



HAL
open science

Structures et propriétés de transports de chalcogénures complexes

Robin Lefevre

► **To cite this version:**

Robin Lefevre. Structures et propriétés de transports de chalcogénures complexes. Chimie organique. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC225 . tel-01665219

HAL Id: tel-01665219

<https://theses.hal.science/tel-01665219>

Submitted on 15 Dec 2017

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

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



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorant

Spécialité TH CHIMIE

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

Structures et propriétés de transport de chalcogénures complexes

Présentée et soutenue par
Robin LEFEVRE

Thèse soutenue publiquement le 29 Septembre 2017
devant le jury composé de

Mme Maryline Guilloux-Viry	Professeure à l'Université Rennes 1	Rapporteure
Mr Laurent Cario	Directeur de recherche du CNRS à l'Université de Nantes	Rapporteur
Mr Dr. Juri Grin	Professeur à l'Université de Dresden Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Dresden, Allemagne	Examineur
Mr Antoine Maignan	Directeur de recherche du CNRS à l'ENSICAEN	Examineur
Mr David Berthebaud	Chargé de recherche du CNRS à l'ENSICAEN	Examineur
Mr Franck Gascoin	Maître de conférences, HDR à l'Université de Caen	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Franck GASCOIN, laboratoire CRISMAT



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE





Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorant

Spécialité TH CHIMIE

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

Structures et propriétés de transport de chalcogénures complexes

Présentée et soutenue par
Robin LEFEVRE

Thèse soutenue publiquement le 29 Septembre 2017
devant le jury composé de

Mme Maryline Guilloux-Viry	Professeure à l'Université Rennes 1	Rapporteure
Mr Laurent Cario	Directeur de recherche du CNRS à l'Université de Nantes	Rapporteur
Mr Dr. Juri Grin	Professeur à l'Université de Dresden Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Dresden, Allemagne	Examineur
Mr Antoine Maignan	Directeur de recherche du CNRS à l'ENSICAEN	Examineur
Mr David Berthebaud	Chargé de recherche du CNRS à l'ENSICAEN	Examineur
Mr Franck Gascoin	Maître de conférences, HDR à l'Université de Caen	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Franck GASCOIN, laboratoire CRISMAT



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



No matter who you are or where you come from,
To any of you who have ever felt *different*,
It gets better...



Robin Lefèvre

robin.lefevre.p@gmail.com

Caen, France



/robinlefevre



/Robin_Lefevre2



2014-Present	PhD in materials science	CRISMAT Lab. Caen, France
2014	Master in materials science	University of Caen Normandie
2012	Bachelor in chemistry	



2014-Present PhD degree (F. Gascoin) Grant of the French Ministry of Research	Structures and transport properties of complex chalcogenides CRISMAT Lab., Caen, France + Teaching + Internship: Thermoelectric properties of the chalcopyrite $Cu_{1-x}M_xFeS_{2-y}$ series (M = Mn, Co, Ni) NIMS (T. Mori), Tsukuba, Ibaraki, Japan
2014 (6 months) 2 nd y. Master's internship (F. Gascoin)	Structure and thermoelectric properties of new chalcogenides CRISMAT Lab., Caen, France
2013 (3 months) 1 st y. Master internship (F. Gascoin)	Optimization of the thermoelectric properties with Ni doping of the n-type $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ CRISMAT Lab., Caen, France



Crystal growth, Solid state synthesis
Densification by Spark Plasma Sintering
Crystal structure on powder and single crystal from X-ray, neutron and electron diffraction
Magnetic structure from neutron diffraction

Thermal conductivity, electrical resistivity, Seebeck coefficient, magnetism
Scanning Electron Microscopy, EDS analysis
Physical Property Measurement System
Superconducting Quantum Interference Device
ZEM-3, Laser Flash Apparatus

Single Crystal diffraction : Apex2, Jana2006, CrysAlis,
Powder diffraction : Jana2006, WinPLOtr, FullProf, MAUD

Office
 Origin
 Photoshop
 zotero

FRENCH

ENGLISH

GERMAN

Hobbies



TV SHOWS

PUBLICATIONS



Layered tellurides: stacking faults induce low thermal conductivity in the new $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ and thermoelectric properties of related compounds

R. Lefèvre, D. Berthebaud, O. Lebedev, O. Pérez, C. Castro, S. Gascoin, D. Chateigner, F. Gascoin
Submitted, 2017.

Ultra-low thermal conductivity of TlIn_5Se_8 and structure of the new complex chalcogenide $\text{Tl}_{0.98}\text{In}_{13.12}\text{Se}_{16.7}\text{Te}_{2.3}$

R. Lefèvre, D. Berthebaud, O. Pérez, D. Pelloquin, S. Boudin, F. Gascoin
J. Solid State Chem., **2017**, 200, 114-120

Thermoelectric Properties of Highly-Crystallized Ge-Te-Se Glasses Doped with Cu/Bi

B. Srinivasan, C. Boussard-Pledel, V. Dorcet, M. Samanta, K. Biswas, **R. Lefèvre**, F. Gascoin, F. Chevire, S. Tricot, M. Reece and B. Bureau
Materials, **2017**, 10, 328

Substitution of indium for chromium in $\text{TlIn}_{5-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$: crystal structure of $\text{TlIn}_{4.811(5)}\text{Cr}_{0.189(5)}\text{Se}_8$

R. Lefèvre, D. Berthebaud, F. Gascoin.
Acta Cryst. E, **2017**, E73, 500-502

Magnetic and thermoelectric properties of the ternary pseudo-hollandite $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$ ($0.5 < x < 0.55$) solid solution

R. Lefèvre, D. Berthebaud, S. Bux, S. Hébert, F. Gascoin
RSC Adv., **2016**, 6 (60), 55117–55124

Thermoelectric properties of the chalcopyrite $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{FeS}_{2-y}$ series (M = Mn, Co, Ni)

R. Lefèvre, D. Berthebaud, M.Yu. Mychinko, O. I. Lebedev, T. Mori, F. Gascoin, A. Maignan
Dalton Trans., **2016**, 45 (30), 12119–12126

Polar transition-metal chalcogenide: structure and properties of the new pseudo-hollandite $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$

R. Lefèvre, D. Berthebaud, O. Perez, D. Pelloquin, S. Hébert, and F. Gascoin
Chem. Mater., **2015**, 27 (20), 7110–70118

The solid solution series $\text{Tl}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_5\text{Se}_8$: crystal structure, magnetic and thermoelectric properties

S. Maier, **R. Lefèvre**, X. Lin, R. Nunna, D. Berthebaud, S. Hébert, A. Mar and F. Gascoin
J. Mater. Chem. C, **2015**, 3, 10509-10517

CONTRIBUTIONS

INVITED SEMINAR

Structures and transport properties of complex chalcogenides

June 2017, CMC, Aarhus, Denmark.

POSTER

New chalcogenides and their low thermal conductivity

Jul. 2016, Gordon GRC Conference, Colby-Sawyer College, New London NH, USA

ORAL

Seeking compounds with potential low thermal conductivity within chalcogenide ternary systems

Apr. 2016, SCTE2016 International Conference, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

ORAL

Structure and synthesis of the new pseudo-hollandite $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ and its solid-solution

Oct. 2015, Research Group Meeting, CRISMAT, Caen, France.

INVITED SEMINAR

Crystallographic and thermoelectric studies on chalcogenide systems

Aug. 2015, AIST, Tsukuba, Japan.

ORAL

An unexpected journey across the Ba-Cr-Se system

Feb. 2015, Student day, CRISMAT, Caen, France.

“”

WEBSITE MANAGER

ICT2018 Website management

CRISMAT Lab., Caen, France.

TRAVEL GRANT

Gordon GRC Conference, Colby-Sawyer College, New London NH, USA

BEST ORAL PRESENTATION

Seeking compounds with potential low thermal conductivity within chalcogenide ternary systems

SCTE2016, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain



Keywords

Single crystal diffraction, Powder diffraction, Chalcogenides, Solid-state synthesis, Thermoelectricity, Thermal Conductivity

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) de Caen. Je remercie tout d'abord Antoine Maignan, directeur de recherche au CNRS et directeur du laboratoire de m'y avoir accueilli. De même, je tiens à remercier son successeur à la direction, le directeur de recherche au CNRS, Wilfrid Prellier.

Merci aux Prof. Dr. Maryline Guilloux-Viry et Dr. Laurent Cario d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, ainsi qu'aux autres membres du Jury, Prof. Dr. Juri Grin et Dr. Antoine Maignan, pour avoir assisté à la soutenance, et pour avoir analysé mon travail.

Merci à mon directeur de thèse, Franck Gascoin ainsi qu'à mon second superviseur David Berthebaud. Tous deux m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions. Ils ont eu le sens critique qui était nécessaire et m'ont permis de réaliser trois ans et demi dans de très bonnes conditions. Merci aussi pour ces nombreuses répétitions pour les différentes présentations orales et toutes les corrections manuscrites. Il faut le dire, on s'est bien marré !

“*Thanks for not saying I told you so. *But I did say I told you so, repeatedly.”

_The Flash, 2015

留学先であるMANAにおいては、同研究室教授・森 孝雄先生の御指導、御鞭撻いただき深く感謝いたします。また、同研究室秘書・有住 絵梨香さんに各種申請で大変お世話になりました。

Merci aux personnes qui ont participé aux travaux de cette thèse :

- Sylvie Hébert, Ramzy Daou, Sabah Bux, Emmanuel Guillemeau : pour les mesures physiques.
- Olivier Pérez, Stéphanie Gascoin, Daniel Chateigner : pour la cristallographie et les mesures de diffraction des rayons X.
- Denis Pelloquin, Oleg Lebedev, Célia Castro : pour la microscopie électronique.
- Françoise Damay, Florence Porcher, Christine Martin : pour la diffraction neutronique.
- Sophie Boudin : pour les mesures de réflectance.
- Valérie Pralong : pour les mesures en batteries.

Remerciements

Je remercie l'ensemble de mes professeur(e)s rencontrés pendant 5 ans d'études et plus précisément ceux des trois dernières années avant le doctorat : Anne, Sylvie, Christelle, Franck, Raymond, Jean-Michel, Yohann, Vincent, Éric, Sylvain et tous les autres, ce travail a été réalisé aussi grâce à vous. Merci à tous les chercheur(e)s du laboratoire.

Merci aussi aux personnels du labo Véronique, Stan, Elise, Stéphanie, Sophie, Laurence, Murielle, Clémence, Nathalie, Sandrine, Elisabeth, Fabien, Guillaume, Xavier, Jérémy, Eric, Karim, Richard, Benoît, Georges pour leurs assistances dans toutes les démarches administratives et scientifiques.

C'est au tour de Benoît Hamon et Najat Vallaud-Belkacem (et à tous les français) d'être dûment remerciés pour avoir financé mon projet de thèse sur trois ans.

Ça commence à être un peu long et ça ressemble limite à une cérémonie des Césars, sans les bourdes.

Ensuite viennent les remerciements à ma famille, ma GRANDE famille... A mes parents et beaux-parents respectifs : Maman, Papa, Beau-Laurent et Belle-Nadège. Merci de m'avoir appelé, de m'avoir supporté (depuis 25 ans pour deux d'entre vous), d'avoir été là quand le moral baissait, ou au contraire, de m'avoir laissé profiter quand le moral était au top. Merci à mes frères, Valentin (l'ainé mais le plus petit) et Martin (le petit dernier mais le plus grand) et à mes belles-sœurs respectives, Sylvie et Elvina pour avoir partagé de nombreux moments ensemble. Principalement, pour m'avoir fait perdre du temps sur Aliexpress et les traductions en anglais, ou encore des problèmes d'informatique. Mais surtout pour le cadeau d'être devenu Tonton (ou Tata comme certains pourraient le dire), avec Lya et Hermès. Merci à Mathilde et Romain pour m'avoir permis d'être Tonton une troisième fois, avec le beau Liam. Bisous à Valentin et Noémie aussi. Gros bisous à mes grands-parents, Mamie, Pépère, Mémère et Papy. Des gros bisous, à toute ma famille, cousins, cousines, tantes, oncles, parrains, marraines, cette famille qui sera présente à la soutenance, celle qui a été présente tout au long de ma vie.

Ich habe gesagt dass ich eine Große familie habe. Dafür will ich auch meiner deutschen Familie danken. Manuel, Julian, Brigitte und Thomas, ich kenne euch seit 10 Jahre und sicherlich für viele weitere Jahre !!!

“The hardest thing in this world is to live in it. Be brave. Live.”

_ Buffy, 2001

PS : j’espère ne pas en oublier.

A mes ami(e)s, Eva, Miléna, Maréva, Laura, Elodie et Thibault, Emmanuelle et Damien, Patrick, Xavier, Alexis. Gros bisous à Lore même si je ne l’ai pas vu depuis un moment. Bisous à Shana, et sa maman Ruckshana (Shana étant la sœur de Yannen, Yannen que j’ai failli oublier dans les remerciements mais je le noterai à la fin pour l’embêter), ainsi qu’à Ilana.

Aux potos du labo, Sara, Laurine, Clarisse, Mélanie, Chantal, Charlène, Nami, Elen, Morgane & Morgane, Clémence, Nhi, Gwladys, Evan et Romy, Stefan et Lola, Bruno, Fabien, Emmanuel, Rodolphe, Tristan, Clément & Clément, Joris, Florent, Yassine, Edouard, Cédric, JB, Maxime, Raphaël, Isaac, Félicien, Antoine, Guillaume. Bonne chance à tous ceux qui restent.

Aux potos du sport, Laurine, Julie, Kelly, Chloé, Amandine, Sandra, Alexia, Mylène, , Anthony, Rodolphe, Greg, Tom, Dimitri, Fabrice

また、慣れない日本での生活の中で、いろいろな面で支えてくれた Amir, Gauthier, Hiroshi, Solung, Saleem にも感謝申し上げます。

Aux différentes rencontres, thank you Tadhg, polibky na Lad’a a Martin, puszi Barbara.

Et à ces personnes avec qui j’ai passé du temps pendant ma thèse : Moustapha (hey fabulous), Alain, Grégoire, Ivan, Douglas, Nathan, Brad, Mickaël, Florian V., Jérémy et Mathieu, Valentin, Babar.

A toutes mes séries TV, je ne vais pas les énumérer... juste dire que c’est plus de 3200 épisodes en ne comptant qu’une seule diffusion, soit plus de 97 jours de perdu :/.

