBAUD (Laboratory for Innovative Key Materials and Structures - LINK)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Like a chemical compound, scientific knowledge is purified by recrystallisation.

When first published, each new grain of fact or theory shines from a mud of irrelevant or erroneous details. In subsequent discussion the grains are redissolved, and filtered. Finally, in books and treatises, the solution is allowed to precipitate into a single crystal where each atom seems inevitably to be in its proper place.

The writing of books is thus as much part of the scientific process as watching oscilloscopes or solving differential equations.

J. M. Ziman, July 1958

La chimie, c'est la partie salissante de la physique.

P. Reiss

L'échec est un diplôme.

S. Sinek

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse Franck Gascoin et David Berthebaud qui m'ont encadré durant ces trois années un peu particulières et qui ont toujours été présents pour moi. Un grand merci pour tous nos échanges, que ce soit au labo ou en dehors. Et merci David pour m'avoir permis de passer un séjour au Japon dans les meilleures conditions.

Je remercie Wilfrid Prellier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire au CRISMAT à Caen et sa disponibilité précieuse. Je remercie également Takao Mori pour m'avoir accueilli dans son groupe au NIMS et de m'avoir permis de prolonger mon expérience au Japon.

Je tiens à remercier Judith Monnier et Houria Kabbour d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse. Je remercie également les autres membres de mon jury de thèse, Régis Gautier et Sylvie Hébert, pour avoir accepté d'examiner mon travail. J'en profite pour vous remercier pour les échanges que l'on a pu entretenir, c'est toujours un plaisir de discuter avec vous.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Jean-François Halet, mon ancien professeur de Master 2 que j'ai retrouvé au Japon, qui a également contribué à la relecture de ce manuscrit. Merci pour tous nos échanges chaleureux, j'ai appris tellement de choses... Merci également pour tous les moments en dehors du labo et pour ton écoute et ton soutien précieux. J'en profite pour remercier Chantal également qui a bien évidemment contribué à rendre mon séjour au Japon plus agréable. Merci à vous deux.

Je tiens maintenant à adresser ma profonde reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse.

Tout d'abord, au CRISMAT, je remercie chaleureusement tous les techniciens et ingénieurs qui m'ont soutenu et fourni une aide précieuse. En particulier, Laurence Hervé, Sophie Dufourd, Sylvie Collin, Jérôme Lecourt, Fabien Veillon, Christelle Bilot, Xavier Larose, et bien d'autres... Merci pour votre travail et tous nos échanges toujours agréables. Je remercie également les chercheurs qui m'ont aidé plus spécifiquement pour la résolution de certains problèmes, Olivier Perez pour la diffraction des rayons X sur monocristal, Denis Pelloquin pour la microscopie en transmission, Sylvie Hébert pour la mesure au PPMS et TTO ainsi que Tristan Barbier pour la diffraction des rayons X sur poudre. Je remercie Amélie Galodé et Louise Goodwin qui m'ont bien aidé sur les synthèses des chalcogénures de niobium pendant leur stage.

Je remercie maintenant tous ceux avec qui j'ai partagé des moments formidables au labo ou en dehors, vous êtes nombreux. Marie, merci pour ton soutien et tous nos moments partagés, on se sera bien marrés. Adam pour m'avoir supporté pendant plus de 2 ans dans le bureau. Antoine, pour toutes nos discussions en cristallographie et toutes les

soirées. Guillaume, Justine, Christophe, Maryline, Gabin, Audric, Chris pour tous les super moments qu'on a partagés. Aristée, Nadine, Geoffrey, Armance, Thomas, Barbara, Marie, Oualyd et tous les autres... Merci beaucoup !

Ensuite, je remercie tous ceux avec qui j'ai pu passer de très bons moments au Japon. En particulier, Sylvain Le Tonquesse, qui a largement contribué au travail sur les antimoniures de terres rares, on aura tout donné... Merci pour tous les échanges qu'on a pu avoir, tes conseils précieux, et bien évidemment pour toutes les fois où on aura trinqué au bar. J'espère qu'on aura encore l'occasion de collaborer, et c'est quand tu veux pour une petite mousse.

Et je remercie bien évidemment les phénomènes Louis-étienne, Florent, Clément, Marc, Manu, Isaac, Lucile, Cédric Mannequin, Dagny, Natalia, Cédric Bourgès, Mickaël, Théo, Xue, avec qui j'ai partagé d'excellents moments à Tsukuba. J'espère ne pas en oublier.

To all the international students, post-doc, permanent staff and researchers that I had the chance to work or exchange with, I want to address my best acknowledgements. In particular, Christopher (thank you so much for the support during the writing, and everything!), Daniel, Bhuvanesh, Rifqi, Wenhao, Kazuki, Krish, Aïgerim, Arnold, Pavan, and all those that I might have forgotten (please forgive me), thank you so much !! Thank you to everyone from Mori's group, in particular Raju, Krishna, Onodera-san, Baba-san, Yuki-san ... A big thank you goes also towards Akane-san, thank you for your support, and Matsui-san from the LINK international collaboration. **ありがとうございます！**

Je remercie maintenant chaleureusement tous mes amis en dehors du labo, aussi nombreux que vous êtes. Vous avez été d'un soutien inestimable pendant ces 3 années, merci beaucoup à tous, vous comptez énormément.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma famille pour tout le soutien indéfectible dont ils font preuve. En particulier, je tiens à remercier chaleureusement mes parents et mon frère, ainsi que tous mes proches. Un énorme merci car ce travail n'aurait pas pu être accompli sans vous.

Merci à toutes et tous !

Table des illustrations

Figure I.1 – Illustration de l'effet Seebeck dans un matériau homogène soumis à un gradient de température dans le cas où les électrons sont les porteurs de charge majoritaires.....	9
Figure I.2 - Effet Seebeck dans un circuit composé de deux matériaux A et B différents.....	10
Figure I.3 – Effet Peltier dans un matériau homogène. Le courant appliqué induit une migration uniforme des porteurs, transportant dans le même temps un flux de chaleur.....	11
Figure I.4 – Illustration de l'effet Peltier dans un circuit composé de deux matériaux A et B différents. Le courant étant continu à la jonction entre les matériaux, un échauffement ou une réfrigération a lieu pour assurer la conservation de l'énergie....	11
Figure I.5 – Effet Thompson dans un matériau homogène. L'application à la fois d'un courant et d'un gradient thermique implique un transfert thermique avec le milieu extérieur.....	13
Figure I.6 – Schématisation de structures de bandes de différents matériaux en fonction de leur propriété de conduction électrique.	15
Figure I.7 – Diagramme de bandes partiel d'un semiconducteur, exemple du Silicium. Tiré de [47].....	16
Figure I.8 – a) Illustration de la propagation des phonons de longueur d'onde λ dans le réseau cristallin. Les déplacements des atomes hors de leur position d'équilibre sont volontairement exagérés. Adapté de [213]. b) Dispersion des phonons acoustiques et optiques.	19
Figure I.9 – Evolution du facteur de Lorenz de plusieurs matériaux thermoélectriques connus ($\text{Sr}_3\text{Ga}_{0,93}\text{Zn}_{0,07}\text{Sb}_3$ [214], $\text{PbS}_{0,9978}\text{Cl}_{0,0022}$ [215], $\text{Pb}_{1,002}\text{Se}_{0,998}\text{Br}_{0,002}$ [216], $\text{PbTe}_{0,85}\text{Se}_{0,15}$ [217]) en fonction de la valeur absolue du coefficient Seebeck S. Tiré de [50].....	21
Figure I.10 - Représentation détaillée d'un module thermoélectrique en fonctionnement. Tiré de [2].....	23
Figure I.11 – Evolution de l'efficacité des modules thermoélectriques a) en mode générateur avec $T_f = 300$ K et b) en mode réfrigérant. Tiré de [52].	24
Figure I.12 – Evolution du coefficient Seebeck (α), de la résistivité (ρ), de la conductivité thermique (κ), du facteur de puissance FP et de la figure de mérite Z en fonction de la concentration en porteurs de charge. Tiré de [53].	26
Figure I.13 - Structure électronique du Bi_2Te_3 (a) Structure de bande avec couplage spin-orbite (b) Première zone de Brillouin (c) Densité d'états totale. Tiré de [54]. ...	27
Figure I.14 - Evolution de la conductivité thermique de réseau en fonction de la masse atomique moyenne de plusieurs cristaux ioniques et covalents à température ambiante. Tiré de [39].....	28

Figure I.15 – Structures cristallines de matériaux thermoélectriques. a) Bi_2Te_3 , b) Skutterudite $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, c) Clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	29
Figure I.16 – Schématisation de la diffusion des particules dans un matériau thermoélectrique. Les phonons de courte longueur d’onde (optiques) sont diffusés préférentiellement par les défauts ponctuels tandis que les phonons de longueur d’onde élevée (acoustiques) sont diffusés par les impuretés et les joints de grains. A l’inverse le libre parcours moyen des porteurs de charge n’est pas significativement impacté par ces centres de diffusion.	30
Figure I.17 – Combinaisons de jambes thermoélectriques en vue de l’optimisation du rendement d’un module en mode générateur de courant.	31
Figure I.18 – Mesure de résistance de contact a) Schéma du principe de mesure, b) Mesures de résistance de contact de deux échantillons de Bi_2Te_3 dopés n (rouge) et p (bleu) mis au contact du Ni. Le type n est caractérisé par un saut de tension soit une résistance de contact élevée tandis que le type p a une résistance de contact quasi-nulle. Tiré de [22].	33
Figure I.19 – Evolution de la figure de mérite des principales familles de matériaux thermoélectriques a) de type-n, b) de type-p. Tiré de [2].	34
Figure I.20 - Propriétés de transport du Bi_2Te_3 en fonction de la température. a) Facteur de puissance du type n et p, b) conductivité thermique et ses différentes contributions électroniques et de réseau. La contribution bipolaire des paires électrons-trous devient prédominante à haute température. Tiré de [83].	35
Figure I.21 – Performances thermoélectriques du PbTe. a) Evolution de la figure de mérite maximale des types p et n en fonction du temps, b) Evolution de la figure de mérite en température de PbTe de type n optimisé par différentes stratégies. Tiré de [93].	36
Figure I.22 – Conductivités thermiques de réseau de SiGe, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ et des principales familles de matériaux thermoélectriques. Tiré de [2].	37
Figure I.23 – Maille élémentaire de $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ composée de huit unités formulaires. Chaque unité formulaire contient un tétraèdre $[\text{MnSb}_4]^{10-}$ (tétraèdres bleus), un trimère $(\text{Sb}_3)^{7-}$, sept anions Sb^{3-} isolés et quatorze contre-cations Yb^{2+} (en jaune).	38
Figure I.24 – Evolution des propriétés de transport de $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ en fonction de la température. a) Coefficient Seebeck b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Facteur de puissance, e) Figure de mérite. Tiré de [38].	39
Figure I.25 – Classification périodique des éléments. Les éléments impliqués dans un des trois systèmes étudiés dans cette thèse sont représentés en orange (pseudo-hollandites), vert (chalcogénures de niobium) et bleu (antimoniures de terres rares).	40
Figure II.1 – a) Scellage sous vide dynamique d’un tube de silice vitreuse, b) Tube de silice après réaction à haute température d’un chalcogénure de niobium.	45
Figure II.2 – a) Processus de traitement des tubes de niobium 1 : Tube brut découpé ; 2 : Tube décapé à l’eau régale + acide fluorhydrique ; 3 : tube plié pour soudure au four à arc ; 4 : Tube scellé. b) Tubes scellés dans le four à arc.	46

Figure II.3 – Tubes de niobium scellés en tube de silice.	47
Figure II.4 – a) Illustration du broyage des précurseurs dans un bol de broyage planétaire, b) Exemple de bols utilisés (20mL).....	48
Figure II.5 – a) Jarre de SPEX en acier, b) SPEX 8000M avec la jarre mise en place.	49
Figure II.6 – SPS utilisé au laboratoire.....	50
Figure II.7 – Illustration de la diffraction des rayons X par un échantillon polycristallin. Tiré de [109].	51
Figure II.8 – a) Diffractomètre Rigaku XtaLAB Synergy-S avec monocristal monté, b) Schéma de la géométrie du diffractomètre à quatre cercles. Tiré de [212].	53
Figure II.9 – a) Cristal monté sur la boucle en kapton, b) Cliché de diffraction obtenu.....	55
Figure II.10 – a) Echantillon mis en place sur le ZEM3 du CRISMAT. b) Echantillon placé sur le ZEM5 au NIMS.....	58
Figure II.11 – a) Appareil de mesure de résistances de contact, b) Montage de l'échantillon entre deux plaques conductrices. La sonde de mesure entre en contact avec la jambe thermoélectrique pour mesurer la résistance à une position donnée.	59
Figure III.1 – a) Structure hollandite, b) Structure pseudo-hollandite.....	65
Figure III.2 – Densité d'états de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ calculée par la méthode de la fonctionnelle de la densité à l'aide du code VASP avec la fonctionnelle mBJ.....	67
Figure III.3 – Représentation de l'agencement des différents types structuraux rencontrés dans les composés dérivés de la hollandite. a) Structure pseudo-hollandite (type A) avec interaction forte des atomes de chrome deux par deux, b) Structure « hollandite-like » (Type B) avec interaction forte des atomes de chrome trois par trois. L'agencement des octaèdres dans la structure hollandite est similaire à celui du type B sans l'octaèdre à l'intersection des doubles chaînes (octaèdre de Cr1 en bleu). On retrouve alors l'agencement de doubles chaînes d'octaèdres liés uniquement par les sommets et les arêtes.	69
Figure III.4 – Représentation de la structure pseudo-hollandite $Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr_5Se_8$ résolue par diffraction des rayons X sur monocristal.	73
Figure III.5 – Représentation de la maille de $Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr_5Se_8$ dans le plan orthogonal à la direction [001] avec $z = 0$ et carte de Fourier-différence correspondante. Les résidus de densités électroniques au niveau du site 2a contenant les cations Rb et Ba sont relativement faibles. Les densités électroniques résiduelles extrémales dans ce plan sont indiquées par des flèches bleues. Les densités positives correspondant à un déficit d'électrons sont représentées par les zones rouges et les densités négatives par des zones vertes.	74
Figure III.6 – Représentation structurale de $Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr_5Se_8$ avec un modèle ellipsoïdal prenant en compte les paramètres de déplacement atomiques anisotropiques et mettant en évidence la forte anisotropie des cations suivant l'axe b. Le polyèdre de coordination des cations Rb/Ba est représenté en orange.....	75

Figure III.7 – Diffractogrammes de rayons X sur poudre en température de l'échantillon $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ après synthèse.....	80
Figure III.8 – Affinement LeBail du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon polycristallin $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$	80
Figure III.9 – Evolution en température des principaux pics de diffraction de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$, a) sur toute la gamme de température, b) à température ambiante avant et après montée en température. c) Evolution avant et après montée en température de la réflexion (020).....	81
Figure III.10 – Evolution en fonction de la température des paramètres de maille de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ déterminés par affinements de diffractogrammes de rayons X sur poudre par la méthode de Le Bail.....	82
Figure III.11 – Cycle de SPS du composé $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$	82
Figure III.12 – Contraste de composition chimique par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés et cartographies correspondantes par spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie du composé densifié $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$	83
Figure III.13 – Quatre premières mesures de propriétés de transport sur un même échantillon densifié de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Conductivités thermiques électronique et de réseau pour la première mesure avec un facteur de Lorenz d'une part évalué par le modèle de Kim et d'autre part fixé constant à la limite du semi-conducteur dégénéré. Le coefficient Seebeck et la conductivité thermique de $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ tirés de travaux précédents sont présentés en orange pour comparaison.....	84
Figure III.14 – Mesures successives de résistivité du même barreau de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$	86
Figure III.15 – Mesures successives du coefficient Seebeck du même barreau de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$. La mesure 10 a été effectuée sur le ZEM3x, toutes les autres sur le ZEM5.....	87
Figure III.16 – Contraste de composition chimique par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés et cartographies correspondantes par spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie de l'échantillon densifié $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ après 9 ^e mesure au ZEM5.....	88
Figure III.17 – Superposition de diagrammes de diffraction de rayons X non normalisés, mesurés à partir de poudre, de pastille (LFA) ou de barreau (ZEM5) au cours de la synthèse, de la mise en forme et des mesures de propriétés de transport de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$	88
Figure III.18 – Courbe $U=f(i)$ (V-I plot) de l'échantillon $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ après la 6 ^e mesure avec $i_{\text{max}} = 130$ mA.....	89
Figure III.19 – Courbes $U = f(i)$ sur l'échantillon $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ après mesures de propriétés avec $i_{\text{max}} = 130$ mA. a) Succession de quatorze courbes enregistrées d'affilée après la mesure 6, b) Cinq courbes après la mesure 7, c) Deux courbes après la mesure 8, d) Courbe après la mesure 9.	89

Figure III.20 – Courbe $i = f(U)$, aussi appelée CVC, de l'échantillon $Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr_5Se_8$ après la 10e mesure des propriétés de transport. Des tensions seuil sont observées en fonction du courant maximum appliqué.	91
Figure III.21 – Propriétés de transport de l'échantillon $Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr_5Se_8$ recuit 6h et 7 jours à 700 °C après SPS. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Courbes $i = f(U)$ (CVC) avant la mesure, d) Courbes $i = f(U)$ (CVC) après la mesure.	93
Figure III.22 – Evolution des courbes $i = f(U)$ de l'échantillon $Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr_5Se_8$ recuit pendant 6h et 7 jours en fonction de la vitesse d'augmentation du courant.	94
Figure III.23 – Mesures de propriétés de transport du même barreau de $Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr_5Se_8$ jusqu'à 800 °C sous $i_{max} = 1mA$. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité.	95
Figure III.24 – Evolution des paramètres de maille des composés $Cs_xCr_5Te_8$ ($x = 0,73 ; 0,91 ; 0,97$) obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal.....	97
Figure III.25 – Cycle de frittage flash de l'échantillon $Cs_{0,73}Cr_5Te_8$	102
Figure III.26 – Diagrammes de diffraction des rayons X sur échantillon polycristallin du composé $Cs_{0,73}Cr_5Te_8$	103
Figure III.27 – Conductivité thermique de l'échantillon de composition nominale $Cs_{0,73}Cr_5Te_8$	104
Figure IV.1 – Structure en canaux de Nb_3Se_4	111
Figure IV.2 – Mise en évidence des chaînes de niobium dans la structure de Nb_3Se_4 a) Direction [001] montrant les interactions inter-chaînes, b) Direction [010] montrant une chaîne en zigzag de niobiums suivant l'axe c.	112
Figure IV.3 – Proposition de diagramme binaire Nb-Te par Lima et collaborateurs, avec présence d'un eutectoïde à 735 °C[191].	114
Figure IV.4 – Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre d'une série d'échantillons Nb_3Te_4 et Nb_3Te_{4-x} ($x = 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25$) après synthèse haute température.	115
Figure IV.5 – Affinement par la méthode de Le Bail après synthèse à 1000°C/96h de l'échantillon de composition nominale $Nb_3Te_{3,75}$ par diffraction des rayons X sur poudre.....	117
Figure IV.6 – Analyse calorimétrique différentielle à balayage de Nb_3Te_{4-x} ($x = 0 ; 0,25$).....	118
Figure IV.7 – a) Densification par SPS de l'échantillon Nb_3Te_4 de composition nominale $Nb_3Te_{3,75}$ sous une pression de 75 MPa. b) Diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon densifié.....	119
Figure IV.8 – Propriétés de transport de Nb_3Te_4 synthétisé à partir de la composition nominale $Nb_3Te_{3,75}$. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Figure de mérite zT	120
Figure IV.9 – Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons de composition Nb_3Se_{4-x} ($x = 0 ; 0,20 ; 0,25$) à l'issue de la synthèse.....	121

Figure IV.10 – Analyse EDS d’inclusions de niobium métallique dans un échantillon densifié de composition nominale $Nb_3Se_{3,70}$	122
Figure IV.11 – Affinement par la méthode de Le Bail de l’échantillon de composition nominale $Nb_3Se_{3,70}$ densifié à 1300 °C.....	123
Figure IV.12 – Propriétés de transport de Nb_3Se_4 et comparaison avec Nb_3Te_4 . a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Figure de mérite zT	124
Figure IV.13 – Paramètres de maille de la solution solide $Nb_3Se_{4-x}Te_x$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 3,5 ; 4$) obtenus par affinement Le Bail de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre.	125
Figure IV.14 – Diagrammes de diffraction des rayons X de la solution solide $Nb_3Se_{4-x}Te_x$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 3,5$) après synthèse à 1000°C pendant 96h.	125
Figure IV.15 – Mesures de coefficient Seebeck de la solution solide $Nb_3Se_{4-x}Te_x$ ($x = 1 ; 2 ; 3$) et comparaison avec les binaires Nb_3X_4 ($X = Se, Te$).	126
Figure IV.16 – Mesures de résistivité de la solution solide $Nb_3Se_{4-x}Te_x$ ($x = 1 ; 2 ; 3$) et comparaison avec les binaires Nb_3X_4 ($X = Se, Te$).	127
Figure IV.17 – Affinement par la méthode de Le Bail de l’échantillon de composition nominale $In_{0,5}Nb_3Te_{3,75}$ à l’issue de la synthèse.....	128
Figure IV.18 – Densification SPS de l’échantillon de composition nominale $In_{0,5}Nb_3Te_{3,75}$	128
Figure IV.19 – Cartographie par spectroscopie à dispersion en énergie de l’échantillon de composition nominale $In_{0,5}Nb_3Te_{3,75}$	129
Figure IV.20 – Propriétés de transport de la phase $In_xNb_3Te_4$ et comparaison avec Nb_3Te_4 . a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique avec les conductivités thermiques électroniques et de réseau de $In_xNb_3Te_4$ et d) Figure de mérite.	130
Figure V.1 – Représentation de l’arrangement structural de type anti- Th_3P_4 du composé Yb_4Sb_3 avec les environnements polyédriques des atomes d’ytterbium (jaune) et d’antimoine (violet).	135
Figure V.2 – Coefficient Seebeck de composés binaires d’antimoniures de terres rares R_4Sb_3 ($R = Yb, La, Ce, Sm$). Tiré de [208].....	136
Figure V.3 – Propriétés de transport du composé Yb_4Sb_3 et comparaison avec les composés dopés $La_xYb_{4-x}Sb_3$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,5$) réalisés lors de travaux précédents. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Figure de mérite. Tiré de [208].....	137
Figure V.4 – Facteur de puissance du composé binaire Yb_4Sb_3 et des composés dopés $La_xYb_{4-x}Sb_3$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,5$). Tiré de [208].....	138
Figure V.5 – Evolution des propriétés de transport du binaire Yb_4Sb_3 et des composés dopés $Yb_4Sb_{3-y}Bi_y$ ($y = 0,2 ; 0,3 ; 0,5$), a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Facteur de puissance. Tiré de [208].....	139

Figure V.6 – Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres de Yb_4Sb_3 synthétisés dans les mêmes conditions au broyeur planétaire.	141
Figure V.7 – Diagramme de diffraction des rayons X du composé Yb_4Sb_3 affiné par la méthode de Le Bail.	142
Figure V.8 – Densification par SPS du composé Yb_4Sb_3	143
Figure V.9 – Propriétés de transport du binaire Yb_4Sb_3	143
Figure V.10 – Diagrammes de diffraction des rayons X du binaire Yb_4Sb_3 et de la solution solide $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5$).	145
Figure V.11 – Paramètres de maille de Yb_4Sb_3 et sa solution solide $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0 ; 0,1 ; 0,3$) obtenus par affinement Le Bail de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre.	145
Figure V.12 – Diagrammes de diffraction des rayons X des composés $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ après synthèse en tube de niobium, densification SPS et recuit en feuille de Ta ou de Mo à 1000 °C pendant 24 heures. a) $x = 0,1$; b) $x = 0,2$, c) $x = 0,3$, d) Les trois composés analysés sur une pastille polie.	146
Figure V.13 – Propriétés de transport des composés $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$). a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Figure de mérite zT	148
Figure V.14 – Facteur de puissance des composés Yb_4Sb_3 et $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$) et comparaison aux travaux de thèse d’Audrey Chamoire.	149
Figure V.15 – Conductivités thermiques et contributions électroniques et de réseau des composés Yb_4Sb_3 et $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$). La chaleur spécifique est déterminée par la loi de Dulong et Petit.	150
Figure V.16 – Mesures de résistances de contact spécifiques entre le composé Yb_4Sb_3 et différents métaux. a) Cuivre, b) Nickel.	151

Table des matières

Remerciements.....	i
Table des illustrations.....	v
Introduction.....	1
Chapitre I - Thermoélectricité, état de l'art.....	9
I.1 Généralités.....	9
I.1.1 Effet Seebeck.....	9
I.1.2 Effet Peltier	10
I.1.3 Effet Thompson	12
I.1.4 Conductivité électrique	13
I.1.5 Structure de bandes	16
I.1.6 Conductivité thermique	17
I.1.7 Figure de mérite.....	21
I.1.8 Efficacité, rendement d'un module thermoélectrique	22
I.2 Optimisation des matériaux thermoélectriques.....	24
I.2.1 Propriétés électroniques	25
I.2.2 Diminution de la conductivité thermique.....	26
I.2.3 Relation structure-propriétés	27
I.2.4 Modules thermoélectriques.....	31
I.3 Matériaux thermoélectriques actuels	34
I.3.1 De l'ambiante aux températures modérées (< 800 K)	34
I.3.2 Très hautes températures (> 800 K)	36
I.4 Cadre de ce travail	39
Conclusion du Chapitre I.....	41
Chapitre II - Méthodes expérimentales.....	45
II.1 Synthèses.....	45
II.1.1 Synthèses haute température.....	45
II.1.2 Croissance de monocristaux.....	47
II.1.3 Broyeur planétaire.....	48
II.1.4 Broyeur vibratoire	49
II.2 Mise en forme (SPS)	49

II.3	Caractérisations physico-chimiques et structurales	50
II.3.1	Diffraction des rayons X sur poudre	50
II.3.2	Diffraction des rayons X sur monocristal.....	53
II.3.3	Microscopie électronique à balayage	57
II.3.4	Calorimétrie différentielle à balayage.....	57
II.4	Caractérisations des propriétés de transport	57
II.4.1	Coefficient Seebeck et résistivité.....	57
II.4.2	Conductivité thermique.....	58
II.4.3	Mesure de résistances de contact	59
	Conclusion du Chapitre II	60
	Chapitre III - Chalcogénures dérivés de la hollandite.....	65
III.1	Contexte.....	65
III.1.1	Composés pseudo-hollandite	65
III.1.2	Deux types structuraux différents.....	68
III.1.3	Objectifs	71
III.2	Nouveau composé $Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr_5Se_8$	72
III.2.1	Etude sur monocristal.....	72
III.2.2	Echantillon polycristallin.....	79
III.3	Solution solide $Cs_xCr_5Te_8$	96
III.3.1	Etude sur monocristal.....	96
III.3.2	Etude sur échantillon polycristallin	102
	Conclusion du Chapitre III	106
	Chapitre IV - Chalcogénures de niobium.....	111
IV.1	Le système Nb_3X_4 ($X = Se, Te$)	111
IV.1.1	Une structure quasi-unidimensionnelle	111
IV.1.2	Un bon potentiel pour la thermoélectricité ?	113
IV.1.3	Objectifs	113
IV.2	Etude des binaires Nb_3X_4 ($X = Se, Te$).....	114
IV.2.1	Stabilité du Nb_3Te_4	114
IV.2.2	Mise en forme	118
IV.2.3	Propriétés de transport.....	119
IV.2.4	Composé Nb_3Se_4	121

IV.2.5	Propriétés de transport.....	123
IV.3	Etude de la solution solide $Nb_3Se_{4-x}Te_x$	124
IV.3.1	Synthèses et caractérisations	124
IV.3.2	Propriétés de transport.....	126
IV.4	Dopage par insertion dans les canaux	127
IV.4.1	Synthèse des composés insérés.....	127
IV.4.2	Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....	129
IV.4.3	Mesure des propriétés	129
Conclusion du Chapitre IV		131
Chapitre V - Antimoniures de terres rares		135
V.1	Le système R_4Sb_3 (R = terre rare).....	135
V.1.1	Description structurale	135
V.1.2	Travaux préliminaires et motivation	136
V.1.3	Objectifs	140
V.2	Etude du binaire Yb_4Sb_3	140
V.2.1	Synthèse au broyeur planétaire.....	140
V.2.2	Synthèse en tube de niobium.....	142
V.2.3	Densification par frittage flash.....	142
V.2.4	Mesure des propriétés de transport.....	143
V.3	Solution solide $La_xYb_{4-x}Sb_{2,8}Bi_{0,2}$ (x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3).....	144
V.3.1	Etude de la limite de solubilité.....	144
V.3.2	Synthèse et mise en forme	146
V.3.3	Propriétés de transport.....	147
V.4	Résistances de contacts	150
Conclusion du Chapitre V		153
Conclusion générale		157
Références		161
Annexes		181

Introduction

Introduction

Selon le dernier rapport du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) publié le 4 avril 2022, un réchauffement du climat entre 2,2 et 3,5 °C est à craindre d'ici 2100 en cas d'inaction de la communauté internationale[1]. Ce constat alarmant oblige l'humanité à trouver de nouvelles solutions pour assurer une transition écologique pérenne tout en satisfaisant de manière durable ses besoins en énergie croissants. Le développement de nouveaux matériaux pour l'énergie s'inscrit dans ce contexte. Une manière d'améliorer le rendement énergétique de notre système de production d'électricité est de récupérer une partie de la chaleur perdue par des générateurs thermoélectriques[2]. Les matériaux thermoélectriques permettent la conversion directe de chaleur en électricité en exploitant un gradient de température[3]. Le chauffage domestique, l'échappement automobile ou encore les procédés industriels rejettent des quantités énormes de chaleur qui pourraient être converties en électricité par ces matériaux[4]. Les générateurs thermoélectriques étant des modules tout solides, ils sont silencieux, fiables et durables, ce qui en font des solutions attractives pour la génération locale d'électricité. Dans l'industrie automobile par exemple, environ 65% de l'énergie consommée par les moteurs thermiques est perdue sous forme de chaleur et pourrait être revalorisée en énergie électrique utile[4]–[10]. Dans le cas d'applications à très hautes températures comme dans les aciéries, les usines ou les incinérateurs, de grandes quantités de chaleur sont perdues sur des postes fixes où les modules thermoélectriques déployables en série peuvent jouer un rôle important pour revaloriser l'énergie dissipée[11],[12]. Des générateurs thermoélectriques de type RTG (Radioisotope Thermoelectric Generators) nécessitant également des matériaux performants à haute température sont utilisés par la NASA dans les modules spatiaux depuis les années 1950[13]. Ces générateurs sont toujours utilisés aujourd'hui, avec des RTG nouvelle génération (Multi-Mission RTG) implémentés dans le robot d'exploration Curiosity sur Mars notamment[14]. Le modeste rendement énergétique ainsi que la faible rentabilité économique expliquent pourquoi ces matériaux n'ont été utilisés que dans de telles niches technologiques et n'ont pas été exploités dans beaucoup d'autres applications jusqu'à présent[4],[15].

Cependant, de nouveaux apports théoriques ont soulevé un regain d'intérêt pour la thermoélectricité à partir des années 1990, lorsqu'il a été montré que l'efficacité des générateurs thermoélectriques pouvait être grandement améliorée par l'optimisation de la synthèse et en particulier de la nano-structuration[2]. Cela a mené à de nombreuses études expérimentales visant à développer des matériaux haute-performance. En parallèle, de nouveaux matériaux ont été explorés et ont montré que des rendements importants pouvaient en effet être atteints. Les avancées des dernières décennies ont permis

de mettre en évidence des caractéristiques communes parmi les meilleurs matériaux thermoélectriques, et ainsi d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu afin d'optimiser ces matériaux[16],[17]. La génération de chaleur et la réfrigération par application d'un courant sont également envisageables et ces processus sont exploités par les modules Peltier que l'on retrouve dans certaines applications automobiles comme la climatisation[18],[19] ou les sièges à température ajustable[20],[21] par exemple.

L'efficacité des modules thermoélectriques dépend du gradient de température, de leur mise en forme, mais aussi et surtout de la performance des matériaux thermoélectriques qui le composent. L'augmentation du rendement énergétique de ces modules repose essentiellement sur l'efficacité des matériaux utilisés[2]–[4],[22]. La performance des matériaux thermoélectriques est évaluée par une grandeur adimensionnelle appelée figure de mérite zT . Les matériaux thermoélectriques haute performance intégrables au sein des modules ont un $zT > 1$ [16],[22]. Cette figure de mérite dépend d'un certain nombre de paramètres, en particulier le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et la température. Comme nous allons le voir, ces grandeurs sont inter-corrélées, et leur optimisation constitue un des principaux défis en thermoélectricité.

Les propriétés thermoélectriques de matériaux très différents ont été rapportées ces dernières années, que ce soient des matériaux massifs, notamment des oxydes[23]–[25], des chalcogénures[26]–[32], des pnictogénures[33],[34] par exemple, ou bien des matériaux à basse dimensionalité comme des films minces[35],[36]. On s'intéresse dans cette étude à plusieurs familles de composés massifs. En particulier, les chalcogénures de métaux de transition constituent une part importante de ce travail de thèse. De nombreuses études ont en effet été portées sur ces matériaux et ont montré leur capacité à présenter des propriétés potentiellement intéressantes pour la thermoélectricité[15],[37]. On s'intéresse également à des pnictogénures de terres rares, un système chimique qui a montré des propriétés attrayantes notamment dans le domaine des très hautes températures[38].

Une introduction à la thermoélectricité accompagnée d'un état de l'art du domaine, ainsi que la définition du cadre de ce travail est présentée dans le chapitre I, l'accent étant porté sur le domaine des très hautes températures. Les méthodes expérimentales utilisées pour synthétiser et caractériser les matériaux étudiés seront présentées dans le chapitre II. L'étude de plusieurs familles de composés appartenant aux chalcogénures de métaux de transition sera ensuite proposée. On s'intéressera notamment en premier lieu à des composés appelés pseudo-hollandites qui feront l'objet du chapitre III. Dans un second temps, l'exploration d'un système de séléniures et tellures de niobium dans le chapitre IV sera réalisée. Enfin, l'investigation d'une famille d'antimoniures de terres rares particulièrement intéressante pour les très hautes températures sera présentée dans le chapitre V.

Chapitre I

Thermoélectricité : Etat de l'art

Chapitre I - Thermoélectricité, état de l'art

I.1 Généralités

Cette partie a pour objectif d'introduire des notions générales sur la thermoélectricité. Il existe trois effets thermoélectriques principaux : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thompson. Ces grandeurs dépendent toutes de la température. Chaque effet sera décrit dans le cas simple d'un barreau homogène et dans le cas de deux matériaux distincts afin d'illustrer leur utilisation au sein des modules thermoélectriques.

I.1.1 Effet Seebeck

L'effet Seebeck a été découvert pour la première fois en 1821 par le physicien Thomas Seebeck. Il se caractérise par l'apparition d'une tension en sein d'un matériau homogène lorsque celui-ci est soumis à un gradient de température entre ses deux extrémités (Figure I.1) [3]. Les porteurs de charge migrent du côté chaud vers le côté froid par diffusion thermique, générant ainsi une différence de potentiel dans le matériau[39].

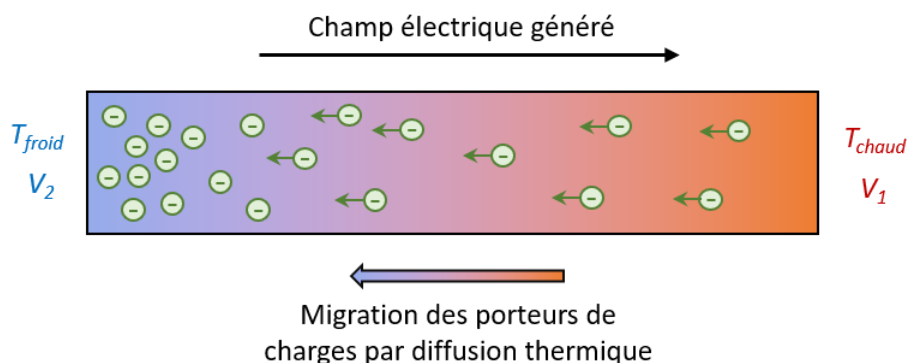


FIGURE I.1 – Illustration de l'effet Seebeck dans un matériau homogène soumis à un gradient de température dans le cas où les électrons sont les porteurs de charge majoritaires.

On définit ainsi le coefficient Seebeck, parfois aussi appelé pouvoir thermoélectrique, noté α , comme le rapport entre la différence de potentiel ΔV et la différence de température ΔT appliquée aux extrémités d'un matériau (I.1)[40].

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

Il s'exprime en V.K^{-1} dans le système international d'unités. En pratique, le $\mu\text{V.K}^{-1}$ est couramment utilisé.

Considérons le cas de deux matériaux A et B homogènes joints ensemble à leurs deux extrémités (Figure I.2). Si les deux jonctions sont soumises à des températures différentes, un gradient de température va apparaître le long des deux matériaux. Les

porteurs de charge vont alors migrer du côté chaud vers le côté froid et le coefficient Seebeck de chacun des deux matériaux sera non nul. Si les matériaux A et B sont différents, une différence de potentiel entre les deux jonctions apparaît. Cette tension s'exprime selon (I.2) :

$$\Delta V = -\alpha_{AB} \Delta T \quad (\text{I.2})$$

Avec :

$$\left| \alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B \quad : \text{ Coefficient Seebeck résultant (V.K}^{-1}\text{)} \right.$$

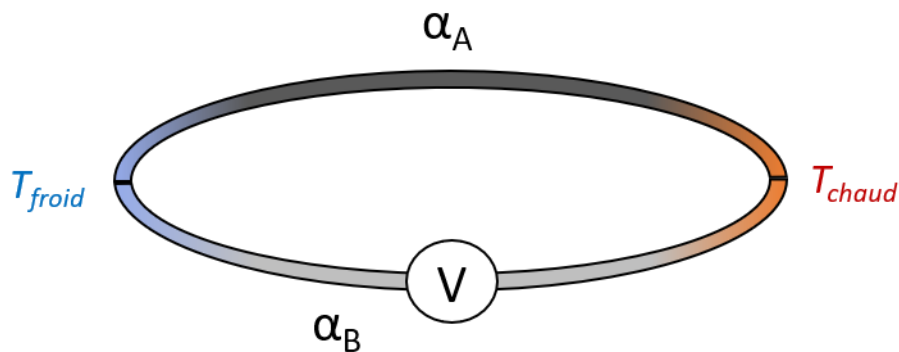


FIGURE I.2 - Effet Seebeck dans un circuit composé de deux matériaux A et B différents

Dans le cas des semiconducteurs, on remarque que le signe du coefficient Seebeck est directement lié à la nature de la conduction électrique au sein du matériau. Pour un semiconducteur de type p, le coefficient Seebeck sera positif et les porteurs de charge seront les trous qui se déplaceront dans le même sens que celui du courant. Pour un semiconducteur de type n, les porteurs de charges seront les électrons, le coefficient Seebeck sera quant à lui négatif.

C'est également sur ce principe que repose le fonctionnement des thermocouples. On notera que cela fonctionne également lorsque les deux matériaux sont de nature identique mais que leur longueur est différente.

I.1.2 Effet Peltier

L'effet Peltier est l'effet inverse de l'effet Seebeck. Il a été découvert par le physicien français Jean Peltier en 1834. Un matériau homogène soumis à un courant électrique produit un flux de chaleur dont le sens dépend du sens du courant (Figure I.3). Les porteurs de charges transportent l'énergie thermique sous l'influence du champ électrique imposé.

Le coefficient Peltier est défini selon le rapport du flux de chaleur généré (ou absorbé) et le courant appliqué (I.3) :

$$\Pi = \frac{Q}{I} \quad (\text{I.3})$$

Avec :

Π	: Coefficient Peltier (V)
Q	: Flux de chaleur absorbé ou émis (W)
I	: Intensité du courant électrique (A)

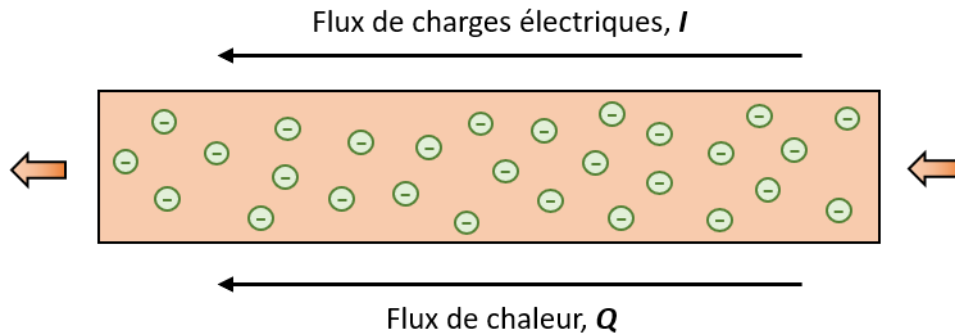


FIGURE I.3 – Effet Peltier dans un matériau homogène. Le courant appliqué induit une migration uniforme des porteurs, transportant dans le même temps un flux de chaleur.

De la même manière, on peut décrire l'effet Peltier dans le cas de deux matériaux joints à leurs extrémités et parcourus par un même courant continu (Figure I.4). Dans ce cas l'expression (I.3) devient :

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad (\text{I.4})$$

Avec Π_{AB} (V) le coefficient Peltier résultant.

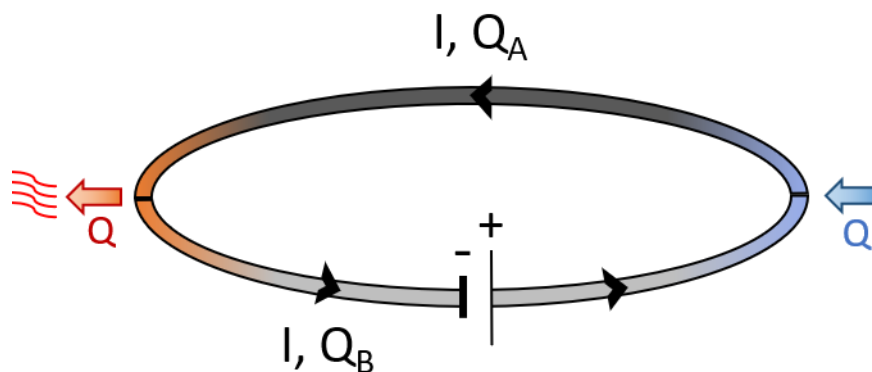


FIGURE I.4 – Illustration de l'effet Peltier dans un circuit composé de deux matériaux A et B différents. Le courant étant continu à la jonction entre les matériaux, un échauffement ou une réfrigération a lieu pour assurer la conservation de l'énergie.

L'application du courant électrique permet le transport des porteurs de charge au sein des matériaux A et B (différents). Le flux de chaleur généré au sein de chacun des

matériaux étant différent, de l'énergie est cédée ou absorbée au milieu extérieur au niveau des jonctions. En fonction du sens du courant et de la nature des matériaux, on peut alors générer de la chaleur ou au contraire, refroidir un milieu donné. C'est sur ce principe que reposent les refroidisseurs à effet Peltier[41] ou certaines applications de contrôle de température comme dans l'industrie automobile par exemple[18],[19],[42]–[44].

Les coefficients Seebeck et Peltier sont reliés par la première relation de Kelvin :

$$\Pi_{AB} = \alpha_{AB} T \quad (\text{I.5})$$

L'effet Joule n'est pas un effet thermoélectrique à proprement parler. Cependant, il se manifeste dès lors qu'un matériau est traversé par un courant électrique, avec des pertes thermiques non négligeables. Le flux de chaleur Q généré par un matériau de résistance R et traversé par un courant I est donné par la relation (I.6) :

$$Q = R I^2 \quad (\text{I.6})$$

Cette dépendance en intensité électrique au carré explique notamment pourquoi il n'est pas envisageable d'augmenter indéfiniment un gradient thermique par effet Peltier dans un matériau.

I.1.3 Effet Thompson

Le troisième principal effet thermoélectrique est l'effet Thompson, du nom du physicien anglais William Thompson (qui deviendra plus tard Lord Kelvin). Il fit la découverte de cet effet en 1851, lorsqu'il combina les deux précédentes expériences. En effet, un matériau à la fois soumis à un gradient thermique et à un courant électrique génère un flux thermique vers ou depuis le milieu extérieur (Figure I.5). La direction du flux de chaleur dépend du sens du courant électrique, du gradient de température et de la nature des matériaux.

Le coefficient Thompson est donné par la relation (I.7) :

$$\frac{dQ}{dx} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (\text{I.7})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{ll} \tau & : \text{ Coefficient Thompson (V.K}^{-1}\text{)} \\ \frac{dQ}{dx} & : \text{ Flux de chaleur absorbé ou émis par unité de longueur (W.m}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

$$\left| \begin{array}{l} \frac{dT}{dx} : \text{Gradient de température appliqué au matériau (K.m}^{-1}\text{)} \\ I : \text{Intensité du courant électrique (A)} \end{array} \right.$$

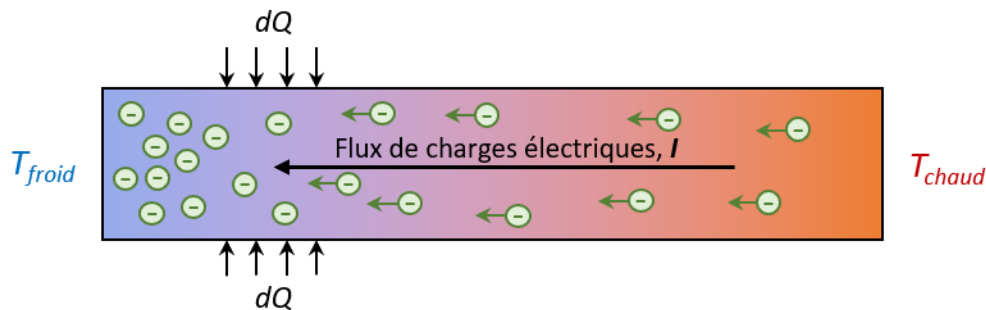


FIGURE I.5 – Effet Thompson dans un matériau homogène. L'application à la fois d'un courant et d'un gradient thermique implique un transfert thermique avec le milieu extérieur.

Le coefficient Thompson peut être positif, négatif ou nul. Il est en général faible en comparaison des autres effets, c'est pourquoi il est souvent négligé dans les analyses de performance des modules thermoélectriques. Il est relié aux autres coefficients par la deuxième relation de Kelvin (I.8) :

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{I.8})$$

I.1.4 Conductivité électrique

La conductivité électrique d'un matériau est sa capacité à conduire le courant. La résistivité quant à elle traduit la faculté d'un matériau à s'opposer au passage du courant électrique[45]. Ces grandeurs sont inversement proportionnelles (I.9) :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.9})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{l} \sigma : \text{Conductivité électrique (S)} \\ \rho : \text{Résistivité } (\Omega.\text{m}) \end{array} \right.$$

Dans ce travail, c'est la résistivité que l'on va mesurer expérimentalement. Pour cette raison, entre autres, cette grandeur sera privilégiée dans la suite. La résistivité est liée à la résistance d'un matériau. Cette dernière dépend des paramètres de forme du composé mesuré. En considérant un matériau mis en forme sous forme de barreau, la relation entre résistivité et résistance s'exprime (I.10) :

$$\rho = \frac{A}{l} R \tag{I.10}$$

Avec :

R	:	Résistance (Ω)
A	:	Section plane du barreau (m^2)
l	:	Longueur de barreau mesurée (m)

La conduction électrique dans les solides est assurée par des porteurs de charges, négatives (électrons) et positives (trous). Pour bien comprendre comment la résistivité influe sur la performance des matériaux thermoélectriques, il est nécessaire de clarifier les modes de conduction du courant dans les solides cristallins.

En effet, le comportement électrique des matériaux dépend de leurs structures de bandes électroniques. Selon la théorie des bandes, lorsque les atomes qui composent la maille élémentaire et forment l'arrangement structural du matériau sont suffisamment proches, les orbitales atomiques de chaque atome vont interagir avec celles des voisins pour générer des orbitales de cristal (liantes, anti-liantes, ou non-liantes) associées à des niveaux d'énergie discrets. Le grand nombre d'atomes présents induisent de nombreuses interactions entre orbitales et forment alors une structure de bandes [45] (Figure I.6).

Les électrons des atomes constituant le matériau remplissent les niveaux d'énergie mis en commun en commençant par les niveaux les plus bas en énergie. La dernière bande occupée est appelée bande de valence, et la première bande non occupée est appelée bande de conduction. Les autres états d'énergie sont des états interdits. Le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons est le niveau de Fermi. Lors du processus de conduction électrique, les porteurs de charge peuplent les niveaux d'énergie voisins, distants d'environ $k_B T$ (0,025 eV à température ambiante), avec k_B la constante de Boltzmann. Ces transitions ne sont envisageables qu'au voisinage du niveau de Fermi. En fonction du niveau d'énergie occupé par le niveau de Fermi, les propriétés de conduction du matériau vont grandement varier[46].

Lorsque le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction, le matériau est conducteur métallique. Les électrons libres peuvent facilement se délocaliser sur tout le réseau atomique. La diminution de température, responsable de l'agitation thermique des atomes, va augmenter la mobilité des électrons et faciliter la conduction électrique. Dans le cas des supraconducteurs, la résistivité du matériau devient nulle en dessous d'une certaine température critique. Lorsque les bandes de valence et de conduction se chevauchent, les électrons vont toujours peupler les niveaux d'énergie les plus bas, indépendamment de la nature de la bande permise à laquelle appartient ce niveau d'énergie, on a alors un semi-métal.

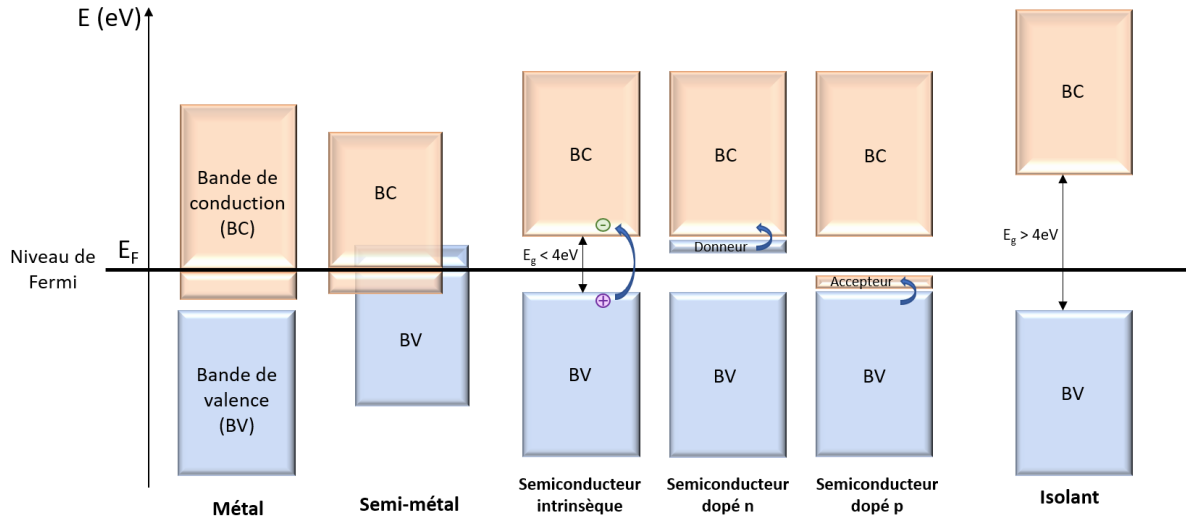


FIGURE I.6 – Schématisation de structures de bandes de différents matériaux en fonction de leur propriété de conduction électrique.

A l'inverse, si le niveau de Fermi est situé entre la bande de valence et la bande de conduction, on a alors des composés semi-conducteurs ou isolants. Si l'écart d'énergie entre ces dernières est très important ($> 4 \text{ eV}$), le matériau est isolant. Les électrons ne peuvent atteindre la bande de conduction et restent localisés. Dans le cas intermédiaire où l'écart en énergie est suffisamment faible ($< 4 \text{ eV}$), les électrons vont pouvoir peupler la bande de conduction. Cette fois, une élévation de température permet d'améliorer la mobilité électronique car elle lui fournit l'énergie nécessaire pour franchir la bande interdite. Ce sont des semi-conducteurs intrinsèques.

Il existe également des semi-conducteurs extrinsèques, c'est-à-dire dopés. Le dopage consiste à introduire des impuretés au sein de la structure cristalline afin de faire varier la concentration en porteurs de charge. Il s'agit d'insertion d'un élément chimique allant occuper un site cristallographique vacant ou bien de substitution d'un élément déjà présent. Le niveau de Fermi dans la structure électronique est alors modifié et la maîtrise de la concentration en porteurs devient possible en contrôlant le niveau de dopage au sein du matériau.

Lorsque l'on fournit des électrons par dopage, on obtient un semi-conducteur de type n, où les électrons peuplent la bande de conduction à des niveaux d'énergie plus élevés. Dans ce cas, les porteurs de charge majoritaires sont les électrons et le coefficient Seebeck attendu sera négatif. A l'inverse, dans les semi-conducteurs de type p, l'introduction d'une bande d'énergie acceptrice permet à des électrons d'énergie plus faible de peupler ces niveaux d'énergie vacants. Ce faisant, ils forment des trous dans la bande de valence et ces derniers deviennent les porteurs de charge majoritaires, le coefficient Seebeck sera alors positif.

Lorsque le niveau de dopage devient très important, les porteurs de charge vont peupler des niveaux d'énergie éloignés du bord des bandes d'énergie : la bande de conduction pour les électrons ou la bande de valence pour les trous. Le niveau de Fermi

étant dans la continuité d'une bande d'énergie, le semi-conducteur est dit dégénéré et le matériau se comporte alors plus comme un métal qu'un semiconducteur. Cependant, le semi-conducteur ainsi dopé a toujours moins de porteurs de charge qu'un métal.

I.1.5 Structure de bandes

La Figure I.6 présente une représentation simplifiée de structures de bandes. En réalité, la distribution des états d'énergie possible est regroupée dans un diagramme de structure de bande. Ce dernier représente l'évolution de l'énergie E en fonction du vecteur d'onde du porteur de charge. En effet, chaque porteur est caractérisé par une fonction d'onde décrivant son état quantique dans un cristal périodique.

Les vecteurs d'onde contenus dans la maille primitive du réseau réciproque appelée première zone de Brillouin permettent de décrire tous les vecteurs d'onde par application de la périodicité. Ainsi toutes les valeurs possibles des vecteurs d'onde sont présentes dans le diagramme de structure de bandes[47] (Figure I.7).

Dans le modèle du gaz d'électrons libres développé par Sommerfeld où le modèle classique de Drude est associé à la distribution quantique de Fermi-Dirac[46], l'énergie E de l'électron est reliée au vecteur d'onde k par la relation :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (\text{I.11})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{ll} m^* & : \text{Masse effective de l'électron (kg)} \\ \hbar & : \text{Constante de Planck } (\hbar = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}) \end{array} \right.$$

La masse effective m^* décrit la courbure de la dispersion en énergie en haut de la bande de valence ou en bas de la bande de conduction. En dérivant deux fois l'équation (I.11), on obtient l'expression de la masse effective :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (\text{I.12})$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ la constante de Planck réduite.

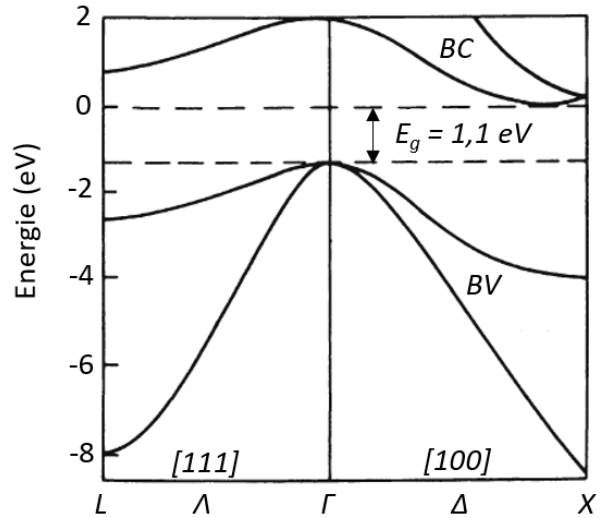


FIGURE I.7 – Diagramme de bandes partiel d'un semiconducteur, exemple du Silicium. Tiré de [47].

De l'équation (I.12), il est possible de tirer deux conclusions importantes :

(i) dans le cas où $\frac{d^2 E}{dk^2} < 0$, on obtient un porteur de charge négative à masse effective négative. Il convient alors de considérer cette particule comme un porteur de charge positive avec une masse effective positive : c'est un trou. On peut définir sa probabilité de présence dans un certain état d'énergie comme une probabilité d'absence de l'électron.

(ii) la courbure des dispersions en énergie est directement reliée à la masse effective du porteur de charge. Lorsque la bande est plate, la masse effective est importante et inversement, lorsque la bande varie fortement, la masse effective diminue. Cette propriété est importante car la masse effective m^* est inversement proportionnelle à la mobilité des porteurs de charge d'après l'équation (I.13):

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (\text{I.13})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{ll} \mu & : \text{ Mobilité du porteur de charge (m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \\ q & : \text{ Charge élémentaire (+e pour un trou ou -e pour un électron)} \\ \tau & : \text{ Temps moyen entre deux collisions} \end{array} \right.$$

Ainsi, plus la masse effective est importante, plus la mobilité du porteur diminue. Les dispersions en énergie des structures de bandes permettent donc d'évaluer la mobilité des porteurs de charge.

I.1.6 Conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau traduit sa capacité à conduire la chaleur. La conduction thermique est un transfert d'énergie thermique irréversible provoqué par un gradient thermique entre deux régions de l'espace et qui, contrairement à la convection, se déroule sans transport de matière. On cherche en thermoélectricité à la minimiser pour conserver un gradient de température le plus élevé possible. Le mathématicien Joseph Fourier exprima en 1822 la densité du flux de chaleur émis en fonction de la conductivité thermique et de la température (I.14):

$$J_Q = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (\text{I.14})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{ll} J_Q & : \text{ Densité de flux de chaleur (W} \cdot \text{m}^{-2}) \\ \kappa & : \text{ Conductivité thermique (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ T & : \text{ Température (K)} \end{array} \right.$$

La bonne conduction thermique des métaux est liée au transport d'énergie thermique par les porteurs de charge. Par ailleurs, des isolants électriques peuvent également être de bons conducteurs thermiques, le diamant par exemple conduit mieux la chaleur que les métaux. En réalité, il convient de séparer l'énergie thermique transportée par les porteurs de charge et l'énergie transmise de proche en proche par les vibrations des atomes du cristal. La conductivité thermique κ se décline ainsi en deux termes : la contribution électronique κ_e et la contribution de réseau κ_L (I.15).

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L \quad (\text{I.15})$$

I.1.6.1 Conductivité thermique de réseau

La contribution de réseau de la conductivité thermique traduit la propagation d'énergie thermique au sein du matériau par les vibrations de son réseau cristallin. En effet, du fait de l'agitation thermique, chaque atome oscille autour de sa position d'équilibre. Le transfert d'énergie de proche en proche se modélise par la propagation d'une onde plane continue de vecteur d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda} u_k$, avec λ la longueur d'onde (Figure I.8a). Peierls introduisit en 1929 le concept de phonons pour décrire ces paquets d'onde se propageant le long du réseau cristallin. Les phonons sont donc des quasi-particules véhiculant l'énergie thermique par le réseau et sont ainsi responsables de la conductivité thermique de réseau. Considérant un gaz de phonons dans le modèle de Debye, la conductivité thermique de réseau κ_L s'exprime :

$$\kappa_L = \frac{1}{3} \sum_{ph} C_p \cdot l \cdot v \quad (\text{I.16})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{ll} C_p & : \text{Capacité thermique volumique (J.K}^{-1}\text{.m}^{-3}\text{)} \\ v & : \text{Vitesse du son (m.s}^{-1}\text{)} \\ l & : \text{Libre parcours moyen (m)} \end{array} \right.$$

Le libre parcours moyen est défini comme la distance moyenne parcourue par un phonon entre deux collisions. Dans le cas idéal d'un cristal parfait, le libre parcours moyen est infini à 0 K. En réalité, il existe plusieurs sources de diffusion des phonons : (i) les électrons, (ii) les impuretés, largement présentes dans un semiconducteur dopé notamment, ou (iii) la présence de défauts cristallins comme des lacunes, des défauts ponctuels ou les joints de grain. Tous ces centres de diffusion participent à la diminution du libre parcours moyen des phonons et contribuent d'après la relation (I.16) à diminuer la conductivité thermique de réseau.

Lorsque la température augmente, l'agitation thermique des phonons devient plus importante et ces derniers entrent en collisions plus fréquemment. Ainsi leur libre parcours moyen diminue et cela entraîne également une diminution de la conductivité thermique de réseau.

Par ailleurs, les n atomes de la maille élémentaire ne vibrent pas de manière indépendante, et les liaisons interatomiques imposent un certain nombre de modes de vibration du réseau. En trois dimensions, il y a 3 modes dits acoustiques, de faible fréquence, et en posant n le nombre d'atomes par maille élémentaire, $3(n-1)$ modes dits optiques, de plus haute fréquence (Figure I.8). A haute température, la contribution des phonons optiques devient non négligeable. La conductivité thermique est alors inversement proportionnelle à la température[48].

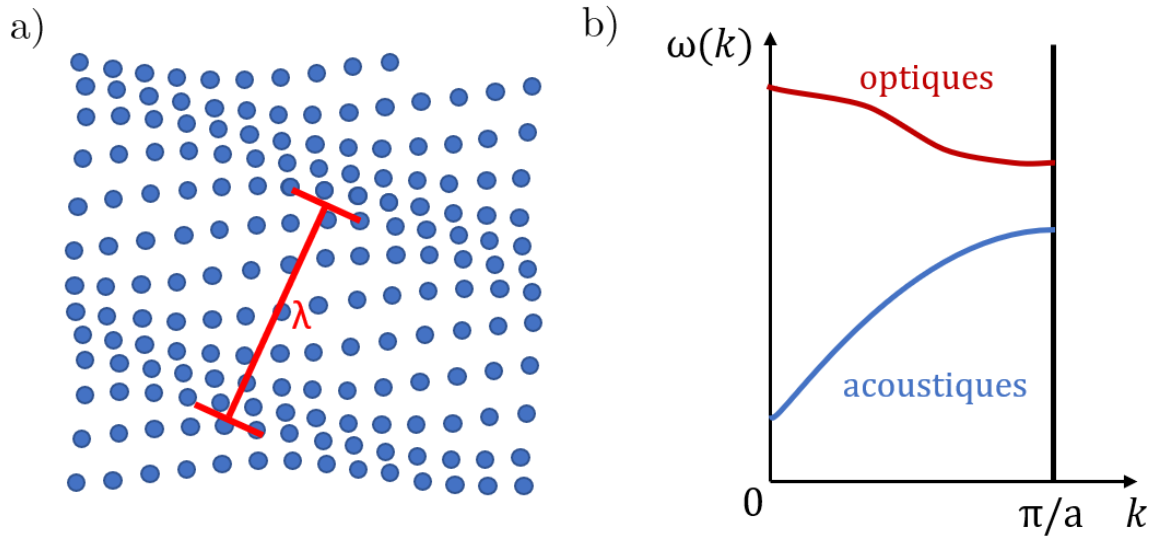


FIGURE I.8 – a) Illustration de la propagation des phonons de longueur d'onde λ dans le réseau cristallin. Les déplacements des atomes hors de leur position d'équilibre sont volontairement exagérés. Adapté de [213]. b) Dispersion des phonons acoustiques et optiques.

I.1.6.2 Conductivité thermique électronique

Lorsque les porteurs de charge se déplacent au sein du matériau, ils transportent cinétiquement de l'énergie thermique. Cette quantité d'énergie varie avec la température, et cette contribution électronique est reliée à la résistivité et la température par la relation de Wiedemann-Franz [16]:

$$\kappa_e = \frac{LT}{\rho} \quad (\text{I.17})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{ll} \kappa_e & : \text{ Conductivité thermique électronique (W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}) \\ T & : \text{ Température (K)} \end{array} \right.$$

$$\left| \begin{array}{l} \rho \quad : \text{ Résistivité } (\Omega.\text{m}) \\ L \quad : \text{ Facteur de Lorenz } (\text{W}.\Omega.\text{K}^{-2}) \end{array} \right.$$

Dans la littérature, le facteur de Lorenz est généralement pris comme une constante égale à :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W}.\Omega.\text{K}^{-2} \quad (\text{I.18})$$

Cette valeur correspond à la limite théorique pour un semi-conducteur dégénéré à $T = 0 \text{ K}$ où les conductivités électrique et thermique sont évaluées par la contribution des porteurs de charge uniquement. Il s'agit d'une bonne approximation pour beaucoup de matériaux thermoélectriques puisque les semi-conducteurs fortement dopés sont très développés compte tenu de leurs propriétés électroniques. Cependant, cette approximation s'avère moins acceptable dans le cas de semi-conducteurs faiblement dopés, non dégénérés. En effet, pour ces matériaux, la valeur de L diminue de manière non négligeable, puisque dans le cas où les phonons acoustiques sont responsables du mécanisme prédominant de diffusion, elle converge vers une valeur de $L = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ W}.\Omega.\text{K}^{-2}$ [49].

En réalité, la diminution de L est corrélée à une augmentation du coefficient Seebeck en valeur absolue, et ce indépendamment du niveau de dopage et de la température[50]. Kim et collaborateurs[50] ont proposé en 2015 un modèle permettant de corriger la limite de dégénérescence L en fonction de la valeur absolue du coefficient Seebeck dans le cas d'un mécanisme de diffusion dominé par les phonons acoustiques. L'équation proposée est la suivante (I.19) :

$$L = 1,5 + e^{-\frac{|\alpha|}{116}} \quad (\text{I.19})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{l} \alpha \quad : \text{ Coefficient Seebeck } (\mu\text{V}.\text{K}^{-1}) \\ L \quad : \text{ Facteur de Lorenz } (10^{-8} \text{ W}.\Omega.\text{K}^{-2}) \end{array} \right.$$

Ces travaux ont montré que l'expression (I.19) dans le domaine $|\alpha| > 10 \mu\text{V}.\text{K}^{-1}$ donne une meilleure approximation du facteur de Lorenz en fonction de $|\alpha|$, en diminuant l'erreur à 5 % dans le modèle d'une bande parabolique simple et d'une diffusion par les phonons acoustiques, et à 20 % dans le cas de structures de bandes plus complexes comme pour PbS, PbSe, PbTe, Sr_3GaSb_3 par exemple (Figure I.9). L'utilisation de cette formule en lieu et place de la constante L_0 améliore significativement l'estimation de la conductivité thermique électronique, en particulier lorsque les mécanismes de diffusion prédominants ne sont pas connus. De plus, les valeurs expérimentales du coefficient Seebeck sont prises en compte. L'estimation de la conductivité thermique

électronique à l'aide de la loi de Wiedemann-Franz (I.17) et donc de la conductivité thermique de réseau s'en trouve grandement améliorée (Figure I.9,[50]).

En présence majoritaire d'un seul type de porteur de charge, la conductivité thermique diminue avec l'élévation de température. Ceci s'explique par les interactions phonon-phonon qui deviennent de plus en plus importantes, diminuant leur libre parcours moyen. Cependant, à très haute température, les porteurs de charge minoritaires sont thermiquement activés et des paires électron-trou se forment. Le matériau est alors soumis à un effet de thermodiffusion bipolaire dont la contribution à la conduction thermique devient prédominante. La conductivité thermique augmente alors exponentiellement[39].

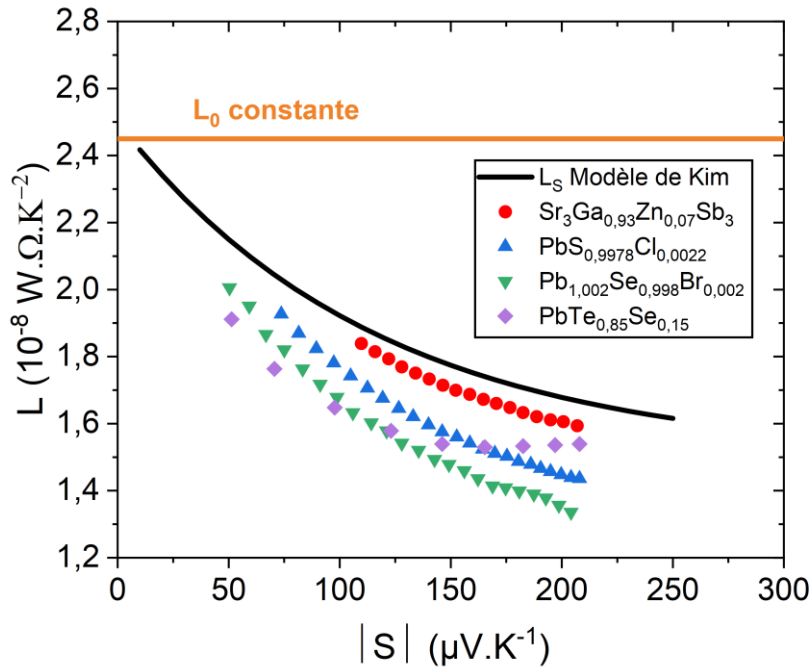


FIGURE I.9 – Evolution du facteur de Lorenz de plusieurs matériaux thermoélectriques connus ($\text{Sr}_3\text{Ga}_{0,93}\text{Zn}_{0,07}\text{Sb}_3$ [214], $\text{PbS}_{0,9978}\text{Cl}_{0,0022}$ [215], $\text{Pb}_{1,002}\text{Se}_{0,998}\text{Br}_{0,002}$ [216], $\text{PbTe}_{0,85}\text{Se}_{0,15}$ [217]) en fonction de la valeur absolue du coefficient Seebeck S . Tiré de [50].

I.1.7 Figure de mérite

La performance des matériaux thermoélectriques dépend du coefficient Seebeck, de la résistivité, de la conductivité thermique et du domaine de température considéré. On définit ainsi une figure de mérite adimensionnelle zT selon (I.20) :

$$zT = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \kappa} T \quad (\text{I.20})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{ll} \alpha & : \text{ Coefficient Seebeck (V.K}^{-1}\text{)} \\ \rho & : \text{ Résistivité (}\Omega\text{.m)} \end{array} \right.$$

$$\left| \begin{array}{l} \kappa \quad : \quad \text{Conductivité thermique (W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}) \\ T \quad : \quad \text{Température (K)} \end{array} \right.$$

La figure de mérite est utilisée pour évaluer la performance des matériaux thermoélectriques. La valeur zT d'un bon matériau thermoélectrique se situe autour de 1 et les meilleurs matériaux actuels intégrés dans les modules ne dépassent pas des valeurs autour de 2. Des exemples tirés de la littérature sont donnés plus loin.

