



HAL
open science

Effet du dopage en fer sur le magnétisme de composés sulfures thermoélectriques

Ismail Fourati

► **To cite this version:**

Ismail Fourati. Effet du dopage en fer sur le magnétisme de composés sulfures thermoélectriques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMR077 . tel-03998631

HAL Id: tel-03998631

<https://theses.hal.science/tel-03998631v1>

Submitted on 21 Feb 2023

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 **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Effet du dopage en fer sur le magnétisme de composés sulfures thermoélectriques

Présentée et soutenue par
ISMAIL FOURATI

Thèse soutenue le **14/12/2022**
devant le jury composé de

M. CHRISTOPHE LEFEVRE	DIRECTEUR DE RECHERCHE, UNIVERSITE STRASBOURG	Rapporteur du jury
M. NIRINA RANDRIANANTOANDRO	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE LE MANS	Rapporteur du jury
MME SYLVIE HEBERT	DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université de Caen Normandie	Membre du jury
M. JEAN-MARIE LE BRETON	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Membre du jury
M. PIERRIC LEMOINE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DE LORRAINE	Président du jury
M. JEAN JURASZEK	MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par **JEAN JURASZEK (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX)**

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Physique

Préparée au sein de l'Université de Rouen-Normandie

Effet du dopage en fer sur le magnétisme de composés sulfures thermoélectriques

Présentée par
Ismail FOURATI

Soutenue publiquement le 14 décembre 2022
devant le jury composé de

M. Pierric Lemoine	Professeur des Universités, Université de Lorraine	Président
M. Nirina Randrianantoandro	Professeur des Universités, Université du Maine	Rapporteur
M. Christophe Lefèvre	Directeur de recherche CNRS, Institut de Physique et Chimie de Strasbourg	Rapporteur
Mme. Sylvie Hebert	Directrice de recherche CNRS, Université de Caen-Normandie	Examinatrice
M. Jean-Marie Le Breton	Professeur des Universités, Université de Rouen-Normandie	Examineur
M. Jean Juraszek	Maître de conférences HDR, Université de Rouen-Normandie	Directeur

Thèse dirigée par Jean JURASZEK au laboratoire du Groupe de Physique des Matériaux de l'Université Rouen-Normandie



Remerciements

Ce travail de thèse a été préparé au Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'université de Rouen-Normandie au sein de l'équipe de recherche *Matériaux Fonctionnels et Magnétisme* (MFM).

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Philippe Pareige, directeur du GPM au début de la thèse, et son successeur Monsieur Xavier Sauvage, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et m'avoir permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Jean Juraszek, pour son accueil très chaleureux au sein de l'équipe, sa gentillesse, son soutien permanent et sa disponibilité. Je suis très reconnaissant des connaissances que tu m'as transmises et scellées en moi durant toute la durée de ma thèse.

Je remercie très sincèrement l'ensemble des membres du jury pour l'évaluation de mon travail de thèse. Merci à Messieurs Nirina Randrianantoandro et Christophe Lefèvre d'avoir bien voulu accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie Madame Sylvie Hébert et Monsieur Jean-Marie le Breton d'avoir été examinateurs de ce travail, et enfin Monsieur Pierric Lemoine qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'exprime également tous mes remerciements et ma gratitude aux membres de l'équipe MFM pour tous les moments et les nombreuses discussions que nous avons partagés ensemble, en particulier, Abdeslem Findiki et Samuel Jouen. Je remercie également tous les membres du laboratoire GPM pour leur amabilité.

Je remercie l'équipe Matériaux et Energie du laboratoire CRISMAT de Caen, en particulier Ulices Acevedo Salas pour la synthèse des échantillons et leur caractérisation thermo-électrique.

Je souhaiterais exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble des personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail, je pense notamment à Florian, Marwa, Firas, Charly, Martin. Merci à tous.

Enfin, tout ce chemin n'aurait pas été possible sans le soutien et l'amour de ma famille : mon frère Houcem et ma sœur Marwa, pour qui tous les mots ne suffiront pas pour décrire mon amour éternel, ainsi que ma fiancée Yasmine, sans qui je ne serais jamais arrivé là. Merci de tout cœur à toute ma famille en particulier, mes chers oncles Ahmed et Mustapha qui m'ont apporté tout leur soutien moral et leur aide durant toute la période de ma thèse. Merci du fond du cœur. Les mots me manquent pour décrire combien je vous suis reconnaissant de m'avoir toujours aimé, aidé, soutenu dans toutes les situations.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	v
Introduction générale	1
I Généralités	5
I.1 Principaux effets thermoélectriques	7
I.1.1 Effet Seebeck	7
I.1.2 Effet Peltier	8
I.1.3 Effet Thomson	8
I.1.4 Les effets Nernst et Ettingshausen	9
I.2 Dispositifs thermoélectriques	9
I.2.1 Principes de fonctionnement	9
I.2.2 Applications	10
I.3 Critères de performances d'un matériau thermoélectrique	12
I.3.1 Critères de sélection des matériaux	14
I.3.2 Etat de l'art des matériaux thermoélectriques conventionnels	15
I.4 Nouvelles approches avec les nouveaux matériaux	17
I.4.1 Les matériaux basés sur les conventionnels	17
I.4.2 Les composés chalcogénures (Te, Se, S)	20
I.5 Généralités sur les propriétés magnétiques	22
I.5.1 Le diamagnétisme	22
I.5.2 Le paramagnétisme	23
I.5.3 L'antiferromagnétisme	24
I.5.4 Le ferrimagnétisme	24
I.5.5 Le ferromagnétisme	25

I.6	Lien entre magnétisme et thermoélectricité	26
	Références	27
II	Techniques expérimentales	31
II.1	Élaboration des matériaux	32
II.1.1	Synthèse des poudres	32
II.1.2	Frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)	32
II.2	Mesures thermoélectriques	34
II.2.1	La résistivité électrique	34
II.2.2	Le coefficient Seebeck et la conductivité thermique	35
II.3	Mesures magnétiques SQUID	36
II.4	Spectrométrie Mössbauer	37
II.4.1	Principe de résonance nucléaire :	37
II.4.2	Interactions hyperfines	40
II.4.3	Aspect expérimental de la spectrométrie Mössbauer	45
II.5	Conclusion	47
	Références	48
III	Montage expérimental d'un cryogénérateur pour spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique intense	49
III.1	Introduction	50
III.2	Apports de la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique	50
III.3	Description et principe de fonctionnement du cryostat	53
III.3.1	L'espace-échantillon	54
III.3.2	L'aimant supraconducteur	55
III.3.3	Le cryogénérateur	56
III.3.4	Le spectromètre Mössbauer	56
III.4	Installation du système	57
III.5	Essais du système et premiers résultats	58
III.5.1	Mise en froid et test de l'aimant	58
III.5.2	Acquisition de spectres Mössbauer	60
III.6	Conclusion	60
	Références	61

IV Etude du chalcogénure CuFeS₂	63
IV.1 Introduction	64
IV.2 Caractérisations structurales	65
IV.3 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷ Fe	67
IV.4 Mesures magnétiques	69
IV.5 Discussion et conclusion	72
Références	72
V Etude des pyrites Co_{1-x}Fe_xS₂	75
V.1 Introduction	76
V.2 Caractérisation des propriétés structurales, magnétiques et thermoélectriques	77
V.2.1 Analyses structurales	77
V.2.2 Mesures magnétiques	81
V.2.3 Mesures de transports électriques et thermiques	83
V.3 Analyses par spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷ Fe	88
V.4 Conclusion	92
Références	93
Conclusion et perspectives	95
Annexe	99

Liste des figures

I.1	Schéma illustratif de l'effet Seebeck.	7
I.2	Schéma illustratif de l'effet Peltier.	8
I.3	Schéma illustratif de l'effet Thomson.	9
I.4	Principe de la conversion d'énergie en mode génération et réfrigération.	10
I.5	Paramètres thermoélectriques en fonction de la concentration de porteurs.	12
I.6	Dépendance du facteur de mérite ZT en fonction de la température.	15
I.7	Structure cristallographique de la phase $\text{LCo}_4\text{Sb}_{12}$	17
I.8	Structure cristallographique du clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	18
I.9	Structure cristallographique d'un composé semi-Heusler.	19
I.10	Structure cristallographique de l'oxyde Na_xCoO_2	19
I.11	Structure cristallographique de la chalcopyrite FeS_2	20
I.12	Structure cristallographique de la chalcopyrite CuFeS_2	21
I.13	Comportement magnétique d'un diamagnétique.	23
I.14	Structure magnétique aléatoire d'un paramagnétique.	23
I.15	Aimantation et susceptibilité d'un paramagnétique.	23
I.16	Comportement d'un antiferromagnétique.	24
I.17	Structure magnétique d'un ferrimagnétique.	24
I.18	Structure magnétique d'un ferromagnétique.	25
I.19	Comportement magnétique d'un ferromagnétique.	25
II.1	Cycle de température des échantillons élaborés par voie solide.	32
II.2	Schéma de principe du SPS.	33
II.3	Photographies d'une pastille avant et après polissage.	33
II.4	Porte-échantillon de mesure de la résistivité électrique.	34
II.5	Porte-échantillon de mesure de S et κ	35
II.6	Principe de la résonance γ nucléaire.	37

II.7	Décalage des spectres d'absorption et d'émission du fait de l'énergie de recul.	38
II.8	Tableau périodique des éléments utilisés en spectrométrie Mössbauer.	39
II.9	Interaction monopolaire électrique et spectre Mössbauer associé	41
II.10	Interaction quadripolaire électrique et spectre Mössbauer associé	43
II.11	Effet de l'interaction dipolaire magnétique et spectre Mössbauer associé.	43
II.12	Effet des interactions combinées et spectre Mössbauer associé.	44
II.13	Schéma de désintégration nucléaire de l'isotope radioactif ^{57}Co vers ^{57}Fe .	45
II.14	Photographie du cryostat pour spectrométrie Mössbauer à basse température.	46
III.1	Allure des spectres Mössbauer sous champ selon le type de magnétisme.	51
III.2	Schémas en 3D représentant diverses vues du cryostat.	53
III.3	Photographie du porte-échantillon	54
III.4	Vues extérieure et intérieure du cryostat	54
III.5	Vue de l'aimant supraconducteur.	55
III.7	Vue du dispositif après installation	57
III.8	Exemples de mesures de pression et de température du système.	58
III.9	Spectres Mössbauer à 300 K et hors-champ magnétique appliqué du fer- α .	59
IV.2	Images MEB et spectres EDX pour le composé CuFeS_2 .	66
IV.3	Spectres Mössbauer en fonction de la température du composé CuFeS_2 .	67
IV.4	Variations thermiques de B_{hf} et de δ pour le composé CuFeS_2 .	68
IV.5	Cycles d'hystérésis à différentes températures pour CuFeS_2 .	69
IV.6	Zoom des cycles d'hystérésis du CuFeS_2 .	70
IV.7	Courbes d'aimantation ZFC-FC pour le composé CuFeS_2 sous $H=100$ Oe.	71
IV.8	Influence du champ appliqué sur les courbes ZFC/FC de CuFeS_2 .	71
V.1	Diffractogramme de rayons X des composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$.	78
V.2	Evolution du paramètre de maille en fonction de la composition.	78
V.3	Image HAADF-STEM de l'échantillon $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ pour $x = 0,30$.	79
V.4	Résultats des analyses par SAT de l'échantillon $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ pour $x = 0,30$.	80
V.5	Courbes d'aimantation à différentes températures des échantillons $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$.	81
V.6	Variations thermiques de la susceptibilité magnétique des $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$.	82
V.7	Résistivité électrique des composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ en fonction de la température.	83
V.8	Variations thermiques du coefficient Seebeck des composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$.	84
V.9	Variations thermiques de la conductivité thermique des composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$.	85

V.10	Conductivité thermique des composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ en fonction x	86
V.11	Facteur de puissance des composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ en fonction de la température.	87
V.12	Spectres Mössbauer en fonction de la température pour $x = 0,05$ et $x = 0,15$	88
V.13	Spectres Mössbauer en fonction de la température pour $x = 0,30$ et $x = 0,50$	89
V.14	Variation du déplacement isomérique à 300 K en fonction de x	90
V.15	Variation de la température de Debye en fonction de x	91

Introduction générale

En 1794, Volta semble avoir mis en évidence le phénomène thermoélectrique rapporté par Mario Glozzi en 1796 dans un ouvrage intitulé *Storiadella Fisica*. Volta avait constaté qu'une patte de grenouille plongée à son extrémité dans l'eau bouillante se trouvait excitée sous l'effet d'un courant électrique. Il s'agit bel et bien d'un phénomène thermoélectrique. Un peu plus tard, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck montre en 1821 qu'une aiguille métallique est déviée lorsque celle-ci est placée entre deux conducteurs de nature différente liés à leurs extrémités par des jonctions soumises à un gradient de température. Il pense être confronté à un comportement d'origine magnétique et pense ainsi fournir une explication à l'existence du champ magnétique terrestre. Il réalisa par la suite qu'un courant électrique créé par le gradient de température circule dans le circuit fermé et découvre ainsi l'effet éponyme. Le coefficient reliant ces deux grandeurs physiques est appelé pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck ($V K^{-1}$). Une dizaine d'années plus tard en 1834, le physicien français Jean-Charles Peltier découvre l'effet réciproque et complémentaire de l'*effet Seebeck* : une différence de température apparaît à la jonction de deux matériaux de nature différente traversée par un courant. C'est l'*effet Peltier* qui est à la base de la réfrigération électrique.

En 1851, William Thomson (Lord Kelvin) relie l'effet Seebeck et l'effet Peltier sur la base de la thermodynamique. Il montra en effet qu'un conducteur soumis à un gradient de température traversé par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Inversement, un courant électrique est généré par un conducteur soumis à un gradient de température et parcouru par un flux de chaleur. Il en conclut qu'une puissance thermique, absorbée ou émise, est liée au courant électrique et au gradient thermique. Un troisième effet thermoélectrique est né, appelé *effet Thomson*. En 1885, Rayleigh envisagea la possibilité d'utiliser les effets thermoélectriques pour générer de l'électricité. Finalement, le physicien allemand Edmund Altenkirch fût le premier à proposer une théorie satisfaisante de la ther-

moélectricité en 1909 en énonçant qu'un bon matériau thermoélectrique doit avoir un fort coefficient Seebeck (S), une faible résistivité électrique (ρ) et une faible conductivité thermique (κ) au travers du facteur de mérite thermoélectrique $ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa}$. Ce paramètre permet d'évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique.

L'intérêt croissant pour la thermoélectricité commence dès les années 1920, notamment dans le but de développer cette technologie pour la production de l'électricité. L'intérêt a encore progressé dans ce domaine suite à la découverte des matériaux semi-conducteurs à partir de la fin des années 1930. Vers 1950, Abraham Ioffe montre que les semi-conducteurs dopés ont un coefficient Seebeck élevé, ainsi qu'une faible conductivité thermique permettant l'obtention de valeurs de ZT élevées. Cette approche a motivé la recherche en thermoélectricité, notamment dans les laboratoires américains, où l'on découvre rapidement des semi-conducteurs avec un ZT autour de 1,5.

La recherche sur les matériaux thermoélectriques a connu un regain d'intérêt à la fin des années 1990, de par l'émergence de nouveaux concepts théoriques liés aux phénomènes de basse dimensionnalité et la possibilité d'élaborer et étudier des matériaux nanostructurés prometteurs pour les applications. De nouveaux matériaux présentant de meilleures performances sont aussi découverts parmi lesquels des oxydes, des séléniures et des sulfures. Certains de ces matériaux présentent des propriétés magnétiques intéressantes, corrélées aux propriétés de transport. Il s'avère donc particulièrement intéressant d'étudier l'impact du magnétisme sur la thermoélectricité, notamment dans les sulfures de fer, et c'est ce qui a motivé le présent travail.

Le premier chapitre présente des généralités sur la thermoélectricité et le magnétisme. Les principaux effets thermoélectriques y seront décrits, ainsi que leurs applications dans des dispositifs, suivis d'une présentation des critères de performances et de sélection des principaux matériaux utilisés. La fin du chapitre présentera la description des propriétés des différentes familles de matériaux magnétiques, et introduira le lien entre ces propriétés et la thermoélectricité.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des techniques expérimentales utilisées durant cette thèse, en particulier la méthode de synthèse des échantillons et les techniques de caractérisation structurales et magnétiques. La spectrométrie Mössbauer sera décrite en

détail, aussi bien sur ses aspects fondamentaux que sa mise en oeuvre expérimentale.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons l'installation d'un cryogénérateur équipé d'un aimant supraconducteur pour effectuer des mesures de spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude du chalcopyrite CuFeS_2 , un semiconducteur antiferromagnétique aux propriétés électriques et magnétiques particulières qui en font un candidat idéal pour étudier l'influence des défauts sur le comportement magnétique et thermoélectrique.

Enfin dans le cinquième et dernier chapitre, nous étudierons l'influence du dopage en fer sur les propriétés magnétiques et thermoélectriques des pyrites $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, dans le but d'optimiser ces dernières propriétés.

Ce travail s'est fait en collaboration avec l'équipe 'Matériaux et Energie' du laboratoire CRISMAT de Caen dans le cadre du projet RIN TEMPO et du projet Labex EMC3 Covatis. Les matériaux ont été synthétisés au CRISMAT, et l'analyse structurale des échantillons par diffraction X et par microscopie électronique à transmission pour les pyrites, ainsi que les caractérisations thermoélectriques y ont été effectuées.

Chapitre I

Généralités

Sommaire

I.1 Principaux effets thermoélectriques	7
I.1.1 Effet Seebeck	7
I.1.2 Effet Peltier	8
I.1.3 Effet Thomson	8
I.1.4 Les effets Nernst et Ettingshausen	9
I.2 Dispositifs thermoélectriques	9
I.2.1 Principes de fonctionnement	9
I.2.2 Applications	10
a) Application en mode génération d'électricité	11
b) Application en mode réfrigération	11
I.3 Critères de performances d'un matériau thermoélectrique	12
I.3.1 Critères de sélection des matériaux	14
I.3.2 Etat de l'art des matériaux thermoélectriques conventionnels	15
a) Régime des basses températures	15
b) Régime des températures proche de l'ambiante	16
c) Régime des températures moyennes (400 K – 750 K)	16
d) Régime des hautes températures	16
I.4 Nouvelles approches avec les nouveaux matériaux	17
I.4.1 Les matériaux basés sur les conventionnels	17
a) Les skutterudites	17
b) Les clathrates	18
c) Les semi-Heusler	18

d)	Les composés oxydes	19
I.4.2	Les composés chalcogénures (Te, Se, S)	20
a)	La pyrite FeS_2	20
b)	La chalcopyrite CuFeS_2	21
I.5	Généralités sur les propriétés magnétiques	22
I.5.1	Le diamagnétisme	22
I.5.2	Le paramagnétisme	23
I.5.3	L'antiferromagnétisme	24
I.5.4	Le ferrimagnétisme	24
I.5.5	Le ferromagnétisme	25
I.6	Lien entre magnétisme et thermoélectricité	26
	Références	27

I.1 Principaux effets thermoélectriques

I.1.1 Effet Seebeck

Lorsque l'on chauffe l'extrémité d'un matériau tandis que l'autre extrémité est maintenue à une température plus froide, les porteurs de charge majoritaires (électrons ou trous) situés du côté de la source chaude vont acquérir une énergie cinétique plus importante et auront tendance à diffuser vers le côté froid. C'est l'effet Seebeck, à l'origine d'un courant électrique longitudinal dans le matériau (Fig. I.1). La différence de potentiel ΔV qui apparaît aux extrémités d'un matériau est proportionnelle au gradient de température ΔT :

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

avec S le coefficient Seebeck qui s'exprime en V K^{-1} .

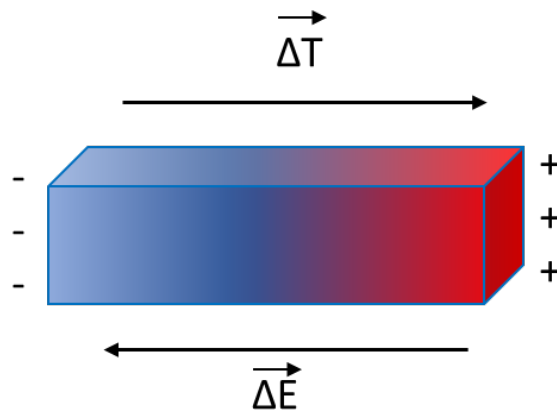


FIGURE I.1 – Schéma illustratif de l'effet Seebeck.

Le signe du coefficient Seebeck dépend de la nature des porteurs de charge dans un matériau. Pour un matériau de type p dont les porteurs de charges majoritaires sont les trous, le coefficient Seebeck est positif. Inversement pour un matériau de type n dont les porteurs de charges sont les électrons, le coefficient Seebeck est négatif. Le coefficient Seebeck est nul pour un matériau supraconducteur, du fait que les porteurs de charges ne transportent pas d'entropie dans l'état supraconducteur.

I.1.2 Effet Peltier

L'effet Peltier est en quelque sorte l'effet miroir de l'effet Seebeck. Un courant électrique I traversant une jonction entre deux matériaux A et B à la même température engendre un flux de chaleur Q à l'interface des deux matériaux. Le flux de chaleur dépend alors de la direction du courant électrique (Fig. I.2).

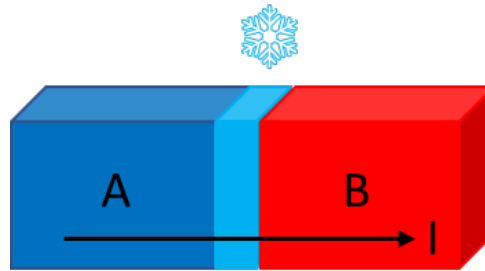


FIGURE I.2 – Schéma illustratif de l'effet Peltier.

L'effet Peltier illustre en fait la proportionnalité entre la puissance thermique Q induite dans un matériau par le courant I qui le traverse par la relation suivante :

$$Q = I\Pi \quad (I.2)$$

où Π est le coefficient Peltier exprimé en W/A ou V . Le coefficient Peltier peut être positif ou négatif. Son signe est relié au sens du courant : un courant circulant de A vers B va entraîner une libération de chaleur en B et une absorption en A pour un coefficient Peltier positif, et inversement dans le cas d'un coefficient Peltier négatif.

I.1.3 Effet Thomson

Le troisième effet thermoélectrique est l'effet Thomson qui met en évidence le lien entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier et consiste à appliquer un gradient de température au sein d'un matériau traversé par un courant. Ce dernier échange de la chaleur avec le milieu extérieur en émettant ou en absorbant de la chaleur en fonction du sens du courant (Fig. I.3).

La relation qui décrit cet effet et qui relie effet Seebeck et effet Peltier est donnée par :

$$\Pi = ST \quad (I.3)$$

où T est la température.

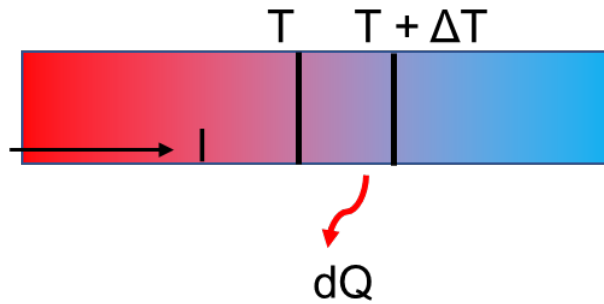


FIGURE I.3 – Schéma illustratif de l'effet Thomson.

I.1.4 Les effets Nernst et Ettingshausen

Pour rappel, l'effet Peltier consiste en l'apparition d'un gradient thermique longitudinal en présence d'une tension électrique elle-même longitudinale. L'effet transverse associé à l'effet Peltier est l'effet Ettingshausen : il correspond à la création d'un gradient thermique transverse en présence d'un champ électrique longitudinal et sous l'action d'un champ magnétique perpendiculaire [1].

Le signal Nernst est l'apparition d'une tension transverse, lorsqu'un échantillon est soumis à un gradient thermique en présence d'un champ magnétique B . Il correspond à l'effet transverse de l'effet Seebeck. Cet effet est présent dans les semi-conducteurs et certains supraconducteurs [2]. Il n'apparaît pas en revanche dans les métaux.

I.2 Dispositifs thermoélectriques

I.2.1 Principes de fonctionnement

La génération d'électricité et le refroidissement sont assurés par des dispositifs thermoélectriques appelées convertisseurs, refroidisseurs, ou encore générateurs thermoélectriques. Les plus courants industriellement comportent un assemblage de couples thermoélectriques formant un module thermoélectrique. Les couples sont formés de deux matériaux semiconducteurs, l'un de type n et l'autre de type p , qui vont être reliés en parallèle du point de vue thermique et en série du point de vue électrique (Fig. I.4).

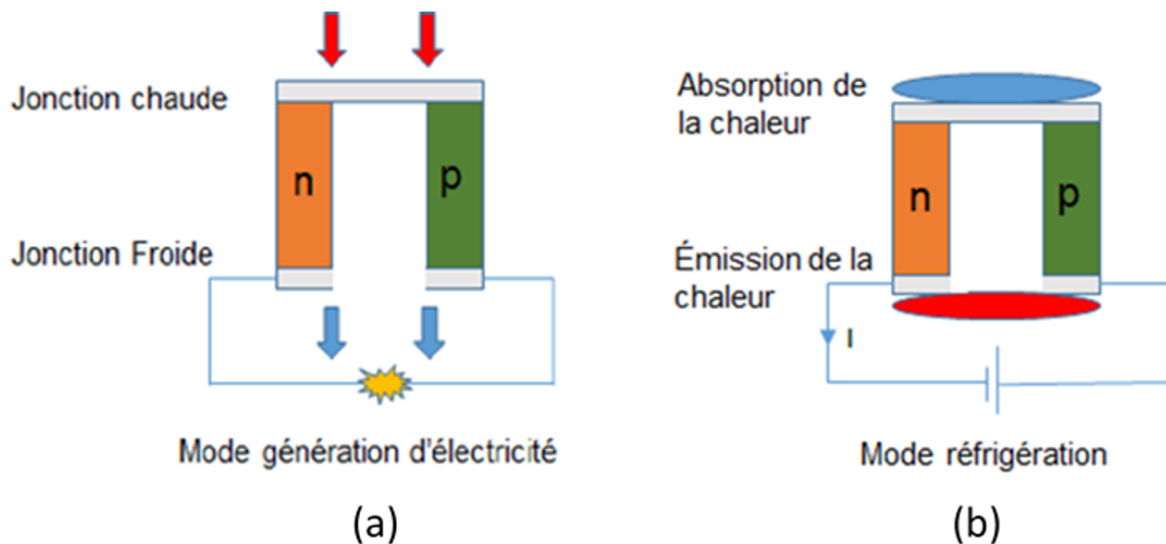


FIGURE I.4 – Thermocouple composé de deux branches n et p exploitant le principe de conversion d'énergie en mode génération (a) et en mode réfrigération (b).

En mode génération d'électricité, un gradient de température est appliqué à l'extrémité du couple. Ceci induit un passage des porteurs de charge (électron pour type n et trous pour type p) du côté chaud vers le côté froid, l'énergie moyenne des porteurs étant plus élevée du côté chaud que du côté froid. Un courant électrique est ainsi généré par effet Seebeck [Fig. I.4(a)].

En mode réfrigération, on fait circuler un courant électrique, créant une différence de température par effet Peltier. La chaleur est absorbée au niveau de la jonction froide avant d'être dissipée à la jonction chaude. Cela peut servir à fabriquer des réfrigérateurs ou bien des pompes à chaleurs [Fig. I.4(b)].

I.2.2 Applications

Les convertisseurs d'énergie basés sur la technologie thermoélectrique présente des intérêts indéniables comme :

- La possibilité de récupérer la chaleur perdue pour la transformer en énergie électrique ;
- La propreté pour l'environnement et l'absence des dégagements de gaz à effet de serre ;
- La quasi-absence de maintenance ;
- La facilité de la mise en œuvre.

a) Application en mode génération d'électricité

C'est grâce à l'effet Seebeck que les générateurs thermoélectriques ont connu le jour depuis 1961 pour alimenter sur de longues périodes les sondes spatiales lointaines de la NASA (Voyageur I et II, Galiléo, ...) connu sous le nom RTG (*Radioisotope Thermoelectric Generators*) [3]. Cette technologie est aussi utilisée comme source d'électricité pour les satellites. Dans ce cas, la source chaude est constituée d'un combustible nucléaire (PuO_2) dont le processus de désintégration fournit la chaleur nécessaire aux modules thermoélectriques.

Dans le domaine de l'automobile de nombreux constructeurs (BMW, Ford, Fiat, General Motors) mènent des recherches sur le développement de dispositifs thermoélectriques pour récupérer la chaleur perdue au niveau des points chauds de la voiture (moteur thermique, pot d'échappement, lors du freinage...) et la convertir en énergie électrique utile pour la recharge de la batterie par exemple.

Enfin les modules thermoélectriques peuvent aussi être utilisés dans l'industrie des télécommunications (alimentation des systèmes de communication d'urgence), dans l'industrie pétrolière et gazière (alimentation électrique des plates-formes...), dans la surveillance de l'environnement (stations météorologiques...), ou encore dans les aides à navigation (balises marines, éclairage des pistes d'atterrissage dans les aéroports...).

b) Application en mode réfrigération

Les dispositifs thermoélectriques pour la réfrigération Peltier présentent de faibles rendements, mais connaissent un regain d'intérêt liés aux considérations environnementales. Les modules Peltier sont utilisés pour des applications à petite échelle comme pour le refroidissement de composants électroniques (circuit intégrés, amplificateurs) ou optoélectroniques (diode laser, caméras Infrarouge, CCD).

Il existe aussi d'autres applications comme la réfrigération itinérante à petit volume (glacières réfrigérantes pour pique-nique). Dernièrement, cette technologie a fait son entrée dans le secteur de l'automobile aux États-Unis (Société Amerigon) pour des dispositifs de climatisation ou la réalisation de sièges chauffants.

I.3 Critères de performances d'un matériau thermoélectrique

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique est caractérisée par le facteur de mérite adimensionnel ZT , qui s'exprime en fonction du coefficient Seebeck S , de la résistivité électrique ρ et de la conductivité thermique κ par :

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (\text{I.4})$$

La performance d'un matériau thermoélectrique peut s'exprimer aussi en fonction du facteur de puissance $P = S^2 \sigma$, où σ est la conductivité électrique :

$$ZT = \frac{PT}{\kappa} \quad (\text{I.5})$$

Un matériau thermoélectrique idéal doit posséder un grand pouvoir thermoélectrique afin de convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel, une faible résistivité électrique pour limiter les pertes thermiques par effet joule et enfin une faible conductivité thermique pour maintenir le gradient de température le plus élevé possible. Une valeur de $ZT \geq 1$ est en général requise en vue des applications des matériaux thermoélectriques.

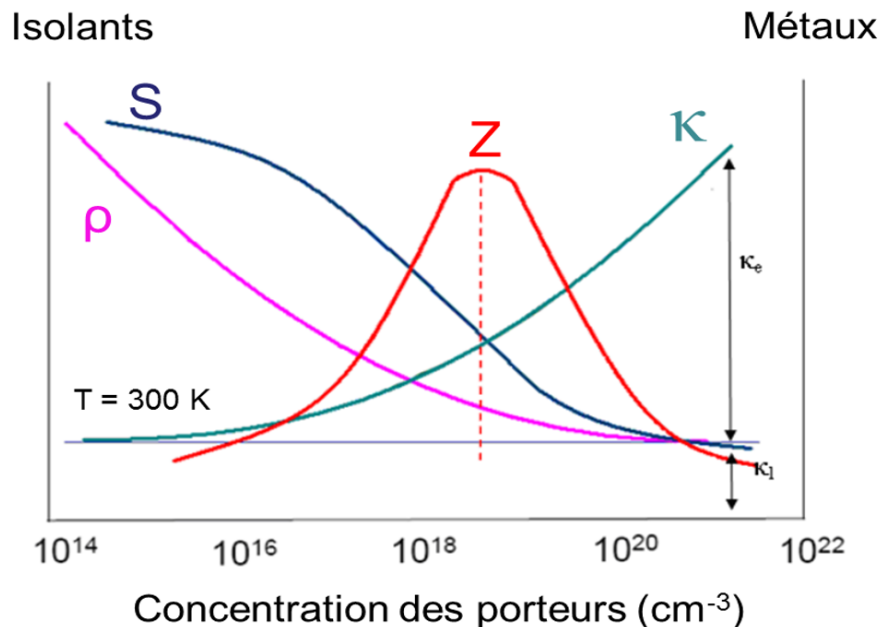


FIGURE I.5 – Schéma montrant l'évolution du coefficient Seebeck S , de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique κ , et enfin du facteur de mérite Z en fonction de la concentration de porteurs dans un matériau.