Ich küsse meine deutschen freunde; I poke my english-speaker friends et j’embrasse ceux que j’aurais pu oublier.

Et j’ai failli oublier Yannen, mais je crois qu’il m’a oublié dans ses remerciements (ou simplement a-t-il oublié de les écrire...), donc j’ai une excuse.



Remerciements

“My name is Robin Lefèvre. After three years in a hellish lab, I have come home with only one goal: to find a postdoc. But to do that, I can’t be the scientist I once was. To honor my scientist’s skills, I must become someone else. I must become something else.”

_ Arrow, 2014.

MERCI À TOUS !!!!

Liste des abbréviations

a	axe de la maille cristalline
Å	angström
a*	axe réciproque de la maille cristalline
b	axe de la maille cristalline
b*	axe réciproque de la maille cristalline
c	axe de la maille cristalline
c*	axe réciproque de la maille cristalline
CCD	terme associé à un détecteur, <i>charge coupled device</i>
C _p	chaleur spécifique
DNP	diffraction des neutrons sur polycristal
DRXS	diffraction des rayons X sur monocristal
DRXP	diffraction des rayons X sur polycristal
EDS	<i>energy dispersive spectroscopy</i> ou spectrométrie dispersive en énergie
E _g	énergie du gap électronique
eV	électron-volt
G.O.F.	<i>goodness of fit</i> ou qualité de l'affinement
κ	conductivité thermique
κ _{latt}	conductivité thermique de réseau
κ _e	conductivité thermique électronique
K	degré Kelvin
m	mètre, unité de distance
MEB	microscope électronique à balayage
MET	microscope électronique en transmission
μ _B	magnéton de Bohr
μ _{eff}	moment magnétique effectif
ρ	résistivité électrique
PF	<i>power factor</i> ou facteur de puissance = S ₂ /ρ
R	constante des gaz parfaits
R _H	coefficient de Hall
S	coefficient Seebeck
SPS	<i>spark plasma sintering</i> ou frittage flash
T	température
Θ _D	température de Debye
TE	thermoélectrique
U	paramètre d'agitation thermique
V	volt, unité de la tension
W	watt, unité de la puissance
Ω	Ohm, unité de la résistance électrique
Ω/φ/θ/χ	angles du diffractomètre monocristal
ZT	figure de mérite

INTRODUCTION GENERALE	2
I.1 En bref	3
I.2 La thermoélectricité	3
I.3 Basse conductivité thermique : complexité, désordre et basse dimensionnalité.....	4
I.4 Diviser pour rassembler pour mieux régner	5
TECHNIQUES DE SYNTHÈSES, MISE EN FORME ET CARACTERISATIONS	7
II.1 Techniques de synthèse	9
II.2 Mise en forme et densification	10
II.3 Caractérisations structurales et chimiques	11
II.3.1 Diffraction des rayons X sur monocristal (DRXM)	11
II.3.1.1 Instrument de mesure	11
II.3.1.2 Enregistrement des données	12
II.3.1.3 Réduction des données et correction d'absorption	12
II.3.1.4 Résolution structurale	13
II.3.1.5 Facteurs de fiabilité	13
II.3.2 Diffraction sur poudre	14
II.3.2.1 Diffraction des rayons X sur polycristal (DRXP)	14
II.3.2.2 Diffraction des neutrons sur polycristal (DNP)	14
II.3.2.3 Affinement de la structure cristalline et magnétique.....	15
II.3.2.4 Microscopie électronique à balayage et en transmission	17
II.4 Caractérisations physiques.....	18
II.4.1 Propriétés magnétiques	18
II.4.2 Mesures du transport électrique et thermique.....	19
II.4.2.1 Hautes températures.....	19
II.4.2.2 Basses températures	20
ETUDES DES COMPOSES $Ba_xCr_5Se_8$ ($0,5 \leq x \leq 0,55$) : STRUCTURES, MAGNETISME ET PROPRIETES DE TRANSPORT	21
III.1 Introduction aux (pseudo-)hollandites.....	23
III.1.1 Les hollandites et leurs propriétés	23
III.2 Les pseudo-hollandites et leurs propriétés	25
III.2.1 Structure des pseudo-hollandites	25
III.2.2 Propriétés des pseudo-hollandites.....	27
III.2.2.1 Magnétisme.....	27
III.2.2.2 Propriétés de transport	27
III.3 La nouvelle pseudo-hollandite : $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$	29
III.3.1 Synthèse de l'échantillon polycristallin	30
III.3.2 Synthèse des monocristaux et résolution structurale	33
III.3.3 Description de la structure cristalline.....	39

III.4 Structure et propriétés magnétiques de l'échantillon polycristallin $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$	40
III.4.1 Étude préliminaire des propriétés magnétiques de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$	40
III.4.2 Structure magnétique de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$	41
III.5 Une solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $0,5 \leq x \leq 0,55$	48
III.5.1 Détermination des limites de la solution solide et résolution structurale par affinement Rietveld.....	48
III.5.2 Susceptibilité magnétique et aimantation des échantillons de la solution solide.....	55
III.5.3 Propriétés de transport.....	57
III.5.4 Conclusion.....	63
ETUDES DU COMPOSE $TlIn_5Se_8$ ET DE SES SUBSTITUTIONS.....	65
IV.1 Contexte.....	67
IV.2 Synthèse et caractérisation du composé $TlIn_5Se_8$	68
IV.2.1 Structure de $TlIn_5Se_8$	68
IV.2.2 Synthèses et caractérisations structurales.....	70
IV.2.3 Caractérisations physiques.....	72
IV.3 Synthèse pour le dopage sur le site de l'indium.....	74
IV.3.1 Essai de substitution de l'indium par du fer.....	74
IV.3.2 Essai de substitution de l'indium par du chrome.....	75
IV.3.2.1 Résolution structurale.....	76
IV.3.2.2 Description de la structure.....	77
IV.4 Essai de substitution sur le site du sélénium, le nouveau composé du système quaternaire Tl-In-Se-Te.....	81
IV.4.1 Synthèse et approche structurale pour le dopage sur le sélénium.....	81
IV.4.2 Résolution structurale.....	83
IV.4.3 Analyses par microscopie en transmission.....	90
IV.4.4 Description de la structure cristalline.....	91
IV.5 Conclusion.....	94
STRUCTURES BI-DIMENSIONNELLES : CAS DES COMPOSES $A_2M_2Te_6$ (A = In, Cr et M = Si, Ge).....	97
V.1 Introduction au système lamellaire de la famille de composés $A_2M_2X_6$	99
V.1.1 Structures types des composés $A_2M_2X_6$	99
V.1.2 Propriétés des composés $A_2M_2X_6$	100
V.2 Nouveau composé $A_2M_2X_6$: $In_2Ge_2Te_6$	102
V.2.1 Synthèse des monocristaux.....	102
V.2.2 Résolution structurale.....	102
V.2.3 Description de la structure.....	105
V.3 Propriétés de transport des composés du système $A_2M_2Te_6$ (A = Cr, In – M = Si, Ge).....	107
V.3.1 Synthèses, mises en forme et stabilité thermique.....	107
V.3.2 Propriétés thermoélectriques des composés $A_2M_2X_6$	112
V.3.3 Anisotropie des propriétés thermoélectriques de $Cr_2Ge_2Te_6$ et analyse texturale.....	113



Table des matières

V.3.4 Propriétés thermoélectriques d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, basse conductivité thermique et analyse de diffraction des électrons par microscopie en transmission.	116
V.4 Conclusion.	121
CONCLUSION & PERSPECTIVES	123
BIBLIOGRAPHIE	129

Figure II-1 : Photographie du processus de scellage d'un tube avec une photographie d'un tube scellé.	9
Figure II-2 : Représentation schématique du fonctionnement d'un broyeur planétaire.....	10
Figure II-3 : Représentation schématique du fonctionnement du dispositif de frittage flash ou <i>Spark Plasma Sintering</i> (SPS).....	11
Figure II-4 : Représentation schématique de la découpe d'une pastille après mise en forme à l'aide du frittage SPS pour mesures des propriétés de transport.	18
Figure III-1 : Structure cristalline de la hollandite $BaMn_8O_{16}$, octaèdres de MnO_6	23
Figure III-2 : Structure de la pseudo-hollandite : le cas de $TiCr_5Se_8$ est présenté.....	25
Figure III-3 : Propriétés thermoélectrique de $TiCr_5Se_8$: résistivité, coefficient Seebeck, conductivité thermique et figure de mérite ZT. (Image issue de Ref ³¹)	28
Figure III-4 : Influence de la stœchiométrie en tellure dans $TiCr_5Se_{8-x}Te_x$ sur le coefficient Seebeck.	29
Figure III-5 : Propriétés thermoélectrique de TiV_5Se_8 : coefficient Seebeck, résistivité et conductivité thermique. (Image issue de Ref ³⁴).....	29
Figure III-6 : Profil de température et d'avancement du piston lors de la mise en forme par SPS de la poudre de $Ba_xCr_5Se_8$ (ici $x = 0,50$) réalisée sous une pression graduelle jusqu'à 9 kN.....	31
Figure III-7 : Affinement de type Le Bail en prenant en considération une symétrie monoclinique pour $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$. L'insert montre les réflexions non indexées à bas angles, marquées par des étoiles bleues. Le diagramme est représenté comme ceci : intensité observée (courbe noire) et calculée (points rouges). Les positions de Bragg sont représentées par des lignes verticales vertes.....	32
Figure III-8 : Reconstruction du plan (hk0)* à l'aide du logiciel Crysalis à partir de la diffraction sur monocristal, les réflexions de chaque domaine (bleues et rouges) et les réflexions partagées (violet).	34
Figure III-9 : Structure cristalline affinée à partir de l'analyse sur monocristal de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$, avec la maille triclinique représentée en rouge. Pour comparer les paramètres de maille, la maille en noire correspond aux paramètres de maille des pseudo-hollandites usuelles. Les codes couleurs sont repris dans le paragraphe suivant.	39
Figure III-10 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la poudre de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ sous 0,1 T. Les droites colorée et noire correspondent aux affinements linéaires par la loi de Curie-Weiss.....	41
Figure III-11 Aimantation magnétique de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ entre -5 et 5 T.	41
Figure III-12 : Évolution des diagrammes de diffraction des neutrons de l'échantillon $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ en fonction de la température ($280 \geq T \geq 1,5$ K). Les données en grises correspondent aux diagrammes dans la phase paramagnétique, lorsque celles en bleu sont dans le domaine antiferromagnétique. Des traits rouges sur 5 des réflexions magnétiques montrent l'augmentation de l'intensité de ces réflexions lors de la mise en ordre magnétique.....	42
Figure III-13 : Affinements par la méthode Rietveld sur les diagrammes de diffraction des neutrons : (haut) à 280 K, seule la maille nucléaire est considérée (a ; b ; c), (bas) à 1,5 K, la maille magnétique est prise en compte (a ; 2b ; 2c). Les diagrammes sont représentés comme ceci : intensités observées (ligne noire), calculées (points gris ou bleus) et la différence (ligne noire). Les positions de Bragg sont représentées par des barres grises (associées à la maille nucléaire) et bleues (réflexions satellites de la maille magnétique).....	43
Figure III-14 : Évolution en température des paramètres de maille en pourcentage par rapport aux valeurs à 280 K. Ces paramètres ont été calculés par affinement Rietveld sur les différents diagrammes de diffraction des neutrons.	44
Figure III-15 : Représentation des octaèdres de chrome (numérotés) dans les mailles nucléaire et magnétique. L'orientation des moments des chromes sont représentées par des flèches bleues, une inversion des moments se réalise dans chaque colonne selon b tous les deux moments. L'angle Cr(3)-Se(Cr(5)) est représenté dans le bas de l'image.....	46
Figure III-16 : Évolution en température de l'orientation des moments magnétiques de 60 K à 1,5 K.	47
Figure III-17 : Diagramme de diffraction pour les échantillons $Ba_xCr_5Se_8$ entre 10 et 20° et entre 25 et 40°. La valeur de x est notée dans chaque figure. Les barres vertes correspondent aux positions de Bragg de la phase $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ (P1), les triangles verts à celles de $Ba_{1-p}Cr_2Se_{4-p}$ et les triangles à moitié remplis à celles des pics supplémentaires observés pour $x < 0,5$	49
Figure III-18 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de $Ba_xCr_5Se_8$ soumis à un champ de 0,1 T avec $x = 0,5 ; 0,55$ et 0,6. Une réponse antiferromagnétique est observée à 58 K pour $Ba_xCr_5Se_8$. Pour $x = 0,6$, une transition ferrimagnétique est observée, se rapprochant de la température de transition de $Ba_{1-p}Cr_2Se_{4-p}$	49
Figure III-19 : Diagrammes des affinements Rietveld pour les échantillons $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,5 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$. Les diagrammes sont représentés comme suit : intensités observées (ligne noire), calculées (point colorés) et soustraction des deux (ligne colorée). Les positions de Bragg pour $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ sont indiquées par des lignes verticales vertes.	52
Figure III-20 : Évolution des paramètres de maille et des angles en fonction du taux de baryum (de bas en haut b, c, a, α , γ et β). Pour $x \leq 0,5$ des réflexions supplémentaires non attribuées sont observées, pour $x \geq 0,55$ des réflexions supplémentaires sont attribuées à $Ba_{1-p}Cr_2Se_{4-p}$	53
Figure III-21 : Dépendances en température de la susceptibilité magnétique et de son inverse pour $Ba_{0,52}Cr_5Se_8$ représentées par des triangles orange et noirs, respectivement. Les lignes pleines correspondent à l'ajustement de la courbe avec la formule de Curie-Weiss. Les moments effectifs et les températures de Debye obtenus avec les ajustements hautes températures de chaque composition sont donnés dans la partie haute de la figure.	57
Figure III-22 : Dépendance en température de la résistivité des échantillons de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,50 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$, de 10 à 873 K.	58
Figure III-23 : Dépendance en température de la concentration en porteurs de charge de 300 à 873 K, pour $x = 0,50$ et 0,55.....	59
Figure III-24 : Dépendance en température du coefficient Seebeck des échantillons de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,50 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$, de 25 à 873 K.....	60
Figure III-25 : Dépendance en température de la conductivité thermique des échantillons de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,50 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$, de 5 à 873 K. Les données entre 150 et 300 K ont été supprimées pour s'affranchir des effets de radiations lors de la mesure basses températures.....	61
Figure III-26 : Image MET HREM expérimentale orientée selon [001] et sa transformée de Fourier. Des macles sont observées sur l'image et sont indiquées par des flèches blanches. Les macles aléatoires sont remarquables sur la transformée de Fourier au niveau de la diffusion diffuse des réflexions rouges/bleues, les réflexions en violet ne sont quant à elles pas impactées comme lors de l'analyse sur monocristal.62	