Le facteur de puissance (FP) est défini par la relation (I.21) :

$$FP = \frac{\alpha^2}{\rho} \tag{I.21}$$

Cette grandeur s'exprime en $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-2}$. Elle regroupe les propriétés de transport électronique hors conductivité thermique et permet d'obtenir des informations sur les propriétés thermoélectriques d'un matériau, notamment lorsque l'on n'a pas accès à la conductivité thermique.

I.1.8 Efficacité, rendement d'un module thermoélectrique

Un module thermoélectrique consiste en la mise en commun de matériaux thermoélectriques de manière à générer un courant électrique (générateur thermoélectrique) ou de refroidir/réchauffer un milieu donné par effet Peltier (module Peltier). Le module est donc composé de plusieurs jambes thermoélectriques de type n et p assemblées électriquement en série et thermiquement en parallèle (Figure I.10, [2]). Les jonctions électriques entre chaque jambe sont constituées d'un métal bon conducteur thermique et électrique. L'ensemble est placé entre deux couches céramiques exposées au côté chaud et au côté froid.

Dans le cas du générateur thermoélectrique, la différence de température va faire migrer les porteurs de charges du côté chaud vers le côté froid. Il s'agit des électrons dans la jambe n et des trous dans la jambe p. Le courant ainsi généré par effet Seebeck va circuler dans le sens des trous et le sens inverse des électrons. Les jambes étant reliées en série, le module produit un courant électrique récupérable dans un circuit extérieur.

Le rendement d'un générateur thermoélectrique dépend de la figure de mérite moyenne zT_{ave} des matériaux composant le module. Cette grandeur est définie par les aires intégrées dépendantes de la température du coefficient Seebeck, de la résistivité, et de la conductivité thermique composant le zT selon (I.22, [51]) :

$$zT_{ave} = \frac{1}{T_c - T_f} \int_{T_f}^{T_c} zT \cdot dT \tag{I.22}$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{l} T_c : \text{Température du côté chaud (K)} \\ T_f : \text{Température du côté froid (K)} \end{array} \right.$$

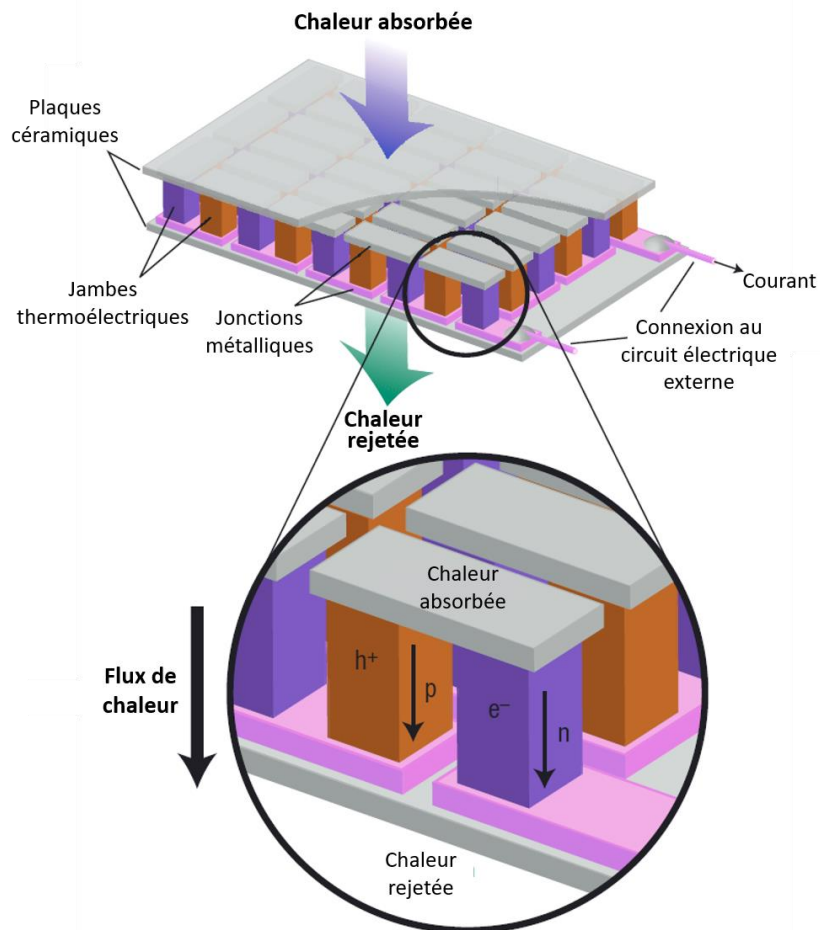


FIGURE I.10 - Représentation détaillée d'un module thermoélectrique en fonctionnement. Tiré de [2].

Le rendement maximum ou efficacité du module est donné par la relation (I.23) :

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_c} \frac{\sqrt{1 + zT_{ave}} - 1}{\sqrt{1 + zT_{ave}} + T_f/T_c} \quad (\text{I.23})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{l} \Delta T : \text{Différence de température entre côté chaud et froid (K)} \\ T_c : \text{Température du côté chaud (K)} \\ T_f : \text{Température du côté froid (K)} \end{array} \right.$$

Dans le réfrigérant thermoélectrique, le principe inverse est utilisé. On injecte un courant dans le module et par effet Peltier, le côté froid va être refroidi tandis que la

chaleur générée du côté chaud est évacuée (Figure I.10). On définit le coefficient de performance (COP) du réfrigérant par la relation (I.24):

$$COP = \frac{T_f}{\Delta T} \frac{\sqrt{1 + zT_{ave}} - T_f/T_c}{\sqrt{1 + zT_{ave}} + 1} \quad (\text{I.24})$$

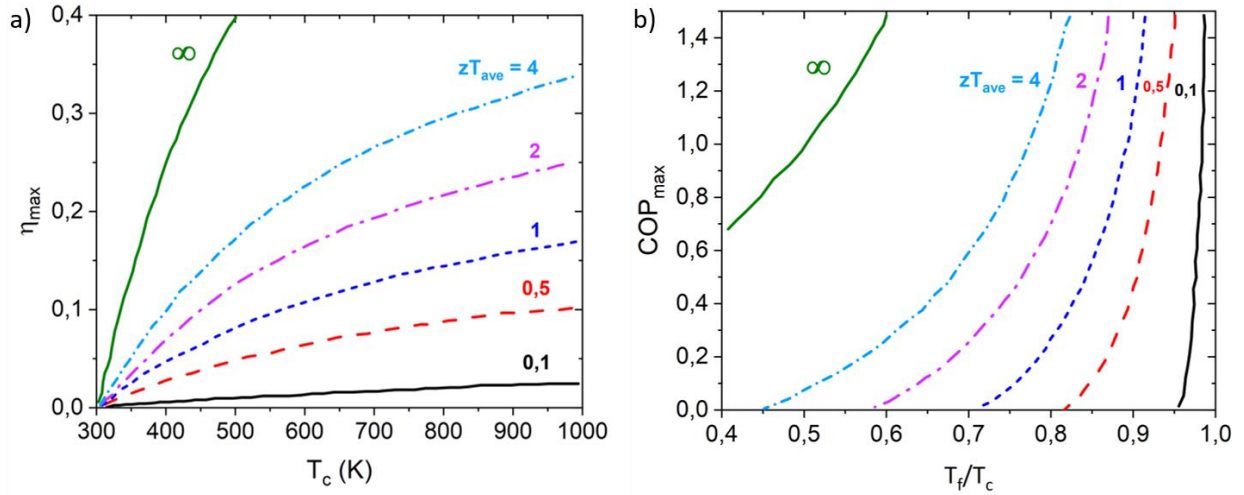


FIGURE I.11 – Evolution de l'efficacité des modules thermoélectriques a) en mode générateur avec $T_f = 300$ K et b) en mode réfrigérant. Tiré de [52].

Comme toute machine thermique, l'efficacité du module thermoélectrique, que ce soit en mode générateur ou réfrigérant, est limitée par les lois de la thermodynamique. Le rendement maximum correspondant à la limite thermodynamique d'un cycle thermique est appelé rendement de Carnot. C'est le cas idéal d'un module possédant des jambes de zT_{ave} infinies. La Figure I.11 représente l'évolution de l'efficacité maximale d'un module thermoélectrique en fonction de la différence de température pour plusieurs valeurs de zT_{ave} [52].

I.2 Optimisation des matériaux thermoélectriques

L'obtention de bons matériaux thermoélectriques repose sur l'optimisation de leur figure de mérite adimensionnelle : $zT = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} T$. Il faut ainsi tendre vers un matériau possédant un coefficient Seebeck élevé, une faible résistivité et une faible conductivité thermique. Après l'introduction des notions fondamentales de la thermoélectricité, cette section a pour vocation de détailler les mécanismes régissant les différentes propriétés de transport afin d'optimiser les performances des matériaux thermoélectriques.

I.2.1 Propriétés électroniques

Pour un métal ou un semi-conducteur dégénéré supposé à bandes paraboliques et présentant une dispersion indépendante de l'énergie, le coefficient Seebeck s'exprime (I.25) :

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.25})$$

Avec :

m^*	: Masse effective (kg)
n	: Concentration en porteurs de charge (cm^{-3})
e	: Charge élémentaire ($1,62 \cdot 10^{-19}$ C)
k_B	: Constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹)
h	: Constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s)

Ainsi d'après l'équation (I.25), le coefficient Seebeck est proportionnel au rapport $\frac{m^*}{n^{\frac{2}{3}}}$, la masse effective et la concentration en porteurs doivent donc être contrôlées afin d'optimiser le coefficient Seebeck.

D'une part, la masse effective des porteurs de charge doit être suffisamment importante pour obtenir des valeurs de Seebeck intéressantes. Cependant, comme évoqué précédemment (équation (I.13)), la masse effective est inversement proportionnelle à la mobilité des porteurs. Or, la mobilité électronique μ est reliée à la résistivité par la relation :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \quad (\text{I.26})$$

Il existe donc une corrélation (dans les hypothèses des formules considérées) entre le coefficient Seebeck et la résistivité : une masse effective importante augmentera le coefficient Seebeck mais diminuera dans le même temps la mobilité électronique et donc d'après (I.26), augmentera la résistivité.

D'autre part, une corrélation des propriétés est également présente avec la variation de la concentration en porteurs de charge. Une augmentation de cette concentration diminue la résistivité, mais d'après (I.25) contribue en parallèle à la diminution du coefficient Seebeck. De plus, la présence de porteurs en grande quantité aura pour conséquence d'augmenter leur contribution à la conductivité thermique, c'est notamment le cas des métaux. La Figure I.12 ([53]) regroupe les différentes dépendances des propriétés de transport avec la concentration en porteurs de charge.

Il s'agit donc de trouver un compromis, et la concentration en porteurs optimale se situe dans un domaine compris entre 10^{19} et 10^{21} cm^{-3} . Il s'agit du domaine de concentration typique des semiconducteurs fortement dopés. Une bonne approche d'optimisa-

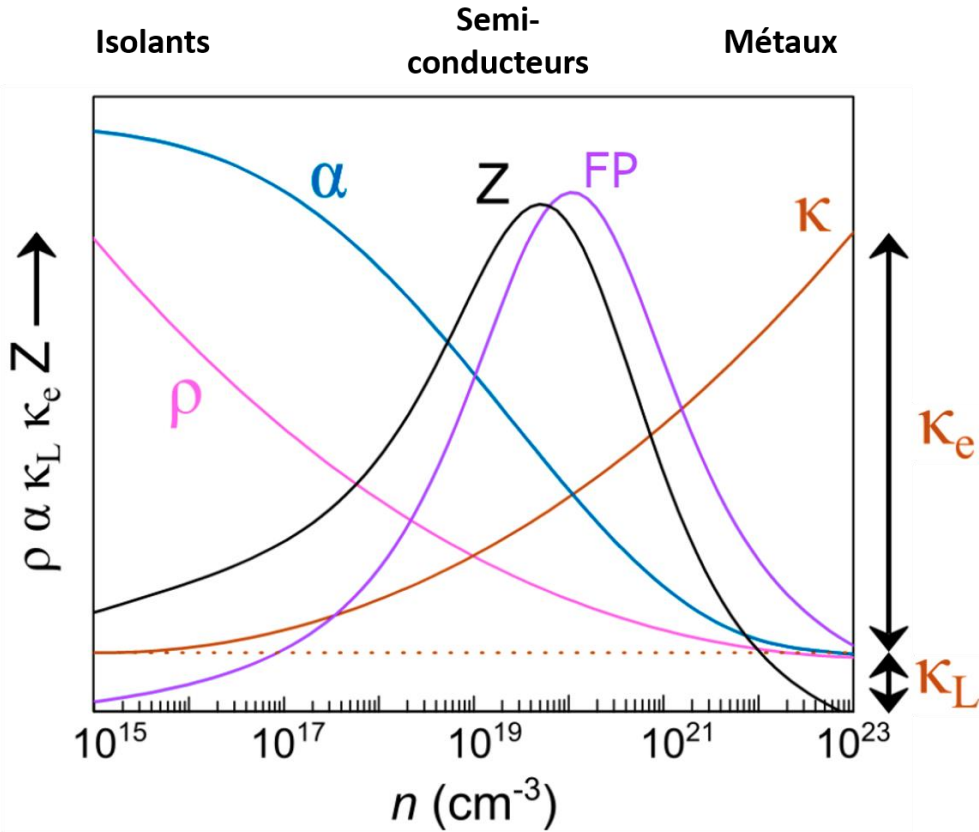


FIGURE I.12 – Evolution du coefficient Seebeck (α), de la résistivité (ρ), de la conductivité thermique (κ), du facteur de puissance FP et de la figure de mérite Z en fonction de la concentration en porteurs de charge. Tiré de [53].

tion des propriétés électroniques pour l'obtention d'un bon matériau thermoélectrique est de maximiser le facteur $\mu m^* \frac{3}{2}$ [39]. On remarque par ailleurs que la conductivité thermique de réseau κ_L est la seule grandeur indépendante de la concentration en porteurs. C'est donc un autre paramètre clé pour l'optimisation des propriétés thermoélectriques.

I.2.2 Diminution de la conductivité thermique

La conductivité thermique est dépendante de ses deux principales contributions : la conductivité thermique électronique κ_e et de réseau κ_L .

La première peut être contrôlée par la concentration en porteurs de charge, un bon compromis étant encore une fois trouvé pour les semi-conducteurs. Les porteurs doivent contribuer un minimum à la conduction thermique lorsqu'ils migrent dans le matériau.

Une stratégie importante dans le domaine de la thermoélectricité est de diminuer la conductivité thermique de réseau, celle-ci étant indépendante des propriétés électroniques. En effet, les phonons sont principalement responsables de la conduction thermique au travers des vibrations du réseau cristallin. Des efforts importants ont été

réalisés afin de maximiser la diffusion des phonons et la plupart des mécanismes qui y sont liés résultent de la structure du matériau.

I.2.3 Relation structure-propriétés

I.2.3.1 Structure électronique

Les matériaux thermoélectriques d'intérêt possèdent des structures électroniques ayant certaines caractéristiques particulières. En effet, les meilleurs matériaux sont des semi-conducteurs à faible bande interdite. Un trop faible écart en énergie peut néanmoins conduire à une contribution importante des porteurs de charge minoritaires dans la conduction, favorisant la thermodiffusion bipolaire en particulier à très haute température [39].

Le niveau de Fermi est dans l'idéal, situé en haut de la bande de valence. Dans les états d'énergie proches du niveau de Fermi, le coefficient Seebeck sera favorisé par une structure de bandes plates, c'est-à-dire avec une densité d'états élevée. A l'inverse, la mobilité des porteurs et donc la conductivité électrique seront optimisées par une dispersion importante des bandes d'énergie à proximité du niveau de Fermi. Ces deux conditions sont concurrentes et les propriétés de transport de matériaux viables pour la thermoélectricité ne sont généralement rencontrées que dans le cas de structures de bandes complexes comme celles de Bi_2Te_3 , l'un des meilleurs composés thermoélectriques connus à ce jour (Figure I.13, [54]).

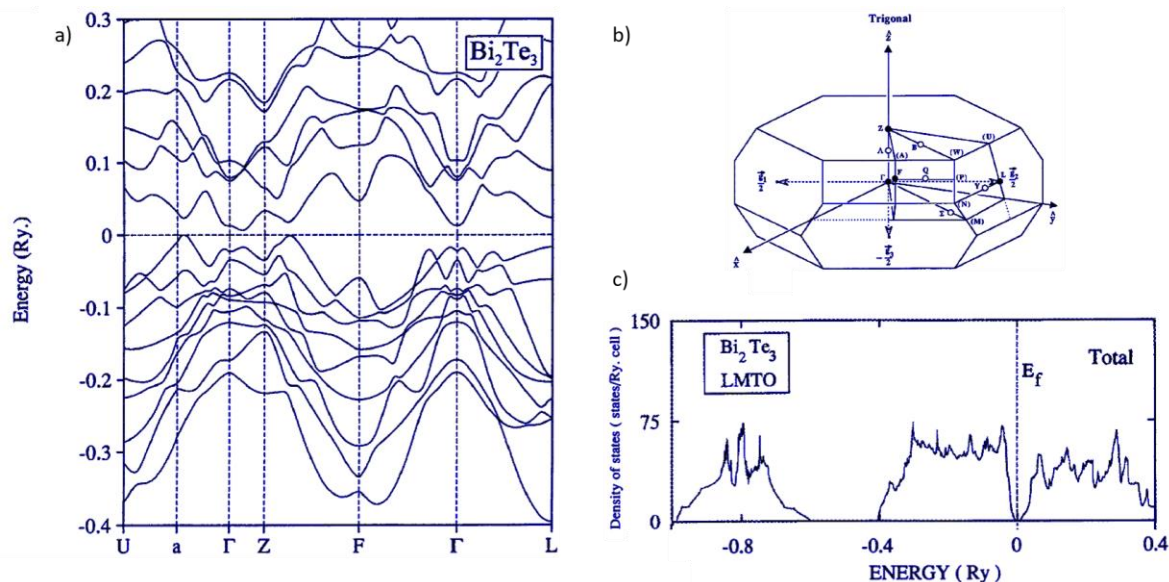


FIGURE I.13 - Structure électronique du Bi_2Te_3 (a) Structure de bande avec couplage spin-orbite (b) Première zone de Brillouin (c) Densité d'états totale. Tiré de [54].

I.2.3.2 Structure cristalline

Dans les matériaux cristallins, les atomes sont arrangés de façon ordonnée à longue distance dans les trois directions de l'espace. La description de l'agencement des atomes à l'échelle atomique revient à déterminer la structure cristalline des matériaux et constitue l'essence de la cristallographie. Pour des applications thermoélectriques, les structures intéressantes peuvent être de différentes natures, des plus simples (PbTe, SiGe, GeTe, Mg₂Si) aux plus complexes avec un nombre important d'atomes par maille et une masse atomique moyenne élevée[55] (Figure I.15c). La diversité de taille des atomes est également importante, car cela favorise les variations locales de densité. D'après la Figure I.14, les composés ioniques sont ceux possédant les conductivités thermiques de réseau les plus faibles[39]. De plus, un écart massique important entre les atomes composants le cristal ionique induit une conductivité d'autant plus réduite. Cependant, la mobilité électronique dans les solides ioniques est relativement faible. De ce point de vue, les matériaux présentant des liaisons covalentes sont plus performants pour la thermoélectricité. Néanmoins, on peut garder à l'esprit que la présence de liaisons ioniques au sein d'un matériau contribue à diminuer sa conductivité thermique de réseau.

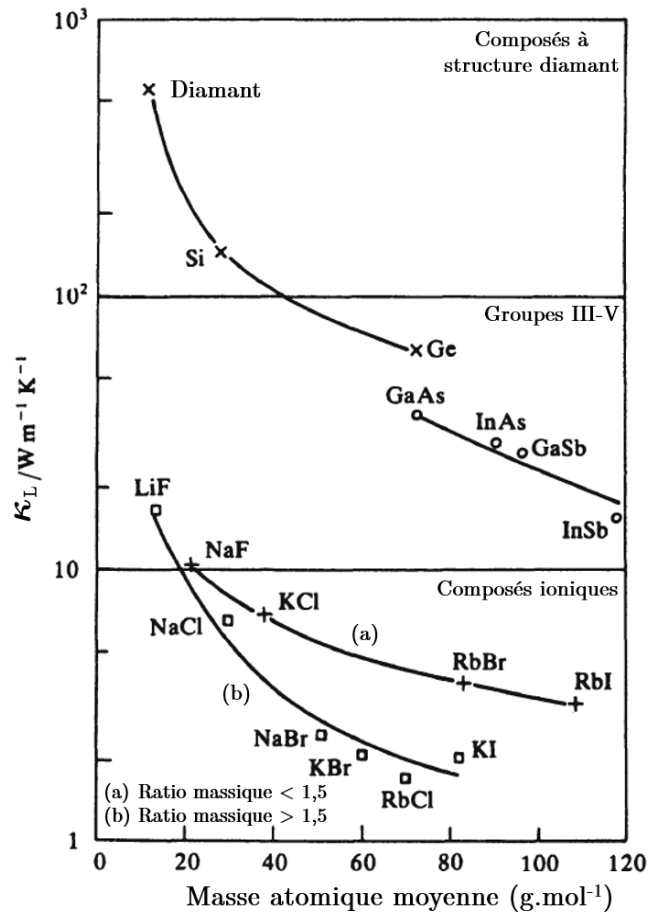


FIGURE I.14 - Evolution de la conductivité thermique de réseau en fonction de la masse atomique moyenne de plusieurs cristaux ioniques et covalents à température ambiante. Tiré de [39].

Depuis de nombreuses années, des efforts importants ont été dirigés vers l'étude de structures de matériaux à basse dimensionalité, c'est-à-dire présentant des arrangements en couches (Figure I.15a), ou en canaux, fortement anisotropes[56].

En effet, ces matériaux présentent souvent l'avantage de posséder de faibles conductivités thermiques de réseau du fait de la complexité structurale, ainsi qu'une bonne flexibilité chimique avec des impuretés ioniques pouvant s'insérer dans des cavités ou des sites cristallographiques vacants ainsi formés[34],[57].

D'autres structures de composés intéressantes sont celles présentant des éléments ou des assemblages liés de manière covalente dotés de paires libres et ainsi capable de

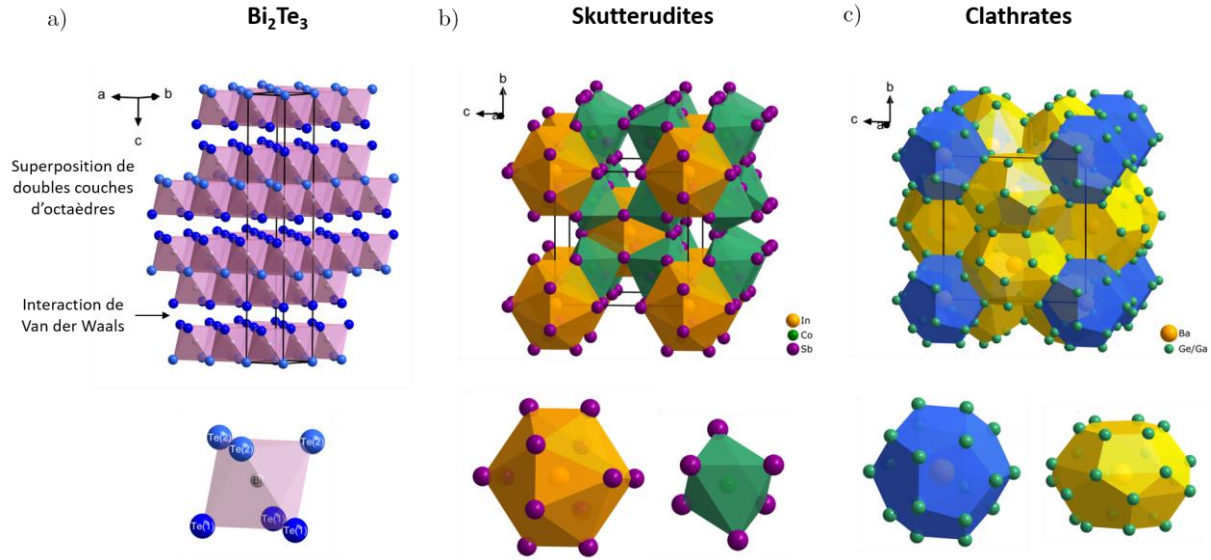


FIGURE I.15 – Structures cristallines de matériaux thermoélectriques. a) Bi_2Te_3 , b) Skutterudite $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, c) Clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

diffuser efficacement les phonons, tout en conservant des propriétés électroniques d'intérêt. C'est notamment le cas des skutterudites[58].

Le dopage par insertion ou substitution d'éléments dans la structure est par ailleurs généralement bénéfique pour la diffusion des phonons[59]. Ainsi, l'insertion ou la substitution d'impuretés dans la structure permet : (i) de contrôler la concentration en porteurs de charge pour améliorer les propriétés de transport électronique et (ii) de favoriser la diffusion des phonons et ainsi diminuer la conductivité thermique de réseau.

En réalité, la structure cristalline d'un matériau n'est jamais parfaite. La présence de fautes d'empilement ou de défauts ponctuels est courante et a une influence directe sur la diffusion des particules : modeste sur les porteurs de charges, mais forte sur les phonons. La présence de ce type de défauts est donc souhaitable pour diffuser les phonons et diminuer la conductivité thermique. Cependant, il est important de conserver la mise en ordre à longue distance et une bonne cristallinité pour assurer la bonne mobilité des porteurs de charge.

Un bon matériau thermoélectrique doit donc posséder une mise en ordre atomique à longue distance pour assurer la mobilité électronique et un comportement amorphe, désordonné pour les phonons afin de diminuer la conductivité thermique de réseau. Slack a développé le concept fondamental de PGEC (Phonon-Glass Electron-Crystal en anglais) pour l'obtention de bons matériaux thermoélectriques [3],[60]–[70].

Les phonons, de plus courte longueur d'onde, sont susceptibles d'être déviés par un désordre à courte distance, tandis que les porteurs, de longueur d'onde plus élevée, sont moins impactés par ces défauts cristallins (Figure I.16,[71]). Tant que la mise en ordre à longue distance est préservée, la mobilité des porteurs ne souffre pas de la présence de défauts ponctuels[39]. Ainsi, les phonons de longueur d'onde plus élevée ou de basse fréquence (phonons acoustiques) sont susceptibles d'être diffusés par les joints de grains

et d'éventuelles impuretés comme des inclusions ou des nanoparticules[16],[17],[71],[72]. Les phonons optiques donc de haute fréquence sont préférentiellement diffusés par les défauts ponctuels. La diffusion maximale des phonons dans un solide est atteinte dans le cas amorphe des verres où la conductivité thermique se situe autour de $\kappa = 0.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [48],[49],[59].

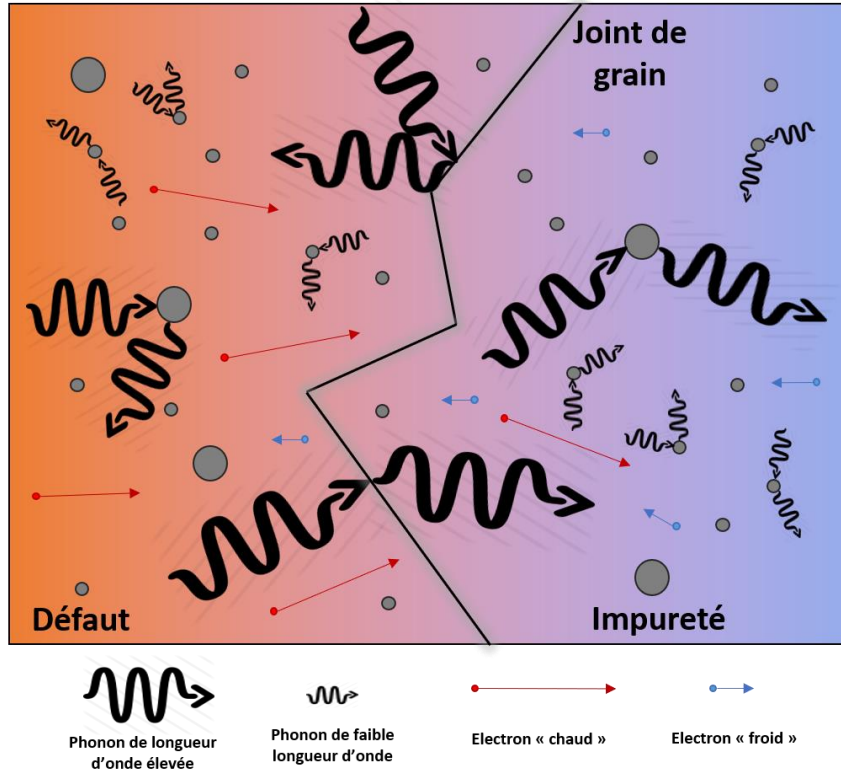


FIGURE I.16 – Schématisation de la diffusion des particules dans un matériau thermoélectrique. Les phonons de courte longueur d'onde (optiques) sont diffusés préférentiellement par les défauts ponctuels tandis que les phonons de longueur d'onde élevée (acoustiques) sont diffusés par les impuretés et les joints de grains. A l'inverse le libre parcours moyen des porteurs de charge n'est pas significativement impacté par ces centres de diffusion.

I.2.3.3 Microstructure

La microstructure d'un matériau désigne sa mise en forme à l'échelle microscopique et traduit la présence ou l'absence de défauts à cette échelle. Il s'agit de la distribution de taille de grain, du taux de densification, de l'homogénéité du matériau, ou de la présence de domaines polyphasés, par exemple. L'influence de la microstructure sur les propriétés du matériau est largement rapportée, en particulier pour l'optimisation des propriétés thermoélectriques [16],[67],[71],[73]–[80]. Une propriété importante est le taux de densification du matériau qui traduit la présence éventuelle de pores. Ces derniers peuvent jouer un rôle bénéfique pour la diminution de la conductivité thermique de réseau en diffusant les phonons, mais cela s'accompagne généralement d'une diminution importante des propriétés de transport électronique. De plus, une densité rela-

tive proche de 100% améliore la tenue mécanique. Cette propriété est recherchée pour assurer notamment l'intégration et la bonne tenue mécanique des jambes thermoélectriques dans les modules. On considère en thermoélectricité que le taux de densification des matériaux mesurés doit être supérieur à 95%[22].

De nombreuses autres possibilités d'optimisation sont envisageables concernant les propriétés microstructurales. Des efforts conséquents ont notamment été réalisés ces dernières années pour développer des matériaux nanostructurés, des composites, des films minces, dont les propriétés peuvent grandement varier lorsqu'on les compare aux mêmes systèmes avec des propriétés microstructurales non optimisées [71]–[73],[81]. On peut par exemple citer le cas de PbTe dopé dont l'inclusion de nanoparticules de SiC [79] ou de carbone C₆₀ [74] dans la matrice permet de diminuer la conductivité thermique de réseau κ_L de 30% à 750 K et de 50% à 800 K respectivement, permettant une augmentation significative de la figure de mérite dans chaque cas.

Bien qu'ayant permis des avancées importantes dans l'optimisation des propriétés thermoélectriques, ces considérations microstructurales ne font cependant pas partie des axes principaux d'études de ce travail.

I.2.4 Modules thermoélectriques

I.2.4.1 Performance en température

L'augmentation des performances d'un module thermoélectrique passe bien évidemment par l'implémentation de matériaux ayant une figure de mérite élevée. Le point culminant de la conversion énergétique survient dans un domaine de température qui peut notablement varier en fonction des matériaux. Il convient donc d'inclure dans les modules des jambes thermoélectriques dont le zT_{ave} est maximal dans un domaine de température le plus étendu possible [52]. Certains matériaux présentent des zT importantes sur une gamme de température relativement large. Néanmoins, il est possible

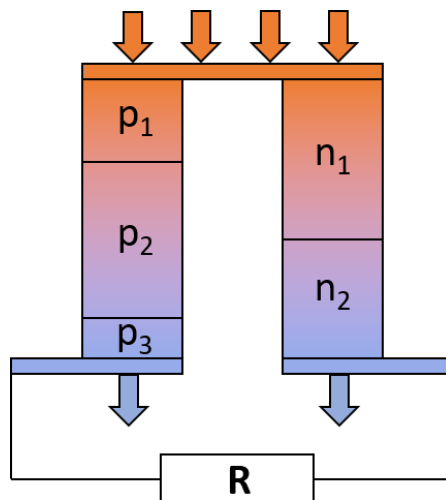


FIGURE I.17 – Combinaisons de jambes thermoélectriques en vue de l'optimisation du rendement d'un module en mode générateur de courant.

d'étendre l'efficacité en température sur des domaines plus larges en combinant certains matériaux de même type (n ou p) pour composer une jambe donnée (Figure I.17, [52]).

Chaque matériau est soigneusement choisi pour sa performance dans un certain domaine de température. En assemblant de manière judicieuse les différentes composantes de la jambe il est possible de maintenir un rendement optimal sur une gamme de température plus importante. On voit ainsi l'importance de développer des matériaux à haute performance (i) dans tous les domaines de température et (ii) avec une figure de mérite maximale dans une gamme étendue de température.

I.2.4.2 Contacts

Le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques passe par l'obtention de composés à forte performance en termes de propriétés de transport. La plupart des recherches se sont donc axées autour de l'obtention de nouveaux matériaux et de l'optimisation des matériaux existants afin de maximiser la figure de mérite. Cependant, bien que de nombreux matériaux possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes, ils présentent souvent d'autres problèmes en pratique, notamment lors de leur implémentation dans les modules car cet aspect n'a été à l'heure actuelle que relativement peu considéré [22]. Comme nous l'avons vu, une bonne tenue mécanique est nécessaire afin d'augmenter la fiabilité et la durabilité des modules. A cela s'ajoute d'autres complications au niveau des contacts assurant la jonction physique entre chaque jambe. Les contacts se comportent comme des barrières de diffusion et doivent posséder un certain nombre de critères pour maximiser la performance du module thermoélectrique :

- (i) une résistance de contact nulle,
- (ii) une conductivité thermique maximale,
- (iii) une tenue mécanique solide,
- (iv) un coefficient d'expansion thermique proche de la jambe thermoélectrique pour assurer la tenue mécanique en température,
- (v) une bonne stabilité en température à long terme.

Un mauvais contact entre le segment thermoélectrique et la jonction métallique engendre des pertes par effet Joule pouvant faire varier la performance du module par rapport à l'efficacité attendue. Cela peut également provoquer une mauvaise distribution du courant entre les parties conductrices au détriment une nouvelle fois de la performance du module[82].

Les problèmes de contacts entre la jambe thermoélectrique et la jonction métallique ne se résument pas à la simple interface entre les deux parties, mais plutôt en des zones intermédiaires composées de matériaux diffusés et des couches de séparation formant la plupart du temps des barrières de diffusion non-désirées. On regroupe ces contribu-

tions par une résistance spécifique que l'on appelle résistance de contact R_c . On définit la résistivité de contact (ou résistance de contact spécifique) par la relation (I.27) :

$$\rho_c = AR_c = A \frac{V_{jump}}{I} \quad (I.27)$$

Avec :

ρ_c	: Résistance de contact spécifique ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
A	: Aire de la coupe transversale (cm^2)
R_c	: Résistance de contact (Ω)
I	: Intensité du courant (A)
V_{jump}	: « Saut » de tension entre la jambe et le métal (V)

Un exemple de mesure de résistance de contact spécifique est présenté Figure I.18 dans le cas de Bi_2Te_3 . La détermination de cette résistance de contact permet d'estimer la contribution des éventuelles barrières de diffusion entre la jambe thermoélectrique et la jonction métallique. La recherche de matériaux possédant de bonnes compatibilités et formant de bons contacts, constitue une problématique importante dans l'optimisation des modules thermoélectriques[22].

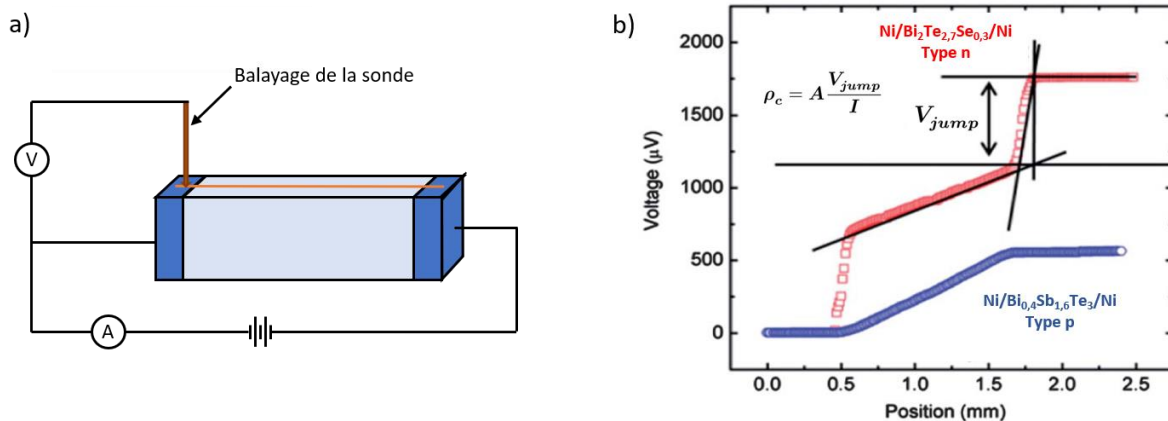


FIGURE I.18 – Mesure de résistance de contact a) Schéma du principe de mesure, b) Mesures de résistance de contact de deux échantillons de Bi_2Te_3 dopés n (rouge) et p (bleu) mis au contact du Ni. Le type n est caractérisé par un saut de tension soit une résistance de contact élevée tandis que le type p a une résistance de contact quasi-nulle. Tiré de [22].

I.3 Matériaux thermoélectriques actuels

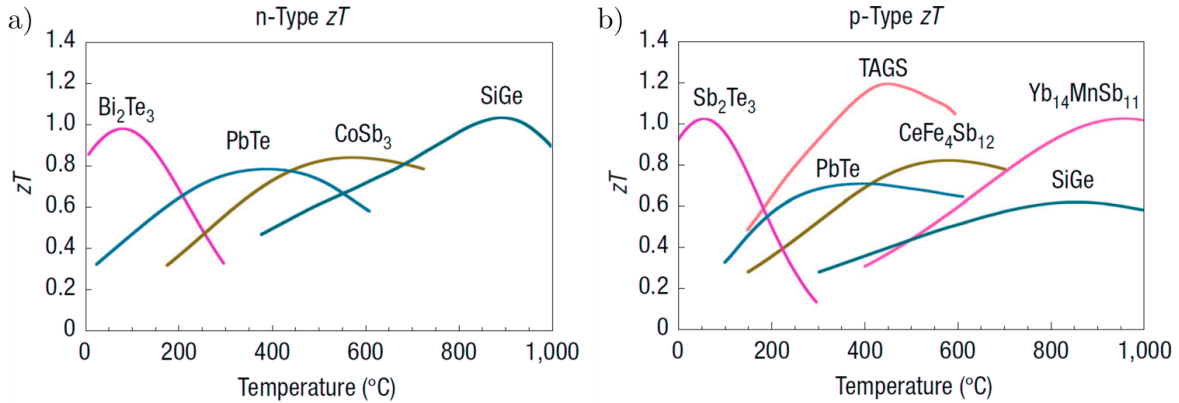


FIGURE I.19 – Evolution de la figure de mérite des principales familles de matériaux thermoélectriques a) de type-n, b) de type-p. Tiré de [2].

L'obtention de matériaux thermoélectriques viables en vue d'applications directes nécessite de développer des matériaux présentant une figure de mérite toujours plus élevée. Les travaux des dernières années ont permis d'améliorer significativement les propriétés de transport et la compréhension des mécanismes sous-jacents. La Figure I.19 présente une vue d'ensemble des principaux matériaux thermoélectriques développés en fonction du domaine de température et du type de porteurs. Une revue non-exhaustive des familles de composés les plus importantes est proposée dans cette partie, l'attention étant portée sur les chalcogénures et les matériaux adaptés à des applications à très haute température.

I.3.1 De l'ambiante aux températures modérées (< 800 K)

Le matériau thermoélectrique le plus répandu dans les applications thermoélectriques est Bi_2Te_3 . Une des principales raisons à cela est qu'il présente une des figures de mérite zT les plus intéressantes à température ambiante [54],[83]–[86]. Une alternative prometteuse découverte récemment réside dans le système Mg_3Bi_2 avec un $zT = 1,0 - 1,2$ à $400 - 500$ K pour la composition $Mg_3Sb_{0.6}Bi_{1.4}$ [87] de type n. Cependant, Bi_2Te_3 et ses dérivés restent très largement les matériaux les plus utilisés à l'heure actuelle. Les matériaux optimisés sont $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ pour le type p et $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ pour le type n. Ils présentent tous les deux une figure de mérite autour de 1 à température ambiante. La faible bande interdite (0,14 eV) permet d'obtenir des valeurs de coefficient Seebeck ($\pm 200 \mu V.K^{-1}$) et de résistivité ($\sim 1 m\Omega.cm$) intéressantes à l'ambiante, avec un facteur de puissance maximal de $50 \mu W.cm^{-1}.K^2$ pour le type n et de $35 \mu W.cm^{-1}.K^2$ pour le type p [83]. Cette différence s'explique par la mobilité plus importante des électrons par rapport aux trous : respectivement $525 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ contre $400 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

Par ailleurs, lorsque la température augmente, la présence d'une faible bande interdite a pour conséquence d'activer rapidement les porteurs de charge minoritaires, di-

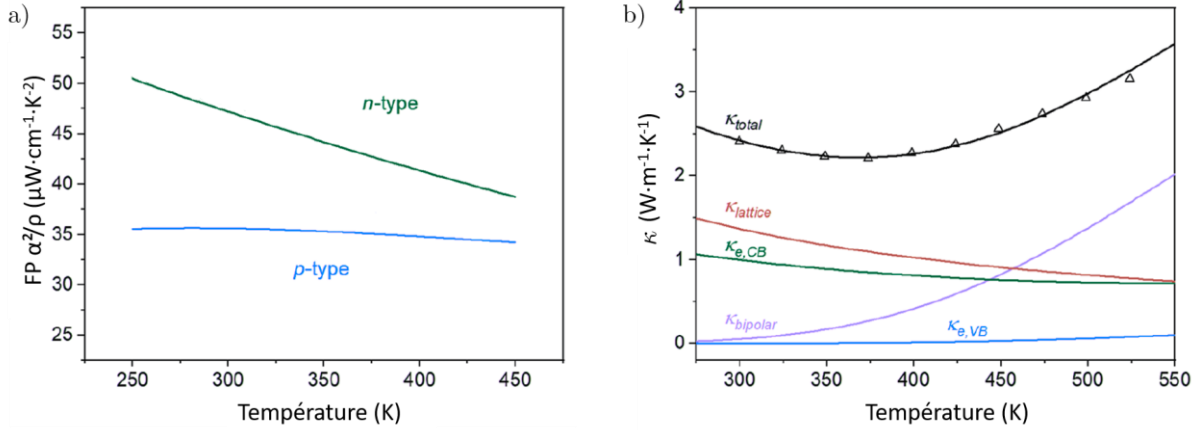


FIGURE I.20 - Propriétés de transport du Bi₂Te₃ en fonction de la température. a) Facteur de puissance du type n et p, b) conductivité thermique et ses différentes contributions électroniques et de réseau. La contribution bipolaire des paires électrons-trous devient prédominante à haute température. Tiré de [83].

minuant d'une part le facteur de puissance, et augmentant d'autre part la conductivité thermique (Figure I.20).

Le développement d'autres matériaux plus adaptés dans le domaine de température compris entre 500 K et 800 K s'est donc avéré nécessaire. L'exemple de PbTe, largement répandu, est présenté ici. PbTe cristallise dans la structure cubique NaCl ($Fm\bar{3}m$).

Les propriétés de transport de PbTe ont été largement améliorées ces dernières années avec des performances tout à fait remarquables. Les meilleures propriétés sont observées pour PbTe dopé p, avec un zT_{max} de 2,5 à 923 K pour Pb_{0.98}Na_{0.02}Te-8%SrTe. Cette valeur élevée s'explique par la convergence des bandes de valence de PbTe dopé et de SrTe introduit dans la matrice, combiné à une diffusion des phonons accrue permettant une diminution de la conductivité thermique jusqu'au voisinage de la limite théorique avec $\kappa = 0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [88]. D'autres travaux ont montré des performances similaires avec des $zT_{\text{max}} > 2$ pour le type p : Pb_{0.96}Na_{0.04}Te [89], Na_{0.03}Eu_{0.03}Cd_{0.03}Pb_{0.91}Te [90], Na_{0.04}Pb_{0.96}Ag_{0.02}Te [91], Pb_{0.96}Tl_{0.02}Na_{0.02}Te [92] notamment.

En revanche, les figures de mérite de PbTe de type n sont plus modestes (Figure I.21). De nombreux travaux ont porté sur son amélioration en vue de l'intégration des deux types n et p dans des modules[93]. Des zT_{max} de 1,4 à 773 K, 1,5 à 773 K, 1,55 à 723 K ont été rapportés respectivement pour Pb_{0.98}In_{0.005}Sb_{0.015}Te_{0.94}S_{0.06} [94], Pb_{0.975}Cr_{0.025}Te [95], Pb_{0.975}Ga_{0.025}Te-0,25% ZnTe [96]. Bien que les valeurs de figure de mérite maximales soient toujours à relativiser par rapport aux figures de mérite moyennes que l'on rencontre en pratique dans les modules, ces résultats sont très encourageants pour atteindre des rendements énergétiques supérieurs à ceux actuels, que ce soit en mode générateur ou en réfrigération. Malheureusement, la toxicité du plomb est un frein pour les applications et l'intégration de ces matériaux dans les modules.

De nombreux autres composés à base de chalcogènes sont développés dans ce domaine de température. On peut par exemple citer les TAGS de composition type $(\text{AgSbTe}_2)_{0.15}(\text{GeTe})_{0.85}$ ($zT_{\text{max}} = 1,36$ à 700 K)[97] récemment optimisé par dopage au Nd ($zT_{\text{max}} = 1,65$ à 727 K)[98], les LAST de composition type $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ ($zT_{\text{max}} = 1,5$ à 700 K)[99], ou encore TlInTe_2 ($zT_{\text{max}} = 1,8$ à 300 K)[100] et $\text{AgSn}_4\text{SbTe}_6$ ($zT_{\text{max}} = 1$ à 723 K)[80].

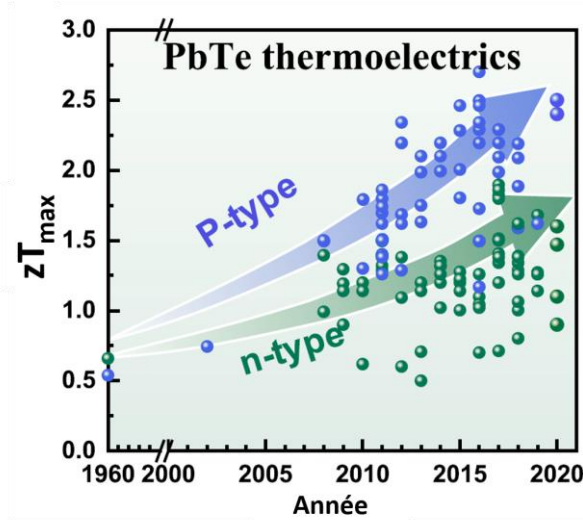


FIGURE I.21 – Performances thermoélectriques du PbTe. a) Evolution de la figure de mérite maximale des types p et n en fonction du temps, b) Evolution de la figure de mérite en température de PbTe de type n optimisé par différentes stratégies. Tiré de [93].

I.3.2 Très hautes températures (> 800 K)

On s'intéresse dans cette partie aux matériaux dont les propriétés sont adaptées pour des applications à très hautes températures, c'est-à-dire pour des températures supérieures à 800 K. Deux matériaux sont présentés : le siliciure de germanium et $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Ce sont les deux principaux matériaux actuellement utilisés dans ce domaine de température.

I.3.2.1 SiGe

Si et Ge sont tous deux des semi-conducteurs à large bande interdite cristallisant dans la structure diamant. Leur haut point de fusion (936 °C pour Ge et 1420 °C pour Si) est une caractéristique intéressante en vue d'éventuelles applications à haute température[39]. Cependant, leur conductivité thermique importante entraîne une faible figure de mérite.

Le composé binaire SiGe est un matériau qui a été développé dans les années 1960, lorsqu'il a été montré que l'insertion de Ge dans une matrice de Si diminue drastiquement sa conductivité thermique par formation de défauts ponctuels. Il s'agit donc en réalité d'une solution solide $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ avec une concentration en Ge proche de $x = 0,20$ pour les applications thermoélectriques. En effet, $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ possède des propriétés de transport intéressantes à haute température avec, à $900\text{-}950\text{ °C}$, $zT_{\text{max}} = 1$ pour le type n [101] et $zT_{\text{max}} = 0,65$ pour le type p [102]. Le dopage et la nanostructuration de ce matériau ont permis d'améliorer ces figures de mérite avec notamment des nanocomposites de SiGe de type n, relevant $zT_{\text{max}} = 1,3$ à 900 °C [103], et également pour le type p avec $zT_{\text{max}} = 0,95$ [104].

La conductivité thermique du SiGe reste néanmoins relativement élevée en comparaison aux autres matériaux thermoélectriques de structures plus complexes (Figure I.22).

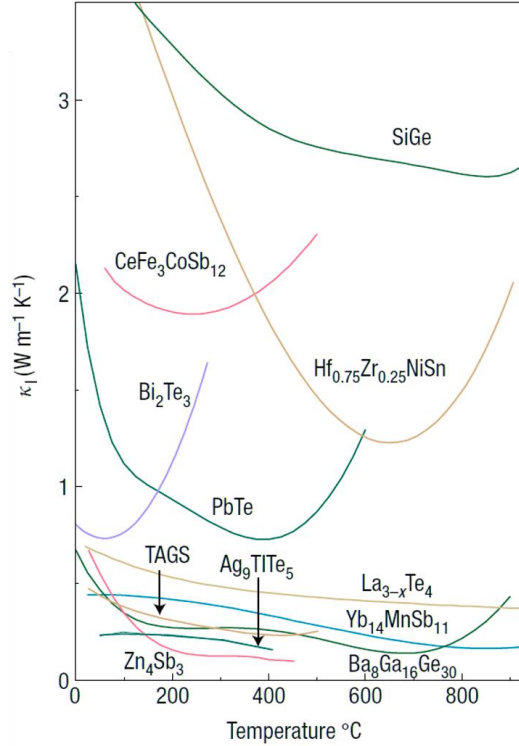


FIGURE I.22 – Conductivités thermiques de réseau de SiGe, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ et des principales familles de matériaux thermoélectriques. Tiré de [2].

I.3.2.2 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ est un composé appartenant à la famille des phases de Zintl. Ces composés ont été étudiés pour la première fois par Edward Zintl dans les années 1930 et sont intéressants pour la thermoélectricité en raison de leur tendance à s'approcher du concept PGEC (Phonon-Glass, Electron-Crystal) de Slack[3],[105]–[107]. En effet, les phases de Zintl sont généralement composées de cations et d'anions présentant une forte différence d'électronégativité ; ce qui permet un transfert complet des électrons. Les cations sont des alcalins/alcalino-terreux ou des terres rares. Les anions ou le réseau anionique sont généralement des éléments du groupe 5 et 6 ainsi que des métaux de transition et sont liés de manière covalente, permettant une bonne mobilité des porteurs de charge. Les cations quant à eux, permettent de diffuser largement les phonons en créant du désordre et en formant des liaisons ioniques avec le sous-réseau anionique. Ces composés présentent de plus une bonne flexibilité chimique permettant d'ajuster la concentration en porteurs et ainsi d'optimiser les propriétés de transport. La complexité structurale des phases de Zintl est importante, ces derniers présentent

donc de faibles conductivités thermiques de réseau. C'est pourquoi ils sont de bons candidats pour des applications thermoélectriques.

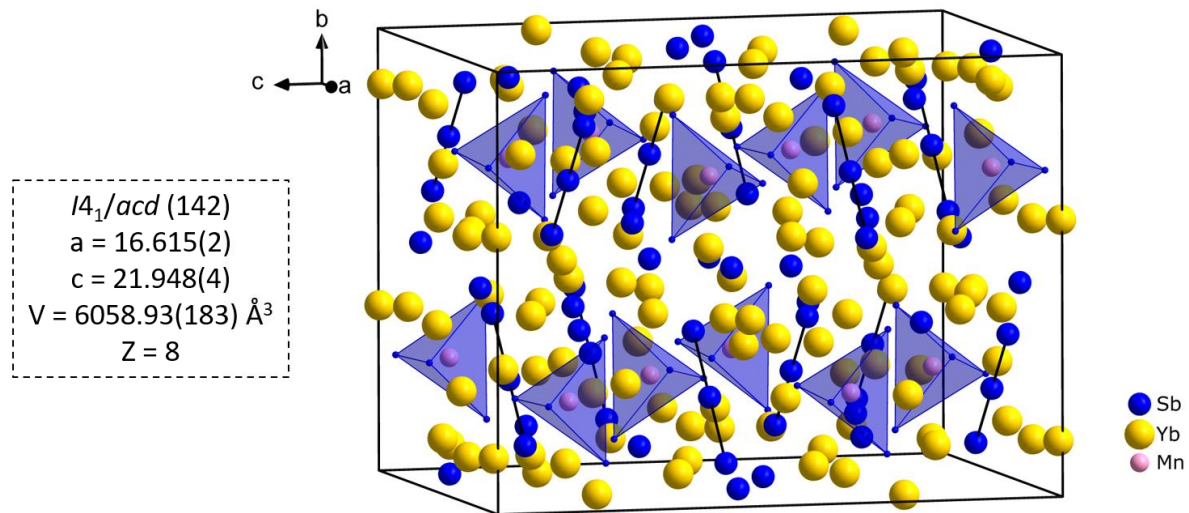


FIGURE I.23 – Maille élémentaire de $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ composée de huit unités formulaires. Chaque unité formulaire contient un tétraèdre $[\text{MnSb}_4]^{10-}$ (tétraèdres bleus), un trimère $(\text{Sb}_3)^{7-}$, sept anions Sb^{3-} isolés et quatorze contre-cations Yb^{2+} (en jaune).

$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ cristallise dans une structure quadratique complexe[38](Figure I.23). Selon le formalisme de Zintl-Klemm, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ se décompose selon plusieurs entités atomiques ioniques : quatorze Yb^{2+} liés par liaison ionique aux édifices anioniques, à savoir, un polyèdre $[\text{MnSb}_4]^{10-}$, un trimère $[\text{Sb}_3]^{7-}$ et quatre anions Sb^{3-} . La présence du sous-réseau anionique lié par liaison covalente implique une bonne mobilité des porteurs de charge dans cette structure. Par ailleurs, la complexité structurale et la présence de larges cations Yb^{2+} participent à la diffusion des phonons et sont responsables de la très faible conductivité thermique de réseau de ce composé (Figure I.22, [2]).

Les propriétés thermoélectriques de $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ sont présentées Figure I.24 [105]. Ce matériau adopte un comportement métallique avec une résistivité de l'ordre de $5,3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 1200 K . Bien que le facteur de puissance reste relativement modeste avec un pic à $0,62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 1150 K , la figure de mérite dépasse l'unité à 1200 K . Cela est notamment dû à la très faible conductivité thermique de ce composé. Il s'agit donc d'un paramètre très important pour l'obtention de bons zT . Il est donc bénéfique, pour l'obtention de matériaux thermoélectriques performants, de rechercher des matériaux à structure complexe comme $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ avec une très faible conductivité thermique et d'ensuite chercher à optimiser la concentration en porteurs pour améliorer le facteur de puissance[107]. Un effet de synergie est de plus profitable lors d'un dopage qui induit du désordre supplémentaire. La présence de ces centres de diffusion supplémentaires peut réduire d'autant plus la conductivité thermique. C'est cette stratégie qui a été privilégiée et mise en œuvre pour les matériaux étudiés dans la suite de ce travail.

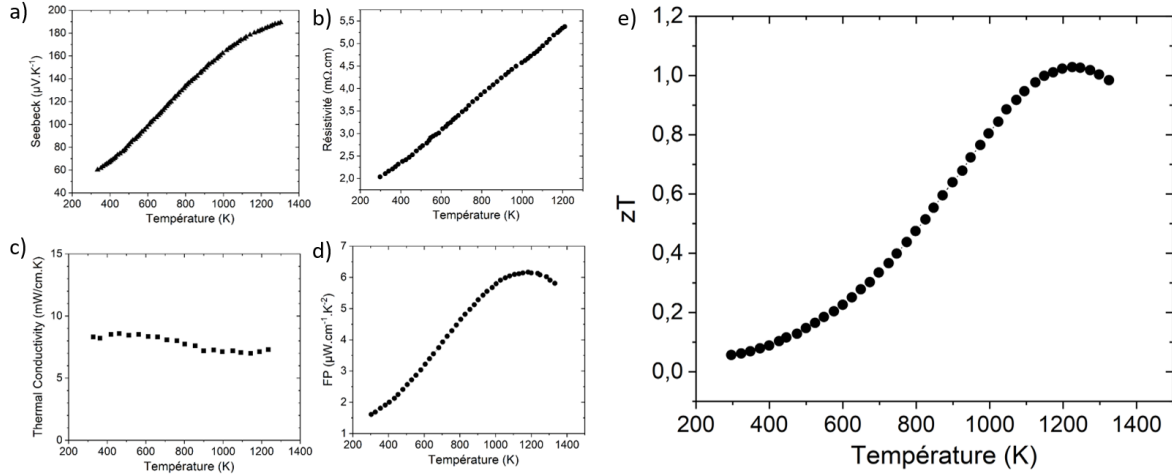


FIGURE I.24 – Evolution des propriétés de transport de $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ en fonction de la température. a) Coefficient Seebeck b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Facteur de puissance, e) Figure de mérite. Tiré de [38].

Un autre composé du même système ternaire Yb – Mn – Sb a été découvert récemment : $\text{Yb}_{21}\text{Mn}_4\text{Sb}_{18}$, et ses propriétés ont été rapportées. La structure présente une complexité similaire et la conductivité thermique de réseau est à nouveau très faible ($\kappa = 0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), aboutissant à une figure de mérite $zT = 0,8$ à 800 K [108]. De nombreux autres composés assimilés à des phases de Zintl ont également été étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques [16],[22],[105],[107]. Il ne fait aucun doute que l'étude de matériaux possédant ces caractéristiques seront des systèmes chimiques de choix pour la découverte de figures de mérite élevées, en particulier dans le domaine des très hautes températures.

I.4 Cadre de ce travail

Plusieurs approches sont envisageables dans la recherche de matériaux thermoélectriques performants. On peut chercher parmi diverses méthodes à (i) prospecter des systèmes chimiques peu explorés afin de trouver de nouvelles structures susceptibles d'avoir de bonnes propriétés thermoélectriques, (ii) étudier des matériaux dont les structures ont déjà été rapportées, présentent un intérêt concernant les problématiques en thermoélectricité mais dont les propriétés de transport n'ont pas été mesurées, (iii) améliorer des matériaux thermoélectriques déjà connus afin d'optimiser les performances. Ces trois principaux axes ont été développés dans ce travail de thèse, au travers de trois systèmes chimiques différents : les pseudo-hollandites (approche (i)), les chalcogénures de niobium (approche (ii)) et les antimoniures de terres rares (approche (iii)) qui seront respectivement détaillés dans les chapitres III, IV et V. Le choix de ces systèmes a été motivé par la réponse qu'ils apportent aux différentes problématiques développées précédemment, et notamment leur propension à présenter des propriétés

de transport optimales dans le domaine des très hautes températures. Ce domaine est défini comme étant compris entre 800 K et 1300 K.

La Figure I.25 présente la classification périodique des éléments où les différents éléments composants les systèmes chimiques de ce travail sont mis en relief.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

The periodic table shows elements grouped by color based on their classification:

- Orange (Pseudo-Hollandites, Chapitre III):** Elements 13, 14, 15, 16, 17, 18, 34, 35, 36, 52, 53, 54, 82, 83, 84, 85, 86, 113, 114, 115, 116, 117, 118.
- Green (Chalcogenures de Niobium, Chapitre IV):** Elements 16, 34, 52, 82, 116.
- Blue (Antimoniures de terres rares, Chapitre V):** Elements 113, 114, 115, 116, 117, 118.

Legend:

- Pseudo-Hollandites Chapitre III
- Chalcogenures de Niobium Chapitre IV
- Antimoniures de terres rares Chapitre V

Table Structure:

PERIODE (1 to 7) and **GRUPE** (1 to 18) are indicated on the left and top.

NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985) and **NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)** are shown above the main table.

SYMBOLS: **N** (NUMÉRO ATOMIQUE), **B** (MASSE ATOMIQUE RELATIVE (1)), **B** (SYMBOL), **B** (NOM DE L'ÉLÉMENT).

LANTHANIDES: 57 La (138.91), 58 Ce (140.12), 59 Pr (140.91), 60 Nd (144.24), 61 Pm (145), 62 Sm (150.36), 63 Eu (151.96), 64 Gd (157.25), 65 Tb (158.93), 66 Dy (162.50), 67 Ho (164.93), 68 Er (167.26), 69 Tm (168.93), 70 Yb (173.05), 71 Lu (174.97).

ACTINIDES: 89 Ac (227), 90 Th (232.04), 91 Pa (231.04), 92 U (238.03), 93 Np (237), 94 Pu (244), 95 Am (243), 96 Cm (247), 97 Bk (247), 98 Cf (251), 99 Es (252), 100 Fm (257), 101 Md (258), 102 No (259), 103 Lr (262).

Copyright © 2017 Eni Generali

FIGURE I.25 – Classification périodique des éléments. Les éléments impliqués dans un des trois systèmes étudiés dans cette thèse sont représentés en orange (pseudo-hollandites), vert (chalcogénures de niobium) et bleu (antimoniures de terres rares).

Conclusion du Chapitre I

Les matériaux thermoélectriques permettent la conversion directe de chaleur en électricité. La performance des modules associés dépend de la figure de mérite des jambes intégrées. A l'heure actuelle, les performances de ces modules sont limitées et les applications restent à l'état de niche technologique. Pour aller vers des applications à plus grande échelle, le développement de nouveaux matériaux est nécessaire. Le contrôle de la concentration en porteurs de charge est primordial, car un compromis doit être trouvé entre mobilité et masse effective des porteurs de charge afin de maximiser le facteur de puissance. Les meilleurs matériaux thermoélectriques sont en général des semiconducteurs fortement dopés n ou p à faible bande interdite ou des semi-métaux. De plus, la conductivité thermique doit être minimisée autant que possible. Plusieurs solutions ont prouvé leur efficacité comme la création de défauts ponctuels, la nanostructuration, le dopage, l'inclusion d'impuretés neutres, parmi tant d'autres. Les études de ces dernières années ont montré que des effets synergiques peuvent être atteints en augmentant la quantité de défauts tout en conservant les propriétés de transport électroniques.

Le domaine des très hautes températures ne déroge pas à ces principes. On peut chercher à développer des matériaux de bande interdite plus large afin de limiter les phénomènes de diffusion bipolaire qui peuvent être favorisés à haute température. Des composés présentant une certaine complexité structurale avec des mailles contenant beaucoup d'atomes sont également des cibles de choix. La principale stratégie employée dans les systèmes chimiques étudiés est d'opter pour des matériaux à très faibles conductivités thermiques de réseau et de les doper afin d'optimiser la concentration en porteurs de charge. L'attention sera portée sur des matériaux à propriétés de transport optimales à très hautes températures, c'est-à-dire supérieures à 800 K, car comme nous l'avons vu peu de matériaux ont été développés dans ce domaine de température.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

Chapitre II - Méthodes expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes méthodes expérimentales utilisées pour réaliser ces travaux de thèse. Les manipulations ont été effectuées dans deux laboratoires distincts, le CRISMAT à Caen et le NIMS à Tsukuba. Les différents équipements et techniques utilisés dans chacun des laboratoires seront explicités.

II.1 Synthèses

II.1.1 Synthèses haute température

II.1.1.1 Tube scellé de silice vitreuse

Il s'agit de la synthèse haute température classique en chimie du solide, réalisée en tube de silice vitreuse. Cette technique est largement répandue du fait de la faible réactivité de la silice avec de nombreux éléments et permet des réactions jusqu'à une température de 1100°C. Les précurseurs sont introduits dans le tube sous atmosphère ambiante ou inerte (en boîte à gants sous Argon notamment). Le tube est alors isolé hermétiquement à l'aide d'un connecteur Stäubli puis scellé sous vide statique ou dynamique à la flamme (Figure II.1). Un traitement thermique est ensuite appliqué en introduisant le tube dans un four tubulaire ou à moufles.

Cette technique est la plus utilisée car elle permet de couvrir un grand nombre de réactions à haute température, dont celles impliquant des chalcogénures en particulier. Cependant, elle présente certaines limites, comme la réaction de la silice avec certains éléments dont plusieurs utilisés dans cette thèse comme le baryum ou les terres rares par exemple. C'est pourquoi la synthèse de ces derniers se fait dans des conditions plus adaptées.

II.1.1.2 Tube scellé de niobium

Cette technique de synthèse est beaucoup moins répandue. Elle est utilisée pour la synthèse de composés présentant des limitations en synthèse classique en tube de silice

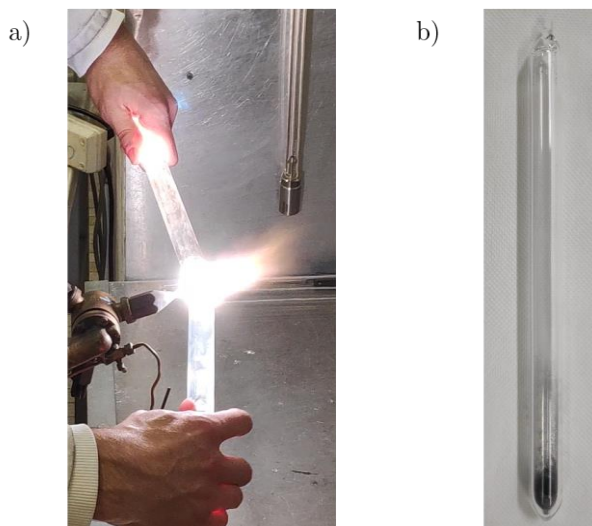


FIGURE II.1 – a) Scellage sous vide dynamique d'un tube de silice vitreuse, b) Tube de silice après réaction à haute température d'un chalcogénure de niobium.

vitreuse. C'est notamment le cas des antimoniures de terres rares développés dans le chapitre V de ce travail. Cette technique demande du matériel spécifique et demeure relativement onéreuse, c'est pourquoi elle n'est que relativement peu employée dans la littérature.

Les tubes métalliques utilisés dans ce travail sont des tubes en niobium. Ce métal a été choisi pour sa réactivité nulle avec les pnictogènes (Sb, Bi notamment) ainsi que les terres rares (les lanthanides). Il constitue donc un matériau de choix pour la synthèse de ces composés. Les tubes de niobium sont utilisés comme des capsules dans lesquelles les précurseurs vont réagir.

Préparation des tubes

Les tubes de niobium sont tout d'abord découpés en petits tubes de longueur ajustable en fonction de la quantité de matière à faire réagir. Ils sont alors plongés dans un mélange acide de type eau régale (3/4 acide chlorhydrique HCl + 1/4 acide nitrique HNO₃) auquel on ajoute quelques gouttes d'acide fluorhydrique (HF) concentré afin de décaper leur surface et notamment enlever l'éventuelle couche d'oxyde pouvant être nuisible au cours de la réaction à venir. Il convient de prendre toutes les dispositions nécessaires avant d'utiliser l'acide fluorhydrique. L'extrémité des tubes est alors pliée à l'aide d'une pince-étau afin de pouvoir ensuite les sceller correctement. Environ 1 cm de tube fermement plié est nécessaire pour assurer une bonne soudure (Figure II.2a).

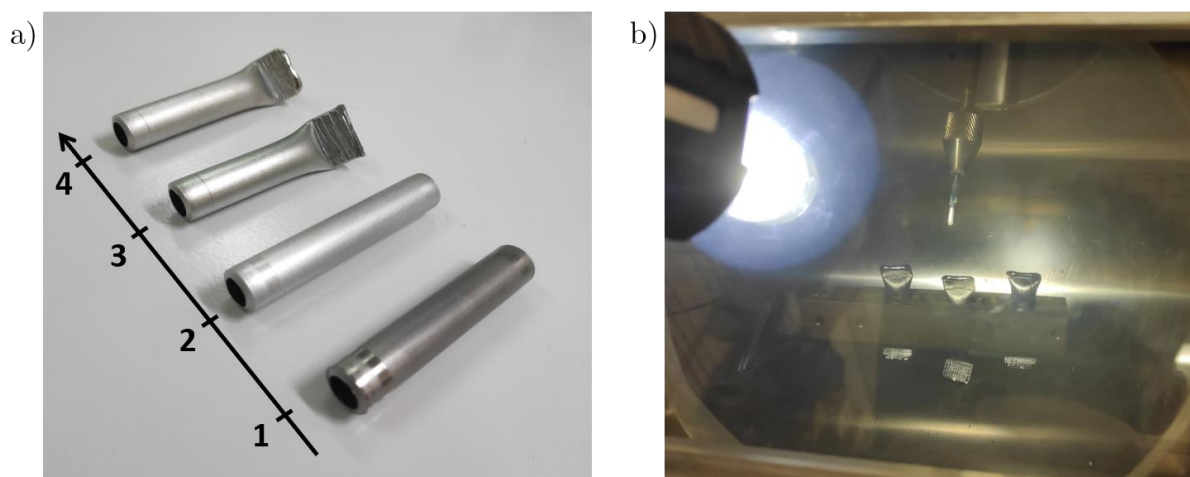


FIGURE II.2 – a) Processus de traitement des tubes de niobium 1 : Tube brut découpé ; 2 : Tube décapé à l'eau régale + acide fluorhydrique ; 3 : tube plié pour soudure au four à arc ; 4 : Tube scellé. b) Tubes scellés dans le four à arc.