L'évolution des paramètres S , ρ , κ , ainsi que du facteur de mérite Z , en fonction de la concentration des porteurs de charge est représentée sur la figure 1.5. La conductivité thermique augmente en général avec la concentration de porteurs, *a contrario* de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck. Ces trois paramètres sont interdépendants, et le facteur de mérite Z passe par un maximum pour une concentration de porteurs intermédiaire entre celle des isolants et des métaux de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} , c'est le domaine des semi-conducteurs dégénérés et des semi-métaux.

Les isolants présentant généralement les plus fortes valeurs du coefficient Seebeck et de la résistivité ne sont pas les meilleurs candidats pour la thermoélectricité en raison d'une conductivité thermique trop faible. Il est en de même pour les "bons" métaux malgré leur excellente conduction thermique. Le ZT des métaux est pénalisé par leur faible résistivité et un coefficient Seebeck amoindri par une faible contribution des phonons à la conductivité thermique globale. Celle-ci peut s'exprimer en effet comme la somme d'une contribution électronique (κ_e) et d'une contribution due au réseau cristallin (κ_l) : $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$.

Les propriétés électriques et thermiques étant dépendantes les unes les autres, gagner sur l'une peut faire perdre sur l'autre. L'optimisation d'un matériau thermoélectrique est donc un challenge délicat pour lequel il s'agit de trouver un meilleur compromis entre les différents paramètres physiques caractéristiques.

Les méthodes de réduction de la conductivité thermique visent en général le terme de réseau κ_l , puisque la partie électronique est directement liée à la résistivité. Un matériau avec N atomes par maille peut présenter $3N$ modes de phonons, dont 3 modes acoustiques et $3(N - 1)$ modes optiques. Il s'agit, pour des structures cristallines complexes, d'augmenter la contribution des phonons optiques, puisque la chaleur est véhiculée principalement par les phonons acoustiques.

De même, la diffusion des phonons peut être amoindrie par l'utilisation de solutions solides, due à la variation de masse sur un site cristallographique. Il en est de même pour des matériaux nanocristallins pour lesquels les effets de joints de grains vont conduire à une réduction du libre parcours moyen des phonons acoustiques et donc, de la conductivité thermique du réseau.

I.3.1 Critères de sélection des matériaux

Comme nous l'avons exposé, les paramètres thermoélectriques varient de manière antagoniste, et plusieurs approches ont été proposées pour mieux comprendre les phénomènes de transport dans les matériaux. La résolution de l'équation de Boltzmann a été largement utilisée pour analyser les phénomènes de transport dans les semi-conducteurs et les métaux. Ces calculs ont montré que la valeur du facteur de mérite ZT dépend des mécanismes de diffusion des porteurs de charge et des propriétés du matériau via le paramètre β :

$$\beta \simeq m^{3/2} \mu / \kappa_r \quad (\text{I.6})$$

où m est la masse effective des électrons.

Ainsi les études de Goodman [4], Mahan[5], Ioffe [6] et Goldsmid [7] ont conduit à une liste de critères de sélection des matériaux en vue d'optimiser les effets thermoélectriques pour les applications :

- Avoir une plage de concentration de porteurs de charges entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3}
- Pour une température T , situé le niveau de Fermi E_F à quelques $k_B T$ ($k_B T$: constante de Boltzman) du bord de bande est favorable à la conversion d'énergie.
- Elaborer des solutions solides pour augmenter le désordre afin d'optimiser le paramètres μ / κ_r
- Maximiser le produit $m^{3/2} \mu$ avec des composés à structure de bande multi-vallées, ce qui revient à travailler avec des structures à symétries élevées comme la structure cubique.
- Travailler avec des matériaux à liaison plutôt covalente, une faible différence d'électro-négativité entre éléments permettant de maximiser la mobilité des porteurs μ
- Utilisation des composées multi-éléments avec une forte masse atomique (des éléments situés à droite du tableau périodique) à grande maille et à faible température de Debye pourrait diminuer la conductivité thermique du réseau.

I.3.2 Etat de l'art des matériaux thermoélectriques conventionnels

Les matériaux appelés conventionnels sont ceux qui sont utilisés dans des machines thermoélectriques actuelles que ce soit en mode génération d'électricité ou réfrigération. Bien que découverts depuis de nombreuses années, les matériaux décrits dans cette partie font toujours l'objet de recherches en vue d'améliorer leurs propriétés physiques. Chaque type de matériaux opère dans une gamme de température particulière comme l'illustre la figure I.6.

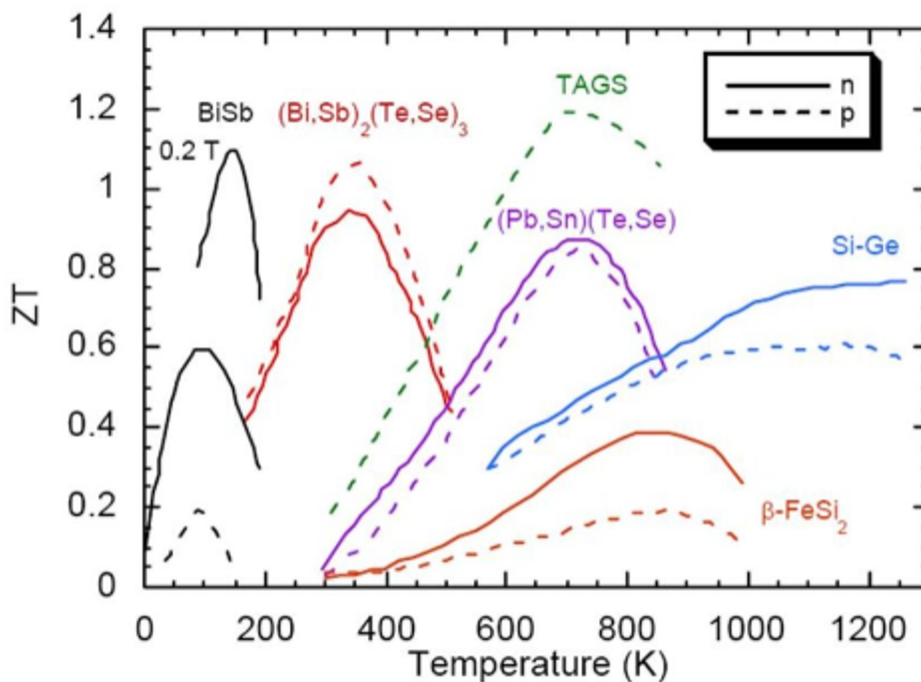


FIGURE I.6 – Dépendance du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les matériaux classique type n et p.

a) Régime des basses températures

Pour les applications à basse température, les matériaux les plus utilisés sont les alliages semi-conducteurs de type n à base de bismuth et d'antimoine (Bi-Sb). Les valeurs de ZT atteintes sont de l'ordre de 0,6 au voisinage de la température de l'azote liquide. Pour les alliages de type p, le rendement est trop limité par la faible valeur de $ZT \approx 0,2$ pour envisager une éventuelle application cryogénique.

b) Régime des températures proche de l'ambiante

Dans cette plage de température, c'est le Bi_2Te_3 découvert par Goldsmid il y a une soixantaine d'années qui présente les meilleures performances. Celui-ci est très largement utilisé dans les applications pour le refroidissement Peltier. Le composé, quand il est allié au Sb_2Te_3 , présente de bonnes performances thermoélectriques avec un facteur de mérite ZT autour de 1, grâce à une faible conductivité thermique de l'ordre de $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

c) Régime des températures moyennes (400 K – 750 K)

Autour de 450 K, les alliages à base de Bi_2Te_3 ne sont plus stables chimiquement, il est nécessaire de se tourner vers les alliages à base de plomb, d'étain, de tellure et de sélénium qui sont les plus couramment utilisés. Pour le tellure de plomb PbTe , un facteur de mérite ZT proche de 1 peut-être atteint pour des solutions solides où Pb est substitué par Sn (alliages de type n). Il s'avère que les alliages de type p présentent des problèmes de stabilité chimique. La branche p est alors assurée par un matériau de type TAGs (Tellure, Argent, Germanium, Antimoine).

Dans la même gamme de température que PbTe , la phase β du disiliciure de fer ($\beta\text{-FeSi}_2$) présente des propriétés thermoélectriques modestes, mais cette phase présente l'avantage d'être inerte vis-à-vis de l'oxydation.

d) Régime des hautes températures

Dans les hautes températures, les matériaux les plus utilisés sont les alliages à base de Silicium et Germanium. Ils peuvent fonctionner à des températures allant jusqu'à 1300 K sans aucune dégradation notable [8]. Depuis 1976, ces matériaux ont définitivement remplacé la famille des PbTe dans les applications spatiales aux USA. Nous pouvons constater que les matériaux conventionnels possèdent des valeurs expérimentales de ZT faibles pour permettre à la thermoélectricité de rentrer en concurrence avec les systèmes de refroidissement ou de génération d'électricité. Il faudrait alors atteindre des valeurs de ZT autour de 2 à 3.

I.4 Nouvelles approches avec les nouveaux matériaux

I.4.1 Les matériaux basés sur les conventionnels

Les recherches effectuées depuis les années 1990 sont bien sûr motivées par l'espoir de trouver des matériaux thermoélectriques avec des valeurs de ZT supérieures à l'unité. La plupart des études sur les nouveaux matériaux thermoélectriques ont été motivées par le concept du PGEC (*Phonon Glass Electron Cristal*), proposé par G.A Slack en 1997 [9]. L'idée est de fabriquer un matériau dans lequel la diffusion des phonons est forte et proche de celle que l'on aurait dans un verre, et en même temps avoir une mobilité des porteurs de charges suffisamment élevée pour avoir une faible résistivité électrique comme dans les métaux. Parmi les matériaux respectant ces conditions figurent les matériaux à cage comme les skutterudites [10, 11], les phases de Zintl [12, 13], les clathrates [14], les semi-Heusler [15] et les oxydes [16].

a) Les skutterudites

Les composés skutterudites sont parmi les plus étudiés depuis une dizaine d'années et font partie des matériaux les plus prometteurs pour des applications à température intermédiaire (600 K – 900 K). Ils remplissent les conditions pour l'obtention d'un facteur de mérite ZT élevé avec une masse atomique des éléments relativement importante, une grande mobilité des porteurs de charge et un grand paramètre de maille (9 Å).

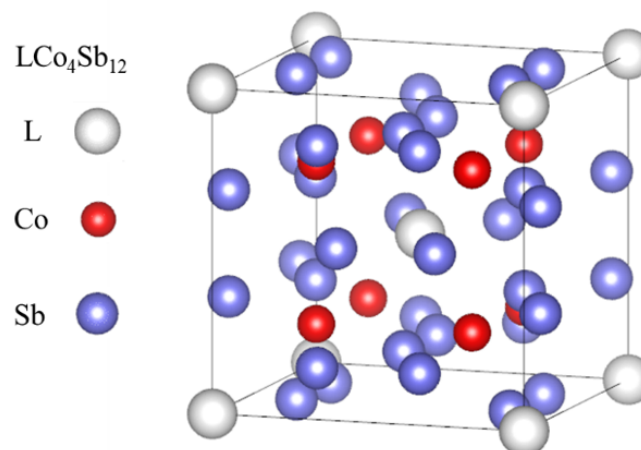


FIGURE I.7 – Structure cristallographique de la phase LCo_4Sb_{12} où L représente une lacune.

Les skutterudites regroupent des composantes binaires de type MV_3 où M est un atome métallique (Co, Rh, ou Ir) et V un atome de type pnictogène (Sb, P, ou As). La structure laisse apparaître deux lacunes par maille pouvant accueillir des atomes alcalin, alcalins-terreux, ou de terres rares. La formule chimique devient LM_4V_{12} où L est une lacune (Fig. I.7). Un tel remplissage favorise de bonnes performances d'un point de vue des propriétés thermoélectriques. Ainsi une augmentation du facteur de mérite ZT jusqu'à 1,4 a été observée pour un matériau type p et jusqu'à 1,2 pour un matériau type n.

b) Les clathrates

Les clathrates constituent une deuxième grande famille de composés présentant un fort potentiel thermoélectrique. Les clathrates sont des solides avec des structures appelées I et II dans lesquelles les atomes forment des cages dans lesquelles on peut insérer des atomes lourds tels que des terres rares ou des alcalino-terreux. Ces atomes insérés jouent le rôle d'oscillateurs qui sont responsables de la diminution de la conductivité thermique du réseau.

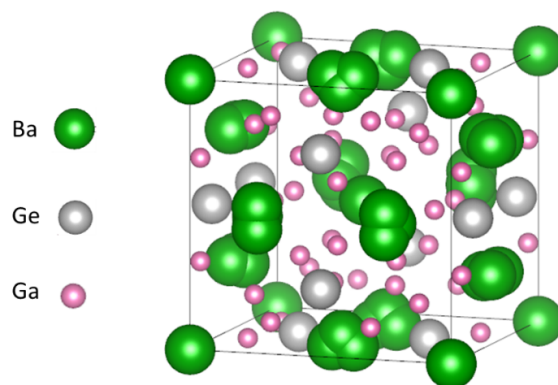


FIGURE I.8 – Structure cristallographique du clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$.

L'un des clathrates de type I les plus connus est le $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ qui présente une structure cubique avec 46 atomes (Fig. I.8). La valeur de la conductivité thermique pour ce composé est proche de celle du verre ($\kappa = 1,25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) et le facteur de mérite atteint la valeur de 1,35 à haute température. Néanmoins, ces matériaux sont plutôt coûteux vus les éléments qui le composent (Ge, Ga,...).

c) Les semi-Heusler

Les composés semi-Heusler de formule générale $MNiSn$ (où $M = \text{Zr, Ti ou Hf}$) sont également des candidats potentiels pour la génération d'électricité dans la même gamme de température que les skutterudites et les clathrates. Les substitutions atomiques permettent

de moduler les propriétés de transport. Toutefois, en raison de la simplicité de la structure (Fig. I.9), la conductivité thermique reste un peu trop élevée ce qui limite le paramètre ZT à des valeurs inférieures à 1 ($ZT = 0,7$ à 750 K).

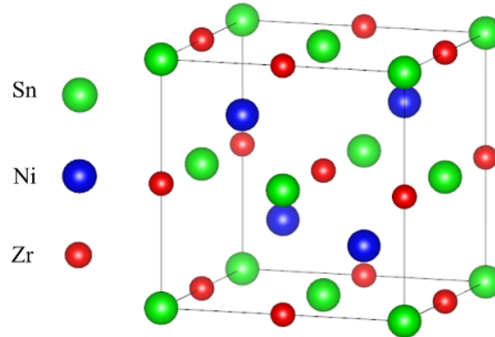


FIGURE I.9 – Structure cristallographique d'un semi-Heusler.

d) Les composés oxydes

L'intérêt des oxydes vis à vis des applications thermoélectriques réside en leur excellente stabilité thermique et chimique, ainsi que par la présence d'éléments non toxiques, abondants et peu chers. Le caractère ionique des liaisons chimiques favorise une faible mobilité des porteurs de charges. Il en résulte de faibles valeurs de facteurs de puissance en raison d'une trop grande résistivité électrique.

A titre d'exemple, un oxyde métallique tel que le cobaltate de sodium (Na_xCoO_2 avec $x = 0,7$), étudié par Terasaki en 1997 [16], présente un facteur de puissance à 300 K équivalent à celui de Bi_2Te_3 . Cet oxyde présente une structure lamellaire, constitué d'octaèdres CoO_2 séparés par des plans remplis de Na (Fig. I.10).

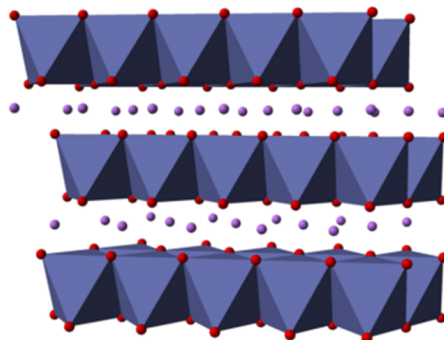


FIGURE I.10 – Structure cristallographique de l'oxyde Na_xCoO_2 .

I.4.2 Les composés chalcogénures (Te, Se, S)

Par rapport aux oxydes, les chalcogénures présentent en général une plus grande conductivité électrique en raison du caractère plus covalent des liaisons atomiques. Il s'agit de composés comportant au moins un élément chalcogène (O, S, Se, Te, ...). Parmi les plus étudiés figurent les composés à base de tellure comme le Bi_2Te_3 et le PbTe . Le tellure étant un élément cher et peu abondant, ce sont aujourd'hui les séléniures et les sulfures qui font l'objet de nombreux travaux de recherche par la communauté scientifique de la thermoélectricité. Ainsi, des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été observées dans des chalcogénures d'étain (SnSe et SnTe), et dans des sulfures à base de cuivre tels que les tétraédrites, les colusites [17–19]. Ces dernières présentent très souvent une très faible conductivité thermique en raison de leur structure cristalline complexe, un grand coefficient Seebeck et des propriétés électriques modulables en fonction des substitutions chimiques et/ou des lacunes.

a) La pyrite FeS_2

La pyrite est l'un des sulfures les plus abondants de la croûte terrestre dans différents environnements géologiques [20]. Elle est connue depuis le moyen âge et est utilisée dans le commerce et l'industrie. Avoir un semi-conducteur comme la pyrite à faible coût non toxique et respectueux de l'environnement avec un gap de l'ordre de $\approx 1 \text{ eV}$ [21–24] a encouragé les chercheurs au cours de ces dernières décennies à mener de nombreuses études visant à clarifier les possibles applications notamment dans le photovoltaïque, l'optoélectronique et dans les générateurs thermoélectriques.

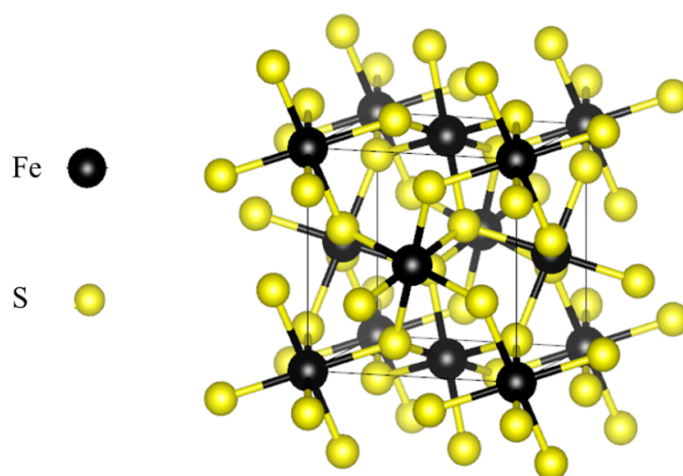


FIGURE I.11 – structure cristallographique de la chalcopyrite FeS_2 .

La pyrite cristallise dans le système cubique, de groupe d'espace $Pa\bar{3}$ avec un paramètre de maille $a = 5,416\text{\AA}$ (Fig. I.11). Jusqu'à très récemment les caractérisations des propriétés thermoélectriques ont été principalement effectuées sur des minéraux naturels. Des études ont montré que la pyrite présente un ZT très faible, autour de $\approx 10^{-5}$ – 10^{-3} [25, 26] et un $P \approx 10^{-7}$ – $10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ à 400 K [26–30]. Ces performances thermoélectriques relativement mauvaises sont principalement dues à une trop grande résistivité électrique et à une forte conductivité thermique. Ainsi le prototype de thermogénérateur construit par Logroño et Constance à base de pyrite ne convertit que 10^{-3} % de l'énergie thermique en électricité. Des effets de substitution du cobalt par du fer pourrait affecter la conductivité thermique et améliorer les propriétés thermoélectriques. C'est ce qui a motivé l'étude qui sera présentée dans le chapitre V.

b) La chalcopyrite CuFeS_2

Les chalcopyrites cristallisent dans un réseau tétragonal avec un groupe d'espace I-42d dérivé de la structure de type diamant par la distribution alternée des ions Cu et Fe et entourée d'un tétraèdre d'atomes de S. Les valeurs des paramètres de maille sont $a = 5,28\text{\AA}$ et $c = 10,42\text{\AA}$ (Fig. I.12).

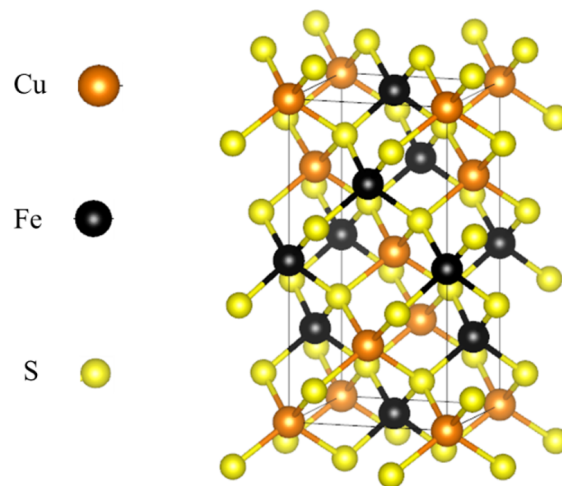


FIGURE I.12 – structure cristallographique de la chalcopyrite CuFeS_2 .

Le composé est un semi-conducteur magnétique, avec un ordre antiferromagnétique des moments magnétiques des ions Fe^{3+} jusqu'à 823 K [31]. A basse température, la valeur du moment magnétique est de $3,85\mu_B$ et est inférieure à celle attendue pour Fe^{3+} ($5\mu_B$) [32]. Le coefficient Seebeck rapporté par Teranishi est $S = -480\mu\text{V/K}$ à la température ambiante [31]. Le composé stœchiométrique possède une faible conductivité électrique et une faible mo-

bilité de porteurs de charges. L'optimisation des propriétés de transport peut être ajustée en jouant sur les écarts de stœchiométrie. L'ajout de lacunes de soufre dans la structure permet d'atteindre des valeurs de ZT de 0,23 à 570 K pour $\text{CuFeS}_{1,8}$ [33]. Des études récentes sur des matériaux de type $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ avec ($x = 0,01$, $x = 0,03$, $x = 0,05$, $x = 0,1$) ont montré des valeurs de conductivité thermique plutôt faibles, autour de $1 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 700 K (pour $x = 0,1$) [34], avec une valeur de ZT de 0,33 reportée pour $x = 0,05$ à 700 K. Ceci montre que l'introduction de dopants et de lacunes dans la structure influe sur les propriétés thermiques et électriques des chalcopyrites. Ceci montre l'intérêt du composé CuFeS_2 qui fera l'objet d'une caractérisation structurale et magnétique présentée dans le chapitre IV.

I.5 Généralités sur les propriétés magnétiques

À l'échelle macroscopique, les propriétés d'un matériau magnétique sont gouvernées par le comportement des moments magnétiques des atomes. La naissance de ces moments magnétiques est liée aux interactions et aux mouvements des électrons au sein du matériau. Il existe alors selon une description classique : un moment magnétique orbitale dû aux mouvements des électrons autour du noyau, et un moment magnétique de spin dû à sa rotation sur lui-même.

Le comportement magnétique de chaque matériau est lié à sa nature (positions des atomes voisins, température ...), on peut alors distinguer les propriétés magnétiques d'un matériau en appliquant un champ magnétique extérieur qui produit une aimantation M proportionnelle au champ magnétique H selon la relation : $M = \chi H$ où χ est la susceptibilité magnétique.

On peut classer les matériaux magnétiques selon la valeur et le signe de la susceptibilité magnétique χ . On distingue alors différents types de magnétisme.

I.5.1 Le diamagnétisme

Pour un matériau dont les atomes ne portent pas de moment magnétique permanent, l'aimantation est nulle en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Cependant, l'application d'un champ magnétique conduit à la création d'une aimantation d'intensité faible dans la direction opposée au champ extérieur ($\chi < 0$). Au niveau microscopique, les moments magnétiques s'alignent avec le champ externe dans le sens opposé (Fig I.13). On peut citer comme exemple de matériaux diamagnétiques : le silicium, l'or et le quartz ...

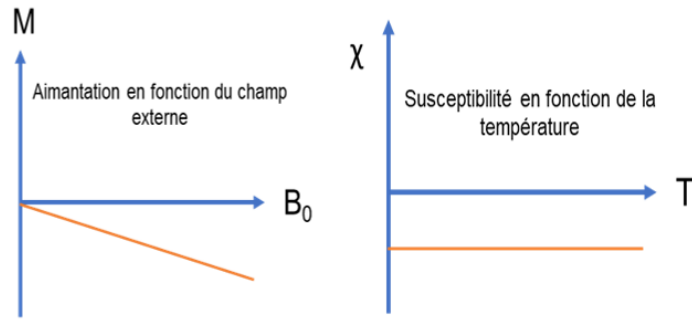


FIGURE I.13 – Aimantation en fonction d’un champ interne, susceptibilité en fonction de la température d’un matériau diamagnétique.

I.5.2 Le paramagnétisme

Dans un matériau paramagnétique, les moments magnétiques n’interagissent pas entre eux et sont aléatoirement orientés dans toutes les directions sous l’effet de l’agitation thermique donnant lieu à une aimantation résultante nulle (Fig. I.14). En présence d’un champ magnétique extérieur, l’orientation progressive des moments magnétiques selon la direction du champ appliqué induit une aimantation (Fig. I.15)(b). La susceptibilité d’un matériau paramagnétique est inversement proportionnelle à la température suivant la loi de Curie : $\chi = C/T$ où C est la constante de Curie.

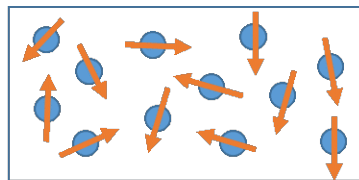


FIGURE I.14 – Structure magnétique aléatoire d’un paramagnétique en champ nul.

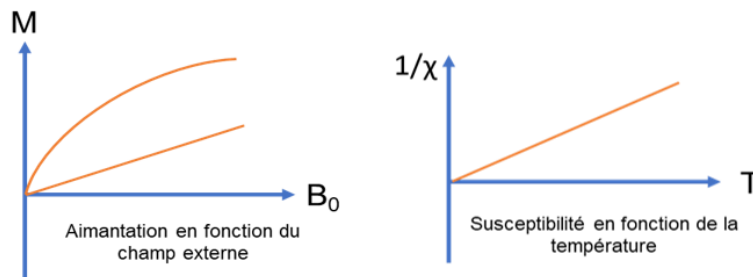


FIGURE I.15 – Aimantation en fonction d’un champ interne (a) et susceptibilité en fonction de la température (b) d’un matériau paramagnétique.

I.5.3 L'antiferromagnétisme

Dans un composé antiferromagnétique (AF), les moments magnétiques sont ordonnés à basse température et orientés antiparallèlement du fait d'interactions d'échanges négatives. L'aimantation résultante est nulle en l'absence de champ appliqué. Les moments magnétiques pouvant légèrement se désordonner sous l'effet de l'agitation thermique, une faible aimantation résultante apparaît et augmente avec la température jusqu'à la température de Néel (T_N) (Fig. I.16). Au-delà de T_N , les effets de l'agitation thermique dominent et on retrouve une variation thermique de la susceptibilité analogue à celle d'un paramagnétique.

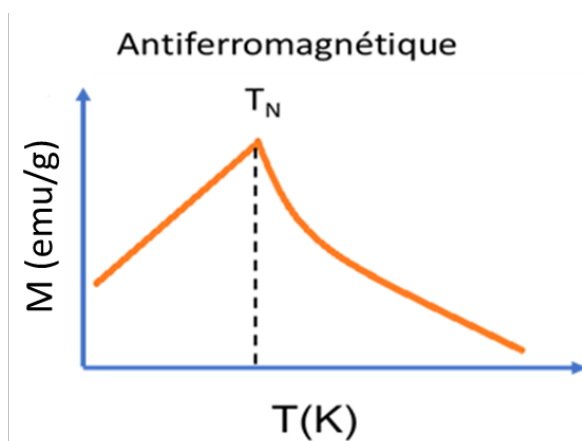


FIGURE I.16 – Aimantation en fonction de la température dans le cas d'un matériau antiferromagnétique.

I.5.4 Le ferrimagnétisme

Les moments magnétiques d'un ferrimagnétique sont, à l'instar d'un antiferromagnétique, anti-parallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau (Fig. I.17). Au-delà d'une certaine température, appelée température de Curie T_C , le ferrimagnétisme disparaît du fait de l'agitation thermique et le matériau devient paramagnétique.

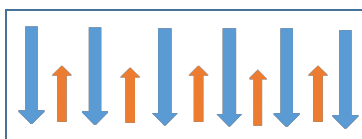


FIGURE I.17 – Structure magnétique d'un ferrimagnétique.

I.5.5 Le ferromagnétisme

Un corps ferromagnétique est caractérisé par un alignement parallèle des moments magnétiques à l'échelle microscopique du fait d'interactions d'échange positives. Une aimantation spontanée du matériau apparaît même en absence de champ externe au sein de domaines magnétiques appelés domaines de Weiss (Fig. I.18).

L'application d'un champ magnétique provoque une forte aimantation qui peut être conservée même en champ nul (aimantation rémanente). Cette aimantation correspond à une orientation des moments magnétiques des atomes voisins qui interagissent entre eux dans une même direction (Fig. I.19). Au dessus de T_C , le matériau devient paramagnétique suite à l'agitation thermique qui brise l'ordre ferromagnétique. La susceptibilité magnétique χ peut s'écrire alors selon la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (I.7)$$

où θ_p est la température de Curie paramagnétique, qui est souvent légèrement supérieure à T_C .

On peut classer aussi les matériaux ferromagnétiques selon la forme du cycle d'hystérésis, il existe alors deux catégories à savoir les ferromagnétique doux et les ferromagnétiques durs qà la base de la fabrication d'aimants permanents.

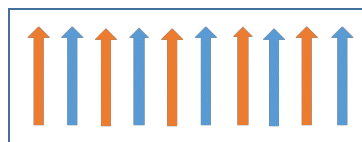


FIGURE I.18 – Structure magnétique d'un ferrimagnétique.

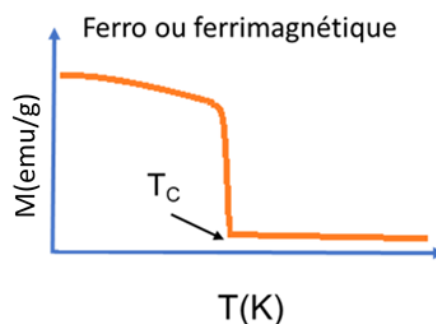


FIGURE I.19 – Aimantation en fonction de la température dans le cas d'un matériau ferromagnétique.

I.6 Lien entre magnétisme et thermoélectricité

Le magnétisme peut avoir un impact important sur le coefficient Seebeck en jouant sur une modification de la structure de bande, mais aussi grâce aux effets induits sur l'entropie du matériau [35]. Certains paramètres thermoélectriques sont sensibles à l'application d'un champ magnétique comme la résistivité au travers de la loi de Wiedemann-Franz, mais aussi la conductivité thermique au travers de fortes interactions entre spins et phonons [36].

Selon la formule de Mott, le coefficient Seebeck pour un métal ou un semiconducteur dégénéré est proportionnel à la dérivée de la conductivité σ par rapport à l'énergie E au niveau de Fermi [37] :

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (\text{I.8})$$

avec $\sigma(E) = en(E)\mu(E)$, n est la densité de porteurs et μ la mobilité des porteurs.