Liste des figures

Figure III-27 : Dépendance en température de la figure de mérite ZT des échantillons de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,50 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$, de 300 à 873 K.....	63
Figure IV-1 : Diagramme ternaire d'existence des phases dans les systèmes TI-In-S (carrés noirs) / TI-In-Se (cercle violet) et TI-In-Te (cercles violets).....	67
Figure IV-2 : Structure de $TlIn_5Se_8$ (indium au centre des tétraèdres et des octaèdres de sélénium, le thallium est au centre des canaux). L'insert représente la structure de la pseudo-hollandite AM_3X_8	69
Figure IV-3 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la synthèse de $TlIn_5Se_8$ avant (en haut) et après recuit de la poudre (en bas). Les barres colorées correspondent aux positions de Bragg ($I > 0,10 I_{max}$) des phases en présences – Violet / $TlIn_5Se_8$; Vert / $TlInSe_2$; Gris / In_2Se_3	70
Figure IV-4 : Profil de température et d'avancement du piston lors de la mise en forme par SPS de la poudre de $TlIn_5Se_8$ réalisée sous une pression constante de 5 kN.....	71
Figure IV-5 : Affinement Le Bail réalisé après traitement SPS. Le diagramme est représenté comme ceci : intensité observée et calculée (ligne noire / points rouges), la différence d'intensité (ligne bleue) et les positions de Bragg (barres vertes).....	72
Figure IV-6 : Diagramme de Tauc déterminé grâce à la relation de l'absorbance de Kubelka-Munk et diagramme de la réflectance mesurée (en insert) pour $TlIn_5Se_8$. Le gap direct est estimé à partir de la courbe pleine (ordonnée de gauche), le gap indirect est estimé à partir de la courbe vide (ordonnée de droite).....	73
Figure IV-7 : Conductivité thermique de $TlIn_5Se_8$ de 300 à 673 K.....	74
Figure IV-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre après recuit des synthèses aux compositions nominales $TlIn_3Fe_2Se_8$ (en haut) et $TlIn_4CrSe_8$ (en bas). Les barres verticales correspondent aux positions de Bragg ($I > 0,10 I_{max}$) des phases en présence.....	75
Figure IV-9 : Structure affinée de $TlIn_{4,81}Cr_{0,19}Se_8$ avec représentation des polyèdres de coordinations de l'indium et du chrome. Les octaèdres les plus clairs sont ceux où ce site mixte In1/Cr se situe.....	77
Figure IV-10 : Évolution des (a) paramètres de maille, (b) distances entre les métaux de transition et (c) distances métal-sélénium en fonction de x pour la solution solide $TlIn_{5-x}Cr_xSe_8$	80
Figure IV-11 : Plans de base (h0l)* (a) et (0kl)* (b) de la structure. (c) Reconstruction du plan (hk0)* avec certains des angles utilisés pour la réaliser, les paramètres de maille ont été déterminés en tenant compte de l'échelle.....	82
Figure IV-12 : La carte de Fourier calculée selon la direction [010] montre une large anisotropie de la densité électronique autour d'In4a comparée à celle d'In5.....	86
Figure IV-13 : (a) Image STEM-HAADF expérimentale orientée selon [211] et sa transformée de Fourier (b). (c) Représentation de la structure selon la même orientation. Les contrastes clairs sur l'image expérimentale correspondent aux rangées de thallium mise en évidence dans la projection partielle de la structure (d – gauche) et sur l'image HAADF simulée (d – droite – image à 20% de transparence).....	91
Figure IV-14 : Séquence d'empilement des polyèdres selon l'axe c pour $Tl_{0,977}In_{13,118}Se_{19,7}Te_z$, $z = 2,328$ (gauche), et les possibles combinaisons d'occupation simultanée (ou non-simultanée) des In4a, In4b et In5 combinées à la densité électronique observée de la carte de Fourier.....	92
Figure IV-15 : Arrangement des tétraèdres d'indium dans la structure, la structure centrale représente l'ensemble des tétraèdres dans une maille. (a) La lacune octaédrique entourée de la couronne de tétraèdres $In1aX_4$. (b) Octaèdre $In4aX_6$ entourée de sa couronne de tétraèdres $In1bX_4$. (c) Connexion entre les couronnes à travers une paire de tétraèdres $In3X_4$. (d) Connexion entre les paires de tétraèdres $In3X_4$	94
Figure V-1 : Différence entre les différents types structuraux des composés $A_2M_2X_6$	99
Figure V-2 : Représentation des octaèdres FeS_6 et P_2S_6 de $Fe_2P_2S_6$ (haut) et $MnSe_6$ et P_2Se_6 dans $Mn_2P_2Se_6$ (bas) et leurs distances interatomiques significatives.....	100
Figure V-3 : Propriétés thermoélectriques des composés $Cr_2Ge_2Te_6$ et $Cr_{1,94}Ge_2Te_6$ d'après Yang et al. ¹¹⁷ (a) Coefficient Seebeck (gauche) – conductivité électrique (droite). (b) Facteur de puissance. (c) Conductivité thermique. (d) Figure de mérite ZT.....	102
Figure V-4 : Reconstruction des plans de diffraction (0kl)* (a) et (hk0)* (b) à l'aide du logiciel CrysAlis, la maille est représentée sur chaque orientation.....	103
Figure V-5 : Représentation de la structure cristalline d' $In_2Ge_2Te_6$, (a) selon (001) et (b) selon (010).....	106
Figure V-6 : Diagramme de diffraction des rayons X en température de l'échantillon $InSiTe_3$ de la température ambiante à 723 K.....	108
Figure V-7 : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon polycristallin $Cr_2Ge_2Te_6$ après frittage. Les intensités observées, calculées et la différence sont représentées comme suit : ligne noire, cercles bleus et ligne grise. Les positions de Bragg sont représentées par des barres vertes. Le tableau inséré montre la correspondance entre les paramètres cristallins du monocristal et ceux déterminés par affinement.....	110
Figure V-9 : Dépendance en température du facteur de puissance calculée pour $InSiTe_3$, $In_2Ge_2Te_6$, $Cr_2Si_2Te_6$ et $Cr_2Ge_2Te_6$ de 300 à 800 K. Ces données sont celles mesurées dans le plan perpendiculaire à la direction de pression lors du frittage.....	112
Figure V-10 : Dépendance en température de la conductivité thermique d' $InSiTe_3$, $In_2Ge_2Te_6$, $Cr_2Si_2Te_6$ et $Cr_2Ge_2Te_6$ de 300 à 800 K. Ces données sont celles mesurées dans le plan perpendiculaire à la direction de pression lors du frittage.....	113
Figure V-11 : Dépendance en température de la (a) résistivité (zoom en insert), (b) du coefficient Seebeck, (c) de la conductivité thermique et de la ZT calculée (d) pour la phase $Cr_2Ge_2Te_6$ de la température ambiante à 773 K. Les mesures \perp et \parallel sont représentées par des cercles et des ronds, respectivement. Les lignes en pointillés sur (c) représentent la contribution du réseau dans la conductivité thermique.....	114
Figure V-12 : Figures de pôles dans les directions {006} et {110} de l'échantillon $Cr_2Ge_2Te_6$. Projections d'aire équivalentes. Le centre des figures de pôles correspond à la direction de pression SPS.....	116
Figure V-13 : Dépendance en température de la (a) résistivité (zoom en insert), (b) du coefficient Seebeck, (c) de la conductivité thermique et de la ZT calculée (d) pour la phase $In_2Ge_2Te_6$ de la température ambiante à 673 K. Les mesures dans le plan et hors du plan sont représentées par des cercles et des ronds, respectivement. Les lignes en pointillés sur (c) représentent la contribution du réseau dans la conductivité thermique.....	117
Figure V-14 : (a) Image expérimentale orientée [010] qui montre la présence de défaut d'empilement selon l'axe c et se répercute par de la diffusion diffuse sur l'image de diffraction associée. (b) Une dislocation est observée sur cette image. (c) Séquence d'empilement parfait	

correspondant au cas du monocristal. (d) Image expérimentale orientée [001] associée à sa diffraction électronique, du désordre aléatoire ou une absence de désordre sont ici visibles.	119
Figure V-15 : (a) Affinement par la méthode de Le Bail d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ en appliquant le modèle d'empilement $3c'$. (b) Affinement par la méthode de Le Bail d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ en appliquant quatre modèles d'empilement : $3c'$, $4c'$, $5c'$ et $7c'$. La ligne noire, violette, grise et les barres vertes correspondent respectivement aux intensités observées, calculées, différence et aux positions de Bragg. (c) Empilement parfait dans le cas d' InSiTe_3 (haut) et $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (bas). (d) Bulles de gauche : zoom de (a), bulles de droite : zoom de (b). (e) Exemples de séquences d'empilement dans le cas de $4c'$, $5c'$ et $7c'$	120

Tableau II-1 : Valeur du numéro atomique et de longueur de diffusion cohérente b_{coh} pour différents atomes.	15
Tableau III-1 : Composés du supergroupe de la hollandite et leurs ions respectifs.	24
Tableau III-2 : Ensemble des pseudo-hollandites rapportées à ce jour (sans inclure ce travail de thèse).	26
Tableau III-3 : Données cristallographiques pour le monocristal $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$	36
Tableau III-4 : Coordonnées affinées, paramètres de déplacements atomiques, et leurs déviations standards estimées pour le monocristal de $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$	37
Tableau III-5 : Distances interatomiques et leurs déviations standards calculées à partir de l'étude sur le monocristal de $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$	38
Tableau III-6 : Représentations irréductibles.	43
Tableau III-7 : Détails des affinements structuraux sur les échantillons polycristallins de la solution solide $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$, avec $x = \{0,5 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$. Le tableau liste aussi les paramètres de maille, volumes et facteurs de fiabilité.	51
Tableau III-8 : Coordonnées atomiques (x, y, z), paramètres de déplacement isotropes, facteurs d'occupation atomique et leur déviations standards pour les échantillons $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$, avec $x = \{0,5 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$	54
Tableau III-9 : Distances principales obtenues des affinements Rietveld des échantillons $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$, avec les valeurs nominales de $x = \{0,5 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$	55
Tableau III-10 : Moments effectifs calculés à basse température pour les composés de la solution solide $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$, avec $0,5 \leq x \leq 0,55$, sous un champ de 0,1 T.	56
Tableau IV-1 : Données cristallographiques de l'étude du monocristal de $\text{TlIn}_{4,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Se}_8$	78
Tableau IV-2 : Coordonnées, paramètres de déplacement atomique (et leurs déviations standards) déterminés pour le monocristal de $\text{TlIn}_{4,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Se}_8$	79
Tableau IV-3 : Données cristallographiques de l'étude du monocristal de $\text{Tl}_{2,10-y}\text{In}_{12+y}\text{Se}_{19-z}\text{Te}_z$ à 150 K.	88
Tableau IV-4 : Coordonnées, paramètres de déplacement atomique (et leurs déviations standards).	89
Tableau IV-5 : Distances interatomiques (et leurs déviations standards) déterminées avec l'acquisition à 150 K de $\text{Tl}_{2,10-y}\text{In}_{12+y}\text{Se}_{19-z}\text{Te}_z$	90
Tableau V-1 : Données cristallographiques pour l'acquisition du monocristal d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$	104
Tableau V-2 : Distances interatomiques et leurs déviations standards déterminées dans l'étude d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$	105
Tableau V-3 : Coordonnées affinées associées aux déplacements thermiques anisotropes des atomes d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, les déviations standards sont indiquées entre parenthèses.	105
Tableau V-4 : Conditions SPS utilisées pour densifier les quatre échantillons polycristallins.	109
Tableau V-5 : Détails de l'affinement de structure par la méthode Rietveld sur le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon polycristallin de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, coordonnées atomiques (x ; y ; z), facteurs d'occupation des sites cristallographiques, paramètres de déplacements isotropes et leur déviations standard estimées.	111

INTRODUCTION GENERALE

I.1 En bref.

La chimie du solide permet de créer un lien entre synthèse, structure et propriétés des matériaux. Elle se situe au carrefour entre des domaines tels que la physique de l'état-solide, la minéralogie, la cristallographie, les céramiques, la métallurgie, la thermodynamique, la science des matériaux et l'électronique, l'un ne pouvant se passer de l'autre.

La chimie du solide est à la science ce que le cinéma est à l'art. Depuis son invention le cinéma s'est complexifié, les films, mais aussi les jeux-vidéo, sont passés d'un art à deux dimensions à des productions tridimensionnelles aux nombreux effets spéciaux. La chimie du solide, elle, suit un chemin similaire. Les cristallographes et minéralogistes ont appris à connaître la matière en se concentrant sur la structure des éléments et des composés binaires, et ont poursuivi en découvrant de nouveaux composés aux structures complexes. L'augmentation de la complexité de ces structures s'est traduite par deux effets. D'une part, par l'augmentation du nombre de dimension décrivant les structures, i.e. structure à $(3 + n)$ dimensions. D'autre part, par une diminution du nombre de dimension en découvrant de nouveaux composés aux structures bidimensionnelles ou quasi-unidimensionnelles.

L'étude de la structure des composés, la cristallographie, a grandement évolué tant au niveau de la qualité des techniques que de leurs types. La diffraction neutronique et électronique sont venues compléter la diffraction des rayons X pour comprendre au mieux les structures cristallines. Ces techniques seront celles utilisées dans cette thèse.

I.2 La thermoélectricité.

Un matériau thermoélectrique produira un courant sous l'effet d'une différence de température, et inversement. Tous les matériaux présentent cet effet dit de Seebeck ou de Peltier, respectivement, cependant le potentiel applicatif des matériaux thermoélectriques sera dirigé par la figure de mérite,

$$ZT = \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa} T$$

où T est la température absolue, S le coefficient Seebeck du matériau, ρ sa résistivité électrique et κ sa conductivité thermique. κ possède deux composantes $\kappa_{\text{él}}$ et κ_{latt} , composantes électronique et de réseau, avec $\kappa = \kappa_{\text{él}} + \kappa_{\text{latt}}$. La composante de réseau de la conductivité thermique est dépendante de trois grandeurs : la chaleur spécifique, la vitesse des phonons et le libre parcours moyen des phonons.