Le tube est alors placé en four à arc fait maison. Ce dernier est composé d'une enceinte hermétique raccordée au réseau d'argon de haute pureté ainsi que de deux électrodes mobiles branchées à un générateur de courant. Les tubes sont placés sur un support métallique afin d'assurer le passage des électrons entre les deux électrodes. Trois cycles de pompage d'au moins 15 minutes sont réalisés afin d'assurer une atmosphère en argon la plus pure possible. Au dernier cycle, l'enceinte est placée en légère



FIGURE II.3 – Tubes de niobium scellés en tube de silice.

antimoniures de terres rares à température ambiante. Les tubes ainsi scellés sont ensuite placés dans des tubes de silice vitreuse de plus gros diamètre scellés sous vide dynamique afin de réaliser les synthèses haute température sans que le niobium ne s'oxyde (Figure II.3).

II.1.2 Croissance de monocristaux

La synthèse des monocristaux étudiés dans ce travail ont été réalisés par la méthode de transport en phase vapeur. Les précurseurs sont introduits dans un système fermé comme un tube de silice vitreuse et placés sous une pression partielle variable en fonction des systèmes chimiques. Ainsi, la présence de la phase vapeur au sein du système permet le transport des espèces chimiques vers les zones de cristallisation où les germes vont donner naissance aux cristaux. La formation de la phase vapeur se fait par élévation de température, et il peut s'agir d'un des éléments précurseurs, comme c'est souvent le cas pour les chalcogénures par exemple. Il suffit alors d'introduire le chalcogène en léger excès par rapport à la composition de la phase désirée. De nombreuses considérations thermodynamiques comme l'enthalpie, l'entropie ou la chaleur spécifique peuvent être pris en compte pour améliorer les conditions de cristallisation d'une phase donnée. En pratique, les réactifs sont ici chauffés à la température suffisante pour faire réagir tous les précurseurs puis le système est refroidit à une vitesse très lente (entre 5 °C/h et 10 °C/h) afin de permettre la cristallisation de la phase désirée et la formation de monocristaux de taille suffisante (plusieurs dizaines de microns environ).

surpression ($P \sim 1,1$ atm) d'argon arcal. Le scellage par arc électrique peut alors être mené. Le générateur de courant est placé à une tension d'environ 12 V entre les électrodes. L'arc électrique se forme lorsque l'on approche l'électrode verticale du tube. En balayant l'électrode horizontalement le long de l'extrémité du tube, on vient fondre le métal et ainsi le souder (Figure II.2b).

La même procédure est répétée lorsque les réactifs sont pesés et introduits, de manière générale sous atmosphère inerte en boîte à gants. L'autre extrémité du tube est à son tour plié et ce dernier est placé dans un pot hermétique sous argon. Le transfert jusqu'au four à arc est ensuite réalisé en moins de 30 secondes pour limiter au maximum le risque d'oxydation. Ce délai est acceptable en ce qui concerne l'oxydation des

II.1.3 Broyeur planétaire

Le broyeur planétaire est une technique permettant à la fois le broyage simple de précurseurs, mais également la mécanosynthèse, c'est-à-dire la synthèse de composés par broyage mécanique. Ce type de broyeur est composé de bols de broyage insérés dans un plateau tournant et contenant un certain nombre de billes. Le broyeur utilisé est un FRITSCH PULVERIZETTE 7 Micro Mill Premium Line avec des bols de 20 mL ou 45 mL en carbure de tungstène et des billes de 10 mm de diamètre également en WC. Les bols sont mis en rotation dans le sens inverse du plateau principal, permettant le broyage des précurseurs selon deux mécanismes principaux : (i) le soudage à froid, « cold-welding » en anglais, qui correspond à l'écrasement des précurseurs lors de la rotation des billes sur les parois du bol, et (ii) l'énergie d'impact, qui survient lorsque les billes viennent frapper la paroi opposée grâce à la force centrifuge en transférant l'énergie cinétique accumulée à la poudre se trouvant entre les deux. Ce type de broyeur a été utilisé au laboratoire CRISMAT.

De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour la mécanosynthèse, en particulier : (i) le ratio billes/poudre, (ii) le nombre de billes, (iii) la taille des billes, (iv) le volume libre, (v) la durée de broyage, (vi) l'atmosphère de broyage, ou encore (vii) la présence ou non d'une phase liquide. A cela s'ajoute des paramètres propres au broyeur utilisé, pour le broyeur planétaire il s'agit notamment de (i) la vitesse de rotation du plateau tournant, (ii) la durée d'un cycle de broyage, (iii) le nombre de cycles (durée de broyage) ou encore (vii) le temps de pause entre chaque cycle. Ces paramètres peuvent être optimisés afin d'obtenir des poudres homogènes.

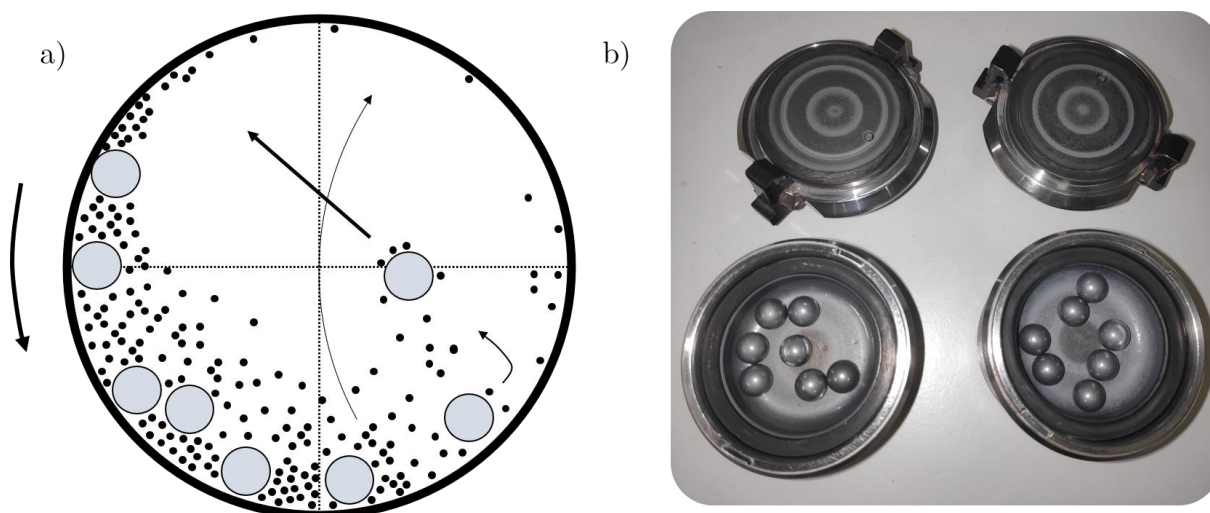


FIGURE II.4 – a) Illustration du broyage des précurseurs dans un bol de broyage planétaire, b) Exemple de bols utilisés (20mL)

II.1.4 Broyeur vibratoire

Le broyeur vibratoire, communément appelé « SPEX », est également une technique permettant la mécanosynthèse. Le mécanisme est ici un peu différent puisqu'il n'implique pas de rotation. Les billes introduites avec les précurseurs dans le conteneur vont frapper les parois au rythme de la fréquence de vibration imposée (fixe). Le mouvement de la jarre pendant le broyage peut se décrire comme le symbole infini ∞ . L'énergie d'impact est prédominante dans ce type de broyeur. Cette technique est reconnue comme étant une méthode de mécanosynthèse de haute énergie. Les broyeurs SPEX 8000D et 8000M ont été utilisés au NIMS, avec des jarres en acier de 65 cm³ remplies de deux billes en acier de diamètre 12,6 mm (Figure II.5).

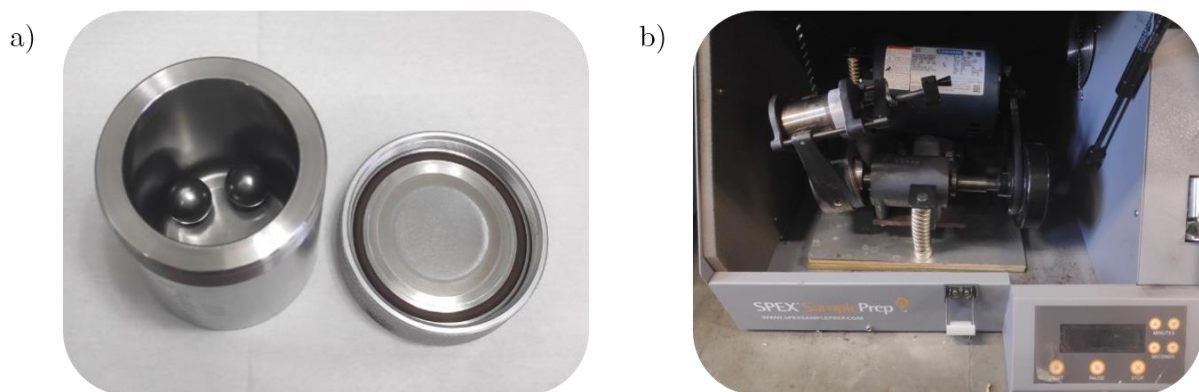


FIGURE II.5 – a) Jarre de SPEX en acier, b) SPEX 8000M avec la jarre mise en place.

II.2 Mise en forme (SPS)

Une fois le matériau synthétisé à l'état pulvérulent, il convient de le mettre en forme afin de pouvoir caractériser ses propriétés de transport. Une simple compression à la presse n'est pas satisfaisante car de nombreuses porosités résiduelles subsisteront et cela nuit tant aux propriétés mécaniques qu'aux propriétés de transport électroniques. Une autre technique de densification est donc nécessaire, l'échantillon est ainsi fritté par la technique dite de « Spark Plasma Sintering » pour SPS ou frittage flash en français. La quantité désirée de poudre est placée dans un moule en graphite et pressée entre deux pistons en graphite également. Du papier graphite est préalablement installé dans le moule afin d'éviter le contact direct de la poudre avec ce dernier. L'ensemble est recouvert d'une couche réfractaire isolante puis placé dans le SPS entre deux entretoises qui permettent à la fois de presser en continu et d'envoyer un courant pulsé dans le moule afin de le faire chauffer (Figure II.6). Avec l'augmentation de température et de pression, les cristallites coalescent et l'échantillon se densifie. On considère que la densification est satisfaisante lorsqu'elle atteint au moins 95 % de la densité théorique. Les densités expérimentales ont été mesurées par la méthode d'Archimède. Tous les cycles de frittages sont détaillés dans les parties correspondantes.

Le SPS utilisé au laboratoire CRISMAT est de type FCT HP D 25/1 (Figure II.6). Les échantillons ont été frittés dans des moules en graphite de diamètre $\varnothing 15$ mm, et sont d'épaisseur d'environ 3 mm après densification. La pastille dense ainsi obtenue est découpée afin d'obtenir un barreau de dimension $3 \times 3 \times 10$ mm³ environ et un parallélépipède rectangle de dimensions $6 \times 6 \times 1$ mm³.

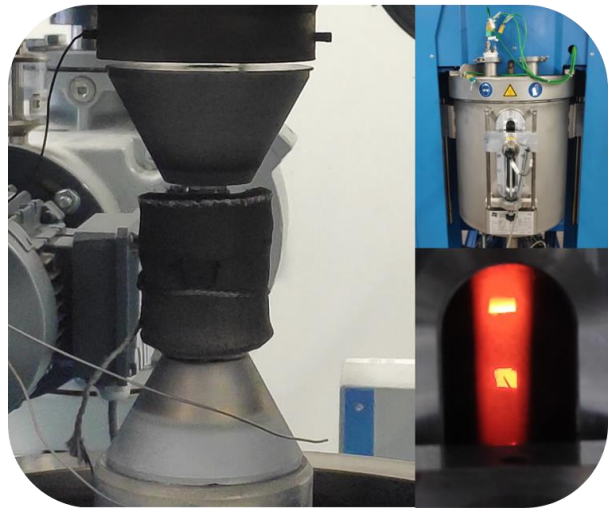


FIGURE II.6 – SPS utilisé au laboratoire CRISMAT.

Au laboratoire du NIMS, le SPS utilisé est un SPS-322Lx de DR. SINTER LAB Jr.[®]. Les échantillons ont alors été

frittés dans des moules de diamètres $\varnothing 10$ mm et d'épaisseur après densification d'environ 6 mm. La pastille densifiée obtenue permet l'obtention après découpe à la tronçonneuse d'un disque de diamètre $\varnothing 10$ mm et d'épaisseur 1 à 2 mm environ, ainsi que d'au moins un barreau de dimension $3 \times 3 \times 8$ mm³. Les dimensions ont été choisies afin de pouvoir caractériser les échantillons sur les différents équipements des deux laboratoires.

Les propriétés de transport ont été mesurées dans le sens parallèle pour la conductivité thermique et dans le sens perpendiculaire pour le coefficient Seebeck et la résistivité par rapport à la direction de pression de la SPS. En effet, des tests ont été réalisés en particulier sur les chalcogénures de niobium afin d'étudier une éventuelle différence en fonction du sens de mesure et les résultats n'ont montré aucune influence de ce dernier avec les techniques de synthèse et de mise en forme utilisées dans ces travaux de thèse.

II.3 Caractérisations physico-chimiques et structurales

Les échantillons synthétisés au cours de cette thèse ont fait l'objet de caractérisations structurales et de composition chimique, cela d'une part afin de déterminer leur structure cristallographique et d'autre part afin d'établir la nature des phases cristallines présentes. Cette partie décrit les différentes techniques utilisées à cette fin.

II.3.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Les échantillons polycristallins ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre. Cette technique repose principalement sur la loi de Bragg qui stipule que l'écart entre deux plans réticulaires issus d'une même famille est lié à la longueur d'onde et à l'angle du faisceau de rayons X incident [109] (II.1) :

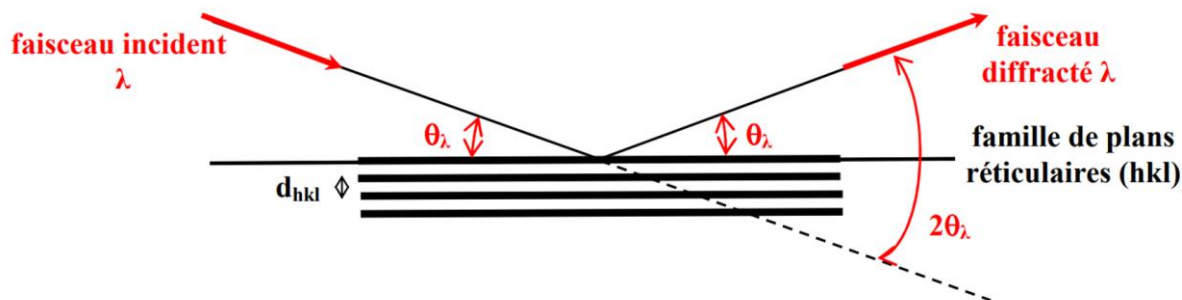


FIGURE II.7 – Illustration de la diffraction des rayons X par un échantillon polycristallin. Tiré de [109].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Plusieurs diffractomètres ont été utilisés en fonction des besoins et du laboratoire de travail. Les diffractomètres utilisés sont en géométrie Bragg-Brentano. Au CRISMAT, la pureté des échantillons a été analysés sur un diffractomètre Panalytical^{®Philips} X'Pert Pro MRD Panalytical équipé d'un détecteur PIXcel^{3D} et d'une source de rayons X au cuivre ($\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,540598 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K_{\alpha_2}} = 1,544426 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes monochromatisés ont été obtenus sur le diffractomètre D8 Advance Vario1^{®Bruker} composé d'un détecteur Lynx Eye et d'un monochromateur avant (Ge-111 type Johansson) permettant de sélectionner la K_{α_1} du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,540598 \text{ \AA}$).

Au NIMS, les échantillons ont été analysés sur un diffractomètre Rigaku SmartLab3 doté d'une source au cuivre également ($\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,540598 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K_{\alpha_2}} = 1,544426 \text{ \AA}$).

La détermination des phases cristallines présentes dans l'échantillon par l'indexation des réflexions est tout d'abord réalisée grâce au logiciel X'Pert HighScore avec l'implémentation des bases de données COD2020 (Crystallographic Open Database) et PDF2 qui permettent de comparer les diffractogrammes obtenus avec la littérature. Un affinement des diffractogrammes est ensuite réalisé pour les échantillons d'intérêt.

Affinement des diffractogrammes

Les diffractogrammes ont été affinés à l'aide du logiciel Fullprof[110] et de l'interface graphique WinPlotr [111]. Deux méthodes classiques d'affinement ont été réalisés dans ce travail.

(i) L'affinement Le Bail

Cette méthode d'affinement, aussi appelée « Whole pattern matching », est une technique d'affinement par la méthode des moindres carrés. Il consiste à introduire les paramètres structuraux d'une ou de plusieurs phases données (à l'exception des positions atomiques) tels que le groupe d'espace et les paramètres de maille. Le diffractogramme résultant de ce modèle structural partiel est calculé à partir des réflexions hkl

correspondantes à la symétrie du groupe d'espace. Des cycles itératifs comparant ce diffractogramme obtenu au diagramme de poudre expérimental sont ensuite réalisés. Les intensités sont déterminées à partir d'un facteur d'échelle arbitraire et ne dépendent pas des facteurs de structure. Cela permet d'affiner de nombreux paramètres comme le fond continu (défini manuellement), le décalage de zéro de la mesure, les paramètres de maille ainsi que de vérifier que le groupe d'espace est le bon. Il est également possible d'affiner les paramètres de forme comme les paramètres U, V et W de la loi de Caglioti présentée équation (II.2) (dans l'ordre W, U, puis V), le coefficient η relatif au profil pseudo-voigt combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et lorentzienne (L) (équation (II.3)) (fonction Npr5 de Fullprof) ou encore les paramètres d'asymétrie des raies. Cet affinement a été systématiquement mené en premier lieu.

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (\text{II.2})$$

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{II.3})$$

(ii) L'affinement Rietveld

L'affinement par la méthode de Rietveld quant à lui permet de rapprocher le diffractogramme calculé au diffractogramme expérimental par la méthode des moindres carrés également, mais cette fois en prenant la totalité du modèle structural en considération. Contrairement à la méthode de Le Bail, les intensités générées ici dépendent des facteurs de structure, des taux d'occupations, des paramètres de déplacements atomiques ainsi que des positions atomiques. Le facteur d'échelle ainsi que le zéro et les paramètres de forme précédemment déterminés par affinement Le Bail sont ajustés. De plus, cette méthode permet d'affiner l'orientation préférentielle éventuellement rencontrée dans certains échantillons dont les cristallites auraient tendance à avoir une orientation non complètement aléatoire.

La qualité de l'affinement est évaluée par les facteurs d'accord suivants :

$$R_p = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{calc,i})^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2} \right)^{1/2} \quad R_{wp} = \left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{calc,i})^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right)^{1/2}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_k w |F_{obs,k}^2 - F_{calc,k}^2|^2}{N - P + C}$$

Avec :

R_p	: Facteur d'accord du profil
R_{wp}	: Facteur d'accord du profil pondéré
χ^2	: Facteur d'accord entre profil calculé et observé
$F_{obs,k}$: Facteur de structure observé de la réflexion k
$F_{calc,k}$: Facteur de structure calculé de la réflexion k
y_i	: Intensité observée de la i^{e} réflexion
$y_{calc,i}$: Intensité calculée de la i^{e} réflexion
w_i	: Poids attribué à chaque intensité y_i
N	: Nombre de réflexions
P	: Nombre de paramètres affinés
C	: Nombre de contraintes entre les paramètres affinés

L'affinement est considéré de qualité raisonnable lorsque les facteurs d'accord R_p et R_{wp} sont inférieurs à 10 %. Le facteur d'accord χ^2 aussi appelé Goodness-of-fit (GOF) doit être proche de 1.

II.3.2 Diffraction des rayons X sur monocristal

La diffraction des rayons X sur monocristal est une technique puissante pour déterminer les structures les plus complexes lorsque l'on dispose d'échantillons monocristallins. Le monocristal est placé sur une tête goniométrique et l'ensemble est installé dans un diffractomètre quatre cercles permettant de prospecter le réseau réciproque du cris-

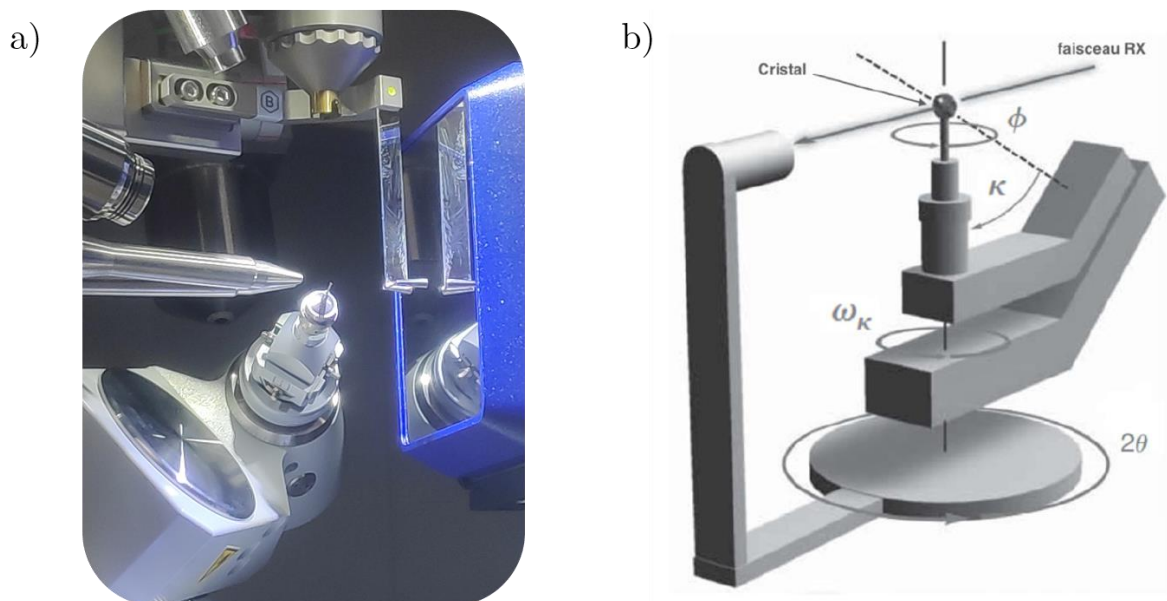


FIGURE II.8 – a) Diffractomètre Rigaku XtaLAB Synergy-S avec monocristal monté, b) Schéma de la géométrie du diffractomètre à quatre cercles. Tiré de [212].

tal analysé. En effet, l'arrangement atomique du cristal est constitué de la répétition d'un motif et d'une maille élémentaire. Lorsque ce dernier est plongé dans un faisceau de rayons X, ceux-ci sont déviés en fonction de la structure et de l'orientation du cristal, des réflexions sont ainsi collectées par le détecteur. La position et l'intensité des réflexions sur les clichés de diffraction obtenus permettent d'obtenir des informations sur les facteurs de structure et par suite, de pouvoir remonter à la structure du cristal par des méthodes de résolution structurale.

Le diffractomètre utilisé est un Rigaku XtaLAB Synergy-S équipé d'un détecteur Dectris Eiger et de deux microsources de rayons X, une au cuivre et une au molybdène. Les éléments présents dans les monocristaux étudiés dans ce travail étant des atomes relativement lourds, la source au molybdène ($\lambda = 0,709 \text{ \AA}$) a été choisie afin de limiter l'absorption des rayons X de ces éléments. Les données sont collectées sur le logiciel CrysAlis. La procédure appliquée pour la collecte des données et la résolution structurale est expliquée dans la partie suivante.

Sélection du cristal

Le cristal est tout d'abord sélectionné sur des critères de formes à la loupe binoculaire. Il est manipulé dans de l'huile de silicone ou de la paratone afin d'éliminer les éventuelles impuretés indésirables restées en contact. La taille du cristal doit également être comprise entre la dizaine de microns et la centaine de microns, la taille du faisceau de rayons X étant de $120 \mu\text{m}$. Le cristal est ensuite monté sur une boucle en kapton invisible aux rayons X puis monté sur la tête goniométrique elle-même placée sur le diffractomètre (Figure II.9a). La position du cristal est ensuite ajustée au centre optique afin de rester dans le faisceau de rayons X lors des rotations des cercles pendant la mesure.

Stratégie de mesure

On procède alors à un premier balayage rapide pour obtenir des premiers clichés de diffraction (Figure II.9b). Cette première observation permet de s'assurer que le cristal est bien monocristallin, sans macles et de qualité suffisante c'est-à-dire générant des réflexions bien définies et d'intensité satisfaisante. Dans le cas contraire, un autre cristal est sélectionné. Une pré-expérimentation est ensuite réalisée : on prospecte certaines zones du réseau réciproque en quelques minutes afin d'obtenir davantage de clichés de diffraction. Ces clichés préliminaires permettent d'obtenir des informations structurales telles que des éléments de symétrie du cristal ainsi que la métrique. À partir de ces informations, une stratégie est déterminée pour la mesure complète du cristal en optimisant le temps de comptage, les zones prospectées en fonction de la symétrie et de l'intensité des réflexions des premiers clichés.

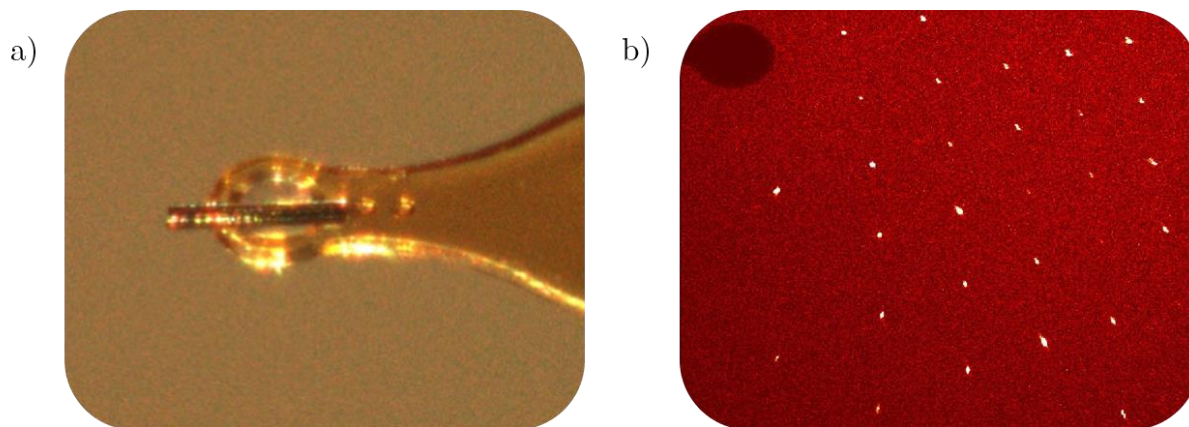


FIGURE II.9 – a) Cristal monté sur la boucle en kapton, b) Cliché de diffraction obtenu

Intégration et réduction des données

Une fois les données collectées, on peut vérifier que la métrique et la symétrie précédemment choisies correspondent bien aux réflexions acquises et au réseau réciproque ainsi reconstitué. On procède alors à l'intégration des réflexions des clichés de diffraction obtenus pour en extraire les valeurs d'intensités. Afin d'obtenir la complétude de mesure c'est-à-dire le nombre suffisant de réflexions pour une symétrie donnée, une certaine redondance a lieu : certaines réflexions sont mesurées plusieurs fois à différentes orientations du cristal. Une réduction des données est donc réalisée en moyennant les intensités des réflexions mesurées. Une correction d'absorption est également effectuée à cette étape de manière à prendre en compte l'absorption du cristal sur les valeurs d'intensité. Cette absorption décroît exponentiellement et est définie par le coefficient d'absorption linéaire μ . Il s'agit d'une correction d'absorption sphérique, cependant lorsque le cristal est de taille suffisante, une correction d'absorption en prenant en compte les facettes du cristal est réalisée. L'intégration, la réduction des données ainsi que la correction d'absorption ont été réalisés par le logiciel CrysAlis.

Qualité du jeu de données

On obtient alors un fichier hkl contenant toutes les réflexions observées ainsi que leurs intensités moyennées correspondantes. La qualité du jeu de données obtenu après réduction des données éventuellement corrigé pour l'absorption est évaluée par un coefficient, R_{int} , qui rend compte de l'écart statistique à la moyenne des intensités de chaque réflexion moyennée. Dans le cas par exemple d'un cristal de mauvaise qualité, les réflexions redondantes présenteront des valeurs d'intensité disparates et donc des écarts importants qui seront pris en compte dans le calcul du R_{int} . Ce dernier doit être le plus faible possible. On considère que le jeu de données est de qualité suffisante lorsque $R_{\text{int}} < 10 \%$.

Résolution structurale

La résolution structurale a été réalisée par le logiciel Superflip[112] intégré au logiciel Jana2006[113], par la méthode dite d'inversion de charge (« charge flipping » en anglais). L'intensité intégrée des réflexions est proportionnelle au module du facteur de structure au carré. Le principal problème dans la résolution structurale est que l'on ne connaît pas la phase des facteurs de structure. Or la connaissance de cette phase est indispensable pour connaître la distribution de densités électroniques et donc la position et la nature des atomes. La seule information dont nous disposons est le module du facteur de structure qui correspond aux intensités intégrées observées. La méthode par inversion de charge est un processus itératif au cours duquel la phase du facteur de structure est choisie de manière aléatoire. La transformée de Fourier du facteur de structure est alors calculée afin d'obtenir une distribution de densité électronique. Cette dernière est par définition strictement positive, les signes de toutes les densités électroniques négatives sont donc inversés. La transformée de Fourier inverse de cette nouvelle distribution permet de générer un nouveau facteur de structure. Le module de ce nouveau facteur de structure est alors substitué par le module initial connu. Cette opération est répétée autant de fois que nécessaire jusqu'à obtenir un modèle structural plausible. La nature des atomes assignés à ce stade est souvent incorrecte, il convient alors d'affiner le modèle structural afin de résoudre complètement la structure, c'est-à-dire de déterminer sans ambiguïté la position des atomes ainsi que leur agitation thermique à partir de la distribution de densité électronique obtenue.

Affinement de la structure

L'affinement de la structure s'effectue par la méthode des moindres carrés afin que le modèle structural calculé corresponde à la distribution de densités électroniques précédemment obtenue. Le logiciel Jana2006 a été utilisé pour réaliser les affinements structuraux. Plusieurs paramètres importants doivent être affinés : la position des atomes via leur coordonnées atomiques x , y , z ; l'occupation des sites cristallographiques ; les paramètres de déplacement atomiques isotrope ou anisotrope selon les cas. Il est parfois nécessaire d'effectuer une correction d'extinction à ce stade, cela est possible par l'affinement du paramètre G_{iso} . Il convient de vérifier que les longueurs de liaisons chimiques ainsi que les occupations et agitations thermiques sont plausibles. La qualité du modèle structural obtenu est évaluée par des facteurs d'accord définis de la manière suivante :

$$R_{obs} = \frac{\sum (|F_{obs}| - |F_{calc}|)}{\sum |F_{obs}|} \quad wR_{obs} = \left(\frac{\sum w(|F_{obs}| - |F_{calc}|)^2}{\sum w|F_{obs}|^2} \right)^{1/2}$$

$$GOF = \frac{\sum_k w |F_{obs,k}^2 - F_{calc,k}^2|^2}{N - P + C}$$

Avec :

R_{obs}	:	Facteur d'accord
wR_{obs}	:	Facteur d'accord pondéré
GOF	:	Goodness of fit
F_{obs}	:	Facteur de structure d'une réflexion observée
F_{calc}	:	Facteur de structure calculé
N	:	Nombre de réflexions
P	:	Nombre de paramètres affinés
C	:	Nombre de contraintes entre les paramètres affinés

On considère que les facteurs d'accord sont acceptables lorsque R_{obs} et wR_{obs} sont inférieurs à 10%. Le GOF quant à lui doit être proche de 1.

II.3.3 Microscopie électronique à balayage

Des mesures ont été réalisées sous microscope électronique à balayage (MEB) couplé au spectromètre à dispersion en énergie (EDS) afin de caractériser la composition chimique et l'homogénéité de certains échantillons. Au CRISMAT, le microscope utilisé est le Supra 55 de Zeiss®. Au NIMS, le microscope est un Mini-SEM Hitachi High-Tech TM3000 de Bruker®.

II.3.4 Calorimétrie différentielle à balayage

Une mesure de calorimétrie différentielle à balayage a été réalisée sur des échantillons de Nb_3Te_4 polycristallin sous flux d'argon avec une rampe de chauffage à 10°C/min. L'équipement utilisé est un calorimètre Netzsch STA 449 avec des creusets en alumine. Un creuset vide a préalablement été utilisé afin de faire le blanc.

II.4 Caractérisations des propriétés de transport

II.4.1 Coefficient Seebeck et résistivité

A température supérieure à 300 K, la mesure du coefficient Seebeck et de la résistivité s'effectue par un équipement d'un modèle-type ZEM de la marque ULVAC®. En fonction du domaine de température considéré, l'équipement utilisé diffère. Pour des températures comprises entre 300 K et 800 K, un ZEM3 a été utilisé au CRISMAT, et un ZEM3x ainsi qu'un ZEM3 polarisé ont été utilisés au NIMS. Dans le domaine des très hautes températures, un ZEM5 spécialement conçu pour ce domaine a été exploité au NIMS. Ce dernier ne permet pas en revanche des mesures de coefficient Seebeck en dessous de 100 °C.

La technique de mesure pour toutes ces machines est similaire. Il s'agit de la mesure à quatre pointes pour la résistivité et la méthode différentielle pour le coefficient See-

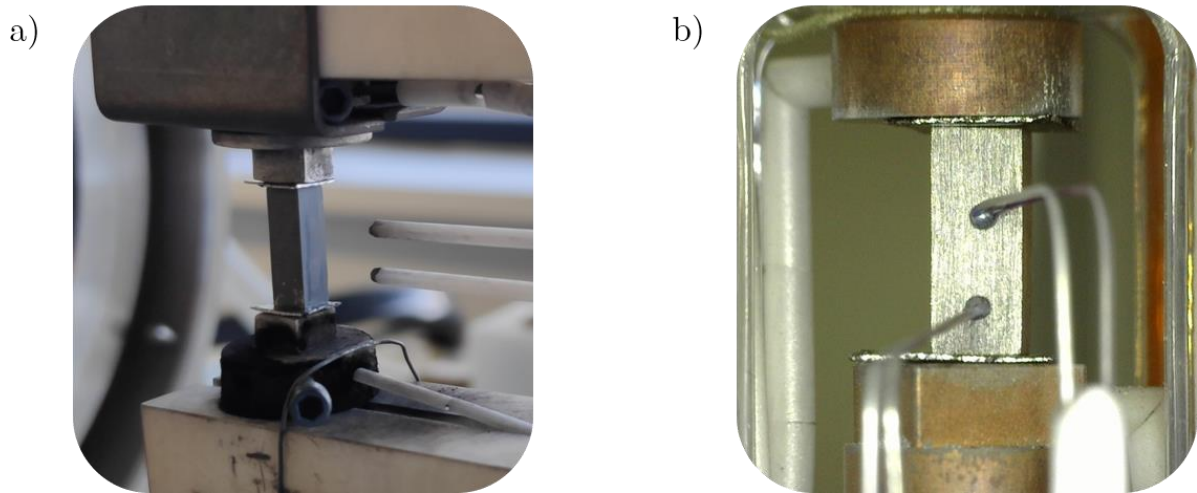


FIGURE II.10 – a) Echantillon mis en place sur le ZEM3 du CRISMAT. b) Echantillon placé sur le ZEM5 au NIMS.

beck. Les barreaux sont placés entre deux électrodes permettant de faire circuler un courant dans l'échantillon. Ces dernières sont également munies de thermocouples afin de contrôler la température aux extrémités du barreau. Des sondes thermocouples sont latéralement mises en contact avec le barreau, et permettent à la fois de mesurer la différence de température ainsi que la résistance de l'échantillon entre les deux points de contact. La connaissance de la distance entre ces points de contact est primordiale pour mesurer la résistivité de l'échantillon. Dans le cas du ZEM5 en particulier, l'utilisation d'une caméra externe à l'aide du logiciel DinoCapture a été utilisée à cette fin. La mesure se fait sous une pression partielle d'hélium (environ 0,1 bar) afin de favoriser l'équilibre thermique de l'échantillon pendant les cycles de chauffage.

II.4.2 Conductivité thermique

La mesure de la conductivité thermique a été effectuée à l'aide d'un équipement de type laser-flash (LFA). Au CRISMAT, une LFA-457 MicroFlash de Netzsch® a été utilisée. Des échantillons de dimensions 6 x 6 x 1 mm³ ont été mesurés par cette machine. Au NIMS, une LFA467 HT HyperFlash de Netzsch® avec des échantillons cylindriques de Ø10 mm x 2 mm fut exploitée. Ces deux équipements permettent des mesures sous flux d'azote jusque 1100 °C et 1250 °C respectivement. Les échantillons ont été dans chaque cas recouverts d'une double couche de graphite afin d'éviter toute réflexion du laser.

La diffusivité thermique est la grandeur mesurée. On peut alors remonter à la conductivité thermique par la relation suivante :

$$\kappa = C_p \cdot \rho \cdot D \quad (\text{II.4})$$

Avec :

κ	: Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
C_p	: Chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
ρ	: Masse volumique de l'échantillon (kg.m^{-3})
D	: Diffusivité thermique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

La chaleur spécifique est estimée par la loi de Dulong-Petit. Il est important de noter que la chaleur spécifique ainsi que la masse volumique sont en première approximation prises comme étant indépendantes de la température.

II.4.3 Mesure de résistances de contact

Les mesures de résistances de contact ont été réalisées à l'AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) à Tsukuba. L'appareil utilisé a été développé sur place[82] (Figure II.11), sur le principe de mesure expliqué au chapitre précédent.

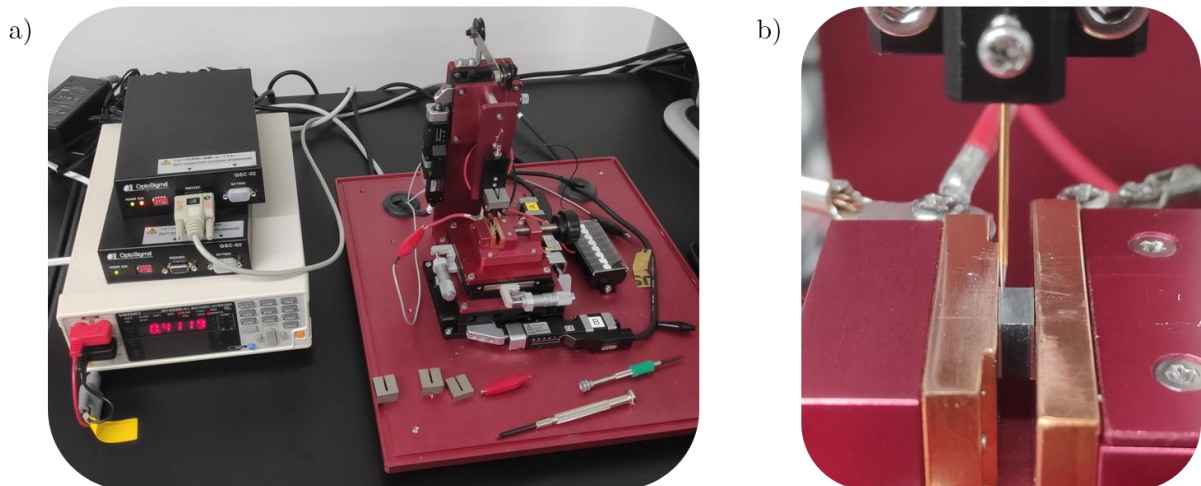


FIGURE II.11 – a) Appareil de mesure de résistances de contact, b) Montage de l'échantillon entre deux plaques conductrices. La sonde de mesure entre en contact avec la jambe thermoélectrique pour mesurer la résistance à une position donnée.

Conclusion du Chapitre II

Les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse ont été explicitées dans cette partie. Les résultats obtenus vont maintenant être présentés dans les trois chapitres suivants, à commencer par les composés dérivés de la hollandite.

Chapitre III

Chalcogénures dérivés de la hollandite

Chapitre III - Chalcogénures dérivés de la hollandite

III.1 Contexte

III.1.1 Composés pseudo-hollandite

La structure de la pseudo-hollandite dérive de celle de la hollandite, un minéral de formule $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ dont la structure a été décrite pour la première fois par Bystrom et Bystrom en 1950[114] puis rapportée en 1986 par Miura[115]. Elle est constituée d'un arrangement de doubles chaînes d'octaèdres MnO_6 liés en zig-zag par les arêtes et les sommets formant des canaux selon l'axe cristallographique b . Le manganèse est en valence mixte $(\text{Mn}^{3+})_2(\text{Mn}^{4+})_6$. Le baryum est localisé dans les canaux de taille la plus importante, les petits canaux restants vides (Figure III.1a).

En raison de similitudes structurales, l'appellation « hollandite » a été attribuée en 2013 à un supergroupe de minéraux possédant une large variété de compositions chimiques de formule type AM_8O_{16} ($A = \text{Ba, K, Pb, Sr, Na}$; $M = \text{Mn, Fe, Cr, V}$) avec A le cation occupant les cavités dans les canaux et M le cation métallique au centre des octaèdres MO_6 [116]. La plupart de ces minéraux cristallisent en symétrie quadratique, cependant, une perte de symétrie vers le système cristallin monoclinique a été mise en évidence chez certains d'entre eux. La symétrie monoclinique est favorisée par un ratio entre les rayons cationiques R_A/R_M élevé, occasionnant une distorsion des octaèdres MO_6 [117],[118]. C'est le cas de la hollandite $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ qui cristallise en symétrie monoclinique dans le groupe d'espace standardisé $I2/m$ avec une unité formulaire par maille et les paramètres de maille $a = 13,825 \text{ \AA}$, $b = 2,866 \text{ \AA}$, $c = 9,746 \text{ \AA}$, $\beta = 133,645^\circ$.

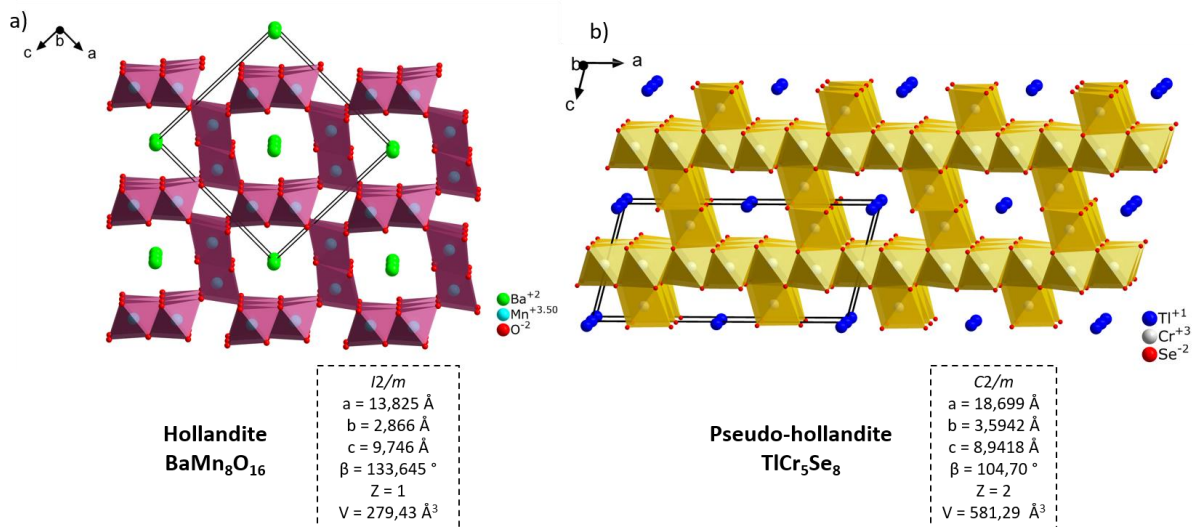


FIGURE III.1 – a) Structure hollandite, b) Structure pseudo-hollandite

D'autres composés du type structural hollandite ont pu être synthétisés par la suite en substituant les différents cations et métaux par d'autres éléments. Les synthèses et substitutions d'éléments réalisées à l'heure actuelle sont regroupées dans la formule suivante : AM_8O_{16} ($A = Cs, Rb, Ba, K, Pb, Sr, Na, Bi$; $M = Mn, Fe, Al, Ga, Rh, Ti, V, Cr, Sn, Ni, Zn, Ru, Mg, Nb$)[118]–[129]. Depuis plusieurs années, certains composés isostructuraux ont été étudiés au laboratoire CRISMAT. En particulier, $Ba_{1,2}Rh_8O_{16}$ monocristallin présente un comportement métallique avec une résistivité de $0,56 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante[130]. $Pb_{1,6}V_8O_{16}$ présente une transition métal isolant et anti-ferromagnétique à 140 K [131].

La structure pseudo-hollandite quant à elle concerne les composés de formule type AM_5X_8 ($A = K, Rb, Ba, Cs, Sr, In, Tl$; $M = Ti, V, Cr$; $X = S, Se, Te$)[23],[132]–[140]. La pseudo-hollandite cristallise dans une structure monoclinique $C2/m$ avec deux unités formulaires par maille et les paramètres de maille dans l'exemple du $TlCr_5Se_8$ $a = 18,699 \text{ \AA}$, $b = 3,5942 \text{ \AA}$, $c = 8,9418 \text{ \AA}$, $\beta = 104,70^\circ$. Cette structure est également composée d'octaèdres MX_6 , cependant leur arrangement diffère. Ces derniers sont également liés par les arêtes et les sommets, mais présentent pour certains des faces communes. L'enchaînement de ces octaèdres forment des couches à deux dimensions de type CdI_2 , liées entre elles par une double chaîne d'octaèdres formant un seul canal infini suivant l'axe b . La présence d'un octaèdre supplémentaire au niveau de la jonction entre les doubles chaînes d'octaèdres explique la différence de stœchiométrie entre les deux familles de composés (Figure III.1).

Ces composés ont également été étudiés au laboratoire CRISMAT depuis plusieurs années. En particulier, les propriétés de transport de plusieurs pseudo-hollandites comme $Tl_xCr_5Se_8$ ($x = 0,9$) et la solution solide $Ba_{0,5+x}Cr_5Se_8$ ($x = 0 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,05$) ont été rapportées[134],[135]. La complexité structurale permet d'atteindre des conductivités thermiques très faibles, avec des valeurs stables autour de $0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $TlCr_5Se_8$ et $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$, respectivement. En effet, le sous-réseau anionique composés d'octaèdres de Cr liés de manière iono-covalente aux Se en coordination six permet la formation de canaux laissant place à de larges cavités, participant ainsi à la faible conductivité thermique de réseau de ce type structural. Par ailleurs, la présence de cations remplissant les cavités induit des liaisons ioniques entre ces cations et le sous-réseau anionique, diffusant d'autant plus les phonons. Ainsi, la contribution de réseau à la conductivité thermique est prédominante, avec une contribution électronique inférieure à $0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dans chaque cas entre la température ambiante et 600°C .

Du point de vue électronique, le sous-réseau anionique est composé de chrome à l'état d'oxydation Cr^{3+} et de sélénium à l'état d'oxydation Se^{2-} , résultant formellement en une charge négative excédentaire par unité Cr_5Se_8 . La présence de cations stabilise donc la structure, avec une occupation entière du site cristallographique pour un cation monovalent (Tl^+) et de moitié pour un cation bivalent (Ba^{2+}). Ces derniers transfèrent

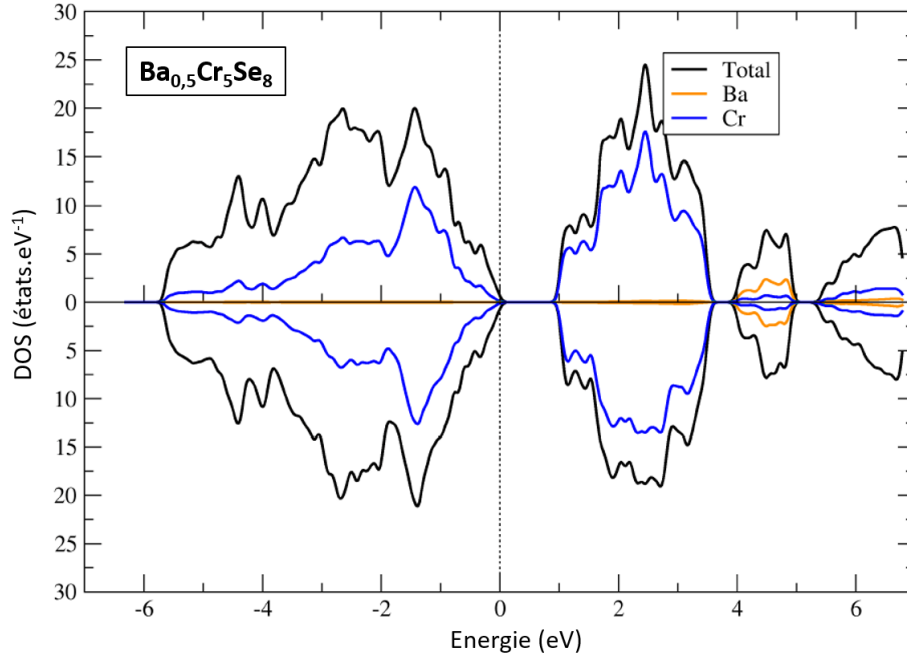


FIGURE III.2 – Densité d'états de $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ calculée par la méthode de la fonctionnelle de la densité à l'aide du code VASP avec la fonctionnelle mBJ.

leur électron au sous-réseau anionique et permettent l'équilibre des charges. $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ présente un comportement typique d'un semi-conducteur avec une résistivité diminuant avec la température jusqu'à $\rho = 0,05 \Omega \cdot \text{cm}$ à 800 K. TlCr_5Se_8 présente un comportement différent avec une diminution rapide de la résistivité de 2 K à 200 K puis un comportement métallique au-dessus de 200 K avec $\rho = 0,02 \Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K contre $\rho = 0,35 \Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K pour $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$. Cette différence s'explique par la déficience en thallium dans le composé TlCr_5Se_8 où la stoechiométrie en Tl semble inférieure à 1 et induit un comportement métallique du matériau, contrairement au $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ stoechiométrique qui est semiconducteur. La structure de bande de $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ est présentée Figure III.2. Cette dernière a été obtenue en collaboration avec Jean-François Halet (LINK) et Bruno Fontaine (ISCR).

Composé	Résistivité à 300 K ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Résistivité à 800 K ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Coefficient Seebeck max ($\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)	Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	zT_{max}	Concentration en porteurs de charge à 800 K (cm^{-3})	Mise en ordre magnétique	Température de transition magnétique (K)	Réf.
$\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$	0,35	0,06	300 (650 K)	0,8 (800 K)	0,12 (835 K)	$5 \cdot 10^{19}$	Antiferro	58	[133]
$\text{Ba}_{0,55}\text{Cr}_5\text{Se}_8$	1,18	0,08	150 (570 K)	0,8 (800 K)	0,01 (600 K)	$1,5 \cdot 10^{20}$	Antiferro	58	[134]
$\text{Tl}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$	-	-	-	-	-	-	Antiferro	50	[141]
	$\sim 0,015$	$\sim 0,02$	300 (800 K)	0,7 (800 K)	0,5 (800 K)	$4,5 \cdot 10^{19}$	Antiferro	43	[135]

TABLEAU III.1 – Propriétés rapportées pour $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$, $\text{Ba}_{0,55}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ et $\text{Tl}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$.

Le coefficient Seebeck est similaire au-dessus de 200 K pour les deux matériaux avec des valeurs autour de $\alpha = 300 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ vers 800 K malgré les différences importantes de résistivité. Le zT de ces matériaux est donc significativement différent avec un $zT_{\text{max}} = 0,5$ à 800 K et $zT_{\text{max}} = 0,12$ à 835 K pour TlCr_5Se_8 et $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ respectivement. Le

thallium étant un élément très toxique, les efforts pour améliorer les propriétés de transport de ce système ont donc été portés sur le $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$.

III.1.2 Deux types structuraux différents

Bien que la structure pseudo-hollandite est communément rapportée comme étant la structure typique des systèmes ACr_5X_8 , en réalité, il existe un deuxième type structural. En effet, un autre agencement du squelette anionique a été rapporté pour un certain nombre de phases appartenant à la même famille de composés, à savoir les tellurures CsCr_5Te_8 et $\text{Rb}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$ ($x = 1 ; 0,73$) [137],[142]. Cette structure a été définie comme étant une structure « hollandite-like » dans la littérature, puis, pour éviter toute confusion, la convention suivante a été choisie : la pseudo-hollandite classique est référée comme étant du type structural A tandis que la structure « hollandite-like » est attribuée comme étant de type B [137],[142]. Cette convention est conservée dans la suite de ce travail.

La structure de type B tient son nom originel « hollandite-like » de par ses similarités encore plus prononcées avec la structure hollandite $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$. En effet, la principale caractéristique du type B réside dans l'occupation du site octaédrique situé au croisement des doubles chaînes d'octaèdres CrX_6 . En d'autres termes, l'arrangement des octaèdres de la structure de type B s'apparente à la structure hollandite, à la seule différence que le site octaédrique vacant entre chaque couche est rempli par un octaèdre CrX_6 supplémentaire. On forme donc bien une couche à deux dimensions de type CdI_2 reliées entre elles par des doubles chaînes d'octaèdres liées par les arêtes et les faces comme dans le cas de la pseudo-hollandite de type A. Cependant, l'arrangement des octaèdres et leurs interactions sont différents. La Figure III.3 présente une représentation des structures pseudo-hollandite (type A) et « hollandite-like » (type B) illustrant les différences structurales entre chaque type.

Dans le cas de la pseudo-hollandite de type A, les octaèdres sont liés par les faces deux à deux au travers des octaèdres formés par le Cr2 et le Cr3, occupant tous deux un site 4i. L'octaèdre composé par la coordination du Cr1 (site 2d) ne partage aucune face avec les octaèdres voisins. A l'inverse, pour la structure de type B, il existe une interaction entre trois octaèdres partageant une face commune. En effet, l'octaèdre formé par le Cr1 (site 2d) partage cette fois deux faces (supérieure et inférieure selon l'axe c) avec l'octaèdre formé par le Cr3. Il en résulte une interaction à trois chromes dans ce type structural à l'inverse du type A qui présente des interactions entre chromes liés deux à deux uniquement. Les distances interatomiques entre les chromes des octaèdres présentant des faces communes sont notamment plus faibles qu'entre des chromes d'octaèdres joints par les arêtes et les sommets. En particulier, la distance

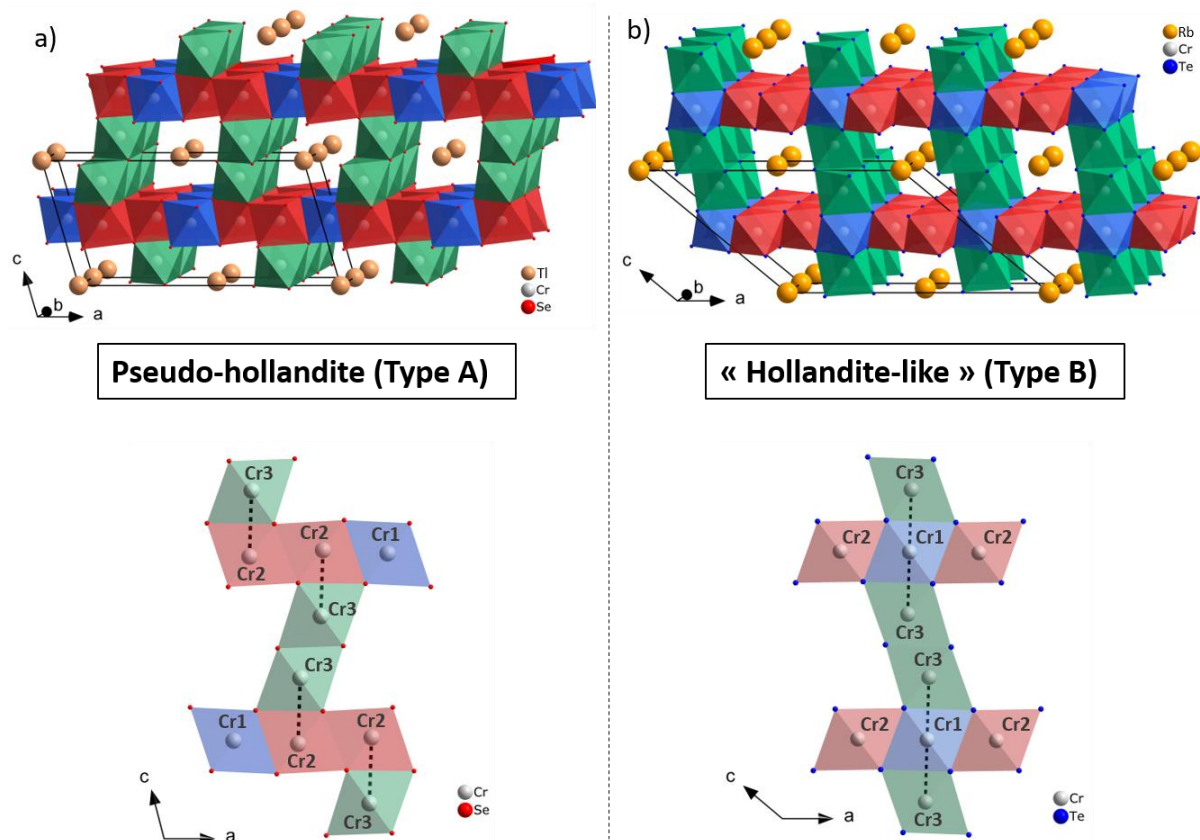


FIGURE III.3 – Représentation de l’agencement des différents types structuraux rencontrés dans les composés dérivés de la hollandite. a) Structure pseudo-hollandite (type A) avec interaction forte des atomes de chrome deux par deux, b) Structure « hollandite-like » (Type B) avec interaction forte des atomes de chrome trois par trois. L’agencement des octaèdres dans la structure hollandite est similaire à celui du type B sans l’octaèdre à l’intersection des doubles chaînes (octaèdre de Cr1 en bleu). On retrouve alors l’agencement de doubles chaînes d’octaèdres liés uniquement par les sommets et les arêtes.

entre les atomes de chrome Cr2 et Cr3 dans le type A est plus longue que la distance Cr1 – Cr3 dans le type B.

Afin d’illustrer le propos et à titre de comparaison, l’exemple du $\text{Rb}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$ est intéressant. En effet, ce système présente la particularité de cristalliser dans les deux types structuraux en fonction du taux en rubidium x . Lorsque $x = 0,62$, $\text{Rb}_{0,62}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ a une structure pseudo-hollandite (type A) tandis qu’avec un taux plus important de rubidium dans les canaux ($x = 0,73$), $\text{Rb}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ cristallise dans le type structural B. Si l’on compare les distances interatomiques entre atomes de chrome formant des octaèdres partageant des faces communes, on obtient $d_{\text{Cr2-Cr3}} = 3,1610(18) \text{ \AA}$ et $d_{\text{Cr1-Cr3}} = 3,0687(13) \text{ \AA}$ pour $x = 0,62$ (type A) et $x = 0,73$ (type B), respectivement[136],[142].

Cependant, Boucher et collaborateurs[136] ont montré que les interactions entre atomes de chrome au centre des octaèdres partageant des faces communes sont non-liantes voire légèrement anti-liantes, cela se traduisant par un léger décalage de position des atomes de chromes par rapport au centre des octaèdres CrSe_6 . En particulier, cette déviation est moins facilitée dans le cas du type structural B du fait de l’environnement proche des atomes de chrome.

X = Se	Type structural	Groupe d'espace	Paramètres de maille						V (Å ³)	Publication	Réf.
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)			
NaCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,72	3,62	8,94	90	104,44	90	585,9	Novet 1995	[143]
NaCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,80	3,599	8,890	90	105,30	90	580,2	Ohtani 1993	[144]
Pb _{0,5} Cr ₅ Se ₈	A (?)	?	18,72	7,19	8,95	90	104,65	90	1165	Novet 1995	[143]
In _{1,5} Cr ₅ Se _{7,8}	A	C2/m	18,77	3,61	8,95	90	104,42	90	588,0	Ohtani 1986	[141]
Tl _x Cr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,70	3,59	8,94	90	104,70	90	581,3	Takahashi 2013	[135]
TlCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,75	3,618	8,964	90	104,60	90	588,3	Novet 1995	[143]
TlCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,699	3,5942	8,9418	90	104,70	90	581,3	Klepp 1983	[140]
TlCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,755	3,611	8,960	90	104,59	90	587,2	Ohtani 1986	[141]
TlCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,752	3,616	8,957	90	104,48	90	588,1	Ohtani 1993	[144]
Tl _{0,65} Cr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,737	3,611	8,952	90	104,48	90	586,4	Ohtani 1993	[144]
Tl _{0,33} Cr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,701	3,600	8,957	90	104,40	90	584,1	Ohtani 1993	[144]
TlCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,712	3,614	8,969	90	104,67	90	586,8	Bensch 1996	[139]
Tl _{0,78} Cr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,651	3,594	8,953	90	104,41	90	581,3	Bensch 1996	[139]
Tl _{0,61} Cr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,619	3,583	8,943	90	104,24	90	578,3	Bensch 1996	[139]
Tl _{0,32} Cr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,576	3,574	8,898	90	103,99	90	573,2	Bensch 1996	[139]
KCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,872	3,6086	8,9034	90	105,20	90	585,1	Ohtani 1993	[144]
KCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,66	3,59	8,98	90	104,53	90	583,2	Beurskens 1987	[145]
KCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,74	3,617	8,988	90	104,62	90	589,4	Novet 1995	[143]
KCr ₅ Se _{7,8}	A	C2/m	18,766	3,617	8,992	90	104,73	90	590,3	Ohtani 1986	[141]
RbCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,819	3,617	9,039	90	104,6	90	595,3	Ohtani 1993	[144]
RbCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,737	3,620	9,020	90	104,7	90	592,2	Bronger 1993	[146]
RbCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,760	3,624	9,039	90	104,44	90	595,2	Novet 1995	[143]
Rb _{0,75} Cr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,77	3,61	9,02	90	104,23	90	592,8	Lutz 2000	[147]
CsCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,89	3,632	9,131	90	104,30	90	607,0	Ohtani 1993	[144]
CsCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,80	3,64	9,10	90	104,5	90	602,5	Bronger 1993	[146]
CsCr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,78	3,63	9,06	90	104,47	90	598,4	Novet 1995	[143]
Cs _{0,76} Cr ₅ Se ₈	A	C2/m	18,85	3,63	9,11	90	104,3	90	603,7	Lutz 2000	[147]
Ba _{0,5} Cr ₅ Se ₈	A	P-1	9,5138	7,1894	8,9345	89,94	104,35	100,9 3	579,05	Lefèvre 2015	[133]

X = Te	Type structural	Groupe d'espace	Paramètres de maille						V (Å ³)	Publication	Réf.
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)			
NaCr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,30	3,905	9,428	90	104,55	90	723,5	Novet 1995	[143]
Pb _{0,5} Cr ₅ Te ₈	A (?)	?	20,27	7,845	9,458	90	104,68	90	1455	Novet 1995	[143]
TlCr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,24	3,91	9,48	90	104,65	90	726,7	Klepp 1995	[148]
TlCr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,31	3,923	9,49	90	104,66	90	731,15	Novet 1995	[143]
KCr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,37	3,94	9,543	90	104,70	90	740,6	Ohtani 1993	[144]
KCr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,35	3,915	9,558	90	104,71	90	736,7	Novet 1995	[143]
KCr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,28	3,88	9,5	90	105	90	722,0	Yamazaki 2011	[137]
Rb _{0,5} Cr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,325	3,885	9,5	90	105	90	724,6	Yamazaki 2011	[137]
Rb _{0,62} Cr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,37	3,90	9,61	90	104,37	90	739,4	Evain 1997	[136]
Rb _{0,73} Cr ₅ Te ₈	B	C2/m	20,32	3,93	14,30	90	139,80	90	737,8	Evain 1995	[142]
RbCr ₅ Te ₈	B	C2/m	20,33	3,92	14,3	90	139	90	747,7	Yamazaki 2011	[137]
RbCr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,371	3,941	9,607	90	104,70	90	746,0	Ohtani 1993	[144]
RbCr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,37	3,903	9,593	90	104,42	90	738,6	Novet 1995	[143]
CsCr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,459	3,939	9,706	90	105,30	90	754,5	Ohtani 1993	[144]
CsCr ₅ Te ₈	A	C2/m	20,40	3,928	9,671	90	104,38	90	750,6	Novet 1995	[143]
CsCr ₅ Te ₈	B	C2/m	20,39	3,922	14,5	90	140	90	745,4	Yamazaki 2011	[137]

TABLEAU III.2 – Composés pseudo-hollandite (type A) et « Hollandite-like » (type B) rapportées à ce jour dans le système MCr₅X₈ (M = Cation ; X = Se, Te).

On peut dès lors s'interroger sur l'influence de la conformation des octaèdres CrSe_6 composant le sous-réseau anionique sur la stabilité des composés pouvant exister. En effet, dans le type structural A, les environnements des atomes de chrome n'est pas aussi restreint que dans le type B : les atomes de chrome peuvent s'éloigner de leur position centrale de manière plus importante du fait d'une interaction deux par deux, laissant un degré de liberté pour pouvoir augmenter leur distance interatomique et ainsi diminuer le caractère antiliant de leur interaction. A l'inverse, dans le cas du type structural B, l'interaction trois par trois des atomes de chrome laisse ces derniers dans une configuration où ils ne peuvent pas s'éloigner facilement. C'est en particulier pour cette raison que le type structural B est moins fréquemment rencontré que le type A.

Le Tableau III.2 présente l'ensemble des sélénures et les tellures de chrome de formule ACr_5X_8 rapportés à l'heure actuelle. On remarque bien que le type structural A constituant la pseudo-hollandite classique est largement majoritaire. Le type structural B quant à lui ne concerne en l'état des connaissances actuelles que des composés avec des éléments de large rayon atomique comme le rubidium (235 pm) ou le césium (260 pm) qui possèdent parmi les plus grands rayons atomiques de la classification périodique. Cependant, ce critère seul n'est pas suffisant puisque des composés au césium et au rubidium existent sous la forme structurale pseudo-hollandite (type A) comme les sélénures CsCr_5Se_8 et RbCr_5Se_8 . Le type structural B semble par ailleurs être favorisé par les tellures, ce qui peut s'expliquer par leur plus grand rayon atomique ($r_{\text{Te}} = 140$ pm) en comparaison au sélénium ($r_{\text{Se}} = 115$ pm). Le type B semble donc être stabilisé par la présence de larges canaux formés d'atomes de rayons importants comme Cs ou Rb pour les cations et Te pour le sous-réseau anionique.

III.1.3 Objectifs

L'étude de ce système a deux principaux objectifs. Dans un premier temps, l'influence de l'insertion d'un autre cation dans la pseudo-hollandite $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ sera investiguée. La substitution du baryum par du rubidium peut présenter des intérêts tant au niveau électronique en permettant la modification de la concentration en porteurs de charge qu'au niveau de la conductivité thermique en apportant du désordre supplémentaire dans les canaux. De plus, $\text{Ba}_{0.5+x}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ étant la seule pseudo-hollandite cristallisant dans une symétrie triclinique, l'influence de la substitution des cations sur les caractéristiques structurales est également d'intérêt et sera présentée.

Dans un second temps, l'exploration de ce système sera poursuivie sur les arrangements structuraux de type B. Les propriétés de ces composés n'ont été que peu rapportées[136],[137],[142] et peuvent présenter des caractéristiques intéressantes pour la thermoélectricité. L'évaluation de l'influence de l'arrangement structural sur les propriétés de transport est notamment fortement désirée. L'attention a été portée sur les tellures de césium, les caractérisations structurales de ces derniers n'ayant été que peu développées[137].

III.2 Nouveau composé $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$

III.2.1 Etude sur monocristal

III.2.1.1 Synthèse

La première synthèse fut réalisée dans le but de déterminer si la substitution du baryum par du rubidium était possible. La limite de solubilité de la solution solide $\text{Ba}_{0,5+x}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ se trouvant autour de $x = 0,05$ d'après des travaux précédents, la synthèse de monocristaux à partir de la composition nominale $\text{Rb}_{0,1}\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ a été entreprise. Le précurseur BaSe a été utilisé comme source de baryum, BaSe étant rapide à synthétiser et moins sensible à l'oxydation que le baryum métallique. La synthèse préalable de BaSe a été réalisée au broyeur planétaire en introduisant dans la jarre sous air du baryum (barreau, > 99 %) stocké dans de l'huile, séché puis coupé, avec des copeaux de sélénium (99,999 %). 2,5 g de masse totale ont été introduits avec un ratio de poudre/billes de 1/20, puis un cycle de 60 h a été lancé à une vitesse de rotation de 700 rpm. La pureté du BaSe obtenu sous forme de poudre d'aspect marron a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre.

Les quantités stœchiométriques de BaSe, Rb_2CO_3 (poudre, 99 %), Cr (poudre, 99,9 %) et de Se (copeaux, 99,999 %) ont ensuite été introduites sous atmosphère d'argon en tube de quartz scellé sous vide. L'ensemble est porté au four pour un traitement thermique avec une montée jusqu'à 500 °C à 80 °C/h puis à 50 °C/h jusqu'au palier à 900 °C tenu pendant 48 h. Le refroidissement est conduit lentement en 96 h jusqu'à 200 °C (7,3 °C/h) pour laisser le temps aux cristaux de croître. Des cristaux en forme d'aiguilles sont obtenus.

III.2.1.2 Caractérisations structurales

Les cristaux obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les premiers clichés de diffraction obtenus mettent en évidence une symétrie monoclinique avec une métrique proche des paramètres de maille de la pseudo-hollandite RbCr_5Se_8 . Cette première information est importante puisqu'elle montre qu'on n'est plus en présence d'une symétrie triclinique comme dans le cas de $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$, ainsi c'est un premier indice indiquant que du rubidium a pu s'insérer dans les canaux et éventuellement se substituer au baryum.

Afin de s'assurer de ce résultat, des cristaux ont été caractérisés au MEB couplé à l'EDS afin de déterminer qualitativement si le baryum seul, le rubidium seul ou les deux cations se sont insérés dans les canaux. A titre indicatif, sur dix cristaux analysés, on obtient une composition moyenne de $\text{Rb}_{0,19(5)}\text{Ba}_{0,25(3)}\text{Cr}_{4,61(15)}\text{Se}_8$. Cependant, une analyse quantitative sur des cristaux orientés aléatoirement sur le support n'est pas rigoureusement envisageable du fait d'un possible écrantage important du détecteur EDS.