Une distribution asymétrique de la conductivité électrique entraîne alors une forte augmentation de S et donc des performances thermoélectriques. Ceci peut être réalisé par distorsion de la densité d'états électroniques en introduisant des impuretés [38], ou bien par application d'un champ magnétique comme observé dans des multicouches Co/Pt [39].

Dans le cas des oxides, les fortes corrélations électroniques peuvent conduire à l'existence de valeurs quasi constantes du coefficient Seebeck, de la température ambiante jusqu'à 1000 K, renforcées par le spin et la contribution orbitale [40, 41]. À très basse température, à mesure que la susceptibilité magnétique augmente, une grande puissance magnétothermique peut apparaître du fait d'une diminution de l'entropie des spins paramagnétiques comme observé dans Na_xCoO_2 [42], dans les misfits cobaltites [43] ou plus récemment dans les sulfures [44].

Références

- [1] A. V. ETTINGSHAUSEN et W. NERNST : Ueber das auftreten electromotorischer kräfte in metallplatten, welche von einem wärmestrome durchflossen werden und sich im magnetischen felde befinden. *Annalen der Physik und Chemie*, 265:343–347, 1886. [9](#)
- [2] R. BEL, K. BEHNIA, Y. NAKAJIMA, K. IZAWA, Y. MATSUDA, H. SHISHIDO, R. SETTAI et Y. ONUKI : Giant nernst effect in CeCoIn₅. *Physical Review Letters*, 92:217002, 5 2004. [9](#)
- [3] R. L. HEACOCK : The voyager spacecraft. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 194:211–224, 6 1980. [11](#)
- [4] C. H.L. GOODMAN : The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 6:305–314, 9 1958. [14](#)
- [5] G. MAHAN, B. SALES et J. SHARP : Thermoelectric materials : New approaches to an old problem. *Physics Today*, 50:42–47, 3 1997. [14](#)
- [6] A. F. IOFFE, L. S. STIL'BANS, E. K. IORDANISHVILI, T. S. STAVITSKAYA, A. GELBTUCH et George VINEYARD : Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. *Physics Today*, 12:42–42, 5 1959. [14](#)
- [7] H. J. GOLDSMID : *Thermoelectric Refrigeration*. Springer US, 1964. ISBN 978-1-4899-5725-2. [14](#)
- [8] R. C. O'BRIEN, R. M. AMBROSI, N. P. BANNISTER, S. D. HOWE et H. V. ATKINSON : Safe radioisotope thermoelectric generators and heat sources for space applications. *Journal of Nuclear Materials*, 377:506–521, 7 2008. [16](#)
- [9] G. A. SLACK : Design concepts for improved thermoelectric materials. *MRS Proceedings*, 478:47, 2 1997. [17](#)
- [10] X. SHI, J. YANG, J. R. SALVADOR, M. CHI, J. Y. CHO, H. WANG, S. BAI, J. YANG, W. ZHANG et L. CHEN : Multiple-filled skutterudites : High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *Journal of the American Chemical Society*, 133:7837–7846, 5 2011. [17](#)
- [11] S. BALLIKAYA, G. WANG, K. SUN et C. UHER : Thermoelectric properties of triple-filled Ba_xYb_yIn_zCo₄Sb₁₂ skutterudites. *Journal of Electronic Materials*, 40:570–576, 5 2011. [17](#)

- [12] G. Jeffrey SNYDER, M. CHRISTENSEN, E. NISHIBORI, T. CAILLAT et B. Brummerstedt IVERSEN : Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties. *Nature Materials*, 3:458–463, 7 2004. [17](#)
- [13] E. S. TOBERER, C. A. COX, S. R. BROWN, T. IKEDA, A. F. MAY, S. M. KAUZLARICH et G. Jeffrey SNYDER : Traversing the metal-insulator transition in a zintl phase : Rational enhancement of thermoelectric efficiency in $Yb_{14}Mn_{1-x}Al_xSb_{11}$. *Advanced Functional Materials*, 18:2795–2800, 9 2008. [17](#)
- [14] J. MARTIN, H. WANG et G. S. NOLAS : Optimization of the thermoelectric properties of $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$. *Applied Physics Letters*, 92:222110, 6 2008. [17](#)
- [15] J. MAO, J. ZHOU, H. ZHU, Z. LIU, H. ZHANG, R. HE, G. CHEN et Z. REN : Thermoelectric properties of n-type ZrNiPb-based half-Heuslers. *Chemistry of Materials*, 29:867–872, 1 2017. [17](#)
- [16] I. TERASAKI, Y. SASAGO et K. UCHINOKURA : Large thermoelectric power in $NaCo_2O_4$ single crystals. *Physical Review B*, 56:R12685–R12687, 11 1997. [17](#), [19](#)
- [17] P. LEMOINE, C. BOURGÈS, T. BARBIER, V. NASSIF, S. CORDIER et E. GUILMEAU : High temperature neutron powder diffraction study of the $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ and $Cu_4Sn_7S_{16}$ phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 247:83–89, 3 2017. [20](#)
- [18] K. SUEKUNI, K. TSURUTA, M. KUNII, H. NISHIATE, E. NISHIBORI, S. MAKI, M. OHTA, A. YAMAMOTO et M. KOYANO : High-performance thermoelectric mineral $Cu_{12-x}Ni_xSb_4S_{13}$ tetrahedrite. *Journal of Applied Physics*, 113:043712, 1 2013.
- [19] P. VAQUEIRO, G. GUÉLOU, A. KALTZOGLU, R. I. SMITH, T. BARBIER, E. GUILMEAU et A. V. POWELL : The influence of mobile copper ions on the glass-like thermal conductivity of copper-rich tetrahedrites. *Chemistry of Materials*, 29:4080–4090, 5 2017. [20](#)
- [20] K. W. Kenneth R. A. BIDEAUX, A. Richard et M. C. Nichols J. W. ANTHONY, éditeurs. *Handbook of Mineralogy. Volume I (Elements, Sulfides, Sulfosalts)*, volume 1. Mineralogical Society of America, 1990. [20](#)
- [21] V. K. GUDELLI, V. KANCHANA, S. APPALAKONDAIAH, G. VAITHEESWARAN et M. C. VALSAKUMAR : Phase stability and thermoelectric properties of the mineral FeS_2 : An ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:21120–21131, 10 2013. [20](#)

- [22] I. HARRAN, Y. LI, H. WANG, Y. CHEN et Y. NI : Iron disulfide compound : a promising thermoelectric material. *Materials Research Express*, 4:105907, 10 2017.
- [23] D. BANJARA, Y. MALOZOVSKY, L. FRANKLIN et D. BAGAYOKO : First-principles studies of electronic, transport and bulk properties of pyrite FeS₂. *AIP Advances*, 8:025212, 2 2018.
- [24] T. HARADA : Transport properties of iron dichalcogenides FeX₂ (X=S, Se and Te). *Journal of the Physical Society of Japan*, 67:1352–1358, 4 1998. [20](#)
- [25] K. KATO, Y. OKAMOTO, J. MORIMOTO et T. MIYAKAWA : The thermoelectric properties of FeS₂. *Journal of Materials Science Letters*, 16:914–916, 1997. [21](#)
- [26] P. A. POPOV, P. P. FEDOROV et S. V. KUZNETSOV : Thermal conductivity of FeS₂ pyrite crystals in the temperature range 50-300 K. *Crystallography Reports*, 58:319–321, 3 2013. [21](#)
- [27] F. Gordon SMITH : Variation in the properties of pyrite. *American Mineralogist*, 27:1–19, 1 1942.
- [28] M. TELKES : Thermoelectric power and electrical resistivity of minerals. *American Mineralogist*, 35:536–555, 8 1950.
- [29] A. SASAKI : On the electrical conduction of pyrite. *Mineralogical Journal*, 1:290–302, 1955.
- [30] A. M. KARGUPPIKAB et A. G. VEDESHWAR : Electrical and optical properties of natural iron pyrite (FeS₂), 12 1988. [21](#)
- [31] T. TERANISHI : Magnetic and electric properties of chalcopyrite. *Journal of the Physical Society of Japan*, 16:1881–1887, 10 1961. [21](#)
- [32] G. DONNAY, L. M. CORLISS, J. D. H. DONNAY, N. ELLIOTT et J. M. HASTINGS : Symmetry of magnetic structures : Magnetic structure of chalcopyrite. *Physical Review*, 112:1917–1923, 12 1958. [21](#)
- [33] J. LI, Q. TAN et J-F LI : Synthesis and property evaluation of CuFeS_{2-x} as earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 551:143–149, 2 2013. [22](#)

- [34] Y. LI, T. ZHANG, Y. QIN, T. DAY, G. J. SNYDER, X. SHI et L. CHEN : Thermoelectric transport properties of diamond-like $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ tetrahedral compounds. *Journal of Applied Physics*, 116:203705, 11 2014. [22](#)
- [35] W. KOSHIBAE, K. TSUTSUI et S. MAEKAWA : Thermopower in cobalt oxides. *Physical Review B*, 62:6869–6872, 9 2000. [26](#)
- [36] R. DAS et R. MAHENDIRAN : Magnetoresistance, magnetothermopower, magnetothermal conductivity and magnetostriction in $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$). *Ceramics International*, 47:393–399, 1 2021. [26](#)
- [37] M. CUTLER et N. F. MOTT : Observation of anderson localization in an electron gas. *Physical Review*, 181:1336–1340, 5 1969. [26](#)
- [38] J. P. HEREMANS, V. JOVOVIC, E. S. TOBERER, A. SARAMAT, K. KUROSAKI, A. CHAROENPHAKDEE, S. YAMANAKA et G. J. SNYDER : Enhancement of thermoelectric efficiency in pbte by distortion of the electronic density of states. *Science*, 321:554–557, 7 2008. [26](#)
- [39] A. FRAUEN, A. KOB, T. BÖHNERT, A-K. MICHEL, G. WINKLER, K. NIELSCH et H. P. OEPEN : Magnetothermoelectric power in co/pt layered structures : Interface versus bulk contributions. *Physical Review B*, 92:140402, 10 2015. [26](#)
- [40] M. R. PETERSON et B. S. SHASTRY : Kelvin formula for thermopower. *Physical Review B*, 82, 2010. [26](#)
- [41] S. HÉBERT, D. BERTHEBAUD, R. DAOU, Y. BRÉARD, D. PELLOQUIN, E. GUILMEAU, F. GASCOIN, O. LEBEDEV et A. MAIGNAN : Searching for new thermoelectric materials : Some examples among oxides, sulfides and selenides. *Journal of Physics Condensed Matter*, 28, 2016. [26](#)
- [42] Y. WANG, N. S. ROGADO, R. J. CAVA et N. P. ONG : Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$. *Nature*, 423, 2003. [26](#)
- [43] P. LIMELETTE, S. HÉBERT, V. HARDY, R. FRÉSARD, Ch SIMON et A. MAIGNAN : Scaling behavior in thermoelectric misfit cobalt oxides. *Physical Review Letters*, 97, 2006. [26](#)
- [44] D. BERTHEBAUD, O. I. LEBEDEV, A. MAIGNAN et S. HEBERT : Magnetothermopower and giant magnetoresistance in the spin-glass CuCrTiS_4 thiospinel. *Journal of Applied Physics*, 124, 2018. [26](#)

Chapitre II

Techniques expérimentales

Sommaire

II.1	Élaboration des matériaux	32
II.1.1	Synthèse des poudres	32
II.1.2	Frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)	32
II.2	Mesures thermoélectriques	34
II.2.1	La résistivité électrique	34
II.2.2	Le coefficient Seebeck et la conductivité thermique	35
II.3	Mesures magnétiques SQUID	36
II.4	Spectrométrie Mössbauer	37
II.4.1	Principe de résonance nucléaire :	37
II.4.2	Interactions hyperfines	40
a)	Interaction monopolaire électrique	40
b)	Interaction quadripolaire électrique	42
c)	Interaction dipolaire magnétique	43
d)	Interaction hyperfines combinées	44
II.4.3	Aspect expérimental de la spectrométrie Mössbauer	45
a)	Source radioactive	45
b)	Echantillon	45
c)	Détection	46
d)	Cryostat pour les mesures à basse température	46
e)	Traitement de données	47
II.5	Conclusion	47
	Références	48

II.1 Élaboration des matériaux

Le cycle de préparation des matériaux étudiés durant la thèse suit la méthode suivante : la première étape consiste à la synthèse des poudres par voie solide. La seconde réside en la compaction des poudres par frittage "Flash" ou Spark Plasma Sintering (SPS).

II.1.1 Synthèse des poudres

Les échantillons sont préparés par voie solide à partir de précurseurs commerciaux sous forme de poudre micrométrique. Les quantités stœchiométriques des poudres pour chaque composition ont été pesées, mélangées par broyage dans un mortier en agate manuellement afin d'homogénéiser grossièrement les précurseurs, puis placées dans un tube en quartz scellé à la flamme sous vide primaire. Le tube scellé est introduit dans un four pour un traitement thermique selon le matériau désiré (Fig. II.1).

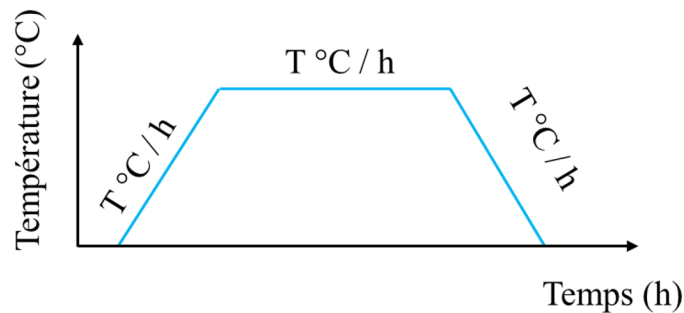


FIGURE II.1 – Exemple de de traitement thermique pour la synthèse par voie solide.

II.1.2 Frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)

Les mélanges obtenus subissent ensuite un compactage sous forme de pastille selon le processus de frittage SPS. C'est un processus faisant évoluer la microstructure du matériau lors d'un traitement thermique et sous pression appliquée. L'augmentation de la densité du matériau qui en résulte permet de s'affranchir des effets liés à la porosité sur les propriétés thermiques et électriques.

Principe

Le frittage flash (SPS), est un procédé de pressage à chaud conventionnel auquel sont associées plusieurs séries d'impulsions de courants électrique de forte intensité. Cette tech-

nique permet d'augmenter la cinétique de frittage et d'éviter une croissance des grains.

La poudre d'échantillon à fritter est placée dans une chemise en graphite entre deux pistons. L'ensemble est introduit dans la chambre du SPS comme illustré dans la figure II.2. Cette dernière est mise sous vide pour éviter les problèmes d'oxydation. Il est possible d'ajuster plusieurs paramètres pour obtenir la meilleure densification : température, pression de frittage, vitesse de montée en température et de refroidissement,...

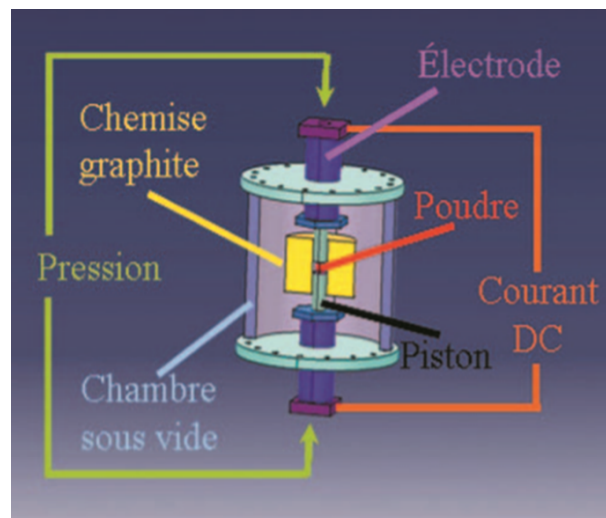


FIGURE II.2 – Schéma de principe du frittage SPS d'après Ref : [1].

Juste après le frittage, la pastille frittée nécessite un polissage afin d'éliminer le graphite, comme illustré dans la figure II.3.



FIGURE II.3 – Photographies d'une pastille avant et après polissage.

II.2 Mesures thermoélectriques

Les mesures thermoélectriques sont réalisées au CRISMAT via un système PPMS (*Physical Properties Measurement System*) qui fonctionne à très basse température et sous champ magnétique intense. Ce système inclut un cryostat contenant l'aimant supraconducteur refroidi par de l'hélium liquide. La bobine permet d'appliquer un champ magnétique entre 0 et 9T, la plage de température utilisée s'étend de 5 à 400 K.

II.2.1 La résistivité électrique

Parmi les méthodes de mesure de la résistivité électrique, on peut citer la méthode des quatre points. Les échantillons sont sous la forme d'un barreau parallélépipédique, qui vont être collés sur un support de résistivité (Fig. II.4). Le principe de la mesure consiste à appliquer un courant électrique I le long de l'échantillon et de mesurer la différence de potentiel ΔV . La résistivité électrique ρ est alors calculée par la loi d'Ohm :

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

Avec :

- ρ : résistivité électrique en $\Omega \cdot \text{cm}$,
- s : section du barreau en cm^{-2} ,
- l : longueur du barreau en cm.



FIGURE II.4 – Porte échantillon de mesure de la résistivité électrique.

II.2.2 Le coefficient Seebeck et la conductivité thermique

Le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique sont mesurés conjointement via un porte-échantillon développé par Dr. J. Hejtmanek (Fig. II.5) qui vient s'installer dans le système PPMS.

Une extrémité de l'échantillon est fixée à une température donnée avec un puit thermique. L'autre extrémité doit être en bon contact thermique avec la résistance chauffante servant à établir, par effet joule, un gradient thermique de l'ordre de 1 K. Deux thermocouples sont utilisés pour mesurer les températures côtés chaud et côtés froid. La différence de potentiel ΔV créée est relevée entre la source chaude et la source froide.

Nous pouvons ainsi déduire la conductivité thermique κ par cette relation :

$$\kappa = \frac{P}{\Delta T} \frac{l}{s} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- ΔT : gradient de température le long du barreau.
- l : distance entre le deux thermocouples du barreau.
- s : section de l'échantillon.
- P : puissance dissipée par effet Joule.

La conductivité thermique κ est une grandeur plus délicate à mesurer : la précision de la mesure dépend de la capacité à éviter les pertes thermiques que ce soit par conduction, convection gazeuse ou par radiation de la surface de l'échantillon. Pour assurer une bonne précision, l'échantillon doit être placé sous vide pour minimiser les pertes par conduction et convection et on choisira judicieusement les sondes de températures afin d'apporter le moins de chaleur externe possible. Enfin, les pertes par radiations peuvent être réduites en protégeant la cellule de mesure par un écran de radiation.

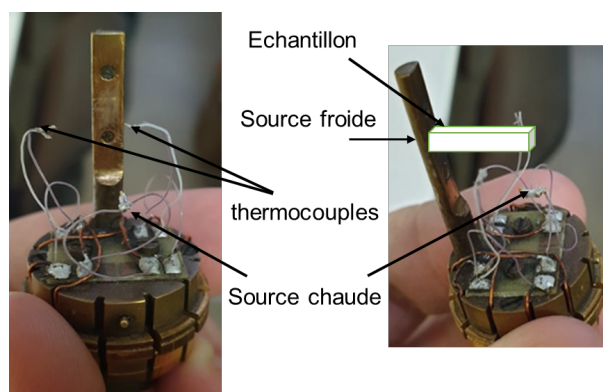


FIGURE II.5 – Porte échantillon de mesure du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique.

II.3 Mesures magnétiques SQUID

Le laboratoire GPM dispose d'un magnétomètre SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) de type MPMS-5XL commercialisé par Quantum Design et équipé d'un liquéfacteur d'hélium dédié. Cet équipement de grande sensibilité mesure le moment magnétique d'un échantillon sur une gamme de température variant entre 5 K et 400 K et sous un champ d'induction magnétique maximal de 5 T. Il permet la mesure d'un moment magnétique sur une gamme de 10^{-6} emu à 10 emu. La récente acquisition d'un détecteur RSO permet d'augmenter la sensibilité d'un facteur 10 et ouvre la voie à l'étude de nanostructures ou de matériaux peu magnétiques.

Le champ magnétique est délivré par une bobine supraconductrice plongée dans de l'hélium liquide. L'échantillon à mesurer est placé sous excitation magnétique H et déplacé pas à pas à travers le détecteur SQUID, un anneau supraconducteur interrompue par une ou deux jonctions Josephson. Une variation de flux magnétique au niveau de l'anneau SQUID apparaît qui sera convertie en tension. L'ajustement de ce signal permet la mesure du moment magnétique de l'échantillon.

Les échantillons sous forme de poudre sont placés après pesée dans une gélule elle-même insérée dans une paille en plastique. Avant de commencer un cycle de mesures, une procédure de centrage de l'échantillon est effectuée sous faible champ magnétique appliqué.

Les mesures de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ ont été effectuées selon le protocole ZFC/FC (*Zero-Field-Cooled / Field-Cooled*) suivant :

- ZFC : l'échantillon est tout d'abord refroidi jusqu'à 5 K en absence de champ appliqué. L'aimantation est ensuite mesurée après application d'un champ magnétique de quelques centaines d'Oersted, tout au long de la remontée de la température jusqu'à la température maximum.
- FC : une fois à la température maximale atteinte, on refroidit de nouveau l'échantillon jusque 5 K en maintenant le champ magnétique appliqué. La mesure de l'aimantation est de nouveau effectuée en réchauffant le matériau.

II.4 Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique de caractérisation locale de matériaux basée sur l'effet Mössbauer découvert par le jeune doctorant allemand Rudolf Mössbauer en 1958 [2, 3]. Cette découverte a été récompensée par le Prix Nobel de Physique en 1961. Cette technique est basée sur l'effet de résonance de l'absorption et l'émission des rayons γ dans les noyaux des solides. Elle permet d'obtenir des informations sur les propriétés magnétiques, dynamiques, électriques, structurales des matériaux.

II.4.1 Principe de résonance nucléaire :

L'effet Mössbauer ou la résonance nucléaire se produit lors de la désintégration d'un noyau émetteur qui passe d'un état excité E_e à l'état fondamental E_f , il perd de l'énergie sous forme de rayon γ ($E_0 = E_e - E_f$) et pour qu'il y ait résonance, il faut que ce photon excite un noyau absorbeur de nature identique et celui-là passe d'un niveau fondamental E_f vers un niveau excité E_e d'où l'absorption (Fig. II.6).

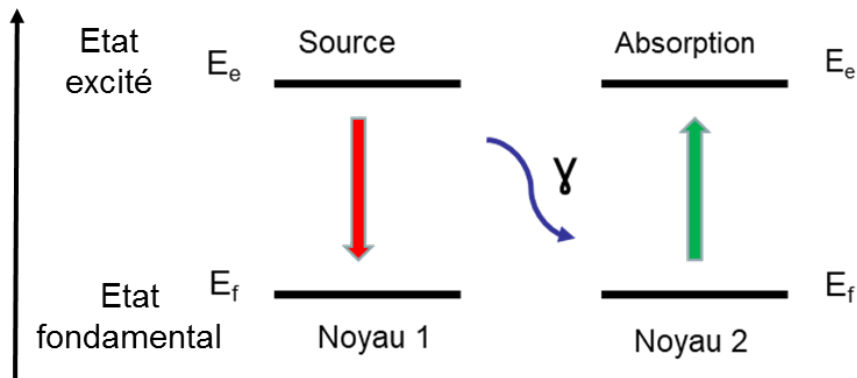


FIGURE II.6 – Principe de la résonance γ nucléaire.

Cependant l'énergie de recul lors de l'émission ou de l'absorption par les noyaux rend la résonance γ nucléaire impossible. Du fait de la conservation d'énergie et de la quantité de mouvement, cette énergie de recul s'écrit sous cette forme :

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (\text{II.3})$$

Avec M , la masse du noyau émetteur et c , la vitesse de la lumière dans le vide.

La raie d'émission est donc décalée d'une quantité $E_\gamma - E_R$, tandis que la raie d'absorption est décalée de la quantité $E_\gamma + E_R$ par rapport à E_0 (Fig. II.7). Les raies d'émission et d'absorption sont séparées d'une quantité $2E_R$, rendant impossible la résonance.

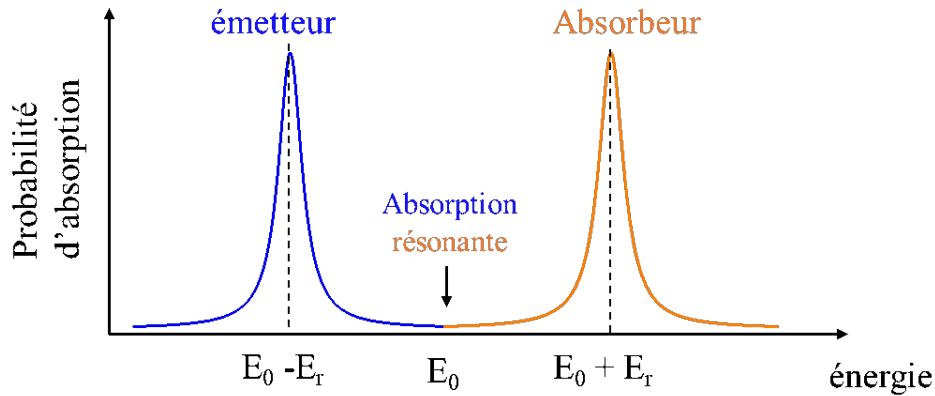


FIGURE II.7 – Décalage des spectres d’absorption et d’émission du fait de l’énergie de recul.

D’autre part, le niveau d’énergie possédant une durée de vie τ d’après le principe d’incertitude d’Heisenberg, une dispersion de l’énergie du photon γ émis apparaît. Dans ce cas, on parle d’une distribution spectrale qui se présente sous forme de Lorentzienne avec une largeur à mi-hauteur Γ qui s’écrit sous cette forme :

$$\Gamma = \frac{h}{2\pi\tau} \quad (\text{II.4})$$

Avec h est la constante de Planck.

L’agitation thermique contribue à élargir cette contribution spectrale. En effet, si le déplacement du noyau émetteur se fait dans la direction du noyau absorbeur, alors l’énergie du photon émis sera affectée, par l’effet Doppler, d’une quantité

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_\gamma \quad (\text{II.5})$$

Avec :

- v : vitesse de la source ;
- c : célérité de la lumière.

Le phénomène de résonance γ nucléaire semble impossible. Ce raisonnement est valable si les noyaux Mössbauer participant à la résonance se trouvent dans des environnements isolés ou faiblement liés, tels que dans l’état liquide ou gazeux. Néanmoins la situation n’est plus la même lorsque les noyaux sont liés au réseau cristallin, en effet lors du processus d’émission et d’absorption, l’énergie de recul peut être absorbée par le réseau et donc diminuer l’élargissement Doppler. Ceci implique une émission des rayons γ sans effet de recul et autorise la résonance nucléaire.

Une fraction des noyaux peut émettre ou absorber des photons sans effet de recul, cette fraction f s'appelle facteur Lamb-Mössbauer ou facteur Debye-Waller. L'approximation du cristal harmonique permet d'écrire :

$$f = \exp - \frac{E_{\gamma}^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

- $\langle x^2 \rangle$: amplitude quadratique moyenne de vibration de l'atome résonant ;
- $\hbar = h/2\pi$

Comme le facteur de Lamb-Mössbauer dépend de l'amplitude des vibrations du réseau, il varie avec la température et augmente en principe au fur et à mesure que la température décroît.

Même si l'effet Mössbauer est valable en théorie pour tous les noyaux, il n'est observé en pratique que pour un nombre limité d'isotopes pour lesquels le facteur de Lamb-Mössbauer est non négligeable (Fig. II.8). Les isotopes les plus utilisés sont le ^{57}Fe et le ^{119}Sn . Une valeur de $f \sim 0,8$ est obtenue à température ambiante dans le cas du ^{57}Fe .

De plus, l'utilisation de certains isotopes Mössbauer est limitée par une trop courte période radioactive de la source. C'est le cas du ^{61}Ni dont la source parente (^{61}Co) possède une période de 99 minutes, rendant les expériences de spectroscopie Mössbauer impossibles à réaliser en laboratoire.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

FIGURE II.8 – Tableau périodique des éléments utilisés en spectrométrie Mössbauer. En bleu : fréquemment utilisés, en gris très peu utilisés en laboratoire.

II.4.2 Interactions hyperfines

A partir d'un rayonnement émis par un noyau source, on mesure via la spectrométrie Mössbauer les transitions nucléaires entre le niveau fondamental et le niveau excité. À l'échelle atomique, les niveaux d'énergie du noyau sont affectés par l'interaction de ce dernier avec son environnement ce qui entraîne des perturbations qui vont lever plus ou moins la dégénérescence ou translater les niveaux nucléaires. Ces perturbations sont appelées les interactions hyperfines, et on en distingue trois types [4] :

- Interaction monopolaire électrique caractérisée par le déplacement isomérique δ
- Interaction quadripolaire électrique caractérisée par la séparation quadripolaire ΔE_Q
- Interaction dipolaire magnétique caractérisée par le champ hyperfin B_{hf}

a) Interaction monopolaire électrique

L'interaction monopolaire électrique est due à l'interaction électrostatique du noyau avec les électrons environnants. Cette interaction se traduit par une translation à la fois du niveau d'énergie nucléaire fondamental et du niveau d'énergie excité de la quantité ΔE tel que :

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle] \quad (\text{II.7})$$

avec :

- ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide ;
- Ze : la charge nucléaire
- $\Psi(0)$: la fonction d'onde électronique au site nucléaire
- $\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$: les rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et dans l'état fondamental, respectivement.

On observe donc sur le spectre d'un composé paramagnétique un décalage de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission (Fig. II.9). Ce décalage est appelé déplacement isomérique δ (mm/s) et il constitue une mesure de la densité électronique aux noyaux de l'isotope Mössbauer de l'échantillon étudié. Cette contribution dépend fortement de la structure électronique et fournit des renseignements d'ordre chimique tels que l'état d'oxydation, la coordinence et la valence au site de fer sondé.

Le déplacement isomérique est une grandeur relative qui dépend de la matrice constituant la source de rayonnements γ . Sa valeur doit être exprimée relativement à celle du fer- α à température ambiante par convention ($\delta = 0 \text{ mm s}^{-1}$).

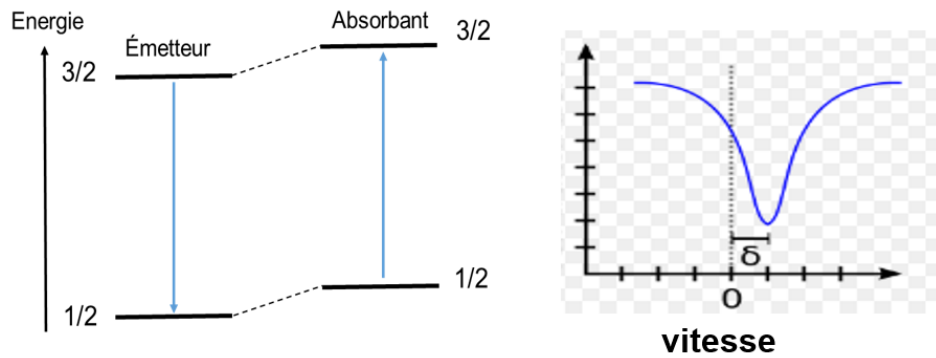


FIGURE II.9 – Décalage des niveaux d'énergie du ^{57}Fe du fait de l'interaction monopolaire électrique et spectre Mössbauer associé.

Le déplacement isomérique se décompose en deux contributions et s'exprime sous la forme [5] :

$$\delta = \delta_0 + \delta_{sod} \quad (\text{II.8})$$

avec δ_0 le déplacement chimique qui dépend des électrons s dans le noyau, et δ_{SOD} qui dépend de la température, c'est un paramètre dynamique constitué par le déplacement Doppler du second ordre. Son apparition est due au fait que l'émission ou l'absorption du rayon γ est accompagnée d'une augmentation ou diminution de la masse du noyau résonant. Cette variation est directement associée à la vitesse quadratique moyenne des vibrations atomiques $\langle v^2 \rangle$ donné par :

$$\delta_{\text{SOD}} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{9k_B\theta_D}{8M} + \frac{3k_B T}{M} f\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \quad (\text{II.10})$$

Avec :

- k_B : constante de Boltzmann;
- M : masse de l'atome de résonance;
- θ_D : température de Debye.