Pour des applications à température ambiante, les modules commercialisés actuellement dans la réfrigération ou la génération sont à base de tellures de bismuth ou d'antimoine.¹ A hautes températures, les modules commerciaux sont le plus souvent réalisés à partir d'alliages de SiGe.² De nombreux projets étudient ces matériaux pour optimiser leur performance. Malgré un large développement de la recherche de matériaux thermoélectriques depuis plus d'un demi-siècle, les figures de mérite dépassent rarement l'unité, et ceux qui la dépassent ne sont actuellement pas commercialisables à une mise à l'échelle industrielle. Sans atteindre des valeurs de ZT de 2 ou 3, ces matériaux ne pourront pas rivaliser avec les appareils de réfrigération actuels basés sur l'effet Joule-Thomson. Moins encore, ils ne rivaliseront pas avec les techniques de génération électrique, qu'elles soient thermique ou issues d'autres énergies renouvelables. Le contexte écologique actuel demande à dépasser les valeurs présentes de ZT en trouvant de nouveaux matériaux thermoélectriques.

I.3 Basse conductivité thermique : complexité, désordre et basse dimensionnalité.

Le contrôle d'un flux thermique est primordial dans des applications telles que la microélectronique, l'aviation ou bien en thermoélectricité. Les barrières thermiques permettent par exemple de contenir le flux thermique et d'augmenter la température d'opération d'un système pour ainsi accroître l'efficacité de Carnot. Évidemment, de nombreuses améliorations peuvent être et sont réalisées en thermoélectricité en étudiant des composés à faible conductivité thermique. Comprendre les phénomènes qui régissent les basses conductivités est essentiel pour prédire les structures cristallines qui permettront d'atteindre des valeurs inférieures à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cet exploit peut se réaliser de différentes manières. Principalement, ces dernières décennies ont vu un concept énoncé par Slack émerger parmi d'autres, le fameux PGEC (*phonon glass/electron-crystal*),³ qui se traduit par

un matériau qui, tout en laissant passer le courant, freinera la propagation des phonons. En d'autres mots, le concept montre qu'il faut maximiser le facteur de puissance $PF = \frac{S^2}{\rho}$ et minimiser κ_{latt} .

Les améliorations des dernières années ont été réalisées lors de l'étude de matériaux complexes et de systèmes de basse dimensionnalité.⁴⁻⁸ La formation de défauts, de lacunes ou la présence d'atomes « agités » diffuseront les phonons de manière efficace. Le clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$,² dont les atomes de baryum vibrent dans des cages, présente une $\kappa_{\text{latt},300\text{ K}} = 0,95 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les lacunes cationiques des TAGS (structure désordonnée de tellure de germanium avec de l'argent et de l'antimoine)⁹ amènent $\kappa_{\text{latt},300\text{ K}} = 1,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Dans les structures complexes qui présentent un grand nombre d'atomes par maille unitaire, les phonons posséderont un libre parcours moyen de l'ordre de quelques distances interatomiques, favorisant la diminution de la κ . C'est le cas dans $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ dont la $\kappa_{\text{latt},300\text{ K}}$ est de $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (104 atomes),¹⁰⁻¹² ou de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ qui présente une des plus basses conductivité thermique des oxydes actuellement connus avec ses $0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (624 atomes).¹³ Les différences élevées d'électronégativité ou de masse, comme l'a démontré Slack,³ auront un impact fort sur κ_{latt} . Les super-réseaux ou les matériaux nanostructurés sont très efficaces pour diffuser les phonons aux interfaces, une conductivité thermique de $0,75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est trouvée dans le cas du super-réseau $(\text{LaS})_{1,14}\text{NbS}_2$.¹⁴

I.4 Diviser Rassembler pour mieux régner.

Les séléniures et tellures ont été largement étudiés pour leurs structures. Ils cristallisent dans des structures unidimensionnelles, tels que BaNbSe_3 , $[\text{Ta}(\text{Se}_2)_2]_2\text{TaBr}_6$ et $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{Se}_{10}$ ¹⁵⁻¹⁷ bidimensionnelles, telles que TiSe_2 , $\text{K}_2\text{FeGe}_3\text{Se}_8$,¹⁸ tridimensionnelles,^{19,20} ou plus dans le cas de modulations.^{21,22} Les chalcogénures permettent de balayer un grand nombre de propriétés différentes utilisables dans différents domaines d'application comme l'optique,²³ la supraconductivité,^{24,25} ou encore le magnétisme.^{26,27} De par leur propriété semi-conductrices, ces composés se sont révélés indispensables en thermoélectricité.²⁸⁻³⁰

Le but de cette thèse a été la recherche de nouveaux composés chalcogénures qui auront la particularité de présenter une κ faible, autour ou sous le $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. En limitant fortement la part de la composante phononique de la κ totale, certains chalcogénures de

basse dimensionnalité ont montré être des thermoélectriques prometteurs.^{29,31-34} Ainsi, différents systèmes ternaires et quaternaires de séléniures et tellurures de basse dimensionnalité ayant la possibilité de présenter du désordre ont été étudiés. Ce désordre se présentera sous formes de défauts d'empilement, d'intercalation dans des structures bidimensionnelles, de variations de concentrations atomiques dans les tunnels dans le cas des structures quasi-unidimensionnelles.

Le chapitre II introduit les techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse.

La Chapitre III de cette thèse se consacre à la suite de l'étude menée sur le composé quasi-unidimensionnel TlCr_5Se_8 , de la famille des pseudo-hollandites.³¹ Ce composé a la particularité de posséder une charpente d'octaèdres qui forme des tunnels infinis où le cation principal se trouvera (Tl dans le cas de TlCr_5Se_8). Les structures cristalline et magnétique du composé $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ sont déterminées par diffraction des rayons-X et des neutrons. La présence de tunnels permet de varier la concentration atomique dans ces derniers, le Chapitre III se consacre aussi à la solution solide $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$, $0,5 < x < 0,55$. L'étude des propriétés thermoélectriques de ces composés est rapportée.

Le chapitre IV introduit l'étude d'un composé présentant une structure similaire à la pseudo-hollandite, TlIn_5Se_8 , ses propriétés thermiques sont étudiées. La suite du Chapitre IV relate la caractérisation cristallographique de deux nouveaux composés obtenus lors du dopage de TlIn_5Se_8 .

Le Chapitre V se focalise sur des structures bidimensionnelles. Nous discuterons de la structure d'un nouveau composé lamellaire $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, ainsi que de ses propriétés thermoélectriques et de celles de trois autres composés de la même famille : $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ et InSiTe_3 . La notion de désordre par défauts d'empilements et son impact sur la κ est discutée dans ce dernier chapitre.

Ce manuscrit sera clôturé par les grands points de ce travail de thèse. De plus, des perspectives seront mises en avant pour la poursuite de ce travail.

Chapitre II

**TECHNIQUES DE
SYNTHESES, MISE EN
FORME ET
CHARACTERISATIONS**

Ce chapitre décrit l'ensemble des techniques utilisées lors de l'étude de ces matériaux au cours de ces trois années de thèse. La première partie rassemble les différentes techniques de synthèses d'échantillons mono- et polycristallins. La seconde traite de la mise en forme des échantillons par frittage flash ou *Spark Plasma Sintering* (SPS). Une troisième partie référence des instruments de mesures de propriétés physiques et de caractérisations structurales de nos matériaux, présents dans le laboratoire CRISMAT, ainsi que des grands instruments (neutrons) utilisés lors de ce travail de thèse.

II.1 Techniques de synthèse.

Comme nous le verrons dans la suite de cette thèse, une grande majorité des précurseurs utilisés sont nocifs pour la santé. De ce fait, et par soucis de protection des précurseurs et des échantillons (oxydation, réaction à l'air, humidité...), la préparation et le stockage des échantillons ont été réalisés sous atmosphère protectrice. Les synthèses ont été réalisées sous vide, ou sous argon, et les manipulations intermédiaires ont été réalisées en boîte à gants (argon). Les éléments sous différentes formes ont été achetés chez différents fournisseurs pour être utilisés comme précurseurs. Les cycles de température utilisés pour les synthèses seront notés dans chaque section de synthèse.

Au cours de ces trois années de thèse, deux méthodes ont été utilisées pour la synthèse des composés, la réaction à l'état solide et la mécanosynthèse.



Figure II-1 : Photographie du processus de scellage d'un tube avec une photographie d'un tube scellé.

La synthèse en tube scellé a été majoritairement employée. Les précurseurs sont introduits sous forme de poudre ou de morceaux dans le tube en quartz avant scellage sous vide. En augmentant la température, soit une réaction à l'état solide se produit comme cela

a pu être le cas pour les composés du Chapitre V, soit une synthèse en milieu fondu se produit. Lorsque la synthèse se produit en milieu fondu, un, ou plusieurs réactifs fondent lorsque leur température de fusion est atteinte, abaissant la température de fusion des autres éléments. L'ensemble de la mixture est en fusion à haute température. Pour la formation de cristaux, la même méthode a été appliquée mais généralement la vitesse de refroidissement a été plus lente pour laisser le temps aux cristaux de se former.

Lorsque des précurseurs réagissent avec le tube scellé, la mécanosynthèse en bol de broyage a été utilisée. Les composés se forment grâce à l'énergie cinétique libérée lors du choc entre des billes de broyage. Les bols et billes de broyage sont en carbure de tungsten (WC). L'appareil utilisé est une pulverisette 7 premium line ^{®Fritsch}.

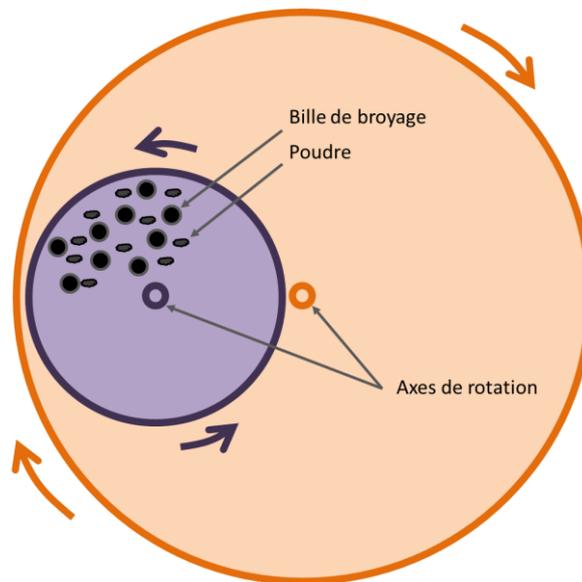


Figure II-2 : Représentation schématique du fonctionnement d'un broyeur planétaire.

II.2 Mise en forme et densification.

Pour la réalisation de mesures de transport, une mise en forme de la poudre est nécessaire. Une mise en forme réalisée dans un moule à température ambiante ne permet pas d'assurer une tenue du matériau en température, et encore moins d'optimiser des propriétés telles que la conductivité électrique qui vont être très dépendantes de la porosité du matériau. Il est donc nécessaire de réaliser une mise en forme tout en densifiant l'échantillon. La technique utilisée pour la densification rapide de nos poudres est celle du

Spark Plasma Sintering (SPS) ou frittage flash. Le SPS est désormais une technique couramment employée. L'appareil utilisé est de type FCT HP D 25/1. Les cycles de frittage sont notés dans chaque paragraphe correspondant

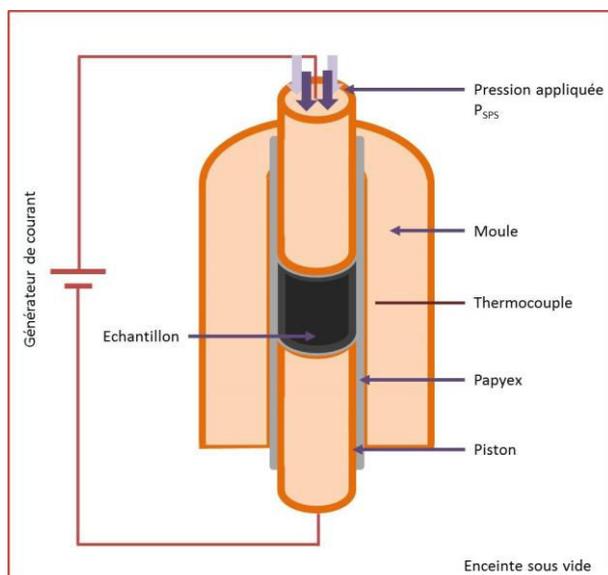


Figure II-3 : Représentation schématique du fonctionnement du dispositif de frittage flash ou *Spark Plasma Sintering* (SPS).

La pastille obtenue est découpée pour permettre les différentes caractérisations qui seront expliquées dans la partie suivante. L'évaluation de la porosité est réalisée grâce à la méthode de la poussée d'Archimède. Après frittage, des densités supérieures à 95% de la densité cristalline théorique seront considérées comme suffisantes pour des mesures de transport.

II.3 Caractérisations structurales et chimiques.

Au cours de cette thèse, de nouveaux matériaux ont été synthétisés. Il fut alors nécessaire de déterminer leurs structures, cristalline et/ou magnétique. C'est ainsi que cette partie met en avant les techniques et procédés de diffraction sur monocristal ou sur échantillon polycristallin utilisés.

II.3.1 Diffraction des rayons X sur monocristal (DRXM).

II.3.1.1 Instrument de mesure.

Les mesures de diffraction sur monocristal ont été entreprises sur un diffractomètre 4 cercles KappaCCD[®]Bruker-Nonius équipé d'une caméra bidimensionnelle de type CCD (*Charge*

Coupled Device). La source de radiation correspond à la raie Mo K α de longueur d'onde 0,71073 Å provenant d'une microsource I μ S^{®Incoatec}. Au premier abord, des cristaux sont sélectionnés à l'aide d'un microscope V20 à vue stéréographique^{®Zeiss} selon des critères de taille et d'aspect. Une taille optimale de cristal serait légèrement inférieure à la taille de 120 μ m du faisceau de la microsource, soit un volume diffractant idéal d'environ 100 μ m³, permettant ainsi une irradiation totale du cristal quelle que soit son orientation. Les acquisitions, traitement et affinements monocristallins ont été effectués à l'aide des logiciels Apex2,³⁵ Saint,³⁶ SADABS,³⁷ CrysAlis,³⁸ cellnow,³⁹ twinabs,⁴⁰ Superflip⁴¹ et Jana2006.⁴²

II.3.1.2 Enregistrement des données.