En revanche, ce résultat prouve qualitativement la présence à la fois de Ba et de Rb dans les canaux de la structure. Cette information est utile pour la résolution structurale à partir de l'enregistrement des données de diffraction des rayons X sur diffractomètre monocristal, qui va maintenant être détaillée.

La réduction des données a été réalisée en symétrie monoclinique et le groupe d'espace $C2/m$ a été confirmé avec un $R_{\text{int}} = 0,022$. Une première résolution structurale a été conduite en prenant en compte une stœchiométrie RbCr_5Se_8 dans un premier temps, ce composé cristallisant dans le même groupe d'espace. Le sous-réseau anionique formés d'octaèdres CrSe_6 est correctement attribué de manière similaire au modèle structural de la pseudo-hollandite, et les cations Rb sont placés dans les canaux dans le site 2a. A ce stade, les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomiques (ADPs) sont affinés avec un facteur d'instabilité de 0,025 donnant lieu à des facteurs d'accord $R_{\text{obs}} = 3,94 \%$ et $\text{GOF} = 3,28$.

L'analyse EDS a prouvé la présence à la fois de Rb et de Ba dans les canaux, cela explique pourquoi les facteurs d'accord précédents sont si peu raisonnables. Pour aller plus loin, il faut considérer que le site 2a est occupé à la fois par des atomes de rubidium et de baryum. Une information utile ici est de considérer l'équilibre des charges, en effet, le taux de rubidium et de baryum doit être tel que le sous-réseau anionique soit équilibré électriquement. La limite de solution solide de $\text{Ba}_{0,5+x}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ étant de $x = 0,05$, le sous-réseau anionique peut compenser jusqu'à 1,1 charges positives au maximum. Par ailleurs, le site cristallographique 2a n'est pas totalement occupé, il y a également la présence de lacunes à considérer. Or le taux d'occupation des lacunes est inconnu : nous ne connaissons pas a priori la quantité de rubidium et de baryum insérée ni l'occupation totale du site par ces deux éléments. Il est donc nécessaire de faire appel à un argument supplémentaire ici. L'hypothèse importante réalisée à ce stade est la suivante : nous considérons dans la suite que l'occupation totale du site 2a est de 60 %, ce choix étant justifié par la composition nominale $\text{Rb}_{0,1}\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ utilisée pour la

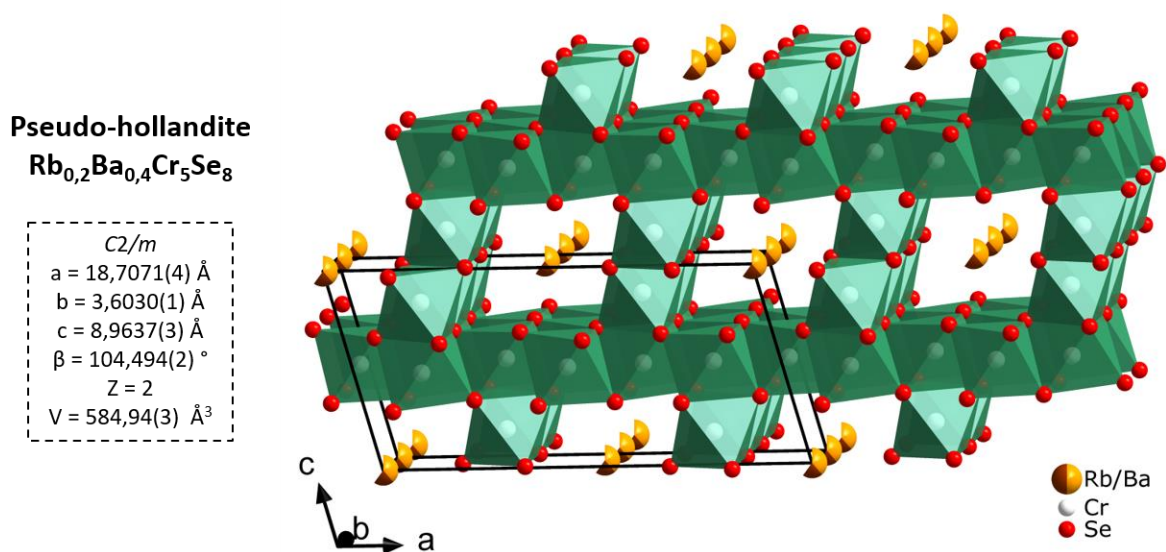


FIGURE III.4 – Représentation de la structure pseudo-hollandite $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ résolue par diffraction des rayons X sur monocristal.

synthèse du cristal et satisfaisant un équilibre des charges identique à $\text{Ba}_{0,55}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ déjà rapporté. Le site 2a est donc séparé en deux avec les contraintes suivantes : (i) l'occupation totale est fixée à 0,60, (ii) les occupations partielles des cations sont implémentées de manière à ce que le Rb et le Ba occupent 10 % et 50 % du site 2a, respectivement, fixant la composition à $\text{Rb}_{0,1}\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$, (iii) la position et les paramètres de déplacement atomiques isotropes et anisotropes de Rb et Ba sont fixés comme identiques.

Un nouveau cycle d'affinement est alors réalisé, donnant lieu à des facteurs d'accord améliorés de $R_{\text{obs}} = 2,43 \%$ et $\text{GOF} = 1,44$. L'affinement du taux d'occupation de Rb est ensuite réalisé, impliquant celui de Ba également puisque liés par la condition (i). On obtient alors une composition affinée de $\text{Rb}_{0,211}\text{Ba}_{0,389}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ avec $\text{GOF} = 1,12$. Une correction d'extinction est enfin appliquée, permettant d'obtenir une composition finale de $\text{Rb}_{0,213(5)}\text{Ba}_{0,387(5)}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ avec des facteurs d'accord satisfaisants de $R_{\text{obs}} = 1,72 \%$ et $\text{GOF} = 1,05$. Les paramètres de maille affinés sont les suivants : $a = 18,7071(4) \text{ \AA}$, $b = 3,6030(1) \text{ \AA}$, $c = 8,9637(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104,494(2)^\circ$. Une représentation de la structure obtenue est présentée Figure III.4. Les données cristallographiques de cette caractérisation structurale sont regroupées dans le Tableau III.3. Les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomiques sont présentés dans le Tableau III.4. Enfin, les longueurs de liaisons entre les différents atomes se trouveront dans le Tableau III.5.

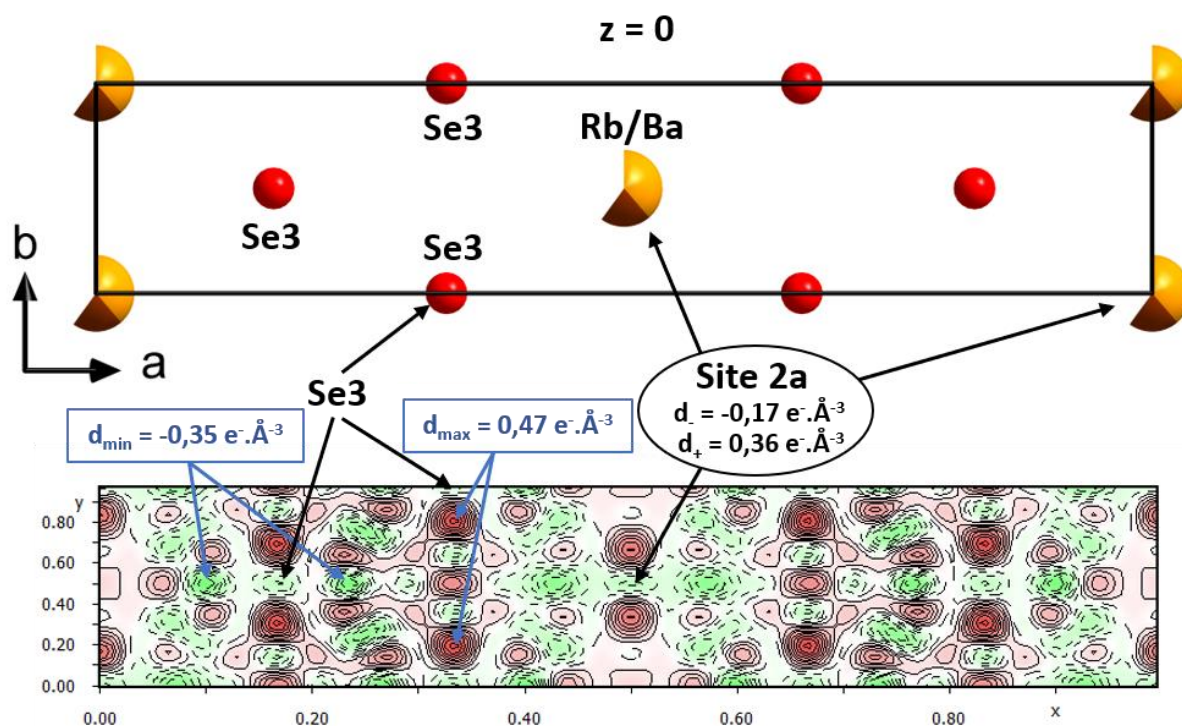


FIGURE III.5 – Représentation de la maille de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ dans le plan orthogonal à la direction $[001]$ avec $z = 0$ et carte de Fourier-différence correspondante. Les résidus de densités électroniques au niveau du site 2a contenant les cations Rb et Ba sont relativement faibles. Les densités électroniques résiduelles extrémales dans ce plan sont indiquées par des flèches bleues. Les densités positives correspondant à un déficit d'électrons sont représentées par les zones rouges et les densités négatives par des zones vertes.

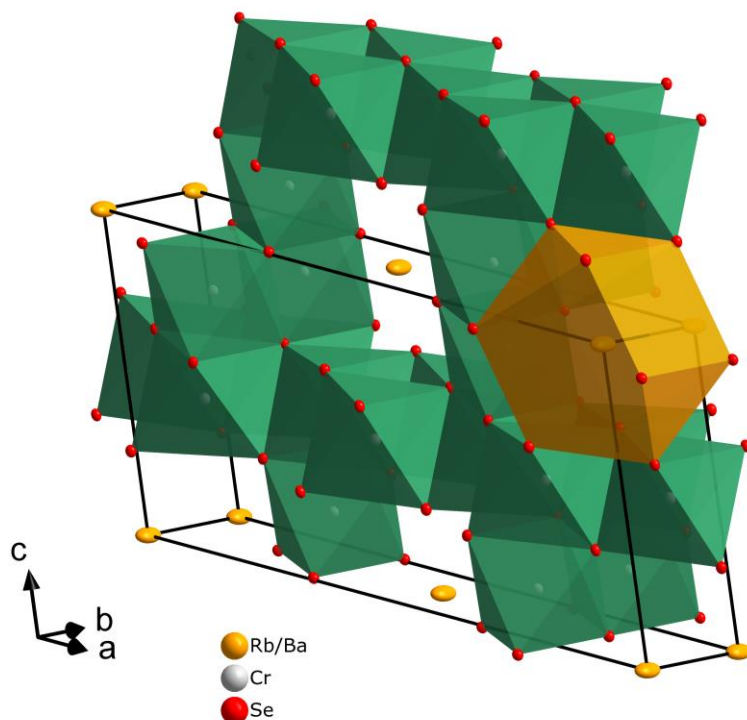


FIGURE III.6 – Représentation structurale de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ avec un modèle ellipsoïdal prenant en compte les paramètres de déplacement atomiques anisotropiques et mettant en évidence la forte anisotropie des cations suivant l'axe b . Le polyèdre de coordination des cations Rb/Ba est représenté en orange.

Un équilibre des charges est observé dans ce composé. En effet, le rubidium apportant un électron et le baryum en apportant deux, on obtient avec la composition affinée un apport total de 0,987 électrons par les cations, ce qui contrebalance le sous-réseau anionique accepteur d'un électron par bloc Cr_5Se_8 . Les densités électroniques résiduelles de ce modèle structural affiné sont raisonnables, le calcul de cartes de Fourier-différence donnant des valeurs de densités électroniques résiduelles minimales et maximales de $-0,66 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ et $0,53 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, respectivement. Il est intéressant de noter que ces valeurs extrémales ne concernent pas le site 2a contenant les cations Rb et Ba (Figure III.5). Par ailleurs, l'étude de cartes de Fourier à partir des facteurs de structure observés met en évidence l'anisotropie de la distribution de densité électronique au niveau de ce site. Cela est en bon accord avec les paramètres de déplacement atomiques fortement anisotropiques, en particulier selon l'axe b qui est l'axe des canaux (Tableau III.4). La Figure III.6 montre une représentation de la structure en prenant en compte l'anisotropie des atomes, où l'on peut constater la forte anisotropie du site 2a marqué par une ellipse dont l'axe principal est orienté suivant l'axe b .

Les cations Rb et Ba sont autour de dix atomes de Se, formant un polyèdre de coordination de type dodécaédrique. Ce dernier représente un volume de $85,17(1) \text{ Å}^3$ et la longueur de liaison entre le cation et les séléniums comprise entre $3,4369(3) \text{ Å}$ et $3,6379(3) \text{ Å}$. Ces valeurs sont proches de la distance interatomique entre deux cations successifs qui équivaut à la valeur du paramètre de maille b ($3,6030(1) \text{ Å}$), ainsi que

TABLEAU III.3 – Données cristallographiques de la résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal du composé $\text{Rb}_{0,213(5)}\text{Ba}_{0,387(5)}\text{Cr}_5\text{Se}_8$.

Formule	$\text{Rb}_{0,213(5)}\text{Ba}_{0,387(5)}\text{Cr}_5\text{Se}_8$
Type structural	A
Masse molaire (g.mol^{-1})	963
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m (12)
a (Å)	18,7071(4)
b (Å)	3,6030(1)
c (Å)	8,9637(3)
β (°)	104,494(2)
V (Å ³)	584,94(3)
Z	2
Densité calculée (g.cm^{-3})	5,4676
Collecte des données	
T (K)	293
Description du cristal	Aiguille noire
Dimensions du cristal (mm^3)	0,016 x 0,014 x 0,163
Source de rayons X	Cu (1,54184 Å)
$\mu_{\text{(Cu K}\alpha)}$ (mm^{-1})	76,137
2 θ limits (°)	4,86 – 75,48
hkl range	-22 < h < 22 -3 < k < 4 -11 < l < 11
Nombre de réflexions mesurées	5486
Réduction des données	
Nombre de réflexions indépendantes	718
Nombre de réflexions indépendantes avec $I > 3\sigma(I)$	704
R_{int}	0,0221
Coefficients de transmission	0,155 - 1
Affinement	
R_{F} (obs/all)	0,0172/0,0281
R_{WP} (obs/all)	0,0176/0,0289
GOF (Goodness of fit)	1,05
Nombre de paramètres affinés	47
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	-0,66/0,53

des distances entre séléniums qui sont du même ordre de grandeur. Cela illustre la relativement faible interaction entre les cations Rb et Ba et les atomes de Se, principalement de nature ionique. Les atomes de chrome quant à eux sont liés de manière covalente avec les atomes de séléniums. Les longueurs de liaisons sont en effet bien plus courtes avec des valeurs comprises entre 2,4814(4) Å et 2,6211(4) Å (Tableau III.5).

Peu de différences structurales sont à noter entre les différentes structures pseudo-hollandite (de type A). Cependant, on peut remarquer que la présence du rubidium en occupant partiellement le site cationique permet d'augmenter la symétrie par rapport au composé Ba_{0,5}Cr₅Se₈, en passant du groupe d'espace $P\bar{1}$ au groupe $C2/m$ classique chez les pseudo-hollandites. Cela peut s'expliquer à la fois par le taux d'occupation plus important du site, 60 % pour Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr₅Se₈ contre 50 % pour Ba_{0,5}Cr₅Se₈ ou même 55 % pour Ba_{0,55}Cr₅Se₈ mais aussi par la présence de rubidium de rayon atomique plus important que le baryum : 235 pm et 215 pm, respectivement. Ainsi les octaèdres CrSe₆ formant le squelette anionique sont moins susceptibles d'être distordus comme cela peut être le cas lorsqu'il y a plus de lacunes, ce qui semble être la cause de l'abaissement de symétrie pour Ba_{0,5+x}Cr₅Se₈. Le volume du polyèdre de coordination des atomes de

TABLEAU III.4 – Positions atomiques et paramètres de déplacement atomiques isotropes et anisotropes de la structure pseudo-hollandite Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr₅Se₈.

Atome	Position de Wyckoff	Occupation	x	y	z	U _{iso}
Rb1	2a	0,213(5)	0	0	0	0,0426(3)
Ba1	2a	0,387(5)	0	0	0	0,0426(3)
Cr1	2d	1	0	½	½	0,0096(2)
Cr2	4i	1	0,84272(3)	0	0,51744(6)	0,00961(17)
Cr3	4i	1	0,79509(2)	0	0,16467(5)	0,00916(17)
Se1	4i	1	0,92620(1)	0	0,33823(3)	0,00983(14)
Se2	4i	1	0,91450(2)	½	0,67825(4)	0,01082(13)
Se3	4i	1	0,66819(1)	0	-0,00611(3)	0,01031(14)
Se4	4i	1	0,73963(2)	0	0,65758(3)	0,00932(13)
Atome	U ₁₁ (Å ²)	U ₂₂ (Å ²)	U ₃₃ (Å ²)	U ₁₂ (Å ²)	U ₁₃ (Å ²)	U ₂₃ (Å ²)
Rb1	0,0268(4)	0,0800(7)	0,0179(4)	0	0,0000(3)	0
Ba1	0,0268(4)	0,0800(7)	0,0179(4)	0	0,0000(3)	0
Cr1	0,0095(3)	0,0078(4)	0,0110(4)	0	0,0014(3)	0
Cr2	0,0089(3)	0,0080(3)	0,0118(3)	0	0,00260(18)	0
Cr3	0,0091(3)	0,0078(3)	0,0100(3)	0	0,00122(19)	0
Se1	0,0085(2)	0,0078(2)	0,0121(2)	0	0,00061(15)	0
Se2	0,0103(2)	0,0090(2)	0,0128(2)	0	0,00219(14)	0
Se3	0,0110(2)	0,0086(2)	0,0108(2)	0	0,00173(16)	0
Se4	0,0095(2)	0,0070(2)	0,0117(2)	0	0,00320(14)	0

Ba est en effet légèrement plus faible dans ce composé avec un volume de 82,20(1) Å³. Dans le cas de TlCr₅Se₈, le polyèdre de coordination du thallium prend un volume légèrement plus grand de 84,50(1) Å³.

Le paramètre de déplacement atomique du site 2a est plus élevé que sur les autres sites, en bon accord avec la littérature que ce soit sur les hollandites ou les pseudo-hollandites. Cela traduit la faible mise en ordre des cations et leur degré de liberté important selon l'axe b dans les canaux unidimensionnel. L'agitation sur ce site est cependant supérieure dans le composé substitué au Rb (0,0426(3)) par rapport au Ba_{0,5}Cr₅Se₈ (0,01953(16))[133], ce qui traduit le désordre plus important probablement causé par la présence de deux cations différents pour le Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr₅Se₈.

Toutes ces considérations montrent que le modèle structural obtenu est raisonnable. Nous nous intéressons désormais à la synthèse d'échantillons polycristallins afin de mesurer les propriétés de transport de ce composé.

TABLEAU III.5 - Distances interatomiques du monocristal de Rb_{0,2}Ba_{0,4}Cr₅Se₈.

Octaèdres formant les couches 2D	Cr1–Se1	2,5004(2) x4	Octaèdres inter-couches	Cr3–Se1	2,5547(4)
	Cr1–Se2	2,5279(4) x2		Cr3–Se3	2,4819(4)
	Cr2–Se1	2,5050(7)		Cr3–Se3	2,4952(4) x2
	Cr2–Se2	2,4814(4) x2		Cr3–Se4	2,5931(4) x2
	Cr2–Se4	2,5513(7)			
	Cr2–Se4	2,6211(4) x2			
Liaisons Se – Se	Se1–Se1	3,4678(3)	Liaisons Cr – Cr	Cr2–Cr3	3,0631(7)
	Se4–Se4	3,4532(4)		Cr1–Cr2	3,4867(5) x4
	Se1–Se2	3,5168(4) x2		Cr3–Cr3	3,5091(5) x2
	Se3–Se3	3,5296(4) x2		Cr1–Cr1	3,6030(1) x2
	Se1–Se2	3,5940(4) x2		Cr2–Cr2	3,6030(1) x2
	Se1–Se3	3,5489(3) x2		Cr2–Cr2	3,8516(7) x2
	Se1–Se4	3,5958(4) x2			
	Se1–Se1	3,6030(1) x2			
	Se2–Se2	3,6030(1) x2			
	Se2–Se4	3,6099(4)			
	Se2–Se3	3,6477(5)			
	Se2–Se4	3,6983(4)			
	Se3–Se4	3,6445(3) x2			
Rb/Ba – Se	Rb/Ba–Se1	3,6322(3) x2	A – A	A – A (A = Rb, Ba)	3,6030(1)
	Rb/Ba–Se2	3,4369(3) x4			
	Rb/Ba–Se3	3,6379(3) x4			

III.2.2 Echantillon polycristallin

III.2.2.1 Synthèse

La synthèse de ce composé a été réalisée en partant de la composition nominale $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$. Bien que l'existence d'une solution solide dans ce système ne soit pas à exclure, cette composition présente une certaine stabilité d'après l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. C'est pourquoi le choix a été fait de cibler cette composition pour la synthèse de matériau pulvérulent.

La technique de broyage au broyeur vibratoire a été employée. Les précurseurs Rb_2CO_3 (poudre, 99,8 %), Ba (copeaux limés et coupés sous argon, 99,9 %), Cr (copeaux, 99,99%) et Se (morceaux, 99,999%) ont été introduits dans les proportions stœchiométriques en boîte à gants dans la jarre avec les deux billes afin d'obtenir une masse totale de 10 g de produit. Un cycle de broyage de 1 h a été réalisé. La poudre obtenue est ensuite pastillée et scellée en tube de quartz avant de subir un traitement thermique. Cette étape semble indispensable, des tentatives de synthèses au broyeur vibratoire avec des durées plus longues se sont avérées infructueuses, avec notamment la présence de sélénium n'ayant pas réagi. Un premier palier de température est donc fixé à 200 °C pendant 4 h avec une montée à 100 °C/h. La température est ensuite augmentée à 800 °C à 30 °C/h et cette température est maintenue pendant 48 h. L'ensemble est enfin refroidi en 8 h jusqu'à l'ambiante. La poudre obtenue est caractérisée par diffraction des rayons X sur poudre.

III.2.2.2 Diffraction des rayons X sur poudre

Un affinement de Le Bail a été réalisé sur le diffractogramme obtenu à température ambiante où les réflexions sont uniquement indexées par la phase $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ (Figure III.8). Un facteur d'accord de $\chi^2 = 1,63$ est obtenu avec 11 paramètres affinés. Les paramètres de maille affinés sont les suivants : $a = 18,7128(4)$ Å, $b = 3,6024(1)$ Å, $c = 8,9604(2)$ Å, $\beta = 104,522(1)$ °, en bon accord avec les paramètres de maille obtenus par l'étude sur monocristal.

Une étude de stabilité en température a été réalisée sur ce composé. Pour cela, des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre en température ont été collectés. Cette mesure a été réalisée sur un diffractomètre Rigaku Smartlab avec la radiation K_{α_1} monochromatée du cuivre. Les températures mesurées vont de la température ambiante jusqu'à 800 °C avec un pas de 50 °C, chaque diffractogramme étant collecté de 9 à 100 degrés 2θ à 1,0039 degré/min. Trois diffractogrammes sont enregistrés sur la redescende en température à 750 °C, 500 °C et 250 °C avant de remesurer l'échantillon à température ambiante. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure III.7.

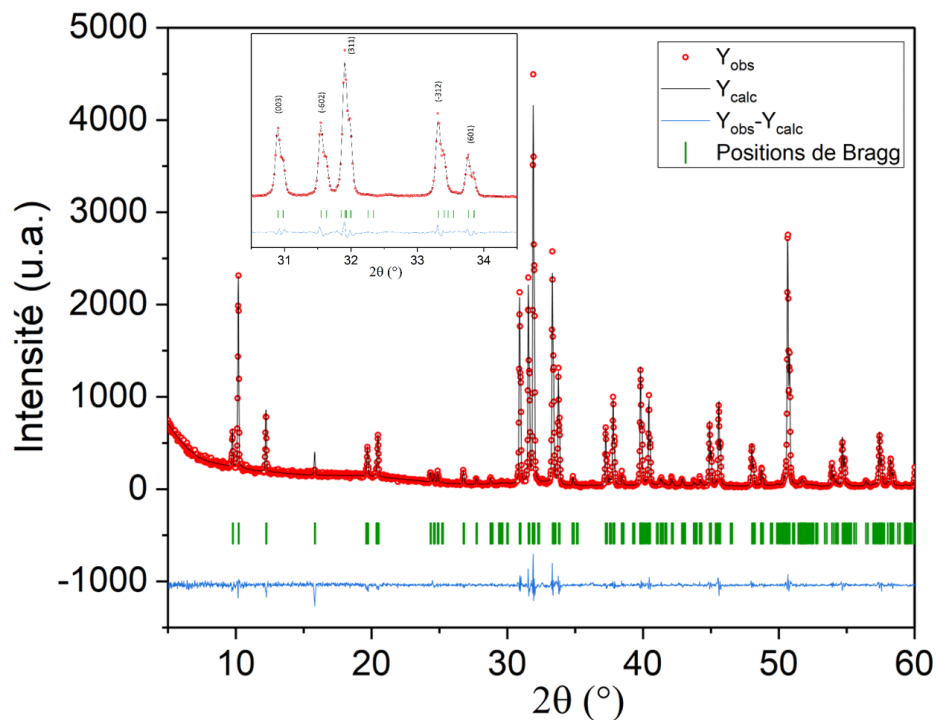


FIGURE III.8 – Affinement LeBail du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon polycristallin $\text{Rb}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$.

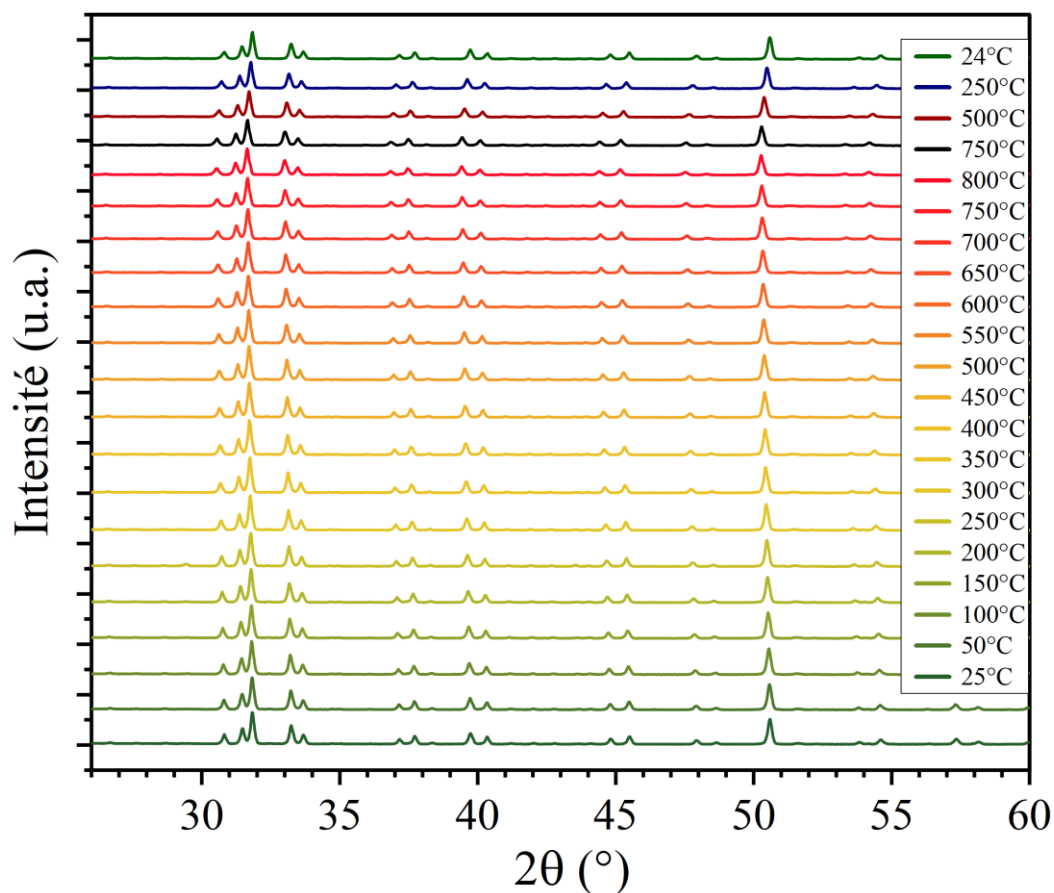


FIGURE III.7 – Diffractogrammes de rayons X sur poudre en température de l'échantillon $\text{Rb}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ après synthèse.

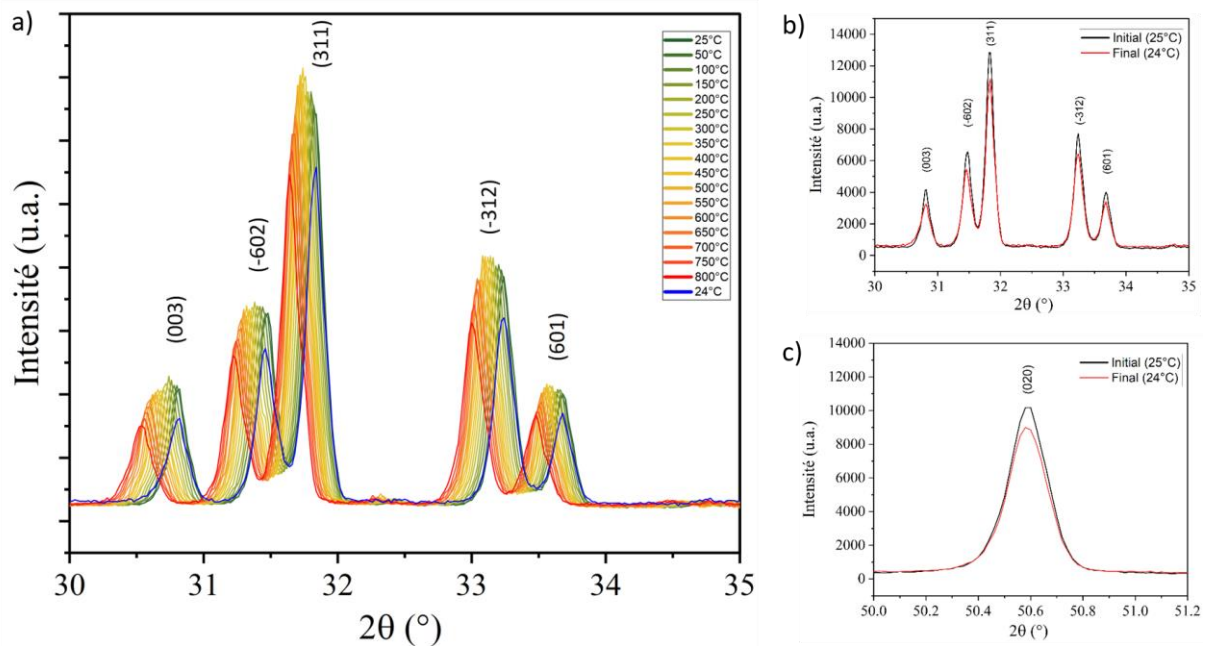


FIGURE III.9 – Evolution en température des principaux pics de diffraction de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$, a) sur toute la gamme de température, b) à température ambiante avant et après montée en température. c) Evolution avant et après montée en température de la réflexion (020).

Aucune réflexion supplémentaire n'est observable sur toute la gamme de température, indiquant qu'aucune phase secondaire cristallisée ne se forme. L'échantillon conserve par ailleurs une bonne stabilité en température jusqu'à 800 °C (Figure III.9). Les intensités absolues des différentes réflexions ne sont pas significativement plus faibles à la fin de l'expérience. Le léger écart peut être dû à l'apparition de défauts cristallins qui peuvent survenir avec la montée en température. La raie (020) possède une largeur à mi-hauteur plus large que les autres réflexions principales, ce qui traduit un certain désordre structural suivant l'axe b, comme déjà observé avec le paramètre d'agitation thermique important suivant b pendant l'étude de diffraction sur monocristal. Cela s'explique par l'occupation partielle et mixte des cations Rb et Ba du site 2a.

Les paramètres de maille des diffractogrammes enregistrés ont pu être obtenus par affinements successifs par la méthode de Le Bail et sont présentés Figure III.10. Les paramètres de maille augmentent continuellement avec la température, ce qui traduit l'expansion thermique du matériau. La dilatation thermique entre 25 °C et 800 °C est plus importante selon les axes a et c avec une augmentation des paramètres respectivement de 0,1171 Å et 0,0831 Å. Le paramètre b augmente quant à lui de 0,01925 Å. Cela correspond à un élargissement des paramètres a, b et c de 0,626 %, 0,535 % et 0,923 %, respectivement, pour une augmentation du volume total de la maille de 2,06 %.

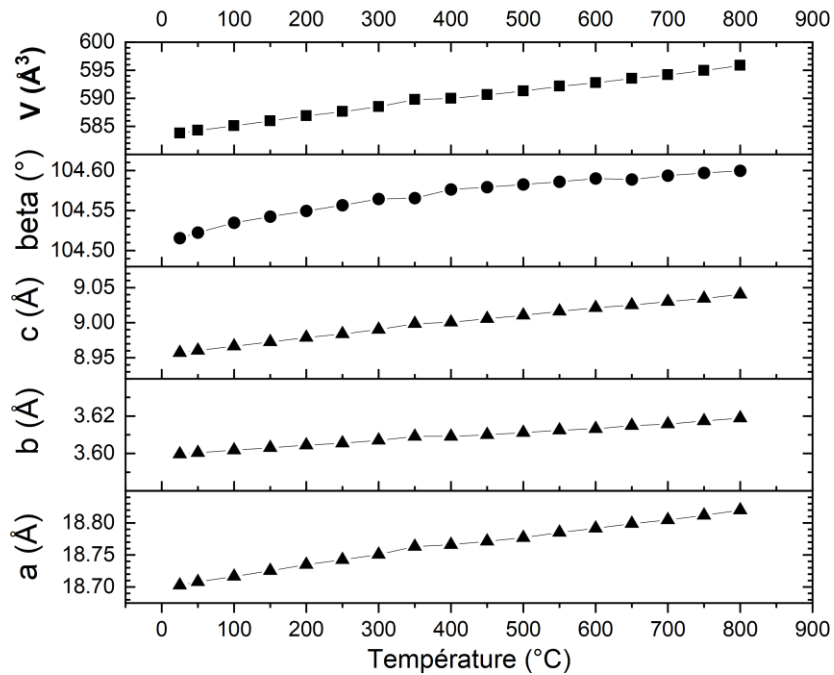


FIGURE III.10 – Evolution en fonction de la température des paramètres de maille de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ déterminés par affinements de diffractogrammes de rayons X sur poudre par la méthode de Le Bail.

III.2.2.3 Densification par Spark Plasma Sintering (SPS)

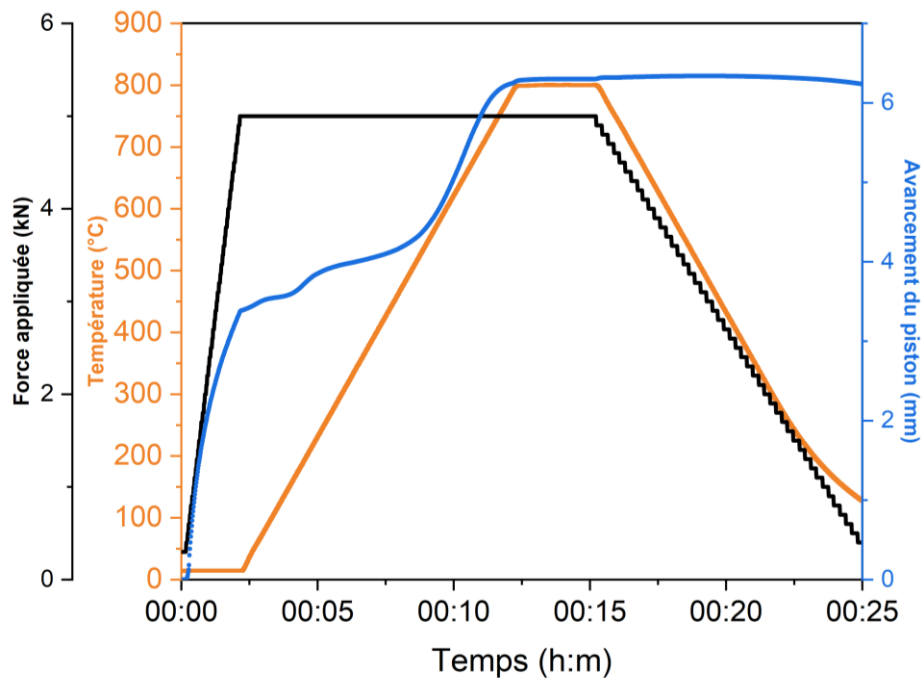


FIGURE III.11 – Cycle de SPS du composé $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$.

La poudre issue de la synthèse précédente a été densifiée par SPS. Environ 3 grammes de poudre ont été introduits dans le moule de manière à obtenir une pastille d'épaisseur suffisante pour pouvoir mesurer les propriétés de transport. Le cycle de densification est présenté Figure III.11. La température est augmentée à 800 °C en dix minutes sous une force exercée par le piston de 5 kN. La pastille obtenue d'aspect métallique a une densité de 5,406, ce qui correspond à 98,9 % de la densité théorique.

La pastille densifiée est ensuite mise à recuire au four à 700 °C à 100 °C/h, puis maintenu à cette température pendant 6h et enfin refroidie à 100°C/h jusqu'à la température ambiante. Cette étape permet de libérer les micro-contraintes et d'amener la structure à l'équilibre. La densité expérimentale après ce traitement thermique est de 5,35, ce qui correspond à 97,8 % de la densité théorique, ce qui est raisonnable pour la mesure de propriétés.

III.2.2.4 Spectroscopie à dispersion en énergie

L'échantillon densifié a été poli et analysé au MEB couplé à l'EDS pour obtenir des informations sur la composition chimique du matériau. Une cartographie a été réalisée et les résultats sont présentés Figure III.12. La bonne homogénéité de l'échantillon est illustrée par le faible contraste de composition. De plus, la présence de rubidium et de baryum est confirmée et leur répartition dans l'échantillon est homogène.

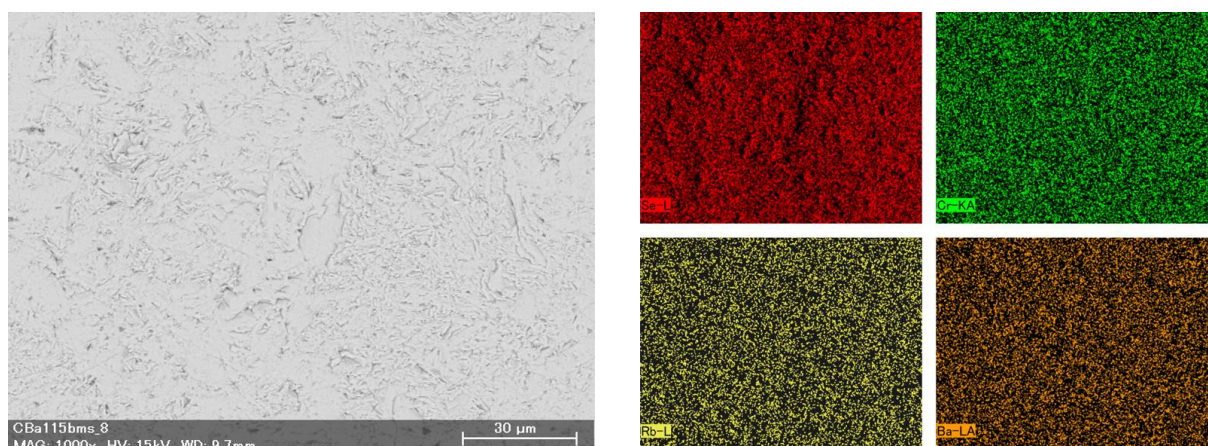


FIGURE III.12 – Contraste de composition chimique par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés et cartographies correspondantes par spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie du composé densifié $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$.

Des cartographies similaires ont été réalisées sur trois grossissements différents, x500, x1000 et x2000. La moyenne de ces trois analyses a permis de tirer la composition chimique suivante : $\text{Rb}_{0,19(2)}\text{Ba}_{0,34(2)}\text{Cr}_{4,95(12)}\text{Se}_8$, proche de la composition nominale. Les propriétés de ce matériau sont alors mesurées.

III.2.2.5 Propriétés

III.2.2.5.1 Propriétés de transport

Le coefficient Seebeck, la résistivité et la conductivité thermique ont été mesurées de 100 °C à 700 °C après découpe de l'échantillon densifié. L'échantillon est mesuré en montant et en descendant en température pour vérifier la reproductibilité. Une légère hystérésis est observée dans un premier temps pour la résistivité. Plusieurs mesures ont donc été réalisées successivement sur le même barreau. Les résultats des quatre premières mesures sont présentés Figure III.13. On constate que le coefficient Seebeck présente des valeurs reproductibles entre les quatre mesures avec un maximum de 400 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à 350 °C. Cette valeur est supérieure à celle concernant le $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ (300 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à 350 °C), de plus les valeurs restent supérieures à 200 $\mu\text{V.K}^{-1}$ sur toute la gamme de température. Le signe positif du coefficient Seebeck indique que les porteurs de charges

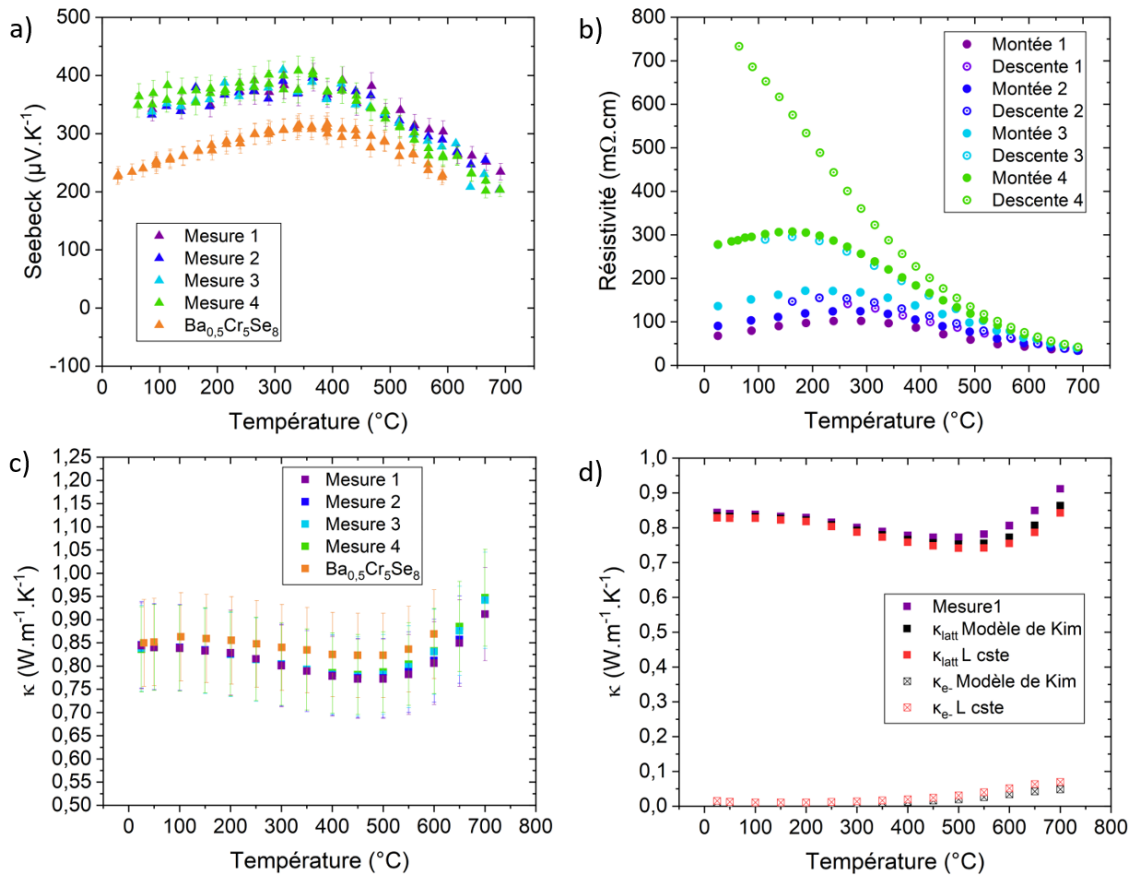


FIGURE III.13 – Quatre premières mesures de propriétés de transport sur un même échantillon densifié de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Conductivités thermiques électronique et de réseau pour la première mesure avec un facteur de Lorenz d'une part évalué par le modèle de Kim et d'autre part fixé constant à la limite du semi-conducteur dégénéré. Le coefficient Seebeck et la conductivité thermique de $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ tirés de travaux précédents sont présentés en orange pour comparaison.

majoritaires sont les trous. D'après les valeurs de coefficient Seebeck, la concentration en porteurs de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ est plus faible que pour $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$.

La conductivité thermique présente elle aussi des caractéristiques intéressantes. La conductivité thermique totale est plus faible dans $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$, que pour la pseudo-hollandite au baryum seul. Cela peut s'expliquer par le désordre plus important dans les canaux : les phonons sont d'autant plus diffusés par les variations de densités locales induites par la présence des atomes de rubidium. On peut également remarquer que la conductivité thermique est largement dominée par sa contribution de réseau. La contribution électronique augmente significativement à partir de 500 °C où la formation de paires électrons-trous et la thermodiffusion bipolaire qui en résulte se manifeste.

La résistivité présente un comportement peu commun. Alors que la résistivité augmente jusqu'à 300 °C pour la première mesure, typique d'un comportement plutôt métallique ou semi-conducteur dégénéré, elle diminue ensuite pour converger vers 34 mΩ.cm. Cependant, la mesure a été prolongée pendant la redescente en température, et a montré une certaine hystérésis. Les 2^e et 3^e mesures présentent un comportement similaire, avec un extremum de résistivité vers 250 °C, mais avec des valeurs de résistivité de plus en plus élevées au fur et à mesure des cycles de mesure, atteignant 250 mΩ.cm à température ambiante à la fin de la 3^e mesure, contre 68 mΩ.cm au début de la première mesure. Enfin, un changement radical de comportement a lieu pendant la 4^e mesure. Alors que la montée en température suit une nouvelle fois la descente précédente avec un extremum vers 150 °C, la redescente présente une hystérésis très importante, avec une résistivité qui augmente linéairement jusqu'à 733 mΩ.cm à 64 °C, comportement typique d'un semi-conducteur. Cette quatrième mesure a été réalisée avec un pas deux fois plus petit, c'est-à-dire avec un point de mesure tous les 25 °C contre 50 °C précédemment, ayant pour conséquence une exposition plus longue à la haute température compte tenu du nombre plus important de points à mesurer.

On peut remarquer que les valeurs de résistivités sont conservées entre la montée d'un cycle et la descente du cycle précédent. L'hystérésis n'est observée qu'à la redescente en température. De plus, de manière intéressante les valeurs convergent à chaque cycle vers la même résistivité à 700 °C entre 35 et 40 mΩ.cm. Un changement au sein du matériau a lieu à haute température et semble avoir une influence sur la résistance du matériau lorsque ce dernier est refroidi. Pourtant, comme l'ont prouvé les études de diffraction des rayons X sur poudre en température, hormis une légère variation d'intensité globale attribuée à la présence de défauts cristallins liés à la montée en température, aucun changement structural notable n'a lieu dans cette gamme de température. Par ailleurs, il est plutôt surprenant de constater que bien que la résistivité évolue fortement durant ces quatre mesures, le coefficient Seebeck ne présente pas d'hystérésis particulière et présente des valeurs stables entre ces quatre premiers cycles.

Afin d'obtenir plus d'informations sur le comportement en température des propriétés de transport de ce matériau, des mesures supplémentaires dans les mêmes conditions ont été effectuées. Le barreau est repoli entre chacune des mesures.

La Figure III.14 présente les valeurs de résistivité du même barreau mesuré neuf fois au ZEM5. L'hystérésis de la résistivité entre les cycles de montée et de descente en température s'est accrue avec des valeurs de résistances augmentant exponentiellement vers les basses températures. Les courbes sont ici tracées en échelle logarithmique pour une meilleure lisibilité. La mémoire du cycle précédent semble une nouvelle fois relativement bien préservée entre chaque mesure. Une relative reproductibilité à cette échelle est trouvée à partir de la mesure 9, avec une valeur de résistivité autour de 7000 mΩ.cm à 25 °C. Les valeurs des différents cycles convergent toujours vers une valeur proche de 40 mΩ.cm à 700 °C. Une mesure au ZEM3x jusqu'à 500 °C a été réalisée ensuite afin d'écartier toute cause instrumentale. Les valeurs de résistivité obtenues sont cohérentes avec la mesure 9.

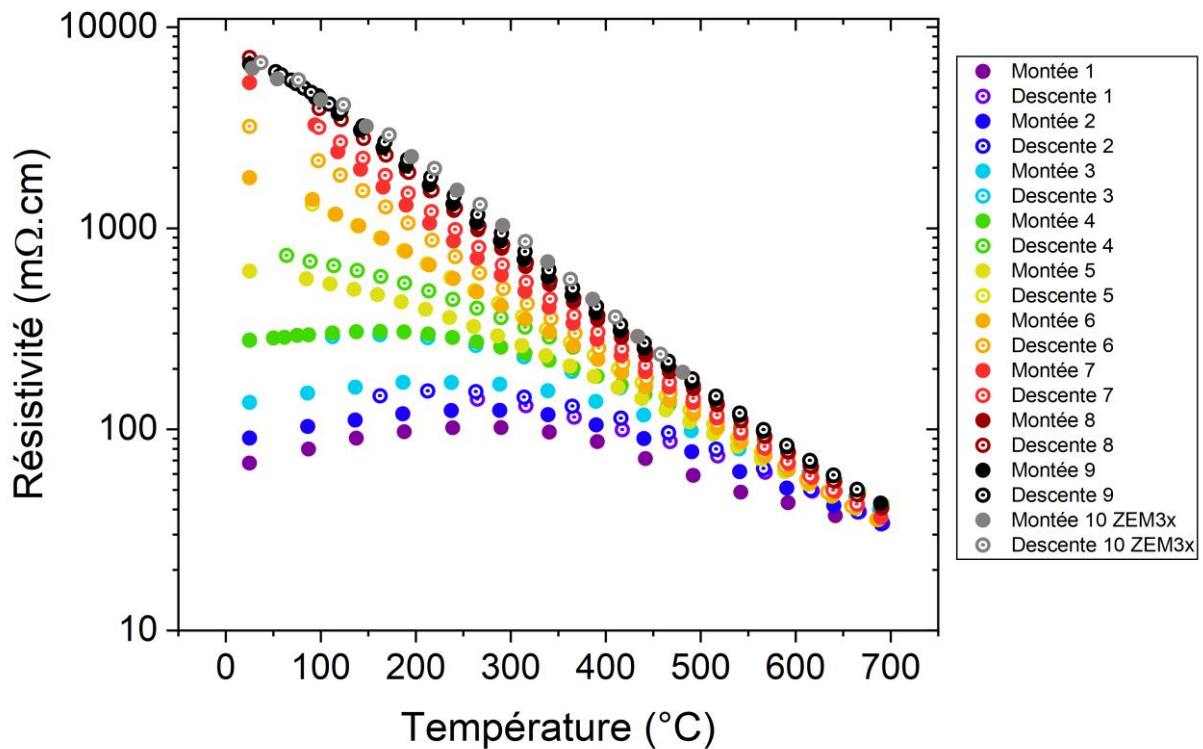


FIGURE III.14 – Mesures successives de résistivité du même barreau de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$.

La Figure III.15 présente les valeurs de coefficient Seebeck du même barreau mesurées en même temps au ZEM5. Cette fois, le coefficient Seebeck se voit lui aussi présenter une hystérésis importante à partir de la mesure 5. L'effet « mémoire » de l'hystérésis est également conservée jusqu'à la 9^e mesure avec les valeurs en montée qui suivent grossièrement les valeurs en descente du cycle précédent. Par ailleurs, les valeurs diminuent avec la température jusqu'à passer en valeurs négatives à 100 °C à partir de la 9^e mesure, indiquant que les porteurs de charges majoritaires sont cette fois

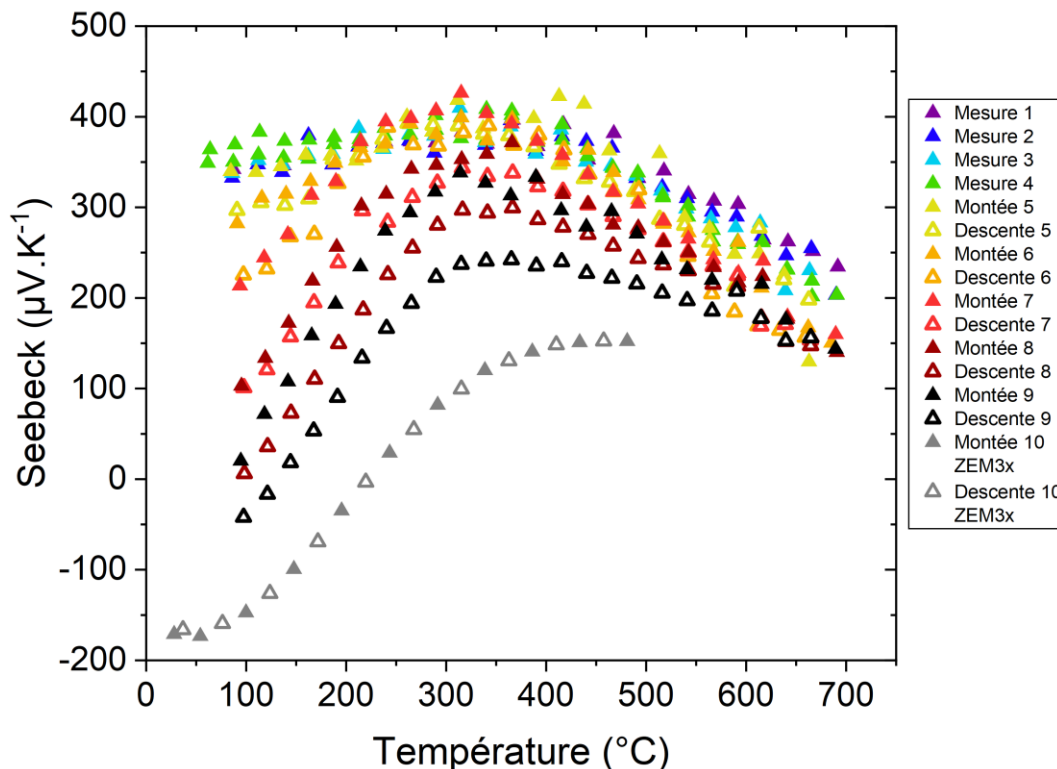


FIGURE III.15 – Mesures successives du coefficient Seebeck du même barreau de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$. La mesure 10 a été effectuée sur le ZEM3x, toutes les autres sur le ZEM5.

les électrons. Pourtant, les valeurs convergent toujours vers la même valeur de coefficient Seebeck de $150 \mu\text{V.K}^{-1}$ à $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

La 10^e mesure effectuée au ZEM3x présente la particularité de ne pas former d’hystérésis. On constate par ailleurs que les valeurs semblent elles aussi converger par extrapolation vers $150 \mu\text{V.K}^{-1}$ à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bien que le ZEM3x ne permette pas d’atteindre cette température.

III.2.2.5.2 Stabilité de l’échantillon

L’échantillon a été analysé par diffraction des rayons X entre plusieurs mesures pour vérifier sa stabilité et confirmer qu’aucune phase secondaire ne pourrait être à l’origine de ces propriétés. La Figure III.17 montre une superposition de diffractogrammes de rayons X de l’échantillon $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ mesurés entre la synthèse initiale et la mesure 5 au ZEM5. Aucune différence significative n’est à signaler ; le matériau présente – à ce stade – une bonne stabilité structurale, ce qui confirme les résultats de diffraction en température précédemment réalisés.

Une nouvelle analyse au MEB couplé à l’EDS a été réalisé après la 9^e mesure afin de vérifier que la composition chimique du matériau n’a pas varié ainsi que la présence de phases indésirées éventuellement amorphes. La Figure III.16 présente les résultats obtenus. Une nouvelle fois, aucune différence notable n’est à observer sur cet échantillon. La composition chimique n’est pas modifiée.

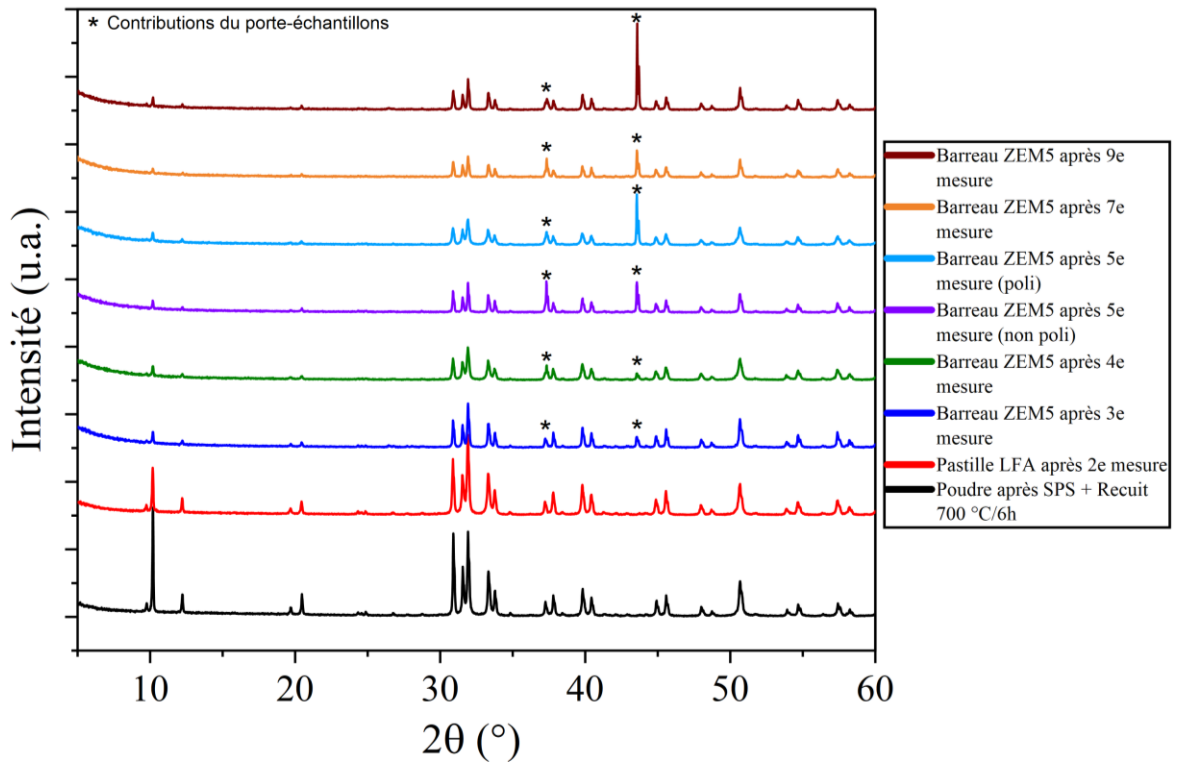


FIGURE III.17 – Superposition de diagrammes de diffraction de rayons X non normalisés, mesurés à partir de poudre, de pastille (LFA) ou de barreau (ZEM5) au cours de la synthèse, de la mise en forme et des mesures de propriétés de transport de $\text{Rb}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$.

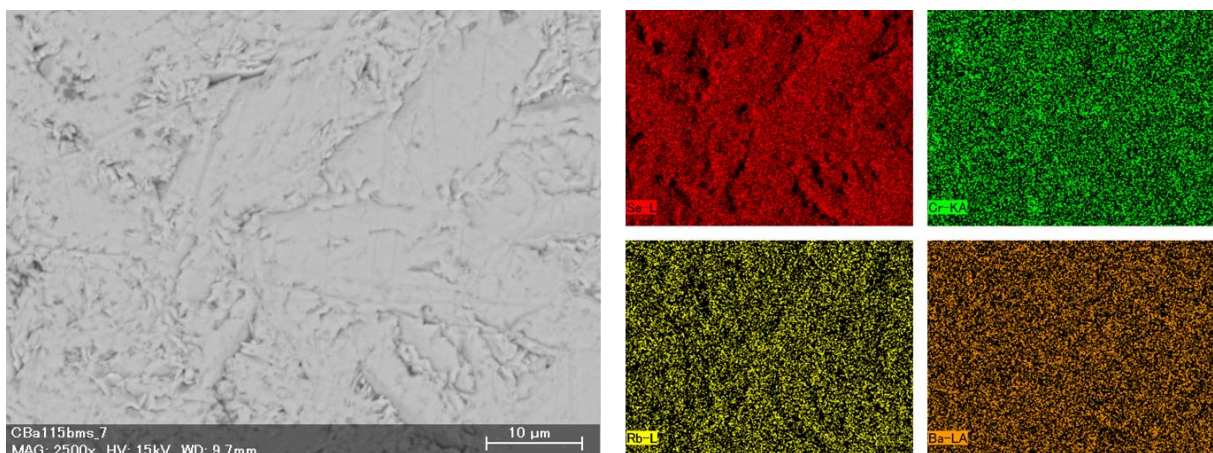


FIGURE III.16 – Contraste de composition chimique par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés et cartographies correspondantes par spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie de l'échantillon densifié $\text{Rb}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ après 9^e mesure au ZEM5.

III.2.2.5.3 Autres observations expérimentales

Une observation importante a été faite à partir de la mesure 5 au ZEM5. Le courant injecté pour la mesure de la résistivité est par défaut de 130 mA. Il s'agit de la valeur maximale au ZEM5, elle est de 200 mA pour le ZEM3x et de 130 mA pour le ZEM3 polarisé. La valeur du courant injecté est déterminée par des courbes de tension en fonction de l'intensité de type $U = f(I)$, aussi appelé « V-I plot ». Plusieurs intensités sont alors injectées graduellement, il s'agit de fractions d'intensités de l'intensité maximale, ici 130 mA. L'instrument injecte ces valeurs en changeant le signe, et on doit obtenir une droite

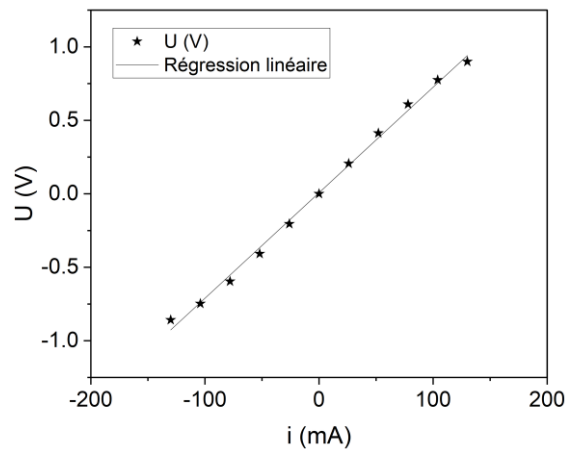


FIGURE III.18 – Courbe $U=f(i)$ (V-I plot) de l'échantillon $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ après la 6e mesure avec $i_{\text{max}} = 130$ mA.

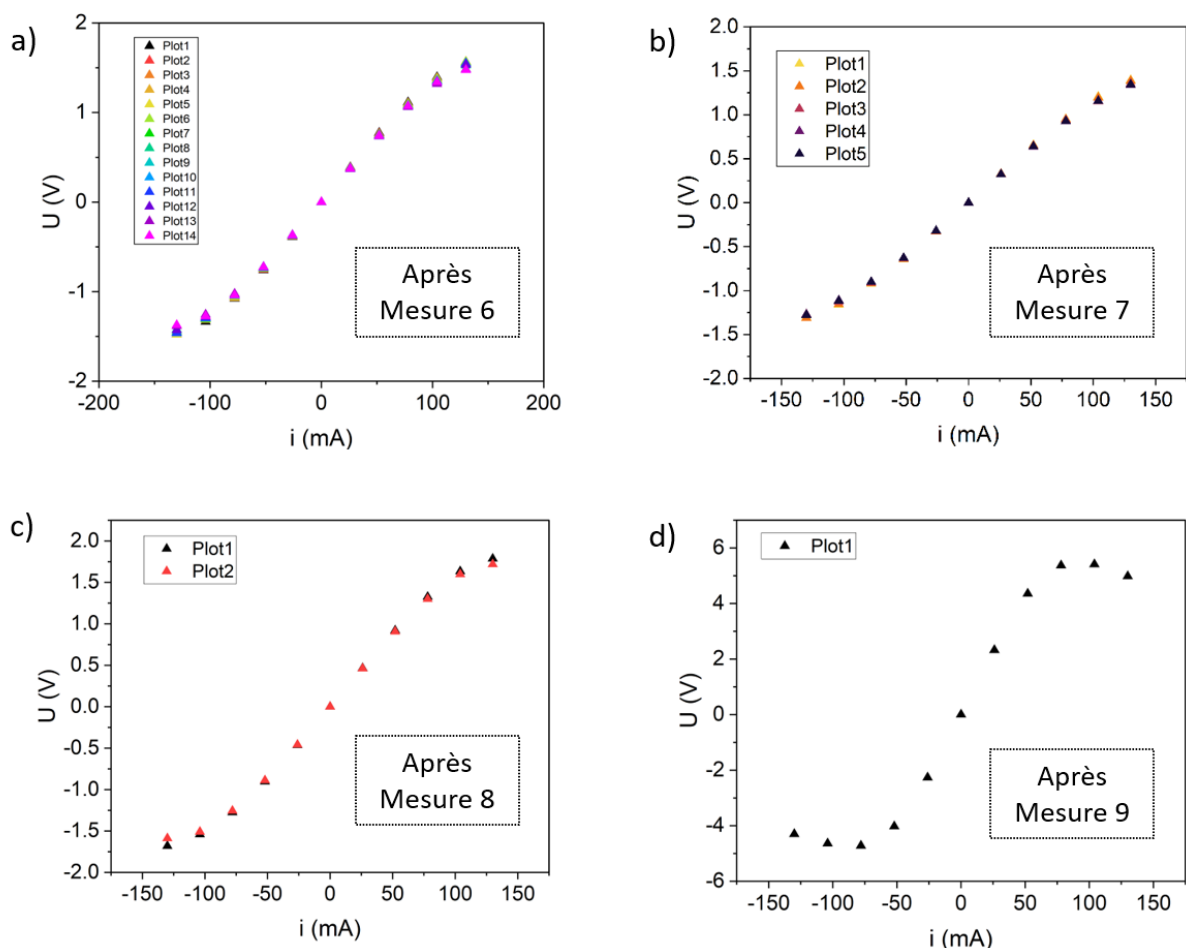


FIGURE III.19 – Courbes $U = f(i)$ sur l'échantillon $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ après mesures de propriétés avec $i_{\text{max}} = 130$ mA. a) Succession de quatorze courbes enregistrées d'affilée après la mesure 6, b) Cinq courbes après la mesure 7, c) Deux courbes après la mesure 8, d) Courbe après la mesure 9.

linéaire de manière d’abord à s’assurer que l’on a de bons contacts, mais également de confirmer que l’échantillon est bien un conducteur ohmique. On a de plus accès à la valeur de la résistance à température ambiante.

Au cours des premières mesures, une valeur de 130 mA a été rentrée, et aucune déviation à la loi d’Ohm n’a été observée lors de l’établissement des V-I plots au début de chaque mesure. Cependant, à partir de la mesure 6, l’établissement du V-I plot laissait apparaître un léger écart à la linéarité, symétrique par rapport à l’origine (Figure III.18). Cet écart n’était pas présent pour les cinq premières mesures.

Par ailleurs, la répétition de courbes V-I plots a également pour effet d’augmenter cet écart à la linéarité. La Figure III.19a présente une succession de 14 mesures de V-I plots réalisés à la suite après la mesure 6. On voit que l’injection de courant dans l’échantillon induit une saturation partielle de tension, ce qui a pour conséquence de diminuer la valeur de résistance tirée des courbes $U = f(i)$. Pour la suite des mesures, la valeur de 130 mA pour l’intensité est conservée pour ne pas induire de biais dans les mesures. Cette manipulation a été réalisée avant et après polissage de l’échantillon, aucune différence n’a été constatée. On remarque le même comportement après les mesures 7 et 8 avec un écart accru à la linéarité de la courbe $U = f(i)$ (Figure III.19). Après la mesure 9, on constate une inversion de courbe, laissant apparaître une tension de saturation de l’échantillon, avec une intensité maximale toujours identique $i_{\max} = 130$ mA.

Etant donné l’écart déraisonnable à la linéarité après la mesure 9, la mesure 10 effectuée avec le ZEM3x a été réalisée avec une tension $i_{\max} = 1$ mA pour assurer des valeurs de résistivité valables. Ce peut être une explication de la courbe de Seebeck qui ne présente pas d’hystérésis pour cette 10^e mesure. Des courbes $U = f(i)$ ont une nouvelle fois été réalisées après la mesure 10 et le phénomène est observé de nouveau, avec une tension à partir de laquelle on observe une inversion de la courbe. Dans la littérature, il est souvent présenté des courbes $i = f(U)$, aussi appelée « CVC » (Current-Voltage Characteristic), plutôt que des courbes $U = f(i)$ [149],[150]. C’est donc une courbe de type CVC qui est présentée en Figure III.20, enregistrée après la mesure 10. Plusieurs courbes ont été mesurées en fonction de l’intensité maximale, pouvant aller jusqu’à 200 mA sur le ZEM3x. On constate une nouvelle fois l’apparition de différentes tension seuil qui sont plus importantes lorsque l’on augmente l’intensité maximale. Toutes les courbes ont été enregistrées dans le même intervalle de temps, ce qui montre que la vitesse de montée en intensité joue un rôle important sur cette tension seuil. La première inversion de courbe apparaît pour une intensité maximale de 100 mA.