L'étude des variations thermiques du déplacement isomérique pour un échantillon permet donc *a priori* d'accéder à la température de Debye θ_D , en utilisant un modèle de vibration du réseau [6]. Cette température θ_D , qui dépend de la vitesse des phonons, est caractéristique de la rigidité du réseau et du comportement de la capacité thermique des solides. Sa détermination peut être utile pour la compréhension des propriétés thermoélectriques d'un matériau.

b) Interaction quadripolaire électrique

Il existe une interaction électrique quadripolaire dans les noyaux entre le moment quadripolaire nucléaire Q , qui est non nul pour une distribution de charge nucléaire non sphérique (comme dans l'état excité pour le ^{57}Fe), et un gradient de champ électrique (GCE) au noyau. Le GCE provient de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome résonant et de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures. Il peut s'exprimer sous la forme d'un tenseur :

$$\Delta E = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} \quad (\text{II.11})$$

où V est le potentiel électrique au noyau.

Les valeurs propres de l'hamiltonien de cette interaction s'écrivent sous la forme :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_i^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.12})$$

avec V_{zz} la composante du GCE suivant l'axe principal Oz du GCE, η le paramètre d'asymétrie du GCE compris entre 0 et 1, tel que $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, I le spin nucléaire et m la composante du spin suivant l'axe Oz .

La dégénérescence d'un niveau de spin $I > 1/2$ est ainsi partiellement levée et se traduit par l'apparition de deux raies de transition entre l'état excité et l'état fondamental. Dans le cas du ^{57}Fe , la levée de dégénérescence de l'état excité conduit à deux sous-niveaux (Fig. II.10), séparés d'une grandeur

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.13})$$

où ΔE_Q est appelée séparation quadripolaire.

L'interaction quadripolaire électrique est très sensible à la symétrie de l'environnement et à la structure locale au site Mössbauer sondé. Elle donne des informations sur la nature des niveaux électroniques, des orbitales, mais aussi des défauts dans les solides.

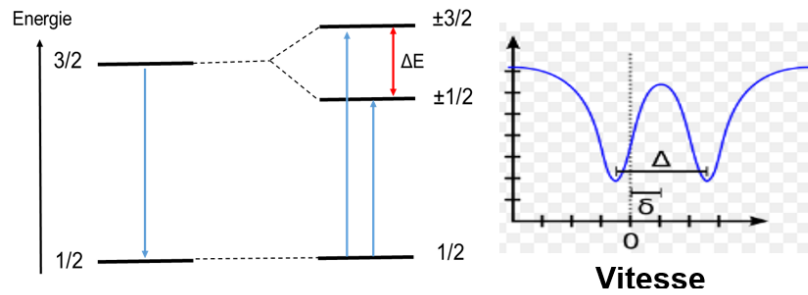


FIGURE II.10 – Eclatement des niveaux d'énergie du fait de l'interaction quadripolaire électrique et spectre Mössbauer associé.

c) Interaction dipolaire magnétique

L'interaction dipolaire magnétique résulte de l'interaction du moment magnétique nucléaire μ et du champ magnétique du noyau créé par la distribution des charges électroniques qui l'entourent. Cette interaction appelée aussi interaction Zeeman, lève totalement la dégénérescence de chaque état de spin $I > 0$. D'après les règles de sélection dipolaires électriques ($\delta I = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$) six transitions sont possibles et le spectre Mössbauer se présente sous la forme d'un sextuplet (Fig. II.11). L'écart ΔE_m entre les raies externes du spectre est proportionnel à la valeur du champ hyperfin B_{hf} :

$$\Delta E_m = -\mu B = -g_I \mu_n B_{m_I} \quad (II.14)$$

Avec g_I le facteur de Landé nucléaire, μ_n le magnéton nucléaire et B_{m_I} la composante du vecteur spin I suivant la direction de l'induction.

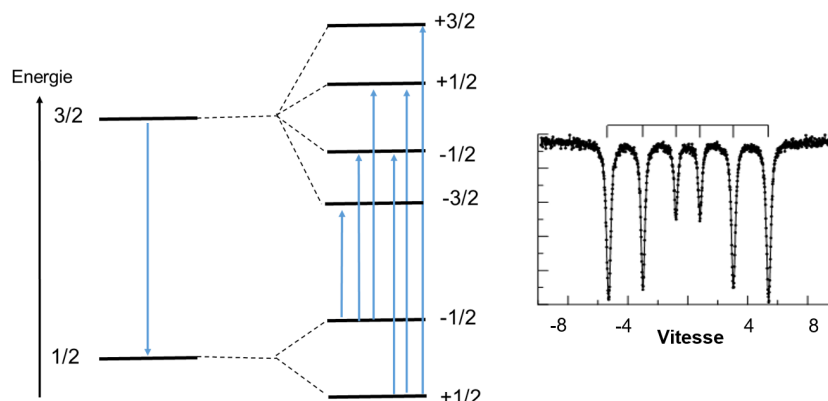


FIGURE II.11 – Effet de l'interaction dipolaire magnétique et spectre Mössbauer associé.

Pour avoir des informations sur l'arrangement magnétique des moments magnétiques du fer ou la structure de systèmes magnétiquement ordonnés, il peut être utile d'appliquer un champ magnétique extérieur qui va apporter un facteur additionnel d'investigation puisqu'elle permet la modification de cette interaction de façon contrôlée.

d) Interaction hyperfines combinées

En général, les trois types d'interactions présentées précédemment agissent simultanément sur le noyau atomique. Le couplage entre l'interaction quadripolaire et l'interaction magnétique va aboutir à un décalage des niveaux initialement équidistants du spectre magnétique d'une quantité $\pm 2\epsilon$, appelée déplacement quadripolaire, entraînant un spectre asymétrique. La valeur de 2ϵ est mesurée directement sur le spectre Mössbauer par l'écart entre les raies 1 et 2 et les raies 5 et 6 du sextuplet comme illustré sur la figure II.12 :

$$2\epsilon = \Delta_{56} - \Delta_{12} \tag{II.15}$$

Dans le cas où l'axe principal du GCE est selon une direction de haute symétrie ($\eta = 0$), le déplacement quadripolaire 2ϵ peut s'exprimer au premier ordre selon :

$$2\epsilon = \frac{\Delta E_Q}{2} (3\cos^2\theta - 1) \tag{II.16}$$

où θ est l'angle entre la direction du champ hyperfin et l'axe principal du gradient de champ électrique.

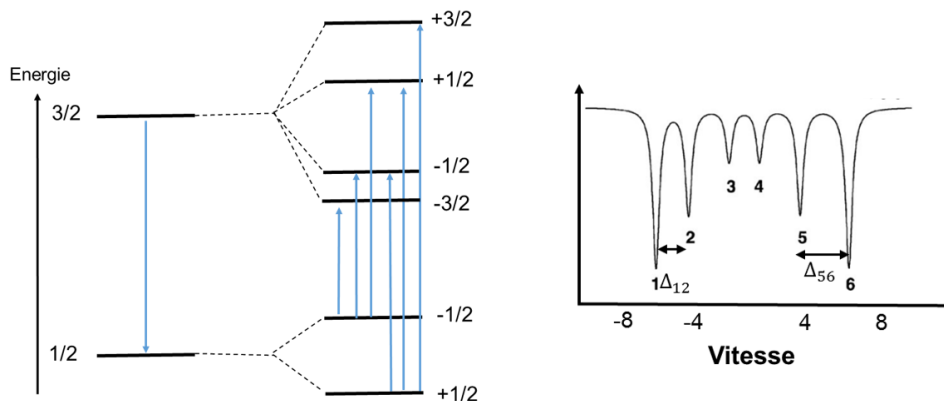


FIGURE II.12 – Effet de la combinaison de l'interaction quadripolaire électrique et dipolaire magnétique et spectre Mössbauer associé.

II.4.3 Aspect expérimental de la spectrométrie Mössbauer

a) Source radioactive

Dans le cas du ^{57}Fe , la source radioactive émettant les photons γ incidents est une source scellée de ^{57}Co de période radioactive $T_{1/2} = 271$ jours, dispersée dans une matrice de rhodium. Le ^{57}Co se désintègre par capture électronique en ^{57}Fe dans l'état excité $I = 3/2$ et la transition vers l'état fondamental engendre l'émission du rayonnement Mössbauer d'énergie 14,4 keV (Fig. II.13).

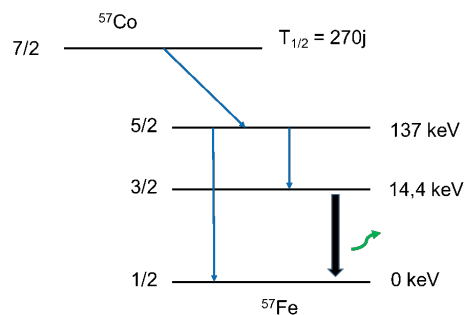


FIGURE II.13 – Schéma de désintégration nucléaire de l'isotope radioactif ^{57}Co vers ^{57}Fe .

Afin de sonder l'ensemble des interactions hyperfines, il est nécessaire de moduler l'énergie des photons γ incidents sur l'échantillon. Ceci est réalisé par effet Doppler en faisant vibrer la source Mössbauer à une fréquence de quelques dizaines d'Hz. Pour cela, un générateur de fonction (GBF) délivre un signal triangulaire à un transducteur, assurant une accélération constante de la source. Typiquement, une vitesse de source variant linéairement entre -12 et $+12 \text{ mm s}^{-1}$ permet de sonder l'ensemble des interactions hyperfines dans la plupart des composés à base de fer. Traditionnellement, c'est la vitesse de la source, plutôt que l'énergie des photons, qui est représentée en abscisse sur un spectre Mössbauer.

b) Echantillon

Un échantillon sous forme de poudre est analysé en géométrie de transmission sous incidence normale. Il existe une épaisseur idéale d'échantillon pour obtenir un spectre Mössbauer avec un bon rapport signal sur bruit [7]. Celle-ci dépend de la formule stoechiométrique et détermine la masse de poudre à utiliser. Cette épaisseur idéale est d'environ 15 mg cm^{-2} dans le cas du fer pur [8]. Une épaisseur trop grande peut générer des élargissements de raies par effet de saturation. La poudre peut être ensuite mélangée avec du nitrure

de Bore pour assurer une bonne homogénéité et éviter une orientation préférentielle des particules de poudre.

c) Détection

Les photons γ transmis par l'échantillon sont collectés par un compteur proportionnel à gaz délivrant des impulsions électriques proportionnelles à l'énergie des γ [9, 10]. La polarisation du détecteur est assurée par une alimentation délivrant une tension de l'ordre de 1,7 kV. Le signal issu du détecteur est tout d'abord pré-amplifié, puis envoyé vers un amplificateur pour une mise en forme des impulsions selon un profil quasi-gaussien. Un module d'acquisition (CMCA-550 de Wissel GmbH) synchronise la détection d'une absorption Mössbauer avec la vitesse de la source correspondante, et numérise le signal issu de l'amplificateur pour un enregistrement grâce au logiciel d'acquisition WISSOFT [11].

d) Cryostat pour les mesures à basse température

Pour les expériences à basse température, l'échantillon encapsulé entre deux feuilles de mylar aluminisé est placé à l'extrémité d'une canne de mesure, puis inséré dans un cryostat à circulation d'hélium en cycle fermé de type CCS-8XX Janis (Fig. II.14). Ce cryostat est équipé d'une tête froide et d'un compresseur d'He permettant de refroidir l'échantillon jusqu'à 20 K.



FIGURE II.14 – Photographie du cryostat JANIS utilisé pour les expériences de spectrométrie Mössbauer à basse température [12].

Il est monté sur une table équipée de pieds anti-vibratoires sous pression d'air comprimé, et lesté par des briques de plombs pour atténuer au maximum les vibrations générées

par la tête froide et le système de pompage secondaire. Des vibrations parasites génèrent en effet un élargissement instrumental des raies du spectre Mössbauer. Ces vibrations peuvent survenir de manière aléatoire si le système se retrouve désaligné avec le temps. Les analyses effectuées durant cette thèse ont nécessité à de nombreuses reprises un long travail de réglage du dispositif pour supprimer ces vibrations parasites.

e) Traitement de données

La première étape consiste en une procédure de repli des deux spectres enregistrés sur 512 canaux lors du passage aller, puis retour de la source lors de son mouvement de vibration. Le spectre replié comporte alors 256 canaux. La correspondance canal-vitesse est réalisée grâce aux données d'un spectre référence de fer- α . L'ajustement des spectres Mössbauer expérimentaux est ensuite réalisé à l'aide du programme MOSFIT [13]. Ce programme calcule et diagonalise l'Hamiltonien total du système et utilise la méthode de l'histogramme. L'algorithme ajuste par la méthode des moindres carrés la différence d'aire entre le spectre théorique et le spectre expérimental. Les paramètres pouvant être ajustés dans le cas d'une poudre sont :

- le déplacement isomérique δ (mm s^{-1})
- la demi-largeur expérimentale à mi-hauteur Γ (mm s^{-1})
- l'aire relative de la contribution H
- la séparation quadripolaire ΔE_Q ou le déplacement quadripolaire 2ϵ (mm s^{-1})
- le champ hyperfin B_{hf} (T)

II.5 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes méthodes expérimentales employées pour synthétiser les échantillons et caractériser leur propriétés thermoélectriques et magnétiques de l'ambiante jusqu'aux basses températures. Nous avons montré que la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe , dont les aspects aussi bien fondamentaux que pratiques ont été décrits plus en détail, permettaient d'apporter des informations *locales* précieuses sur l'environnement chimique, électrique et magnétique au site de fer.

Le chapitre suivant présentera le montage au laboratoire d'un nouvel équipement pour effectuer des expériences de spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique intense, dont nous avons réalisé l'installation et pour lequel nous avons effectué les premiers essais.

Références

- [1] C. ESTOURNES : Mise en forme de matériaux par frittage flash. *Techniques de l'ingénieur Verres et céramiques*, (ref. article : in56), 2006. 33
- [2] R. L. MÖSSBAUER : Kernresonanzabsorption von gammastrahlung in ir191. *Die Naturwissenschaften*, 45:538–539, 1958. 37
- [3] R. L. MÖSSBAUER : Nuclear resonance absorption of gamma-radiation and coherent decay modes. *Le Journal de Physique Colloques*, 37:C6–5–C6–10, 12 1976. 37
- [4] C. JANOT : *L'effet Mössbauer et ses applications : à la physique du solide et à la métallurgie physique*. Masson, 1972. 40
- [5] R. M. HOUSLEY et F. HESS : Analysis of debye-waller-factor and mössbauer-thermal-shift measurements. i. general theory. *Physical Review*, 146:517–526, 6 1966. 41
- [6] Y. NISHIHARA et S. OGAWA : Mössbauer study of ^{57}Fe in the pyrite-type dichalcogenides. *The Journal of Chemical Physics*, 71:3796–3801, 11 1979. 41
- [7] P. GÜTLICH, E. BILL et A. X. TRAUTWEIN : *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, 2011. ISBN 978-3-540-88427-9. 45
- [8] D. RANCOURT, A. M. McDONALD, A. E. LALONDE et J.-Y. PING : Mössbauer absorber thicknesses for accurate site populations in fe-bearing minerals. *American Mineralogist*, 78:1–7, 1993. 45
- [9] H. FRAUENFELDER : *The Mössbauer effect*. W. A. Benjamin, 1963. 46
- [10] N. N. GREENWOOD et T. C. GIBB : *Mössbauer Spectroscopy*. Springer Netherlands, 1971. 46
- [11] Wissenschaftliche Elektronik GMBH : WISSOFT 2003 program. URL <http://www.wissel-gmbh.de>. 46
- [12] URL <https://www.lakeshore.com/products/product-detail/janis/10-k-cryocoolers-mossbauer-spectroscopy>. 46
- [13] J. TEILLET, F. VARRET et J. JURASZEK : MOSFIT program. unpublished. 47

Chapitre III

Montage expérimental d'un cryogénérateur pour spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique intense

Sommaire

III.1 Introduction	50
III.2 Apports de la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique	50
III.3 Description et principe de fonctionnement du cryostat	53
III.3.1 L'espace-échantillon	54
III.3.2 L'aimant supraconducteur	55
III.3.3 Le cryogénérateur	56
III.3.4 Le spectromètre Mössbauer	56
III.4 Installation du système	57
III.5 Essais du système et premiers résultats	58
III.5.1 Mise en froid et test de l'aimant	58
III.5.2 Acquisition de spectres Mössbauer	60
III.6 Conclusion	60
Références	61

III.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre l'installation d'un nouvel équipement au laboratoire acquis dans le cadre du projet TEMPO (*Thermoélectriques et Multiferroïques à Propriétés Optimisées*) et financé par la Région Normandie (projets "Réseaux d'Intérêt Normand" (RIN)). Il s'agit d'un cryostat équipé d'un cryogénérateur (tête froide), d'un aimant supraconducteur de 7 T et de fenêtres optiques pour effectuer des expériences de spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique appliqué et dans une gamme de température allant de 2 K à 300 K. Nous expliquerons dans un premier temps l'intérêt d'effectuer ce type de mesure, puis décrirons en détail les caractéristiques du système. Nous présenterons pour finir les résultats des premiers essais effectués sur le système.

III.2 Apports de la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique

L'application d'un champ magnétique va avoir pour effet de modifier l'interaction hyperfine magnétique au noyau du ^{57}Fe se traduisant par un champ magnétique hyperfin effectif \vec{B}_{eff} , qui est la somme vectorielle du champ magnétique hyperfin et du champ magnétique appliqué \vec{B}_a :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{hf} + \vec{B}_a \quad (\text{III.1})$$

La norme de \vec{B}_{eff} est donnée par la relation :

$$B_{eff}^2 = B_{hf}^2 + B_a^2 + B_{hf}B_a \cos \alpha \quad (\text{III.2})$$

où α est l'angle entre \vec{B}_{hf} et \vec{B}_a . La mesure de B_{eff} sur le spectre Mössbauer pour chaque site de fer peut donc permettre de déterminer la valeur de l'angle de canting α des spins de chacun des sites.

Pour un composé ferrimagnétique, l'application d'un champ magnétique peut faire doubler les sextuplets magnétiques des deux sous-réseaux magnétiques (A et B) sur le spectre Mössbauer. Si le champ appliqué est suffisamment élevé pour faire aligner les moments magnétiques avec le champ, les noyaux du réseau A voient un champ $B_{eff}(A) = B_{hf} + B_a$ et ceux du réseau B, voient un champ $B_{eff}(B) = B_{hf} - B_a$. Cela peut être aussi utile dans le cas de composés comportant plusieurs sites de fer et dont les composantes sur le spectre se recouvrent et ne peuvent être résolues comme dans certaines spinelles [1]. L'application d'un champ

magnétique peut ainsi séparer les contributions des différents sites pour mieux les identifier. Le champ hyperfin au site de fer étant typiquement d'une cinquantaine de teslas dans les oxydes de fer ferrimagnétiques par exemple, une valeur de champ magnétique appliqué d'environ 5 T peut suffire pour résoudre parfaitement le spectre Mössbauer magnétique du composé.

Par ailleurs, il est aussi possible de déterminer l'orientation moyenne du champ hyperfin d'un site de fer à partir de la mesure de l'intensité relative des raies du sextuplet magnétique dans le cas d'un monocristal. De manière générale, les intensités relatives des raies du sextuplet magnétique sont $3 : x : 1 : 1 : x : 3$, où x dépend de l'angle β entre le champ hyperfin B_{hf} et la direction incidente du rayonnement γ selon :

$$x = \frac{4 \sin^2 \beta}{1 + \cos^2 \beta} \quad (\text{III.3})$$

$x = 0$ si la direction de B_{hf} est parallèle à celle du faisceau incident ($\beta = 0$) et $x = 4$ si elle est perpendiculaire à celle-ci ($\beta = 90^\circ$). Une orientation aléatoire de B_{hf} donne $x = 2$ (cas d'une poudre).

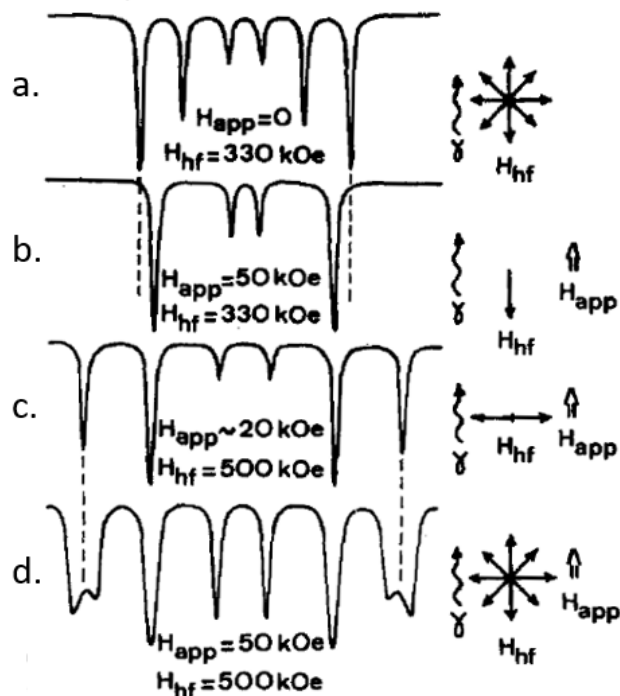


FIGURE III.1 – Allure des spectres Mössbauer obtenus pour différents types de structure magnétique : ferromagnétique sans champ (a) et avec champ appliqué (b), antiferromagnétique sous champ (c), et speromagnétique sous champ (d). D'après Réf. [2].

La mesure de x permet donc d'accéder directement à l'orientation du champ hyperfin, et donc du moment magnétique, d'un site de fer pour un monocristal même en l'absence de champ magnétique appliqué. Ceci est particulièrement utile pour étudier les effets de texture magnétique et d'anisotropie, notamment dans le cas de composés antiferromagnétiques, difficiles à étudier par les méthodes classiques de magnétométrie. Le champ magnétique appliqué interagissant avec le moment magnétique $\vec{\mu}$ de Fe, va modifier l'orientation du champ hyperfin par rapport à la direction du rayonnement γ et donc, l'intensité relative x des raies 2 et 5 du sextuplet. Ceci apporte une information supplémentaire particulièrement précieuse pour caractériser la structure magnétique d'un composé ou étudier des effets de réorientation de spin par exemple [3].

La figure III.1 montre l'allure des spectres obtenus sous champ magnétique pour différentes structures magnétiques [2] :

- Dans le cas d'un composé ferromagnétique, $\vec{\mu}$ va s'orienter selon \vec{B}_a . Le \vec{B}_{hf} étant opposé à $\vec{\mu}$ dans le cas du ^{57}Fe , le champ hyperfin effectif est réduit [Fig. III.1 (b)] par rapport au cas du champ nul [Fig. III.1 (a)]. Si la direction incidente du rayonnement γ est selon celle du champ appliqué, l'angle β tend vers zéro et les raies 2 et 5 du sextuplet disparaissent [Fig. III.1 (b)].
- Pour un composé antiferromagnétique, les moments magnétiques et donc, les champs hyperfins des deux sous-réseaux magnétiques vont basculer et s'orienter perpendiculairement au champ magnétique appliqué (effet *spin flop*). L'intensité relative des raies 2 et 5 des deux sextuplets confondus prend la valeur maximum égale à 4 [Fig. III.1 (c)].
- Enfin dans le cas d'un composé sperromagnétique présentant une orientation aléatoire du champ hyperfin, l'application du champ entraîne une déformation de la forme du spectre de par l'apparition de multiples composantes avec des champs effectifs et des intensités relatives de raies différentes [Fig. III.1 (c)].

Des informations très utiles sur l'orientation des moments magnétiques du fer, et donc la structure magnétique du matériau, peuvent donc être obtenues à l'échelle locale grâce à la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique. La technique a été employée pour étudier notamment le canting des spins dans différents types de composés tels que par exemple la maghémite [4, 5], des ferrites sous formes de nanoparticules [1, 6, 7] ou des poudres nanocristallisées [8, 9], ainsi que des alliages amorphes métalliques [10].

III.3 Description et principe de fonctionnement du cryostat

La figure III.2 montre des représentations schématiques en 3D du système, construit par la société Iceoxford [11]. Le cryostat de forme cylindrique est constitué d'une paroi latérale en aluminium [Fig. III.2 (a)]. La platine supérieure est en acier inox afin d'en assurer la rigidité. Elle accueille tous les ports nécessaires au fonctionnement du système (anneaux de levage, soupape de sureté, bornes d'alimentation de l'aimant, diverses connectiques et vannes à vide), ainsi que le cryogénérateur (tête froide). La partie basse du cryostat loge l'aimant supraconducteur et est équipé de quatre accès optiques sous forme de tubes ré-entrants à 90° dans le plan horizontal de l'échantillon [Fig. III.2(b)]. Ces tubes ont un diamètre intérieur de 25 mm et permettent de rapprocher d'un côté la source Mössbauer, et de l'autre côté le détecteur au plus près de l'espace-échantillon si besoin. Les fenêtres sont en mylar aluminisé et donc, sont transparentes au rayonnement γ .

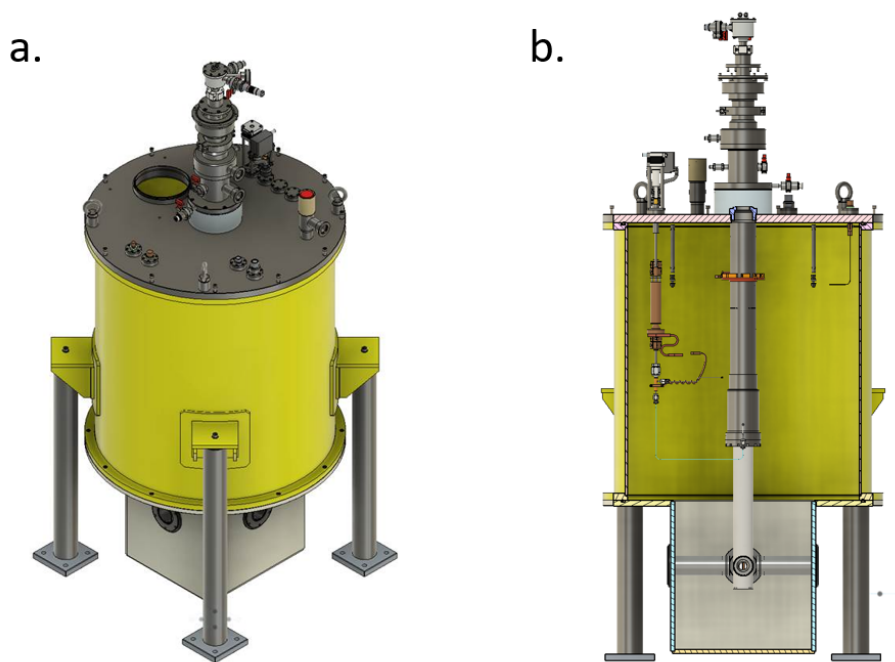


FIGURE III.2 – Schémas en 3D représentant une vue externe (a) et interne (b) du cryostat.

L'ensemble est parfaitement étanche et un vide secondaire ($P \leq 10^{-6}$ mbar) réalisé au moyen d'une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe primaire assure l'isolation thermique. Un écran antiradiation en aluminium thermiquement lié au premier étage de la tête froide qui est à une température d'environ 50 K complète cette isolation thermique. Le vide du cryostat et l'écran antiradiation minimisent la charge thermique provenant des radiations ou de la conduction sur l'espace échantillon.

III.3.1 L'espace-échantillon

L'espace échantillon est constitué d'un tube cylindrique vertical (VTI pour *Vertical Tube Insert*) de 40 mm de diamètre inséré au centre du cryostat [Fig. III.2(b)]. Il permet d'accueillir une canne de mesure au bout de laquelle est fixé un porte-échantillon en cuivre, équipé d'une sonde de température Cernox et d'une résistance chauffante pour réguler la température de l'échantillon (Fig. III.3).

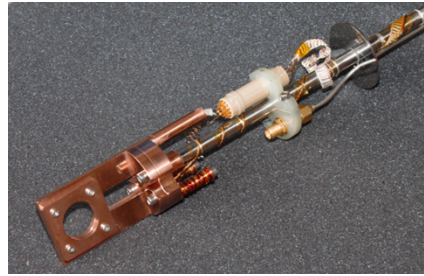


FIGURE III.3 – Photographie du porte-échantillon situé à l'extrémité de la canne de mesure.

L'échantillon baigne dans un gaz d'échange statique (He sous quelques mbar de pression) en contact avec un échangeur thermique statique. Le refroidissement est assuré grâce à une circulation continue de gaz hélium entre l'échangeur thermique statique, la tête froide et un réservoir de gaz (*dump*) grâce à une pompe de circulation et une vanne aiguille qui régule le flux de gaz. La température de l'échantillon peut ainsi varier *a priori* dans la gamme 2 K - 300 K.

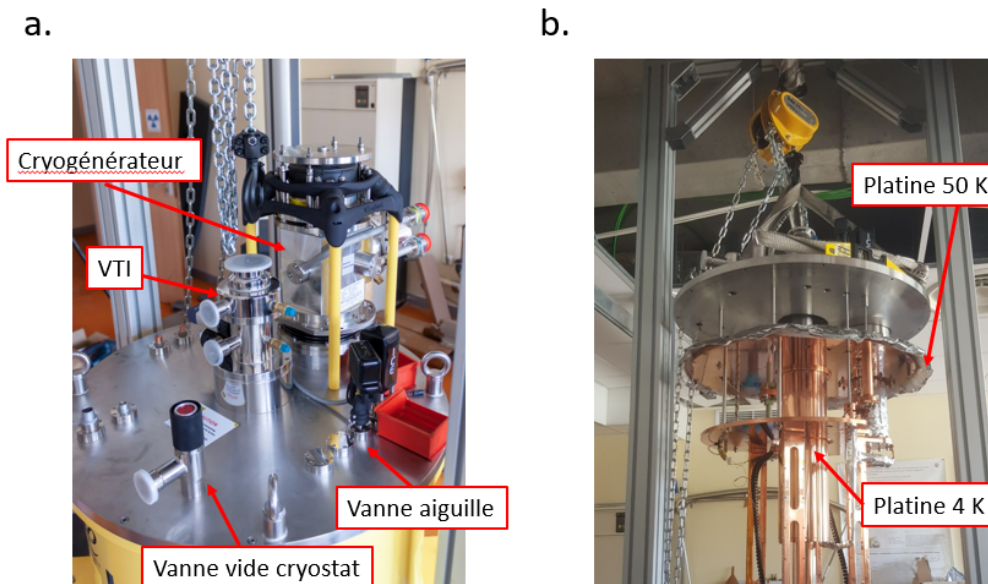


FIGURE III.4 – Vues de la platine supérieure du cryostat : côté extérieur (a) et côté intérieur (b).

La figure III.4 (a) montre une photographie de la platine supérieure du cryostat où l'on peut voir le cryogénérateur, la sortie du VTI, la sortie de la vanne-aiguille motorisée, ainsi que la vanne à vide du cryostat. A l'intérieur du cryostat [Fig. III.4 (b)], on peut voir la platine 50 K reliée à l'écran thermique, et la platine 4 K reliant thermiquement le second étage de la tête froide à l'aimant supraconducteur.

III.3.2 L'aimant supraconducteur

L'aimant supraconducteur est conçu pour appliquer un champ d'induction magnétique maximum de 7 T sur l'échantillon. Il est constitué de deux bobines séparées (*split pair*) de filaments torsadés du composé NbTi noyé dans une matrice de Cu. La température critique du supraconducteur NbTi est de l'ordre de 10 K. L'utilisation de filaments torsadés renforce la stabilité du champ magnétique et minimise les effets d'hystérésis. Les spires pour chaque bobine sont scellées avec de la résine époxy pour éviter tout mouvement pouvant provoquer un échauffement local, fatal pour la supraconductivité (*quench* de l'aimant). Des capteurs de température de type Allen Bradley fixés en partie supérieure et inférieure du support en cuivre permettent de contrôler la température de fonctionnement. L'alimentation de l'aimant délivre un courant maximum de 70 A sous 10 V piloté par un logiciel de contrôle.