Dans Apex2,³⁵ une première étape consiste à réaliser une cartographie rapide de l'espace réciproque pour obtenir les paramètres de maille et évaluer la qualité du cristal. De plus cette mesure permet de déterminer la matrice d'orientation nécessaire à une acquisition globale de l'espace réciproque. L'évaluation des paramètres de maille peut-être également effectuée à l'aide du programme cellnow³⁹ inclus dans Apex2,³⁵ l'avantage est que ce programme peut rechercher la présence de domaines en coexistence suivant une opération de symétrie. Il met ainsi en évidence la présence de macles, et les différents domaines peuvent être intégrés dans Apex2³⁵ par la suite.

Des conditions telles que le temps d'exposition sont à optimiser pour éviter toute saturation du détecteur. Une stratégie de collecte est ensuite effectuée à partir des paramètres de maille et du système cristallin pour scanner l'ensemble du réseau réciproque et optimiser trois paramètres. Ces trois paramètres sont la redondance et la complétude des informations ainsi que le temps de mesure. L'acquisition des données est ensuite démarrée.

II.3.1.3 Réduction des données et correction d'absorption.

L'intégration des réflexions à l'aide de l'algorithme de fenêtre étroite ou *narrow frame*, les facteurs correctifs de Lorentz et de polarisation sont effectués dans Apex2³⁵ à l'aide du logiciel Saint,³⁶ de plus une correction d'absorption de type multi-scan est appliquée à l'aide du programme SADABS.³⁷ Cette correction est effectuée avec le logiciel twinabs⁴⁰ dans le cas d'un cristal maclé.

II.3.1.4 Résolution structurale.

La structure est déterminée à l'aide du programme superflip⁴¹ intégrée dans Jana2006⁴² par la méthode dite de *charge flipping*, elle correspond à une méthode itérative de résolution structurale par inversion de charge. Les différents paramètres structuraux, tels que les positions atomiques (x ; y ; z), les paramètres de déplacements atomiques (isotropes U_{iso} et anisotropes U_{aniso}) et les taux d'occupations des sites cristallographiques sont affinés par la méthode des moindres carrés. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du logiciel Diamond.⁴³

II.3.1.5 Facteurs de fiabilité.

Les facteurs de fiabilité permettent d'estimer la qualité d'un affinement et sont définis comme ceci :

Avec $F_{obs,k}$ ou $I_{obs,k}$: facteur de structure ou intensité observé de la $k^{ième}$ réflexion

$F_{calc,k}$ ou $I_{calc,k}$: facteur de structure ou intensité intégrée calculé de la $k^{ième}$ réflexion

w : poids attribué à chaque intensité individuelle

N : nombre de réflexions

P : nombre de paramètres affinés

C : nombre de contraintes entre les paramètres affinés

$$R1 = \frac{\sum_k \left| |F_{obs,k}| - |F_{calc,k}| \right|}{\sum_k |F_{obs,k}|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_k w |I_{obs,k} - I_{calc,k}|^2}{\sum_k w |I_{obs,k}|^2}}$$

$$G.O.F. = \sqrt{\frac{\sum_k w |F_{obs,k}^2 - F_{calc,k}^2|^2}{N - P + C}}$$

II.3.2 Diffraction sur poudre.

II.3.2.1 Diffraction des rayons X sur polycristal (DRXP).

Les échantillons polycristallins synthétisés au cours de cette thèse ont été caractérisés par DRX. Deux diffractomètres ont été utilisés, premièrement un diffractomètre 2-cercles X'Pert Pro MRD Panalytical^{®Philips} équipé d'un détecteur PIXcel^{3D}, fonctionnant avec une anticathode au cuivre comme source de rayons X (avec $\lambda K\alpha_1 = 1,5405980 \text{ \AA}$, $\lambda K\alpha_2 = 1,5444260 \text{ \AA}$ et $\lambda K\beta = 1,3922500 \text{ \AA}$). Les échantillons sont placés sur un support en verre dépoli. Lorsque qu'une orientation préférentielle de l'échantillon est présagée (*e.g.* phase lamellaire), la poudre est tamisée sur un support monocristallin de silicium. Ce diffractomètre nous a permis de contrôler la pureté de nos échantillons en réalisant des affinements de diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode Le Bail ou Rietveld. Un second diffractomètre, D8 Advance Vario1^{®Bruker} équipé d'un détecteur Lynx Eye avec monochromateur avant (Ge-111 type Johansson) sélectionnant la $K\alpha_1$ du cuivre, $\lambda = 1,5405980 \text{ \AA}$ a été utilisé pour un réaliser des affinements de diagrammes de rayons X de certaines des phases.

II.3.2.2 Diffraction des neutrons sur polycristal (DNP).

Là où les rayons X interagissent avec le nuage électronique, le neutron, particule neutre de spin non nul, interagit avec le noyau d'un atome et, le cas échéant, avec son moment magnétique. La diffraction neutronique permet d'obtenir des informations complémentaires, et de caractériser la structure cristalline et magnétique des matériaux. L'interaction nucléaire dépend de la longueur de diffusion cohérente b_{Coh} , cette valeur varie de manière erratique d'un atome à l'autre. En diffraction des rayons X, deux atomes ayant un nombre d'électron proche seront difficile à distinguer, en diffraction neutronique ces b_{Coh} doivent être éloignées le plus possible pour distinguer deux atomes. La diffraction neutronique a été utilisée dans l'affinement de la structure magnétique de $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$.

Tableau II-1 : Valeur du numéro atomique et de longueur de diffusion cohérente b_{coh} pour différents atomes.

Atomes	Rayons X (Z)	Neutrons (b_{coh} en fm)
Ba	56	5,07
Cr	24	3,635
Se	34	7,97

Pour permettre une étude de la structure magnétique des composés, des expériences de diffraction neutronique ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin UMR12 CEA-CNRS Saclay, 91191 Gif sur Yvette, avec l'aide de Françoise Damay et Florence Porcher. Le diffractomètre G4.1 nous a permis de suivre l'évolution de la structure magnétique en fonction de la température, ce diffractomètre est placé sur une ligne de neutrons froids, il utilise une longueur d'onde usuelle de 2,43 Å.

II.3.2.3 Affinement de la structure cristalline et magnétique.

Une première estimation des impuretés a été réalisée avec le logiciel X'Pert HighScore Plus^{®Panalytical}. Ce logiciel regroupe une base de données d'échantillons témoins et permet de se faire une idée de la pureté de l'échantillon.

Généralement, le logiciel usuel utilisé fût WinPlotr compris dans le package FullProf, un premier affinement du diagramme de diffraction par la méthode le Bail permet de confirmer la (ou les) phases en présence ainsi que leurs paramètres de maille.

La méthode Rietveld permet d'analyser les données expérimentales recueillies par diffraction des rayons X ou des neutrons. Une comparaison entre un diagramme théorique calculé à partir du modèle structural et le diagramme mesurée est réalisée. Que cet affinement soit réalisé avec l'aide du logiciel FullProf⁴⁴ ou Jana2006⁴², les étapes nécessaires à sa réalisation sont identiques.

- Mise en place d'un modèle structural
- Ajustement du fond continu
 - Sous FullProf : points automatiques et ajustement de ces points
 - Sous Jana2006 : polynôme mathématique ajustant le fond continu.
- Affinement du facteur d'échelle
- Décalage du zéro de la mesure
- Paramètres de maille

- Profils des pics de diffraction
 - Sous FullProf : Thompson-Cox Hasting
 - Sous Jana2006 : Pseudo-Voigt (seule option disponible)
- Positions atomiques, taux d'occupation et agitation thermique.

La qualité de l'affinement est donnée par les différents facteurs de reliabilité

- Reliabilité du profil pondéré : $R_{wp} = \left(\frac{\sum_{i=1,n} w_i (y_i - y_{calc,i})^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right)^{1/2}$
- Reliabilité du profil pondéré attendu : $R_{exp} = \left(\frac{N-P+C}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right)^{1/2}$

Avec y_i : intensité observée à $2\theta_i$

$y_{calc,i}$: intensité calculée à $2\theta_{ci}$

w_i : poids attribué à chaque intensité individuelle y_i

N : nombre de points du spectre sur le domaine affiné

P : nombre de paramètres affinés

C : nombre de contraintes entre les paramètres affinés

$(N-P+C)$: définit le nombre de degrés de liberté

- Facteur cristallographique : $R_F = \frac{\sum_k |F_{obs,k} - F_{calc,k}|}{\sum_k |F_{obs,k}|}$, similaire au R1 des monocristaux
- Reliabilité sur les intensités de Bragg : $R_B = \frac{\sum_k |I_{obs,k} - I_{calc,k}|}{\sum_k |I_{obs,k}|}$

Avec $F_{obs,k}$ ou $I_{obs,k}$: facteur de structure ou intensité observé de la $k^{\text{ième}}$ réflexion

$F_{calc,k}$ ou $I_{calc,k}$: facteur de structure ou intensité intégrée calculé de la $k^{\text{ième}}$ réflexion

Le facteur de Bragg permet de valider le modèle structural. Lorsque sa valeur est inférieure à 10%, on considère que le modèle proposé est correct. L'accord entre le profil calculé et observé est caractérisé par la valeur au carré de la *goodness-of-fit* (GOF) ou χ^2 . Cette valeur doit se rapprocher de 1.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum_k w |F_{obs,k}^2 - F_{calc,k}^2|^2}{N - P + C}$$

Lors de la détermination de structure magnétique, on peut parfois observer l'apparition de réflexions satellites résultant de la multiplicité de la maille magnétique par rapport à la maille cristalline. La méthode Rietveld permet ici, en plus de l'affinement

précédent, de déterminer la norme et l'orientation des moments des atomes magnétiques dans la structure.

La détermination de la structure magnétique débute par l'obtention du vecteur de propagation magnétique k qui permet l'indexation des réflexions magnétiques. Lorsque ce dernier correspond à une combinaison linéaire simple de vecteurs de base du réseau cristallin, ce vecteur est aisément identifiable. Deux autres cas peuvent se présenter, un vecteur k nul, les réflexions magnétiques se superposent aux réflexions cristallines, le vecteur k est incommensurable et un programme comme `k_search` fournis dans le logiciel FullProf⁴⁴ nous aidera à l'identifier. Ensuite la norme et l'orientation des différents moments magnétiques peuvent être déterminées. Pour cela, on s'aidera d'une analyse de symétrie qui permet d'obtenir les éléments de symétrie du groupe d'espace magnétique G_k . Les éléments de symétrie de ce dernier sont en accord avec les positions atomiques de la structure cristalline ainsi qu'avec le vecteur de propagation k . Le groupe d'espace G_k est un sous-groupe du groupe d'espace G de la maille cristalline. Le système magnétique peut donc être décrit par Γ_{mag} , la représentation réductible du groupe G_k , qui est ensuite décomposée en représentations irréductibles du groupe G_k . Le programme FullProf Studio fournis dans FullProf⁴⁴ permet d'obtenir ces représentations irréductibles à partir du groupe G , du vecteur de propagation k et des positions atomiques des atomes magnétiques. Les représentations irréductibles ainsi obtenues correspondent aux différentes structures magnétiques possibles et concordantes avec le groupe d'espace nucléaire G .

II.3.2.4 Microscopie électronique à balayage et en transmission.

Des analyses de composition et d'homogénéité locale ont été réalisés à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB) Supra 55^{®ZEISS}, généralement sous une tension de 15 kV, équipé d'un spectromètre à analyse dispersive en énergie (EDS)

Des études par Microscopie Électronique en Transmission (MET) ont permis de tester la composition et l'homogénéité locale par EDS. La reconstruction du réseau réciproque (Chapitre IV.4) par combinaison de différents clichés de diffraction et la prise de clichés ont été réalisées sur un 2010^{®JEOL} permettant un tilt de $\pm 60^\circ$, travaillant sous une tension de 200 kV. Les images en haute résolution (HREM) ont été collectées sur un G2UT30^{®Tecnai} sous une tension de 300 kV, et une constante d'aberration sphérique de 0,7. Les images HAADF

(*high-angle annular dark field*) ont été prises sur un microscope ARM 200F *cold FEG*^{®JEM} à double correction d'aberration opéré à 200 kV et équipé d'un détecteur EDS à large angle solide^{®CENTURIO}.

II.4 Caractérisations physiques.

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons denses découpés (après frittage SPS) (Figure II-4).

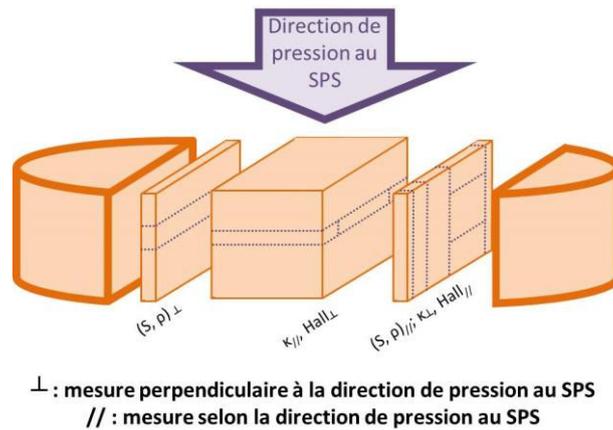


Figure II-4 : Représentation schématique de la découpe d'une pastille après mise en forme à l'aide du frittage SPS pour mesures des propriétés de transport.

II.4.1 Propriétés magnétiques.