De plus, après cette mesure 10 au ZEM3x, un test a été réalisé au ZEM3 polarisé afin de vérifier que ce phénomène de conduction, bien que symétrique par rapport à l’origine, ne dépende pas du sens du courant. Aucune différence n’a été constatée entre le sens positif et négatif, que ce soit avec un courant appliqué de 1 mA ou de 130 mA. En revanche, une autre observation a été réalisée pendant cette expérience : la température de l’échantillon augmente anormalement lorsque le courant appliqué est de 130

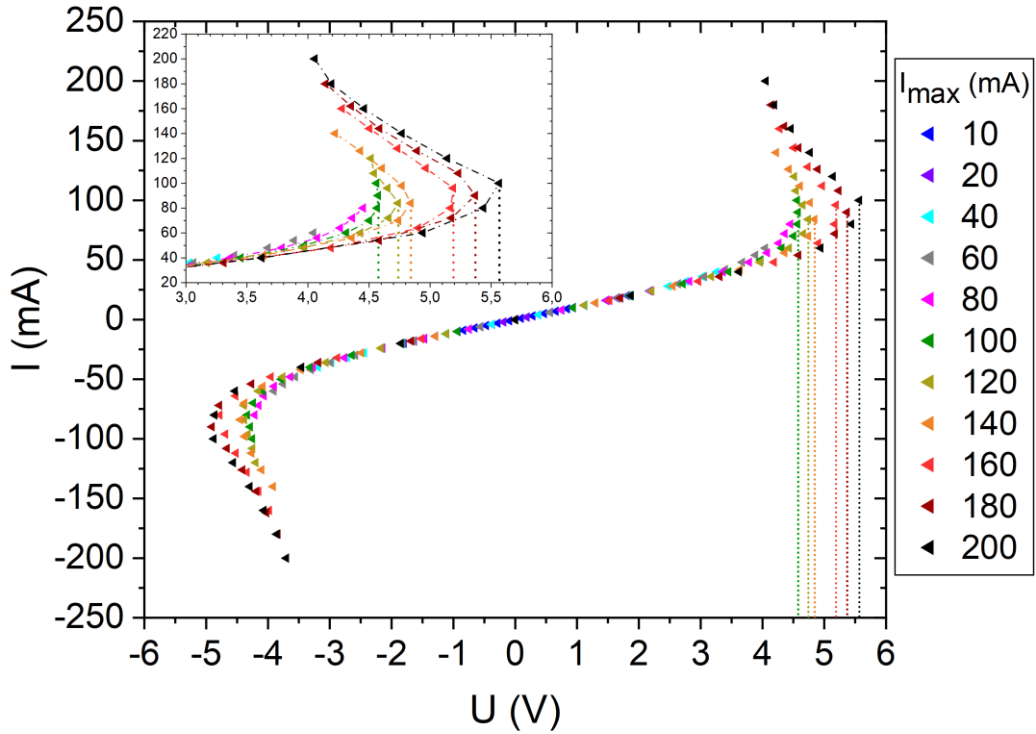


FIGURE III.20 – Courbe $i = f(U)$, aussi appelée CVC, de l'échantillon $\text{Rb}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ après la 10e mesure des propriétés de transport. Des tensions seuil sont observées en fonction du courant maximum appliqué.

mA. Le coefficient Seebeck a été mesuré à une température de consigne de 30 °C avec une intensité appliquée de 130 mA – au-dessus de l'intensité maximale impliquant une tension seuil ; l'échantillon est monté en cinq minutes à une température de 49 °C sous la répétition d'injection de courant pour l'obtention de courbes $U = f(i)$. Ce phénomène n'était pas observé dans les mesures précédentes, et ne se produit pas sous une intensité appliquée de 1 mA. Cela peut être attribué à de l'effet Joule, cependant il peut paraître surprenant de ne pas l'observer précédemment étant donné les valeurs de résistivité similaires.

III.2.2.5.4 Discussion

A partir des observations plutôt inhabituelles réalisées jusqu'à maintenant, il est possible de faire plusieurs remarques. La baisse du coefficient Seebeck avec les différents cycles indique que la concentration en électrons augmente au sein du matériau pour $T < 700$ °C entre chaque cycle, en particulier après être soumis à une température de 700 °C. Une première hypothèse que l'on peut avancer serait une très légère perte de sélénium par sublimation à haute température. Cela ne modifierait pas significativement la structure au point de l'observer par caractérisation aux rayons X ainsi qu'à l'EDS, en revanche, au niveau électronique cela pourrait avoir un impact important. En effet, si l'on considère l'équilibre des charges, la perte de traces de Se ferait augmenter la

concentration en électrons par diminution de la quantité d'atomes accepteurs d'électrons du sous-réseau anionique. Or la concentration en porteurs de charge est relativement faible dans ces systèmes, avec une valeur inférieure à 10^{19} cm^{-3} à température ambiante pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ [133]. On peut raisonnablement penser que la concentration en trous n'est pas plus importante dans le cas de ce composé étant donné le coefficient Seebeck plus élevé que pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ sur toute la gamme de température. Ainsi une variation importante des propriétés peut être observée en cas de modification même fine de la composition et donc de l'équilibre de charges. L'augmentation de la concentration en électrons au fur et à mesure des caractérisations au ZEM5 pourrait expliquer la baisse du coefficient Seebeck, jusqu'à atteindre des valeurs négatives pour les dernières mesures. Cependant, en cas de changement de composition, la concentration en porteurs serait différente sur toute la gamme de température, faisant varier les propriétés dans le même temps or la concentration en trous semble rester identique entre chaque mesure à la température de 700 °C. L'hypothèse d'un changement léger du taux de Se par sublimation reste ainsi peut réaliste car elle n'explique pas la convergence des mesures de coefficient Seebeck et de résistivité vers les mêmes valeurs à 700 °C. Néanmoins, une mesure de calorimétrie différentielle à balayage sera réalisée pour s'en assurer.

Une autre voie possible qui est restée inexplorée à ce stade est l'investigation des propriétés microstructurales. En effet, la présence de défauts cristallins peut jouer un rôle important dans l'évolution des propriétés thermoélectriques. Chaque mesure correspondant à un traitement thermique, la microstructure pourrait ainsi être significativement modifiée et avoir un impact sur la mobilité des porteurs de charge. Des caractérisations microscopiques approfondies seront donc nécessaires afin d'obtenir plus d'informations concernant cet aspect. De plus, la mise en ordre des cations dans les canaux de la structure reste peu caractérisée. Bien que ces derniers soient relativement désordonnés du fait de l'absence de sur-structure apparente, il ne peut être exclu qu'une certaine mise en ordre ait lieu, notamment après traitement thermique à 700 °C.

Etant donné que ces observations ont été réalisées sur un unique échantillon, une autre investigation a été réalisée afin d'obtenir plus d'informations et notamment sur l'influence du traitement thermique. Un 2^e barreau a ainsi été coupé à partir de la même pastille que l'échantillon précédent (densifiée par SPS et recuite 6h), et a été mis à recuire 7 jours supplémentaires à 700 °C. L'objectif est de voir si le comportement observé est similaire à l'une des mesures effectuées précédemment après traitement thermique long à 700 °C. A l'issue du recuit, des courbes $i = f(U)$ ont de nouveau été enregistrées. L'expérience a été répétée après la mesure. Le barreau a été mesuré jusqu'à 500 °C uniquement avec une intensité de mesure de 1 mA. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la Figure III.21.

On observe bien un comportement similaire avec une hystérésis à la fois sur le coefficient Seebeck et sur la résistivité. On peut donc émettre l'hypothèse qu'une modification significative de l'échantillon a eu lieu pendant le recuit à 700 °C. Cependant,

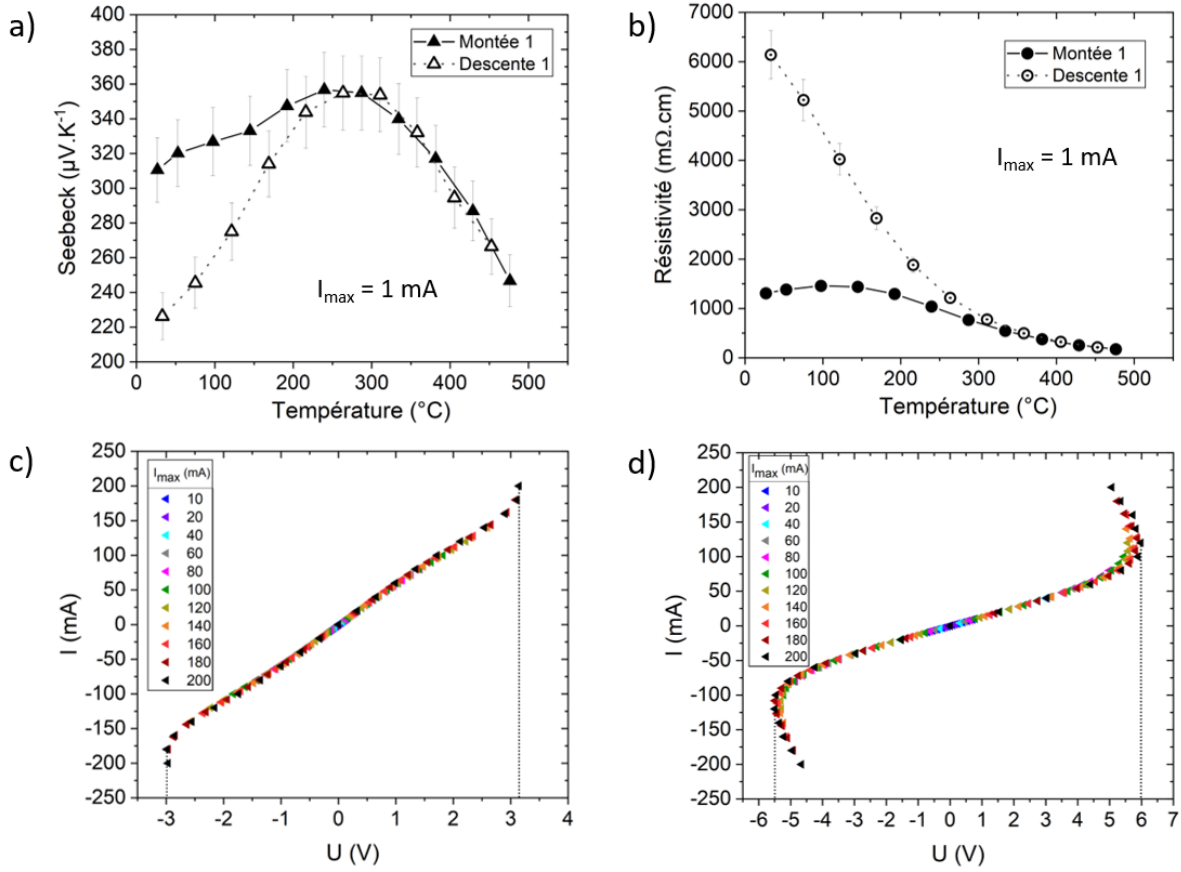


FIGURE III.21 – Propriétés de transport de l'échantillon $\text{Rb}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ recuit 6h et 7 jours à 700°C après SPS. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Courbes $i = f(U)$ (CVC) avant la mesure, d) Courbes $i = f(U)$ (CVC) après la mesure.

l'établissement de courbes $i = f(U)$ nécessitent d'injecter du courant dans l'échantillon à température ambiante et il ne peut être exclu à ce stade que cela n'ait pas eu d'influence sur les propriétés. La mesure a néanmoins été réalisée avec une intensité maximale de 1 mA, contrairement aux mesures précédentes, et l'hystérésis est bien présente malgré cette faible valeur.

De plus, les caractéristiques $i = f(U)$ enregistrées avant et après la mesure (Figure III.21) avec $i_{\text{max}} = 200 \text{ mA}$ indiquent clairement un changement de comportement avec de nouveau une inversion de la courbe après la mesure. On remarque que l'écart à la linéarité était déjà visible avant la mesure avec une déviation naissante pour des intensités proches de 200 mA. Par ailleurs, la valeur de la tension seuil à partir de laquelle la courbe s'inverse est presque doublée dans le cas de l'inversion nette constatée après la mesure en passant de 3,2 V à 6 V à $i_{\text{max}} = 200 \text{ mA}$.

D'après ces courbes $i = f(U)$, on peut également constater qu'un léger écart de symétrie semble apparaître entre les valeurs de tension seuil positives et négatives avec la tension positive légèrement supérieure. En effet, avant la mesure, la tension seuil positive vaut 3,2 V contre -3 V en tension négative, et pareillement après la mesure, +6 V contre -5,5 V. Un test a été réalisé en augmentant le nombre de points et donc le temps d'acquisition pour l'enregistrement des courbes $i = f(U)$. Plusieurs vitesses

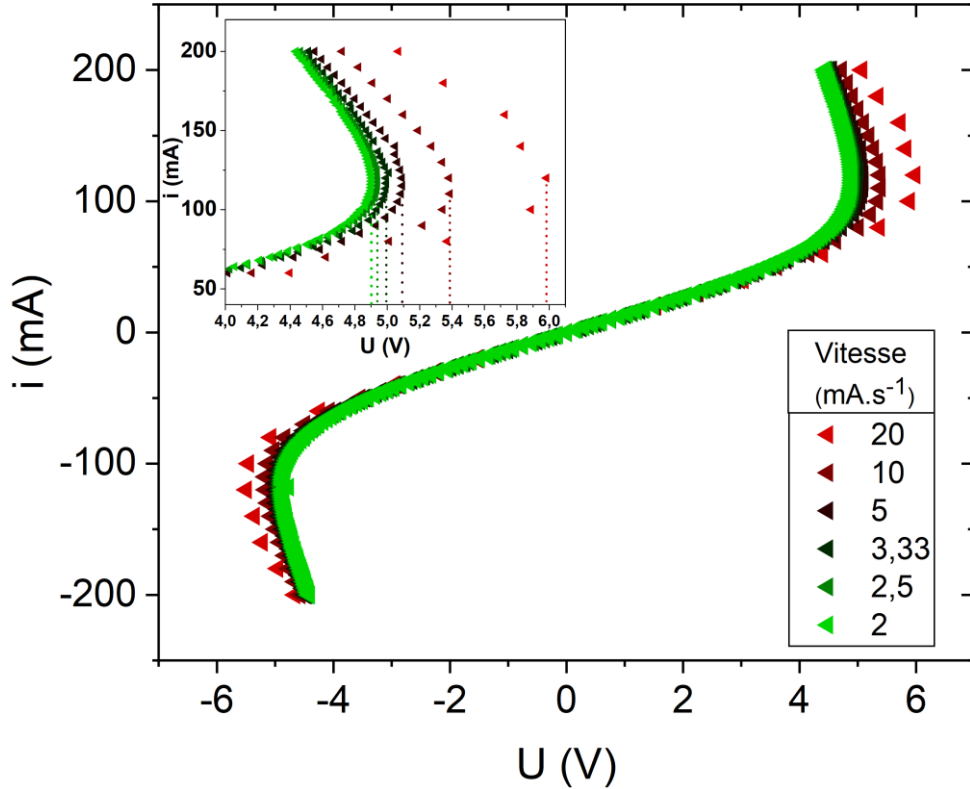


FIGURE III.22 – Evolution des courbes $i = f(U)$ de l'échantillon $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ recuit pendant 6h et 7 jours en fonction de la vitesse d'augmentation du courant.

d'augmentation du courant ont ainsi été expérimentées, de $20 \text{ mA}\cdot\text{s}^{-1}$ (vitesse utilisée jusque-là) à la plus lente $2 \text{ mA}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure III.22). On constate que la valeur de tension seuil varie significativement en fonction de la vitesse d'augmentation du courant injecté, avec une convergence vers une valeur limite pour les vitesses les plus lentes. Cette valeur est très proche pour les tensions positives et négatives, avec $U_+ = 4,90 \text{ V}$ et $U_- = -4,87 \text{ V}$, respectivement, l'effet d'asymétrie devenant négligeable. Ce paramètre de vitesse est donc à prendre en considération pour une éventuelle étude quantitative des valeurs de tension seuil pour cet échantillon.

Enfin, deux mesures en température ont été effectuées avec le barreau déjà mesuré dix fois, en augmentant la température à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, afin d'évaluer le comportement du matériau en étant soumis à cette température (Figure III.23). On constate une nouvelle hystérésis et des propriétés de transport présentant une allure différente des mesures précédentes. On constate en particulier un minimum pour le coefficient Seebeck à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la 12^e mesure avec une valeur de $-250 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ indiquant que les électrons sont les porteurs majoritaires à cette température, à l'inverse des mesures précédentes. De plus, l'allure de la courbe de résistivité est également différente indiquant une nouvelle fois des interactions complexes des porteurs de charges qui restent pour l'instant inexplicables. L'augmentation de la température jusqu'à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ semble toutefois avoir un impact important sur les propriétés.

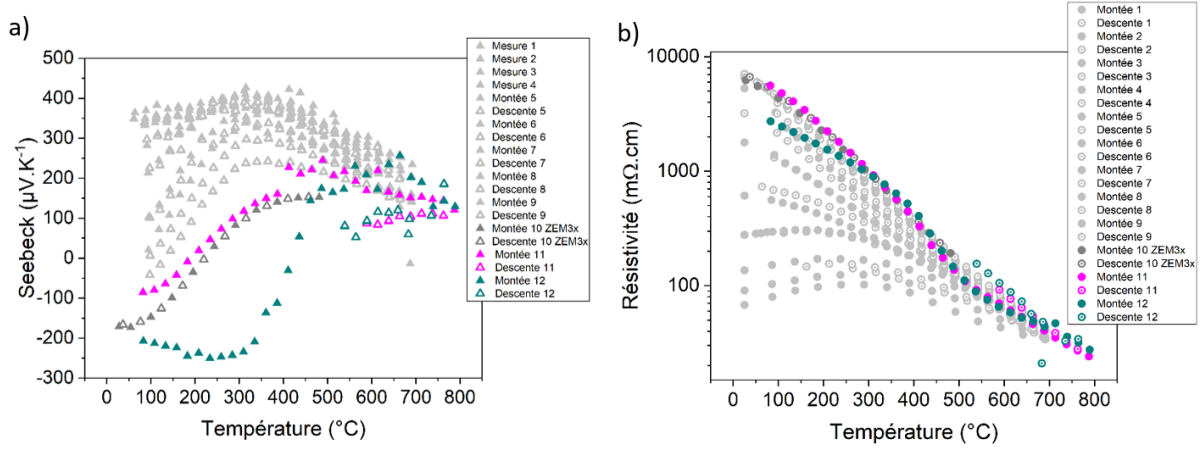


FIGURE III.23 – Mesures de propriétés de transport du même barreau de $\text{Rb}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ jusqu'à 800 °C sous $i_{\text{max}} = 1 \text{ mA}$. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité.

Peu de matériaux à ma connaissance ont été rapportées avec ce type de comportement dans la littérature. En particulier, la transition entre le comportement métallique et semi-conducteur observé pour la mesure 4. Un comportement similaire est rapporté dans le cas de matériaux présentant une transition métal-isolant (MIT – Metal to Insulator Transition) comme les isolants de Mott[151]–[157]. Dans ces composés, une transition entre un comportement conducteur et un état isolant est possible, ceci étant causé par une répulsion coulombienne importante entre électrons localisés, fortement corrélés. En particulier, un cas de transition métal-isolant induit par la température a été rapporté dans la famille des hollandites avec le composé $\text{Bi}_x\text{V}_s\text{O}_{16}$ [127], avec des hystérésis constatées sur la résistivité à basse température pour diverses compositions.

Par ailleurs, le concept de « Resistive switching » a été également rapporté avec une transition entre un état « On » et un état « Off » induite par une excitation électrique ou thermique[158]–[160]. On serait ici dans le cas d'un matériau présentant un « resistive switching » de type S[150], dont l'allure est présentée Figure III.20. Il est également souvent mentionné dans la littérature le concept de résistance négative pour décrire ce phénomène[161],[162]. Ce type de comportement a été rapporté dans des chalcogénures amorphes[159],[162],[163], des composés à basse dimensionnalité comme des films minces[149],[164] ou des monocristaux[161], ou encore des oxydes[154],[157],[165]–[168].

A ce stade, l'origine de toutes ces observations reste inexplicée. L'influence de l'application d'un champ électrique et surtout d'un traitement thermique sur l'échantillon est indéniable. Macroscopiquement, aucune différence n'a été notée vis-à-vis de l'aspect de l'échantillon entre chaque mesure, cependant, l'étude d'une éventuelle mobilité des cations dans les canaux suite à l'application d'un courant doit être réalisée. En effet, bien que le traitement thermique soit manifestement le facteur ayant l'impact le plus important sur les propriétés, il n'est pas exclu à ce stade qu'une certaine mobilité ionique puisse avoir lieu dans les canaux sous l'impulsion d'un courant et perturbent

éventuellement la mise en ordre des cations. Des travaux supplémentaires sont donc nécessaires afin de faire toute la lumière sur les propriétés de ce matériau.

III.3 Solution solide $\text{Cs}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$

Après avoir étudié l'influence du dopage sur une pseudo-hollandite de type A, nous nous intéressons désormais au système CsCr_5Te_8 dont les travaux passés ont montré qu'elle pouvait présenter un type structural B. Ueda a en effet montré par diffraction des rayons X sur poudre l'existence de la phase CsCr_5Te_8 cristallisant dans le type B sans donner de détails sur la résolution structurale et la stœchiométrie en césium[137]. L'étude de cette famille de composés a permis de révéler l'existence d'une solution solide dans ce système avec la détermination de trois compositions $\text{Cs}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$ avec $x = 0,73 ; 0,91 ; 0,97$.

III.3.1 Etude sur monocristal

III.3.1.1 Synthèse des monocristaux

Une synthèse de monocristaux a été entreprise à partir de la composition CsCr_5Te_8 . Deux voies de synthèse ont été tentées. Une première voie a consisté à partir d'un carbonate de césium Cs_2CO_3 (poudre, 99,9 %), de Cr (poudre, 99,9%) et de Te (morceaux, 99,999%), introduits en tube de quartz. L'ensemble subit un traitement thermique avec un premier palier à 500 °C maintenu pendant 8h, puis la température est montée en 8h à 800 °C et maintenue pendant 48h. Le tube est refroidi jusqu'à 200 °C en 8 jours ($3,125 \text{ °C.h}^{-1}$). Les cristaux $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ et $\text{Cs}_{0,97}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ ont été synthétisés par cette méthode. Une autre voie de synthèse a été réalisée à partir de césium métallique. Un précurseur CsTe_4 a tout d'abord été synthétisé en tube de niobium à partir de Cs (métal, 99,8 %) et de Te (morceaux, 99,999 %). Les réactifs sont introduits dans le tube de niobium en boîte à gants puis scellés et placés au four à 300 °C pendant 96 h, avec une montée et une descente en 10 h chacune. Le CsTe_4 obtenu est ensuite introduit avec le chrome et le tellure en stœchiométrie CsCr_5Te_8 en tube de quartz. Le four est ensuite monté à 500 °C en 8 h et maintenu à cette température pendant 8 h. La température est augmentée à 800 °C en 8 h, maintenue pendant 24 h, puis diminuée à 200 °C en 96 h. Des cristaux en forme d'aiguilles sont obtenus.

III.3.1.2 Caractérisations structurales

Trois compositions différentes ont pu être mises en évidence par la résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. Les cristaux de $\text{Cs}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$ ($x = 0,73 ; 0,91 ; 0,97$) cristallisent tous en symétrie monoclinique dans le groupe d'espace $C2/m$ avec confirmation du type structural B. Les données cristallographiques de ces trois caractérisations sont regroupées dans le Tableau III.6.

Les paramètres de mailles des trois composés en fonction du taux de Cs inséré dans les canaux est présenté dans la Figure III.24. On peut constater une contraction du réseau suivant les axes a et c tandis que l'axe b est significativement allongé lorsque le taux de Cs augmente. Cela peut s'expliquer par l'élongation des canaux du fait de la présence de césium qui vont être d'autant plus distants qu'il y a de césium inséré. De plus, les interactions Cs-Te bien que faibles vont être plus importantes lorsqu'il y a plus de césium. Cela induit alors des interactions Cr-Cr plus fortes ce qui explique la diminution des paramètres de mailles a et c . Le Tableau III.8 présente les positions

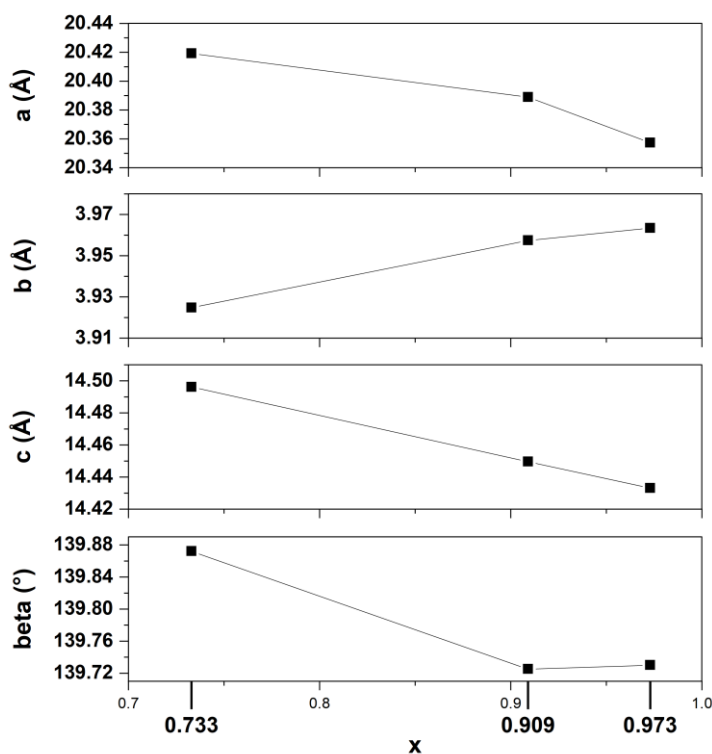


FIGURE III.24 – Evolution des paramètres de maille des composés $\text{Cs}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$ ($x = 0,73 ; 0,91 ; 0,97$) obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal.

atomiques et paramètres de déplacements atomiques. Le Tableau III.9 regroupe les longueurs de liaisons caractéristiques de ces phases.

On voit d'après le Tableau III.8 une forte agitation thermique des césiums dans les canaux. Les paramètres de déplacement atomiques anisotropes montrent également que l'anisotropie est plus marquée lorsqu'il y a des lacunes, c'est-à-dire pour la composition $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$, avec une valeur U_{22} élevée ($0,0853(5) \text{ \AA}^2$). En effet, le remplissage partiel

Formule	Cs _{0,73} Cr ₅ Te ₈	Cs _{0,91} Cr ₅ Te ₈	Cs _{0,97} Cr ₅ Te ₈
Type structural	B	B	B
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1378,1	1401,6	1409,6
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m (12)	C2/m (12)	C2/m (12)
a (Å)	20,4192(7)	20,3889(11)	20,3573(6)
b (Å)	3,92480(10)	3,9574(2)	3,96340(10)
c (Å)	14,4962(4)	14,4496(8)	14,4331(12)
β (°)	139,872(4)	139,725(9)	139,730(7)
V (Å ³)	748,73(8)	753,70(16)	752,74(12)
Z	2	2	2
Densité calculée (g.cm ⁻³)	6,1125	6,1759	6,219
Collecte des données			
T (K)	293	293	293
Description du cristal	Aiguille noire	Aiguille noire	Aiguille noire
Dimensions du cristal (mm ³)	0,02*0,039*0,23	0,012*0,016*0,204	0,019*0,041*0,432
Source de rayons X	Mo (0,71073Å)	Mo (0,71073Å)	Mo (0,71073Å)
μ _(Mo Kα) (mm ⁻¹)	20,502	20,789	20,959
2θ limits (°)	1,97 - 38,05	2,01 - 30,69	2 - 41,06
hkl range	-35<h<34 -6<k<6 -24<l<25	-28 < h < 26 -5 < k < 5 -19 < l < 20	-37<h<37 -7<k<7 -26<l<26
Nombre de réflexions mesurées	18336	7527	21237
Réduction des données			
Nombre de réflexions indépendantes	2218	1169	2736
Nombre de réflexions indépendantes avec I > 3σ(I)	2026	957	2545
R _{int}	0,0354	0,0365	0,0382
Coefficients de transmission	0,301 - 1	0,243 - 1	0,368 - 0,963
Affinement			
R _F (obs/all)	0,0184/0,0205	0,0259/0,0327	0,0233/0,0249
R _{WP} (obs/all)	0,0409/0,0422	0,0469/0,0492	0,0508/0,0522
GOF (Goodness of fit)	1,30	1,34	1,70
Nombre de paramètres affinés	47	47	47
Δρ _{min} /Δρ _{max} (e ⁻ .Å ⁻³)	-1,09/0,90	-1,49/1,34	-2,22/2,40

 TABLEAU III.6 – Données cristallographiques des composés Cs_xCr₅Te₈ (x = 0,73 ; 0,91 ; 0,97) obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal.

des canaux induit une certaine flexibilité selon l'axe b avec plus d'espace disponible pour les césiums en moyenne sur le réseau dans cette direction. A l'inverse, lorsque les canaux sont remplis, le paramètre de déplacement atomique devient beaucoup moins anisotrope suivant b ($U_{22} = 0,02461(17) \text{ \AA}^2$).

L'obtention de la composition $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ en particulier est remarquable, puisque le composé isostructural au rubidium est rapporté comme ayant la composition $\text{Rb}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ [142]. Cette famille de composés semble donc trouver une certaine stabilité structurale autour de ce taux de cations dans les canaux. La structure de type B semble favorisée par un fort taux en rubidium dans la structure puisque le composé $\text{Rb}_{0,62}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ cristallise dans le type A, pseudo-hollandite[136]. Ce résultat se confirme également pour les composés au césium puisque les trois compositions rapportées dans ce travail montrent un taux de césium supérieur à $x = 0,73$ et cristallisent tous dans le type structural B.

Les polyèdres de coordination CsTe_{10} dans les canaux possèdent des caractéristiques différentes selon le taux de césium inséré comme le montre le Tableau III.7. On constate que les polyèdres CsTe_{10} des composés possédant des taux de césium proches de 1 ont un volume plus important. Cela traduit la répulsion accrue entre les atomes de césium et de tellure lorsque les canaux sont remplis de césium, et une interaction légèrement plus forte entre ces derniers lorsque les atomes de césium ne remplissent que partiellement les canaux.

Cela a également une répercussion sur les distances interatomiques du sous-réseau anionique (Tableau III.9). En particulier, les liaisons Cr1-Cr3 entre atomes de chrome au centre des octaèdres liés trois par trois sont plus courtes avec l'augmentation du taux de césium. L'interaction entre ces atomes est ainsi plus importante et cela peut éventuellement avoir un impact sur les propriétés.

$\text{Cs}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$	Volume du polyèdre CsTe_{10} (\AA^3)	Longueur de liaison moyenne Cs-Te (\AA)
$x = 0,73$	113,7040	3,9234
$x = 0,91$	114,8567	3,9336
$x = 0,97$	114,6806	3,9300

TABLEAU III.7 – Propriétés des polyèdres de coordination CsTe_{10} dans les canaux en fonction du taux de césium inséré.

Cs_{0,73}Cr₅Te₈										
Atome	Site	Occupation	x	y	z	U _{iso}	U ₁₁ (Å ²)	U ₂₂ (Å ²)	U ₃₃ (Å ²)	U ₁₃ (Å ²)
Cs1	2b	0,7320(16)	0	0	0	0,0439(4)	0,0254(3)	0,0853(5)	0,0201(2)	0,0171(2)
Cr1	2d	1	½	0	½	0,0146(5)	0,0167(3)	0,0126(3)	0,0163(3)	0,0132(3)
Cr2	4i	1	0,33380(3)	½	0,50426(4)	0,0117(4)	0,0134(2)	0,0104(2)	0,0135(2)	0,0108(2)
Cr3	4i	1	0,31547(3)	0	0,16793(4)	0,0122(3)	0,0135(2)	0,01059(18)	0,0130(2)	0,01025(18)
Te1	4i	1	0,301468(14)	0	0,34195(2)	0,01269(17)	0,01696(11)	0,01050(10)	0,01463(10)	0,01317(9)
Te2	4i	1	0,464822(13)	½	0,33125(2)	0,01164(16)	0,01135(10)	0,00916(10)	0,01321(10)	0,00906(9)
Te3	4i	1	0,365562(13)	0	0,663823(19)	0,01281(17)	0,01349(11)	0,01230(11)	0,01324(10)	0,01038(9)
Te4	4i	1	0,326585(14)	0	-0,006195(18)	0,01289(17)	0,01386(10)	0,01198(10)	0,01335(10)	0,01054(9)
Cs_{0,91}Cr₅Te₈										
Atome	Site	Occupation	x	y	z	U _{iso}	U ₁₁ (Å ²)	U ₂₂ (Å ²)	U ₃₃ (Å ²)	U ₁₃ (Å ²)
Cs1	2a	0,909(3)	0	0	0	0,0295(8)	0,0309(5)	0,0347(5)	0,0245(5)	0,0216(4)
Cr1	2d	1	½	0	½	0,0138(13)	0,0165(8)	0,0130(7)	0,0163(8)	0,0137(7)
Cr2	4i	1	0,66559(7)	½	0,49459(10)	0,0127(10)	0,0149(6)	0,0132(6)	0,0155(6)	0,0131(6)
Cr3	4i	1	0,68449(7)	0	0,83182(10)	0,0134(9)	0,0162(6)	0,0148(5)	0,0157(5)	0,0139(5)
Te1	4i	1	0,69733(3)	0	0,65594(5)	0,0136(5)	0,0186(3)	0,0131(3)	0,0174(3)	0,0160(3)
Te2	4i	1	0,46422(3)	½	0,33005(5)	0,0128(4)	0,0137(3)	0,0120(3)	0,0162(3)	0,0124(2)
Te3	4i	1	0,63512(3)	0	0,33684(4)	0,0135(4)	0,0152(3)	0,0146(3)	0,0153(3)	0,0129(2)
Te4	4i	1	0,67426(3)	0	1,00738(4)	0,0140(5)	0,0162(3)	0,0148(3)	0,0159(3)	0,0136(3)
Cs_{0,97}Cr₅Te₈										
Atome	Site	Occupation	x	y	z	U _{iso}	U ₁₁ (Å ²)	U ₂₂ (Å ²)	U ₃₃ (Å ²)	U ₁₃ (Å ²)
Cs1	2b	0,9685(15)	0	0	0	0,0253(3)	0,02649(18)	0,02461(17)	0,02187(18)	0,01761(16)
Cr1	2d	1	½	0	½	0,0140(4)	0,0152(3)	0,0122(3)	0,0157(3)	0,0121(2)
Cr2	4i	1	0,66552(3)	½	0,49471(4)	0,0110(3)	0,0121(2)	0,00981(19)	0,0128(2)	0,00997(18)
Cr3	4i	1	0,68408(3)	0	0,83131(4)	0,0115(3)	0,01141(19)	0,01088(17)	0,0126(2)	0,00930(18)
Te1	4i	1	0,697731(13)	0	0,65618(2)	0,01197(16)	0,01481(10)	0,01097(10)	0,01394(10)	0,01201(9)
Te2	4i	1	0,464012(13)	½	0,33022(2)	0,01117(15)	0,00948(9)	0,00989(10)	0,01300(10)	0,00826(8)
Te3	4i	1	0,865007(13)	½	0,663081(18)	0,01164(16)	0,01144(10)	0,01173(10)	0,01212(10)	0,00909(9)
Te4	4i	1	0,674666(15)	0	1,008125(19)	0,01199(15)	0,01153(9)	0,01217(10)	0,01294(10)	0,00952(8)

TABLEAU III.8 – Positions atomiques et paramètres de déplacement atomiques des composés Cs_xCr₅Te₈ (x = 0,73 ; 0,91 ; 0,97)

(Å)	Rb_{0,73}Cr₅Te₈ (Evain1996)		Cs_xCr₅Te₈	x = 0,73	x = 0,91	x = 0,97
Couche de type CrTe₂ (plan ab)	Cr1–Te1	2,7237(11) x2	Cr1–Te1	2,7349(2) x2	2,7260(7) x2	2,7272(4) x2
	Cr1–Te2	2,7662(8) x4	Cr1–Te2	2,7683(1) x4	2,7829(6) x4	2,7801(3) x4
	Cr2–Te1	2,726(2) x2	Cr2–Te1	2,7289(1) x2	2,7327(13) x2	2,7306(5) x2
	Cr2–Te2	2,752(2)	Cr2–Te2	2,7568(2)	2,7594(14)	2,7572(7)
	Cr2–Te3	2,709(2) x3	Cr2–Te3	2,7070(1) x2	2,7085(12) x2	2,7093(5) x2
			Cr2–Te3	2,7094(2)	2,7095(14)	2,7088(6)
Liaisons Cr–Te d’octaèdres intercouches	Cr3–Te1	2,730(3)	Cr3–Te1	2,7474(1)	2,7464(20)	2,7456(9)
	Cr3–Te2	2,7748(11) x2	Cr3–Te2	2,7777(1) x2	2,7853(7) x2	2,7795(4) x2
	Cr3–Te4	2,695(3)	Cr3–Te4	2,7017(1)	2,6993(20)	2,7021(10)
	Cr3–Te4	2,7154(11) x2	Cr3–Te4	2,7133(1) x2	2,7198(7) x2	2,7198(3) x2
Rb/Cs–Te	Rb–Te1	3,9760(13) x2	Cs–Te1	3,9752(4) x2	3,9980(9) x2	3,9865(6) x2
	Rb–Te3	3,7409(11) x4	Cs–Te3	3,8313(2) x4	3,8385(6) x4	3,8384(4) x4
	Rb–Te4	3,9552(12) x4	Cs–Te4	3,9888(1) x4	3,9965(7) x4	3,9935(3) x4
Liaisons Te–Te	Te1–Te2	3,7807(10) x2	Te1–Te2	3,8073(3) x2	3,8116(7) x2	3,8131(5) x2
	Te1–Te3	3,7473(17)	Te1–Te3	3,7610(1)	3,7343(11)	3,7260(6)
	Te1–Te3	3,8372(15) x2	Te1–Te3	3,8800(1) x2	3,8798(10) x2	3,8750(4) x2
	Te1–Te4	3,8289(14) x2	Te1–Te4	3,8621(2) x2	3,8732(8) x2	3,8657(5) x2
	Te1–Te1	3,9310(11) x2	Te1–Te1	3,9248(1) x2	3,9574(2) x2	3,9634(1) x2
	Te2–Te3	3,9316(15) x2	Te2–Te3	3,9336(1) x2	3,9427(10) x2	3,9419(4) x2
	Te2–Te4	3,7867(14) x2	Te2–Te4	3,8250(4) x2	3,8280(8) x2	3,8349(5) x2
	Te2–Te4	3,8310(13)	Te2–Te4	3,8385(4)	3,8248(9)	3,8106(6)
	Te2–Te2	3,8931(17)	Te2–Te2	3,9051(2)	3,9136(12)	3,8997(6)
	Te2–Te2	3,9310(11) x2	Te2–Te2	3,9251(2) x2	3,9574(2) x2	3,9634(1) x2
	Te3–Te3	3,8497(11) x2	Te3–Te3	3,7953(2) x2	3,7932(7) x2	3,7915(5) x2
	Te3–Te3	3,9310(11) x2	Te3–Te3	3,9248(1) x2	3,9574(2) x2	3,9634(1) x2
	Te4–Te4	3,8383(15) x2	Te4–Te4	3,8113(1) x2	3,8085(9) x2	3,8063(5) x2
	Te4–Te4	3,9310(11) x2	Te4–Te4	3,9248(1) x2	3,9574(2) x2	3,9634(1) x2
Liaisons Cr–Cr	Cr1–Cr3	3,0688(15) x2	Cr1–Cr3	3,1037(3) x2	3,1013(11) x2	3,0925(6) x2
	Cr1–Cr1	3,9310(11) x2	Cr1–Cr1	3,9248(1) x2	3,9574(2) x2	3,9634(1) x2
	Cr1–Cr2	3,9716(22) x4	Cr1–Cr2	3,9612(1) x4	3,9652(16) x4	3,9597(7) x4
	Cr2–Cr2	3,8065(29) x2	Cr2–Cr2	3,8644(1) x2	3,8686(22) x2	3,8703(9) x2
	Cr2–Cr2	3,9310(11) x2	Cr2–Cr2	3,9248(1) x2	3,9574(2) x2	3,9634(1) x2
	Cr3–Cr3	3,8119(20) x2	Cr3–Cr3	3,8467(2) x2	3,8551(16) x2	3,8598(8) x2
	Cr3–Cr3	3,9310(11) x2	Cr3–Cr3	3,9248(1) x2	3,9574(2) x2	3,9634(1) x2
Liaison A–A	Rb–Rb	3,9310(11) x2	Cs–Cs	3,9248(1) x2	3,9574(2) x2	3,9634(1) x2

TABLEAU III.9 – Distances interatomiques en Å des composés Cs_xCr₅Te₈ (x = 0,73 ; 0,91 ; 0,97) et comparaison au Rb_{0,73}Cr₅Te₈.

III.3.2 Etude sur échantillon polycristallin

III.3.2.1 Synthèse

La synthèse de poudre de CsCr_5Te_8 en grande quantité a été réalisée au broyeur vibratoire SPEX à partir de Cs_2CO_3 (poudre, 99,9 %), Cr (copeaux, 99,9 %), Te (morceaux, 99,999 %). Les précurseurs sont placés sous atmosphère d'argon dans la jarre avec la stœchiométrie $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ et broyés pendant 10 h. La poudre obtenue est directement frittée au SPS pour obtenir un matériau dense et effectuer des mesures de propriétés.

III.3.2.2 SPS

Un moule contenant 4 grammes de poudre est placé dans l'enceinte du SPS et densifié sous vide dynamique. Le cycle réalisé est présenté Figure III.25. La pastille obtenue est polie et la densité mesurée est de 6,197. D'après les données de diffraction de rayons X sur monocristal, les densités théoriques de $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ et $\text{Cs}_{0,97}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ sont de 6,113 et 6,219, respectivement (Tableau III.6). La densité observée est légèrement supérieure à la densité théorique pour le composé $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$. Une caractérisation de la pastille par diffraction des rayons X sur poudre est réalisée. La présence de la phase Cr_5Te_8 est révélée, en effet cette phase, contrairement à Cr_5Se_8 , existe dans des conditions normales de pression. Deux formes structurales différentes des dérivés de la hol-

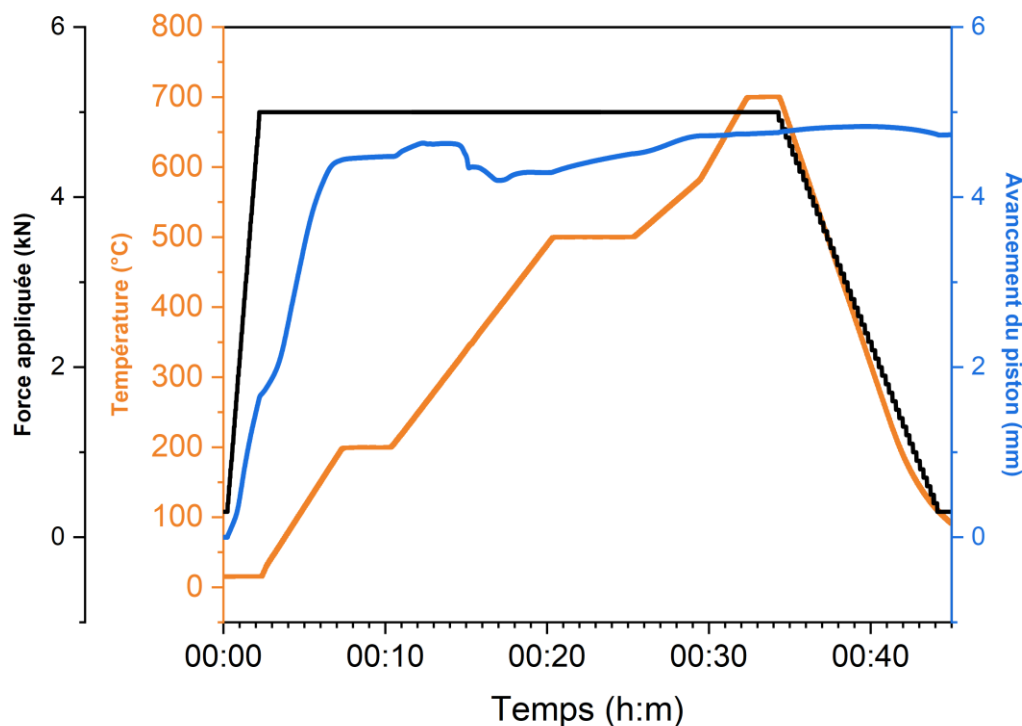


FIGURE III.25 – Cycle de frittage flash de l'échantillon $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$.

landite de type A ou B sont rapportées[169] : monoclinique F2/m et trigonale P-3m1, cette dernière étant stabilisée par un excès de tellure. La densité de ces phases est de 6,638 et 6,660, respectivement.

La pastille est recuite à 700 °C pendant 24 h au palier, avec une montée et une descente en température de 8 h. En sortie de recuit, la pastille présente un aspect inhabituel, avec une cristallisation qui semble avoir eu lieu en surface. La densité est remesurée et la valeur $d = 5,866$ est obtenue. Cela correspond à une densité relative de 96 %. La pastille est découpée et un échantillon est mesuré à la LFA. Des caractérisations structurales par diffraction des rayons X sur échantillon polycristallin sont réalisées tout au long du processus. Les résultats sont présentés Figure III.26.

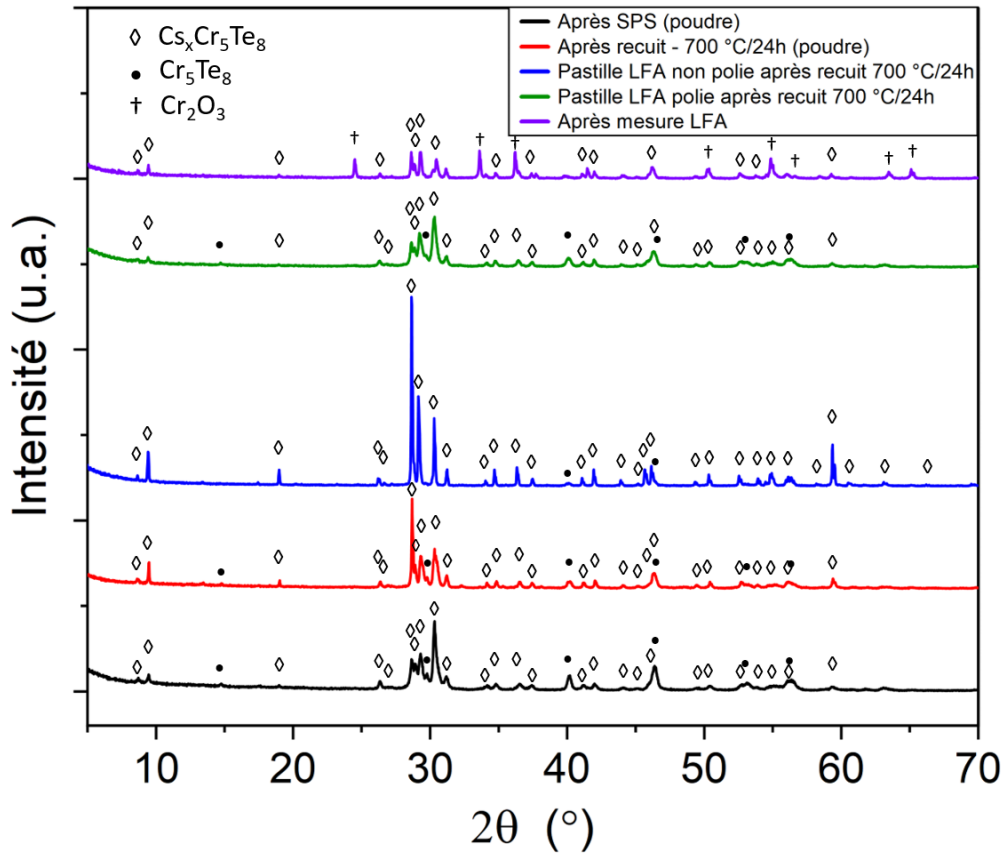


FIGURE III.26 – Diagrammes de diffraction des rayons X sur échantillon polycristallin du composé $Cs_{0,73}Cr_5Te_8$.

La phase $Cs_xCr_5Te_8$ a bien été synthétisée d'après les caractérisations structurales. Une phase Cr_5Te_8 trigonale apparaît également bien que largement minoritaire après recuit à 700 °C pendant 24h. Des affinements Le Bail ont été réalisés afin de déterminer des paramètres de maille pour la phase majoritaire. Un affinement Le Bail sur le diagramme obtenu sur la pastille polie après recuit a permis d'obtenir les paramètres de maille suivants : $a = 20,3811(24)$ Å, $b = 3,9472(4)$ Å, $c = 14,4656(15)$ Å, $\beta = 139,744(5)$ ° avec $\chi^2 = 1,36$ pour 13 paramètres affinés. Cela correspond à un volume de maille de $V = 752,01(2)$ Å³, ce qui d'après l'étude sur monocristal amène à penser

que le taux de césium inséré est plus proche de 1 que de 0,73. Cela est cohérent avec le fait que la phase Cr_5Te_8 résiduelle, non insérée par du césium, soit également présente dans l'échantillon. Un diffractogramme présentant une phase très bien cristallisée a été enregistré sur la pastille non polie. Cela confirme l'observation selon laquelle la pastille semblait cristallisée en surface. Un affinement Le Bail a conduit aux paramètres de maille suivants : $a = 20,3613(6) \text{ \AA}$, $b = 3,9683(2) \text{ \AA}$, $c = 14,4329(4) \text{ \AA}$, $\beta = 139,724(2)^\circ$ avec $\chi^2 = 1,95$ pour 16 paramètres affinés. Cela correspond à un volume de maille de $V = 753,90(2) \text{ \AA}^3$, ce qui semble également laisser penser que la phase recristallisée en surface possède un taux de césium inséré proche de l'unité. D'autres caractérisations structurales et de composition chimique sont nécessaires pour confirmer ces observations. La mesure de conductivité thermique va maintenant être présentée.

III.3.2.3 Propriétés

La conductivité thermique de l'échantillon de composition nominale $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ présenté précédemment a été caractérisée. L'échantillon a présenté une faible stabilité en température au-dessus de 400°C . En effet, la présence de cristaux a été constatée dans des zones plus froides de la colonne de mesure de la LFA. Ce processus a pu être favorisé par la présence d'un flux de N_2 ayant pu jouer le rôle de transporteur en phase vapeur. Le résultat de la mesure est présenté Figure III.27.

Les valeurs de conductivité thermique de $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ sont relativement basses avec des valeurs inférieures à $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ entre 25°C et 400°C . La présence d'atomes de césium de rayon parmi les plus élevés ($2,6 \text{ \AA}$) peut contribuer à l'obtention de ces faibles valeurs. Cela peut s'expliquer par la forte diffusion des phonons par les atomes de césiums dans les canaux. On peut constater que dès la température ambiante, la conductivité thermique augmente relativement rapidement avec la température en pas-

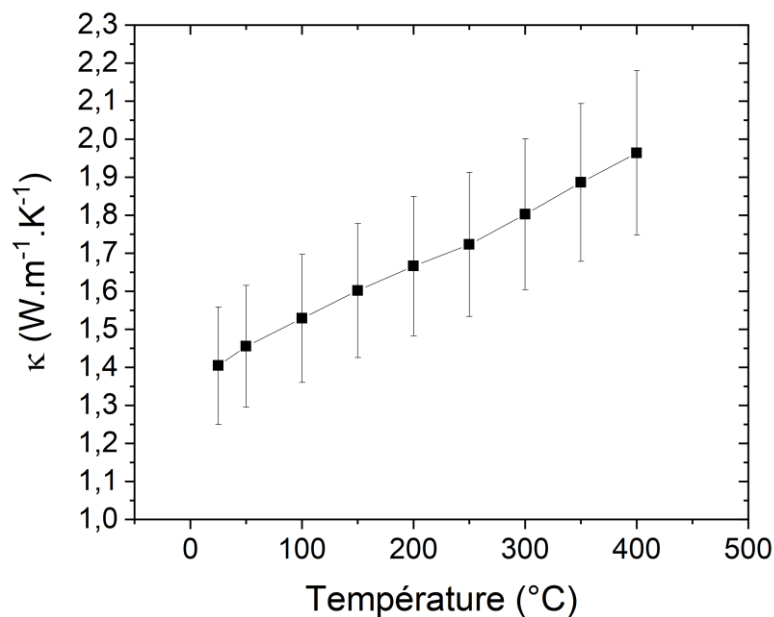


FIGURE III.27 – Conductivité thermique de l'échantillon de composition nominale $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$.

sant de $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante jusqu'à $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 400 °C . La mesure de coefficient Seebeck et de résistivité n'a pas été possible du fait de la faible stabilité en température de ce composé. Néanmoins, on peut s'attendre à obtenir une faible résistivité d'après la structure électronique des composés de ce type comme $\text{Rb}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ avec le niveau de fermi situé dans la bande de valence[136]. Le coefficient Seebeck pourra cependant souffrir de la faible masse effective des porteurs de charge.

Conclusion du Chapitre III

Les composés de structures dérivées de la hollandite comme la pseudo-hollandite de type A ou la « hollandite-like » de type B présentent des relations structure-propriétés intéressantes. La pseudo-hollandite de composition $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ découverte dans ce travail en particulier a montré des propriétés peu communes et à notre connaissance sans équivalent dans la littérature. La substitution de baryum par du rubidium dans ce composé permet en effet d'obtenir des conductivités thermiques très basses autour de $0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, en ajoutant du désordre dans les canaux et en diffusant ainsi favorablement les phonons. Les mesures de coefficient Seebeck et de résistivité ont mis à jour la présence d'une hystérésis importante lorsque ce composé est stimulé à la fois par un traitement thermique et un champ électrique. De manière intéressante, leurs valeurs convergent toujours vers la même limite à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Une inversion de courbe de résistance est également constatée avec des tensions seuils différentes en fonction du courant injecté. Les propriétés de ce matériau sont significativement impactées par les différents traitements qui lui sont appliqués. Des études complémentaires sont nécessaires pour expliquer ces observations.

De plus, les composés hollandite-like de type B présentent également des caractéristiques structurales intéressantes. Les composés aux tellures de type ACr_5Te_8 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) cristallisent dans les deux types structuraux et l'existence de la solution solide $\text{Cs}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$ a pu être mise en évidence pour cet alcalin avec dans chaque cas la présence du type structural B. Des interactions Cr-Cr plus fortes avec des longueurs de liaisons plus courtes résultent d'un arrangement d'octaèdres CrTe_6 particulier dont certains partagent des faces communes en étant liés trois par trois. La phase de composition singulière $\text{Cs}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ a pu être caractérisée structuralement et possède le même taux de cation alcalin inséré que le composé $\text{Rb}_{0,73}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ déjà rapporté. La conductivité thermique de ce matériau est faible avec des valeurs en dessous de $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ mais augmente relativement rapidement avec la température. Les composés à structures de basse dimensionalité constitue ainsi des cibles de choix pour développer de nouveaux matériaux possédant à la fois des caractéristiques intéressantes pour la thermoélectricité ou de manière générale à propriétés valorisables pour d'autres applications.

Chapitre IV

Chalcogénures de niobium

Chapitre IV - Chalcogénures de niobium

Après avoir étudié l'optimisation des propriétés de transport des pseudo-hollandites et dérivés, on se propose d'explorer un autre système chimique présentant également une structure de basse dimensionalité. Il s'agit de chalcogénures de niobium de formule Nb_3X_4 ($X = Se, Te$). La première partie détaillera pourquoi ce système présente un intérêt, puis les expériences réalisées et les résultats obtenus seront présentés.

IV.1 Le système Nb_3X_4 ($X = Se, Te$)

IV.1.1 Une structure quasi-unidimensionnelle

Les composés Nb_3X_4 ($X = Se, Te$) ont été découverts dans les années 1960 par Selte et Kjeshus[170]. Dans leur étude, ces derniers ont résolu la structure de Nb_3Te_4 par diffraction des rayons X sur monocristal, et celle de Nb_3Se_4 a été résolue par Smeggil quelques années plus tard[171]. Les deux composés sont isostructuraux et cristallisent en symétrie hexagonale dans le groupe d'espace $P6_3/m$ avec les paramètres de maille $a = 10,012 \text{ \AA}$, $c = 3,471 \text{ \AA}$, et $a = 10,671 \text{ \AA}$, $c = 3,647 \text{ \AA}$ pour Nb_3Se_4 et Nb_3Te_4 , respectivement. La structure est constituée de chaînes en zigzag de Nb se propageant le long de l'axe c , chaque chaîne étant liée les unes aux autres par des liaisons avec des chalcogènes. Chaque Nb est entouré de six chalcogènes formant des octaèdres distordus partageant des arêtes et des faces communes. Les liaisons entre atomes de Nb ($2,88 \text{ \AA}$) est similaire à la longueur de liaison du niobium métallique ($2,86 \text{ \AA}$). L'agencement des octaèdres $NbSe_6$ forme de larges canaux hexagonaux le long de l'axe c (Figure IV.1). La distance entre atomes de niobium inter-chaînes ($3,37 \text{ \AA}$) est significativement plus longue que les liaisons entre Nb de chaque chaîne en zigzag ($2,88 \text{ \AA}$),

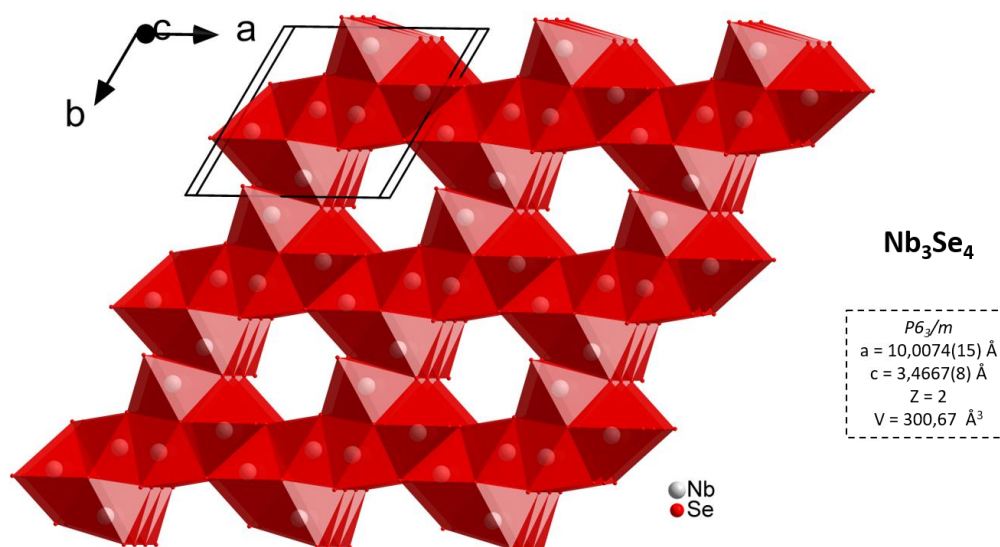


FIGURE IV.1 – Structure en canaux de Nb_3Se_4 .

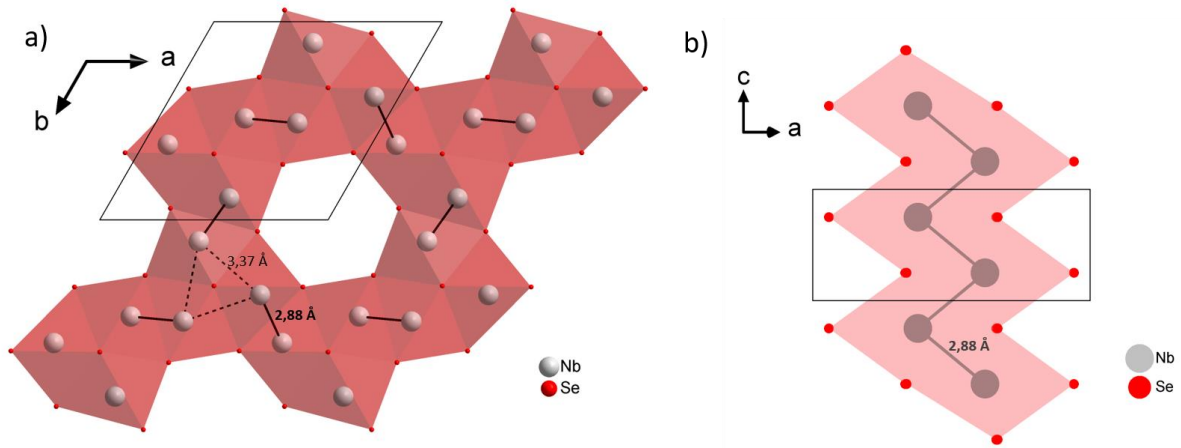


FIGURE IV.2 – Mise en évidence des chaînes de niobium dans la structure de Nb_3Se_4 a) Direction $[001]$ montrant les interactions inter-chaînes, b) Direction $[010]$ montrant une chaîne en zigzag de niobiums suivant l'axe c .

indiquant une interaction plus importante entre atomes de niobium le long des chaînes selon l'axe c plutôt que perpendiculairement à cet axe (Figure IV.2). On retrouve une structure quasi-unidimensionnelle de manière analogue aux dérivés de la hollandite avec des canaux infinis suivant une direction.

La largeur de ces canaux a été exploitée avec des tentatives d'insertion d'élément. Schollhorn et collaborateurs ont réalisé des réactions rédox par transfert d'ions pour former les phases $\text{A}_{x/n}^{n+}[\text{Nb}_3\text{Se}_4]^x$ (avec $x \leq 1$ et $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ et Ca) mettant en évidence une mobilité ionique à température ambiante[172]. Une grande quantité d'éléments a été insérée dans les deux chalcogénures par Greenblatt et collaborateurs par échange d'ions en sels fondus et insertion d'élément ternaire sur le binaire déjà formé pour synthétiser les phases ANb_3Se_4 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Bi}$)[173] et ANb_3Te_4 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Tl}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Bi}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Nd}$)[174],[175]. Le séléniure ne semble pas pouvoir insérer du Cs dans ses canaux, ceci étant probablement dû à la taille trop importante du césium[173]. Ces résultats montrent la bonne flexibilité chimique de ce type structural qui permet à de nombreux cations de s'insérer dans les canaux.

Canadell et Whangbo[176] ont rapporté la structure de bandes par des calculs avec un modèle de liaisons fortes à la suite des travaux initiés par Bullett[177], Oshiyama[178],[179] et collaborateurs. Ces derniers montrent une faible densité d'état proche du niveau de Fermi avec des niveaux d'énergie apportés par les liaisons Nb-Nb. De plus, la présence de bandes selon la direction k_z parallèle à la direction $[001]$ par rapport à l'origine de la première zone de brillouin suggère une possible mobilité électronique importante le long des chaînes de niobium suivant l'axe c . Ces résultats ont été confirmés par Bensch[180], et Cai[181] et collaborateurs dans les années 1990. Canadell et Whangbo concluent leur étude en indiquant que l'insertion d'un élément ternaire dans les canaux peuvent modifier significativement les densités d'état proche du

niveau de Fermi. Les représentations de la structure de bandes et de l'évolution de la densité d'état sont fournies en annexe.

IV.1.2 Un bon potentiel pour la thermoélectricité ?

Ce type de structure présente de bonnes caractéristiques pour la thermoélectricité. En effet, les structures de basse dimensionnalité comme c'est le cas ici avec des canaux unidimensionnels permettent à la fois une diffusion importante des phonons par la complexité structurale ainsi qu'une bonne flexibilité chimique. Ces deux propriétés sont nécessaires pour obtenir à la fois de faibles conductivités thermiques de réseau ainsi que la possibilité de moduler la concentration en porteurs de charges en introduisant des cations de valence bien choisie. Le système Nb_3X_4 ($X = Se, Te$) remplit ces prérequis, c'est pourquoi il a attiré notre attention.

Par ailleurs, ces composés ont été étudiés à basse température pour des propriétés de supraconductivité ($T_c < 2,0$ K)[182] et des anomalies de conductivité électrique attribués à des phénomènes d'ondes de densité de charge[183]–[188], indiquant des propriétés de conduction atypiques. La forte anisotropie des propriétés de conduction a également été rapportée, avec une forte mobilité des porteurs de charge selon l'axe c , cela étant attribué à la chaîne unidirectionnelle de niobium[189],[190]. De plus, les propriétés de transport au-delà de la température ambiante n'ont pas été rapportées à ce jour. Ces composés étant rapportés comme étant stables à haute température, les propriétés peuvent éventuellement présenter un intérêt dans le domaine des très hautes températures également.

IV.1.3 Objectifs

La synthèse des phases Nb_3X_4 ($X = Se, Te$) ainsi que les caractérisations structurales et la mise en forme vont tout d'abord être présentés. Les mesures des propriétés de transport des binaires seront réalisées afin d'étudier leur comportement à haute température. Dans un second temps, l'influence de la substitution sur le site des chalcogènes sur les propriétés sera investiguée. Enfin, l'insertion d'un élément ternaire dans le Nb_3Te_4 contenant les canaux les plus larges sera étudié et l'impact sur les propriétés sera caractérisé.

IV.2 Etude des binaires Nb_3X_4 (X = Se, Te)

IV.2.1 Stabilité du Nb_3Te_4

IV.2.1.1 Synthèses et caractérisations structurales

La synthèse de 8 g de Nb_3Te_4 a tout d'abord été entreprise en introduisant le Nb (poudre, 99,9%) et le Te (99,999%) dans les proportions stœchiométriques en tube de silice vitreuse. L'ensemble est porté à une température de 1000 °C pendant 4 jours au palier avec des montées et descente en température de 20 heures. Des difficultés importantes ont cependant été rencontrées pour obtenir du Nb_3Te_4 pur. Différentes conditions de synthèses ont été réalisées comme l'influence de la température de palier ou encore de l'état initial des précurseurs (technique de broyage, pastille, poudre ou morceaux, ...). Toutes ces manipulations ont résulté en l'obtention de la phase Nb_3Te_4 et de l'impureté NbTe_2 . Lima et collaborateurs[191] ont rapporté récemment la possible existence d'un eutectoïde à 735 °C dans le diagramme binaire Nb-Te sur la base d'affinements sur poudre et de mesures de DSC (Figure IV.3). La synthèse sur des durées prolongées ainsi qu'avec des recuits longs (jusqu'à 15 jours) et des températures variant de 600, 800, 1000 et 1050 °C n'ont pas permis d'obtenir le Nb_3Te_4 pur.

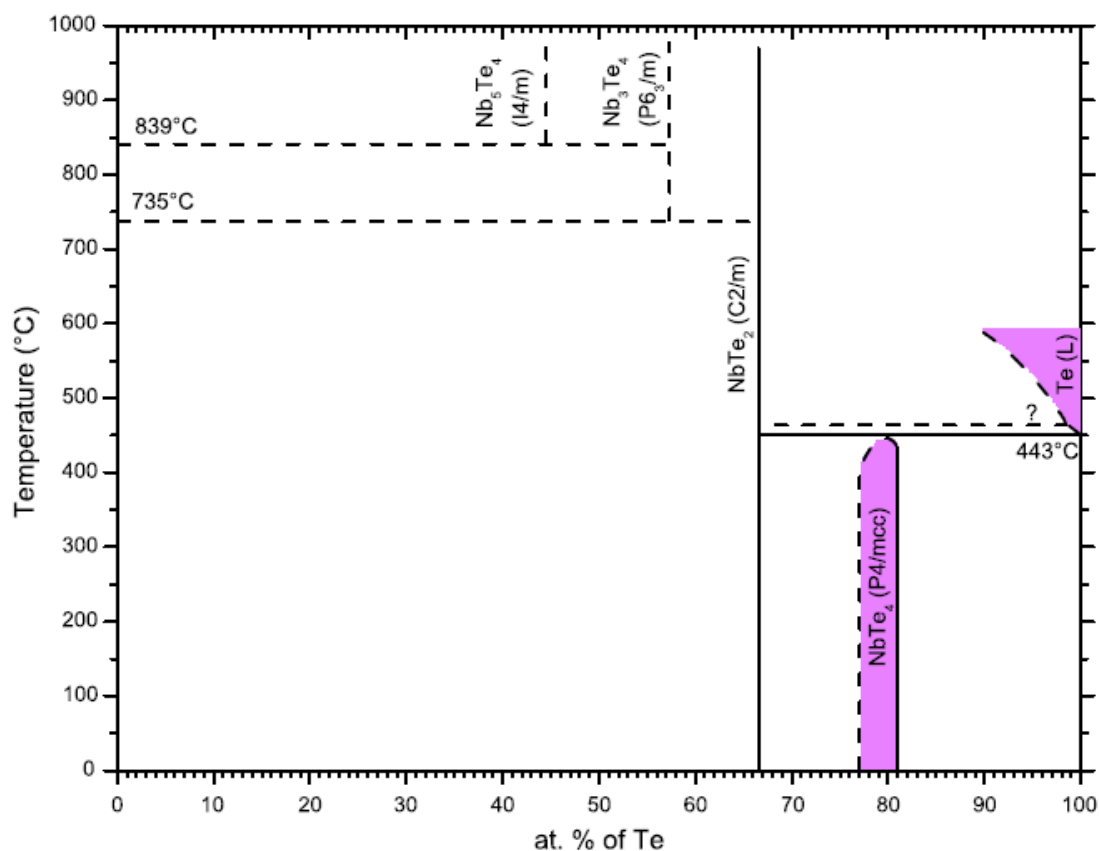


FIGURE IV.3 – Proposition de diagramme binaire Nb-Te par Lima et collaborateurs, avec présence d'un eutectoïde à 735 °C[191].

La mécanosynthèse par broyage au broyeur planétaire avec différentes conditions de synthèse n'ont pas non plus permis d'obtenir le binaire souhaité. L'analyse des poudres obtenues ont montré que le Nb et le Te n'ont que très peu réagi. Cette voie a été mise de côté car de notre expérience, non-adaptée à la synthèse du binaire.

Une série de synthèses a été réalisée en faisant varier la composition chimique de départ. Cela a par ailleurs été justifié par le fait que l'existence d'un écart à la stœchiométrie Nb_3X_4 a été rapporté dans le cas de sulfures et de sélénures ayant respectivement pour formule $Nb_3S_{3,84}$ et $Nb_3Se_{3,84}$ [192]. Cette étude précise cependant qu'il n'y a pas de sous-stœchiométrie apparente en tellure dans le Nb_3Te_4 . Une investigation est donc lancée à partir de composition Nb_3Te_{4-x} avec $x = 0 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25$. Toutes les synthèses sont réalisées dans les mêmes conditions (plateau à 1000 °C pendant 96 h, montée et descente en température de 20 h). Les synthèses précédentes à 600, 800, et 1000 °C sont également présentées pour comparaison. Les résultats de diffraction de rayons X sur les poudres obtenues sont présentés Figure IV.4.