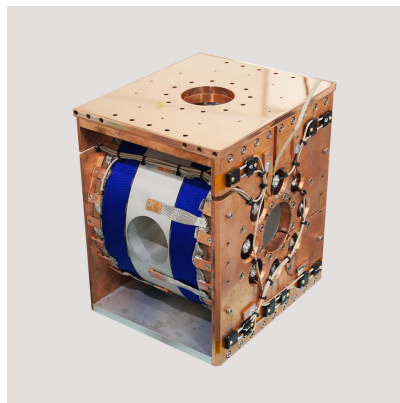


FIGURE III.5 – Vue de l'aimant supraconducteur de type *split pair* de 7 T [11].

La direction du champ appliqué est horizontale, et donc perpendiculaire à celle de la canne porte-échantillon. Un mouvement de rotation de 90° de la canne permet donc de sélectionner l'application du champ magnétique dans le plan ou hors du plan de l'échantillon. De plus, la configuration *split pair*, avec un gap d'environ 50 mm entre les deux bobines autorise deux directions possibles du faisceau γ incident par rapport au champ magnétique appliqué.

III.3.3 Le cryogénérateur

La tête froide est constituée d'un cryogénérateur Sumitomotm utilisant la technologie *pulse tube* permettant de s'affranchir de fluides cryogéniques liquides très couteux [12, 13]. Elle est constituée de deux étages avec des capacités de refroidissement de 40 W à 45 K et de 1,0 W à 4,2 K pour le 2nd et le 1^{er} étage, respectivement. Elle est reliée à un compresseur situé dans un local technique avec des conduites haute et basse pression d'une vingtaine de mètres de longueur. Le refroidissement du compresseur est assuré par la circulation d'eau réfrigérée du laboratoire.

Pour limiter les vibrations transmises, la tête froide n'est pas en contact direct avec le cryostat, mais est fixée sur un support antivibration avec un soufflet en plastique. Le transfert thermique s'effectue par échange avec le gaz hélium de circulation.

III.3.4 Le spectromètre Mössbauer

La technique de spectrométrie Mössbauer étant très sensible aux vibrations parasites, une structure antivibration a été montée pour découpler mécaniquement la canne porte-échantillon du cryostat [Fig. III.6 (a)]. La canne est soutenue par une potence liée au banc Mössbauer afin d'assurer un même état de vibration pour le banc et l'échantillon. Les vibrations de la tête froide et de la pompe de circulation d'He sont de ce fait en principe atténuées et la seule liaison mécanique entre la potence et le cryostat se fait par un soufflet métallique chargé d'assurer l'étanchéité du VTI.

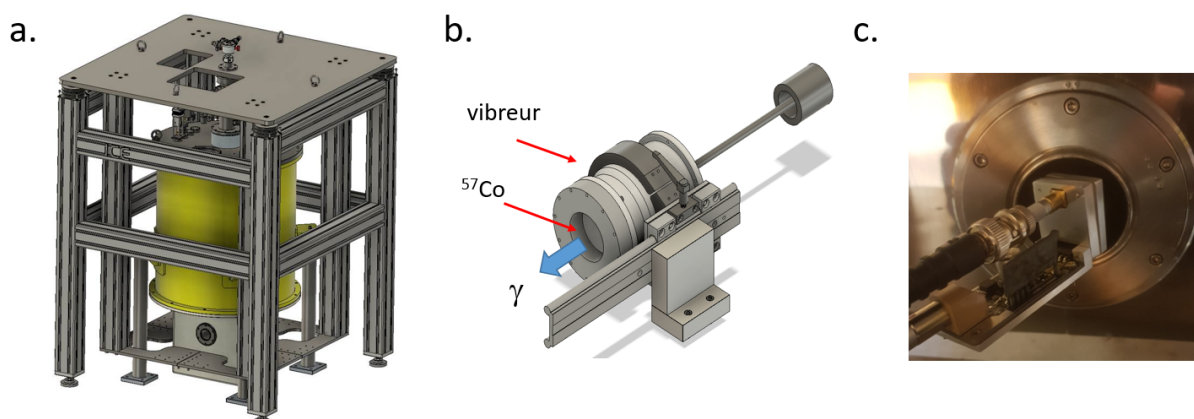


FIGURE III.6 – Vue de la structure antivibration (a). Schéma 3D du support du vibreur Mössbauer (b) et vue du détecteur à photodiode PIN à l'entrée du tube ré-entrant dans le cryostat (c)

Un support spécifique pour le vibreur Mössbauer a été conçu pour une fixation sur la platine inférieure de la potence antivibration [Fig. III.6 (b)]. Le support peut glisser le long d'un rail pour changer la distance source-échantillon, ou éloigner la source du champ de fuite de l'aimant. La détection des photons γ transmis par l'échantillon est assurée par un détecteur à base de photodiode PIN, spécialement conçu et réalisé dans l'équipe par Florian Appert, et de dimension adaptée au diamètre des tubes ré-entrants des ports optiques du cryostat [Fig. III.6 (c)]. Le détecteur bénéficiant d'un pré-ampli intégré, il est relié directement à l'amplificateur d'une chaîne d'acquisition classique (Cf. Chap. II).

III.4 Installation du système

La mise en route du système a été fortement retardée suite aux confinements et à la fermeture du laboratoire durant la pandémie de COVID 19. L'installation, initialement prévue par le fabricant en 2020, n'a pu être réalisée au début de l'année 2021 en raison des quarantaines imposées entre la France et l'Angleterre. Il a été décidé de procéder nous même à l'installation du système, avec une assistance du fabricant par visio-conférence.

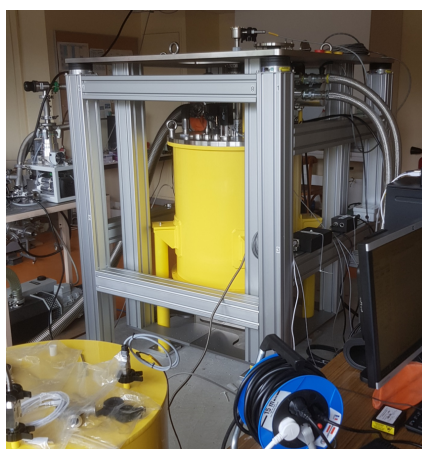


FIGURE III.7 – Vue du dispositif final comprenant le cryostat et la structure antivibratoire.

La manipulation et l'assemblage des différentes parties du système a nécessité la construction d'un portique en profilé Al muni d'un palan pouvant supporter la masse totale du cryostat (plusieurs centaines de kg) [Fig. III.4(b)]. L'aimant n'ayant pas été intégré dans le cryostat avant transport par précaution, il a fallu tout d'abord démonter entièrement le cryostat pour fixer l'aimant à la platine 4 K et connecter les câbles d'alimentation. Après remontage du cryostat, l'étanchéité du système a été contrôlée grâce à un détecteur de fuite à He, avant pompage pour une mise sous vide.

III.5 Essais du système et premiers résultats

III.5.1 Mise en froid et test de l'aimant

Avant la mise en froid du système, plusieurs heures de pompage dans le cryostat sont nécessaires pour atteindre une pression de l'ordre de $10^{-4} - 10^{-5}$ mbar. Le circuit de circulation d'hélium est lui aussi soigneusement pompé afin de ne pas contaminer le gaz d'échange avec de l'humidité ou de l'oxygène qui pourrait faire des bouchons dans les conduites en se solidifiant. La mise en froid dure environ 72 h pour atteindre une température de 4 K au niveau de l'aimant.

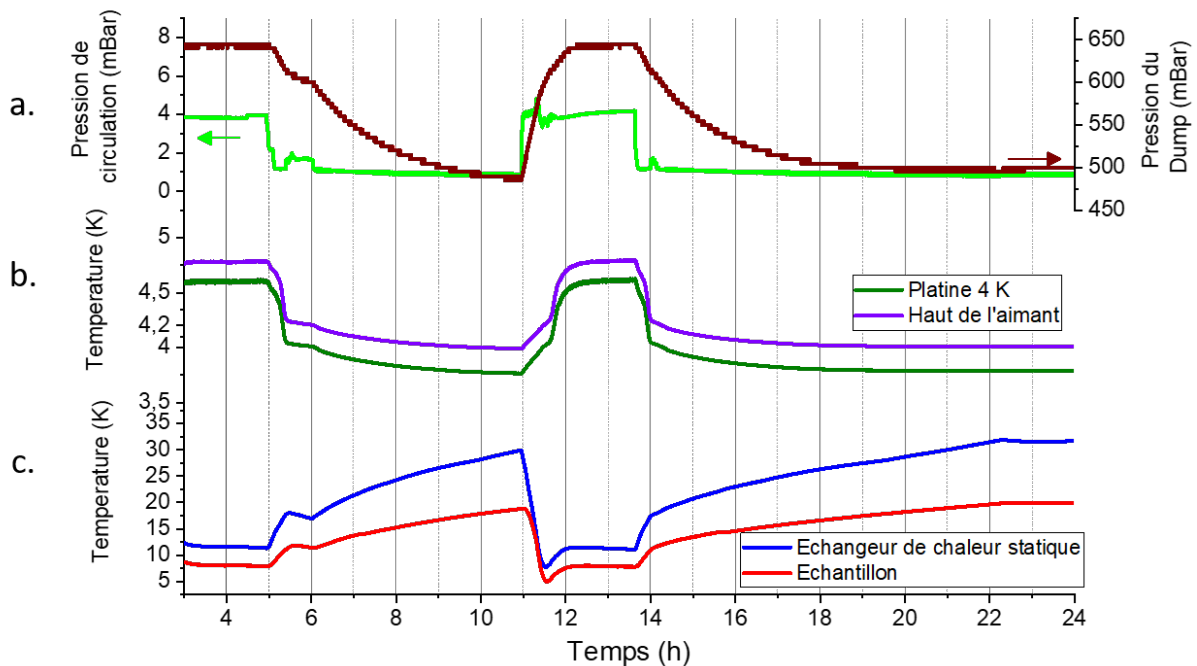


FIGURE III.8 – Exemples de mesures sur une période de 21 h des pressions dans le circuit de circulation et dans le réservoir *dump* d'He (a), des températures de la platine 4 K et de la face supérieure de l'aimant (b), et des températures de l'échangeur de chaleur statique et de l'échantillon (c).

La figure III.8 montre les corrélations entre la pression de circulation et la pression du réservoir d'He (*dump*) (a), les températures de la platine 4 K et du haut de l'aimant (b) et enfin les températures de l'échantillon et de l'échangeur de chaleur statique (c). A titre d'exemple, sur l'intervalle de temps compris entre 5 et 11 h, la diminution progressive de la pression du *dump* est liée à la liquéfaction d'une petite quantité d'hélium dans le circuit lorsque la pression de circulation est réduite à environ 1 mbar [Fig. III.8(a)]. Sur cet intervalle de temps, la température de la platine 4 K descend jusqu'à $\sim 3,7$ K [Fig. III.8(b)]. L'écart de température avec le haut de l'aimant n'est que de 0,2 - 0,3 K, ce qui indique une excellente conduction

thermique entre les deux éléments. Enfin, on constate que sur le même intervalle de temps, la température de l'échangeur de chaleur statique, et parallèlement celle de l'échantillon, augmente avec le temps en raison de la baisse de la pression de circulation [Fig. III.8(b)].

Le contrôle simultané de la température de l'échantillon et de l'aimant en dessous de 5 K est donc impossible dans ces conditions. Ce comportement du système est inattendu et le dysfonctionnement pourrait être dû à une légère fuite thermique que nous n'avons pas pu identifier, ni résoudre pour le moment. Néanmoins, le maintien de la température de l'aimant autour de 4 K a permis de tester l'application du champ magnétique. La valeur du champ maximum a pu être atteinte après plusieurs cycles de rodage en augmentant progressivement la valeur du courant injecté dans l'aimant. Indépendamment, la température minimum qui a pu être atteinte au cours des tests pour l'échantillon est de 1,6 K.

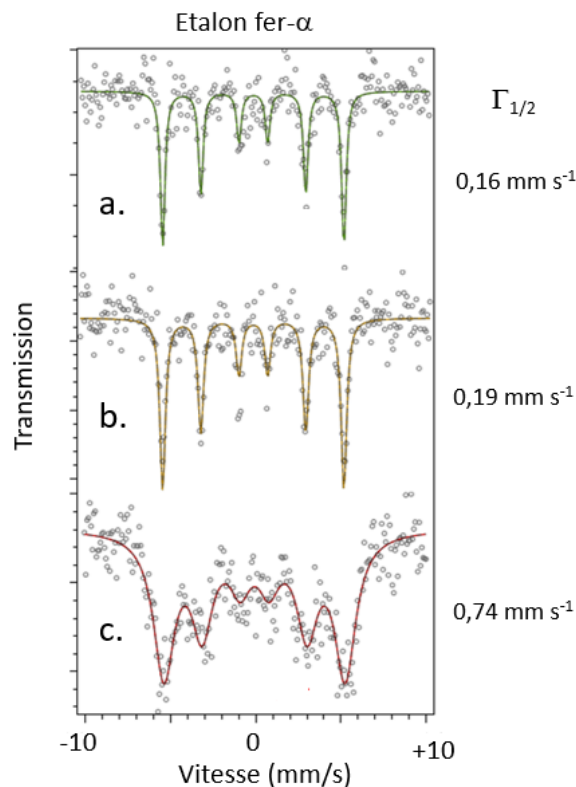


FIGURE III.9 – Spectres Mössbauer à 300 K et hors-champ magnétique appliqué d'un étalon de fer- α dans les conditions suivantes : pompe de circulation et tête froide à l'arrêt (a), après mise en route de la pompe de circulation (b), et avec pompe de circulation et tête froide en fonctionnement (c).

III.5.2 Acquisition de spectres Mössbauer

L'installation du banc Mössbauer sur la partie basse de la plateforme antivibration a nécessité de nombreux réglages, notamment d'alignement de l'axe du faisceau, de la position de l'échantillon et du détecteur. Compte tenu de la longueur ($\sim 1,20$ m) de la canne porte-échantillon, le centrage et la verticalité de celle-ci est un paramètre crucial pour éviter des contacts avec les parois au fond du VTI, source de transmission de vibrations mécaniques et de fuite de chaleur.

Plusieurs séries de spectres ont ainsi été enregistrées sur une poudre étalon fer- α à température ambiante et hors-champ magnétique. La source ^{57}Co d'activité ~ 1500 MBq et le détecteurs ont été placés au plus près des fenêtres internes du cryostat pour minimiser les temps d'acquisition. La figure III.9 (a) montre un exemple de spectre Mössbauer obtenu sans qu'aucune source de vibration externe ne soit activée (pompes ou tête froide). La valeur de la demi-largeur à mi-hauteur des raies du sextuplet de fer- α de $\Gamma_{1/2} = 0,16 \text{ mm}^{-1}$ est conforme avec les valeurs traditionnellement obtenues sur les bancs Mössbauer classiques. La mise en route de la pompe de circulation entraîne un léger élargissement des raies ($\Gamma_{1/2} = 0,19 \text{ mm}^{-1}$) [Fig. III.9 (b)], ce qui signifie que les vibrations de la pompe de circulation ne sont pas complètement atténuées. L'analyse d'un échantillon est malgré tout possible dans ces conditions. Le spectre obtenu à 300 K pour l'étalon avec la pompe de circulation et la tête froide présente quant à lui des raies dramatiquement élargies ($\Gamma_{1/2} = 0,74 \text{ mm}^{-1}$), signe que d'importantes vibrations parasites sont transmises à l'échantillon et/ou la source Mössbauer [Fig. III.9 (c)].

III.6 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre l'intérêt d'utiliser la technique de spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique pour étudier les structures magnétiques de composés à base de fer, ainsi que l'installation d'un montage expérimental composé d'un cryostat équipé d'un aimant supraconducteur de 7 T. Cette installation, fortement impactée par les restrictions durant la crise sanitaire du COVID en 2020/21, et les essais qui ont suivi, ont nécessité un fort investissement en temps.

Les tests réalisés après installation ont montré que le cryogénérateur assurait le refroidissement simultané de l'aimant à une température d'environ 4 K, et de l'échantillon jusqu'à environ 5 K. Une très légère fuite thermique empêche cependant de gagner encore quelques dixièmes de Kelvins, pour permettre une liquéfaction d'hélium nécessaire au refroidissement simultané de l'aimant et de l'échantillon en dessous de 5 K. Ce problème devrait être résolu prochainement avec l'aide du fabricant. Le fonctionnement de l'aimant a malgré tout pu être testé avec succès jusqu'à la valeur de champ maximum. De même, une température minimum de 1,6 K a été atteinte pour l'échantillon au cours des essais.

Le montage du banc Mössbauer sur le système a permis l'acquisition de spectres d'éta-
lon fer à température ambiante. Cependant, un fort élargissement des raies du spectre a été constaté lors du fonctionnement de la tête froide, dû à la transmission de vibrations parasites qu'il est nécessaire d'atténuer au maximum. Plusieurs pistes sont envisagées telles que le remplacement du soufflet métallique assurant la liaison entre le cryostat et la canne porte-échantillon par un soufflet en plastique, ainsi que de lester certaines parties de la structure antivibration. Le système n'a donc pas pu, malgré nos efforts, être utilisé dans les études présentées dans les chapitres suivants, où la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe sera employée pour caractériser les composés CuFeS_2 et $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ hors champ magnétique appliqué.

Références

- [1] E. C. SOUSA, M. H. SOUSA, H. R. RECHENBERG, G. F. GOYA, F. A. TOURINHO, R. PERZYNSKI et J. DEPEYROT : In-field mössbauer study of the disordered surface contribution in nickel ferrite nanomagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310:e1020–e1022, 3 2007. [50](#), [52](#)
- [2] J. CHAPPERT, J. TEILLET et F. VARRET : Recent developments in high field mössbauer spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 11:200–207, 4 1979. [51](#), [52](#)
- [3] G.sh BERA, M.K KUILA, P. MAL, V. R. REDDY, P. DAS et G. R. TURPU : Disappearance of spiral spin order and field induced spin reorientation transition in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{VO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) multiferroic : ^{57}Fe mössbauer spectroscopic studies. *Physica B : Condensed Matter*, 646:414236, 12 2022. [52](#)
- [4] J. TUČEK et R. ZBORIL : Zero-field and in-field mössbauer spectroscopy as a tool for

- structural and magnetic characterization of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles. *Czechoslovak Journal of Physics*, 55:893–911, 7 2005. ISSN 0011-4626. [52](#)
- [5] T. J. DAOU, J.-M. GRENECHE, S.-J. LEE, S. LEE, C. LEFEVRE, S. BÉGIN-COLIN et G. POURROY : Spin canting of maghemite studied by nmr and in-field mössbauer spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114:8794–8799, 5 2010. [52](#)
- [6] G. F. GOYA et E. R. LEITE : Ferrimagnetism and spin canting of Zn⁵⁷Fe₂O₄ nanoparticles embedded in zno matrix. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15:641–651, 2 2003. [52](#)
- [7] Amanda D ARELARO, Liane M ROSSI et Hercilio R RECHENBERG : In-field mössbauer characterization of MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Ni) nanoparticles. *Journal of Physics : Conference Series*, 217:012126, 3 2010. [52](#)
- [8] H. GUÉRAULT, M. TAMINE et J. M. GRENÈCHE : Mössbauer study of nanostructured iron fluoride powders. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12:9497–9509, 11 2000. [52](#)
- [9] E.C. PASSAMANI, B.R. SEGATTO, C. LARICA, R. COHEN et J.M. GRENÈCHE : Magnetic hysteresis loop shift in NiFe₂O₄ nanocrystalline powder with large grain boundary fraction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322:3917–3925, 12 2010. [52](#)
- [10] J.-M. Le BRETON et O. CRISAN : A mössbauer investigation of amorphous Sm–Fe–B ribbons under applied field. *Journal of Alloys and Compounds*, 351:59–64, 2003. [52](#)
- [11] URL <https://www.iceoxford.com/>. [53](#), [55](#)
- [12] S. SPAGNA, J. DIEDERICHS et R.E. SAGER : Cryocooled refrigeration for sensitive measuring instrumentation. *Physica B : Condensed Matter*, 280:483–484, 5 2000. [56](#)
- [13] Chao WANG : Helium liquefaction with a 4 k pulse tube cryocooler. *Cryogenics*, 41:491–496, 7 2001. [56](#)

Chapitre IV

Etude du chalcogénure CuFeS_2

Sommaire

IV.1 Introduction	64
IV.2 Caractérisations structurales	65
IV.3 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe	67
IV.4 Mesures magnétiques	69
IV.5 Discussion et conclusion	72
Références	72

IV.1 Introduction

L'appellation chalcopryrite décrit des matériaux ternaires à base de cuivre qui sont constitués d'éléments abondants et peu chers. On s'intéresse particulièrement dans ce chapitre à la chalcopryrite de formule CuFeS_2 . Ce composé semiconducteur a fait l'objet d'intense recherches depuis de nombreuses décennies en raison de ses propriétés électriques, magnétiques et optiques particulières [1–3], le rendant intéressant pour des applications dans les domaines de la spintronique [4], du photovoltaïque [5] et la thermoélectricité [6, 7]. CuFeS_2 présente en effet un gap faible, de l'ordre de 0,5 eV [8], contrairement à d'autres composés de cette famille tels que CuGaS_2 par exemple, dont le gap est compris entre 2,4 eV et 2,5 eV [9, 10].

Ce semi-conducteur antiferromagnétique (AFM) présente une température de Néel relativement élevée ($T_N = 823$ K) [11], avec un alignement des moments magnétiques du Fe le long de l'axe c . L'une des particularités du CuFeS_2 réside en la faible valeur du moment magnétique porté par Fe ($3,85 \mu_B$) mesurée par diffraction de neutrons [11, 12]. Cette valeur est en conflit avec ce qui est attendu pour un ion Fe^{3+} ($3d^5$) pour lequel un moment magnétique de $5 \mu_B$ est calculé dans le cadre d'un modèle de liaison purement ionique $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2$. Cette réduction du moment magnétique de Fe est en accord avec le modèle proposé par Pauling et Brockway en 1932 considérant un mélange de deux états ioniques extrêmes : $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2$ et $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_2$ [13], mais l'origine de cet écart n'est pas encore clairement établie et fait toujours l'objet de débats. Récemment, il a été reporté que les défauts dans CuFeS_2 jouaient un rôle important dans les remarquables propriétés magnétiques et de transport du CuFeS_2 [14], et que les propriétés thermoélectriques du CuFeS_2 pouvaient être améliorées par le dopage en Fer [6].

Nous présentons dans ce chapitre les résultats d'une caractérisation structurale et magnétique de composés CuFeS_2 élaborés au laboratoire CRISMAT. Il s'agit notamment d'obtenir une caractérisation préliminaire de l'environnement électronique et magnétique des sites de fer par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe à différentes températures, en vue d'une poursuite d'étude plus complète sur le lien entre magnétisme et thermoélectricité dans les composés chalcopryrite et pentlandite, grâce à la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique appliqué.

IV.2 Caractérisations structurales

Une analyse par diffraction de rayons X (XRD) sur poudre a tout d'abord été réalisée pour vérifier la pureté du composé CuFeS_2 élaboré selon la méthode décrite dans le chapitre II et compacté par frittage SPS. Le diagramme XRD obtenu sur le diffractomètre PANalytical Empyrean du laboratoire équipé d'une anticathode de Co est reporté sur la figure IV.1. Ce diagramme présente des pics très fins témoignant d'une bonne cristallinité de l'échantillon. Tous les pics présents ont pu être identifiés et indexés avec ceux de la phase chalcopryrite CuFeS_2 selon la fiche 35-0752 publiée par l'*International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Aucun autre pic supplémentaire pouvant provenir d'une phase parasite n'a été détecté, ce qui confirme le caractère monophasé de l'échantillon.

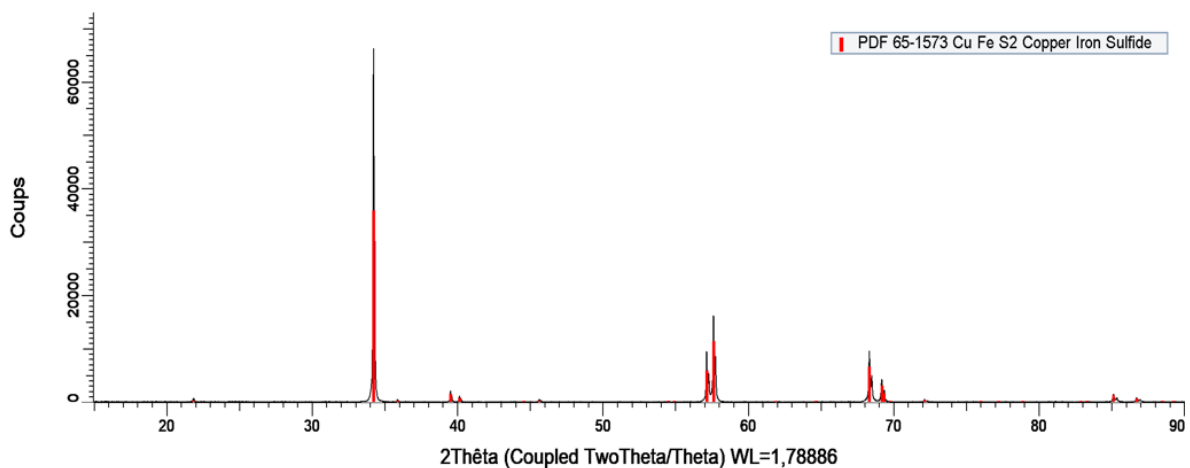


FIGURE IV.1 – Diffractogramme des rayons X d'une poudre de CuFeS_2 .

La figure IV.2 montre des images de microscopie électronique à balayage (MEB) obtenues au laboratoire sur l'échantillon de CuFeS_2 . Cette analyse permet de déterminer la morphologie des particules de la poudre après frittage SPS. On observe une agglomération dense de particules de différentes formes dont la dimension moyenne est de l'ordre d'une dizaine de micromètres [Figs. IV.2(a) et (b)]. De nombreuses facettes planes sont visibles, ce qui montre que le processus de frittage SPS a été efficace pour contrôler le degré d'orientation et de texturation des particules de poudre, paramètre important pour l'optimisation des propriétés thermoélectriques.

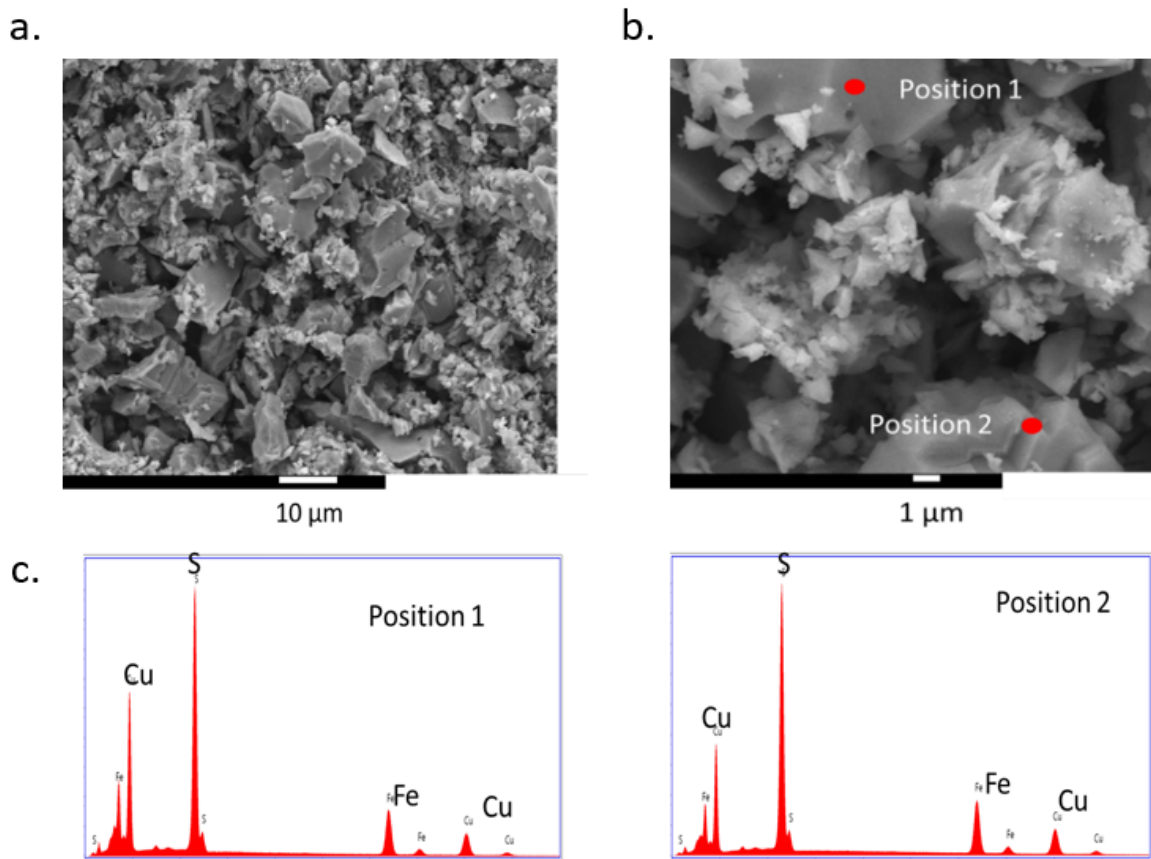


FIGURE IV.2 – Images MEB (a) et (b) et spectres EDX pour deux zones différentes (c) de la poudre de CuFeS_2 .

Des analyses de la composition ont été effectuées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) sur des zones correspondant à des particules différentes. Les résultats obtenus pour les deux positions sur l'image MEB présentées sur la [Fig. IV.2 (b)] sont tout à fait en accord avec la composition nominale, et aucun élément chimique autre que Cu, Fe et S n'est détecté sur les spectres EDX correspondants [Fig. IV.2 (c)]. Ceci confirme l'homogénéité de la composition à cette échelle et la bonne qualité de l'échantillon, à l'instar des résultats de XRD.

IV.3 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

La figure IV.3 présente les spectres Mössbauer obtenus sur le composé CuFeS_2 en géométrie de transmission pour une gamme de température allant de 290 K à 25 K. Sur toute cette gamme de température, les spectres montrent un sextuplet magnétique, en accord avec la structure antiferromagnétique du composé en dessous de T_N . On note l'absence de contribution au centre du spectre pouvant provenir d'une impureté paramagnétique tel que l'isocubanite CuFe_2S_3 ou bien de la phase tétragonale $\gamma\text{-CuFeS}_2$ [15].