Des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à l'aide d'un SQUID MPMS (*Superconducting QUantum Interference Device*)^{®Quantum Device}. Cette mesure est généralement effectuée entre 2,5 et 325 K, un premier refroidissement de l'échantillon est effectué sans champ appliqué (*zfc – zero-field cooling*), le champ est activé avant le réchauffage de l'échantillon. Une deuxième mesure de la susceptibilité est effectuée en refroidissant l'échantillon (*fc – field cooling*). La susceptibilité est calculée selon l'équation :

$$\chi = \frac{\text{moment (emu)}}{m (g) \times H (Oe)}$$

avec χ , la susceptibilité, le moment magnétique mesuré, m , la masse de l'échantillon et H , le champ magnétique appliqué. Le moment effectif par atome magnétique peut être déterminé à partir de l'ajustement de la courbe par la loi de Curie-Weiss dans la partie paramagnétique ($\chi^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{\theta_P}{C}$ avec χ , la susceptibilité, T , la température absolue, C , la

constante de Curie, et θ_p , la température de Curie-Weiss). Le moment effectif par atome

$$\text{magnétique est donc de } \mu_{\text{eff}}/\text{atome} = \sqrt{\frac{8C}{nb \text{ d'atomes magnétiques}}}.$$

Une boucle d'aimantation peut être réalisée pour observer le comportement magnétique d'un échantillon à une température sous différents champs. L'aimantation est calculée selon l'équation :

$$\text{Aimantation } (\mu_B/nb) = \frac{\text{moment (emu)} \times M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}}{m \text{ (g)} \times 5585 \times nb \text{ d'atomes magnétique}}$$

avec le moment magnétique mesuré, M , la masse molaire, m , la masse de l'échantillon et $\mu_B \times N_A = 5585$, avec μ_B le magnéton de Bohr et N_A le nombre d'Avogadro.

La susceptibilité magnétique à hautes températures a été enregistrée sur un PPMS (*Physical Properties Measurement System*)^{®Quantum Device} avec l'option VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) de 300 K à 600 K.

II.4.2 Mesures du transport électrique et thermique.

Les mesures ont été usuellement réalisées dans deux gammes de températures nécessitant différents appareillages, la gamme des basses températures de 2,5 à 325 K, et la gamme des hautes températures, de la température ambiante à la température maximale de mesure de l'échantillon.

II.4.2.1 Hautes températures.

La résistivité électrique (ρ) et le coefficient Seebeck (S) ont été mesurés à l'aide d'un ZEM-3^{®Ulvac} en utilisant la méthode des quatre points et la méthode différentielle, respectivement. Les échantillons, sous formes de barreaux, ont une taille approximative de $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$. Les mesures ont été effectuées sous une pression partielle d'hélium et un minimum d'un cycle de chauffage-refroidissement a été appliqué lors des mesures.

La diffusivité thermique des échantillons a été mesurée par la méthode du laser-flash en utilisant un LFA-457^{®Netzsch}. Les échantillons sont découpés sous forme de plaquette de dimensions d'environ $6 \times 6 \times 0,8 \text{ mm}^3$. La chaleur spécifique des échantillons est déterminée

avec la loi de Dulong-Petit (C_p). La conductivité thermique κ est calculée comme le produit de la diffusivité thermique, de la chaleur spécifique et de la densité de l'échantillon.

Les mesures d'effet Hall à hautes températures ont été effectuées par Sabah Bux au Jet Propulsion Laboratory, 4800 Oak Grove Drive, Pasadena, CA 91109, USA. La mesure s'effectue sur un échantillon carré de faible épaisseur ($< 0,3$ mm) à l'aide de quatre pointes en molybdène en contact avec quatre sommets d'une face. La mesure sous champ magnétique consiste à faire passer un courant par deux sommets opposés l'un à l'autre, et de récupérer la tension transverse sur les deux autres sommets.⁴⁵

II.4.2.2 Basses températures.

Les mesures de résistivité électrique (ρ), de coefficient Seebeck (S), de conductivité thermique (κ) et la quantification des porteurs de charge (n) par effet Hall ont été réalisées grâce à un PPMS. Les contacts électriques sont disposés de façon semblable à celle des hautes températures mais sont réalisés à l'indium ou à la laque d'argent. Parfois, un support TTO (Thermal Transport Option) ^{®Quantum Device} a été utilisé, ce support permet une mesure simultanée de la ρ , de S et de κ et les contacts sont réalisés avec une laque d'argent époxy

Chapitre III

ETUDES DES COMPOSES
 $Ba_xCr_5Se_8$ ($0,5 \leq x \leq 0.55$) :
STRUCTURES,
MAGNETISME ET
PROPRIETES DE
TRANSPORT

III.1 Introduction aux (pseudo-)hollandites.

III.1.1 Les hollandites et leurs propriétés.

L'oxyde minéral de formule chimique $BaMn_8O_{16}$ (AM_8O_{16}) cristallise dans une structure nommée hollandite. Il présente une valence mixte sur le manganèse (Mn^{4+}_6 / Mn^{3+}_2). Ce minéral a été découvert au début du 20^{ème} siècle et son nom lui a été donné d'après T.H. Holland (1868-1974), directeur de l'institut géologique d'Inde à cette époque. Sa structure a été déterminée par H. Miura en 1986 et est décrite comme cristallisant dans le groupe d'espace standard monoclinique $I2/m$ avec les paramètres de maille : $a = 13,8 \text{ \AA}$; $b = 2,87 \text{ \AA}$; $c = 9,75 \text{ \AA}$ et $\beta = 133,65^\circ$.

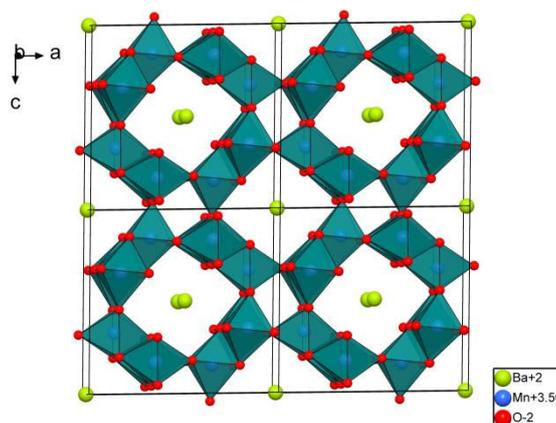


Figure III-1 : Structure cristalline de la hollandite $BaMn_8O_{16}$, octaèdres de MnO_6 .

La charpente de la hollandite est faite de doubles chaînes d'octaèdres MnO_6 reliés entre eux par les arêtes en forme de zigzag, elles-mêmes reliées par les sommets. Deux canaux sont ainsi formés, un petit et vide et un plus large accueillant le baryum (Figure III-1).

De nombreux composés isostructuraux sont trouvés dans la nature et ceci démontre la flexibilité chimique de cette structure. En 2013, le supergroupe hollandite a été introduit et contient le groupe des Coronadites et des Priderites.⁴⁶ Le Tableau III-1 regroupe les composés naturels de cette famille.

Tableau III-1 : Composés du supergroupe de la hollandite et leurs ions respectifs.

AM_8O_{16}	Minéral	A	M
Groupe des Coronadites	Coronadite	Pb	Mn^{4+}_6 / Mn^{3+}_2
	Cryptomelane	K	Mn^{4+}_7 / Mn^{3+}_1
	Ferrihollandite	Ba	Mn^{4+}_6 / Fe^{3+}_2
	Hollandite	Ba	Mn^{4+}_6 / Mn^{3+}_2
	Manjiroite	Na	Mn^{4+}_7 / Mn^{3+}_1
	Strontiomelane	Sr	Mn^{4+}_6 / Mn^{3+}_2
	Ferricoronadite	Pb	Mn^{4+}_6 / Fe^{3+}_2
Groupe des Priderites	Henrymeyerite	Ba	Ti^{4+}_7 / Fe^{2+}_1
	Mannardite	Ba	Ti^{4+}_6 / V^{3+}_2
	Priderite	K	Ti^{4+}_7 / Fe^{3+}_1
	Redledgeite	Ba	Ti^{4+}_6 / Cr^{3+}_2

Plus récemment, la chimie du solide a permis de synthétiser les composés précédents mais aussi de nouvelles phases isostructurales. Des composés à base de césium, rubidium, ou calcium substituant le cation A ont été synthétisés, le cation M a pu être substitué par du gallium, de l'étain, du zinc, de l'aluminium ou encore du nickel. De nombreux composés présentant une variété de nouvelles applications ont ainsi pu être découverts ou revisités.

Des potentielles applications dans la catalyse d'oxyde d'azote NO_x ,⁴⁷ la photoluminescence,⁴⁸ ou encore la conduction ionique⁴⁹ ont été étudiées. D'autre part, la présence d'une valence mixte sur le cation M a amené à étudier les ordres de charges dans la structure.⁵⁰ Ces dernières années, un travail d'exploration des propriétés de transport des hollandites a été entrepris au sein du laboratoire CRISMAT. La hollandite $Ba_{1.2}Rh_8O_{16}$ a été synthétisée et présente un fort caractère métallique, cependant son facteur de puissance à 100 K est dix fois plus élevé que les oxydes usuels avec une valeur à $3 \times 10^{-3} \mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$.⁵¹ $Pb_{1.6}V_8O_{16}$ présente une valeur de facteur de puissance à $8,5 \times 10^{-1} \mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^2$ à 900 K.⁵² Des phénomènes physiques inhabituels ont été observés pour ces deux composés, tel qu'une transition isolant-métal pour le vanadate. Les hollandites au baryum $BaAl_2Ti_6O_{16}$ et $BaTi_8O_{16}$ possèdent une conductivité thermique d'environ $2,7 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ et $3 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ à température ambiante.^{53,54} Malgré des facteurs de puissance plus élevés que pour les autres oxydes, les conductivités thermiques associées sont trop élevées pour espérer obtenir des ZT satisfaisantes.

III.2 Les pseudo-hollandites et leurs propriétés.

Dans des proportions $A_1M_5X_8$ et pour certains cations ($A = K, Rb, Cs, Sr, Ba, In, Tl$; $M = Ti, V, Cr$), les composés dont X correspond à du soufre, du sélénium ou du tellure cristalliseront dans une structure dérivée de la hollandite, la pseudo-hollandite.

III.2.1 Structure des pseudo-hollandites.

En 1977 est publiée la première structure que l'on connaît aujourd'hui sous le nom de pseudo-hollandite. TlV_5S_8 , cristallise dans la groupe d'espace monoclinique $C2/m$ avec les paramètres de maille $a = 17,468 \text{ \AA}$; $b = 3,301 \text{ \AA}$; $c = 8,519 \text{ \AA}$ et $\beta = 103,94^\circ$.⁵⁵ Le réseau atomique est composé de huit sites, dont un occupé par du Tl, trois par du V et quatre par du S. La structure est décrite comme un réseau en trois dimensions, fait de couches infinies et de doubles chaînes d'octaèdres VS_6 partageant leurs faces et leurs arêtes. Cet arrangement crée de larges canaux où le thallium se loge (Figure III-2). Cette structure a été comparée par Klepp et Boller en 1983 à la structure hollandite,⁵⁶ et est depuis nommée pseudo-hollandite.

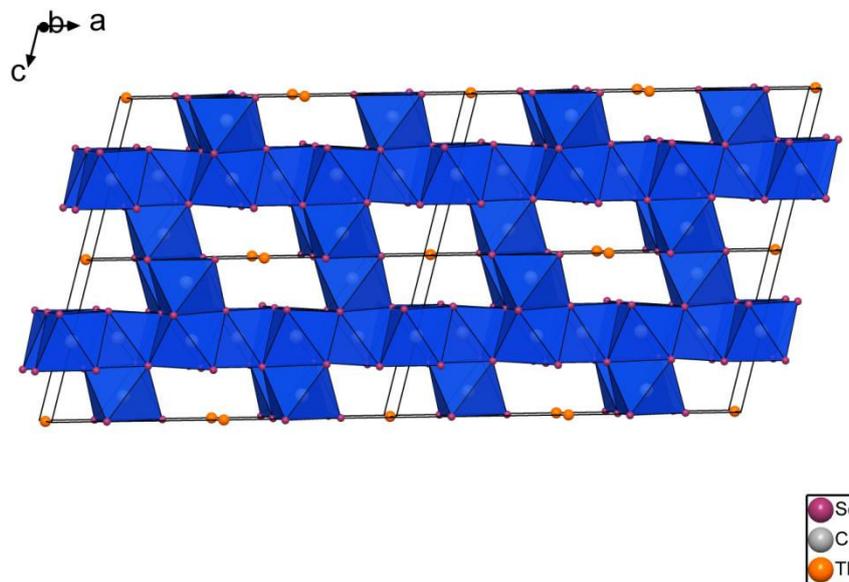


Figure III-2 : Structure de la pseudo-hollandite : le cas de $TlCr_5Se_8$ est présenté.

Les compositions chimiques permettant d'obtenir la structure de la pseudo-hollandite sont variées. Pour tous ces composés, les résolutions structurales ont été traitées en considérant un site A, trois sites M et quatre sites X. La liste des composés est listée dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Ensemble des pseudo-hollandites rapportées à ce jour (sans inclure ce travail de thèse).