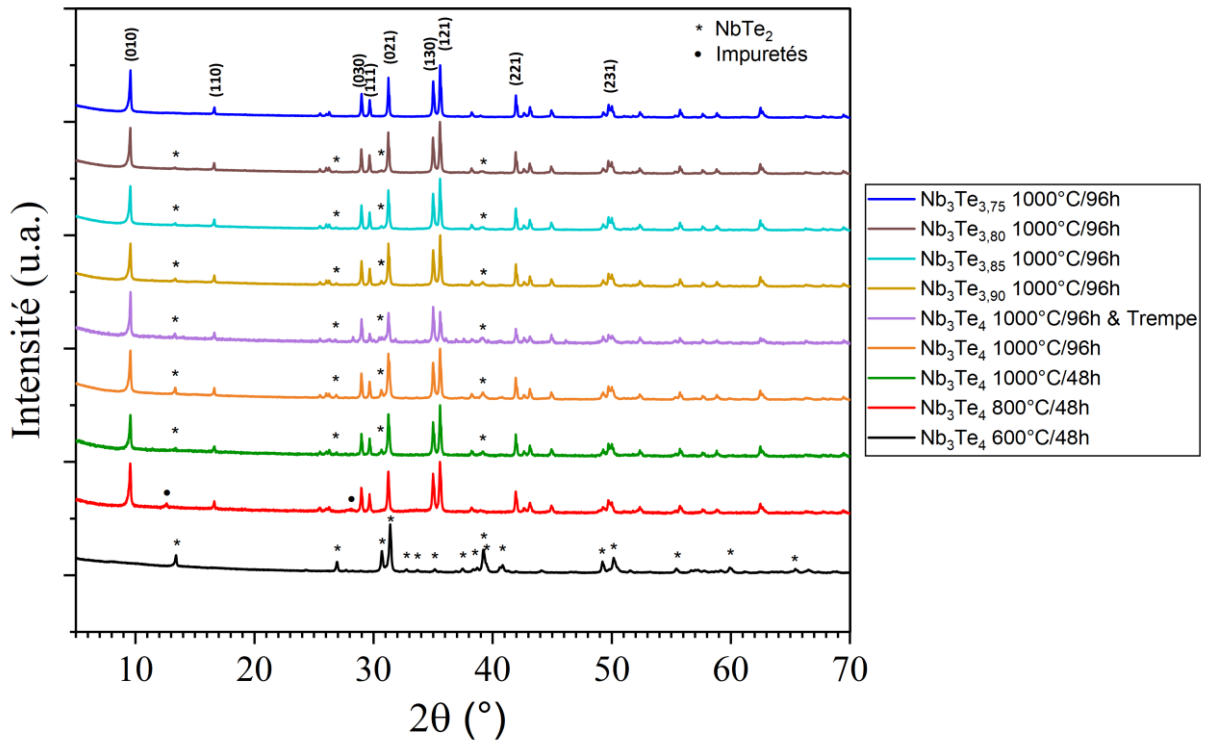


FIGURE IV.4 – Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre d'une série d'échantillons Nb_3Te_4 et Nb_3Te_{4-x} ($x = 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25$) après synthèse haute température.

On constate que pour la synthèse à 600 °C, la phase Nb_3Te_4 n'est pas formée, les pics sont indexés par la phase $NbTe_2$ uniquement. Cela est en bon accord avec l'existence de l'eutectoïde à 735 °C, Nb_3Te_4 ne pouvant être formé qu'au-dessus de cette température. La synthèse à 800 °C a été entreprise et a montré la formation claire de Nb_3Te_4 avec quelques pics résiduels qui n'ont pas pu être indexés et étant assimilés à des impuretés minoritaires. La température a alors été augmentée à 1000 °C afin de tenter d'obtenir Nb_3Te_4 pur ainsi que de suivre les préconisations de nombreuses publi-

cations[172],[174],[175],[180],[183],[189],[193]–[201] stipulant une synthèse de Nb_3Te_4 réalisée à 1000 °C. On obtient Nb_3Te_4 de manière largement majoritaire mais la phase NbTe_2 est toujours présente. La durée du palier à 1000 °C est augmentée à 96h afin d'éliminer l'hypothèse d'une réaction hors-équilibre thermodynamique entre les précurseurs. Cependant, le NbTe_2 est toujours présent après 4 jours au palier, et ce également après 15 jours au palier (non présenté dans la Figure IV.4). Des essais ont été réalisés en changeant la mise en forme des précurseurs, utilisation de réactifs broyés au broyeur planétaire, pastillés ou non, broyés à la main ou sous forme de morceaux ; aucune différence n'est constatée.

D'après l'eutectoïde à 735 °C évoqué précédemment, on pourrait émettre l'hypothèse qu'une partie du Nb_3Te_4 synthétisé se décompose en NbTe_2 et en Nb métallique à la redescende en température en dessous de 735 °C. Une trempe à l'eau à 1000 °C est donc réalisée afin d'éliminer cette hypothèse. La présence de NbTe_2 est toujours constatée après la trempe, ce résultat étant également reproductible (Figure IV.4). On peut alors en conclure que NbTe_2 est présent dans le système lorsque ce dernier est porté à 1000 °C pour la composition Nb_3Te_4 . D'après ce résultat, il existe pour cette composition un domaine polyphasique contenant au moins Nb_3Te_4 et NbTe_2 à cette température.

La réaction est ensuite réalisée avec une sous-stœchiométrie de départ en tellure pour diriger le système vers les zones plus pauvres en tellures dans le diagramme binaire (Figure IV.4). Toutes choses étant égales par ailleurs, on constate que plus l'on diminue la quantité de tellure dans la composition nominale, plus la quantité de NbTe_2 résiduel dans l'échantillon diminue, jusqu'à disparaître pour la composition $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$, correspondant à un pourcentage atomique en tellure de 55,56 % contre 57,14 % pour la composition Nb_3Te_4 . S'il n'y a effectivement pas de sous-stœchiométrie en tellure, il reste nécessairement une certaine quantité de niobium n'ayant pas réagi dans l'échantillon, pourtant, aucune trace de Nb cristallisé n'est observé par diffraction des rayons X, sa présence est donc éventuellement sous forme amorphe. Des caractérisations supplémentaires ont été conduites sur les échantillons des deux compositions Nb_3Te_4 et $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$.

En premier lieu, un affinement par la méthode de Le Bail sur l'échantillon de composition nominale $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$ a été effectué après caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre (Figure IV.5). Des réflexions de très faible intensité ont pu être indexées par l'oxyde de niobium NbO. L'oxyde de niobium a pu se former pendant le processus de synthèse et favorisé par la sur-stœchiométrie en niobium, ou bien présent dans les précurseurs de départ. La phase principale de composition Nb_3Te_4 cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/m$ avec les paramètres de maille : $a = 10,6710(1)$ Å, $c = 3,6460(1)$ Å, en bon accord avec la structure rapportée.

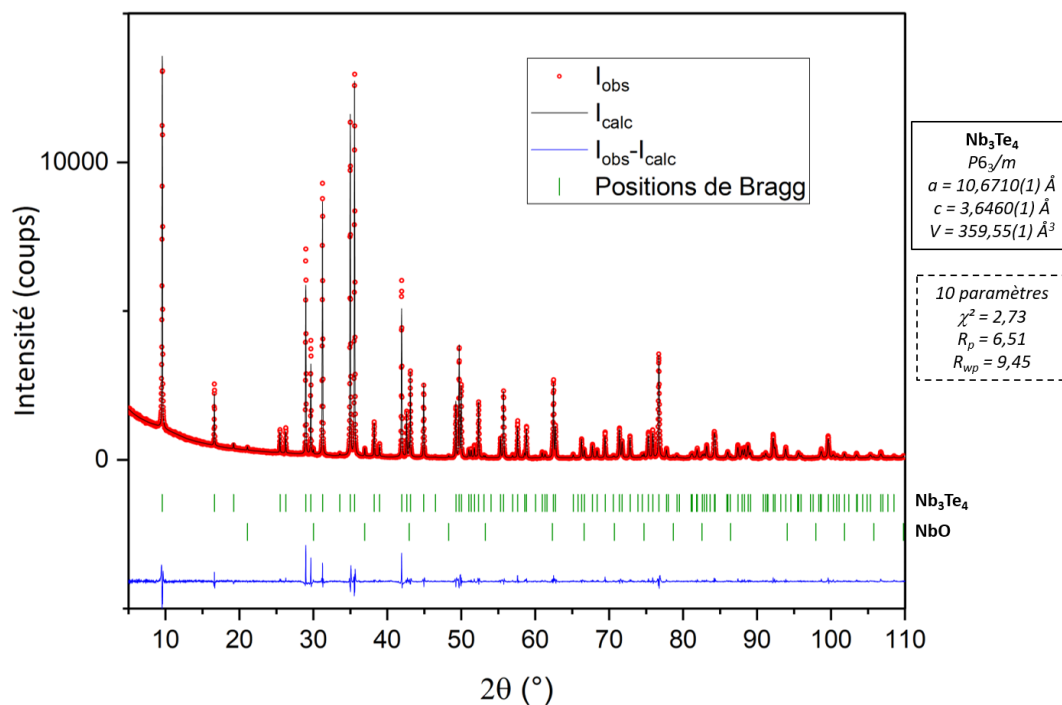
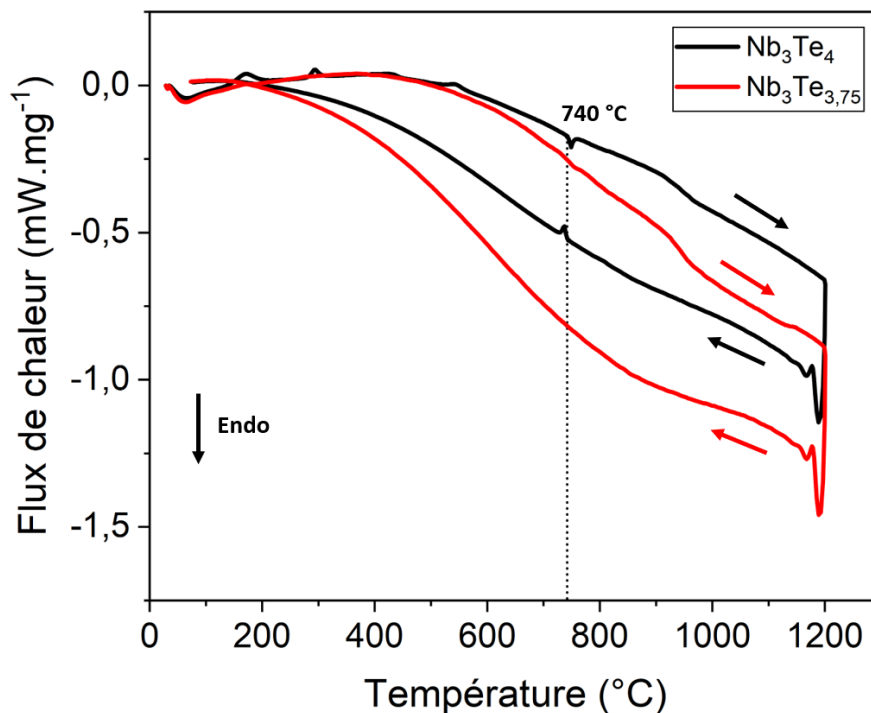


FIGURE IV.5 – Affinement par la méthode de Le Bail après synthèse à $1000^\circ\text{C}/96\text{h}$ de l'échantillon de composition nominale $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$ par diffraction des rayons X sur poudre.

Une étude sur monocristal a été entreprise afin de confirmer la non-existence de sous-stœchiométrie en tellure dans Nb_3Te_4 . La synthèse des cristaux a été réalisée à partir de la composition $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$ à 1000°C pendant 96h avec une descente en température de $8,33^\circ\text{C}/\text{h}$. Le tube est placé dans un four tubulaire vertical avec un gradient de température : la zone chaude avec les précurseurs étant à 1000°C et l'extrémité froide du tube étant à 900°C . L'ajout de I_2 comme agent de transport a été nécessaire pour obtenir des cristaux. La résolution structurale a permis d'obtenir la composition affinée $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,98(2)}$, très proche de la composition Nb_3Te_4 . Les données cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal sont présentées en annexe.

Les caractérisations structurales effectuées par diffraction des rayons X sur poudre et monocristal montrent que ce composé ne présente pas de sous-stœchiométrie en tellure. La présence de NbTe_2 à l'issue de la synthèse peut donc survenir d'un éventuel domaine polyphasique à 1000°C pour une composition nominale Nb_3Te_4 ou bien d'une quantité résiduelle de niobium n'ayant pas réagi. Ce type de problème a en effet été rencontré dans d'autres chalcogénures de métaux de transition notamment au molybdène[202],[203]. Des essais supplémentaires seront nécessaires afin d'éclaircir ces hypothèses.

IV.2.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

FIGURE IV.6 – Analyse calorimétrique différentielle à balayage de $\text{Nb}_3\text{Te}_{4-x}$ ($x = 0 ; 0,25$).

Une mesure de DSC a été réalisée sur deux échantillons de compositions nominales $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$ et Nb_3Te_4 pour étudier la stabilité en température de ces composés. Les résultats sont présentés Figure IV.6. On constate la présence d'une transition de phase à 740 °C, ce qui est cohérent avec la présence d'un eutectoïde à cette température. Cependant cette transition n'apparaît que pour l'échantillon de composition Nb_3Te_4 et pas pour la composition $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$. Cela peut expliquer pourquoi la phase NbTe_2 n'est plus présente dans le cas des synthèses à partir de la composition nominale $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$.

IV.2.2 Mise en forme

L'échantillon Nb_3Te_4 pur obtenu à partir de la composition nominale $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$ a été utilisé en vue de la mise en forme par densification SPS. Le cycle de SPS a été optimisé et ce dernier est présenté Figure IV.7a. Une pastille de densité relative de 96,7 % est obtenue. La caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre de cet échantillon a mis en évidence l'apparition de légers pics correspondant à NbTe_2 (Figure IV.7b).

La mesure des propriétés de transport est entreprise pour cet échantillon.

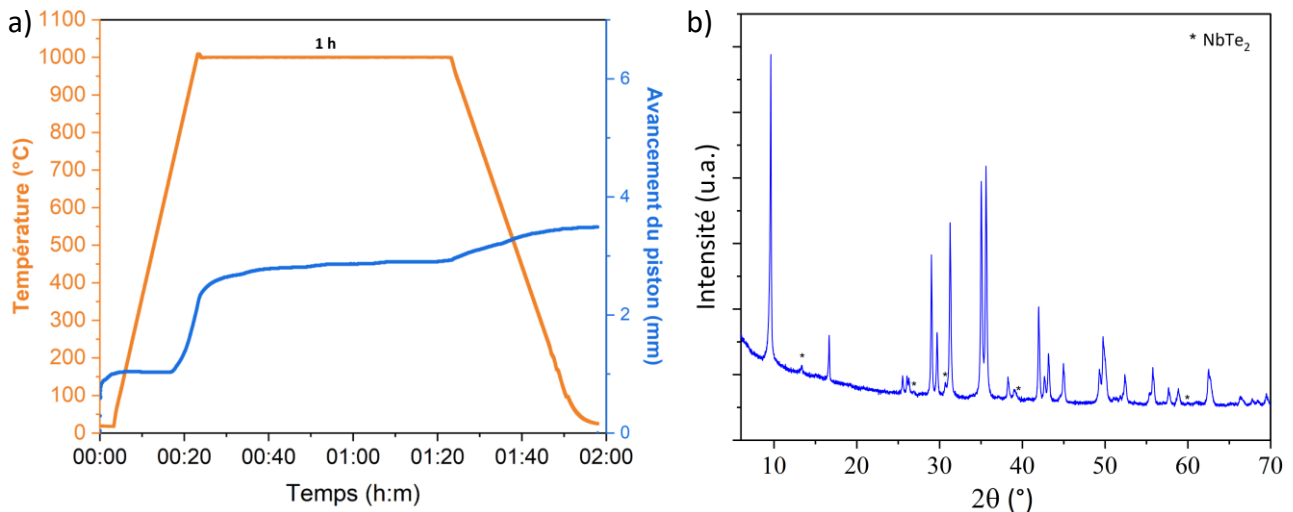


FIGURE IV.7 – a) Densification par SPS de l'échantillon Nb_3Te_4 de composition nominale $\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$ sous une pression de 75 MPa. b) Diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon densifié.

IV.2.3 Propriétés de transport

Les mesures des propriétés de transport ont été réalisées jusqu'à 500 °C pour le coefficient Seebeck et la résistivité et jusqu'à 1000 °C pour la conductivité thermique. Les résultats sont présentés Figure IV.8. On observe un comportement métallique avec une faible résistivité qui augmente avec la température. Ce constat confirme les structures de bande électroniques calculées dans ce système et présentées en annexe. Le niveau de Fermi se trouve en effet au niveau d'énergie de densité d'état correspondant à des interactions Nb-Nb. Ces liaisons correspondent aux chaînes en zig-zag d'atomes de niobium de courte distance interatomique (2,88 Å) le long de l'axe *c*. Ainsi, la présence de ces chaînes peut expliquer la faible résistivité de ce composé.

Le coefficient Seebeck augmente jusqu'à atteindre 35 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 500 °C, avec une forte augmentation après 400 °C. De plus, une hystérésis importante est constatée lors de la descente en température, et un léger dépôt résultant d'un dégagement gazeux a été observé à l'issue de la mesure. Cela peut s'expliquer par la décomposition du Nb_3Te_4 en NbTe_2 de plus en plus rapide au fur et à mesure que l'on augmente la température et que l'on se rapproche de l'eutectoïde. La résistivité n'est cependant pas significativement impactée, indiquant un possible comportement métallique proche du Nb_3Te_4 pour le NbTe_2 .

La mesure n'a pas pu être entreprise à plus haute température du fait du manque de stabilité du composé. Des recuits ont été entrepris à 500 °C à partir de Nb_3Te_4 formé et ces derniers ont mis en évidence la formation majoritaire de NbTe_2 , illustrant la décomposition de Nb_3Te_4 aux températures inférieures à l'eutectoïde.

Par ailleurs, la transition de phase à la température de l'eutectoïde est visible sur la mesure de la conductivité thermique, avec une anomalie à 750 °C. Cela confirme une

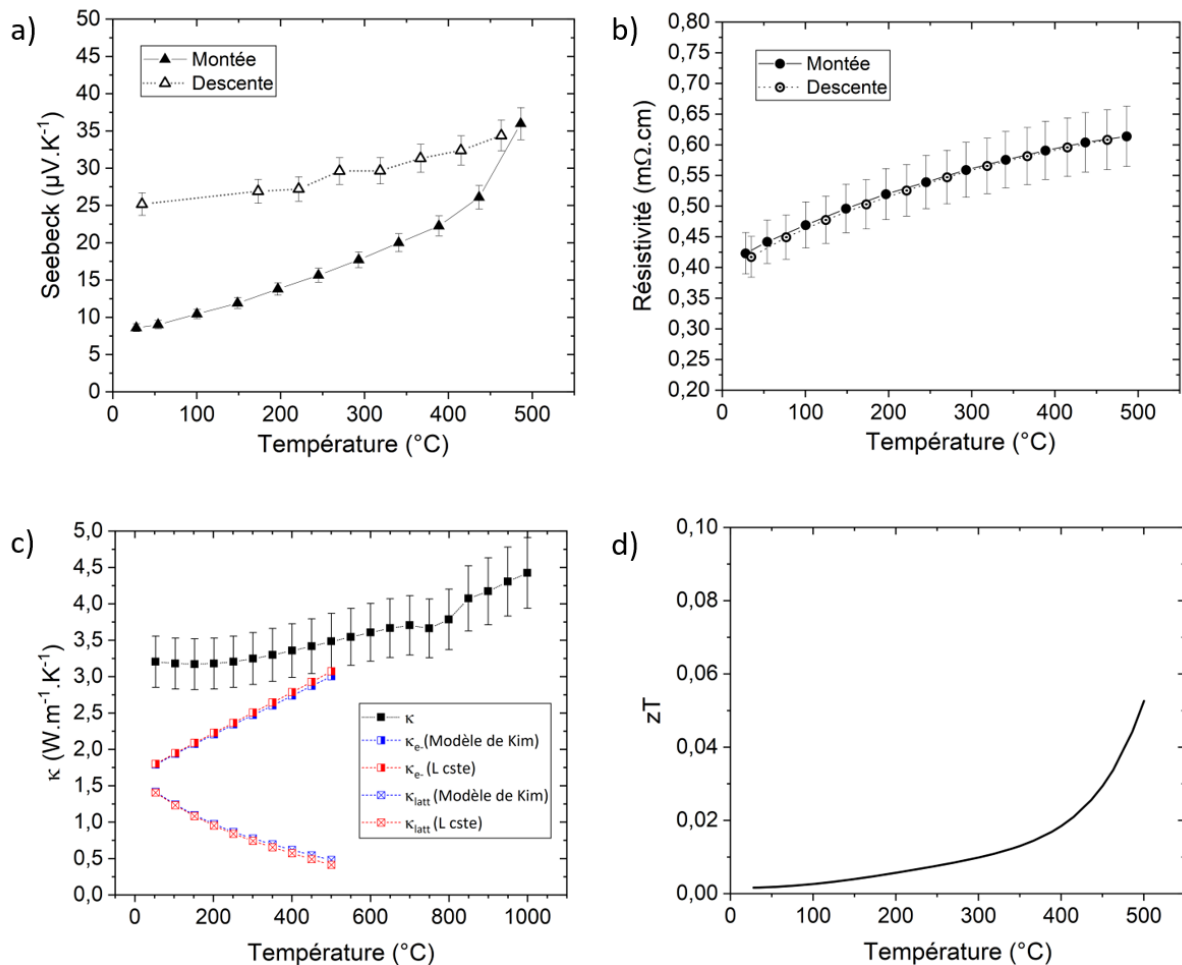


FIGURE IV.8 – Propriétés de transport de Nb₃Te₄ synthétisé à partir de la composition nominale Nb₃Te_{3,75}. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Figure de mérite zT .

nouvelle fois la présence de cet eutectoïde à cette température. Les valeurs de conductivité thermique augmentent à partir de 150 °C avec $\kappa = 3,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, jusqu'à 4,4 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1000 °C. On constate de plus que la conductivité thermique de réseau diminue rapidement jusqu'à atteindre 0,45 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 500 °C. Cette faible valeur s'explique par la complexité structurale de ce composé. Cependant, la conductivité thermique électronique est prédominante indiquant une contribution importante des porteurs de charge à la conductivité thermique et ces derniers sont responsables de l'augmentation globale de la conductivité thermique sur le domaine de température considéré.

La figure de mérite obtenue augmente avec la température jusqu'à $zT = 0,05$ à 500 °C. Cette valeur est trop faible pour considérer le binaire Nb₃Te₄ non-dopé comme un bon matériau thermoélectrique, cela étant causé par le comportement métallique du composé.

IV.2.4 Composé Nb₃Se₄

IV.2.4.1 Synthèses

Le composé Nb₃Se₄ a été synthétisé dans des conditions similaires au Nb₃Te₄. Les quantités appropriées de niobium (poudre, 99,9 %) et de sélénium (morceaux, 99,999 %) sont introduites en tube de silice vitreuse et mises au four pour traitement thermique. Des problèmes comparables à la synthèse de Nb₃Te₄ ont été rencontrés dans ce système avec la formation d'impuretés plus riches en sélénium pour une température de synthèse de 1000 °C.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de différentes synthèses réalisées sont présentés Figure IV.9. On constate que des temps de synthèses plus long que Nb₃Te₄ sont nécessaires pour former Nb₃Se₄. En effet, une synthèse à 1000 °C pendant 96 heures ne forme que la phase Nb₂Se₃. Une durée minimale de 10 jours est nécessaire avant d'obtenir la phase Nb₃Se₄ de façon majoritaire, avec toujours la phase Nb₂Se₃ présente. Un essai de trempe a été tenté mais a résulté en la formation de la phase Nb_{1,29}Se₂ déjà rapportée[170]. Une série de synthèse avec une sous-stœchiométrie en sélénium a été réalisée de manière analogue au tellure. La phase Nb₃Se₄ a été obtenue seule pour une composition une nouvelle fois de Nb₃Se_{3,75} après une synthèse de 30 jours à 1000 °C. La température de 1000 °C semble trop faible pour former

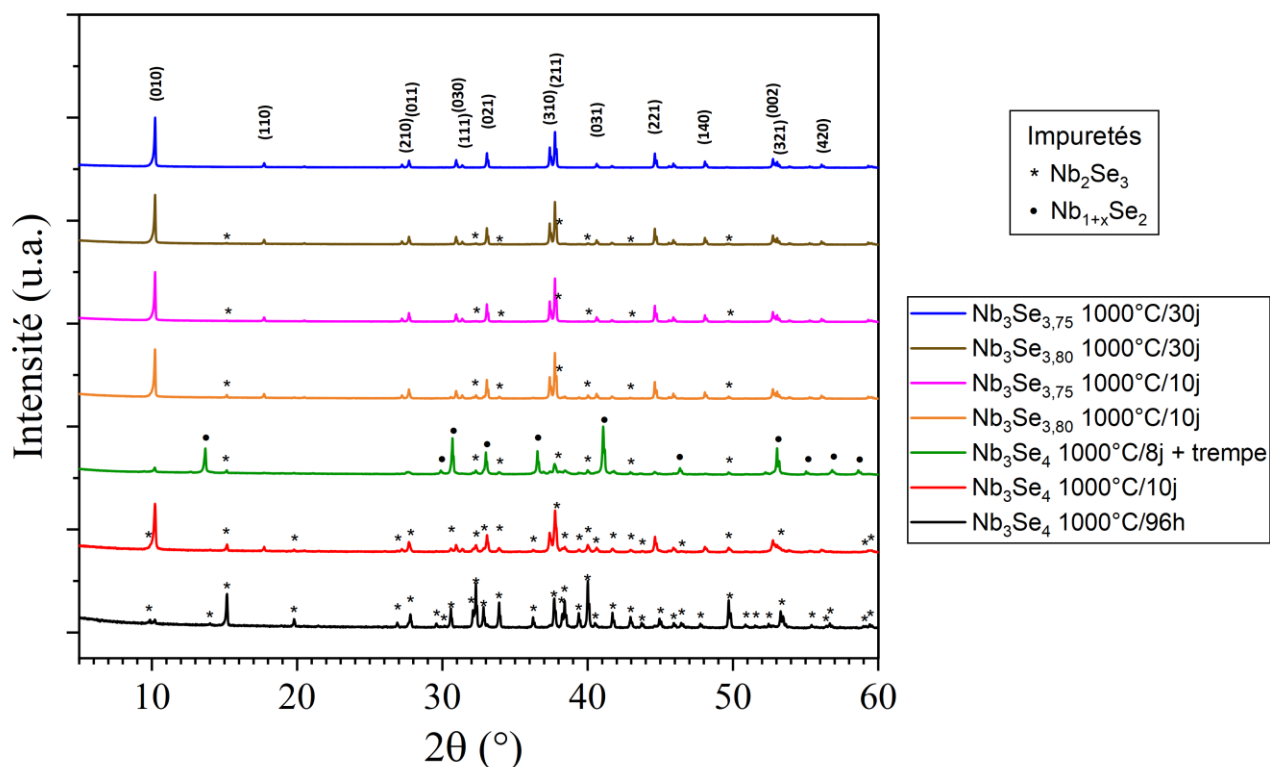


FIGURE IV.9 – Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons de composition Nb₃Se_{4-x} (x = 0 ; 0,20 ; 0,25) à l'issue de la synthèse.

rapidement Nb_3Se_4 , mais des essais à 1050 °C ont montré la formation d'autres binaires Nb/Se en plus grande quantité.

IV.2.4.2 Densification et caractérisation au MEB

Une densification de l'échantillon de composition $\text{Nb}_3\text{Se}_{3,75}$ a pu être réalisée par SPS. La phase Nb_3Se_4 se densifie à une température notablement plus élevée que le Nb_3Te_4 , en effet, la température optimale de densification se situe autour de 1500 °C. Les pastilles obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre et les analyses ont révélé la présence de la phase Nb_2Se_3 plus riche en sélénium que le composé Nb_3Se_4 . Il semble que le niobium présente un manque de réactivité avec une faible proportion ne réagissant pas. Afin d'obtenir plus d'informations sur ce composé, une caractérisation au microscope électronique à balayage couplé à l'EDS a été réalisée sur un échantillon de composition $\text{Nb}_3\text{Se}_{3,70}$ densifié (Figure IV.10). Les résultats ont montré l'existence d'inclusions de niobium métallique dans la pastille, dont la présence n'a jamais été détectée par diffraction des rayons X sur échantillon polycristallin.

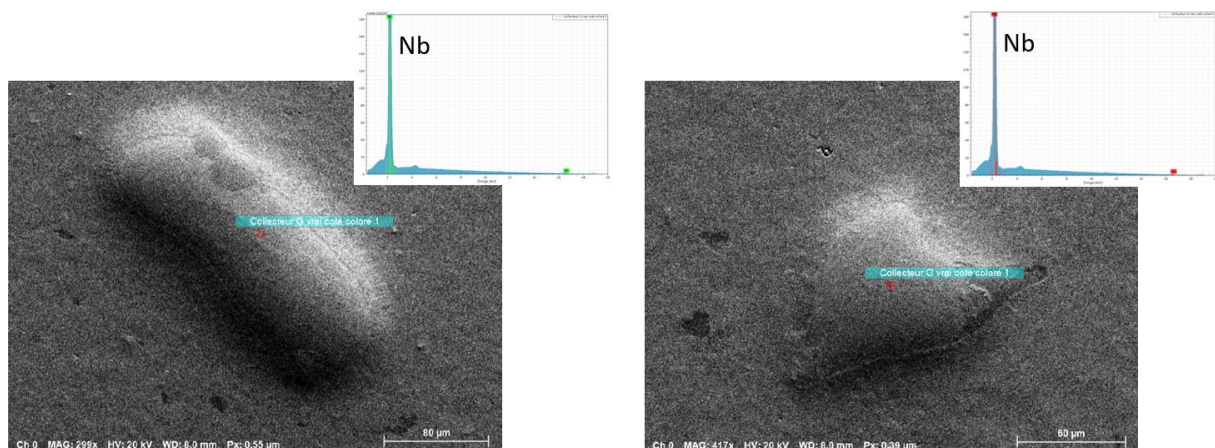


FIGURE IV.10 – Analyse EDS d'inclusions de niobium métallique dans un échantillon densifié de composition nominale $\text{Nb}_3\text{Se}_{3,70}$.

Cela confirme l'hypothèse selon laquelle une certaine quantité de niobium n'ayant pas réagi reste dans l'échantillon sous forme métallique. Un échantillon de composition $\text{Nb}_3\text{Se}_{3,70}$ synthétisé à 1000 °C pendant 30 jours est densifié afin de mesurer les propriétés de transport de ce composé. L'affinement par la méthode de Le Bail du diffractogramme obtenu après SPS est présenté Figure IV.11. Les paramètres de maille obtenus sont $a = 10,002(1) \text{ \AA}$ et $c = 3,4743(1) \text{ \AA}$, en bon accord avec la littérature. On constate que la phase Nb_2Se_3 s'est formée pendant la densification. Toutefois, la phase Nb_3Se_4 reste majoritaire. La densité de l'échantillon est de 6,65, valeur légèrement supérieure à la densité théorique de Nb_3Se_4 qui est de 6,56. Cette différence peut s'expliquer par

la présence minoritaire de Nb_2Se_3 de densité 7,01. Les propriétés de transport de cet échantillon ont été mesurées.

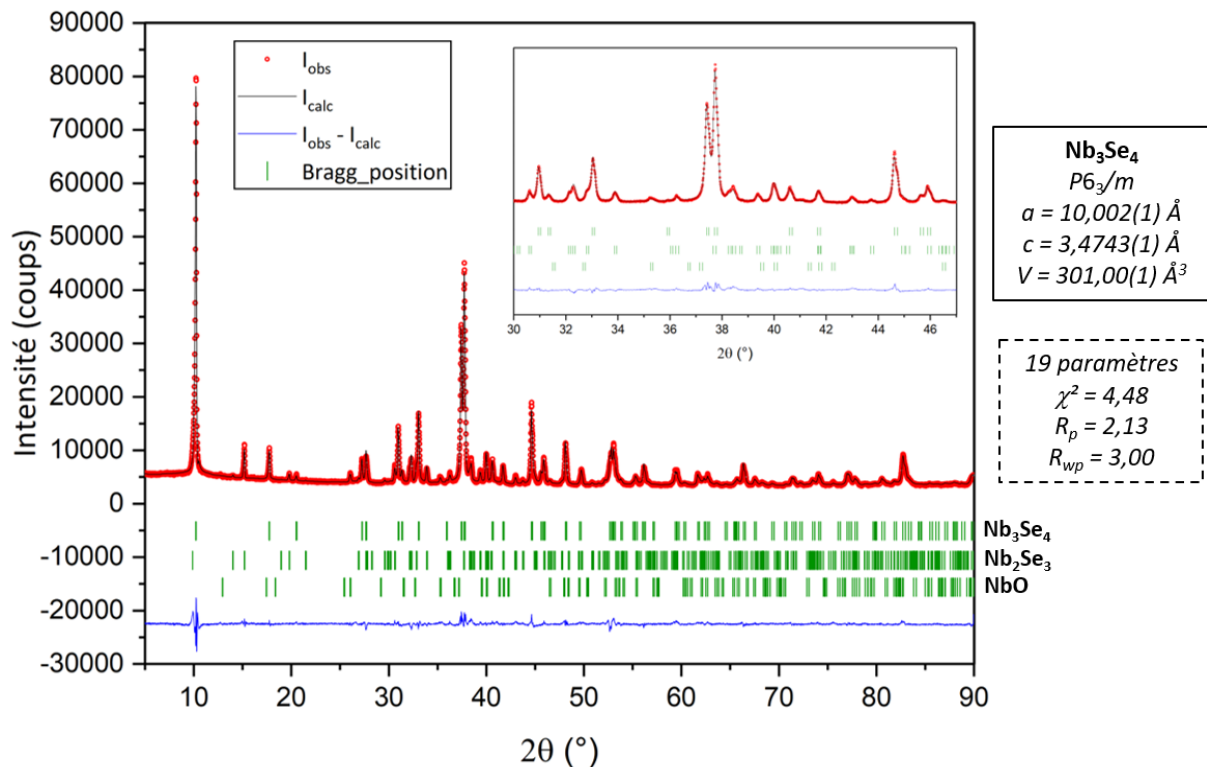


FIGURE IV.11 – Affinement par la méthode de Le Bail de l'échantillon de composition nominale $\text{Nb}_3\text{Se}_{3,70}$ densifié à 1300 °C.

IV.2.5 Propriétés de transport

Les mesures de coefficient Seebeck et de résistivité ont été mesurées jusqu'à 500 °C et la conductivité thermique jusqu'à 1000 °C. Les résultats sont présentés Figure IV.12.

Le coefficient Seebeck de Nb_3Se_4 augmente avec la température jusqu'à 25 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 500 °C, ces valeurs étant inférieures à celles de Nb_3Te_4 . Cependant, Nb_3Se_4 présente une meilleure stabilité en température. Le comportement de la résistivité de Nb_3Se_4 est similaire à celle de Nb_3Te_4 avec une résistivité plus élevée pour ce dernier. Le caractère métallique semble être plus prononcé dans le cas de Nb_3Se_4 , suggérant que la concentration en porteurs de charge est plus importante dans ce composé. Par ailleurs, on constate que la conductivité thermique est plus importante pour Nb_3Se_4 , en bon accord avec le comportement de conduction électrique. En effet, la contribution électronique à la conduction thermique étant importante dans ces composés, cela peut expliquer pourquoi la conductivité thermique de Nb_3Se_4 est plus élevée. De plus, la présence d'atomes de taille plus importante dans le cas du tellurure permet une meilleure diffusion des phonons et ainsi de diminuer la conductivité thermique de réseau. La figure de mérite zT de Nb_3Se_4 atteint une valeur proche de 0,02 à 500 °C. La présence d'impuretés dans l'échantillon révélées par diffraction des rayons X et par microscopie élec-

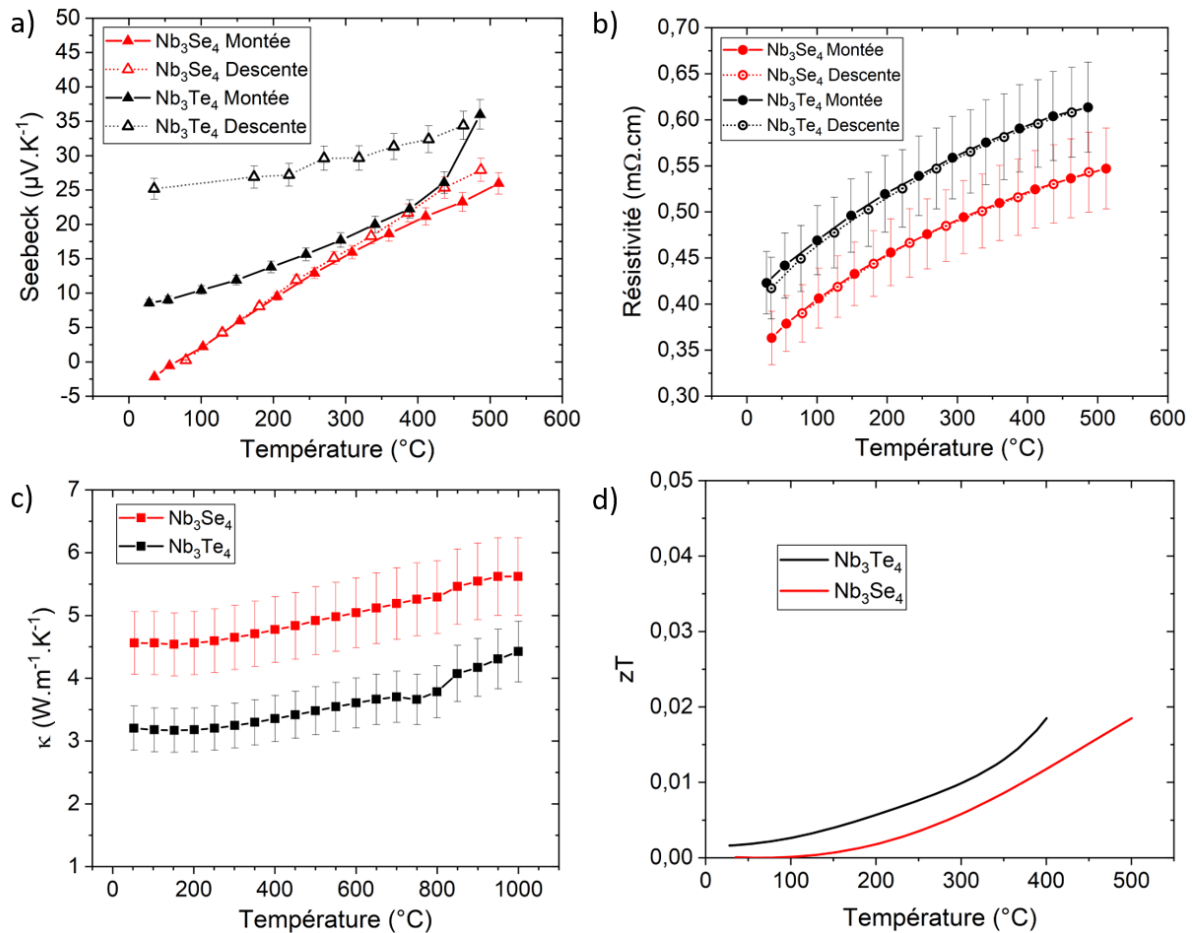


FIGURE IV.12 – Propriétés de transport de Nb_3Se_4 et comparaison avec Nb_3Te_4 . a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Figure de mérite zT .

tronique à balayage peut également jouer un rôle dans les propriétés de transport qui doivent donc être interprétées avec prudence. Toutefois, ces performances ne permettent pas de considérer le composé binaire comme un bon matériau thermoélectrique.

IV.3 Etude de la solution solide $\text{Nb}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$

IV.3.1 Synthèses et caractérisations

Dans l'optique d'introduire un certain désordre structural au sein des composés binaires Nb_3X_4 ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$), la synthèse de composés de composition intermédiaire entre Nb_3Se_4 et Nb_3Te_4 a été entreprise. La solution solide $\text{Nb}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 3,5$) a ainsi été investiguée avec une température de synthèse de 1000°C et un palier de 96 heures. Les diagrammes de diffraction X obtenus sur ces échantillons sont présentés Figure IV.14.

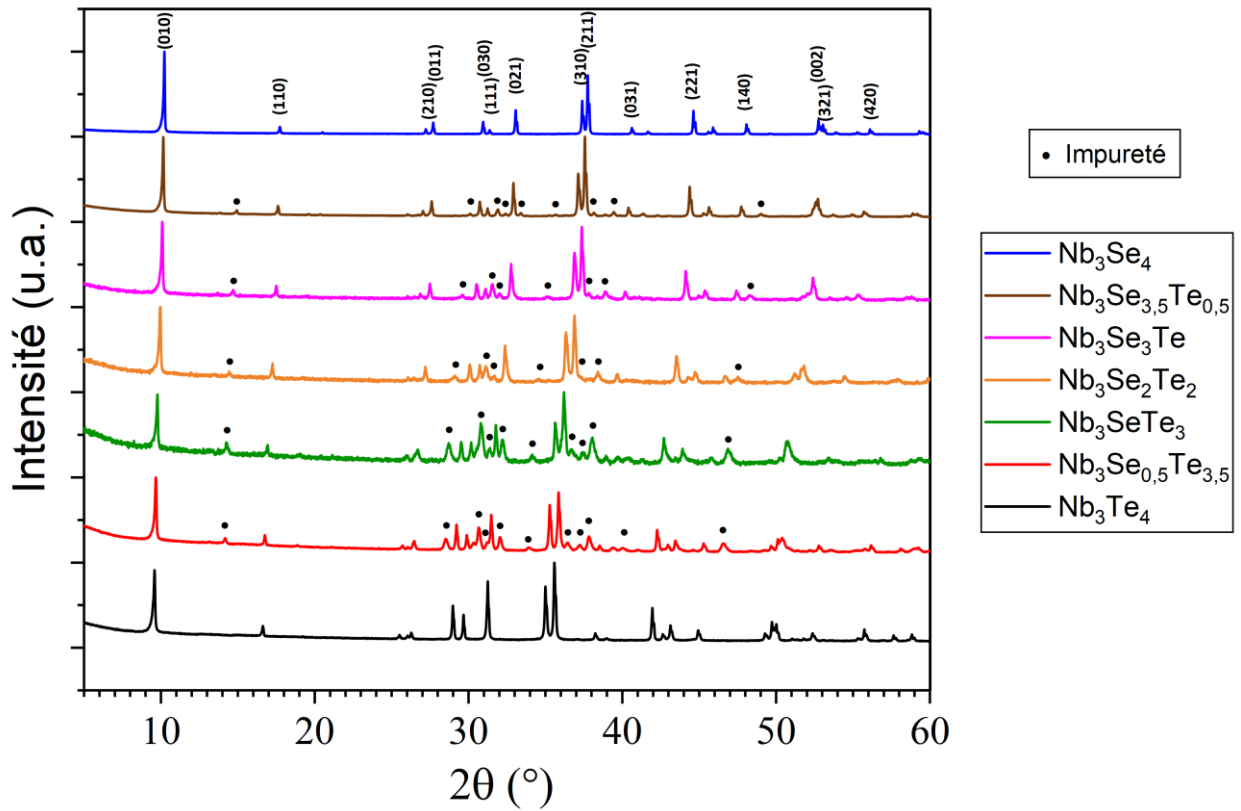


FIGURE IV.14 – Diagrammes de diffraction des rayons X de la solution solide $Nb_3Se_{4-x}Te_x$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 3,5$) après synthèse à $1000^\circ C$ pendant 96h.

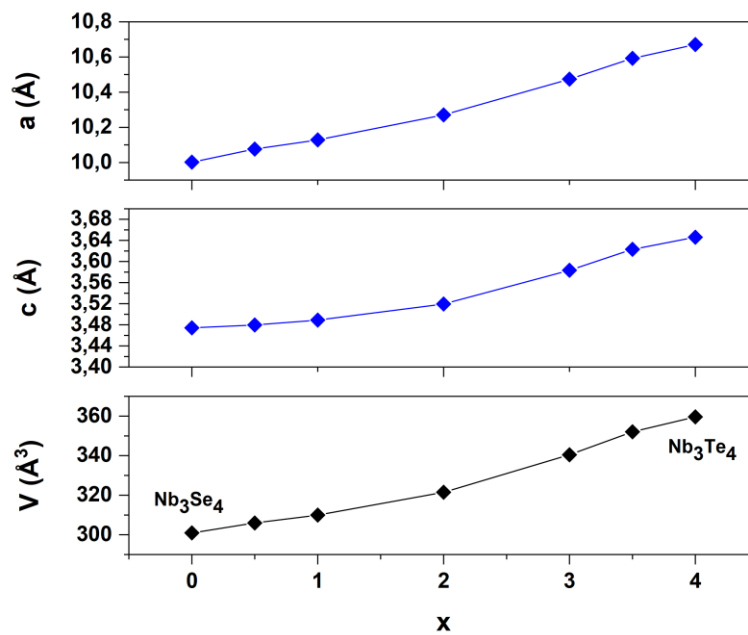


FIGURE IV.13 – Paramètres de maille de la solution solide $Nb_3Se_{4-x}Te_x$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 3,5 ; 4$) obtenus par affinement Le Bail de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre.

La substitution de sélénium par du tellure n'induit pas de changement structural pour la phase principale, révélant l'existence d'une solution solide dans ce système. Des affinements par la méthode de Le Bail ont été conduits sur ces composés et ont permis de déterminer les paramètres de maille des différentes compositions. Les résultats sont présentés Figure IV.13. Une impureté a été observée dans les diagrammes de diffraction des composés intermédiaires. Les réflexions ont pu être indexées par une maille monoclinique isostructurale au Nb_2Se_3 de groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{m}$. L'étude structurale détaillée de cette impureté ne fait pas l'objet de ce travail.

IV.3.2 Propriétés de transport

Les échantillons de composition $\text{Nb}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ ($x = 1 ; 2 ; 3$) ont pu être densifiés et leurs propriétés de transport ont été mesurées. La mesure des coefficients Seebeck est présentée Figure IV.15. Les trois compositions intermédiaires mesurées présentent un coefficient Seebeck inférieur à ceux des composés binaires Nb_3Se_4 et Nb_3Te_4 lorsque la température augmente.

Les mesures de résistivités sont présentées Figure IV.16. Les composés intermédiaires $\text{Nb}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ ($x = 1 ; 2 ; 3$) présentent un comportement métallique comme les binaires avec des valeurs de résistivité du même ordre de grandeur. La substitution de chalcogènes ne permet pas de réduire le caractère métallique de ces composés.

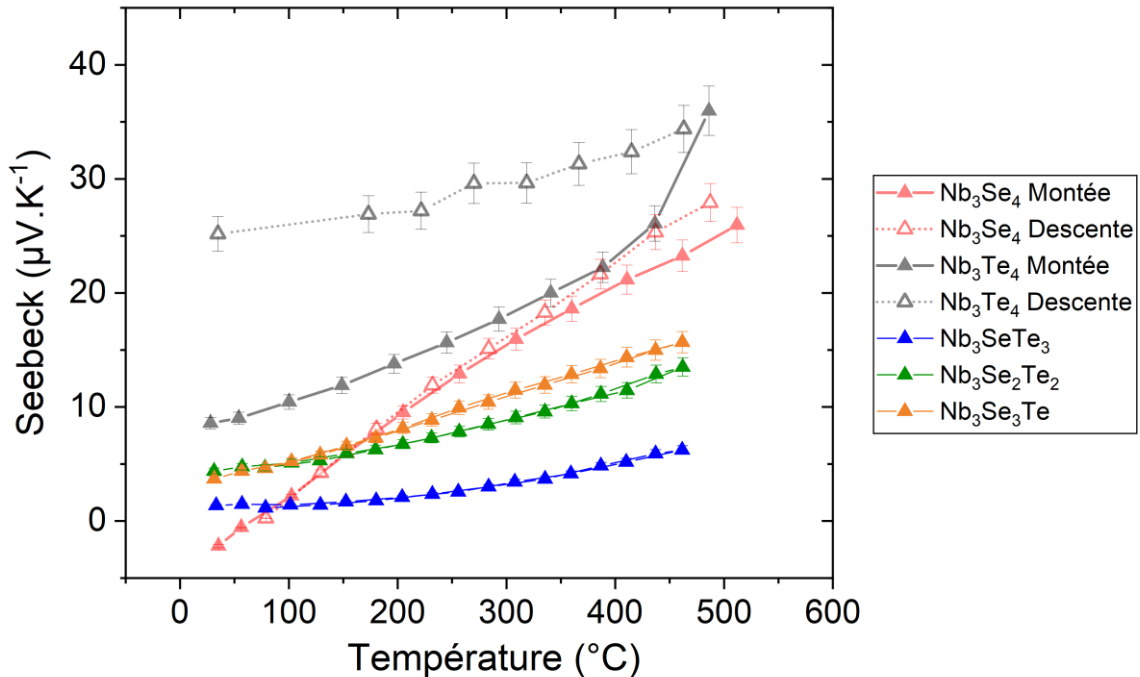


FIGURE IV.15 – Mesures de coefficient Seebeck de la solution solide $\text{Nb}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ ($x = 1 ; 2 ; 3$) et comparaison avec les binaires Nb_3X_4 ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$).

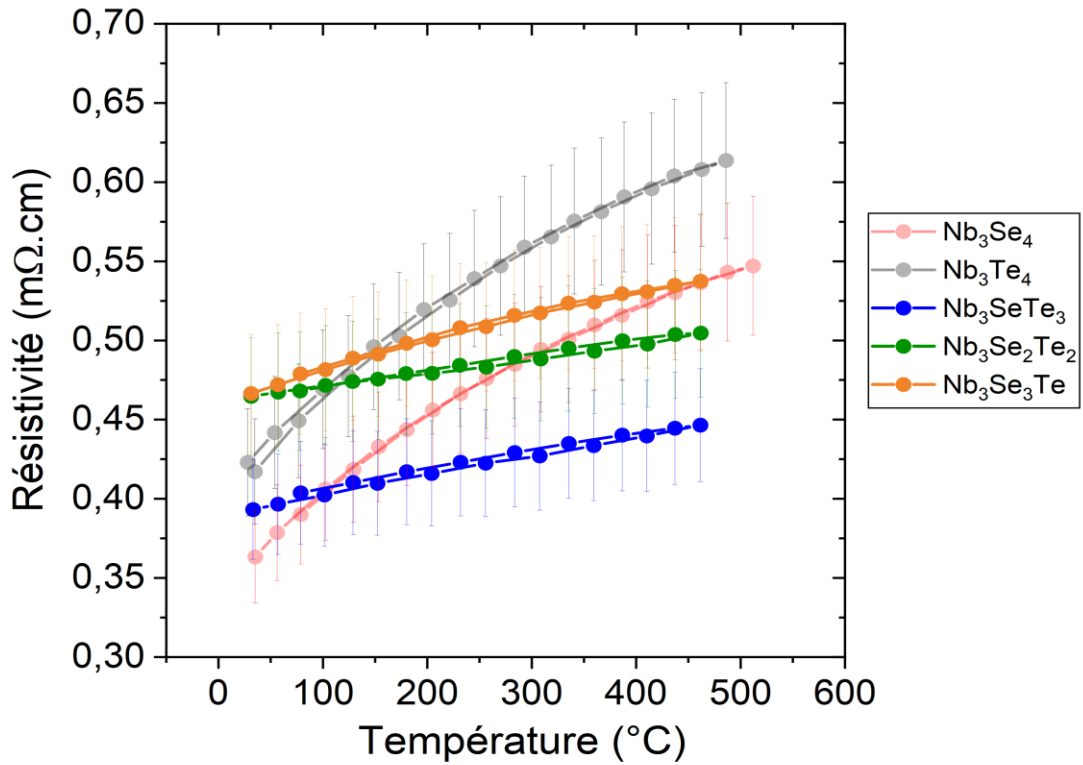


FIGURE IV.16 – Mesures de résistivité de la solution solide $Nb_3Se_{4-x}Te_x$ ($x = 1 ; 2 ; 3$) et comparaison avec les binaires Nb_3X_4 ($X = Se, Te$).

IV.4 Dopage par insertion dans les canaux

La métallicité des composés binaires Nb_3X_4 ($X = Se, Te$) et des composés substitués sur le site des chalcogènes a été caractérisée. Des essais d'insertion d'un élément ternaire dans les canaux ont ensuite été entrepris afin de tenter de modifier la structure électronique et de diminuer la concentration en trous en apportant des électrons supplémentaires au système.

IV.4.1 Synthèse des composés insérés

Comme présenté précédemment, de nombreux métaux ont été insérés lors de travaux antérieurs. Dans ce travail, les essais d'insertion ont été ciblés sur le binaire au tellure. Ce choix est motivé par la taille plus importante des canaux pouvant accommoder plus facilement des cations, ainsi que par les propriétés déjà mesurées comme la plus faible conductivité thermique notamment. Plusieurs métaux ont été testés pour former un composé de formule type $A_{x/n}^{n+}[Nb_3Te_4]^{x-}$ avec $x \leq 1$ et $A = Ag, In, Pb, Sn, Zn, Bi$. Diverses compositions ont été tentées pour chaque métal. La synthèse a consisté à introduire les précurseurs dans les proportions de manière à ce que la quantité de métal introduite contrebalance une charge formelle négative par unité Nb_3Te_4 . L'en-

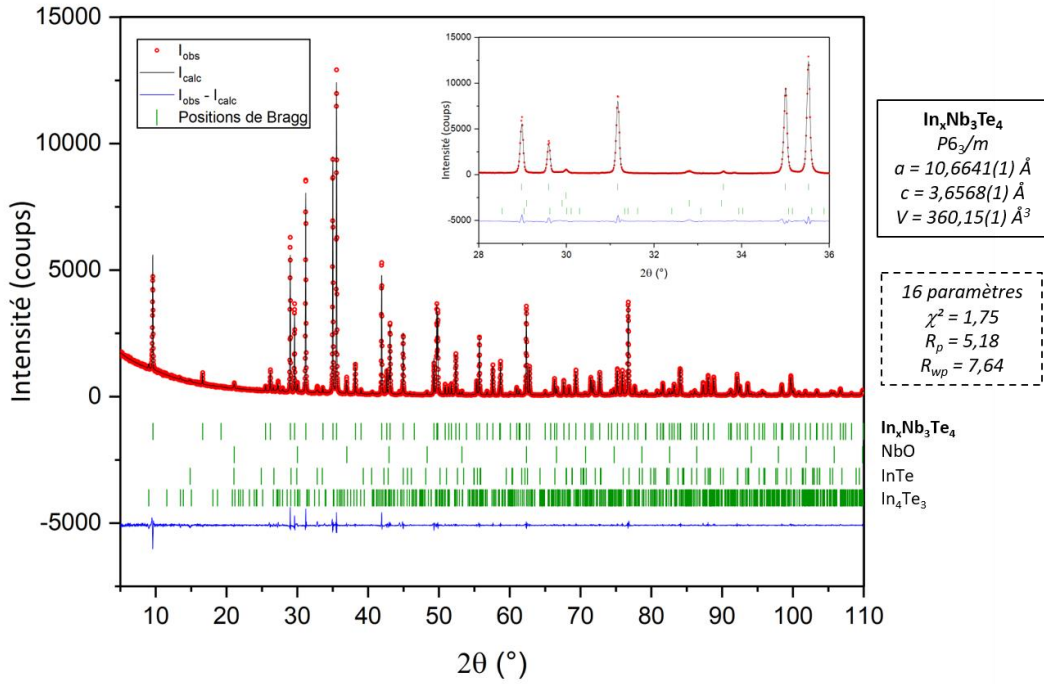


FIGURE IV.17 – Affinement par la méthode de Le Bail de l'échantillon de composition nominale $\text{In}_{0,5}\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$ à l'issue de la synthèse.

semble est porté à 800 °C pendant 96h au palier de température. Ce type de synthèse a résulté en la formation de Nb_3Te_4 et d'impuretés composées de binaires métal A/tellure et ne s'est pas avéré être une méthode adaptée. Toutefois, l'insertion d'indium dans les canaux a pu être mise en évidence.

Des synthèses ont donc été réalisées à partir de Nb_3Te_4 déjà formé par les méthodes précédemment décrites et d'indium métallique. Le traitement thermique à 400 °C pendant 10 jours rapportée dans la littérature n'a pas permis d'insérer complètement l'indium introduit au départ. La synthèse d'un échantillon de composition nominale $\text{In}_{0,5}\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$ à partir de Nb_3Te_4 préalablement formé s'est avérée fructueuse. L'affinement de Le Bail de la poudre obtenue est présenté Figure IV.17. Les paramètres de maille obtenus sont $a = 10,6641(1) \text{ \AA}$ et $c = 3,6568(1) \text{ \AA}$. Le volume de la maille n'est pas significativement augmenté par l'insertion d'atomes d'indium avec une valeur $V = 360,17(1) \text{ \AA}^3$ proche du volume de maille de Nb_3Te_4 ($359,59 \text{ \AA}^3$). Cela est cohérent avec les observations relevées dans la littérature [173]. Des réflexions correspondant à des impuretés NbO, InTe et In_4Te_3 ont pu être indexées.

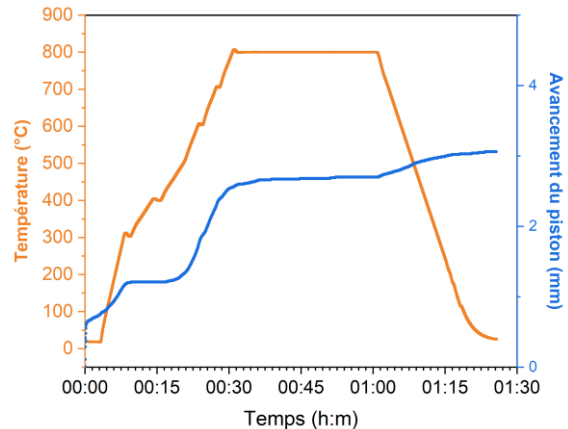


FIGURE IV.18 – Densification SPS de l'échantillon de composition nominale $\text{In}_{0,5}\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$.

L'échantillon a été densifié par SPS à une température de 800 °C. La densité obtenue est de 99,6 % de la densité théorique de Nb_3Te_4 . L'étude du diagramme de diffraction des rayons X de cet échantillon n'a pas permis de déterminer de composition précise avec des facteurs d'accord raisonnables. Une analyse au MEB a été nécessaire afin d'obtenir des informations sur la composition.

IV.4.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

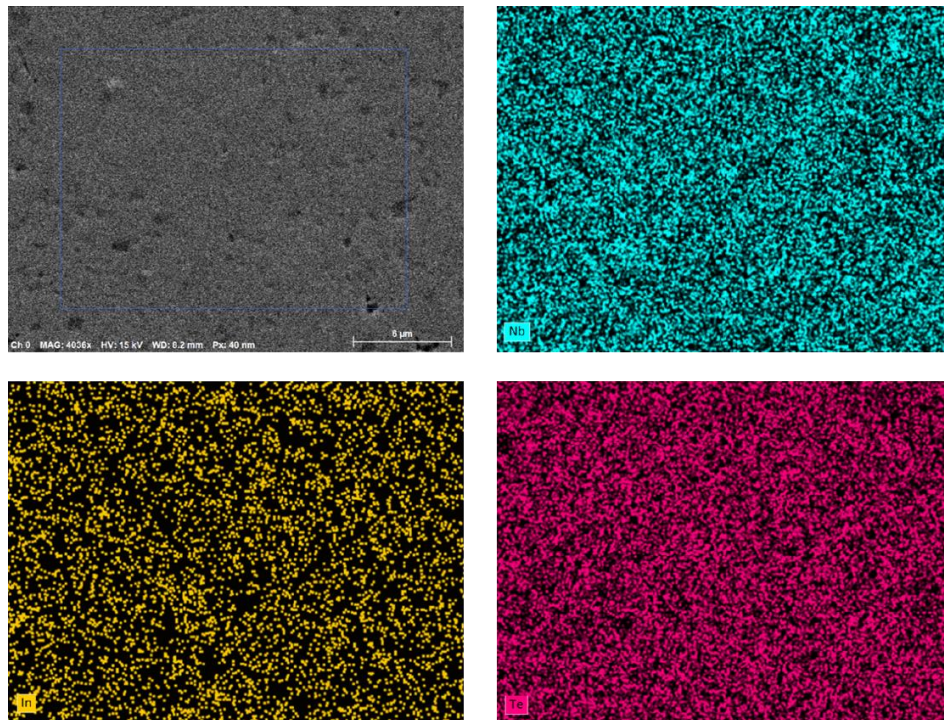


FIGURE IV.19 – Cartographie par spectroscopie à dispersion en énergie de l'échantillon de composition nominale $\text{In}_{0,5}\text{Nb}_3\text{Te}_{3,75}$.

Une cartographie de l'échantillon densifié a été réalisée au MEB couplé à l'EDS (Figure IV.19). De légères zones hétérogènes correspondant à des zones riches en niobium et en indium ont pu être observées. Cependant, l'indium s'est bien inséré dans les canaux et l'échantillon est suffisamment homogène pour envisager la mesure des propriétés. Sur cinq zones analysées, la composition moyenne de l'échantillon est de $\text{In}_{0,23(6)}\text{Nb}_{3,21(7)}\text{Te}_{3,80(11)}$.

IV.4.3 Mesure des propriétés

L'influence du dopage par l'insertion d'indium sur les propriétés de transport est maintenant présentée. Les propriétés sont regroupées Figure IV.20. La résistivité est plus importante dans le cas du matériau dopé à l'indium. Le comportement du matériau est toujours métallique avec une résistivité plus élevée que Nb_3Te_4 et des valeurs allant

de 0,57 à 0,75 m Ω .cm entre l'ambiante et 450 °C. L'indium va apporter ses électrons au composé binaire de type p donc la concentration en trous va diminuer ce qui explique la plus forte résistivité du composé dopé. L'évolution du coefficient Seebeck est cohérente avec cette observation puisque le matériau dopé présente un coefficient Seebeck plus important jusqu'à 450 °C avec des valeurs allant de 21 μ V.K⁻¹ à 26 μ V.K⁻¹ entre 25 °C et 450 °C.

Le matériau dopé présente une conductivité thermique plus faible en passant de 3,5 W.m⁻¹.K⁻¹ pour Nb₃Te₄ à 2,5 W.m⁻¹.K⁻¹ pour In_xNb₃Te₄ à 500 °C. Cette diminution s'attribue majoritairement à la contribution électronique de la conductivité thermique, impactée à la baisse par la résistivité plus importante du matériau dopé. De plus, la contribution de réseau n'est pas significativement modifiée avec une valeur similaire autour de 0,4 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les deux matériaux avec l'estimation du facteur de Lorenz par le modèle de Kim. Cela est cohérent avec le fait que la présence des atomes d'indium dans les canaux n'a pas de grande influence sur les paramètres de mailles du matériau. L'effet sur les propriétés de transport électroniques est plus prononcé, cela peut s'expliquer par le fait que la concentration en porteurs de charge majoritaire diminue. De plus, le niveau de Fermi est déplacé vers des niveaux d'énergie de plus faible densité

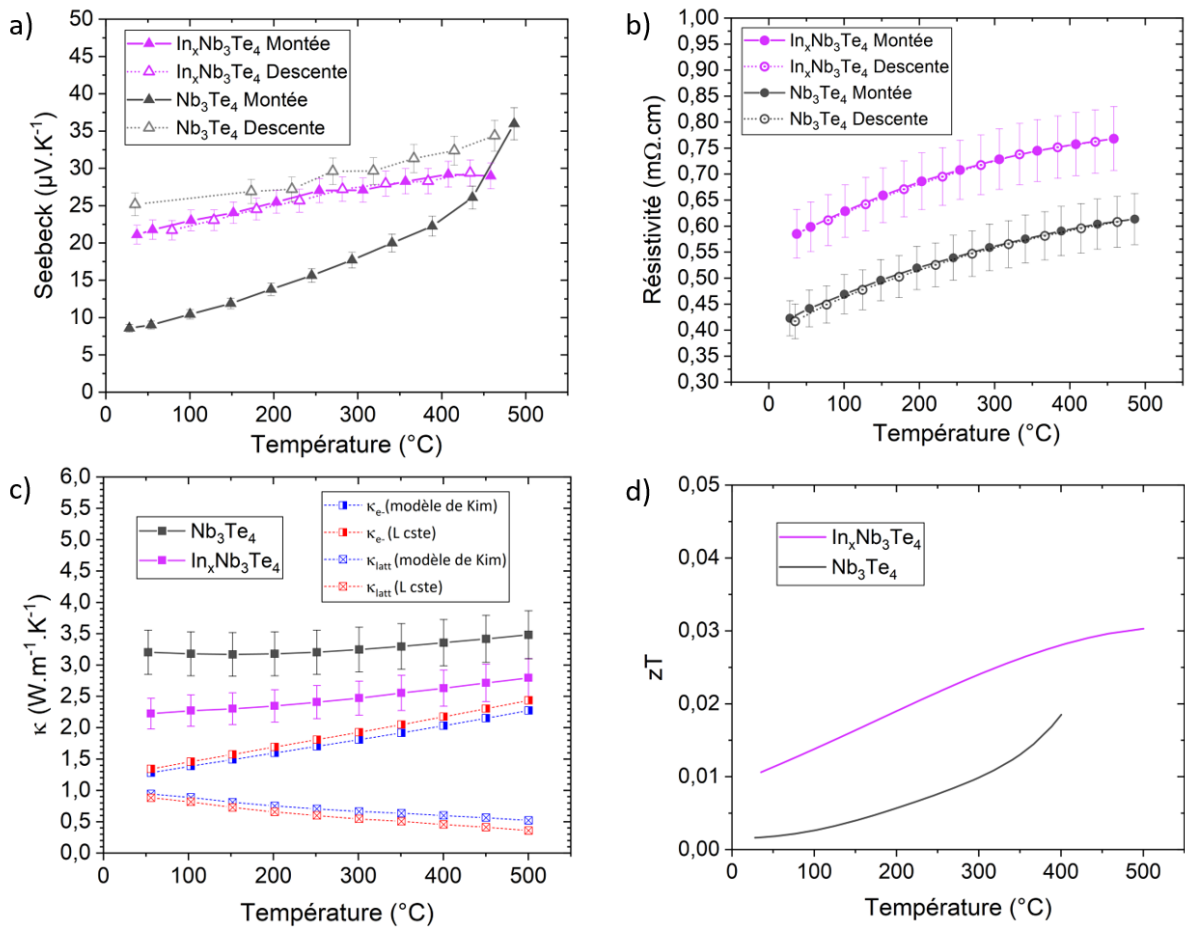


FIGURE IV.20 – Propriétés de transport de la phase In_xNb₃Te₄ et comparaison avec Nb₃Te₄. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique avec les conductivités thermiques électroniques et de réseau de In_xNb₃Te₄ et d) Figure de mérite.

d'état. Enfin, le dopage à l'indium améliore significativement la figure de mérite thermoélectrique jusqu'à 450 °C tout en restant modeste du fait du caractère métallique de ce composé.

Conclusion du Chapitre IV

L'étude exploratoire des propriétés d'un système de chalcogénures de niobium Nb_3X_4 ($X = Se, Te$) de basse dimensionalité structurale a été réalisée. La stabilité du binaire Nb_3Te_4 a été investiguée et la présence d'un eutectoïde à 740 °C dans le diagramme binaire a été confirmée par calorimétrie différentielle à balayage. Cela a pour conséquence une décomposition importante du Nb_3Te_4 vers la phase $NbTe_2$ et la phase principale n'a pu être obtenue qu'avec une déviation importante à la stœchiométrie. Le composé Nb_3Se_4 ne présente pas d'eutectoïde en dessous de 800 °C, cependant la même problématique s'est présentée pour ce système, laissant présager l'hypothèse d'une faible réactivité du précurseur niobium ou encore de domaines polyphasiques non rapportés à haute température. L'étude des propriétés de ces composés binaires a révélé un comportement métallique, dominé par la forte interaction entre atomes de niobium composant la chaîne unidimensionnelle. Des tentatives de substitution ont été réalisées afin de tenter d'améliorer les propriétés de transport. Tout d'abord, sur le site du chalcogène, la substitution du sélénium par le tellure a été possible et a révélé l'existence d'une solution solide dans ce système. Les propriétés de transport ne sont cependant pas améliorées avec un caractère métallique accru pour les composés intermédiaires de cette solution solide. Enfin, l'insertion de cations dans les larges canaux a été envisagée afin de diminuer la concentration en trous. Différents métaux ont été testés, et l'insertion d'indium a pu être réalisée. L'impact de l'insertion sur les paramètres de maille est très faible, cela se traduisant par une conductivité thermique de réseau similaire entre le Nb_3Te_4 et le composé dopé à l'indium. Cependant, une influence importante sur la résistivité a été constatée illustrant la diminution de la concentration en porteurs de charge. Le comportement du matériau reste néanmoins métallique, ne permettant pas à ce composé dopé à l'indium de prétendre à être un bon candidat pour des applications thermoélectriques. Un dopage par d'autres cations pourrait permettre de modifier davantage les propriétés de transport étant donné l'impact important observé par l'insertion dans les canaux.

Chapitre V
Antimoniures de terres rares

Chapitre V - Antimoniures de terres rares

L'étude de chalcogénures de niobium à structure de basse dimensionalité a permis d'explorer un système chimique dont les propriétés de transport à haute température n'avaient pas été mesurées. Ce chapitre propose une approche différente avec l'étude d'un système d'antimoniures de terres rares précédemment exploré et présentant des propriétés remarquables à très hautes températures. L'optimisation des propriétés par différents dopages ainsi que par des techniques de synthèses différentes ont été étudiées et sont maintenant présentées.

V.1 Le système R_4Sb_3 (R = terre rare)

V.1.1 Description structurale

Le type structural Th_3P_4 rapporté pour la première fois en 1939 par Meisel [204] décrit un arrangement structural de symétrie cubique dans le groupe d'espace $I\bar{4}3d$. Les atomes de thorium sont localisés dans les positions de Wyckoff 12a et leur environnement est constitué de deux tétraèdres d'atome de phosphore imbriqués l'un dans l'autre, formant ainsi un bis-disphénoïde [205]. Les atomes de phosphore occupent les sites cristallographiques 16c avec un environnement octaédrique distordu. Des sites vacants sont également présents aux positions de Wyckoff 12b. La maille est ainsi constituée de quatre unités formulaires et de 28 atomes.