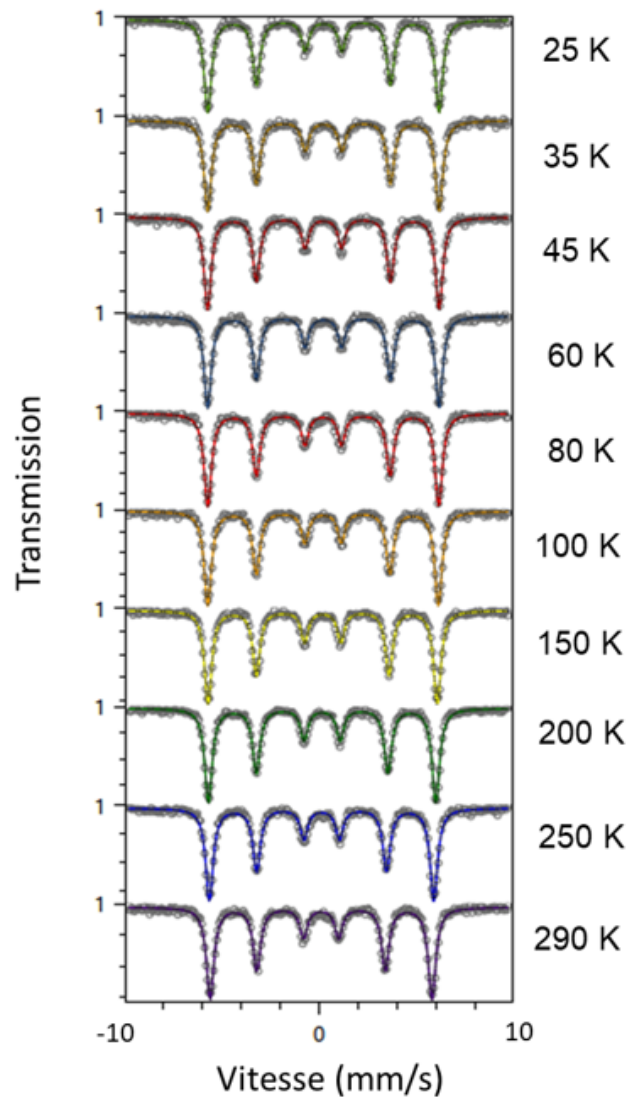


FIGURE IV.3 – Spectres Mössbauer en fonction de la température du composé CuFeS_2 .

Un bon ajustement des spectres a pu être réalisé en considérant un seul site de fer magnétique (Fig. IV.3). A 300 K, les valeurs du déplacement isomérique et du champ magnétique hyperfin sont $\delta = 0,22 \text{ mm s}^{-1}$ et $B_{\text{hf}} = 35,5 \text{ T}$, respectivement. Ces valeurs de paramètres hyperfins sont en bon accord avec celles reportées dans la littérature pour CuFeS_2 [16–19] et sont caractéristiques d’ions Fe^{3+} dans l’état haut-spin. Le déplacement isomérique des ions Fe^{3+} pour CuFeS_2 est plus faible que dans le cas des oxydes, du fait d’une délocalisation partielle des électrons 3d liée à la forte covalence de la liaison Fe-S comparé à la liaison Fe-O.

Les raies des sextuplets magnétiques apparaissent symétriques, et la valeur du déplacement quadripolaire déduite des ajustements des spectres est négligeable ($2\epsilon \sim 0$). Ceci montre que les sites de fer présentent un environnement chimique fortement symétrique. Les ions Fe^{3+} sont donc entourés par quatre ions S^{2-} dans une structure de coordination parfaitement tétraédrique.

La demi-largeur des raies du sextuplet est pratiquement constante pour toutes les températures ($\Gamma_{1/2} \sim 0,22 \text{ mm s}^{-1}$) et présente une valeur un peu plus élevée que dans le cas du fer métallique ($\Gamma_{1/2} \sim 0,15 \text{ mm s}^{-1}$). Ceci pourrait être dû à la présence de défauts dans la structure, perturbant l’environnement magnétique et électronique des ions Fe.

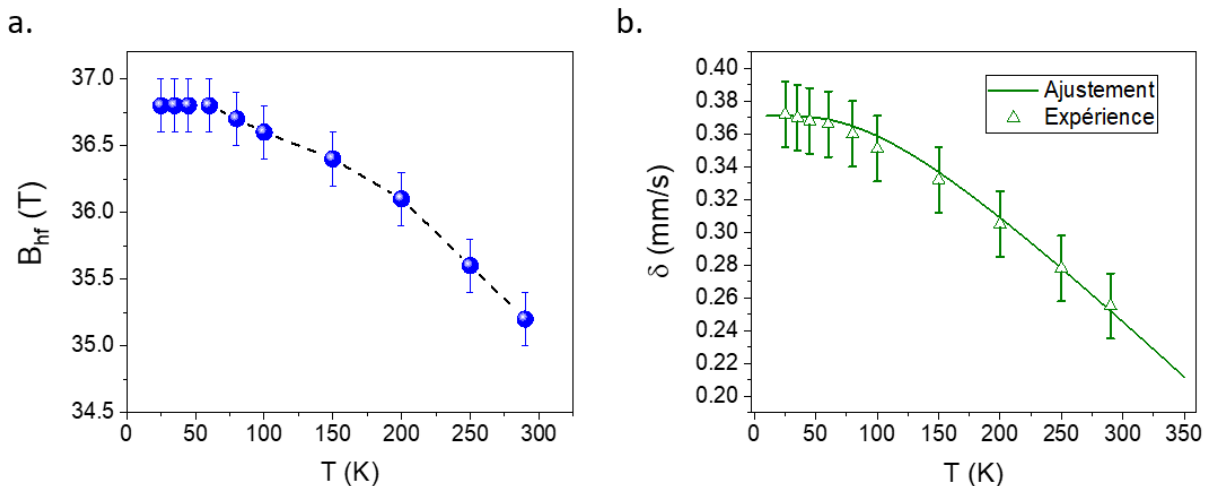


FIGURE IV.4 – Evolution du champ hyperfin B_{hf} (a) et du déplacement isomérique δ (b) en fonction de la température pour le composé CuFeS_2 . Les données expérimentales de δ ont été ajustées à partir du modèle de Debye.

La figure IV.4 (a) montre la variation thermique du champ hyperfin. La décroissance de B_{hf} lorsque la température augmente traduit une baisse du moment magnétique moyen porté par les ions Fe du fait de l'agitation thermique. Compte tenu de l'incertitude sur la mesure de B_{hf} , estimée à 0,2 T, il n'est pas possible de mettre en évidence une éventuelle singularité sur la courbe $B_{\text{hf}}(T)$. Le déplacement isomérique montre lui aussi une diminution lorsque la température augmente liée à l'effet Doppler du second ordre [Fig. IV.4 (b)]. L'ajustement des données par un modèle de Debye (Cf. Chapitre II) qui sera un peu plus détaillé dans le chapitre suivant, permet de déduire une température de Debye $\theta_D = 415 \pm 9$ K, valeur un peu plus élevée que celle reportée à partir d'une mesure de la chaleur spécifique ($\theta_D = 362$ K) [20].

IV.4 Mesures magnétiques

La figure IV.5 montre les cycles d'hystérésis obtenus sur le composé CuFeS_2 depuis l'ambiante jusqu'à 5 K. Pour la plupart des cycles, une rapide augmentation de l'aimantation est observée à faible champ appliqué, suivie d'une faible augmentation quasi-linéaire sans qu'une saturation ne puisse être observée même à 5 T. La pente dans le régime quasi-linéaire diminue lorsque la température augmente. L'allure globale de ces courbes est en accord avec un comportement antiferromagnétique du composé en dessous de T_N .

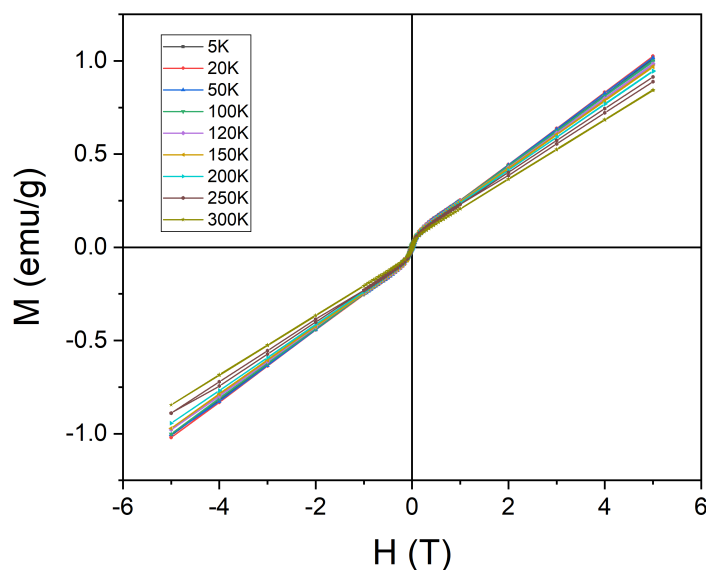


FIGURE IV.5 – Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique pour le composé CuFeS_2 pour des températures variant de 5 K à 300 K.

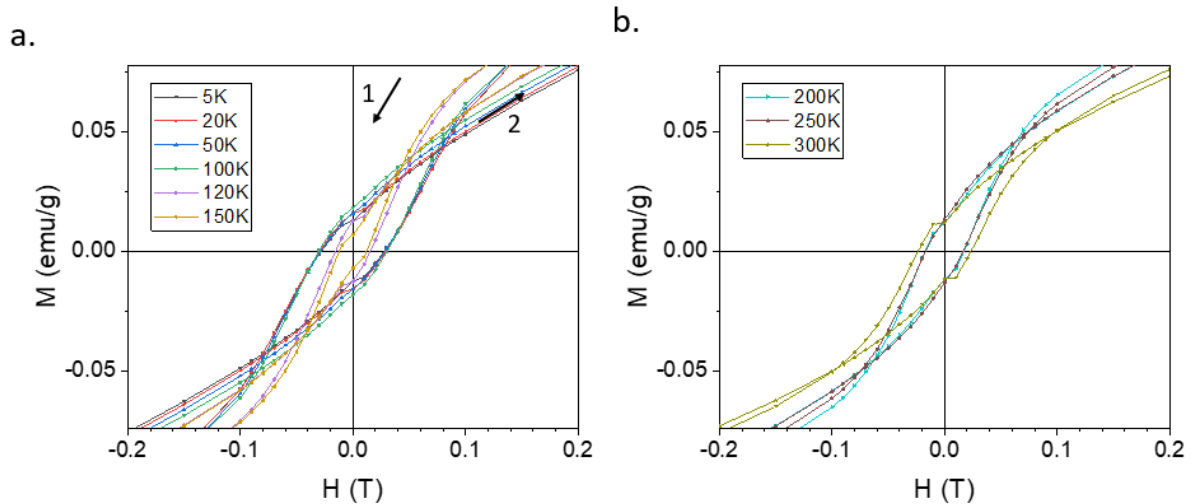


FIGURE IV.6 – Zoom des cycles d’hystérésis du composé CuFeS_2 mesurés dans les gammes $5 \leq T \leq 150$ K (a) et $200 \leq T \leq 300$ K (b).

Un zoom de ces courbes dans la gamme des faibles champs magnétiques appliqués est présenté sur la figure IV.6. La présence de cycles ouverts indiquent qu’une composante ferromagnétique de très faible aimantation se superpose au signal antiferromagnétique. On distingue deux régimes pour le champ coercitif qui est de l’ordre de $\sim 0,04$ T pour $T \leq 100$ K et $\sim 0,02$ T pour $T > 100$ K. On constate également qu’en dessous de 150 K, l’aimantation se renverse du côté des champ positifs pour la branche décroissante du cycle d’hystérésis [Fig. IV.6 (a)]. Ce phénomène disparaît pour les cycles mesurés au-dessus de 150 K [Fig. IV.6 (b)]. Il pourrait être dû à des effets d’interactions entre les spins aux interfaces entre les phases ferromagnétiques et antiferromagnétiques, bien qu’aucun décalage d’échange (*exchange bias*) ne soit visible sur les cycles d’hystérésis quelle que soit la température.

Les variations thermiques de l’aimantation mesurées sous champ magnétique $H = 100$ Oe, après refroidissement sans champ magnétique appliqué (courbe ZFC) et sous champ magnétique appliqué (courbe FC) sont reportées sur la figure IV.7. Le comportement thermique diffère de celui d’un antiferromagnétique en dessous de ~ 140 K, et est dominée par le signal de la phase ferromagnétique. Une transition magnétique est observée pour les deux courbes sur une gamme de température assez large entre 100 et 130 K, à partir de laquelle les deux courbes ZFC et FC se rejoignent. Cette transition autour de ~ 115 K est de nouveau observée pour des mesures $M(T)$ effectuées sous différents champ appliqués jusqu’à au moins 500 Oe [Figs. IV.8 (a) et (b)], avec un saut d’aimantation dont l’amplitude augmente avec celle du champ appliqué. Une transition magnétique a aussi été observée dans le composé CuFeS_2

par Navratil [14], mais se manifestant par un léger renforcement de l'aimantation en dessous de 120 K, contrairement à la baisse observée dans notre cas.

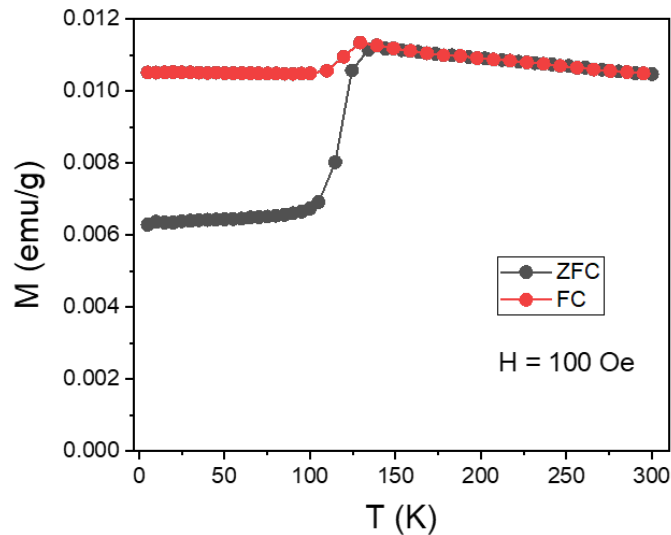


FIGURE IV.7 – Courbes d'aimantation en fonction de la température pour l'échantillon CuFeS_2 mesurées selon le protocole ZFC-FC sous $H=100$ Oe pour l'échantillon CuFeS_2 .

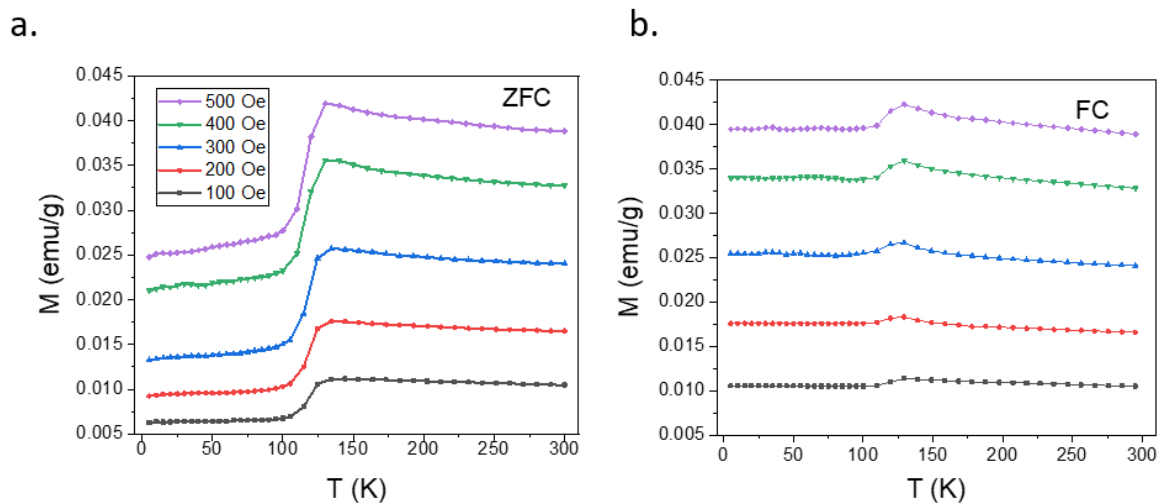


FIGURE IV.8 – Courbes d'aimantation ZFC (a) et FC (b) en fonction de la température pour la poudre de CuFeS_2 mesurées selon le protocole ZFC-FC pour des champs magnétiques appliqués de 100, 200, 300, 400 et 500 Oe.

IV.5 Discussion et conclusion

Nous avons réalisé dans ce chapitre une caractérisation préliminaires des propriétés structurales et magnétiques d'un composé CuFeS_2 synthétisé par nos collaborateurs du CRISMAT, dans le but d'étudier le lien entre magnétisme et thermoélectricité dans ce composé.

Les résultats des caractérisations structurales par XRD, MEB et spectrométrie Mössbauer ont confirmé la pureté et l'excellente qualité cristallographique du composé CuFeS_2 élaboré au CRISMAT. Les mesures magnétiques ont montré que ce semiconducteur antiferromagnétique présente une phase ferromagnétique minoritaire de faible aimantation et faible coercitivité sur toute la gamme de température (5 K à 300 K). Une transition magnétique est mise en évidence pour une température critique $T_c \sim 120$ K, se traduisant par un léger saut de l'aimantation lorsque la température augmente.

Aucune impureté parasite n'ayant pu être mise en évidence, notamment par spectrométrie Mössbauer, très sensible à l'environnement chimique du fer; l'origine du faible signal ferromagnétique semble donc intrinsèque au CuFeS_2 . Il pourrait être dû à la présence de défauts ponctuels intrinsèques dans la structure, comme des lacunes ou anti-sites, mais aussi des défauts liés à des transferts de charge entre anions et cations comme suggéré par les calculs de la densité fonctionnelle de l'énergie (DFT) de Navratil *et al.* [14]. Les fluctuations de transfert de charge dus aux défauts ponctuels pourrait induire un ferromagnétisme local tout en maintenant l'ordre antiferromagnétique dans la structure. Le couplage entre les deux phases magnétiques pourrait être à l'origine de la transition magnétique observée à $T_c \sim 120$ K. Ce couplage semble cependant particulièrement complexe, et il est nécessaire de poursuivre les investigations pour comprendre le rôle de chaque type de défauts ponctuels sur les propriétés magnétiques, et plus généralement leur influence sur les propriétés thermoélectriques.

Références

- [1] C. H.L. GOODMAN et R. W. DOUGLAS : New semiconducting compounds of diamond type structure. *Physica*, 20, 1954. 64
- [2] J. A. TOSSELL, D. S. URCH, D. J. VAUGHAN et G. WIECH : The electronic structure of

- CuFeS_2 , chalcopyrite, from x-ray emission and x-ray photoelectron spectroscopy and $\alpha\alpha$ calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 77:77–82, 7 1982.
- [3] R. A ROBIE, L. B WIGGINS, P. B BARTON et B. S HEMINGWAY : Low-temperature heat capacity and entropy of chalcopyrite (CuFeS_2) : estimates of the standard molar enthalpy and gibbs free energy of formation of chalcopyrite and bornite (Cu_5FeS_4). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 17:481–488, 5 1985. [64](#)
- [4] V. BALTZ, A. MANCHON, M. TSOI, T. MORIYAMA, T. ONO et Y. TSERKOVNYAK : Antiferromagnetic spintronics. *Reviews of Modern Physics*, 90:015005, 2 2018. [64](#)
- [5] Y. WU, B. ZHOU, C. YANG, S. LIAO, W.-H. ZHANG et C. LI : CuFeS_2 colloidal nanocrystals as an efficient electrocatalyst for dye sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 52:11488–11491, 2016. [64](#)
- [6] N. TSUJII et T. MORI : High thermoelectric power factor in a carrier-doped magnetic semiconductor CuFeS_2 . *Applied Physics Express*, 6:043001, 4 2013. [64](#)
- [7] H. TAKAKI, K. KOBAYASHI, M. SHIMONO, N. KOBAYASHI, K. HIROSE, N. TSUJII et T. MORI : Thermoelectric properties of a magnetic semiconductor CuFeS_2 . *Materials Today Physics*, 3:85–92, 12 2017. [64](#)
- [8] T. KAMBARA : Optical properties of a magnetic semiconductor : Chalcopyrite CuFeS . ii. calculated electronic structures of CuGaS_2 :Fe and CuFeS_2 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 36:1625–1635, 6 1974. [64](#)
- [9] B. TELL, J. L. SHAY et H. M. KASPER : Room-temperature electrical properties of ten i-iii-v₂ semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 43:2469–2470, 5 1972. [64](#)
- [10] C. JULIEN et S. BARNIER : Properties of several varieties of CuGaS_2 microcrystals. *Materials Science and Engineering : B*, 86:152–156, 9 2001. [64](#)
- [11] G. DONNAY, L. M. CORLISS, J. D. H. DONNAY, N. ELLIOTT et J. M. HASTINGS : Symmetry of magnetic structures : Magnetic structure of chalcopyrite. *Physical Review*, 112:1917–1923, 12 1958. [64](#)
- [12] J.C. WOOLLEY, A.-M. LAMARCHE, G. LAMARCHE, M. QUINTERO, I.P. SWAINSON et T.M. HOLDEN : Low temperature magnetic behaviour of CuFeS_2 from neutron diffraction data. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 162:347–354, 9 1996. [64](#)

- [13] L. PAULING et L. O. BROCKWAY : The crystal structure of chalcopyrite CuFeS_2 . *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 82:188–194, 11 1932. [64](#)
- [14] J. NAVRÁTIL, P. LEVINSKÝ, J. HEJTMÁNEK, M. PASHCHENKO, K. KNÍŽEK, L. KUBÍČKOVÁ, T. KMJEČ et Č. DRAŠAR : Peculiar magnetic and transport properties of CuFeS_2 : Defects play a key role. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124:20773–20783, 9 2020. [64](#), [71](#), [72](#)
- [15] I. S. LYUBUTIN, C.-R. LIN, S. S. STARCHIKOV, Y.-J. SIAO, M. Omar SHAIKH, K. O. FUNTOV et S.-C. WANG : Synthesis, structural and magnetic properties of self-organized single-crystalline nanobricks of chalcopyrite CuFeS_2 . *Acta Materialia*, pages 3956–3962, 6 . [67](#)
- [16] M. WINTENBERGER et P. IMBERT : Étude des propriétés magnétiques et des spectres d'absorption par effet mössbauer de la cubanite et de la sternbergite. *Bulletin de Minéralogie*, 90(3):299–303, 1967. [68](#)
- [17] E. FRANK : Comments on the interpretation of mössbauer effect data in chalcopyrite. *Il Nuovo Cimento B Series 10*, 58:407–412, 12 1968.
- [18] H. N. OK et C. S. KIM : Mössbauer study of antiferromagnetic CuFeS_2 . *Il Nuovo Cimento B*, 28:138–142, 7 1975.
- [19] C. BOEKEMA, A. M. KRUPSKI, M. VARASTEH, K. PARVIN, F. Van TIL, F. Van Der WOUDE et G. A. SAWATZKY : Cu and Fe valence states in CuFeS_2 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276:559–561, 5 2004. [68](#)
- [20] K. S. KNIGHT, W. G. MARSHALL et S. W. ZOCHOWSKI : The low-temperature and high-pressure thermoelastic and structural properties of chalcopyrite, CuFeS_2 . *The Canadian Mineralogist*, 49:1015–1034, 8 2011. [69](#)

Chapitre V

Etude des pyrites $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$

Sommaire

V.1 Introduction	76
V.2 Caractérisation des propriétés structurales, magnétiques et thermoélectriques	77
V.2.1 Analyses structurales	77
a) Caractérisation par diffraction des rayons X	77
b) Caractérisation par microscopie électronique en transmission	79
c) Analyse par sonde atomique tomographique	80
V.2.2 Mesures magnétiques	81
V.2.3 Mesures de transports électriques et thermiques	83
a) Résistivité électrique	83
b) Coefficient Seebeck	84
c) Conductivité thermique	85
d) Facteur de puissance	87
V.3 Analyses par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe	88
V.4 Conclusion	92
Références	93

V.1 Introduction

Le lien entre magnétisme et thermoélectricité a pu être établi dans une large gamme de composés comme les oxydes présentant de fortes corrélations électroniques [1], ou plus récemment dans les sulfures [2]. Cependant, une description précise de l'influence d'un champ magnétique sur chacun des différents paramètres physiques (coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique,...) gouvernant la thermoélectricité n'est toujours pas établie. Au-delà de la contribution d'entropie magnétique sur le coefficient Seebeck [3], la forte interaction entre magnétisme et transport électronique, comme illustré dans le développement de la spintronique et la caloritronique [4], joue nécessairement un rôle clé dans l'évolution des propriétés thermoélectriques des matériaux sous champ magnétique.

À cet égard, il est particulièrement intéressant d'étudier le composé pyrite CoS_2 un métal ferromagnétique avec une température de Curie de 120 K [5], qui présente des propriétés remarquables dans le domaine de la spintronique en raison de sa forte polarisation en spin [6]. D'un point de vue thermoélectrique, de fortes valeurs du facteur de puissance S^2/ρ ont été reportées, supérieures à $1 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-2}$ dans une large plage de températures de 120 K à 700 K [7]. Une augmentation du facteur de puissance jusqu'à $5,5 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-2}$ a de plus été reportée à très basse température (5K), en lien avec une contribution magnonique sur le coefficient Seebeck dans l'état ferromagnétique, se révélant par un comportement en $T^{3/2}$ en dessous de T_C .

L'intérêt du CoS_2 pour des applications thermoélectriques est cependant limité par un paramètre ZT trop faible, dû à une trop grande conductivité thermique, dont la valeur à l'ambiante est de l'ordre de $12 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300 K, avec une contribution dominante du terme de réseau. Un moyen prometteur pour réduire cette conductivité thermique et ainsi améliorer les propriétés thermoélectriques est de jouer sur les effets de substitutions atomiques dans les alliages [8]. La substitution du cobalt par un autre élément dans la pyrite peut être un moyen efficace de réduire κ , et le fer en tant qu'élément magnétique est un candidat intéressant pour moduler les propriétés magnétiques de la pyrite. Ainsi, une faible substitution du Co par Fe dans CoS_2 conduit à une amélioration des propriétés ferromagnétiques avec une augmentation de la température de curie et de l'aimantation à saturation [5, 6]. FeS_2 est quant à lui un semi-conducteur diamagnétique [9], mais les composés $Co_{1-x}Fe_xS_2$ pour $x \leq 0,9$ conserveraient les propriétés d'un semi-métal d'après des modélisations théoriques

[10].

Nous présenterons par la suite une étude de l'évolution en fonction de la teneur en fer des propriétés structurales, magnétiques et thermoélectriques de composés $Co_{1-x}Fe_xS_2$ (avec $0 \leq x \leq 0,5$). Cette étude a été réalisée sur des poudres élaborées et mises en forme par frittage SPS par Ulises Acevedo Salas, postdoctorant au laboratoire CRISMAT, dans le cadre du projet LABEX EMC³ COVATIS.

V.2 Caractérisation des propriétés structurales, magnétiques et thermoélectriques

V.2.1 Analyses structurales

a) Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD) a été employée pour caractériser la structure cristallographique de la série d'échantillons $Co_{1-x}Fe_xS_2$ densifiés après traitement SPS, en géométrie de Bragg-Brentano et en utilisant la radiation K_α du Co. Ces mesures ont été réalisées par Ulises Acevedo Salas et Denis Pelloquin du CRISMAT. Les diagrammes XRD expérimentaux obtenus à température ambiante et calculés par affinement par la méthode Rietveld sont reportés sur la figure V.1.

Pour $x = 0$, l'ensemble des pics de diffraction peuvent être indexés avec ceux de la pyrite CoS_2 de structure cubique et de groupe d'espace $Pa\bar{3}$ [Fig. V.1 (a)]. Lorsque la teneur en fer x augmente, les diagrammes XRD présentent la même allure. On observe toutefois un décalage des pics vers les angles 2θ plus élevés, ce qui traduit une diminution du paramètre de maille a .

L'évolution du paramètre de maille a déduit de l'ajustement des spectres XRD en fonction de la teneur en fer est reportée sur la figure V.2. Cette évolution linéaire de a avec la composition atomique est en accord avec une solution solide selon la loi de Végard [12]. Ceci montre aussi que les variations de compositions nominales entre les échantillons sont cohérentes entre elles. L'absence de pics pouvant correspondre à une éventuelle phase parasite pour l'ensemble des compositions confirme la pureté et la bonne qualité des échantillons,

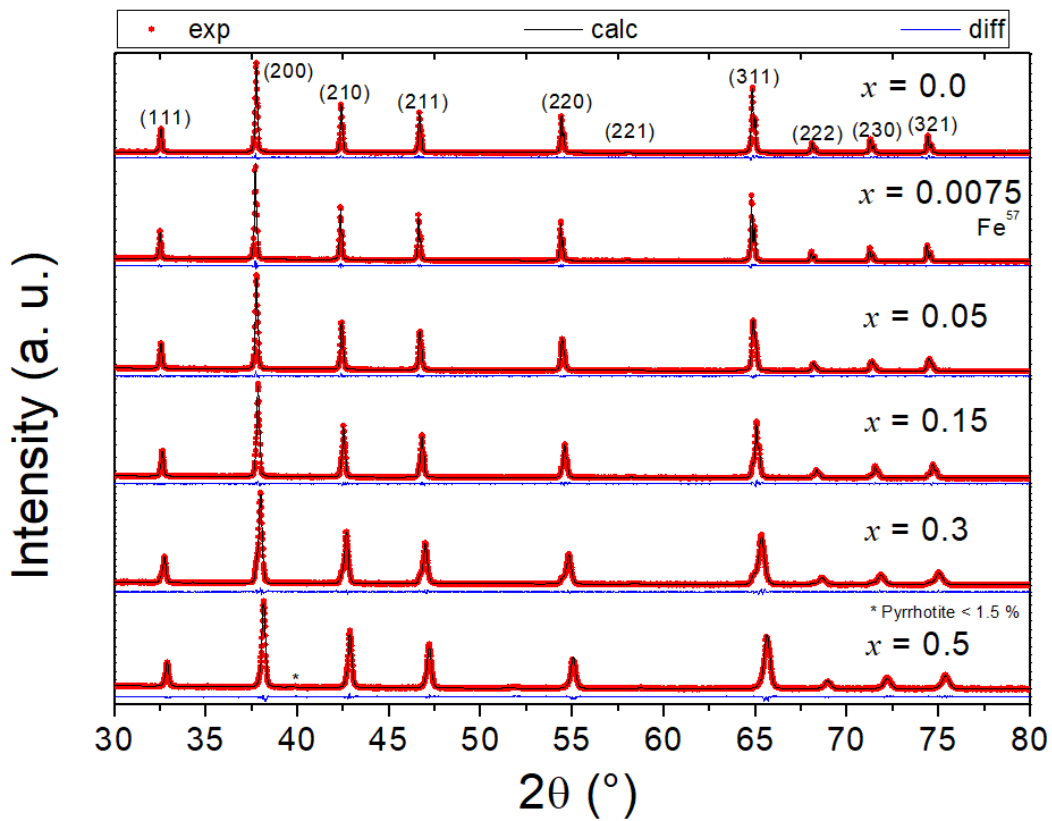


FIGURE V.1 – Diffractogramme de rayons X des compositions $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, et les données ajustées pour $0 \leq x \leq 0,5$ [11].

excepté $x = 0.5$ pour lequel une trace négligeable de Pyrrhotite semble être détectée ($< 1,5\%$).

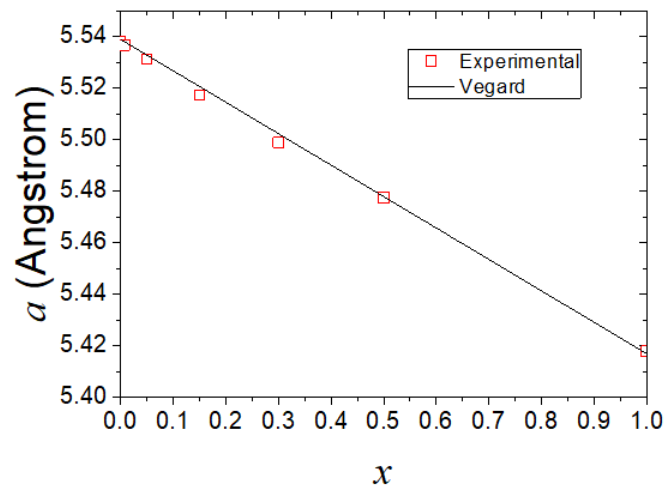


FIGURE V.2 – Evolution du paramètre de maille a en fonction de la composition pour les composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ et ajustement selon la loi de Vegard [11].

b) Caractérisation par microscopie électronique en transmission

La figure V.3 montre un cliché de microscopie électronique haute résolution (HRTEM) obtenu pour l'échantillon $x = 0,30$ par Denis Peloquin au CRISMAT à partir d'un microscope JEOL ARM200 équipé d'un canon à effet de champ froid (*Cold FEG*). La structure Pyrite est observée sur cette image, sans désordre à cette échelle, en bon accord avec l'existence d'une solution solide avec une répartition aléatoire des atomes de fer dans la structure CoS_2 .