M	Stœchiométrie	Paramètres de maille (Å, °)				REF	Année
		a	b	c	β		
Ti	$InTi_5S_8$	17,83	3,418	8,566	104,58	57	1995
	$TiTi_5Se_8$	18,773	3,5834	9,1065	104,13	56	1983
	$Tl_xTi_5S_8$	17,859	3,433	8,804	104,26	58	1987
	$InTi_5Se_{7,8}$	18,770	3,585	9,109	104,06	59	1986
	$Tl_{1,5}Ti_5Se_{7,8}$	18,778	3,590	9,127	104,12	59	1986
V	$RbV_5S_{7,8}$	17,529	3,328	8,527	104,08	59	1986
	$KV_5S_{7,8}$	17,552	3,307	8,509	103,89	59	1986
	$TiV_5S_{7,8}$	17,513	3,314	8,520	104,03	59	1986
	$Ba_{0,55}V_5S_8$	17,47	3,292	8,460	104,04	57	1995
	$Ba_{0,50}V_5S_8$	17,47	3,292	8,460	104,04	57	1995
	TiV_5Se_8	18,354	3,4659	8,9036	104,03	56	1983
	$TiV_5Se_{7,8}$	18,335	3,476	8,925	104,04	59	1986
Cr	$Tl_xV_5S_8$	17,490	3,297	8,511	103,95	58	1987
	$InCr_5S_8$	17,78	3,418	8,566	104,58	57	1995
	$Ba_{0,51}Cr_5S_8$	17,75	3,416	8,554	104,72	57	1995
	$Ba_{0,56}Cr_5S_8$	17,73	3,422	8,554	104,72	57	1995
	$Sr_{0,48}Cr_5S_8$	17,52	3,412	8,477	102,54	57	1995
	$TiCr_5Se_8$	18,699	3,5942	8,9418	104,70	56	1983
		18,755	3,611	8,960	104,59	59	1986
	$Tl_xCr_5Se_8, x = 1$	18,712	3,614	8,969	104,67	60	1996
	$Tl_xCr_5Se_8, x = 0,78$	18,651	3,594	8,953	104,41	60	1996
	$Tl_xCr_5Se_8, x = 0,61$	18,619	3,583	8,943	104,24	60	1996
	$Tl_xCr_5Se_8, x = 0,32$	18,576	3,574	8,898	103,99	60	1996
	$RbCr_5Se_8$	18,737	3,623	9,016	104,65	61	1993
	$CsCr_5Se_8$	18,795	3,637	9,104	104,52	61	1993
	$Tl_xCr_5S_8$	17,767	3,431	8,594	104,68	58	1987
	$TiCr_5Te_8$	20,241	3,9141	9,480	104,65	62	1994
	$TiCr_5Te_{7,8}$	20,305	3,923	9,492	104,65	59	1986
	$CsCr_5S_8$	17,915	3,464	8,732	104,62	63	1978
	$RbCr_5S_8$	17,895	3,452	8,654(1)	104,74	63	1978
	KCr_5S_8	17,798	3,447	8,598	105,00	63	1978
	$KCr_5S_{7,8}$	17,838	3,439	8,602	105,07	59	1986
	$KCr_5Se_{7,8}$	18,766	3,617	8,992	104,73	59	1986
	$K_xCr_5Se_8, x = 0,5$	17,462	6,556	8,4595	103,86	64	1987
	$K_xCr_5Se_8, x = 0,6$	17,500	3,2885	8,4873	103,88	64	1987
$K_xCr_5Se_8, x = 0,7$	17,499	3,2986	8,489	103,98	64	1987	
$In_{1,5}Cr_5Se_{7,8}$	18,773	3,613	8,951	104,42	59	1986	

Ces composés sont uniquement constitués d'un élément de transition, mais des substitutions ont aussi été rapportées dans la littérature : $KFe_2V_8S_{16}$,⁶⁵ $TiV_{5-x}Cr_xSe_8$ (avec $x = 0,2-0,8$ et $\Delta x = 0,2$)³⁴ et $TiV_{5-y}M_yS_8$ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe; 0 \leq y \leq 1$).⁶⁶

III.2.2 Propriétés des pseudo-hollandites.

III.2.2.1 Magnétisme.

Les pseudo-hollandites étant généralement composées d'éléments magnétiques tels que le Cr, le V ou encore le Fe dans des solutions solides, une dizaine de publications rapporte les propriétés magnétiques de pseudo-hollandites.

Généralement, les binaires au vanadium–soufre sont antiferromagnétiques. Des interactions ferromagnétiques sont observées dans $KFe_2V_8S_{16}$. Seul le composé $Rb_xV_5S_{7,8}$, rapporté par Ohtani *et al.* en 1986, présente une transition ferromagnétique. Les autres pseudo-hollandites au vanadium et au soufre ont un comportement paramagnétique jusqu'à basse température. Le comportement magnétique des pseudo-hollandites au chrome est différent. $TlCr_5Te_8$ présente une transition ferromagnétique à 150 K, les interactions entre les chromes les plus distants surpassent la seule interaction antiferromagnétique. Toutes les autres pseudo-hollandites au chrome sont antiferromagnétiques.

III.2.2.2 Propriétés de transport.

Très peu de propriétés de transport ont été rapportées sur les pseudo-hollandites. En 1977, TiV_5S_8 est décrit comme métallique à 300 K avec une résistivité électrique (ρ) de $3,3 \times 10^{-4} \Omega.cm$ et un coefficient Seebeck (S) de $4,5 \mu V.K^{-1}$.⁵⁵ En 1984, $K_{0,5}V_5S_8$,⁶⁷ dont l'ordre cationique entraîne un doublement du paramètre b par rapport au composé stœchiométrie, est lui aussi décrit comme métallique mais sans que les auteurs ne donnent plus de détails.

C'est en 2013 qu'est publiée la première étude sur les propriétés thermoélectriques des pseudo-hollandites. Le cas de $Tl_xCr_5Se_8$ est traité dans cette étude, avec $x \leq 1$.³¹ Dans le composé étudié, par mesure EDS et par affinement sur diagramme de diffraction des rayons X, il est montré que des lacunes existent sur le site du thallium amenant à une composition moyenne obtenue par EDS de $Tl_{0,89}Cr_5Se_8$. Au-dessus de 200 K, l'échantillon présente un caractère métallique avec une résistivité qui augmente avec la température. La résistivité électrique atteint $20 m\Omega.cm$ à 800 K. En dessous de 200 K, une augmentation de la

résistivité survient jusqu'à 40 K, où un pic de résistivité est observé. En diminuant la température, la résistivité électrique diminue et augmente de nouveau à partir de 20 K. Du côté du coefficient Seebeck, une valeur de $300 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ est observée à 800 K. S diminue jusqu'à $160 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 100 K. Il augmente de 100 K à 43 K, un pic est observé à la température de transition magnétique (i.e. $T_N = 43$ K). Le coefficient Seebeck s'effondre en atteignant les températures proches de 0 K. La conductivité thermique a été évaluée à $0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sur toute la gamme de température entre 300 et 800 K. Ce qui a amené à une figure de mérite $ZT = 0,5$ à 800 K. Cette faible κ a permis d'envisager l'augmentation de la figure de mérite en jouant sur la concentration de porteurs de charge tout en gardant l'effet de désordre dans les canaux.

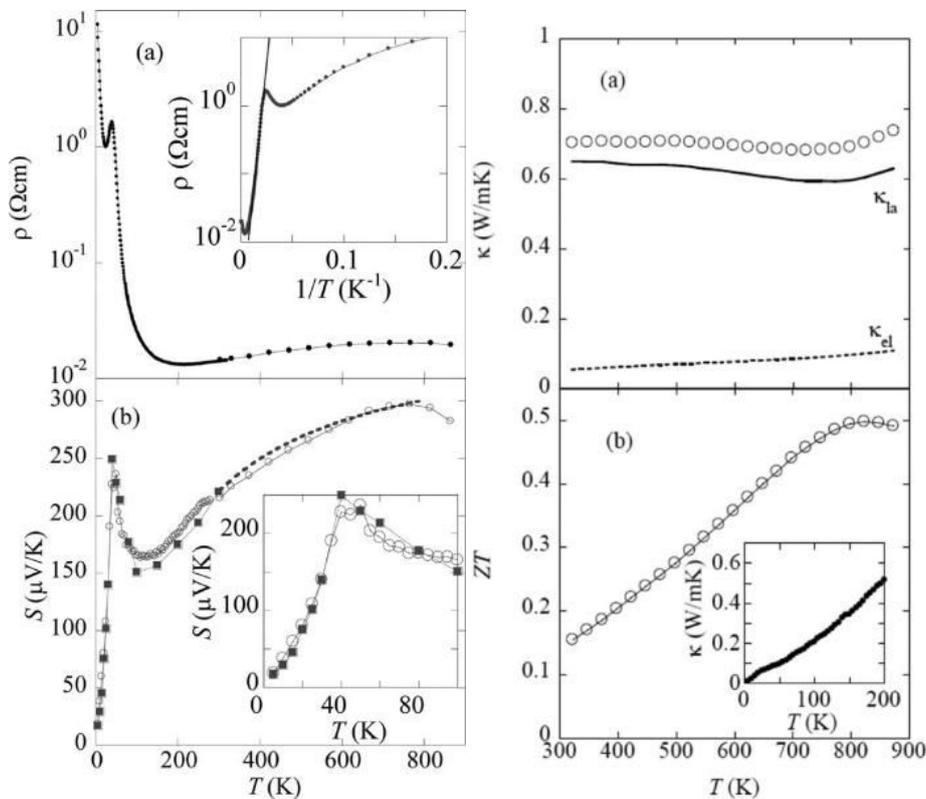
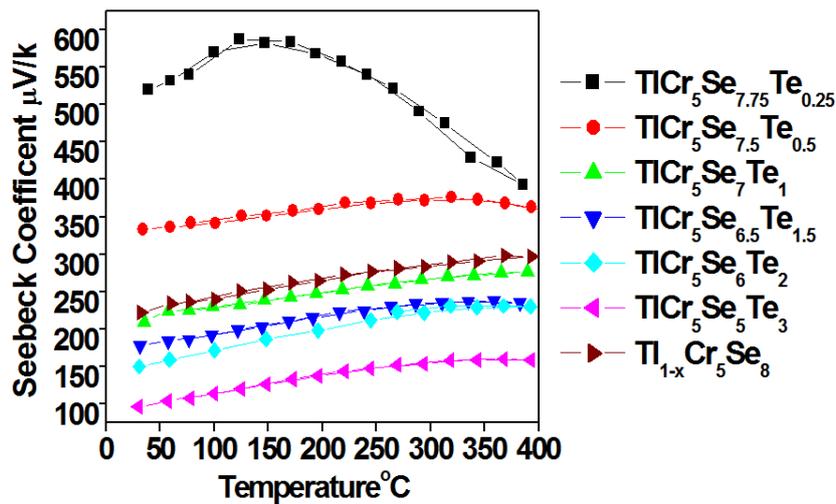
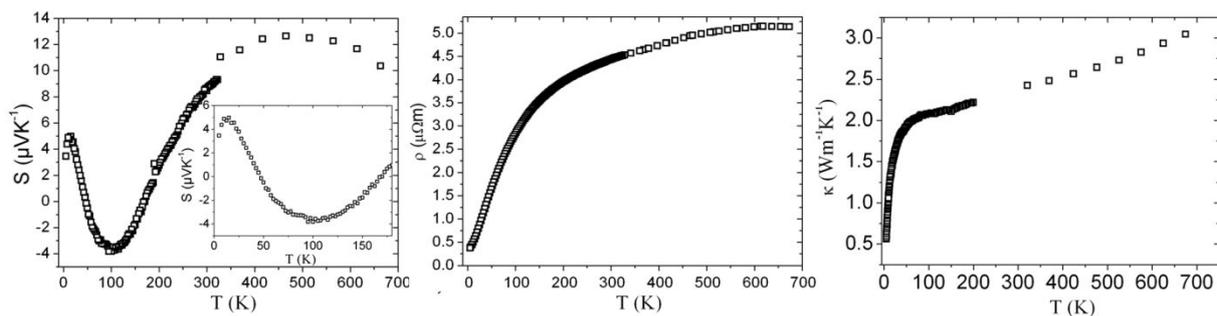


Figure III-3 : Propriétés thermoélectrique de TiCr_5Se_8 : résistivité, coefficient Seebeck, conductivité thermique et figure de mérite ZT . (Image issue de Ref³¹)

Un premier essai non publié montre une modification de S lorsque le composé est dopé au tellure.⁶⁸ S_{max} est trouvé pour la composition $\text{TiCr}_5\text{Se}_{7,75}\text{Te}_{0,25}$. Cette expérience a montré qu'une solution solide $\text{TiCr}_5\text{Se}_{8-x}\text{Te}_x$ existait pour $0 \leq x < 3$.


 Figure III-4 : Influence de la stœchiométrie en tellure dans $TiCr_5Se_{8-x}Te_x$ sur le coefficient Seebeck.

Dans la suite de cette étude, une solution solide $TiV_{5-x}Cr_xSe_8$ a été synthétisée (avec $x = 0-1$ et $\Delta x = 0,2$).³⁴ La structure cristalline des membres de cette solution solide a été déterminée sur monocristal. Les propriétés thermoélectriques de TiV_5Se_8 ont été étudiées. TiV_5Se_8 présente un comportement métallique de 5 K à 700 K pour des valeurs de résistivités entre 4,5 et 5,15 $\mu\Omega.m$. Des valeurs très faibles de S ont été déterminées, environ 14 $\mu V.K^{-1}$ au maximum en valeur absolue, pour des valeurs de conductivité thermique entre 2,5 et 3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ entre 300 et 700 K. La contribution de la κ_{latt} est évaluée à 0,7 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à température ambiante. Une valeur similaire à celle de $TiCr_5Se_8$.


 Figure III-5 : Propriétés thermoélectrique de TiV_5Se_8 : coefficient Seebeck, résistivité et conductivité thermique. (Image issue de Ref³⁴)

III.3 La nouvelle pseudo-hollandite : $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$.

Comme mentionnées dans l'introduction précédente, les études récentes sur les composés de type pseudo-hollandite $TiCr_5Se_8$ et TiV_5Se_8 ont mis en avant les faibles

conductivités thermiques de réseau de cette structure, avec des valeurs aux alentours de $0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ au-dessus de 300 K. $TlCr_5Se_8$ montre une ZT non-négligeable de 0,5 autour de 800 K. À la suite de ces travaux, nous avons poursuivi l'étude des propriétés de transport de cette famille de composé. Nous avons décidé de rechercher de nouveaux composés dans ce type structural. Le thallium étant un élément toxique et sachant que les composés $Ba_{0,51/0,56}Cr_5S_8$ ⁵⁷ sont déjà rapportés dans la littérature, la substitution de Tl par du baryum a été envisagée, et la synthèse de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ a été entreprise.

III.3.1 Synthèse de l'échantillon polycristallin.

Les premiers essais de synthèses en tube scellé ont été réalisés en utilisant les éléments à l'état pur, i.e. Ba, Cr et Se en quantités stœchiométriques. La phase désirée est obtenue mais la réaction du baryum avec le tube en quartz empêche le contrôle de la stœchiométrie en baryum, cette méthode a rapidement été abandonnée. Pour s'affranchir de cette réaction, le précurseur BaSe a été présynthétisé. La synthèse de BaSe en tube scellé carboné a été envisagée, mais pour des raisons de rapidité, de praticité mais aussi pour produire une grande quantité de BaSe, la synthèse de BaSe par broyage mécanique a été tentée et réussie. En utilisant les quantités appropriées de chaque élément, 10 g de ce précurseur sont synthétisés dans des bols de broyage en carbure de tungstène (WC) en utilisant 7 billes de broyage de diamètre 10 mm composées du même matériau. Les éléments précurseurs ont été soumis à 15 cycles de 2 min. Le précurseur a été stocké en boîte à gants pour éviter toute oxydation à l'air ou l'humidité.