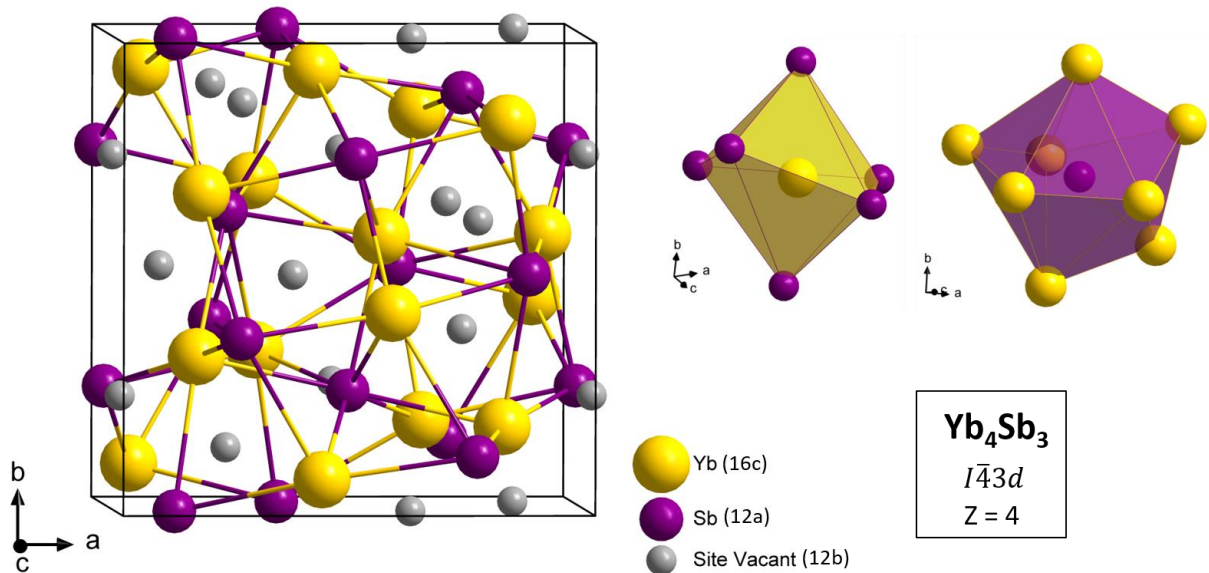


FIGURE V.1 – Représentation de l'arrangement structural de type anti- Th_3P_4 du composé Yb_4Sb_3 avec les environnements polyédriques des atomes d'ytterbium (jaune) et d'antimoine (violet).

Les antimoniures de terres rares R_4Sb_3 ($R = Yb, La, Sm, Ce$) faisant l'objet de cette étude cristallisent dans une structure anti- Th_3P_4 , dérivée de la structure Th_3P_4 . Dans cet arrangement décrit pour la première fois par Hohnke et Parthé en 1966 [206], les positions des anions et des cations sont inversées. Ainsi les atomes d'antimoine se trouvent au centre du bis-disphénoïde tandis que les terres rares sont au centre d'un octaèdre distordu d'atomes d'antimoine. La maille élémentaire et les différents polyèdres de coordination des atomes sont représentés Figure V.1. Chaque atome d'ytterbium est lié aux atomes d'antimoines voisins avec deux distances interatomiques différentes respectivement égales à $3,1337(90)$ Å et $3,3241(36)$ Å [207], expliquant la distorsion des polyèdres de coordination.

Du fait de la forte différence d'électronégativité entre les atomes d'ytterbium et d'antimoine, l'intermétallique Yb_4Sb_3 peut être considéré comme une phase de Zintl où Yb transfère ses électrons de valence à Sb. L'arrangement structural est relativement complexe et la présence de sites vacants dans les positions de Wyckoff 12b permet l'inclusion d'atomes supplémentaires. Des substitutions sur les deux sites occupés par d'autres atomes sont également possibles : des lanthanides sur le site de l'ytterbium et des atomes des groupes IV, V ou VI sur le site de l'antimoine. Ces caractéristiques sont intéressantes afin d'ajuster finement la concentration en porteurs de charge et d'optimiser les propriétés de transport de ce composé, c'est pourquoi ces composés ont été étudiés pour des applications thermoélectriques.

V.1.2 Travaux préliminaires et motivation

Des travaux antérieurs dans le cadre de la thèse d'Audrey Chamoire [208] ont permis la synthèse et la caractérisation de propriétés de transport de ce système d'antimoniures

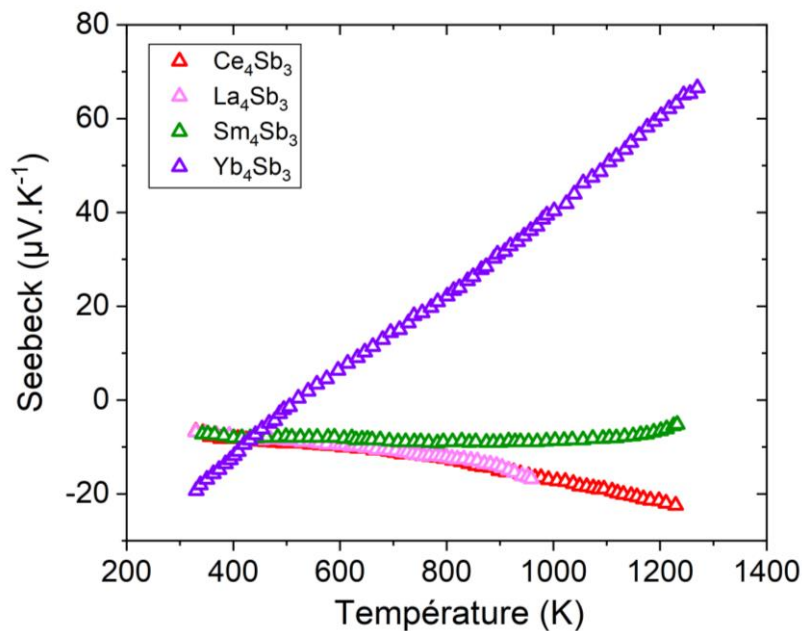


FIGURE V.2 – Coefficient Seebeck de composés binaires d'antimoniures de terres rares R_4Sb_3 ($R = Yb, La, Ce, Sm$). Tiré de [208].

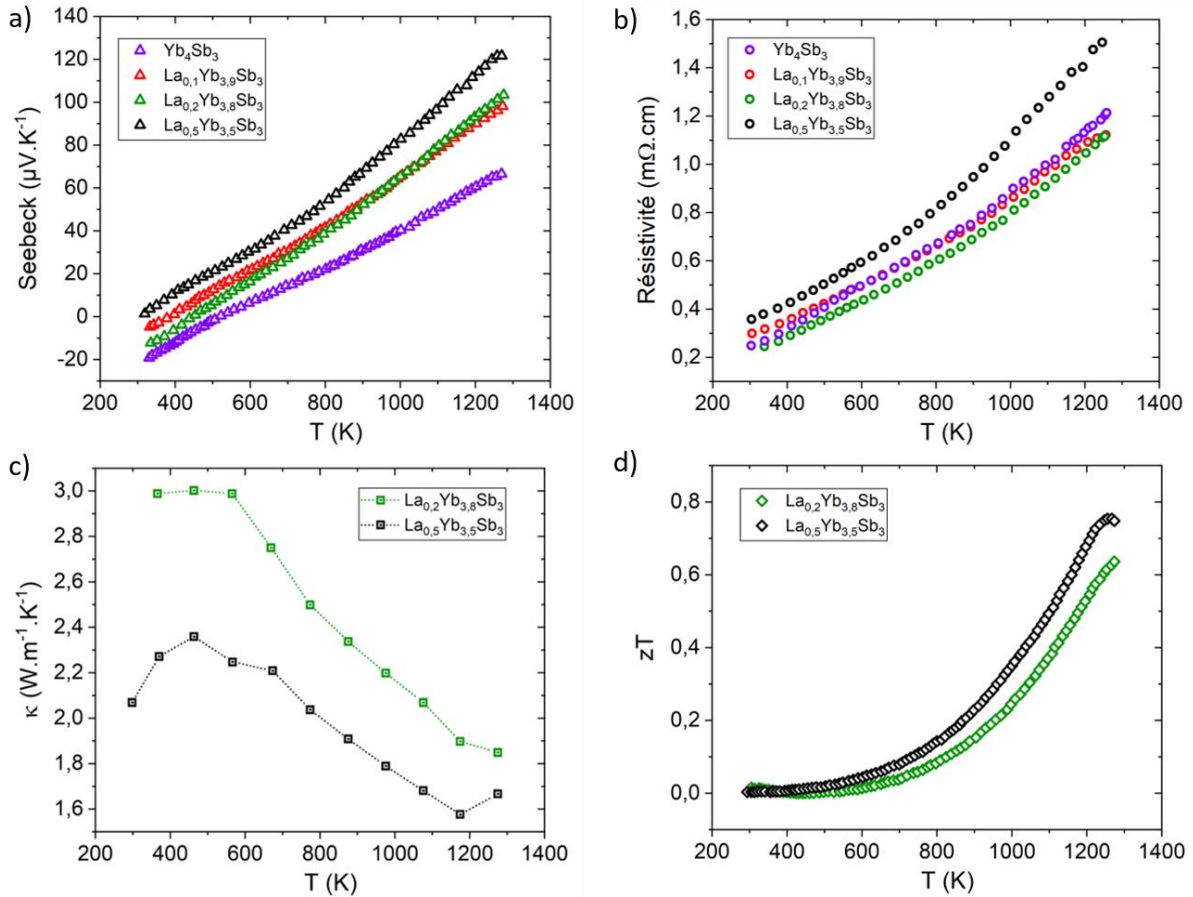


FIGURE V.3 – Propriétés de transport du composé Yb_4Sb_3 et comparaison avec les composés dopés $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_3$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,5$) réalisés lors de travaux précédents. a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Figure de mérite. Tiré de [208].

de terres rares R_4Sb_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Yb}$). Le coefficient Seebeck de ces composés binaires est présenté Figure V.2. Les binaires La_4Sb_3 , Ce_4Sb_3 et Sm_4Sb_3 présentent tous un coefficient Seebeck négatif et faible, caractéristique d'un comportement métallique avec une concentration en électrons importante. Yb_4Sb_3 présente quant à lui un comportement différent avec une transition n-p vers 250 °C et une augmentation linéaire du coefficient Seebeck jusqu'à atteindre $65 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 1270 K. Si l'on considère une répartition des charges selon le formalisme de Zintl, l'apport en électrons sera différent selon la terre rare considérée. En effet, les terres rares présentent en majorité un état de valence 3+, cependant il existe plusieurs exceptions comme le cérium de valence mixte 3+/4+, le samarium 2+/3+ et l'ytterbium 2+/3+. Ainsi pour contrebalancer les 9 charges négatives du sous réseau anionique $[\text{Sb}^{3-}]_3$, 9 électrons doivent être fournis par la terre rare pour atteindre un composé équilibré électriquement. Dans le cas du lanthane de valence 3+, il y a 12 électrons fournis dont 9 acceptés par les atomes d'antimoine pour satisfaire leur valence, donc 3 électrons excédentaires par unité formulaire sont délocalisés sur le réseau cristallin et sont disponibles pour la conduction. On peut écrire dans ce cas une répartition formelle des charges selon $(\text{La}^{3+})_4(\text{Sb}^{3-})_3(e^-)_3$. De même, des électrons délocalisés sont attendus pour le cas du cérium de valence

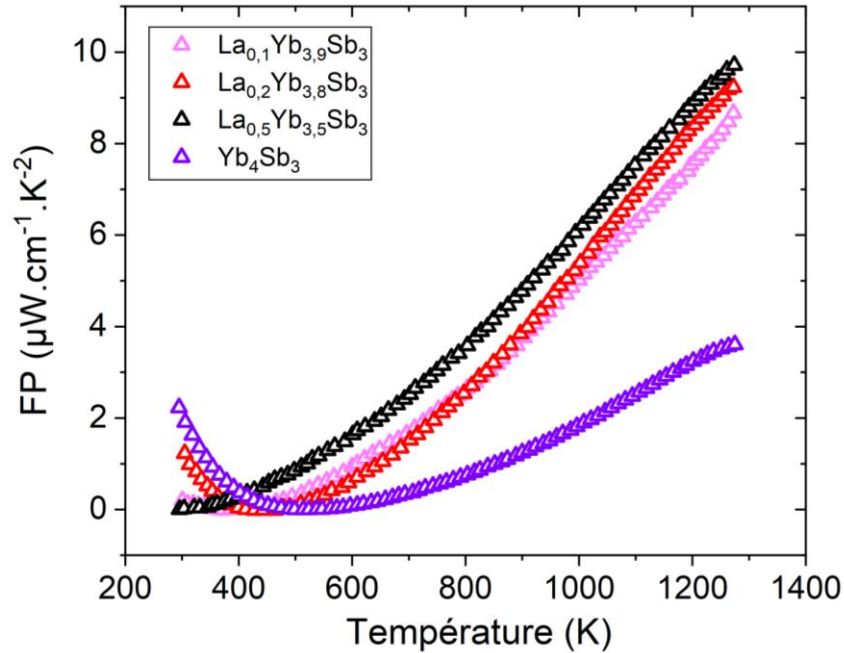


FIGURE V.4 – Facteur de puissance du composé binaire Yb_4Sb_3 et des composés dopés $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_3$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,5$). Tiré de [208].

$3+/4+$, ce qui explique le coefficient Seebeck négatif pour ces composés. Dans le cas du samarium, la valence mixte de la terre rare doit être proche de $3+$ également étant donné le coefficient Seebeck négatif.

Dans le cas de Yb_4Sb_3 , la situation est différente puisque le coefficient Seebeck observé est positif, ce qui indique une conduction dominée par les trous. L'ytterbium présente également une valence mixte $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ [209]. Un équilibre de charges entre les sous-réseaux ioniques serait atteint dans la configuration $(\text{Yb}^{2+})_3(\text{Yb}^{3+})(\text{Sb}^{3+})_3$. Cependant, des caractérisations magnétiques ont montré que la proportion d' Yb^{3+} était inférieure à 1 % [205], ce qui est notablement éloigné des 25 % d' Yb^{3+} attendu. Selon le formalisme de Zintl, cela montre que Yb_4Sb_3 est déficient en électrons puisque la valence moyenne des atomes d'ytterbium est très proche de 2 et ne permet pas de fournir assez d'électrons aux atomes d'antimoine. Ainsi cela explique le comportement de type p de l'antimoniure d'ytterbium. Le coefficient Seebeck notablement supérieur de Yb_4Sb_3 a conduit à considérer ce matériau comme un bon candidat pour des jambes thermoélectriques de type p à très haute température.

L'optimisation des propriétés de transport est de plus envisageable avec le dopage du composé binaire. L'existence de nombreuses solutions solides a été mise en évidence avec une substitution sur les deux sites occupés. L'ytterbium a notamment été substitué par du lanthane, du cérium, du samarium, et de l'euprimum. L'antimoine a été substitué par du tellure, du sélénium, du bismuth, de l'arsenic et de l'iode. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque l'ytterbium a été substitué par du lanthane et l'antimoine par du bismuth.

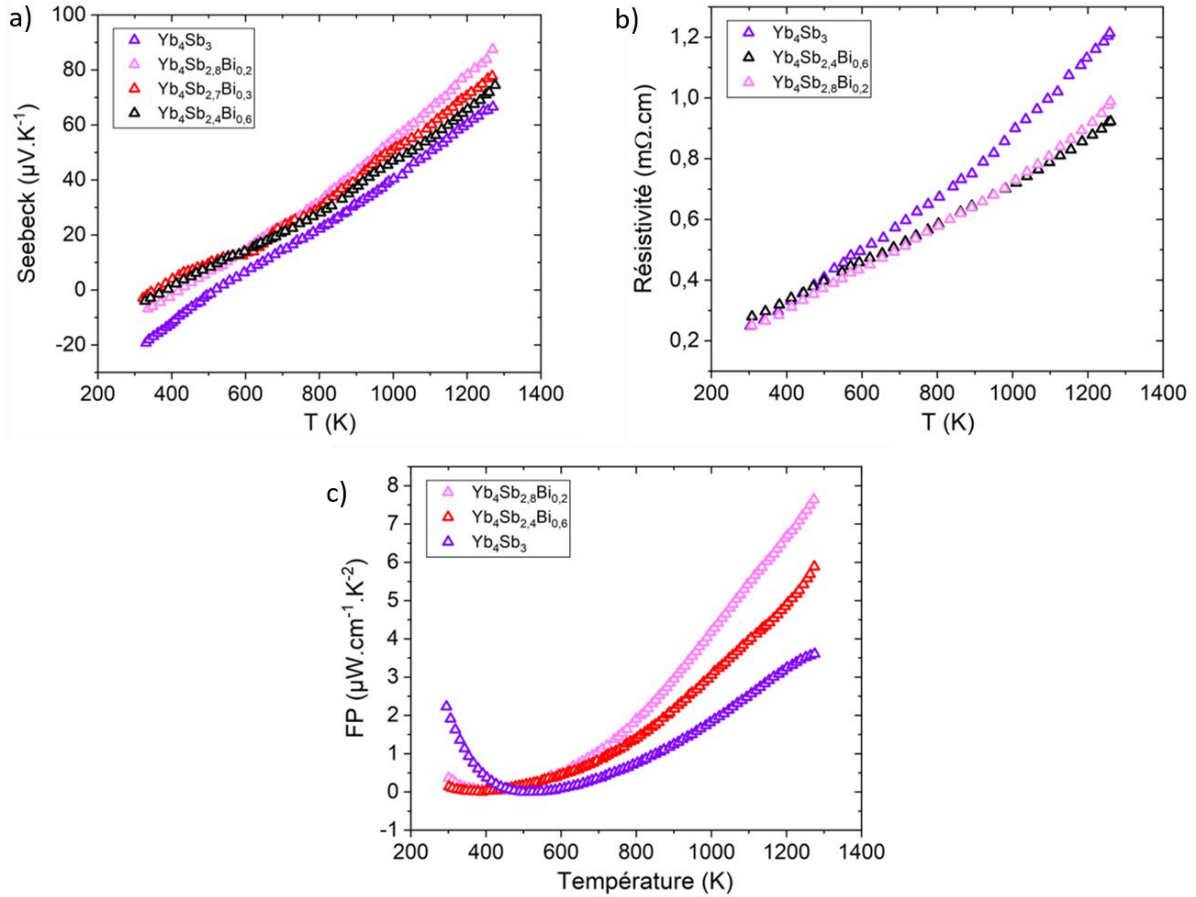


FIGURE V.5 – Evolution des propriétés de transport du binaire Yb_4Sb_3 et des composés dopés $\text{Yb}_4\text{Sb}_{3-y}\text{Bi}_y$ ($y = 0,2 ; 0,3 ; 0,5$), a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Facteur de puissance. Tiré de [208].

Le coefficient Seebeck et la résistivité du binaire Yb_4Sb_3 et les propriétés de transport complètes des composés dopés au lanthane sont présentées Figure V.3 [208]. Le matériau présente un comportement typique d'un semi-métal avec une résistivité autour de 1 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. La conductivité thermique n'a pas été rapportée dans le cas du binaire. On constate que le coefficient Seebeck augmente significativement avec une valeur de 120 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1000 °C pour $\text{La}_{0,5}\text{Yb}_{3,5}\text{Sb}_3$ [210]. Cette augmentation du coefficient Seebeck s'accompagne d'une augmentation de la résistivité du composé $\text{La}_{0,5}\text{Yb}_{3,5}\text{Sb}_3$, atteignant 1,5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 1000 °C, tandis que les composés avec un plus faible taux de substitution restent proches de la résistivité de Yb_4Sb_3 . Le facteur de puissance résultant est ainsi augmenté pour les composés dopés avec une valeur proche de 10 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1000 °C pour $\text{La}_{0,5}\text{Yb}_{3,5}\text{Sb}_3$.

Ainsi, la substitution d'ytterbium par d'autres terres rares de valence plus élevée, comme le lanthane, permet de fournir des électrons supplémentaires au sous-réseau anionique et de diminuer la concentration en trous, améliorant les propriétés de transport. La figure de mérite maximale atteinte pour la composition $\text{La}_{0,5}\text{Yb}_{3,5}\text{Sb}_3$ est en effet de 0,75 à 1000 °C.

Les propriétés du composé Yb_4Sb_3 substitué au bismuth sur le site de l'antimoine sont présentées Figure V.5. On constate un effet synergique favorable pour la composition $\text{Yb}_4\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$, avec un coefficient Seebeck augmenté d'une part et une résistivité plus faible d'autre part. Le facteur de puissance est ainsi amélioré et atteint $7,8 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Etant donné ces travaux préliminaires, il paraît intéressant de tenter de substituer à la fois le lanthane sur le site de l'ytterbium et le bismuth sur le site de l'antimoine afin éventuellement de bénéficier d'un effet synergique favorable pour les propriétés de transport de ce matériau.

V.1.3 Objectifs

La synthèse et la caractérisation du composé binaire Yb_4Sb_3 va tout d'abord être réalisée, de manière à établir la figure de mérite non rapportée de ce matériau. Ensuite, l'optimisation des propriétés de transport sera poursuivie avec l'étude de l'influence de la substitution simultanée de l'ytterbium par le lanthane sur le site de la terre rare et de l'antimoine par le bismuth. Enfin, la réalisation de contacts à l'aide de différents métaux en vue de l'intégration de ces matériaux dans des modules thermoélectriques sera présentée.

V.2 Etude du binaire Yb_4Sb_3

Plusieurs techniques de synthèses ont été utilisées dans le cadre de ce travail. Au cours des travaux préliminaires réalisés par Audrey Chamoire, les synthèses ont été réalisées en tube de niobium. Une autre technique a été envisagée, en particulier pour synthétiser de grandes quantités de poudre, ce qui est difficile à réaliser avec la technique des tubes de niobium. Il s'agit de la technique de mécanosynthèse au broyeur planétaire.

V.2.1 Synthèse au broyeur planétaire

La synthèse du composé binaire a été tentée au broyeur planétaire Pulverizette 7 de Fritsch disponible au CRISMAT. Cette technique présente en effet l'avantage de pouvoir produire de grandes quantités de poudre en quelques heures. Les précurseurs d'ytterbium reçus sous forme de granulats sont découpés en copeaux d'environ 2 mm en boîte à gants et introduits dans les bols de broyage. Différentes conditions de synthèse ont été réalisées par modification de la vitesse de rotation, du nombre de billes, du ratio billes/poudre, du volume libre dans les jarres. Cependant, aucune n'a permis la synthèse du binaire Yb_4Sb_3 de manière reproductible.

L'utilisation de bols de 45 mL laissant un grand volume libre au cours du broyage s'est avéré être favorable pour l'obtention de poudres facilement récupérables en fin de broyage, évitant les amas métalliques déposés sur les parois. Les conditions de broyage ayant permis la synthèse de Yb_4Sb_3 au cours d'un essai sont les suivantes : $m_{\text{tot}} = 5 \text{ g}$,

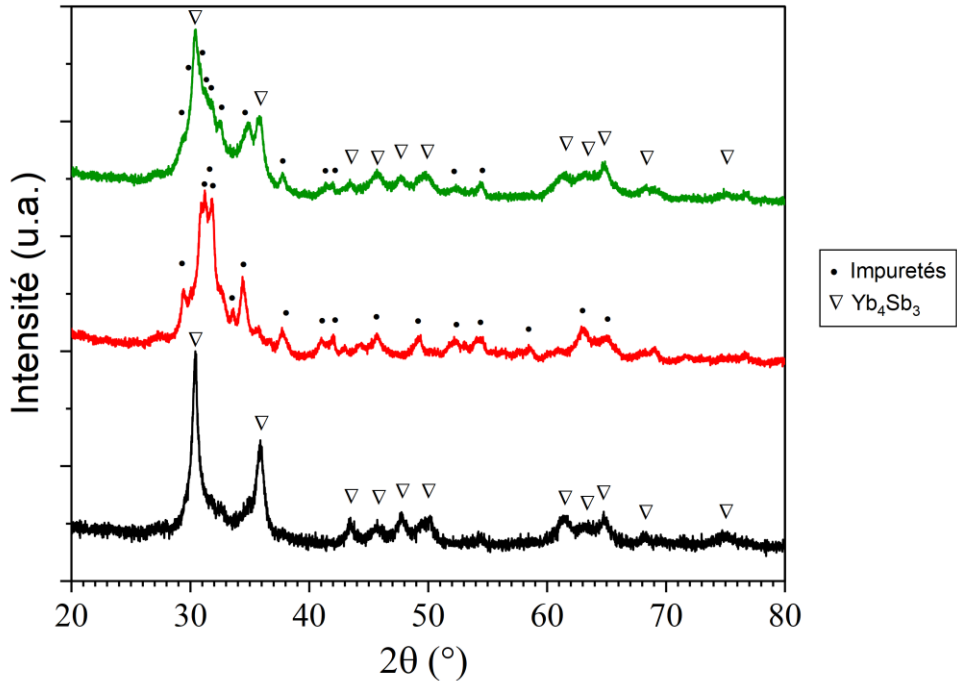


FIGURE V.6 – Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres de Yb_4Sb_3 synthétisés dans les mêmes conditions au broyeur planétaire.

bol de 45 mL, 7 billes $\varnothing 10$ mm, ratio billes/poudre = 10,9, vitesse de rotation 600 rpm, 16 h de broyage (90 cycles de 10 minutes avec 1 minute de pause entre chaque cycle), sous atmosphère d'argon. Cependant, la répétition de cette manipulation n'a pas permis de reproduire le résultat (Figure V.6). D'une part, la découpe des copeaux d'ytterbium ne peut pas être strictement identique à chaque essai et la distribution de taille des précurseurs peut ainsi être légèrement différente, influençant les conditions de broyage. D'autre part, les métaux Yb et Sb étant tous les deux mous, ces derniers ne se mélangent pas favorablement et l'utilisation de billes de diamètre important a été rapportée comme étant la plus adaptée au broyage de ce type de mélange [211]. C'est pourquoi les billes de diamètre $\varnothing 10$ mm utilisées ici ne semblent pas adaptées pour la synthèse de ces composés.

Par ailleurs, la densification de l'échantillon au frittage flash du CRISMAT n'a pas permis de conserver la phase formée. En effet, l'échantillon s'est décomposé en oxyde d'ytterbium. Les conditions de frittage ne sont pas satisfaisantes au CRISMAT du fait de la forte sensibilité de cet échantillon à l'oxydation. Les poudres ont ainsi été synthétisées en tube de niobium au CRISMAT puis densifiées en utilisant le SPS Dr SINTER du NIMS. Ce SPS de taille plus réduite et plus récent permet de conserver une enceinte contenant moins d'oxygène que dans le cas d'un frittage par le SPS du CRISMAT.

V.2.2 Synthèse en tube de niobium

La synthèse de Yb_4Sb_3 s'est donc faite par traitement thermique à haute température en tube de niobium. Un échantillon de 5 g est chauffé en 10 h à 1050 °C puis maintenu à cette température pendant 8 jours et refroidi en 10 h. Le tube est ouvert en boîte à gants puis le produit est broyé au mortier. L'ensemble est scellé à nouveau et mis à recuire à 1000 °C pendant 8 jours. La poudre est analysée par diffraction des rayons X et le diffractogramme obtenu est affiné par la méthode de Le Bail (Figure V.7). Le paramètre de maille obtenu est de $a = 9,3324(1) \text{ \AA}$, en bon accord avec la littérature. Les réflexions faiblement intenses d'une impureté oxyde Yb_2O_3 ont également pu être indexées.

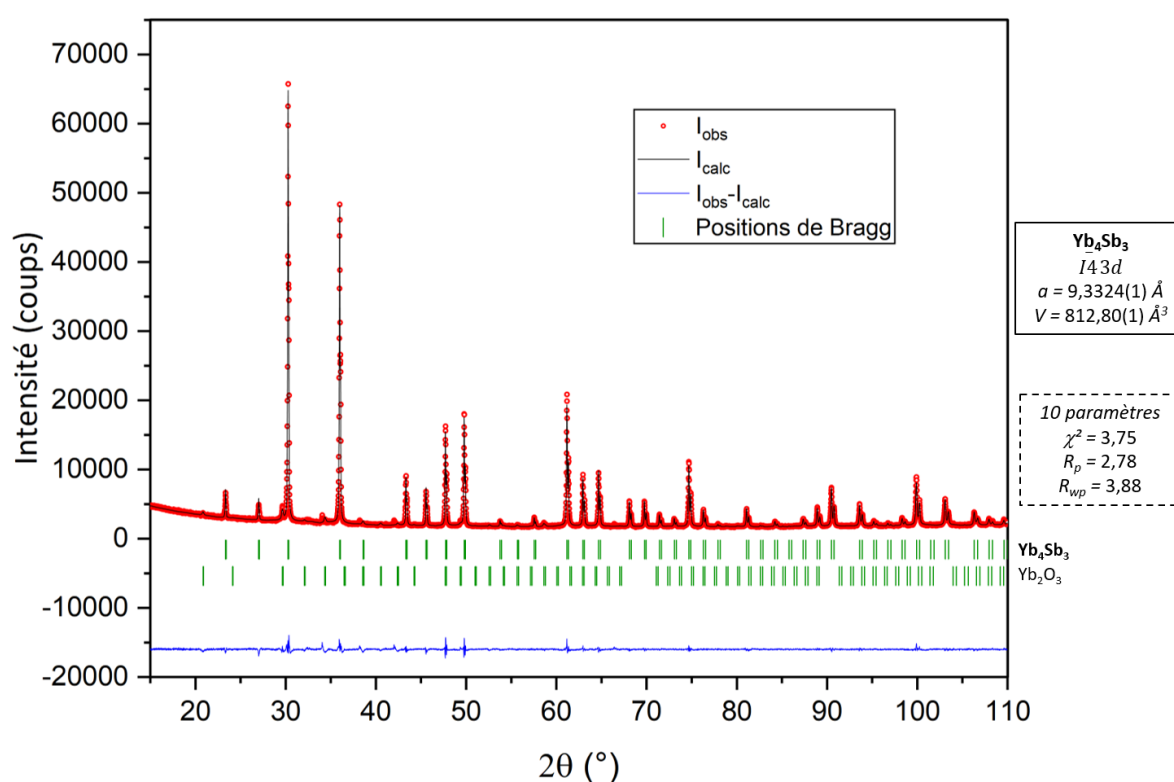


FIGURE V.7 – Diagramme de diffraction des rayons X du composé Yb_4Sb_3 affiné par la méthode de Le Bail.

V.2.3 Densification par frittage flash

La poudre est ensuite densifiée au SPS. Un cycle de frittage a été réalisé sous une pression de 50 MPa et une température de 1200 °C (Figure V.8). La pastille obtenue est analysée par diffraction des rayons X et ne présente pas de différence avec la poudre issue de la synthèse présentée précédemment. La densité de l'échantillon est de 8,58, soit une densité relative de 98,9 %.

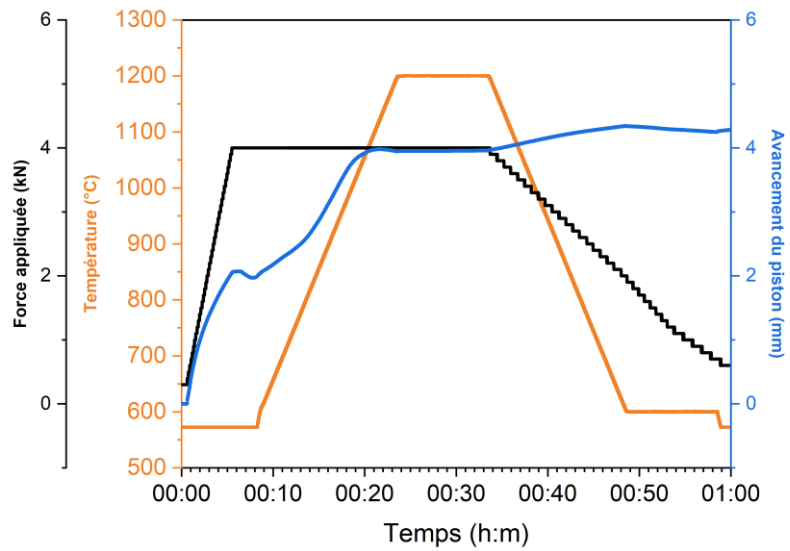


FIGURE V.8 – Densification par SPS du composé Yb_4Sb_3 .

V.2.4 Mesure des propriétés de transport

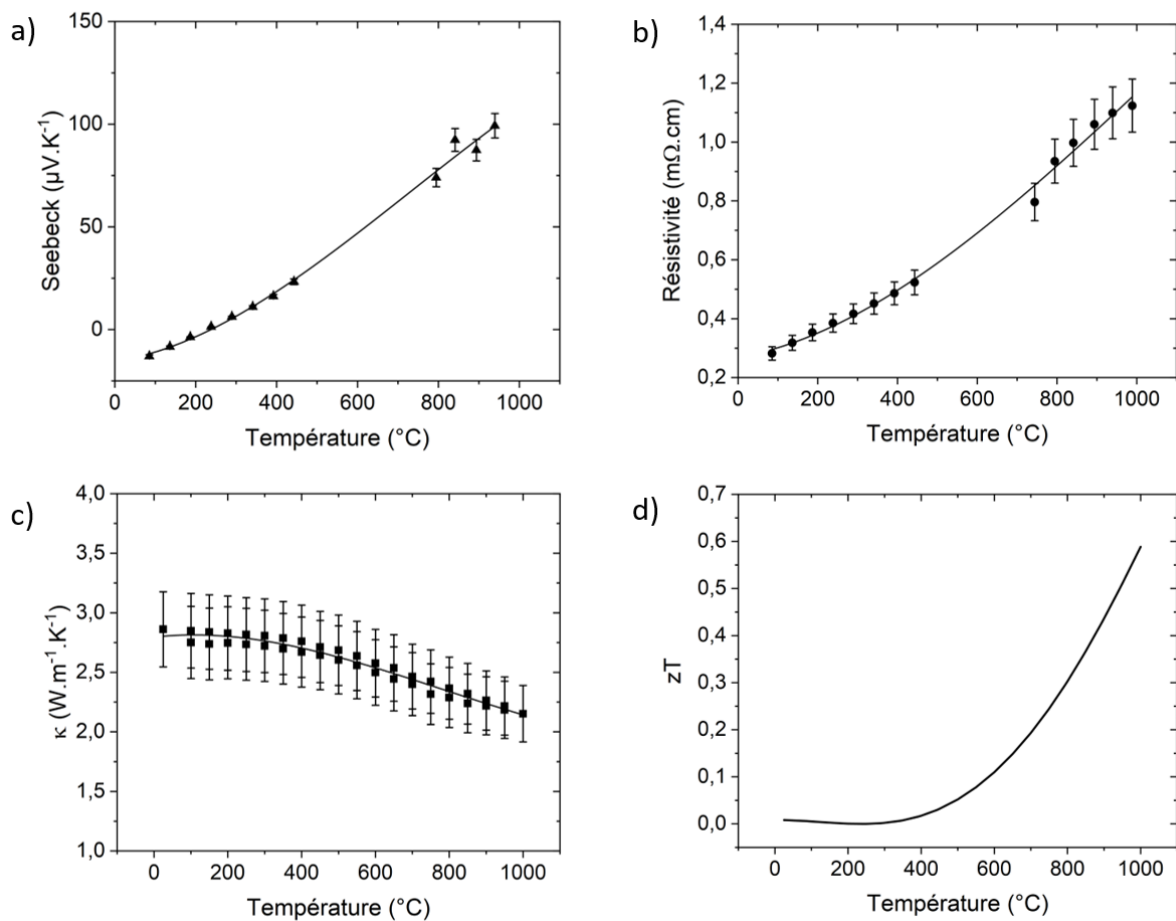


FIGURE V.9 – Propriétés de transport du binaire Yb_4Sb_3 .

Les propriétés de transport du binaire Yb_4Sb_3 ont été mesurées jusqu'à 1000 °C. Les mesures de coefficient Seebeck et de résistivité ont été réalisées sur le ZEM5 pour atteindre ces températures. Il faut noter que, bien que la mesure d'autres échantillons se déroulent normalement dans cette gamme de température avec cet équipement, les mesures des antimoniures de terres rares ont été perturbées par l'oxydation des échantillons pendant la montée en température. Deux cycles ont ainsi été réalisés afin d'obtenir des points à très haute température. L'échantillon est repoli entre les deux mesures.

Les propriétés de transport de Yb_4Sb_3 sont présentées Figure V.9. Le coefficient Seebeck est négatif à température ambiante puis augmente linéairement jusqu'à atteindre 100 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à 950 °C. Cette valeur est supérieure aux précédents travaux sur Yb_4Sb_3 qui présentaient une valeur autour de 60 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à cette température[210]. La résistivité suit une tendance similaire avec une valeur autour de 1,1 $\text{m}\Omega.\text{cm}$ à 1000 °C, proche de celle déjà rapportée de 1,2 $\text{m}\Omega.\text{cm}$ à cette température. La conductivité thermique du binaire est légèrement supérieure aux composés dopés au lanthane avec une valeur atteignant 2,2 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1000 °C. Cela est cohérent avec le fait que la substitution de l'ytterbium par du lanthane favorise la diffusion des phonons. Enfin, la figure de mérite thermoélectrique s'élève à $zT = 0,6$ à 1000 °C.

V.3 Solution solide $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$)

Après avoir étudié le binaire Yb_4Sb_3 et ses propriétés de transport, on s'intéresse à l'optimisation de ces propriétés par un dopage simultané sur le site de l'ytterbium et sur le site de l'antimoine. Le choix a été fait de cibler un taux de substitution de 0,2 pour le bismuth sur le site de l'antimoine puisque cette composition a permis d'obtenir les meilleures propriétés de transport (Figure V.5). De plus, le bismuth étant un élément de rayon plus élevé que l'antimoine, la substitution d'antimoine par du bismuth peut éventuellement permettre la substitution d'une plus grande quantité de lanthane sur le site de l'ytterbium en apportant des contre-anions de plus grande taille. L'influence de la substitution de l'ytterbium par du lanthane sur le composé dopé au bismuth va maintenant être étudiée.

V.3.1 Etude de la limite de solubilité

Une étude préliminaire sur de petites quantités a été réalisée afin de déterminer la limite de solubilité de la solution solide $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$. La Figure V.10 présente les diffractogrammes des composés synthétisés dans les mêmes conditions en faisant varier le taux de lanthane de $x = 0,1$ à $x = 1$. Pour les compositions $x > 0,3$, on constate une déformation importante des réflexions illustrant le désordre structural induit par la substitution sur les sites 12a et 16c. Une impureté LaSb se forme pour $x > 0,5$. La limite de solubilité de ce système a ainsi été établie à $x = 0,3$. La substitution d'anti-

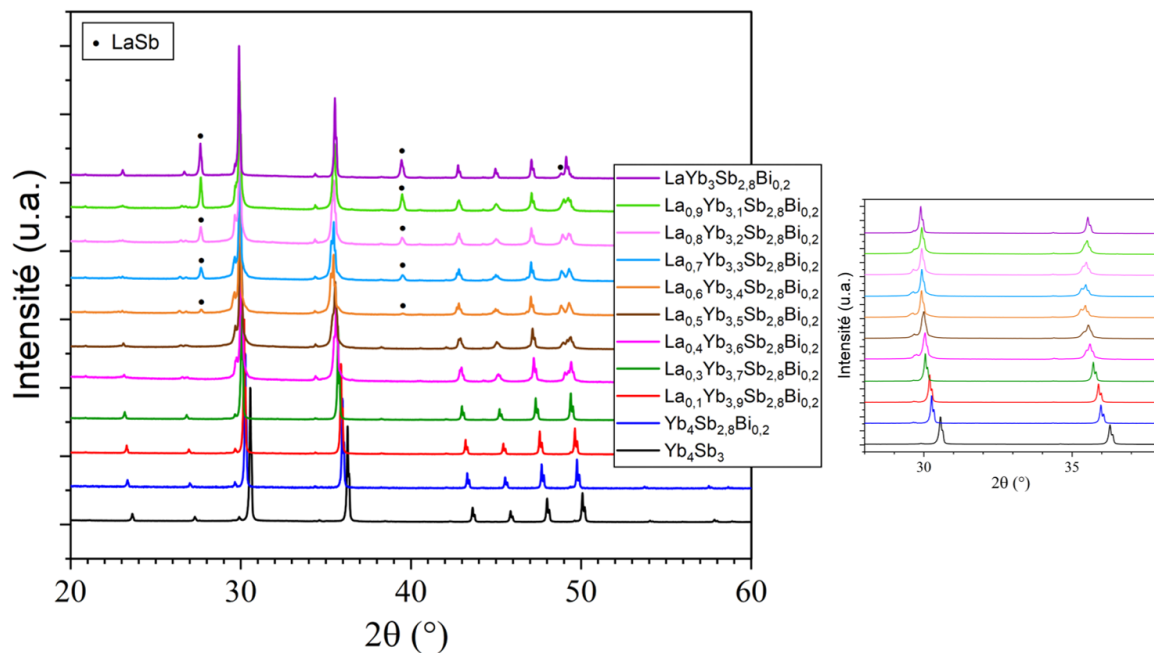


FIGURE V.10 – Diagrammes de diffraction des rayons X du binaire Yb_4Sb_3 et de la solution solide $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}$ ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,4; 0,5$).

moine par le bismuth ne permet pas de substituer plus de lanthane sur le site de l'ytterbium. Les paramètres de mailles obtenus par affinement Le Bail sont présentés Figure V.11. Sur la base de ces résultats, la synthèse de grandes quantités de composés $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}$ avec $x = 0,1$, $x = 0,2$ et $x = 0,3$ a été entreprise afin d'en mesurer les propriétés de transport.

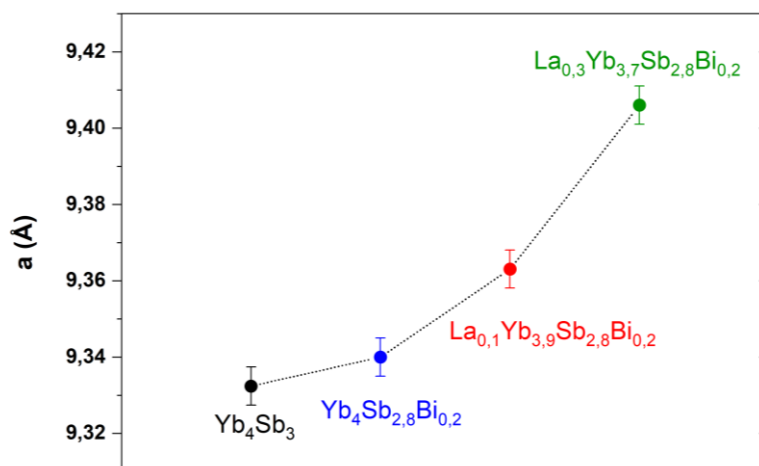


FIGURE V.11 – Paramètres de maille de Yb_4Sb_3 et sa solution solide $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}$ ($x = 0; 0,1; 0,3$) obtenus par affinement Le Bail de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre.

V.3.2 Synthèse et mise en forme

La synthèse des composés $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$) a été réalisée en tube de niobium au CRISMAT à partir des précurseurs métalliques découpés en boîte à gants. 7 g de réactifs sont introduits et scellés dans un tube de niobium découpé à une longueur d'environ 8 cm afin de permettre l'introduction de la masse totale. L'ensemble subit un traitement thermique de 1050 °C pendant 72 h ainsi qu'un recuit après broyage en boîte à gants de 7 jours à 1000 °C. Les poudres obtenues n'ont pas présenté le même degré d'homogénéité, cela étant probablement dû à la masse importante de précurseurs et à la capacité limitée du conteneur en niobium (Figure V.12). Pour des raisons pratiques, ces poudres n'ont pas pu être recuite en tube de niobium avant mon arrivée au NIMS. La technique de tube de niobium n'étant pas disponible au NIMS, un recuit était tout de même nécessaire afin d'obtenir un échantillon homogène. Le choix a été

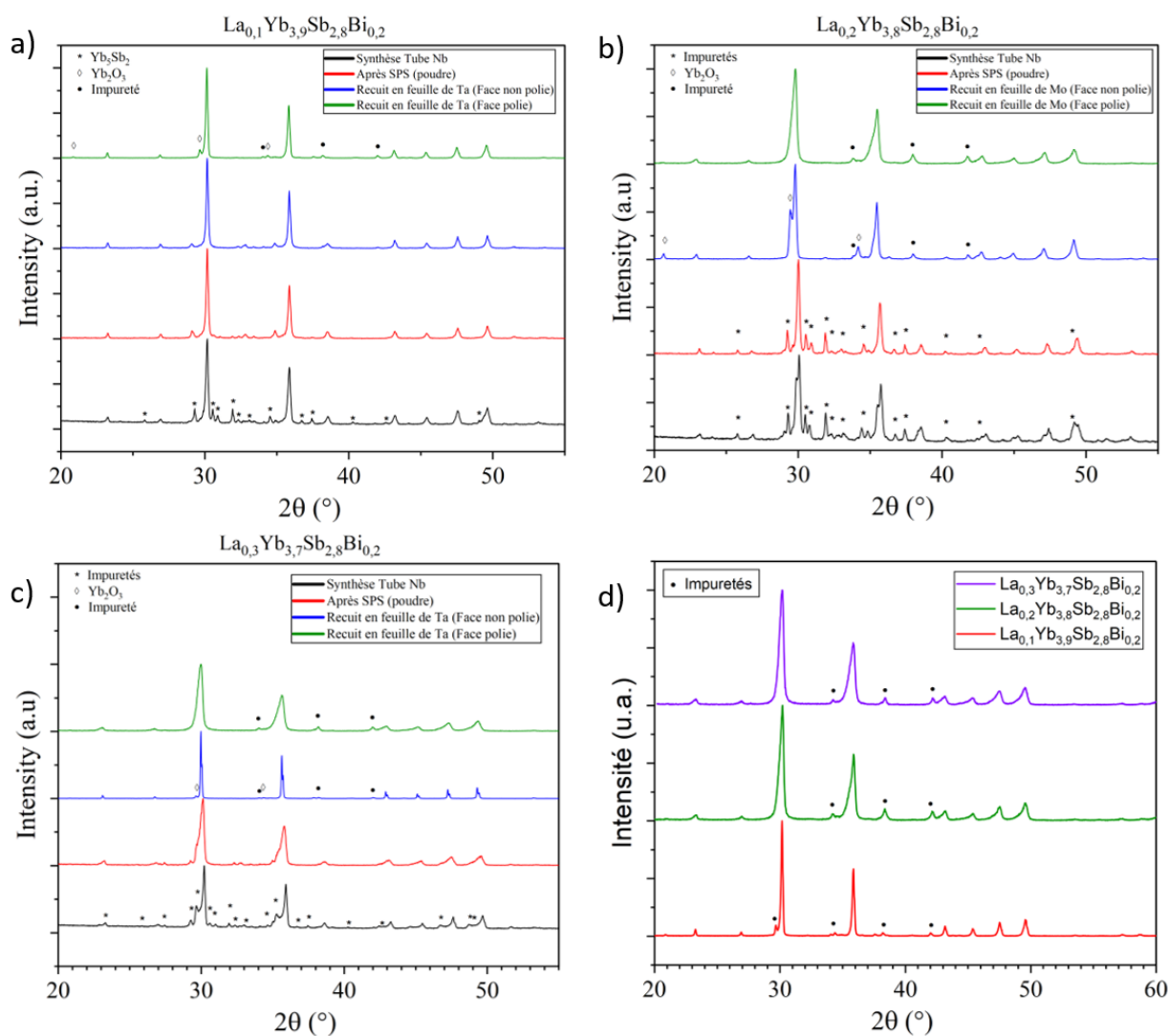


FIGURE V.12 – Diagrammes de diffraction des rayons X des composés $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ après synthèse en tube de niobium, densification SPS et recuit en feuille de Ta ou de Mo à 1000 °C pendant 24 heures. a) $x = 0,1$; b) $x = 0,2$, c) $x = 0,3$, d) Les trois composés analysés sur une pastille polie.

fait de mener le recuit sur des échantillons densifiés pour favoriser la diffusion de matière. Cependant, ces composés présentent une réaction parasite indésirable entre les terres rares et le tube de silice vitreuse. L'idée est alors d'envelopper les échantillons densifiés dans des feuilles de tantale (pour $x = 0,1$ et $x = 0,3$) ou de molybdène ($x = 0,2$) afin de limiter autant que possible cette réaction. Le recuit est conduit à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h en tube scellé de silice vitreuse. Aucune différence n'a été notée entre les deux feuilles utilisées. Les diagrammes de diffraction des rayons X de pastilles polies des composés obtenus sont présentés Figure V.12. Des profils de raies élargies sont observées sur ces diffractogrammes, cela peut être attribué à la présence de défauts en surface induits par le polissage. Des réflexions résultant de la présence d'impuretés n'ont pas pu être indexées. Les densités des trois composés $\text{La}_{0,1}\text{Yb}_{3,9}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$, $\text{La}_{0,2}\text{Yb}_{3,8}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ et $\text{La}_{0,3}\text{Yb}_{3,7}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ après le dernier recuit sont respectivement de 8,597 ; 8,416 et 8,407, correspondant à des densités relatives respectives de 99,2 %, 98,1 %, et 98,9 %. Une étude au microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie à dispersion en énergie sera nécessaire afin de confirmer les compositions obtenues ainsi que de la microscopie électronique en transmission afin de réaliser des caractérisations structurales approfondies dans ce système.

V.3.3 Propriétés de transport

Les propriétés de transport des composés dopés $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$) ont été mesurées et sont présentées Figure V.13. Les coefficients Seebeck des échantillons sont relativement proches des valeurs obtenues pour Yb_4Sb_3 . Le composé $\text{La}_{0,1}\text{Yb}_{3,9}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ présente un coefficient Seebeck de $100\text{ }\mu\text{V.K}^{-1}$ à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, valeur légèrement inférieure aux autres compositions analysées pour lesquelles le coefficient Seebeck atteint respectivement $115\text{ }\mu\text{V.K}^{-1}$ et $120\text{ }\mu\text{V.K}^{-1}$ pour $x = 0,2$ et $x = 0,3$. Cela est cohérent avec le fait que l'ajout de lanthane diminue la concentration en porteurs de charge. De plus, on observe que la résistivité des composés dopés est supérieure à celle de Yb_4Sb_3 qui est de $1,1\text{ m}\Omega.\text{cm}$ à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, contre respectivement $1,5$ et $2,2\text{ m}\Omega.\text{cm}$ pour les compositions $x = 0,1$ et $x = 0,2$ à cette température. La résistivité de $\text{La}_{0,2}\text{Yb}_{3,8}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ est sensiblement plus élevée avec un facteur deux par rapport au Yb_4Sb_3 . Il est par ailleurs observé que la conductivité thermique pour $x = 0,2$ est notablement plus faible avec des valeurs de $2,1\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $1,6\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre l'ambiante et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cela traduit une contribution plus faible des porteurs de charge aux conductivités thermique et électrique pour cette composition.

Le facteur de puissance des différents composés étudiés sont présentés Figure V.14. On constate que le facteur de puissance de Yb_4Sb_3 surpasse celui des autres composés dopés avec une valeur de $10\text{ }\mu\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette valeur est nettement supérieure à celle rapportée dans les travaux de thèse d'Audrey Chamoire[208]. Cela peut s'expliquer par d'éventuelles différences microstructurales ou la présence d'impuretés pouvant avoir un impact sur les propriétés de transport. Des caractérisations micros-

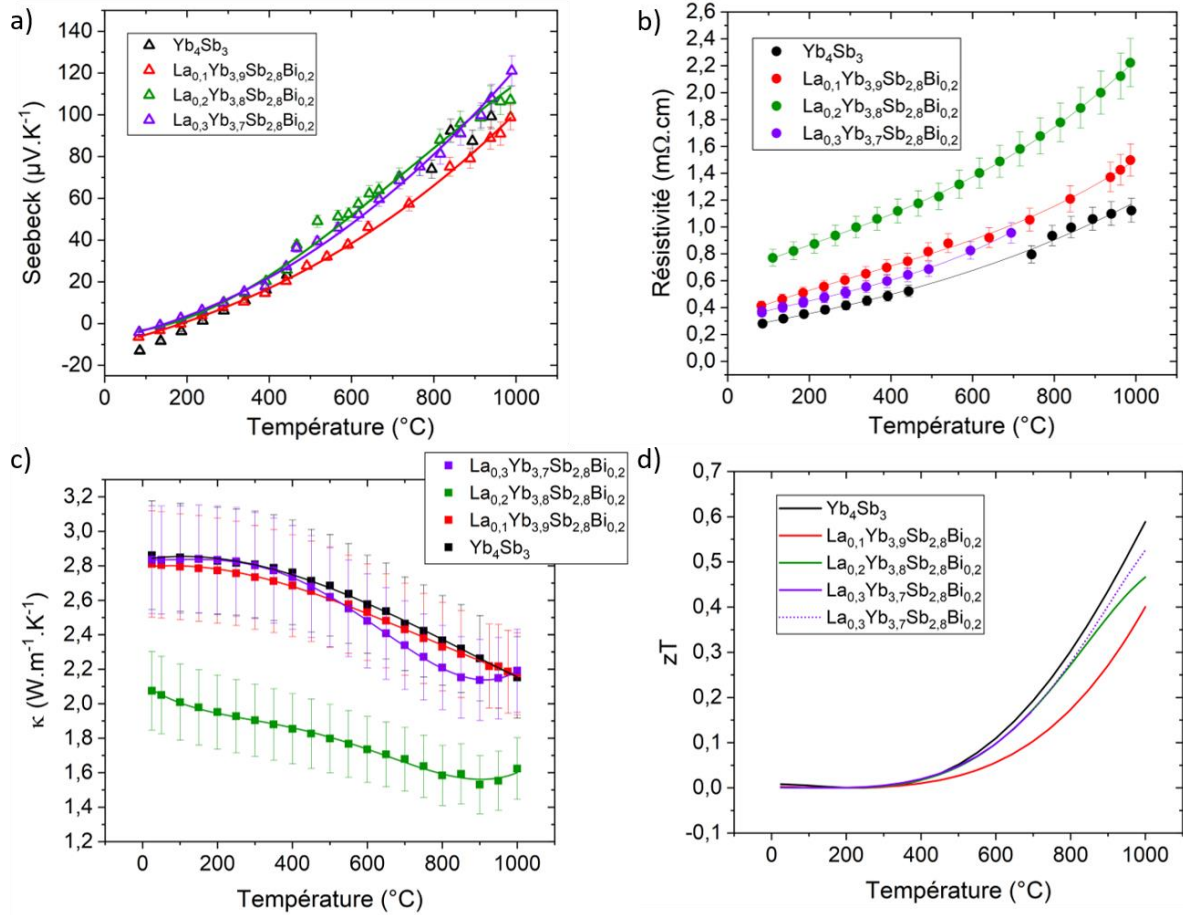


FIGURE V.13 – Propriétés de transport des composés $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$). a) Coefficient Seebeck, b) Résistivité, c) Conductivité thermique, d) Figure de mérite zT .

copiques approfondies seront nécessaires afin d'obtenir plus d'informations sur ces considérations. De plus, le nombre de points mesurés à haute température dans cette étude reste limité pour Yb_4Sb_3 , il faut donc rester prudent.

Les conductivités thermiques des compositions $x = 0,1$ et $x = 0,3$ sont légèrement inférieures à celles de Yb_4Sb_3 . $\text{La}_{0,1}\text{Yb}_{3,9}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ présente en effet une évolution en température similaire avec un écart maximal avec Yb_4Sb_3 de $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 °C , puis atteint la même valeur de $2,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1000 °C . $\text{La}_{0,2}\text{Yb}_{3,8}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ présente une évolution identique pour $T < 400 \text{ °C}$ puis passe par un minimum à 900°C avec une conductivité thermique de $2,14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les contributions électroniques et de réseau de la conductivité thermique des différents composés sont présentées Figure V.15. On constate tout d'abord que la contribution électronique de la conductivité thermique déterminée par la loi de Wiedemann-Franz est surestimée pour le composé Yb_4Sb_3 . Il est ici possible que l'utilisation de la loi de Dulong-Petit pour estimer la chaleur spécifique du matériau présente une limite. En effet, la chaleur spécifique est considérée comme constante or en pratique elle peut significativement varier avec la température. La conductivité thermique de Yb_4Sb_3 peut ainsi être sous-estimée. Ce résultat n'est pas observé pour les composés dopés de composition $x = 0,1$ et $x = 0,2$. On remarque

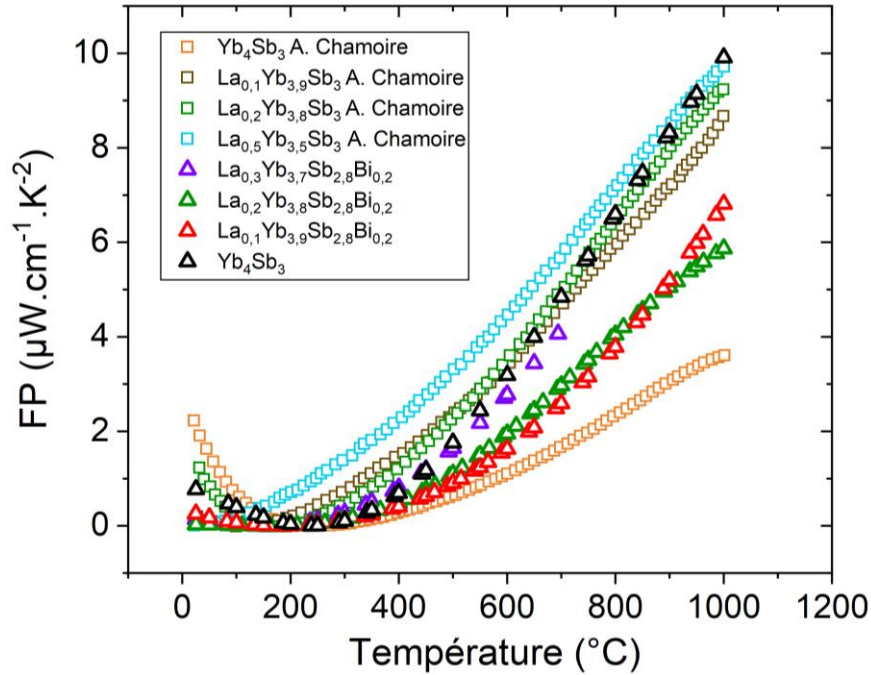


FIGURE V.14 – Facteur de puissance des composés Yb_4Sb_3 et $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$) et comparaison aux travaux de thèse d'Audrey Chamoire.

cependant que l'utilisation du modèle de Kim[50] avec une valeur du facteur de Lorenz dépendant du coefficient Seebeck permet d'obtenir de meilleures estimations des contributions électroniques par la loi de Wiedemann-Franz que par l'utilisation d'une valeur constante de $L = 2,44 \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$, en particulier pour des températures supérieures à $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Cela permet de déterminer des conductivités thermiques de réseau réalistes de $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ entre $400 \text{ }^\circ\text{C}$ et $900 \text{ }^\circ\text{C}$ pour $x = 0,1$ et $x = 0,2$. $\text{La}_{0,3}\text{Yb}_{3,7}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ présente une conductivité thermique de réseau très faible de $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette valeur est en deçà de la limite inférieure pour un matériau amorphe se situant autour de $0,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [48]. Bien que le matériau soit fortement dopé, cela apparaît peu raisonnable étant donné la cristallinité du matériau, ainsi il est possible que la conductivité thermique de ce composé soit également sous-estimée du fait la limitation de la loi de Dulong-Petit. Ces résultats montrent enfin que la contribution électronique prend une part prédominante dans la conduction thermique de ces matériaux.

La figure de mérite thermoélectrique de ces composés n'est pas améliorée par le dopage sur les deux sites occupés de Yb_4Sb_3 . Les trois composés dopés présentent des valeurs de zT de $0,40$, $0,47$ et $0,53$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ pour $x = 0,1 ; 0,2$ et $0,3$ respectivement. La figure de mérite a été extrapolée dans le cas de $\text{La}_{0,3}\text{Yb}_{3,7}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$. Ces valeurs modestes s'expliquent par le fait que la diminution attendue de la concentration en porteurs de charge par l'ajout de lanthane augmente la résistivité et dans le même temps n'augmente pas suffisamment le coefficient Seebeck. Il en résulte un facteur de puissance plus faible que les composés dopés uniquement au lanthane notamment. La faible

conductivité thermique de $\text{La}_{0,2}\text{Yb}_{3,8}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ est compensée par sa forte résistivité et abouti à une figure de mérite du même ordre de grandeur pour ce composé.

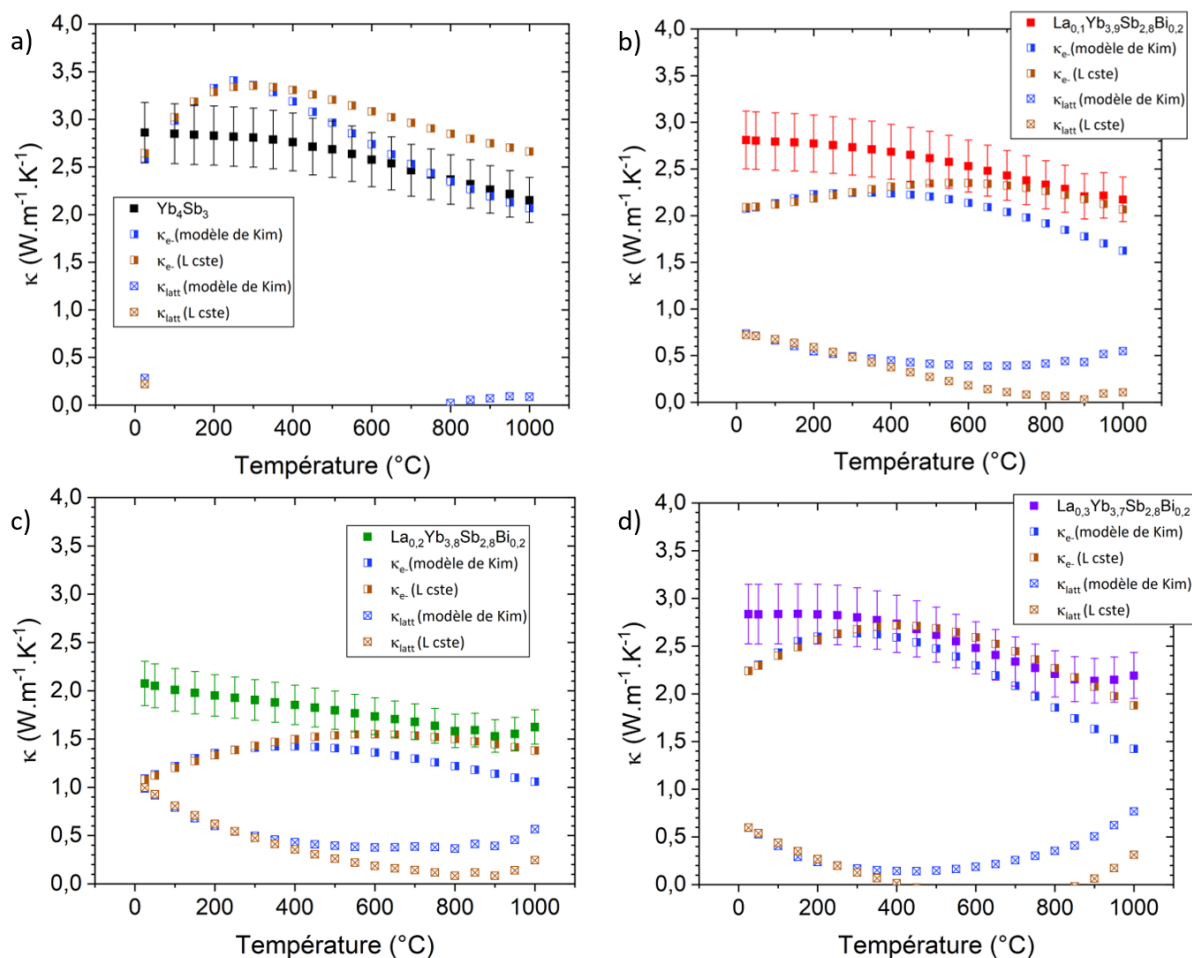


FIGURE V.15 – Conductivités thermiques et contributions électroniques et de réseau des composés Yb_4Sb_3 et $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$). La chaleur spécifique est déterminée par la loi de Dulong et Petit.

V.4 Résistances de contacts

L'implémentation de cette famille de matériau dans des modules thermoélectriques pour des applications à haute température ne peut se faire sans étudier les propriétés de ce matériau au sein du module. En particulier, une faible résistance de contact avec les métaux en contact avec les jambes thermoélectriques est désirable. Des mesures de résistances de contact ont été réalisées à partir du binaire Yb_4Sb_3 . Ce dernier a été synthétisé par un travail en parallèle de Sylvain Le Tonquesse ayant déterminé des conditions de synthèses par voie de broyage vibratoire (SPEX) suivie d'un frittage réactif. Un excès de 1,5% d'Yb est nécessaire afin d'obtenir le composé Yb_4Sb_3 de manière homogène par cette technique.

Une approche d'optimisation des paramètres d'obtention des contacts assistée par intelligence artificielle (machine learning) a été entreprise. L'objectif est de se créer une base de données expérimentale en partant de conditions choisies sans biais, et d'utiliser un algorithme afin de prédire de bonnes conditions de synthèse en se basant sur les résultats de la base de données. Trois métaux ont été analysés : le cuivre, le nickel et le niobium, avec trois procédés différents. Les contacts sont préparés en introduisant dans un moule SPS une couche de métal puis le matériau et une deuxième couche de métal, et l'ensemble est directement fritté. Le cuivre et le nickel ont été introduits sous forme de poudres et le niobium sous forme de feuille métallique. Le cuivre a été fritté à 850 °C pour une épaisseur de 0,2 mm, le nickel a été fritté à 900 °C pour une épaisseur de $e = 0,25$ mm. Le contact au niobium a été fritté à 1000 °C et a présenté une mauvaise tenue mécanique. Les échantillons obtenus à partir de cuivre et de nickel sont présentés Figure V.16, avec les mesures de résistances de contacts spécifiques.

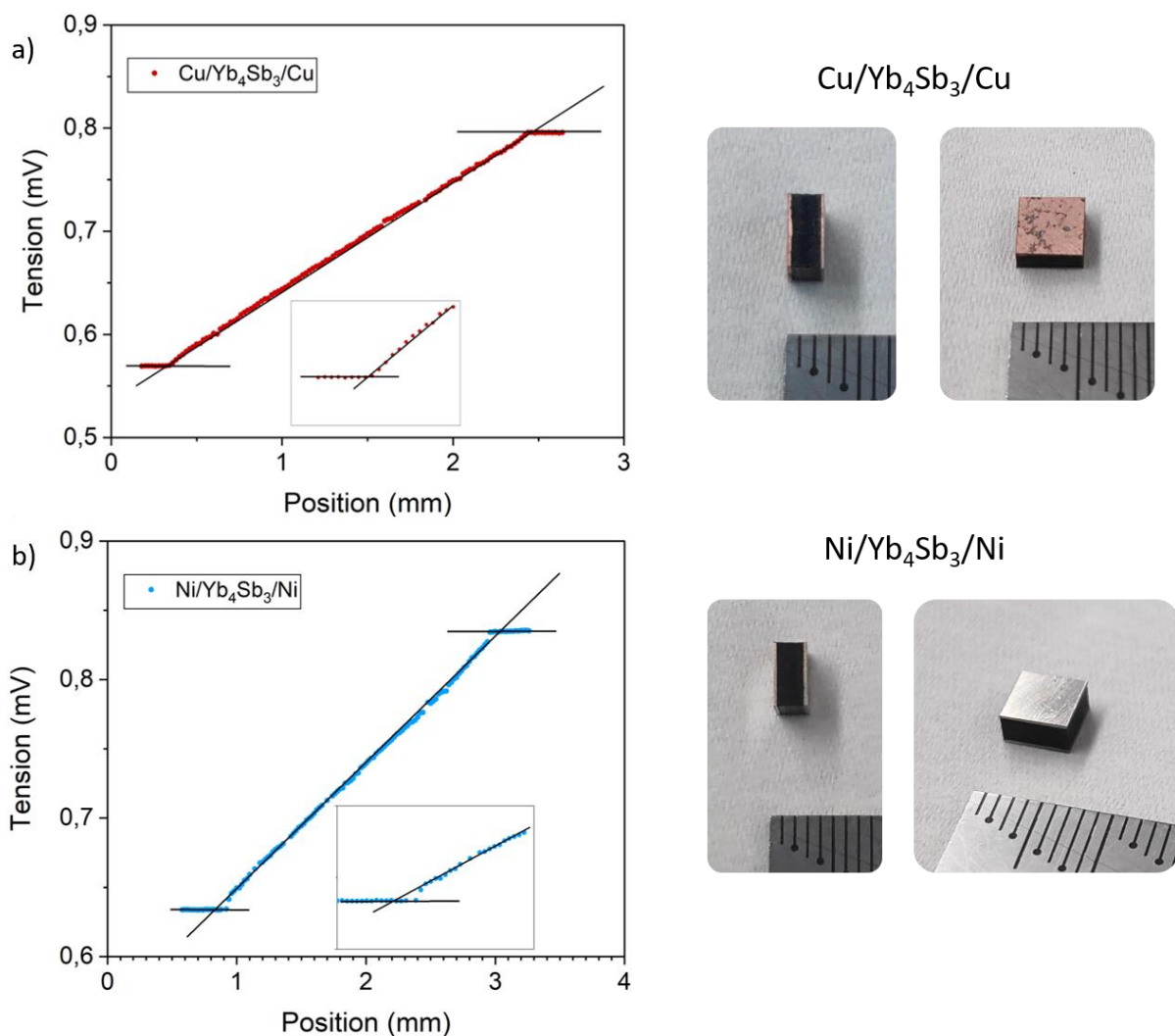


FIGURE V.16 – Mesures de résistances de contact spécifiques entre le composé Yb₄Sb₃ et différents métaux. a) Cuivre, b) Nickel.

On constate que l'échantillon mis en contact du cuivre présente une résistivité de contact quasi-nulle avec $\rho_c < 1 \mu\Omega.\text{cm}^2$. Dans le cas de l'échantillon au nickel, sur cinq mesures réalisées la résistivité de contact est en moyenne de $\rho_c = 2,1(8) \mu\Omega.\text{cm}^2$, ce qui est également une valeur faible. Le cuivre présente ainsi une résistance de contact idéale. Cependant, ce critère seul ne permet pas de déterminer si le cuivre remplit tout le cahier des charges pour l'implémentation dans des modules thermoélectriques. En effet, des problèmes de diffusion à l'interface peuvent survenir, et des caractérisations microscopiques seront nécessaires afin d'obtenir plus d'informations sur ce point en particulier.