Les compositions cationiques déterminées par spectroscopie EDX sont proches des valeurs attendues ($x = 0,15$ et $x = 0,27$ pour les compositions nominales de 0,15 et 0,30, respectivement).

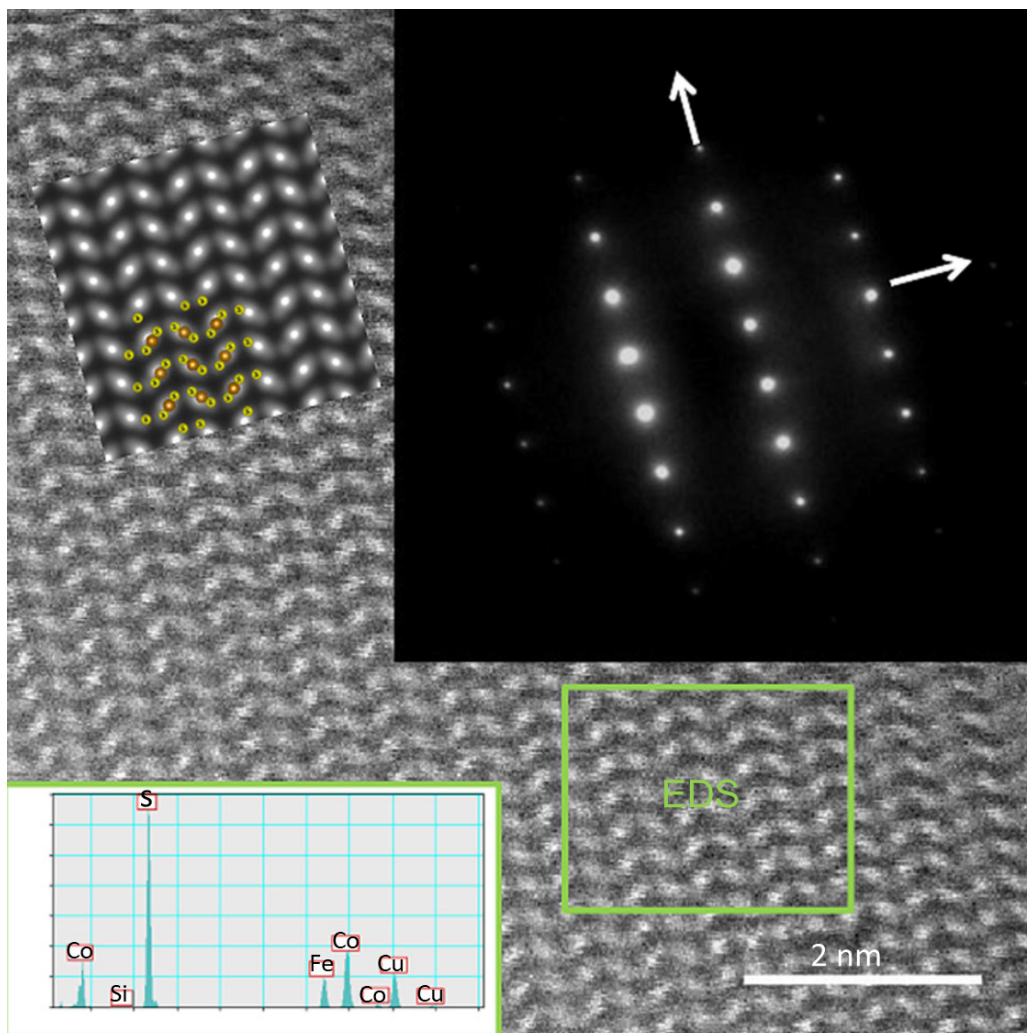


FIGURE V.3 – Image HAADF-STEM de l'échantillon $Co_{1-x}Fe_xS_2$ pour $x = 0,30$ [11].

c) Analyse par sonde atomique tomographique

L'échantillon $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ pour $x = 0,30$ a été analysé par sonde atomique tomographique au laboratoire GPM avec l'aide de Leifeng Zhang, postdoctorant de l'équipe de recherche. Pour cela, des particules de poudre ont été mises en forme de pointe avec très faible rayon de courbure à l'apex (quelques nanomètres) par usinage par faisceau d'ions focalisés (FIB). Les microanalyses ont ensuite été réalisées au moyen d'une sonde atomique avec électrode locale LEAP® 4000 HR de la société CAMECA à une température de 55 K, avec un taux de détection de 0,20% et une fréquence d'impulsions de 200 kHz (Fig.V.4).

Comme le montrent les figures V.4 (a) et (b), aucun amas ni précipité de soluté n'est observé sur les reconstructions 3D. La distribution des éléments en solution apparaît homogène sur ces cartographies. Les profils de concentration des éléments S, Co et Fe ne montrent pas non plus de variation significative le long de la direction de reconstruction. Les concentrations chimiques déduites des analyses (en % at.) sont de $64,1 \pm 0,1$, $22,36 \pm 0,09$ et $13,51 \pm 0,07$ pour les éléments S, Co and Fe, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les compositions nominales (66,67, 23,33 et 10 % at. pour S, Co et Fe, respectivement).

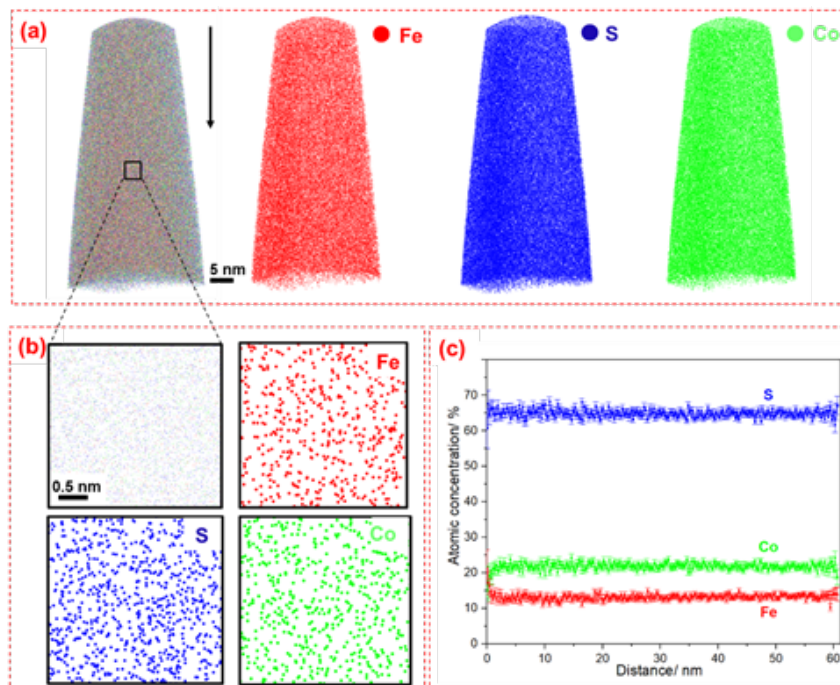


FIGURE V.4 – Distribution spatiale des atomes de Fe, S et Co obtenue par sonde atomique tomographique de l'échantillon $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ pour $x = 0,30$: (a) et (b), et profils de concentration associés dans la direction d'analyse (flèche) (c).

V.2.2 Mesures magnétiques

La figure V.5 montre les cycles d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué obtenus par SQUID équipé du module RSO pour la série d'échantillons $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ à différentes températures. Aux plus basses températures ($T = 5 \text{ K}$ et 100 K), la saturation des cycles obtenus, associée à un faible champ coercitif, montre un caractère ferromagnétique doux pour l'ensemble des compositions [Figs. V.5(a) et (b)]. Pour de plus hautes températures ($T=150 \text{ K}$ et 300 K), la plupart des cycles deviennent linéaires avec une pente positive, indiquant un état paramagnétique [Figs. V.5(c) et (d)]. On constate que l'échantillon pour $x = 0,50$ présente un caractère ferromagnétique résiduel de faible aimantation à 300 K , sans doute dû à une impureté magnétique non détectée par XRD [Figs. V.5 (d)].

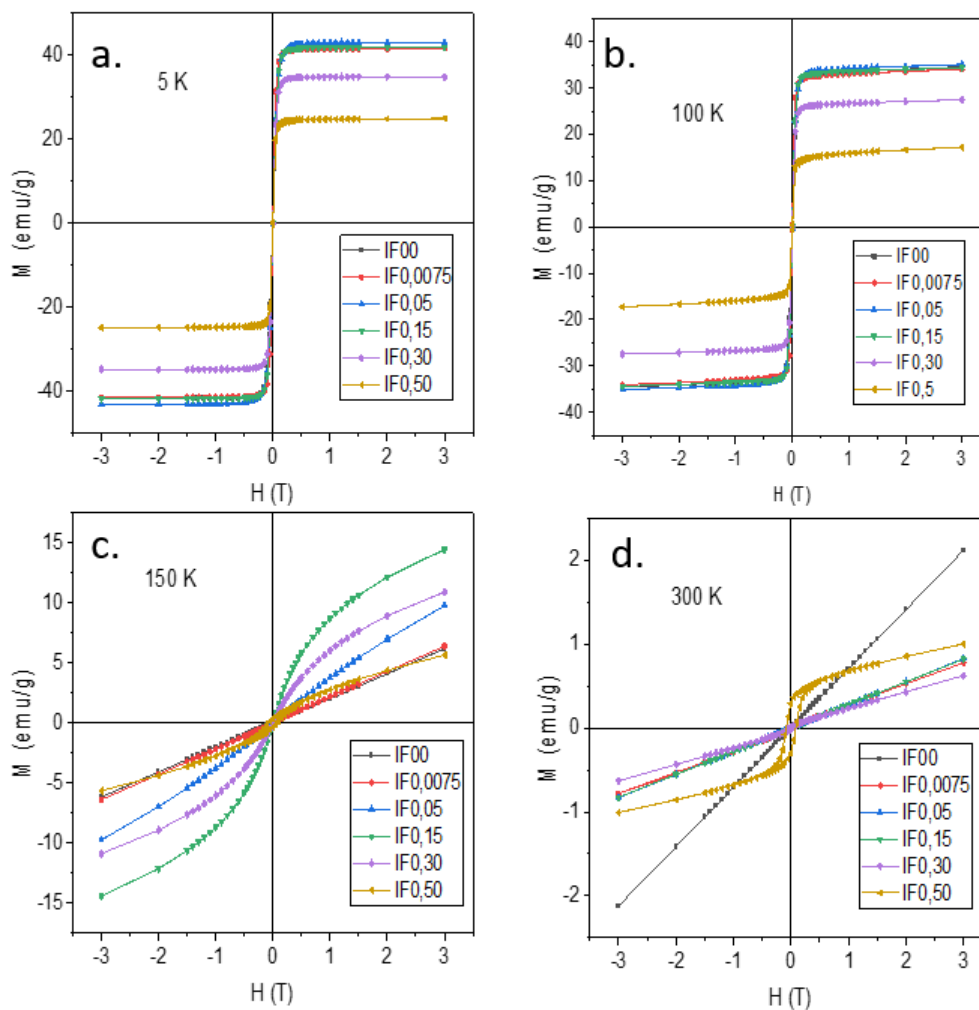


FIGURE V.5 – Aimantation en fonction du champ appliqué $M(H)$ des échantillons $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ pour $T = 5 \text{ K}$ (a), 100 K (b) 150 K (c) et 300 K (d).

L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique χ pour les différentes compositions des échantillons est reportée sur la figure V.6. Ces courbes ont été mesurées lors du refroidissement sous un champ appliqué de 100 Oe (induction magnétique de 10 mT). On retrouve pour CoS_2 un comportement ferromagnétique avec une transition nette à la température de Curie ($T_C = 120$ K). La température de transition augmente avec la teneur en fer x jusqu'à atteindre ~ 145 K pour $x \geq 0,15$. De même la largeur de transition semble augmenter avec x . Cette augmentation est particulièrement nette pour l'échantillon présentant la plus forte teneur en fer ($x = 0,50$).

Le moment magnétique mesuré à 5 K sous $H = 5$ T varie de $0,89 \mu_B/Co$ pour $x = 0$ à $1,04 \mu_B/Co$ respectivement pour $x = 0,15$. Il atteint la valeur de $1,07 \mu_B/Co$ pour la concentration $x = 0,30$. Cette évolution du moment magnétique à saturation est en accord avec des propriétés proche d'un semi-métal et une structure de bande dépendante du spin pour ces composés [5, 6, 10].

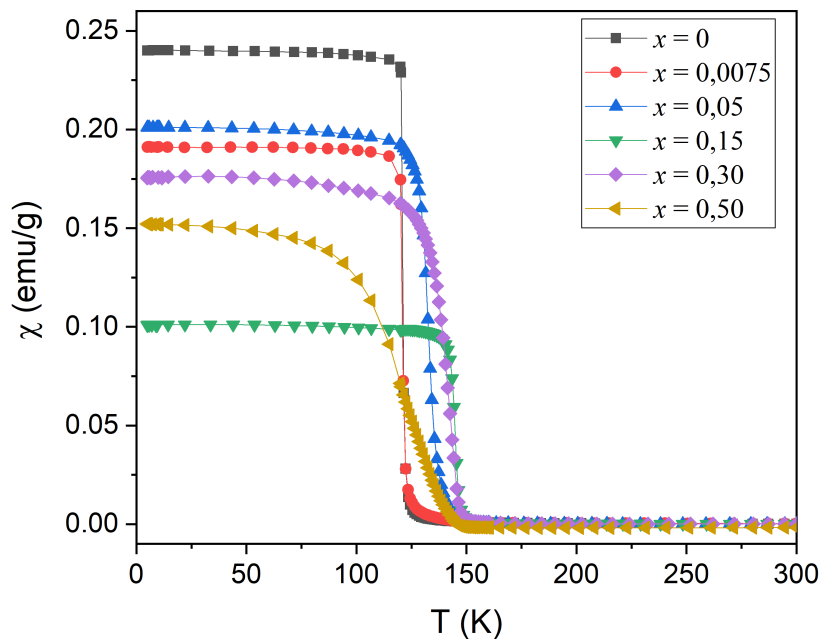


FIGURE V.6 – Susceptibilité magnétique χ mesurée en mode RSO en fonction de la température sous champ magnétique $H = 100$ Oe pour toutes les compositions. L'allure des courbes obtenues est très proche de celles obtenues au CRISMAT en mode DC [11].

V.2.3 Mesures de transports électriques et thermiques

L'ensemble des mesures de transports et de thermoélectricité ont été effectuées en collaboration avec le laboratoire CRISMAT au moyen d'un PPMS *Quantum Design*.

a) Résistivité électrique

La figure V.7 montre l'évolution de la résistivité électrique ρ en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons en l'absence de champ magnétique appliqué. Pour $x = 0$, la résistivité est très faible à 5 K et l'augmentation progressive de ρ avec la température jusqu'à la valeur $\rho = 0,13 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ à 300 K, est en accord avec le comportement métallique du CoS_2 . La modification de la pente de la courbe $\rho(T)$ à une température proche de la température de Curie ($T=120 \text{ K}$) montre clairement l'influence de la mise en ordre magnétique sur la résistivité, qui suit une loi T^2 en dessous de T_C en accord avec la théorie de fluctuations de spin [13].

Lorsque la teneur en fer augmente, les courbes $\rho(T)$ montrent des comportements similaires à $x = 0$, avec des résistivités qui augmentent mais restent globalement faibles. Une valeur de $\rho = 0,27 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ est ainsi obtenue pour $x = 0,30$ à 300 K. Pour toutes les compositions, la transition magnétique modifie les courbes $\rho(T)$, avec une évolution linéaire de $\rho(T)$ au-delà de la transition magnétique, traduisant un caractère métallique dans l'état paramagnétique. On peut noter que l'influence de la teneur en fer sur la valeur de la température de Curie est également observée sur les courbes $\rho(T)$.

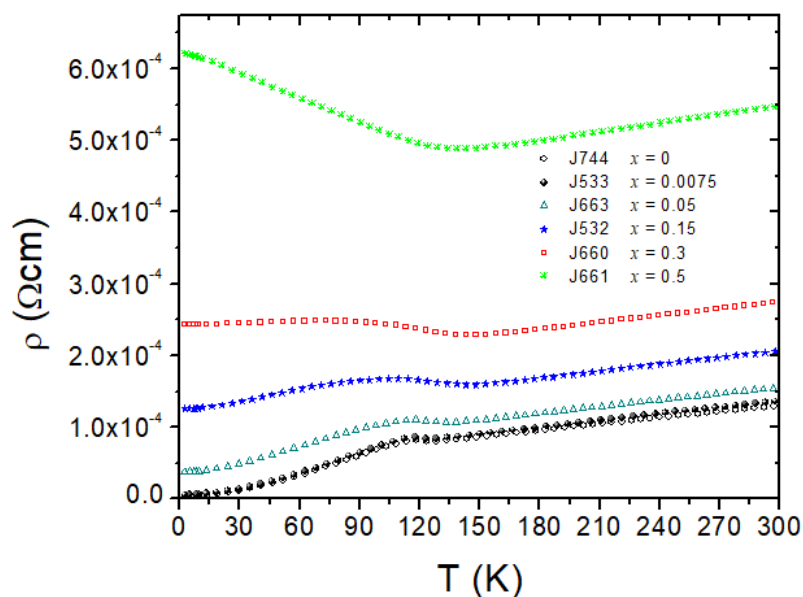


FIGURE V.7 – Résistivité électrique ρ des composés $Co_{1-x}Fe_xS_2$ en fonction de la température [11].

b) Coefficient Seebeck

La variation thermique du coefficient Seebeck S est reportée sur la figure V.8. Pour chaque composition, les valeurs de S sont négatives sur toute la gamme de température allant de 5 K à 300 K, et ce, malgré l'augmentation de la résistivité précédemment observée avec la température. Les valeurs de S obtenues à température ambiante sont très proches et varient de $-42 \mu\text{V K}^{-1}$ à $-46 \mu\text{V K}^{-1}$ pour x variant de 0 à 0,50.

Pour $x = 0$, un net changement de pente est observé sur la courbe $S(T)$ autour de T_C . En dessous de la température de transition, la courbe $S(T)$ passe par un extremum très marqué centré sur $T = 70 \text{ K}$. Cet effet a été expliqué par une contribution magnonique en $T^{3/2}$ [14], qui vient s'ajouter au terme linéaire dû à la diffusion d'électron dans l'état ferromagnétique [7]. Lorsque x augmente, la contribution magnonique à $S(T)$ dans le régime basse température s'amointrie jusqu'à quasiment disparaître pour $x = 0,30$, même si une petite inflexion reste visible sur la courbe. La substitution du Co par Fe a donc une forte influence sur les valeurs du coefficient Seebeck à basse température dans la phase ferromagnétique. Cette influence n'est plus visible au-dessus de T_C dans l'état paramagnétique où le comportement est similaire pour l'ensemble des compositions avec $-S$ pouvant être décrit par la relation $S \sim T + T^{1/2}$.

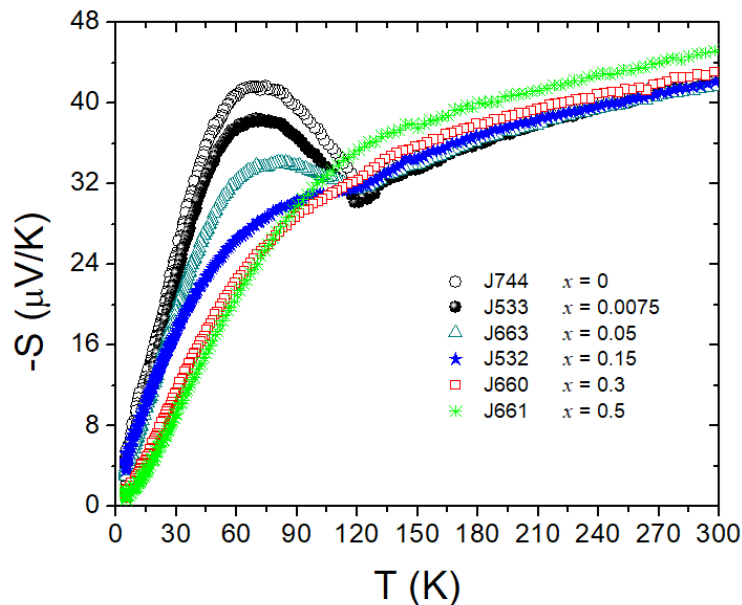


FIGURE V.8 – Variations thermiques du coefficient Seebeck des composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ [11].

La structure de bande pour le CoS_2 à l'état ferromagnétique est proche de celle d'un semi-métal. Elle peut être décrite avec deux bandes séparées qui correspondent aux spins

majoritaires et spin minoritaires, le niveau de fermi E_F se trouvant au milieu de la bande de spins majoritaires et tout près du bord de la bande de spins minoritaires [6]. En ajoutant du fer ($x = 0,125$) un trou apparaît au niveau de la bande minoritaire conduisant au comportement d'un semi métal complet.

Dans un tel système à deux bandes, le coefficient Seebeck dépend de deux contributions dépendantes du spin :

$$S = (S_{\uparrow}\sigma_{\uparrow} + S_{\downarrow}\sigma_{\downarrow})/(\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}) \quad (V.1)$$

Pour $x > 0,125$, et suite à l'évolution de la structure de bande, le coefficient Seebeck ne refléterait que la bande majoritaire. Par contre pour $x = 0$, les deux bandes contribuent à la formule précédente. Le pic de S résulte donc de l'écart entre les deux bandes qui est associé à l'augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi $N(E_F)$ lorsque x diminue [11].

c) Conductivité thermique

La figure V.9 présente la conductivité thermique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons. La valeur de κ à 300 K pour $x = 0$ est égale à $11,2 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, valeur comparable à celle reportée pour CoS_2 par Hébert *et al.*[7], en tenant compte d'une barre d'erreur typique de 10 %. Après un changement de la pente à T_C , un maximum ($\kappa \sim 15 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) est de nouveau observé sur la courbe $\kappa(T)$ autour de 80 K. La conductivité thermique diminue ensuite fortement à basse température.

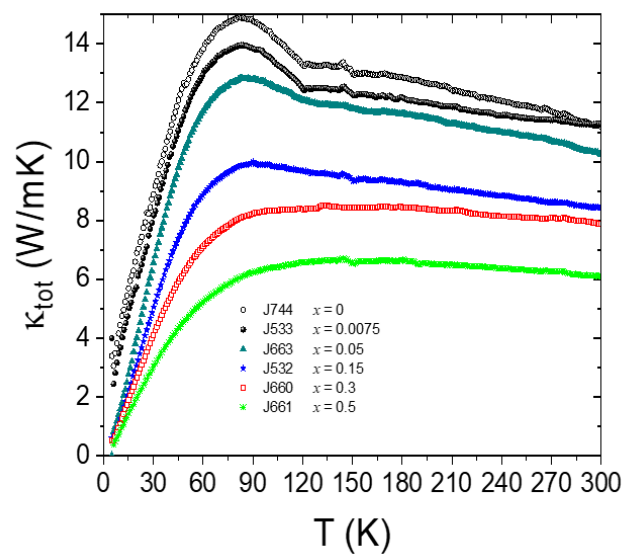


FIGURE V.9 – Conductivité thermique κ des composés $Co_{1-x}Fe_xS_2$ en fonction de la température [11].

Lorsque la teneur en fer augmente, le changement de la pente autour de la T_C s'amoin-
drie progressivement jusqu'à être supprimé pour le composé $x = 0,30$. D'une manière gé-
nérale, la substitution de Co par du Fe est efficace pour réduire la conductivité thermique
totale dans toute la plage de température, ce qui est donc *a priori* bénéfique pour l'amélio-
ration des propriétés thermoélectriques. À 300 K, la conductivité thermique atteint la valeur
 $\kappa = 7,9 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour $x = 0,30$ et est même réduite jusqu'à la valeur $\kappa = 6 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour
 $x = 0,5$.

La partie électronique κ_{el} de la conductivité thermique totale peut être calculée en utili-
sant la loi de Wiedemann-Franz :

$$\frac{\kappa_{el}}{\sigma} = L_0 T \quad (\text{V.2})$$

où L_0 est la constante de Lorentz donnée par :

$$L_0 = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \frac{\pi^2}{3} L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2} \quad (\text{V.3})$$

où k_B est la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron.

On peut en déduire la partie réseau (en anglais *lattice*) κ_{lat} de la conductivité thermique
totale κ par :

$$\kappa_l = \kappa - \kappa_{el} \quad (\text{V.4})$$

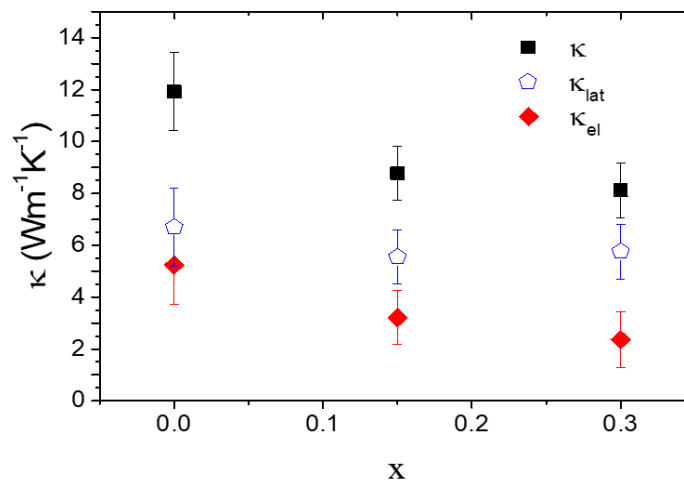


FIGURE V.10 – Conductivité thermique κ des composés $Co_{1-x}Fe_xS_2$ en fonction de x . Les parties élec-
tronique κ_{el} et réseau κ_{lat} ont été calculées à partir de la loi de Wiedemann – Franz [11].

Les valeurs calculées à 250 K de κ_{el} et κ_{lat} pour les compositions $x = 0$, $x = 0,15$ et $x = 0,3$ sont reportées sur la figure V.10. On constate une diminution de la partie électronique de la conductivité thermique lorsque x augmente. Les valeurs de κ_{el} passent de 5 à $2 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour $x = 0$ et $x = 0,3$, respectivement. En revanche, la conductivité thermique du réseau ne montre pas de variation significative avec la teneur en fer et reste dans la gamme $5\text{--}7 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. La réduction de la conductivité thermique globale κ avec la substitution du Co par Fe semble donc induite principalement par l'effet de contributions électroniques avec pour conséquence un très faible impact sur le ZT.

d) Facteur de puissance

L'évolution du facteur de puissance $PF = S^2/\rho$ en fonction de la température pour une sélection de composition est présentée sur la figure V.11. Dans toute la gamme de température, le facteur de puissance diminue lorsque x augmente en raison de la faible augmentation de la résistivité électrique. Il tend vers une valeur d'environ $1,4 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-2}$ pour $x = 0$ et proche de $1 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-2}$ pour $x = 0,15$ à température ambiante. Au-dessus de T_C , PF reste pratiquement constant dans la phase paramagnétique pour l'ensemble des échantillons.

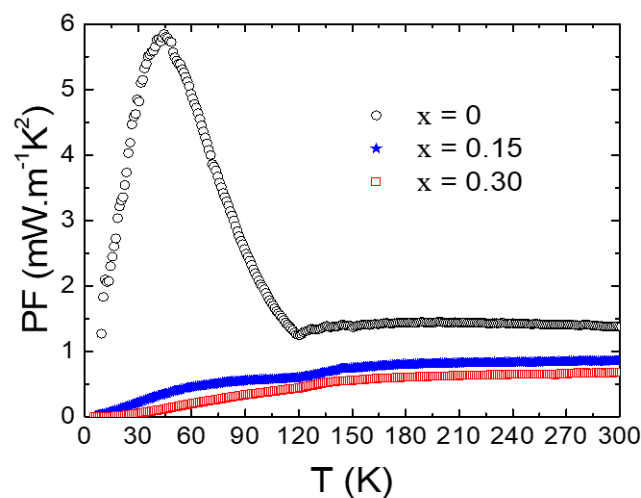


FIGURE V.11 – Facteur de puissance $PF = S^2/\rho$ des composés $Co_{1-x}Fe_xS_2$ pour $x = 0$, $x = 0,15$, et $x = 0,30$ en fonction de la température [11].

La courbe pour $x = 0$ présente un pic en dessous de T_C directement lié à celui du coefficient Seebeck, et donc aux contributions magnoniques sur ce coefficient. Le pic disparaît lorsque x augmente et donc lorsque l'on substitue du Co par du Fe, en raison de plus faibles interactions magnétiques. Ceci confirme l'influence du magnétisme sur les propriétés thermoélectriques de ces composés.

V.3 Analyses par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

Les échantillons pyrites $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ sous forme de poudre pour x variant de 0,05 à 0,5 ont été analysés en mode transmission sur une gamme de températures allant de 300 K à 20 K. Les spectres expérimentaux enregistrés sur une gamme de vitesse réduite et les ajustements correspondants effectués par la méthode de l'histogramme (programme MOSFIT) sont présentés sur les figures V.12 et V.13.

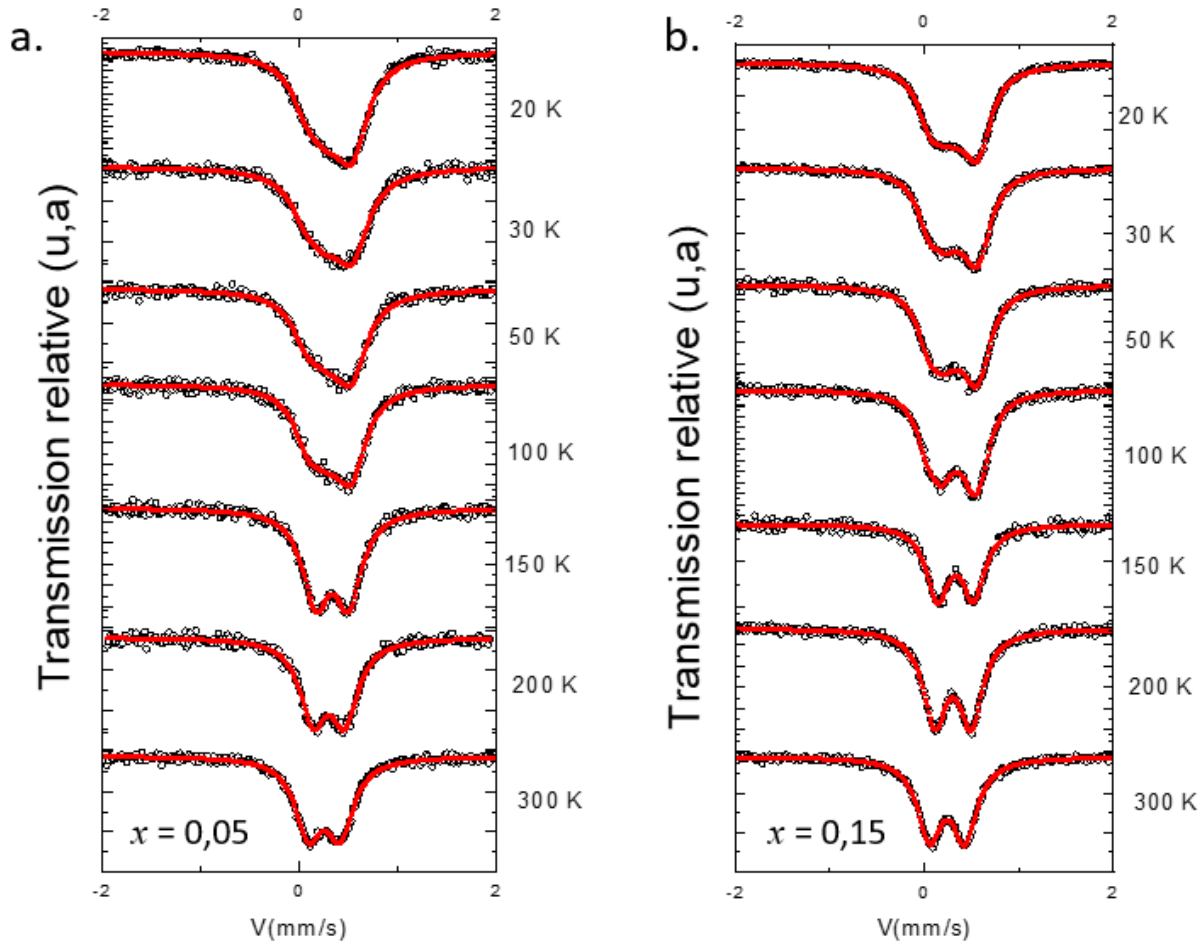


FIGURE V.12 – Spectres Mössbauer en fonction de la température pour les compositions $x = 0,05$ (a) et $x = 0,15$ (b).