Conclusion du Chapitre V

Ce chapitre a porté sur l'étude d'une famille d'antimoniures de terres rares Yb_4Sb_3 . La mise en forme et les mesures de propriétés de transport de ce composé ont été réalisées avec une figure de mérite relativement élevée de 0,6 à 1000 °C. Des travaux antérieurs sur les composés dopés au lanthane d'une part et au bismuth d'autre part ont révélé une amélioration des propriétés thermoélectriques. Fort de ce constat, le dopage de Yb_4Sb_3 sur les deux sites occupés a été réalisé afin d'étudier son influence sur les propriétés de transport. La limite de solubilité de la solution solide $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ayant été déterminée à $x = 0,3$, la synthèse et les caractérisations des propriétés thermoélectriques pour $x = 0,1 ; 0,2$ et $0,3$ ont été réalisées. Le dopage sur les deux sites simultanément n'a pas permis d'améliorer les propriétés de transport du binaire Yb_4Sb_3 . En effet, la substitution d'ytterbium par le lanthane permet de diminuer la concentration en porteur de charges, cependant, alors que l'on s'attend à une augmentation du coefficient Seebeck, ce dernier conserve des valeurs proches de Yb_4Sb_3 alors que la résistivité augmente, limitant ainsi le facteur de puissance. Le composé $\text{La}_{0,2}\text{Yb}_{3,8}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ présente une conductivité thermique significativement plus faible que les autres compositions étudiées, néanmoins, ceci est compensé négativement par sa résistivité élevée qui limite l'amélioration de la figure de mérite. La contribution prédominante des porteurs de charge à la conductivité électrique et thermique a été mise en évidence, et l'utilisation du modèle de Kim pour déterminer le facteur de Lorenz semble améliorer l'estimation de la conductivité thermique électronique, en particulier à haute température. Enfin, des mesures de résistance de contact spécifique du composé Yb_4Sb_3 avec divers métaux ont été réalisées dans le cadre d'une étude assistée par intelligence artificielle et ont permis de montrer que de très faibles résistances de contact sont observées pour ce matériau.

Conclusion

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est porté sur l'exploration de plusieurs systèmes chimiques avec pour objectif d'en étudier les propriétés thermoélectriques à haute température. Différentes approches ont été développées afin de maximiser la figure de mérite adimensionnelle zT évaluant la performance des matériaux thermoélectriques. Tout d'abord, l'investigation des propriétés de chalcogénures de métaux de transitions de structure dérivée de la hollandite a été réalisée. Ces composés présentent en effet une structure de basse dimensionnalité avec des arrangements complexes favorables pour l'obtention de propriétés de transport d'intérêt pour la thermoélectricité. Un nouveau composé de composition $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ a pu être synthétisé avec une occupation mixte des atomes de rubidium et de baryum dans les canaux infinis unidimensionnel de cet arrangement structural. Les résultats obtenus lors des caractérisations des propriétés thermoélectriques successives ont montré l'existence d'une hystérésis importante sur les propriétés de transport à la fois sur le coefficient Seebeck et la résistivité. De manière intéressante, ces propriétés convergent à chaque cycle de mesure vers une valeur similaire à haute température, malgré une variation importante pour des températures inférieures. Les caractérisations structurales et de composition chimique ont par ailleurs montré une certaine stabilité de cet échantillon jusqu'à 800 °C. De plus, des propriétés de conduction électrique peu communes ont été observées pour ce composé avec une déviation importante à la loi d'Ohm lorsqu'un courant de l'ordre de 100 à 200 mA est appliqué. Ce composé présente ainsi un comportement atypique et des caractérisations supplémentaires seront nécessaires pour permettre d'améliorer la compréhension des mécanismes sous-jacents.

L'exploration d'un système de chalcogénures de niobium de formule Nb_3X_4 ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) peu étudié à haute température a ensuite été entreprise. En effet, ces composés binaires isostructuraux présentent un arrangement structural hexagonal formant également de larges canaux infinis le long de l'axe cristallographique c . Ce type de structure complexe de basse dimensionalité présente un intérêt pour l'obtention de faibles conductivités thermiques de réseau. De plus, la possibilité d'accommoder des cations dans les cavités vacantes dans les canaux permet d'ajuster la concentration en porteurs de charge et ainsi d'optimiser finement les propriétés thermoélectriques. La synthèse du composé Nb_3Te_4 a confirmé l'existence d'un eutectoïde à 735 °C, limitant la caractérisation des propriétés de transport à haute température. Une déviation importante à la stoechiométrie a été nécessaire afin d'obtenir les composés binaires avec une pureté suffisante. Néanmoins, les caractérisations structurales menées sur ces matériaux n'ont pas montré d'écart à la stoechiométrie pour ces composés. Les difficultés rencontrées pendant la synthèse peuvent provenir d'un manque de réactivité du niobium, ainsi, une optimisation des conditions de synthèses ainsi que des caractérisations approfondies

seront nécessaires pour poursuivre l'étude de ce système. Les caractérisations des propriétés de transport de cette famille de composés ont pu être réalisées et ont démontré un comportement métallique avec une résistivité inférieure à $0,60 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ de la température ambiante à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ accompagnée par un coefficient Seebeck typique des métaux avec des valeurs inférieures à $40 \text{ }\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ dans cette gamme de température. La substitution des atomes de Se et de Te sur le site du chalcogène a été réalisée afin d'en étudier l'influence sur les propriétés de transport mais n'a pas permis de diminuer le caractère métallique du composé. L'insertion d'élément ternaire dans les canaux a ainsi été entreprise afin de diminuer la concentration en porteurs de charge et d'améliorer les propriétés de transport. L'indium a été inséré avec succès, permettant d'augmenter le coefficient Seebeck et de diminuer la conductivité thermique en introduisant du désordre structural. Cependant, la figure de mérite reste modeste dans cette famille de composés qui ne paraît pas être un système porteur pour d'éventuelles applications thermoélectriques.

Enfin, ce travail a également porté sur l'étude d'antimoniures de terres rares présentant des propriétés intéressantes à très hautes températures. Il s'agit d'un système R_4Sb_3 ($\text{R} =$ terre rare) dont la complexité structurale et le caractère semi-métallique dans le cas de l'antimoniure d'ytterbium Yb_4Sb_3 permet d'allier une faible résistivité à un coefficient Seebeck dépassant les $60 \text{ }\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ d'après de précédents travaux. Dans la continuité de l'étude réalisée précédemment, la synthèse du binaire Yb_4Sb_3 en tube de niobium a été réalisée et a permis d'obtenir des résultats significativement améliorés avec une figure de mérite de $zT = 0,6$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Le dopage du composé binaire à l'ytterbium a également présenté un certain intérêt lors de précédentes études avec une amélioration des propriétés constatée d'une part lorsque l'ytterbium est substitué par le lanthane et d'autre part lorsque l'antimoine est substitué par le bismuth. Un dopage sur les deux sites cristallographiques occupés a donc été entrepris afin de tenter de bénéficier d'un effet synergique favorable en substituant à la fois l'antimoine par du bismuth et l'ytterbium par le lanthane pour former les composés $\text{La}_x\text{Yb}_{4-x}\text{Sb}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$). Les synthèses et les caractérisations des propriétés de transport ont cependant montré une figure de mérite inférieure à $zT = 0,6$ pour ces trois composés à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. L'étude s'est d'autre part portée sur la réalisation de contacts en vue de l'implémentation de ces matériaux dans des modules thermoélectriques avec une approche assistée par l'intelligence artificielle. Les résultats préliminaires présentés dans cette thèse sont prometteurs avec l'obtention de très faibles résistances de contacts.

Références

- [1] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - WORKING GROUP III. Mitigation of Climate Change - Summary for Policymakers. (2022).
- [2] SNYDER, G. J., ET TOBERER, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7, 105–114 (2008).
- [3] ROWE, D. MICHAEL. CRC handbook of thermoelectrics. 701 (1995).
- [4] TOHIDI, F., GHAZANFARI HOLAGH, S., ET CHITSAZ, A. Thermoelectric Generators: A comprehensive review of characteristics and applications. *Applied Thermal Engineering*, 201, 117793 (2022).
- [5] WANG, R., YU, W., ET MENG, X. Performance investigation and energy optimization of a thermoelectric generator for a mild hybrid vehicle. *Energy*, 162, 1016–1028 (2018).
- [6] SINGH, K. V., BANSAL, H. O., ET SINGH, D. A comprehensive review on hybrid electric vehicles: architectures and components. *Journal of Modern Transportation 2019 27:2*, 27, 77–107 (2019).
- [7] WANG, Y., BISWAS, A., RODRIGUEZ, R., KESHAVARZ-MOTAMED, Z., ET EMADI, A. Hybrid electric vehicle specific engines: State-of-the-art review. *Energy Reports*, 8, 832–851 (2022).
- [8] RODRIGUEZ, R., PREINDL, M., COTTON, J. S., ET EMADI, A. Review and Trends of Thermoelectric Generator Heat Recovery in Automotive Applications. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 68, 5366–5378 (2019).
- [9] MATSUBARA, K. Development of a high efficient thermoelectric stack for a waste exhaust heat recovery of vehicles. *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, 2002-January, 418–423 (2002).
- [10] OCHIENG, A. O., MEGAHEDE, T. F., OOKAWARA, S., ET HASSAN, H. Comprehensive review in waste heat recovery in different thermal energy-consuming processes using thermoelectric generators for electrical power generation. *Process Safety and Environmental Protection*, 162, 134–154 (2022).
- [11] MORI, T. Perspectives of High-Temperature Thermoelectric Applications and p-type and n-type Aluminoborides. *JOM 2016 68:10*, 68, 2673–2679 (2016).
- [12] YAZAWA, K., ET SHAKOURI, A. Thermoelectric topping cycles with scalable design and temperature dependent material properties. *Scripta Materialia*, C, 58–63 (2016).
- [13] NASA RPS: Radioisotope Power Systems.
- [14] AMBROSI, R. M. ET AL. European Radioisotope Thermoelectric Generators (RTGs) and Radioisotope Heater Units (RHUs) for Space Science and Exploration. *Space Science Reviews*, 215, 1–41 (2019).
- [15] KUMAR, RANJAN., ET SINGH, RANBER. Thermoelectricity and advanced thermoelectric materials. *Woodhead Publishing*, (2021).

- [16] ROWE, D. M. Thermoelectrics handbook: macro to nano, 80, 1014 (2005).
- [17] RAVINDRA, N. M., JARIWALA, B., BAÑOBRE, A., ET MASKE, A. Thermoelectrics. (2019).
- [18] RAUT, M. S., ET WALKE, P. V. IJCA - Thermoelectric Air Cooling For Cars. *International Journal of Computer Applications*, (2012).
- [19] NAWLE YOGESH. Air Conditioning System in Car using Thermoelectric Effect. *International Journal of Engineering Research*, (2020).
- [20] VINOTH, M., ET PREMA, D. Automated car safety seat cooling system using thermoelectric cooler. *2014 International Conference on Computation of Power, Energy, Information and Communication, ICCPEIC 2014*, 488–493 (2014).
- [21] ELARUSI, A., ATTAR, A., ET LEE, H. Optimal Design of a Thermoelectric Cooling/Heating System for Car Seat Climate Control (CSCC). *Journal of Electronic Materials*, 46, (2017).
- [22] REN, Z., LAN, Y., ET ZHANG, Q. *Advanced thermoelectrics: materials, contacts, devices, and systems*, (2019).
- [23] HÉBERT, S., BERTHEBAUD, D., DAOU, R., BRÉARD, Y., PELLOQUIN, D., GUILMEAU, E., GASCOIN, F., LEBEDEV, O., ET MAIGNAN, A. Searching for new thermoelectric materials: some examples among oxides, sulfides and selenides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28, 013001 (2015).
- [24] EKREN, D., AZOUGH, F., ET FREER, R. Oxide thermoelectric materials. *Thermoelectric Energy Conversion: Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*, 303–331 (2021).
- [25] BERNIK, S. Oxide thermoelectric materials: Compositional, structural, microstructural, and processing challenges to realize their potential. *Thermoelectric Energy Conversion: Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*, 269–302 (2021).
- [26] HÉBERT, S., DAOU, R., MAIGNAN, A., DAS, S., BANERJEE, A., KLEIN, Y., BOURGÈS, C., TSUJII, N., ET MORI, T. Thermoelectric materials taking advantage of spin entropy: lessons from chalcogenides and oxides. *Science and Technology of Advanced Materials*, 22, 583–596 (2021).
- [27] MAIGNAN, A., GUILMEAU, E., GASCOIN, F., BRÉARD, Y., ET HARDY, V. Revisiting some chalcogenides for thermoelectricity. *Science and Technology of Advanced Materials*, 13, 53003–53012 (2012).
- [28] OHTA, M., JOOD, P., CHETTY, R., ET KANATZIDIS, M. G. Materials development and module fabrication in highly efficient lead tellurides. *Thermoelectric Energy Conversion: Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*, 247–267 (2021).
- [29] GHOSH, T., DUTTA, M., ET BISWAS, K. High-performance thermoelectrics based on metal selenides. *Thermoelectric Energy Conversion: Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*, 217–246 (2021).
- [30] SUEKUNI, K., OHTA, M., TAKABATAKE, T., ET GUILMEAU, E. Synthetic minerals tetrahedrites and colusites for thermoelectric power generation. *Thermoelectric*

- Energy Conversion: Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*, 197–216 (2021).
- [31] POWELL, A. V. High-performance sulfide thermoelectric materials. *Thermoelectric Energy Conversion: Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*, 183–196 (2021).
- [32] PAN, Y., ET LI, J. F. Bismuth telluride. *Thermoelectric Energy Conversion: Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*, 45–67 (2021).
- [33] GONÇALVES, A. P., ET GODART, C. New promising bulk thermoelectrics: intermetallics, pnictides and chalcogenides. *The European Physical Journal B 2014* 87:2, 87, 1–29 (2014).
- [34] KAUZLARICH, S. M., DEVLIN, K. P., ET PEREZ, C. J. Zintl phases for thermoelectric applications. *Thermoelectric Energy Conversion: Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*, 157–182 (2021).
- [35] CHEN, X., ZHOU, Z., LIN, Y. H., ET NAN, C. Thermoelectric thin films: Promising strategies and related mechanism on boosting energy conversion performance. *Journal of Materiomics*, 6, 494–512 (2020).
- [36] GAO, W., KOMATSU, N., TAYLOR, L. W., NAIK, G. V., YANAGI, K., PASQUALI, M., ET KONO, J. Macroscopically aligned carbon nanotubes for flexible and high-temperature electronics, optoelectronics, and thermoelectrics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53, 063001 (2019).
- [37] HÉBERT, S., DAOU, R., MAIGNAN, A., DAS, S., BANERJEE, A., KLEIN, Y., BOURGÈS, C., TSUJII, N., ET MORI, T. Thermoelectric materials taking advantage of spin entropy: lessons from chalcogenides and oxides. *Science and Technology of Advanced Materials*, 22, 583–596 (2021).
- [38] BROWN, S. R., KAUZLARICH, S. M., GASCOIN, F., ET JEFFREY SNYDER, G. $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: New high efficiency thermoelectric material for power generation. *Chemistry of Materials*, 18, 1873–1877 (2006).
- [39] NOLAS, G. S., SHARP, J., ET GOLDSMID, H. J. Thermoelectrics. *Springer Berlin Heidelberg*, 45 (2001).
- [40] Fundamentals of Thermoelectrics. *Encyclopedia of Thermal Packaging*, 1–38 (2013).
- [41] GOLDSMID, H. J. Thermoelectric Refrigeration. *Thermoelectric Refrigeration*, (1964).
- [42] ELARUSI, A., ATTAR, A., ET LEE, H. Optimal Design of a Thermoelectric Cooling/Heating System for Car Seat Climate Control (CSCC). *Journal of Electronic Materials* 2016 46:4, 46, 1984–1995 (2016).
- [43] VINOTH, M., ET PREMA, D. Automated car safety seat cooling system using thermoelectric cooler. *2014 International Conference on Computation of Power, Energy, Information and Communication, ICCPEIC 2014*, 488–493 (2014).
- [44] Thermoelectric Coolers Provide Thermal Stability in Smart DLP Automotive Headlights | The World Leader in Thermal Management Solutions. <https://laird-thermal.com/thermal-technical-library/press-releases/Peltier-Coolers-Provide-Thermal-Stability-in-Smart-DLP-Automotive-Headlights>. Visité le 16 Mai 2022.

- [45] KITTEL, C., ET MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. (2018).
- [46] SIMON, S. H. *The Oxford Solid State Basics*. 290 (2013).
- [47] CALLISTER, W. D., ET RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering : an introduction*. (2018).
- [48] TRITT, T. M. *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*. 290 (2010).
- [49] TOBERER, E. S., BARANOWSKI, L. L., ET DAMES, C. *Advances in Thermal Conductivity. Annual Review of Materials Research*, 42, 179–209 (2012).
- [50] KIM, H. S., GIBBS, Z. M., TANG, Y., WANG, H., ET SNYDER, G. J. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*, 3, 041506 (2015).
- [51] SNYDER, G. J., ET SNYDER, A. H. Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties. *Energy & Environmental Science*, 10, 2280–2283 (2017).
- [52] LENOIR, B., MICHENAUD, J.-P., ET DAUSCHER, A. *Thermoélectricité : des principes aux applications. Caractérisation et propriétés de la matière*, (2010).
- [53] LE TONQUESSE, S. Magnesiothermic synthesis of thermoelectric intermetallics: mechanisms, multi-scale characterizations and properties. Université de Rennes 1 (2019).
- [54] MISHRA, S. K., SATPATHY, S., ET JEPSEN, O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *Journal of Physics Condensed Matter*, 9, 461–470 (1997).
- [55] SOOTSMAN, J. R., CHUNG, D. Y., ET KANATZIDIS, M. G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 8616–8639 (2009).
- [56] SAMANTA, M., GHOSH, T., CHANDRA, S., ET BISWAS, K. Layered materials with 2D connectivity for thermoelectric energy conversion. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 12226–12261 (2020).
- [57] KUMAR, M., RANI, S., SINGH, Y., ET SINGH, V. N. Tuning the Thermoelectric Material’s Parameter: A Comprehensive Review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20, 3636–3646 (2019).
- [58] UHER, C. Thermoelectric properties of skutterudites. *Thermoelectric Energy Conversion: Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*, 69–123 (2021).
- [59] LIAO, Y., CHANDRA, H., ET SHIOMI, J. Thermal transport by phonons in thermoelectrics. *Thermoelectric Energy Conversion: Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*, 23–42 (2021).
- [60] BEEKMAN, M., MORELLI, D. T., ET NOLAS, G. S. Better thermoelectrics through glass-like crystals. *Nature Materials* 2015 14:12, 14, 1182–1185 (2015).
- [61] NOLAS, G., ET TRITT, T. M. SKUTTERUDITES: a phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications Thermoe-

- lectric Properties of Carbon Nanomaterials View project. *Article in Annual Review of Materials Research*, (2003).
- [62] NOLAS, G. S., SLACK, G. A., ET SCHUJMAN, S. B. Semiconductor clathrates: A phonon glass electron crystal material with potential for thermoelectric applications. *Semiconductors and Semimetals*, 69, 255–300 (2001).
- [63] TAKABATAKE, T., SUEKUNI, K., NAKAYAMA, T., ET KANESHITA, E. Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory. *Reviews of Modern Physics*, 86, 669–716 (2014).
- [64] SALES, B., MANDRUS, D., CHAKOUMAKOS, B., KEPPENS, V., ET THOMPSON, J. Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses. *Physical Review B*, 56, 15081 (1997).
- [65] MIYATA, K., ATALLAH, T. L., ET ZHU, X. Y. Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation. *Science Advances*, 3, (2017).
- [66] DANIELS, L. M., SAVVIN, S. N., PITCHER, M. J., DYER, M. S., CLARIDGE, J. B., LING, S., SLATER, B., CORÀ, F., ALARIA, J., ET ROSSEINSKY, M. J. Phonon-glass electron-crystal behaviour by A site disorder in n-type thermoelectric oxides. *Energy & Environmental Science*, 10, 1917–1922 (2017).
- [67] XIAO, C., XU, J., CAO, B., LI, K., KONG, M., ET XIE, Y. Solid-solutioned homo-junction nanoplates with disordered lattice: A promising approach toward “phonon glass electron crystal” thermoelectric materials. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 7971–7977 (2012).
- [68] RAHMAN, J. U., NAM, W. H., VAN DU, N., RAHMAN, G., RAHMAN, A. U., SHIN, W. H., SEO, W. S., KIM, M. H., ET LEE, S. Oxygen vacancy revived phonon-glass electron-crystal in SrTiO₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 39, 358–365 (2019).
- [69] BHATTACHARYA, S., BASU, R., BHATT, R., PITALE, S., SINGH, A., ASWAL, D. K., GUPTA, S. K., NAVANEETHAN, M., ET HAYAKAWA, Y. CuCrSe₂: a high performance phonon glass and electron crystal thermoelectric material. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 11289–11294 (2013).
- [70] SCHMITT, D. C., HALDOLAARACHCHIGE, N., XIONG, Y., YOUNG, D. P., JIN, R., ET CHAN, J. Y. Probing the lower limit of lattice thermal conductivity in an ordered extended solid: Gd₁₁₇Co₅₆Sn₁₁₂, a phonon glass-electron crystal system. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 5965–5973 (2012).
- [71] VINEIS, C. J., SHAKOURI, A., MAJUMDAR, A., ET KANATZIDIS, M. G. Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features. *Advanced Materials*, 22, 3970–3980 (2010).
- [72] CHEN, Z., ZHANG, X., ET PEI, Y. Manipulation of Phonon Transport in Thermoelectrics. *Advanced Materials*, 30, 1705617 (2018).
- [73] LAN, Y., MINNICH, A. J., CHEN, G., ET REN, Z. Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach. *Advanced Functional Materials*, 20, 357–376 (2010).

- [74] HUAN HE, WENBIN QIU, ZHENGSHANG WANG, XUDONG CUI, YAN ZHANG, ZHENGGUO WANG, LONGQING CHEN, HAO DENG, YIXIANG SUN, LIUWEI ZHAO, XIAOCHONG LIANG, ET JUN TANG. Enhanced thermoelectric performance of n-type PbTe through the introduction of low-dimensional C₆₀ nanodots. *Journal of Alloys and Compounds*, 823, 153863 (2020).
- [75] MINNICH, A. J., DRESSELHAUS, M. S., REN, Z. F., ET CHEN, G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy & Environmental Science*, 2, 466–479 (2009).
- [76] RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 35, 583 (2006).
- [77] HUMPHREY, T. E., ET LINKE, H. Reversible thermoelectric nanomaterials. *Physical Review Letters*, 94, 096601 (2005).
- [78] YAN, Y., DU, J. S., GILROY, K. D., YANG, D., XIA, Y., ET ZHANG, H. Intermetallic Nanocrystals: Syntheses and Catalytic Applications. *Advanced Materials*, 29, 1605997 (2017).
- [79] AI, X., HOU, D., LIU, X., GU, S., WANG, L., ET JIANG, W. Enhanced thermoelectric performance of PbTe-based nanocomposites through element doping and SiC nanoparticles dispersion. *Scripta Materialia*, 179, 86–91 (2020).
- [80] XING, Z. B., ET LI, J. F. Lead-free AgSn₄SbTe₆ nanocomposites with enhanced thermoelectric properties by SiC nanodispersion. *Journal of Alloys and Compounds*, 687, 246–251 (2016).
- [81] XU, B., FENG, T., LI, Z., ZHENG, W., ET WU, Y. Large-Scale, Solution-Synthesized Nanostructured Composites for Thermoelectric Applications. *Advanced Materials*, 30, 1801904 (2018).
- [82] MENGALI, O. J., ET SEILER, M. R. Contact resistance studies on thermoelectric materials. *Advanced Energy Conversion*, 2, 59–68 (1962).
- [83] WITTING, I. T., CHASAPIS, T. C., RICCI, F., PETERS, M., HEINZ, N. A., HAUTIER, G., ET SNYDER, G. J. The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride. *Advanced Electronic Materials*, 5, 1800904 (2019).
- [84] WITTING, I. T., RICCI, F., CHASAPIS, T. C., HAUTIER, G., ET SNYDER, G. J. The Thermoelectric Properties of n-Type Bismuth Telluride: Bismuth Selenide Alloys Bi₂Te_{3-x}Se_x. *Research*, 2020, 1–15 (2020).
- [85] SALEEMI, M., TOPRAK, M. S., LI, S., JOHNSON, M., ET MUHAMMED, M. Synthesis, processing, and thermoelectric properties of bulk nanostructured bismuth telluride (Bi₂Te₃). *Journal of Materials Chemistry*, 22, 725–730 (2011).
- [86] KANATZIDIS, M. G., MAHANTI, S. D., ET HOGAN, T. P. (TIMOTHY P.). Chemistry, physics, and materials science of thermoelectric materials: beyond bismuth telluride. 317 (2003).
- [87] IMASATO, K., KANG, S. D., ET SNYDER, G. J. Exceptional thermoelectric performance in Mg₃Sb_{0.6}Bi_{1.4} for low-grade waste heat recovery. *Energy & Environmental Science*, 12, 965–971 (2019).
- [88] TAN, G., SHI, F., HAO, S., ZHAO, L. D., CHI, H., ZHANG, X., UHER, C., WOLVERTON, C., DRAVID, V. P., ET KANATZIDIS, M. G. Non-equilibrium processing leads

- to record high thermoelectric figure of merit in PbTe–SrTe. *Nature Communications* 2016 7:1, 7, 1–9 (2016).
- [89] JOOD, P., MALE, J. P., ANAND, S., MATSUSHITA, Y., TAKAGIWA, Y., KANATZIDIS, M. G., SNYDER, G. J., ET OHTA, M. Na Doping in PbTe: Solubility, Band Convergence, Phase Boundary Mapping, and Thermoelectric Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 142, 15464–15475 (2020).
- [90] WU, Y., NAN, P., CHEN, Z., ZENG, Z., LIU, R., DONG, H., XIE, L., XIAO, Y., CHEN, Z., GU, H., LI, W., CHEN, Y., GE, B., ET PEI, Y. Thermoelectric Enhancements in PbTe Alloys Due to Dislocation-Induced Strains and Converged Bands. *Advanced Science*, 7, 1902628 (2020).
- [91] JANG, H., PARK, J. H., LEE, H. S., RYU, B., PARK, S. D., JU, H. A., YANG, S. H., KIM, Y. M., NAM, W. H., WANG, H., MALE, J., SNYDER, G. J., KIM, M., JUNG, Y. S., ET OH, M. W. Regulating Te Vacancies through Dopant Balancing via Excess Ag Enables Rebounding Power Factor and High Thermoelectric Performance in p-Type PbTe. *Advanced Science*, 8, 2100895 (2021).
- [92] PARASHCHUK, T., WIENDLOCHA, B., CHERNIUSHOK, O., KNURA, R., ET WOJCIECHOWSKI, K. T. High Thermoelectric Performance of p-Type PbTe Enabled by the Synergy of Resonance Scattering and Lattice Softening. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13, 49027–49042 (2021).
- [93] ZHONG, Y., TANG, J., LIU, H., CHEN, Z., LIN, L., REN, D., LIU, B., ET ANG, R. Optimized strategies for advancing n-Type PbTe thermoelectrics: A review. *ACS Applied Materials and Interfaces*, (2020).
- [94] WANG, D., QIN, Y., WANG, S., QIU, Y., REN, D., XIAO, Y., ET ZHAO, L. D. Synergistically Enhancing Thermoelectric Performance of n-Type PbTe with Indium Doping and Sulfur Alloying. *Annalen der Physik*, 532, 1900421 (2020).
- [95] LIU, H. T., SUN, Q., ZHONG, Y., DENG, Q., GAN, L., LV, F. L., SHI, X. L., CHEN, Z. G., ET ANG, R. High-performance in n-type PbTe-based thermoelectric materials achieved by synergistically dynamic doping and energy filtering. *Nano Energy*, 91, 106706 (2022).
- [96] LUO, Z. Z., CAI, S., HAO, S., BAILEY, T. P., LUO, Y., LUO, W., YU, Y., UHER, C., WOLVERTON, C., DRAVID, V. P., ZOU, Z., YAN, Q., ET KANATZIDIS, M. G. Extraordinary role of Zn in enhancing thermoelectric performance of Ga-doped n-type PbTe. *Energy & Environmental Science*, 15, 368–375 (2022).
- [97] KIM, H. S., DHARMAIAH, P., ET HONG, S. J. Thermoelectric Properties of Texture-Controlled $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$ ($x = 75, 80, 85, \text{ and } 90$) Alloys Fabricated by Gas-Atomization and Hot-Extrusion Processes. *Journal of Electronic Materials* 2017 47:6, 47, 3119–3126 (2017).
- [98] LYU, W. Y., HONG, M., LIU, W. DI, LI, M., SUN, Q., XU, S. D., ZOU, J., ET CHEN, Z.-G. Rare-Earth Nd Inducing Record-High Thermoelectric Performance of $(\text{GeTe})_{0.85}(\text{AgSbTe}_2)_{0.15}$. *Energy Material Advances*, 2021, 1–8 (2021).
- [99] ZHOU, M., LI, J. F., ET KITA, T. Nanostructured $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ system bulk materials with enhanced thermoelectric performance. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 4527–4532 (2008).

- [100] DING, G., HE, J., CHENG, Z., WANG, X., ET LI, S. Low lattice thermal conductivity and promising thermoelectric figure of merit of Zintl type TlInTe_2 . *Journal of Materials Chemistry C*, 6, 13269–13274 (2018).
- [101] DISMUKES, J. P., EKSTROM, L., STEIGMEIER, E. F., KUDMAN, I., ET BEERS, D. S. Thermal and Electrical Properties of Heavily Doped Ge-Si Alloys up to 1300 K. *Journal of Applied Physics*, 35, 2899 (2004).
- [102] VINING, C. B., LASKOW, W., HANSON, J. O., VAN DER BECK, R. R., ET GORSUCH, P. D. Thermoelectric properties of pressure-sintered $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ thermoelectric alloys. *Journal of Applied Physics*, 69, 4333 (1998).
- [103] WANG, X. W., LEE, H., LAN, Y. C., ZHU, G. H., JOSHI, G., WANG, D. Z., YANG, J., MUTO, A. J., TANG, M. Y., KLATSKY, J., SONG, S., DRESSELHAUS, M. S., CHEN, G., ET REN, Z. F. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Applied Physics Letters*, 93, 193121 (2008).
- [104] JOSHI, G., LEE, H., LAN, Y., WANG, X., ZHU, G., WANG, D., GOULD, R. W., CUFF, D. C., TANG, M. Y., DRESSELHAUS, M. S., CHEN, G., ET REN, Z. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano Letters*, 8, 4670–4674 (2008).
- [105] KAUZLARICH, S. M., BROWN, S. R., ET JEFFREY SNYDER, G. Zintl phases for thermoelectric devices. *Dalton Transactions*, 2099–2107 (2007).
- [106] GASCOIN, F., OTTENSMAAN, S., STARK, D., HAÏLE, S. M., ET SNYDER, G. J. Zintl phases as thermoelectric materials: Tuned transport properties of the compounds $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$. *Advanced Functional Materials*, 15, 1860–1864 (2005).
- [107] SHUAI, J., MAO, J., SONG, S., ZHANG, Q., CHEN, G., ET REN, Z. Recent progress and future challenges on thermoelectric Zintl materials. *Materials Today Physics*, 1, 74–95 (2017).
- [108] HE, A., BUX, S. K., HU, Y., UHL, D., LI, L., DONADIO, D., ET KAUZLARICH, S. M. Structural Complexity and High Thermoelectric Performance of the Zintl Phase: $\text{Yb}_{21}\text{Mn}_4\text{Sb}_{18}$. *Chemistry of Materials*, 31, 8076–8086 (2019).
- [109] GRAVEREAU, P. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. (2011).
- [110] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. *Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, 127 (1990).
- [111] ROISNEL, T., ET RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis. *Materials Science Forum*, 378–381, 118–123 (2001).
- [112] PALATINUS, L., ET CHAPUIS, G. SUPERFLIP - A computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *Journal of Applied Crystallography*, 40, 786–790 (2007).
- [113] PETRÍČEK, V., DUŠEK, M., ET PALATINUS, L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie*, 229, 345–352 (2014).

- [114] BYSTRÖM, A., ET BYSTRÖM, A. M. The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α -MnO₂. *Acta Crystallographica*, 3, 146–154 (1950).
- [115] MIURA, H. The crystal structure of hollandite. *Mineralogical Journal*, 13, 119–129 (1986).
- [116] BIAGIONI, C., CAPALBO, C., ET PASERO, M. Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *European Journal of Mineralogy*, 25, 85–90 (2013).
- [117] POST, J. E., VON DREELE, R. B., ET BUSECK, P. R. Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Crystallographica Section B*, 38, 1056–1065 (1982).
- [118] TUMURUGOTI, P., BETAL, S., ET SUNDARAM, S. K. Hollandites’ crystal chemistry, properties, and processing: a review. *International Materials Reviews*, 66, 141–159 (2020).
- [119] FANCHON, E., VICAT, J., HODEAU, J. -L, WOLFERS, P., TRAN QUI, D., ET STROBEL, P. Commensurate ordering and domains in the Ba_{1.2}Ti_{6.8}Mg_{1.2}O₁₆ hollandite. *Acta Crystallographica Section B*, 43, 440–448 (1987).
- [120] AUBIN-CHEVALDONNET, V., DENIARD, P., EVAÏN, M., LEINEKUGEL-LE-COCQ-ERRIEN, A. Y., JOBIC, S., CAURANT, D., PETRICEK, V., ET ADVOCAT, T. Incommensurate modulations in a hollandite phase Ba_x(Al, Fe)_{2x}Ti_{8-2x}O₁₆ intended for the storage of radioactive wastes: A (3 + 1) dimension structure determination. *Zeitschrift für Kristallographie*, 222, 383–390 (2007).
- [121] CHEARY, R. W. A structural analysis of potassium, rubidium and caesium substitution in barium hollandite. *Acta Crystallographica Section B*, 43, 28–34 (1987).
- [122] TUMURUGOTI, P., SUNDARAM, S. K., ET MISTURE, S. T. Cesium immobilization in (Ba,Cr)-hollandites: Effects on structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 258, 72–78 (2018).
- [123] GHOSH, D. B., KARKI, B. B., ET WANG, J. Utilization of Artificial Neural Network to explore the compositional space of hollandite-structured materials for radionuclide Cs incorporation. (2019).
- [124] ZHAO, M., O’QUINN, E., BIRKNER, N., XU, Y., LANG, M., ET BRINKMAN, K. Radiation damage and thermal annealing in tunnel structured hollandite materials. *Acta Materialia*, 206, 116598 (2021).
- [125] BANERJEE, A. Fluoride electrolyte based galvanic cell: Stability of the hollandite BaRu₆O₁₂(s). *Journal of Fluorine Chemistry*, 245, 109779 (2021).
- [126] KIJIMA, N., SAKAO, M., MANABE, T., ET AKIMOTO, J. Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of niobium-substituted hollandite-type titanium dioxides, K_xTi_{1-y}Nb_yO₂, with different potassium content in the tunnel space. *Solid State Ionics*, 369, 115727 (2021).
- [127] KATO, H., WAKI, T., KATO, M., YOSHIMURA, K., ET KOSUGE, K. Temperature-Induced Metal-Insulator Transition in Bi_xV₈O₁₆. *Journal of the Physical Society of Japan*, 70, 325–328 (2001).

- [128] XU, H., COSTA, G. C. C., STANEK, C. R., ET NAVROTSKY, A. Structural Behavior of $\text{Ba}_{1,24}\text{Al}_{2,48}\text{Ti}_{5,52}\text{O}_{16}$ Hollandite at High Temperature: An In Situ Neutron Diffraction Study. *Journal of the American Ceramic Society*, 98, 255–262 (2015).
- [129] XU, Y., FEYGENSON, M., PAGE, K., NICKLES, L. S., BRINKMAN, K. S., ET VANDE-RAH, T. Structural Evolution in Hollandite Solid Solutions Across the A-Site Compositional Range from $\text{Ba}_{1,33}\text{Ga}_{2,66}\text{Ti}_{5,34}\text{O}_{16}$ to $\text{Cs}_{1,33}\text{Ga}_{1,33}\text{Ti}_{6,67}\text{O}_{16}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 99, 4100–4106 (2016).
- [130] KOBAYASHI, W., HÉBERT, S., PÉREZ, O., PELLOQUIN, D., ET MAIGNAN, A. Metallicity in crystals of the quasi-one-dimensional rhodate $\text{Ba}_{1,2}\text{Rh}_8\text{O}_{16}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79, 085207 (2009).
- [131] MAIGNAN, A., LEBEDEV, O. I., VAN TENDELOO, G., MARTIN, C., ET HÉBERT, S. Metal to insulator transition in the n-type hollandite vanadate $\text{Pb}_{1,6}\text{V}_8\text{O}_{16}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82, (2010).
- [132] YAMAZAKI, S., ET UEDA, Y. Synthesis, structures and magnetic properties of pseudo-hollandite chromium sulfides. *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 1905–1911 (2010).
- [133] LEFÈVRE, R., BERTHEBAUD, D., PEREZ, O., PELLOQUIN, D., HÉBERT, S., ET GASCOIN, F. Polar Transition-Metal Chalcogenide: Structure and Properties of the New Pseudo-Hollandite $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$. *Chemistry of Materials*, 27, 7110–7118 (2015).
- [134] LEFÈVRE, R., BERTHEBAUD, D., BUX, S., HÉBERT, S., ET GASCOIN, F. Magnetic and thermoelectric properties of the ternary pseudo-hollandite $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$ ($0,5 < x < 0,55$) solid solution. *Dalton Transactions*, 45, 12119–12126 (2016).
- [135] TAKAHASHI, H., RAGHAVENDRA, N., GASCOIN, F., PELLOQUIN, D., HÉBERT, S., ET GUILMEAU, E. Transport Properties of an Intermetallic with Pseudo-hollandite Structure as a Potential Thermoelectric Material: The Example of $\text{Tl}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$. *Chemistry of Materials*, 25, 1809–1815 (2013).
- [136] BOUCHER, F., GAREH, J., GOURDON, O., EVAÏN, M., ET O’CONNOR, C. J. Synthesis and Crystal Structure of the Pseudo-Hollandite $\text{Rb}_{0,62}\text{Cr}_5\text{Te}$ and Analysis of the Electronic Band Structures of the $\text{Rb}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$ phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 131, 326–334 (1997).
- [137] YAMAZAKI, S., ET UEDA, Y. New Ferromagnetic Chromium Chalcogenides, ACr_5Te_8 (A = K, Cs and Rb). *Solid State Phenomena*, 170, 17–20 (2011).
- [138] BENSCH, W., ET SANDER, B. The influence of sulfur and selenium onto the physicochemical properties of the quasi-ternary chromium chalcogenides $\text{TlCr}_5\text{S}_{8-z}\text{Se}_z$ ($z=0-8$). *Solid State Sciences*, 4, 701–708 (2002).
- [139] BENSCH, W., HELMER, O., NÄTHER, C., ET MUHLER, M. Evidences for the Formation of Chromium in the Unusual Oxidation State Cr(IV): III. Experimental Electronic Structure of the Channel Compounds $\text{Tl}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$ ($x=1$ and $0,2$). *Journal of Solid State Chemistry*, 145, 247–252 (1999).
- [140] KLEPP, K., ET BOLLER, H. Channel structures based on octahedral frameworks: The crystal structure of TlTi_5Se_8 , TlV_5Se_8 , and TlCr_5Se_8 and its relationships to

- TlCr₃S₅, hollandites, and psilomelane. *Journal of Solid State Chemistry*, 48, 388–395 (1983).
- [141] OHTANI, T., ET ONOUE, S. Preparation and magnetic properties of the new ternary chalcogenides isotypic with TlV₅S₈ and TlV₆S₈. *Materials Research Bulletin*, 21, 69–76 (1986).
- [142] GAREH, J., BOUCHER, F., EVAÏN, M., O’CONNOR, C. J., ET LI, S. Synthesis and Crystal Structure of the New Hollandite-like Channel Phase Rb_{0.73}Cr₅Te₈. *Journal of Solid State Chemistry*, 122, 41–45 (1996).
- [143] NOVET, T., WAGNER, M., JIANG, M., ET JOHNSON, D. C. The preparation and properties of M’M₅X₈ (X = Se, Te; M = Cr, Ti; M’ = Li, Na, K, Rb, Cs, Cd, Sn, Pb) via low temperature ion exchange reaction. *Materials Research Bulletin*, 30, 65–73 (1995).
- [144] OHTANI, T., SANO, Y., KODAMA, K., ONOUE, S., ET NISHIHARA, H. Synthesis of new ternary tunnel chalcogenides by ion exchange reactions and deintercalation of the ternary chromium selenides. *Materials Research Bulletin*, 28, 501–508 (1993).
- [145] DUNG, N.-H., TIEN, V.-V., BEHM, H. J., ET BEURSKENS, P. T. Superstructure with pseudo translation. II. Monopotassium pentachromium octaselenide: a tunnel structure. *Acta Crystallographica Section C*, 43, 2258–2260 (1987).
- [146] BRONGER, W., HERUDEK, C., HUSTER, J., ET SCHMITZ, D. Neue Alkalimetallchromchalkogenide und ihre Struktursystematik. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 619, 243–252 (1993).
- [147] SABMANNSHAUSEN, M., ET LUTZ, H. D. Thermal motion of the univalent metal ions in KCr₅S₈-type chalcogenides, ternary chromium selenides M_xCr₅Se₈ (M = Rb, Cs). *Zeitschrift für Kristallographie*, 215, 683 (2000).
- [148] BOLLER, H., KLEPP, K. O., ET KIRCHMAYR, K. On the knowledge of two thallium-tellurochromites [TlCrTe₂ and TlCr₅Te₈]. *Materials Research Bulletin*, 30, 365–371 (1995).
- [149] CORRAZE, B. ET AL. Electric field induced avalanche breakdown and non-volatile resistive switching in the Mott Insulators AM₄Q₈. *EPJST*, 222, 1047–1056 (2013).
- [150] PERGAMENT, A., STEFANOVICH, G., VELICHKO, A., ET D., K. Electronic Switching and Metal-Insulator Transitions in Compounds of Transition Metals. in 1–67 (2006).
- [151] JANOD, E., TRANCHANT, J., CORRAZE, B., QUERRÉ, M., STOLIAR, P., ROZENBERG, M., CREN, T., RODITCHEV, D., PHUOC, V. T., BESLAND, M. P., ET CARIO, L. Resistive Switching in Mott Insulators and Correlated Systems. *Advanced Functional Materials*, 25, 6287–6305 (2015).
- [152] GUIOT, V., CARIO, L., JANOD, E., CORRAZE, B., TA PHUOC, V., ROZENBERG, M., STOLIAR, P., CREN, T., ET RODITCHEV, D. Avalanche breakdown in GaTa₄Se_{8-x}Te_x narrow-gap Mott insulators. *Nature Communications 2013 4:1*, 4, 1–6 (2013).
- [153] TRANCHANT, J., SANDRINI, J., JANOD, E., SACCHETTO, D., CORRAZE, B., BESLAND, M.-P., GHANBAJA, J., DE MICHELI, G., GAILLARDON, P.-E., ET CARIO,

- L. Control of Resistive Switching in Mott Memories Based on TiN/AM₄Q₈/TiN MIM Devices, *ECS Transactions*, 75, 31, 3-12, (2017).
- [154] NAKAMURA, F., SAKAKI, M., YAMANAKA, Y., TAMARU, S., SUZUKI, T., ET MAENO, Y. Electric-field-induced metal maintained by current of the Mott insulator Ca₂RuO₄. *Scientific Reports* 2013 3:1, 3, 1–6 (2013).
- [155] DUBOST, V. *Une initiation aux concepts et matériaux de la transition Metal Isolant de Mott*. (2014).
- [156] ZAAANEN, J., SAWATZKY, G. A., ET ALLEN, J. W. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Physical Review Letters*, 55, 418–421 (1985).
- [157] IMADA, M., FUJIMORI, A., ET TOKURA, Y. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, 70, 1039 (1998).
- [158] OVSHINSKY, S. R. Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures. *Physical Review Letters*, 21, 1450 (1968).
- [159] ARAVINDA NARAYANAN, R., ASOKAN, S., ET KUMAR, A. Influence of chemical disorder on electrical switching in chalcogenide glasses. *Physical Review B*, 63, 092203 (2001).
- [160] DAS, U., NYAYBAN, A., PAUL, B., BARMAN, A., SARKAR, P., ET ROY, A. Compliance Current-Dependent Dual-Functional Bipolar and Threshold Resistive Switching in All-Inorganic Rubidium Lead-Bromide Perovskite-Based Flexible Device. *ACS Applied Electronic Materials*, 2, 1343–1351 (2020).
- [161] QUHIM, K. A., NAGAT, A. T., HUSSIEN, S. A., ALGARNI, S. E., ALHARBI, S., ET EBNALWALED, K. Negative resistance characterization and memory phenomena of the binary chalcogenide indium polytelluride crystal. 12, 128–135 (2016).
- [162] AHMED, E. M., EL-GHAMAZ, N. A., ET ABDEL-WAHAB, F. Structural, Thermal, Electrical, and Negative Resistance Properties of (Se₆₀Te₄₀)_xTl_(100-x) Chalcogenide Glasses. *physica status solidi (a)*, 215, 1700666 (2018).
- [163] RAHMAN, M. M., RUKMANI, K., ET ASOKAN, S. Electrical switching studies on Ge–Te–Tl chalcogenide glasses: Effect of thallium on the composition dependence of switching voltages. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 946–950 (2011).
- [164] SIMPSON, R. E., YANG, J. K. W., YANG, J. K. W., ET HU, J. Are phase change materials ideal for programmable photonics?: opinion. *Optical Materials Express*, Vol. 12, Issue 6, pp. 2368-2373, 12, 2368–2373 (2022).
- [165] MATSUHIRA, K., NAKAMURA, K., YASUKUNI, Y., YOSHIMOTO, Y., HIRAI, D., ET HIROI, Z. Nonlinear Conductivity of Geometrically Frustrated Iridate Ca₅Ir₃O₁₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 87, 013703 (2017).
- [166] BEHNIA, K. The Mysterious Source of Current-Induced Entropy in Ca₂RuO₄. *JPSJ News and Comments*, 14, 10 (2017).
- [167] NISHINA, Y., OKAZAKI, R., YASUI, Y., NAKAMURA, F., ET TERASAKI, I. Anomalous Thermoelectric Response in an Orbital-Ordered Oxide Near and Far from Equilibrium. *Journal of the Physical Society of Japan*, 86, (2017).

- [168] BENNETT, M. C., HU, G., WANG, G., HEINONEN, O., KENT, P. R. C., KROGEL, J. T., ET GANESH, P. Origin of Metal-Insulator Transitions in Correlated Perovskite Metals. *Physical Review Research*, 4, L022005 (2021).
- [169] BENSCH, W., HELMER, O., ET NÄTHER, C. Determination and redetermination of the crystal structures of chromium tellurides in the composition range $\text{CrTe}_{1.56}$ – $\text{CrTe}_{1.67}$: Trigonal di-chromium tri-telluride Cr_2Te_3 , monoclinic penta-chromium octa-telluride Cr_5Te_8 , and the five layer superstructure of trigonal penta-chromium octa-telluride Cr_5Te_8 . *Materials Research Bulletin*, 32, 305–318 (1997).
- [170] SELTE, K., ET KJEKSHUS, A. The crystal structures of Nb_3Se_4 and Nb_3Te_4 . *Acta Crystallographica*, 17, 1568–1572 (1964).
- [171] SMEGGIL, J. G. Void channels in the Nb_3Te_4 , Ta_2S , and Nb_2Se structure types; the structure of Nb_3Se_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 3, 248–251 (1971).
- [172] SCHÖLLHORN, R., ET SCHRAMM, W. Topotactic Electron/Ion Transfer Reactions of Niobium Chalcogenides Nb_3X_4 with Tunnel Structure. *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 34, 697–699 (1979).
- [173] HUAN, G., ET GREENBLATT, M. New $\text{A}_x\text{Nb}_6\text{Se}_8$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$) phases with the Nb_3Te_4 structure. *Materials Research Bulletin*, 22, 505–512 (1987).
- [174] LEE, J. G., CHAN, S., RAMANUJACHARY, K. V., ET GREENBLATT, M. Preparation and Transport Properties of New Ternary Tellurides $\text{A}_x\text{Nb}_6\text{Te}_8$ ($\text{A} = \text{Tl}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{and Nd}$). *Journal of Solid State Chemistry*, 121, 332–338 (1996).
- [175] HUAN, G., ET GREENBLATT, M. New quasi one-dimensional $\text{A}_x\text{Nb}_6\text{X}_8$ phases isostructural with Nb_3Te_4 . *Materials Research Bulletin*, 22, 943–949 (1987).
- [176] CANADELL, E., ET WHANGBO, M. H. Electronic Structure of Nb_3X_4 Type Compounds. *Inorganic Chemistry*, 25, 1488–1491 (1986).
- [177] BULLETT, D. W. Electronic structure and properties of NbS_3 and Nb_3S_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 33, 13–16 (1980).
- [178] OSHIYAMA, A. Electronic Structure of Quasi-One-Dimensional Transition Metal Chalcogenide Nb_3X_4 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 52, 587–596 (1983).
- [179] OSHIYAMA, A. Energy bands and Fermi surfaces of quasi-one-dimensional transition metal chalcogenides Nb_3X_4 . *Solid State Communications*, 43, 607–612 (1982).
- [180] BENSCH, W., SCHNIEDER, M., MUHLER, M., BIBERACHER, W., KNECHT, M., VERNES, A., ET EBERT, H. The Change from Quasi-One-Dimensional to Three-Dimensional Metallic Behavior: Theoretical and Experimental Electronic Band Structures and Electrical Properties of Nb_3Te_4 and $\text{Nb}_3\text{Te}_3\text{As}$. *ChemInform*, 28, (2010).
- [181] CAI, S. H., ET LIU, C. W. Studies on the band structures of some layered transition metal dichalcogenides. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 362, 379–385 (1996).

- [182] AMBERGER, E., POLBORN, K., GRIMM, P., DIETRICH, M., ET OBST, B. Superconductivity in the Nb cluster compounds $\text{Nb}_3(\text{X},\text{Y})_4$ with X, Y = S, Se, Te. *Solid State Communications*, 26, 943–947 (1978).
- [183] SEKINE, T., KIUCHI, Y., MATSUURA, E., UCHINOKURA, K., ET YOSHIZAKI, R. Charge-density-wave phase transition in the quasi-one-dimensional conductor Nb_3Te_4 . *Physical Review B*, 36, 3153 (1987).
- [184] SEKINE, T., KIUCHI, Y., MATSUURA, E., UCHINOKURA, K., ET YOSHIZAKI, R. Effect of interchain interaction on the charge-density-wave phase transition of quasi-one-dimensional conductor Nb_3Te_4 . *Japanese Journal of Applied Physics*, 26, 623 (1987).
- [185] SCHOLZ, G. A. Inducing a CDW ground state in Nb_3Se_4 by intercalation. *Solid State Ionics*, 149, 131–138 (2002).
- [186] PRODAN, A., VAN MIDDEN, H. J. P., ŠTURM, S., ŽITKO, R., ZUPANIČ, E., BENNETT, J. C., MACDOUGALL, R., ET STAROWICZ, P. Charge-density waves in pure and intercalated Nb_3Te_4 . *Solid State Sciences*, 11, 1556–1561 (2009).
- [187] PRODAN, A., VAN MIDDEN, H. J. P., BENNETT, J. C., JUG, N., BOSWELL, F. W., ET BÖHM, H. Enhanced CDW transitions in Nb_3X_4 (X = S, Se, Te): Intercalation and surface effects. *Ferroelectrics*, 305, 89–93 (2004).
- [188] SCHOLZ, G. A. Charge-density-wave behaviour in intercalated single crystal Nb_3Te_4 . *Solid State Ionics*, 100, 135–141 (1997).
- [189] ISHIHARA, Y., ET NAKADA, I. Electrical transport properties of a quasi-one-dimensional Nb_3Te_4 single crystal. *Solid State Communications*, 45, 129–132 (1983).
- [190] ISHIHARA, Y., ET NAKADA, I. Electrical conduction of a quasi-one dimensional Nb_3S_4 single crystal. *Solid State Communications*, 42, 579–582 (1982).
- [191] DE LIMA, B. S., CHAIA, N., CORREA, L. E., OLIVEIRA, F. S., DE FARIA, L. R., DE OLIVEIRA, I., COELHO, G. C., ET MACHADO, A. J. S. Experimental Study of the Binary Nb-Te System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 2019 40:5, 40, 697–705 (2019).
- [192] OHTANI, T., SANO, Y., ET YOKOTA, Y. Electrical Properties and Phase Transitions in Superconducting Quasi-One-Dimensional Chalcogenides $\text{In}_x\text{Nb}_3\text{X}_4$ (X = S, Se, and Te). *Journal of Solid State Chemistry*, 103, 504–513 (1993).
- [193] OHTANI, T., TSUBOTA, A., ET OHSHIMA, K. Intercalation of copper into some layered and tunnel chalcogenides by mechanical alloying. *Materials Research Bulletin*, 34, 1143–1152 (1999).
- [194] ITO, Y., KATUMI, T., OKAMOTO, H., KANEKO, H., ET ISHIHARA, Y. Low-temperature specific heats of an anisotropic superconductor, $\text{Hg}_x\text{Nb}_3\text{Te}_4$. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16, 2033–2041 (2004).
- [195] MATHEY, Y., SASSOLI, H., ET PURANS, J. XAFS studies of local atomic structure of niobium tellurides. *Journal of Alloys and Compounds*, 262–263, 81–86 (1997).
- [196] BOSWELL, F. W., ET BENNETT, J. C. Charge density waves in Nb_3Te_4 : Effects of indium and thallium intercalation. *Materials Research Bulletin*, 31, 1083–1092 (1996).

- [197] WUNSCHER, M., DINNEBIER, R. E., CARLSON, S., ET VAN SMAALEN, S. Bulk modulus and non-uniform compression of Nb_3Te_4 and $\text{In}_x\text{Nb}_3\text{Te}_4$ ($x < 1$) channel compounds. *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, 57, 665–672 (2001).
- [198] KONNO, T., SONOBE, Y., MURAMOTO, G., ITOU, M., MAMADA, I., OKAMOTO, H., KANEKO, H., ET ISHIHARA, Y. Electrical properties of a quasi-one-dimensional compound Nb_3Te_4 inserted with indium: $\text{In}_x\text{Nb}_3\text{Te}_4$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 749–758 (2003).
- [199] ISHIDA, H., KOYAMA, T., MITO, T., WADA, S., ET ISHIHARA, Y. Peierls transitions in quasi-one-dimensional conductor Nb_3Te_4 and the effect of metal–atom intercalation, investigated by ^{93}Nb magnetic resonance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 7503 (2002).
- [200] SUZUKI, K., ICHIHARA, M., NAKADA, I., TAKEUCHI, S., ET NAKADA, I. Electron microscope studies of lattice defects in pseudo-one-dimensional crystal of Nb_3Te_4 . *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, 61, 193–203 (1990).
- [201] SUZUKI, K., ICHIHARA, M., NAKADA, I., ET ISHIHARA, Y. Superlattice structure of Nb_3Te_4 at low temperatures. *Solid State Communications*, 52, 743–746 (1984).
- [202] TARASCON, J. M., ET HULL, G. W. On several new ternary molybdenum sulfide phases $\text{M}_{3,4}\text{Mo}_{15}\text{S}_{19}$ ($\text{M} = \text{vacancy, Li, Na, K, Zn, Cd, Sn and Tl}$). *Materials Research Bulletin*, 21, 859–869 (1986).
- [203] GOUGEON, P., ET GALL, P. From semi-metal to superconductor: The New Mo_{12} Cluster Sulfides $\text{Rb}_{1+x}\text{Mo}_{12}\text{S}_{14}$ ($x = 0,08, \text{ and } 1,65$). *Journal of Alloys and Compounds*, 872, 159595 (2021).
- [204] MEISEL, K. Kristallstrukturen von Thoriumphosphiden. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 240, 300–312 (1939).
- [205] CHAMOIRE, A., GASCOIN, F., ESTOURNÈS, C., CAILLAT, T., ET TÉDENAC, J. C. High-Temperature Transport Properties of $\text{Yb}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Sb}_3$. *Journal of Electronic Materials*, 39, 1579–1582 (2010).
- [206] HOHNKE, D., ET PARTHÉ, E. The anti- Th_3P_4 structure type for rare earth germanides, antimonides and bismuthides. *Acta Crystallographica*, 21, 435–437 (1966).
- [207] BODNAR, R. E., ET STEINFINK, H. The Phase Equilibriums and Crystal Chemistry of the Intermediate Phases in the Ytterbium-Antimony System. *Inorganic Chemistry*, 6, 327–330 (1967).
- [208] CHAMOIRE, A. Antimoniures Complexes de Type Th_3P_4 et Propriétés Thermoélectriques. (2010).
- [209] CHAMOIRE, A., VIENNOIS, R., TÈDENAC, J. C., KOZA, M. M., ET GASCOIN, F. Antimony-based compounds with the anti- Th_3P_4 structure as potential high-temperature thermoelectric materials. in *Journal of Electronic Materials*, 40, 1171–1175 (2011).

- [210] CHAMOIRE, A., GASCOIN, F., ESTOURNÈS, C., CAILLAT, T., ET TÉDENAC, J. C. High-temperature transport properties of complex antimonides with anti-Th₃P₄ structure. *Dalton Transactions*, 39, 1118–1123 (2010).
- [211] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1–184 (2001).
- [212] HOEZ, A. Recherche de nouveaux oxydes magnétoélectriques. *Thèse de l'Université de Caen Normandie*, (2021).
- [213] MARQUARDT F. Phonon. <https://en.wikipedia.org/wiki/Phonon>.
- [214] ZEVALKINK, A., ZEIER, W. G., POMREHN, G., SCHECHTEL, E., TREMEL, W., ET SNYDER, G. J. Thermoelectric properties of Sr₃GaSb₃ – a chain-forming Zintl compound. *Energy & Environmental Science*, 5, 9121–9128 (2012).
- [215] WANG, H., SCHECHTEL, E., PEI, Y., ET SNYDER, G. J. High Thermoelectric Efficiency of n-type PbS. *Advanced Energy Materials*, 3, 488–495 (2013).
- [216] WANG, H., PEI, Y., LALONDE, A. D., ET SNYDER, G. J. Weak electron-phonon coupling contributing to high thermoelectric performance in n-type PbSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109, 9705–9709 (2012).
- [217] PEI, Y., SHI, X., LALONDE, A., WANG, H., CHEN, L., ET SNYDER, G. J. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 473, 66–69 (2011).

Annexes

Annexes

Annexes du Chapitre IV

TABLEAU – Données cristallographiques de la résolution structurale de Nb₃Te₄ caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal.

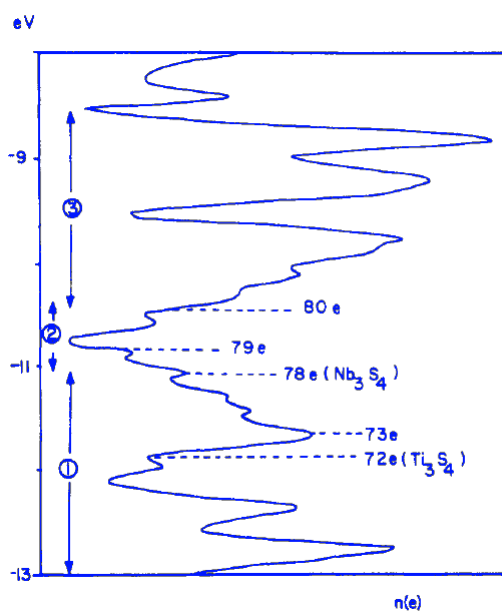
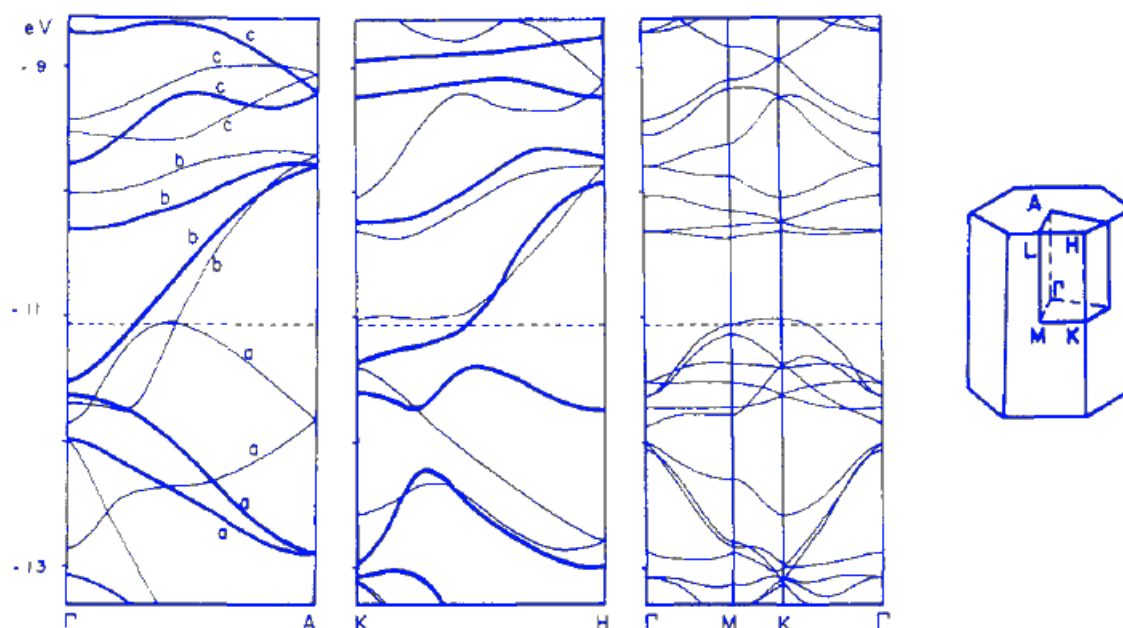
Formule	Nb₃Te_{3,98(2)}
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	786,1
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	P6 ₃ /m (176)
a (Å)	10,6763(6)
c (Å)	3,6369(2)
v (Å ³)	359,01(3)
Z	2
Densité calculée (g.cm ⁻³)	7,2716
Collecte des données	
T (K)	293
Description du cristal	Aiguille noire
Dimensions du cristal (mm ³)	0,011 x 0,021 x 0,247
Source de rayons X	Mo (0,71073 Å)
μ _(Mo Kα) (mm ⁻¹)	20,422
2θ limits (°)	2,2 – 30,17
hkl range	-15 < h < 14 -14 < k < 15 -4 < l < 5
Nombre de réflexions mesurées	7465
Réduction des données	
Nombre de réflexions indépendantes	393
Nombre de réflexions indépendantes avec I > 3σ(I)	317
R _{int}	0,0958
Coefficients de transmission	0,297 - 1
Affinement	
R _F (obs/all)	0,0867/0,1664
R _{WP} (obs/all)	0,1020/0,1703
GOF (Goodness of fit)	2,51
Nombre de paramètres affinés	17
Δρ _{min} /Δρ _{max} (e ⁻ .Å ⁻³)	-9,39/7,26

Structures de bandes du système Nb_3X_4 ($X = S, Se, Te$)

Les structures de bandes de Nb_3S_4 , Nb_3Se_4 et Nb_3Te_4 au voisinage du niveau de Fermi sont similaires.

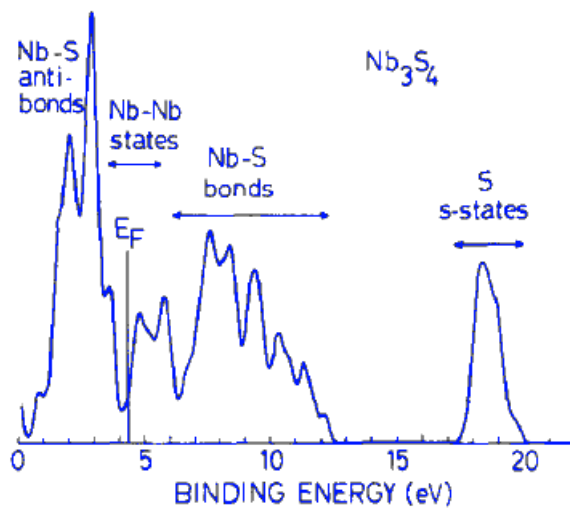
Etude de Canadell et Whangbo (Structure de bandes de Nb_3Te_4 et DOS de Nb_3S_4):

CANADELL, E., ET WHANGBO, M. H. Electronic Structure of Nb_3X_4 Type Compounds. *Inorganic Chemistry*, 25, 1488–1491 (1986).



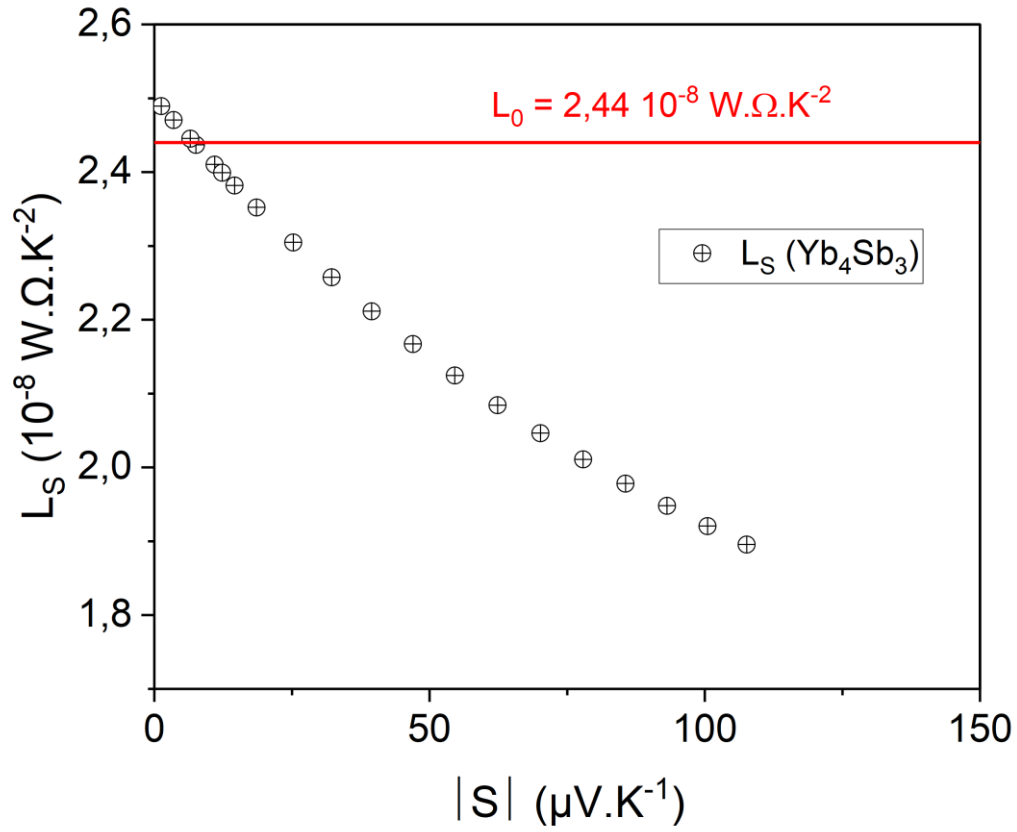
Etude de Bullett sur Nb₃S₄:

BULLETT, D. W. Electronic structure and properties of NbS₃ and Nb₃S₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 33, 13–16 (1980).



Annexe du Chapitre V

Comparaison entre le facteur de Lorenz constant et les valeurs suivants le modèle de Kim en fonction du coefficient Seebeck pour le composé Yb_4Sb_3 caractérisé dans ce travail.



Chalcogénures et antimoniures thermoélectriques pour des applications à très hautes températures.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'étude de matériaux thermoélectriques pour des applications à très haute température. Plusieurs systèmes physico-chimiques ont été explorés. En premier lieu, des composés chalcogénures de structure type pseudo-hollandite et « hollandite-like » formant des canaux unidimensionnels ont été étudiés avec la découverte d'un nouveau composé de formule $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$. L'occupation mixte du rubidium et de baryum à l'intérieur des canaux de cette structure a permis d'améliorer les propriétés de transport de ce composé. L'exploration de ce système a également permis de mettre en évidence de l'existence d'une solution solide $\text{Cs}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$ ($x = 0,73 ; 0,91 ; 0,97$), ces trois composés cristallisants tous dans le type structural B « hollandite-like ». Dans un second temps, des chalcogénures de niobium de formule générale Nb_3X_4 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) ont été étudiés. La synthèse et la caractérisation des propriétés de transport de ces matériaux ont révélé un comportement métallique. L'amélioration des propriétés thermoélectriques de ces composés par substitution sur le site du chalcogène et par l'insertion d'un élément ternaire n'a pas été significative. Enfin, l'étude d'antimoniures de terres rares de formule Yb_4Sb_3 ont présenté une figure de mérite zT de 0,6 à 1000 °C. Les substitutions par du lanthane et du bismuth sur les deux sites cristallographiques n'a pas permis d'améliorer les propriétés thermoélectriques de ces composés.

Abstract

This PhD work aimed at the study of different systems of thermoelectric materials for very high temperature applications. First, chalcogenide compounds of pseudo-hollandite and hollandite-like structure forming one-dimensional channels were studied with the discovery of a new compound of formula $\text{Rb}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Cr}_5\text{Se}_8$. The mixed occupancy of rubidium and barium within the channels has improved the transport properties of this compound. The exploration of this system also revealed the existence of a $\text{Cs}_x\text{Cr}_5\text{Te}_8$ solid solution ($x = 0.73; 0.91; 0.97$), these three compounds all crystallising in the "hollandite-like" structural type B. In a second step, niobium chalcogenides of the general formula Nb_3X_4 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) were studied. The synthesis and characterisation of the transport properties of these materials revealed a metallic behaviour. The improvement of the thermoelectric properties of these compounds by substitution at the chalcogen site and by the insertion of a ternary element was not significant. Finally, the study of rare earth antimonides of the formula Yb_4Sb_3 resulted in a promising figure of merit zT of 0.6 at 1000 °C. The substitution by lanthanum and bismuth on both crystallographic sites has not improved the thermoelectric properties.

Mots-clés :

Thermoélectricité, Chimie de l'état solide, Chimie des Matériaux, Cristallographie, Diffraction des Rayons X, Chalcogénures, Sélénures, Tellures, Antimoniures.