Pour toutes ces compositions, les spectres Mössbauer à 300 K et 200 K présentent un doublet quadripolaire paramagnétique en accord avec les résultats des mesures d'aimantation. La présence de ce doublet quadripolaire témoigne de la présence d'un gradient de champ électrique interagissant avec le moment quadripolaire du noyau de ^{57}Fe , et donc l'environnement des sites de fer dans la maille cubique n'est pas parfaitement symétrique.

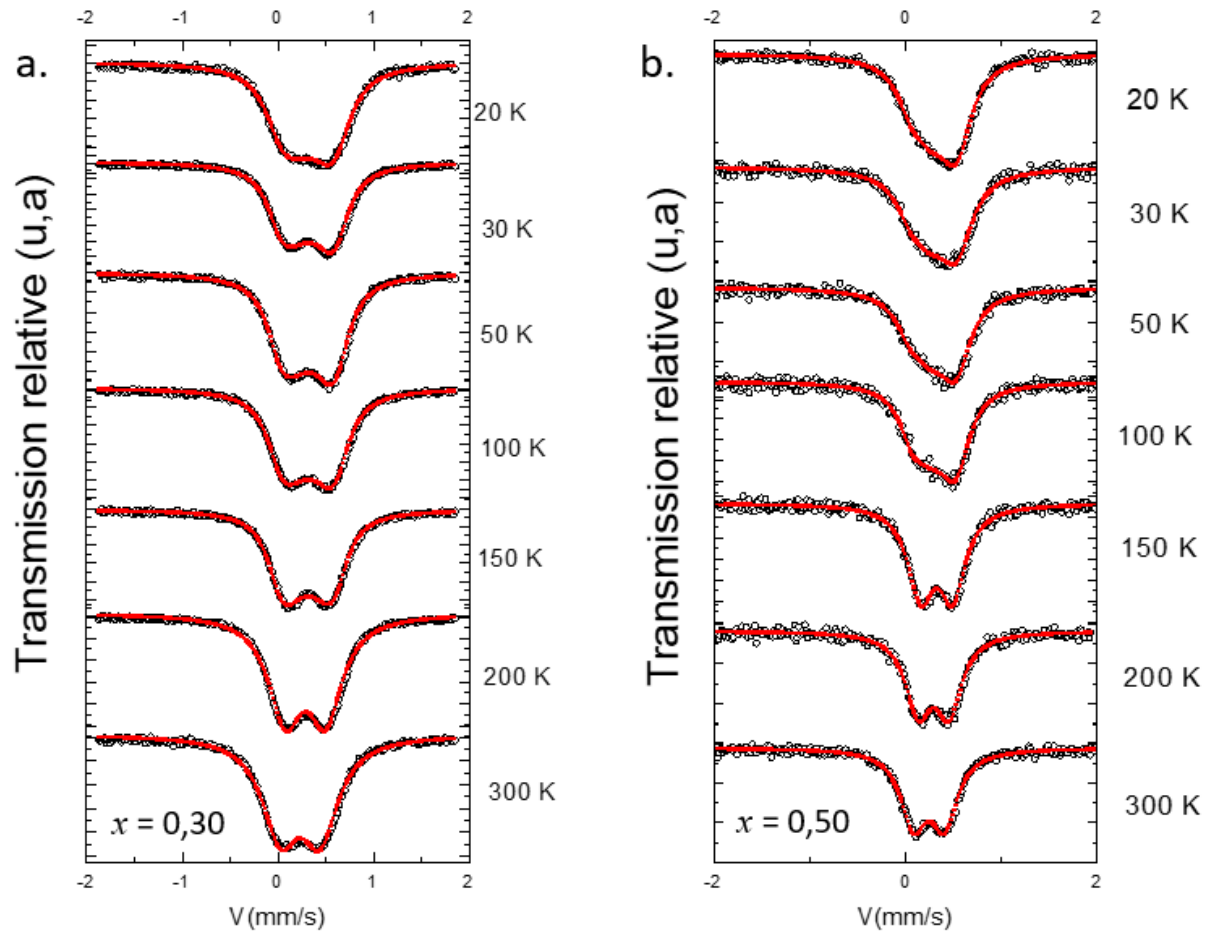


FIGURE V.13 – Spectres Mössbauer en fonction de la température pour les compositions $x = 0,30$ (a) et $x = 0,50$ (b).

Notons que les spectres enregistrés sur une gamme de vitesse plus large (entre -10 et +10 mm/s) ne montrent pas de composante magnétique supplémentaire, ce qui confirme l'absence de phase parasite magnétique contenant du fer pour ces échantillons.

Les paramètres hyperfins déduits des ajustements sont reportés dans les tableaux V.1 et V.2 en annexe. Les valeurs du déplacement isomérique δ et de la séparation quadripolaire indiquent que les ions Fe^{2+} sont dans l'état bas spin.

A plus basse température ($T \leq 100$ K), les spectres présentent des doublets dissymétriques (Figs. V.12 et V.13). Cette dissymétrie peut s'expliquer par la présence d'interactions dipolaires magnétiques au noyau de ^{57}Fe combinées aux interactions quadripolaires électriques, et donc par la présence d'un champ magnétique hyperfin B_{hf} en dessous de T_C . Les valeurs de B_{hf} sont très faibles, de l'ordre de 1,5-2,0 T à 20 K [Tabs. V.1 et V.2 de l'annexe],

bien inférieures par exemple au champ hyperfin du fer métallique $B_{\text{hf}} = 33$ T. Ces valeurs de champs hyperfins sont bien trop faibles pour faire apparaître un sextuplet magnétique sur les spectres en raison du fort recouvrement des raies. La présence d'un très faible champ hyperfin au site de fer montre que les ions fer participent très peu à l'ordre magnétique, ce qui est en accord avec le modèle d'électrons 3d localisés sur les ions Co [5].

La figure V.14(a) montre la variation du déplacement isomérique à température ambiante dans les $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ en fonction de x . On observe une diminution linéaire de δ lorsque x augmente, traduisant une diminution de la densité d'électrons s au noyau de ^{57}Fe . Nos résultats sont très proches de ceux obtenus par Nishira *et al.* [15], avec une pente de la droite quasi identique, mais différent pour les valeurs de x les plus élevées des valeurs de δ obtenues par Gallagher *et al.* [16], dont les mesures semblent moins précises.

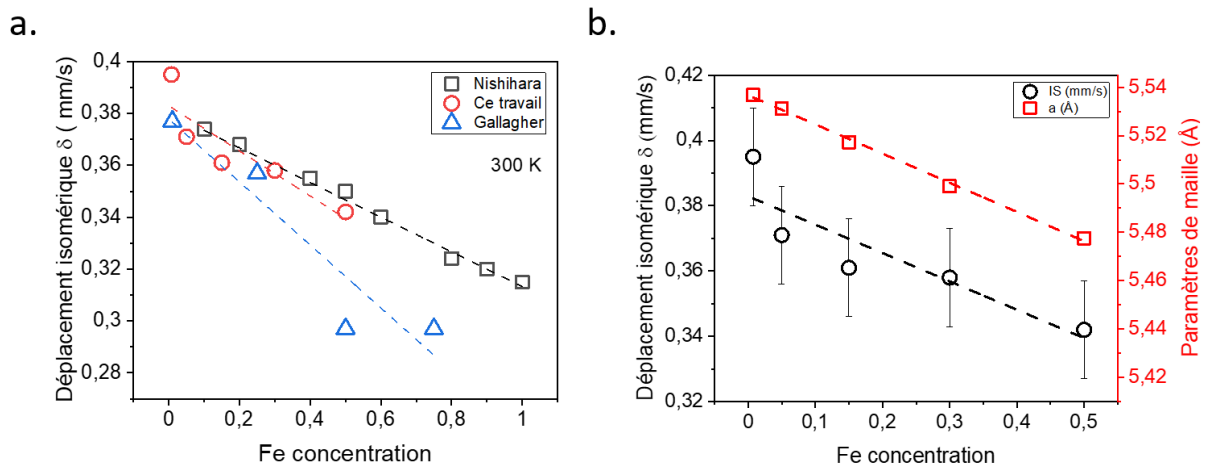


FIGURE V.14 – Variation du déplacement isomérique à 300 K en fonction de la concentration en fer x dans les composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$: comparaison avec la littérature (a) et mise en relation avec l'évolution correspondante du paramètre de maille a déduits des caractérisations XRD (b).

La diminution du déplacement isomérique lorsque la teneur en fer augmente peut être corrélée avec celle du paramètre de maille a mesurée par XRD [Fig. V.14(b)]. En général, le déplacement isomérique pour les sulfures de fer montre une relation linéaire avec le paramètre de maille. Une augmentation des distances interatomiques induit en effet une diminution de la densité des électrons s donnés par le ligand soufre au noyau du métal ^{57}Fe . Les valeurs du déplacement quadripolaire à 300 K montrent aussi une augmentation linéaire avec la teneur en fer indiquant que les sites de fer deviennent de moins en moins symétriques, en accord avec ce qui a été reporté dans la littérature [15, 16].

La figure V.15(a) montre l'évolution du déplacement isomérique en fonction de la température pour l'ensemble des compositions. La diminution de δ lorsque T augmente est principalement liée au terme dû à l'effet Doppler du second ordre (δ_{sod}) dépendant des modes de vibrations des atomes de ^{57}Fe , et donc de la température; le terme dû au déplacement chimique δ_0 étant indépendant de la température : $\delta = \delta_0 + \delta_{sod}(T)$ [17]. Les données expérimentales du déplacement isomérique ont été ajustées à partir du modèle de Debye permettant de calculer la contribution δ_{sod} , avec la température de Debye θ_D comme paramètre libre :

$$\delta_{sod} = -\frac{3k_B T}{2Mc} \left[\frac{3\theta_D}{8T} + 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] \quad (V.5)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, M : la masse de l'atome de résonance, c : la vitesse de la lumière dans le vide et $x = \hbar\omega / k_B T$.

On constate que le modèle de Debye permet de reproduire les données expérimentales $\delta(T)$ pour chaque échantillon [Fig. V.15(a)]. Les valeurs de θ_D déduites de ces ajustements sont reportées en fonction de la teneur en fer sur la figure V.15(b). L'augmentation de θ_D avec x est en bon accord avec les valeurs déduites de la chaleur spécifique reportées par Ogawa *et al.* [18], avec cependant un décalage de quelques dizaines de degrés. Suivant la théorie classique du transfert de chaleur, le pic de la conductivité thermique sur la figure V.9 est attendu vers $\theta_D/5$, ce qui est en bon accord avec les valeurs que nous avons déterminées.

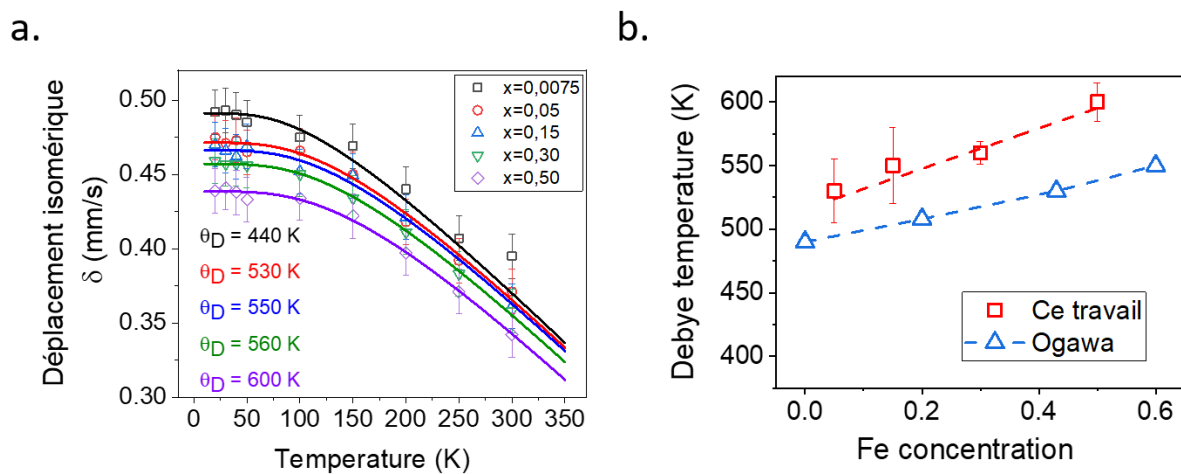


FIGURE V.15 – Détermination de la température de Debye θ_D à partir de l'ajustement des variations thermiques de δ (a) et évolution de θ_D en fonction de x dans les pyrites $Co_{1-x}Fe_xS_2$ (b).

V.4 Conclusion

En conclusion, les propriétés magnétiques et thermoélectriques des systèmes $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ densifiés avec $0 \leq x \leq 0,5$ ont été étudiées en fonction de la température [11]. Une caractérisation structurale par diffraction de RX, microscopie électronique haute résolution et sonde atomique tomographique a montré la qualité cristallographique et l'absence d'impureté dans les échantillons. Ceci est confirmé par les mesures de spectroscopie Mössbauer qui montre l'absence de phases d'oxydes ou de sulfures de fer parasites.

Les mesures magnétiques ont confirmé que l'introduction de fer dans la pyrite CoS_2 permet d'augmenter la température de Curie, dont la valeur passe de $T_C = 120$ K pour $x = 0$ à près de 150 K pour $x = 0,5$. La présence d'un faible champ hyperfin au noyau de ^{57}Fe d'environ 20 T à 20 K montre une faible contribution des ions Fe à l'ordre magnétique dans les composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, dominé malgré tout par les électrons 3d localisés sur les ions Co.

La transition de l'état paramagnétique à ferromagnétique s'accompagne d'une augmentation de la contribution magnonique du coefficient Seebeck qui présente alors un pic assez large à basse température. L'augmentation de T_C avec x tend à faire disparaître le pic à basse température du coefficient Seebeck, et donc la contribution magnonique dès la composition $x = 0,15$. Cette disparition pourrait être due à la modification de la structure de bande du CoS_2 qui évoluerait vers celle d'un semi-métal au fur et à mesure que le dopage en fer augmente. A température ambiante, le coefficient Seebeck tend vers une valeur constante d'environ $-42 \mu\text{V K}^{-1}$ pour l'ensemble des compositions.

Le facteur de puissance reste important, proche de $1,4 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ pour $x = 0$ à 300 K et il est presque constant dans l'état paramagnétique pour les autres valeurs de x étudiées. La conductivité thermique du CoS_2 trop large pour un "bon" matériau thermoélectrique, peut être réduite par la substitution du Co par du Fe. Cependant cette réduction de κ est principalement d'origine électronique, et la conductivité due aux phonons est peu modifiée. On n'observe donc pas d'amélioration significative du facteur de mérite de ZT.

Enfin, la température de Debye du $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ a été déterminée à partir des variations thermiques du déplacement isomérique. La substitution du Co par Fe entraîne une augmentation quasi-linéaire de θ_D , qui passe de $\theta_D = 530$ K pour $x = 0,05$ à $\theta_D = 600$ K pour $x = 0,50$.

Références

- [1] P. LIMELETTE, S. HÉBERT, V. HARDY, R. FRÉSARD, Ch SIMON et A. MAIGNAN : Scaling behavior in thermoelectric misfit cobalt oxides. *Physical Review Letters*, 97, 2006. [76](#)
- [2] D. BERTHEBAUD, O. I. LEBEDEV, A. MAIGNAN et S. HEBERT : Magnetothermopower and giant magnetoresistance in the spin-glass $CuCrTiS_4$ thiospinel. *Journal of Applied Physics*, 124, 2018. [76](#)
- [3] Y. WANG, N. S. ROGADO, R. J. CAVA et N. P. ONG : Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in $Na_xCo_2O_4$. *Nature*, 423, 2003. [76](#)
- [4] G. E.W. BAUER : Spin caloritronics, 2017. [76](#)
- [5] H. S. JARRETT, W. H. CLOUD, R. J. BOUCHARD, S. R. BUTLER, C. G. FREDERICK et J. L. GILLSON : Evidence for itinerant d-electron ferromagnetism. *Physical Review Letters*, 21, 1968. [76](#), [82](#), [90](#)
- [6] C. LEIGHTON, M. MANNO, A. CADY, J. W. FREELAND, L. WANG, K. UMEMOTO, R. M. WENTZCOVITCH, T. Y. CHEN, C. L. CHIEN, P. L. KUHN, M. J.R. HOCH, A. P. REYES, W. G. MOULTON, E. D. DAHLBERG, J. CHECKELSKY et J. ECKERT : Composition controlled spin polarization in $Co_{1-x}Fe_xS_2$ alloys. *Journal of Physics Condensed Matter*, 19, 2007. [76](#), [82](#), [85](#)
- [7] S. HÉBERT, E. GUILMEAU, D. BERTHEBAUD, O. I. LEBEDEV, V. RODDATIS et A. MAIGNAN : Transport and magnetic properties of highly densified CoS_2 ceramic. *Journal of Applied Physics*, 114, 2013. [76](#), [84](#), [85](#)
- [8] H. Julian GOLDSMID : Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation, 2014. [76](#)
- [9] T. A. BITHER, R. J. BOUCHARD, W. H. CLOUD, P. C. DONOHUE et W. J. SIEMONS : Transition metal pyrite dichalcogenides. high-pressure synthesis and correlation of properties. *Inorganic Chemistry*, 7, 1968. [76](#)
- [10] I. I. MAZIN : Robust half metallicity in $Fe_xCo_{1-x}S_2$. *Applied Physics Letters*, 77, 2000. [77](#), [82](#)
- [11] U.A. SALAS, I. FOURATI, J. JURASZEK, F. RICHOMME, D. PELLOQUIN, A. MAIGNAN et S. HÉBERT : Impact of the iron substitution on the thermoelectric properties of $Co_{1-x}Fe_xS_2$

- ($x \leq 0.30$). *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 377, 2019. [78](#), [79](#), [82](#), [83](#), [84](#), [85](#), [86](#), [87](#), [92](#)
- [12] A. R. DENTON et N. W. ASHCROFT : Vegard's law. *Phys. Rev. A*, 43:3161–3164, Mar 1991. [77](#)
- [13] K. UEDA et T. MORIYA : Contribution of spin fluctuations to the electrical and thermal resistivities of weakly and nearly ferromagnetic metals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 39, 1975. [83](#)
- [14] L. WANG, T. Y. CHEN, C. L. CHIEN, J. G. CHECKELSKY, J. C. ECKERT, E. D. DAHLBERG, K. UMEMOTO, R. M. WENTZCOVITCH et C. LEIGHTON : Composition controlled spin polarization in $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$: Electronic, magnetic, and thermodynamic properties. *Physical Review B*, 73, 2006. [84](#)
- [15] Y. NISHIHARA et S. OGAWA : Mössbauer study of ^{57}Fe in the pyrite-type dichalcogenides. *The Journal of Chemical Physics*, 71:3796–3801, 11 1979. [90](#)
- [16] P. K. GALLAGHER, J. B. MACCHESNEY et R. C. SHERWOOD : Mössbauer effect in the system $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. *The Journal of Chemical Physics*, 50, 1969. [90](#)
- [17] R. M. HOUSLEY et F. HESS : Analysis of debye-waller-factor and mössbauer-thermal-shift measurements. i. general theory. *Physical Review*, 146:517–526, 6 1966. [91](#)
- [18] S. OGAWA : Specific heat study of magnetic ordering and band structure of 3d transition metal disulfides having the pyrite structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 41, 1976. [91](#)

Conclusion et perspectives

Le travail réalisé durant cette thèse comporte deux aspects complémentaires. Il s'agit à la fois d'une activité d'instrumentation avec l'installation d'un montage pour effectuer de nouvelles expériences de spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique intense au laboratoire, mais aussi d'études plus fondamentales, sur la caractérisation des propriétés structurales et magnétiques de sulfures de fer thermoélectriques : les composés chalcogénures CuFeS_2 et $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, en lien avec leurs propriétés thermoélectriques. Ce travail a été réalisé en collaboration étroite avec le laboratoire CRISMAT de Caen, qui a synthétisé les échantillons et réalisé l'analyse structurale et les mesures des propriétés thermoélectriques, dans le cadre des projets RIN TEMPO et LABEX COVATIS.

Le but du dispositif que nous avons installé est d'apporter des informations, parfois inédites, sur la structure magnétique de composés à base de fer (tels que les sulfures de fer), en sondant le comportement sous champ magnétique appliqué des sites de fer à l'échelle locale grâce à la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe . L'application d'un champ magnétique de plusieurs teslas est alors requis pour modifier de manière observable les interactions hyperfines au noyau de ^{57}Fe . Cela nécessite l'emploi d'un aimant supraconducteur, dont le fonctionnement est assuré par un dispositif cryogénique maintenant sa température en dessous de 5 K. Pour cela, le laboratoire a fait l'acquisition d'un cryostat équipé d'un cryogénérateur (tête froide), limitant les coûts de fonctionnement et les problèmes d'approvisionnement en hélium liquide, et d'un aimant supraconducteur de 7 T.

L'installation de l'aimant dans le cryostat a nécessité un démontage puis remontage complet du cryostat. Suite à la mise sous vide et au refroidissement initial, une température inférieure à 4 K a pu être atteinte au niveau de l'aimant, ce qui a permis de procéder à un essai de son fonctionnement. La valeur maximum du champ (7 T) a été atteinte après plusieurs cycles de rodage. Les tests effectués sur la canne porte-échantillon ont permis d'atteindre

une température minimale de l'échantillon de 1,6 K. Suite à l'apparition de problèmes techniques limitant le fonctionnement du dispositif en dessous de 5 K, les tests et les expériences sous champ magnétique n'ont pas pu être réalisés durant la thèse.

Une chaîne d'acquisition Mössbauer a été intégrée sur le système avec succès, permettant l'acquisition lors des essais d'un spectre étalon de fer- α à température ambiante avec une largeur de raies équivalente à celle obtenue sur une chaîne classique du laboratoire. Un fort élargissement des raies du sextuplet du spectre de l'étalon est cependant observé à la mise en route de la tête froide, indiquant la transmission de vibrations indésirables au niveau de l'échantillon. De prochains essais seront réalisés, notamment après remplacement du soufflet métallique assurant la liaison sous vide entre le VTI et la canne porte-échantillon par un soufflet en plastique souple nécessitant des brides spécialement adaptées qui sont en cours de construction à l'atelier de mécanique du laboratoire.

La suite du travail a consisté en l'étude du lien entre magnétisme et thermoélectricité dans des composés sulfures de fer. Il s'agit notamment du CuFeS_2 , qui est un semiconducteur antiferromagnétique très étudié pour la richesse de ses propriétés physiques. Une caractérisation structurale par XRD, MEB et spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe a confirmé la pureté de l'échantillon CuFeS_2 synthétisé au CRISMAT. Les résultats de spectrométrie Mössbauer confirment que le fer est dans l'état magnétique sous forme d'ions Fe^{3+} dans un environnement parfaitement symétrique. La valeur de la température de Debye déduite des variations thermiques du déplacement isomérique est $\theta_D = 415 \pm 9$ K. Nous avons mis en évidence à partir des mesures magnétiques la présence d'une phase ferromagnétique minoritaire sur toute la gamme de température étudiée (5 K à 300 K), ainsi qu'une transition magnétique autour de $T_c = 120$ K, se traduisant par un léger saut de l'aimantation juste au-dessus de la transition. Cette transition pourrait être due à des interactions entre la matrice antiferromagnétique et les zones ferromagnétiques dans l'échantillon. Nous avons interprété l'origine du signal ferromagnétique comme provenant de défauts ponctuels dans la structure, liés à des transferts de charge entre anions et cations, et qui pourraient aussi expliquer un très léger élargissement des raies des spectres Mössbauer.

Des mesures de spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique appliqué pourraient être utiles pour caractériser plus en détail la structure magnétique en dessous de la transition magnétique, en séparant les contributions des composantes ferromagnétiques et anti-

ferromagnétiques. Cette étude, que nous n'avons pas eu le temps de réaliser au moyen du dispositif décrit dans le chapitre III, pourrait apporter des informations précieuses pour déterminer l'influence des défauts sur les propriétés magnétiques.

Enfin, l'influence du dopage en fer sur les propriétés magnétiques et thermoélectriques de pyrites $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ a été étudié en fonction de la température. La structure des échantillons a été caractérisée par un panel de techniques incluant la diffraction de RX, la microscopie électronique haute résolution et la sonde atomique tomographique. L'absence d'impureté a été confirmée par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe . Parmi les principaux résultats, on peut retenir que :

- La température de Debye, déduite des variations thermiques du déplacement isomérique, est sensible à la substitution du Co par Fe, et varie de $\theta_D \approx 530$ K pour $x = 0,05$ à $\theta_D = 600$ K pour $x = 0,50$. Il en est de même pour la température de Curie, qui passe de $T_C \approx 120$ K pour $x = 0$ à près de 150 K pour $x = 0,5$.
- Un très faible champ hyperfin est détecté à basse température indiquant une faible contribution des ions Fe à l'ordre magnétique.
- Le pic du coefficient Seebeck à basse température du CoS_2 , attribué à une contribution magnonique, tend à disparaître lorsque Co est substitué par Fe, en lien avec la modification de la structure de bande.
- Le dopage en fer améliore la contribution électronique de la conductivité thermique du CoS_2 . Le facteur de mérite ZT ne présente pas d'amélioration significative en raison d'une contribution des phonons à la conductivité thermique peu modifiée.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication parue dans *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. L'étude du magnétisme en lien avec la thermoélectricité sur les chalcogénures et pyrites, et plus généralement sur les sulfures thermoélectriques sera poursuivie dans le cadre des projets ThermoDFT financé par l'Agence Nationale de la Recherche et SPINTEP financé par le LABEX EMC³.

Annexe

TABLEAU V.1 – Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres Mössbauer des échantillons $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ pour $x = 0,05$ et $x = 0,15$ à différentes températures. δ est le déplacement isomérique, $\Gamma_{1/2}$ la demi-largeur à mi-hauteur des raies, ΔE_Q la séparation quadripolaire, B_{hf} le champ hyperfin.

Teneur en fer	Température (K)	δ (mm s^{-1})	$\Gamma_{1/2}$ (mm s^{-1})	ΔE_Q (mm s^{-1})	B_{hf} (T)
$x = 0,05$	20	0,481	0,184	0,320	1,5
	30	0,477	0,193	0,319	1,5
	40	0,479	0,189	0,320	1,5
	50	0,471	0,183	0,320	1,5
	100	0,472	0,168	0,317	1,4
	150	0,456	0,164	0,330	0
	200	0,424	0,163	0,319	0
	250	0,398	0,174	0,323	0
	300	0,377	0,165	0,320	0
$x = 0,15$	20	0,470	0,160	0,348	1,6
	30	0,466	0,153	0,329	1,7
	40	0,462	0,145	0,369	1,7
	50	0,469	0,147	0,375	1,6
	100	0,452	0,142	0,372	1,7
	150	0,449	0,146	0,378	0
	200	0,421	0,150	0,381	0
	300	0,361	0,156	0,372	0

TABLEAU V.2 – Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres Mössbauer des échantillons $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ pour $x = 0,30$ et $x = 0,50$ à différentes températures. δ est le déplacement isomérique, $\Gamma_{1/2}$ la demi-largeur à mi-hauteur des raies, ΔE_Q la séparation quadripolaire, B_{hf} le champ hyperfin.

Teneur en fer	Température (K)	δ (mm s^{-1})	$\Gamma_{1/2}$ (mm s^{-1})	ΔE_Q (mm s^{-1})	B_{hf} (T)
$x = 0,30$	20	0,459	0,170	0,421	1,7
	30	0,457	0,160	0,425	1,7
	40	0,457	0,160	0,425	1,7
	50	0,456	0,169	0,425	1,6
	100	0,450	0,172	0,441	1,7
	150	0,434	0,170	0,410	0
	200	0,411	0,203	0,421	0
	250	0,383	0,210	0,416	0
	300	0,358	0,200	0,412	0
$x = 0,50$	20	0,439	0,210	0,536	2
	30	0,441	0,200	0,539	1,8
	40	0,438	0,201	0,540	1,8
	50	0,433	0,204	0,540	0,4
	100	0,434	0,194	0,534	0
	150	0,422	0,192	0,532	0
	200	0,397	0,190	0,532	0
	250	0,371	0,195	0,528	0
	300	0,342	0,198	0,527	0

Résumé

Ce travail de thèse porte d'une part sur l'installation d'un montage expérimental pour effectuer des expériences de spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique, et d'autre part sur l'étude de sulfures thermoélectriques : la chalcopyrite CuFeS_2 et les composés $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Le dispositif qui a été installé est composé d'un cryostat équipé d'une tête froide et d'un aimant supraconducteur de 7 T. Le montage d'un spectromètre Mössbauer sur le système a permis l'acquisition de spectres d'étalon fer à 300 K. Des caractérisations structurales et magnétiques ont été effectuées sur le composé semiconducteur antiferromagnétique CuFeS_2 . La spectrométrie Mössbauer a permis d'étudier la valence du fer et de déterminer la température de Debye ($\theta_D = 415$ K). Un faible signal ferromagnétique est présent sur toute la gamme de température (5 K-300 K), et pourrait être lié à la présence des défauts ponctuels dans la structure. L'influence du dopage en fer sur les propriétés magnétiques et thermoélectriques de pyrites $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ a été étudié en fonction de la température. L'introduction de fer dans la pyrite CoS_2 permet d'augmenter la température de Curie, ainsi que la température de Debye. La transition de l'état paramagnétique à ferromagnétique s'accompagne d'une augmentation de la contribution magnonique du coefficient Seebeck qui présente alors un pic assez large à basse température. La substitution du Co par le Fe permet de réduire la conductivité thermique, mais la contribution due au réseau étant peu modifiée, il n'y a pas d'amélioration significative du facteur de mérite thermoélectrique pour ces composés.

Mots clés : Chalcopyrite, pyrites, magnétisme, thermoélectricité, spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique

Abstract

This thesis work concerns the installation of an experimental setup to perform In-field Mössbauer spectroscopy experiments, and the study of thermoelectric sulphide : chalcopyrite CuFeS_2 and $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ compounds. The device that was installed consists of a cryostat equipped with a cold head and a 7 T superconducting magnet. The mounting of a Mössbauer spectrometer on the system enabled the acquisition of Fe standard spectra at 300 K. Structural and magnetic characterizations were performed on the antiferromagnetic semiconductor compound CuFeS_2 . Mössbauer spectroscopy was used to study the iron valence state and to determine the Debye temperature ($\theta_D = 415$ K). A weak ferromagnetic signal is present over the entire temperature range (5 K-300 K), and could be related to the presence of point defects in the structure. The influence of iron doping on the magnetic and thermoelectric properties of pyrites $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ with $0 \leq x \leq 0.5$ was studied as a function of temperature. The introduction of iron into the pyrite CoS_2 leads to an increase of the Curie temperature, as well as the Debye temperature. The transition from the paramagnetic to the ferromagnetic state is followed by an increase in the magnonic contribution of the Seebeck coefficient, showing a large peak at low temperature. The thermal conductivity can be reduced by substitution of Co by Fe, but the lattice contribution being almost constant, there is no significant improvement in the thermoelectric figure of merit for these compounds.

Keywords : Chalcopyrite, pyrite, magnetism, thermoelectricity, In-field Mössbauer spectroscopy