Les précurseurs BaSe, Cr et Se ont été placés sans broyage manuel en quantités respectives (0,5 ; 5 ; 7,5) dans un doigt en alumine, placé dans un tube scellé. Le mélange a été porté en 10 heures à 873 K et la température est maintenue pendant 48 heures. Il est refroidi en 10 heures à température ambiante. L'étude du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre a permis de mettre en évidence que même si la phase se formait, une grande majorité de l'échantillon correspondait à du Cr_2Se_3 . Un nouvel essai a été tenté en broyant manuellement l'ensemble des précurseurs au préalable. Après être placés en doigt d'alumine, la poudre en tube scellé est soumise au même cycle thermique que précédemment. La quasi-totalité des réflexions est indexée par la maille de $TlCr_5Se_8$, où $a =$

18,699(1) Å, $b = 3,5942(1)$ Å, $c = 8,9418(9)$ Å et $\beta = 104,70(1)^\circ$.⁵⁶ Les réflexions supplémentaires ne sont pas attribuées à d'autres phases. Nous considérons donc que ces réflexions sont intrinsèques au composé $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$. Sans ambiguïté, cette technique de synthèse s'est avérée être la plus performante.

La poudre a été densifiée en appliquant une température de 973 K pendant 40 min, la montée en température et le refroidissement ont pris chacun 45 min. Une pression de 28 MPa à 50 MPa a été appliquée pendant la montée en température, maintenue à 50 MPa pendant le plateau et est relâchée lors du refroidissement.

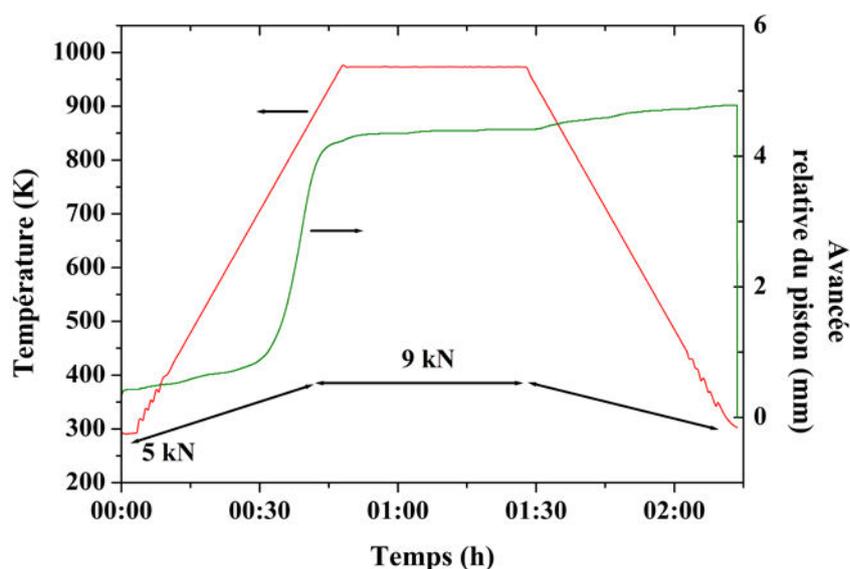


Figure III-6 : Profil de température et d'avancement du piston lors de la mise en forme par SPS de la poudre de $Ba_xCr_5Se_8$ (ici $x = 0,50$) réalisée sous une pression graduelle jusqu'à 9 kN.

Une partie de la pastille obtenue est broyée pour effectuer de nouveau une analyse DRX après densification. Un affinement par la méthode de Le Bail a été réalisé sur un diagramme de diffraction des rayons X (Figure III-7). Il n'y a pas eu de dégradation de la phase par SPS et de nouveau, une majorité des réflexions est indexée par la maille de $TiCr_5Se_8$, mais certaines subsistent. Ces réflexions supplémentaires sont marquées d'une étoile dans (insert de la Figure III-7).

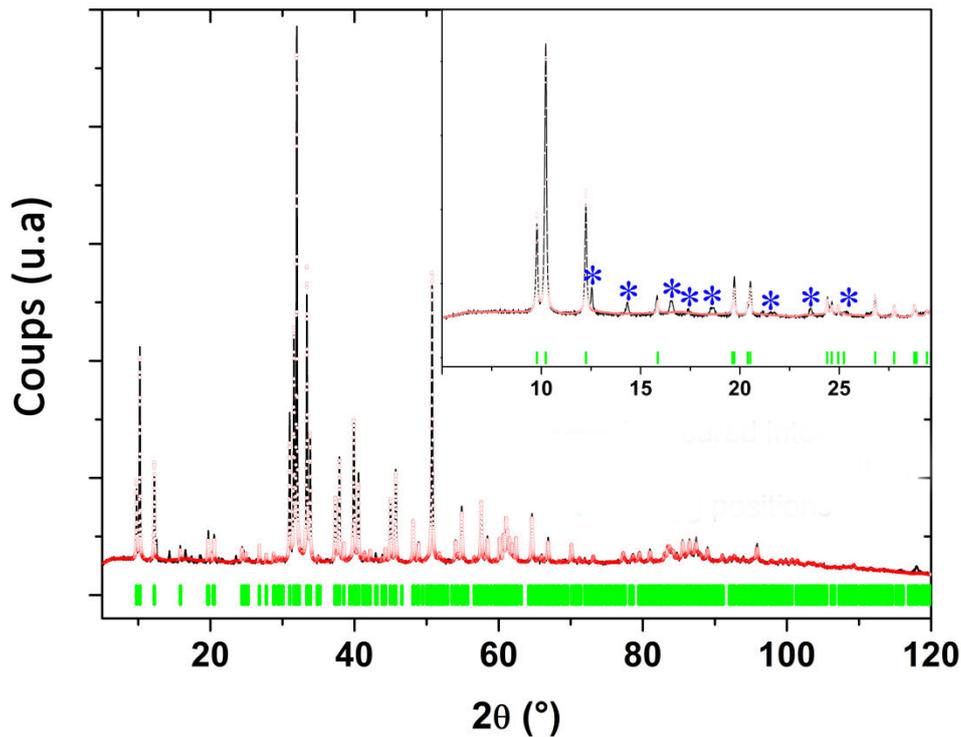


Figure III-7 : Affinement de type Le Bail en prenant en considération une symétrie monoclinique pour $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$. L'insert montre les réflexions non indexées à bas angles, marquées par des étoiles bleues. Le diagramme est représenté comme ceci : intensité observée (courbe noire) et calculée (points rouges). Les positions de Bragg sont représentées par des lignes verticales vertes.

L'existence de surstructure dans cette famille de composés a été démontrée, en effet, les études de Petricek et al.⁵⁷ et de Bronsema et al.^{64,67} ont mis en évidence la présence d'une mise en ordre cationique dans les canaux des pseudo-hollandites. Les cations dans les canaux s'arrangeront dans l'espace et ceci entrainera une multiplication de la maille cristalline. Dans l'étude de Petricek et al, le sulfure $Ba_xCr_5S_8$ cristallise sous deux valeurs de x , $x \approx 0,56$ et $x \approx 0,5$. Dans le cas où $x \approx 0,56$, les atomes de Ba s'ordonnent dans une supermaille où $c' = 9c$, et lorsque $x \approx 0,5$ une superstructure bidimensionnelle apparait selon b et c , multipliant b par 2 et positionnant en alternance les atomes selon z .⁵⁷

En effectuant des essais de multiplication de maille, les affinements par la méthode Le Bail ont permis de mettre en évidence que ces réflexions pouvaient être indexées en multipliant les paramètres a et b par deux. En ajoutant et modifiant les coordonnées des atomes, l'affinement Rietveld n'a pas permis d'atteindre des facteurs de reliabilité acceptables. Malgré la connaissance de l'existence de ces arrangements cationiques, les

précédents affinements de structure ont tous été réalisés en considérant des composés isostructuraux à $TlCr_5Se_8$. Il devient donc nécessaire de résoudre la structure de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ par diffraction des rayons X sur monocristal pour s'assurer de la raison de ces réflexions supplémentaires.

III.3.2 Synthèse des monocristaux et résolution structurale.

Plusieurs techniques de synthèses ont été entreprises pour faire croître des cristaux. Le mélange direct de Ba, Cr et Se soumis à de hautes températures a permis de n'obtenir que des fagots de fines aiguilles impossibles à trier. Un excès de Se (0,15 g) ajouté à de la poudre de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ synthétisée (0,5 g) a été chauffée à 1373 K pendant un jour, et refroidie de 5 K.h⁻¹, la méthode de flux a permis d'obtenir des cristaux adaptés à la diffraction X sur monocristaux.

Une première investigation à température ambiante a permis de mettre en évidence la qualité de différents cristaux grâce à des scans large en Ω . Le logiciel APEX2³⁵ a été utilisé pour indexer les données collectées dans une maille de symétrie monoclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 18,6582(7)$ Å, $b = 3,5885(1)$ Å, $c = 8,9212(4)$ Å, et $\beta = 104,604(2)^\circ$. Ces paramètres sont en accord avec ceux observés pour la phase $TlCr_5Se_8$.⁵⁶ Une reconstruction des plans de bases a été possible grâce au logiciel CrysAlis.³⁸ Les plans $(h0l)^*$ et $(0kl)^*$ sont en accord avec la maille monoclinique. Cependant, le plan $(hk0)^*$ montré en Figure III-8 révèle des conditions d'extinction en conflit avec une maille monoclinique, ou une symétrie supérieure. Une analyse accrue de ce plan et des conditions d'extinction dévoile la présence d'une macle. Ici avec un cristal possédant une symétrie très proche de la symétrie monoclinique, nous sommes dans le cas d'une macle par pseudo-mériédrie. La description de l'ensemble des réflexions de l'espace réciproque ainsi que la prise en compte des conditions d'extinctions inattendues est possible en utilisant une nouvelle maille ayant les paramètres suivants : $a_1 \approx 9,5$ Å, $b_1 \approx 7,2$ Å, $c_1 \approx 8,9$ Å, $\alpha_1 \approx 90^\circ$, $\beta_1 \approx 104^\circ$, et $\gamma_1 \approx 101^\circ$. Un miroir perpendiculaire à l'axe a^* est déterminé comme opération de macle (Figure III-8). L'hypothèse d'un abaissement de symétrie et de la présence d'une macle est confirmée en utilisant le logiciel cellnow.³⁹ L'intégration des données est réalisée avec le logiciel SAINT³⁶ à partir des données extraites du logiciel cellnow. L'intégration prend en compte la matrice correspondante aux deux domaines de macle.

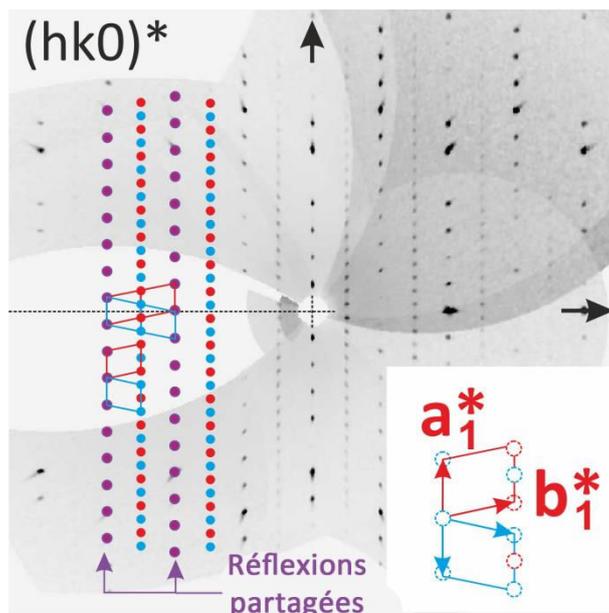


Figure III-8 : Reconstruction du plan $(hk0)^*$ à l'aide du logiciel CrysAlis à partir de la diffraction sur monocristal, les réflexions de chaque domaine (bleues et rouges) et les réflexions partagées (violet).

Les corrections d'absorption et d'échelle, en considérant la présence des domaines maclés, ont été réalisées en utilisant le programme Twinabs.⁴⁰ Deux fichiers de réflexions sont créés, les fichiers hklf4 et hklf5. Le premier, hklf4, contient l'ensemble des réflexions traité comme un seul jeu de données et sert à résoudre la structure, le deuxième, hklf5, contient les réflexions partagées et différencie les réflexions propres à chaque domaine permettant l'affinement de la structure. La structure est déterminée en utilisant l'algorithme de *charge-flipping* inclus dans le programme Superflip.⁴¹ Un premier modèle structural est obtenu et affiné avec Jana2006,⁴² une analyse de la carte des résidus de densité électronique a permis la localisation de tous les sites atomiques manquants. Une seconde étape d'affinement est réalisée en utilisant le fichier hklf5, l'affinement de la fraction de macle amène à voir l'existence de deux domaines en proportion quasi-identique, avec 0,4950(13) pour le domaine 1. Pour une comparaison aisée avec les autres pseudo-hollandites, la description de la structure qui suit ne sera pas standardisée au regard de l'origine et des coordonnées.

La structure cristalline peut être décrite avec un site à l'origine de la maille (sur le centre d'inversion $\bar{1}$) occupé par le baryum, huit sites occupés Se et cinq occupés par du Cr en positions générales. L'affinement de la position du Ba a amené à une valeur d'occupation de 0,9122(6), révélant l'existence d'environ 8.8 % de lacunes distribuées aléatoirement sur le

site. Un calcul des résidus de densité électronique a mis en évidence un résidu de densité électronique sur la position spéciale $(0 ; \frac{1}{2} ; 0)$. Cette position se trouve dans les canaux et les distances sont compatibles à l'occupation de cette position par du baryum. Ainsi, un second site de Ba(2) est introduit et l'affinement de l'occupation amène à une occupation partielle d'environ 7,7 %. Les paramètres de déplacements anisotropes du Ba(2) ont été fixés comme égaux à ceux du Ba(1), sachant que l'occupation du Ba(2) est largement minoritaire comparée à celle du Ba(1). La stœchiométrie totale affinée du baryum est donc 0,484 ; toutefois, pour simplifier la discussion, le composé sera écrit $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$. Le facteur d'accord final est de 0,0693 pour une qualité d'ajustement de 1,51. L'affinement a mené aux paramètres de maille suivants : $a = 9,5084(4) \text{ \AA}$, $b = 7,1788(3) \text{ \AA}$, et $c = 8,9296(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 89,9979(16)^\circ$, $\beta = 104,396(2)^\circ$, et $\gamma = 100,887(2)^\circ$. Toutes les informations sur l'acquisition du monocristal de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ sont inscrites dans le Tableau III-3. Le Tableau III-4 liste les coordonnées atomiques affinées, les paramètres de déplacements atomiques (ADP) ainsi que leurs déviations standards. Le Tableau III-5 rapporte les distances interatomiques. Il est à noter que les réflexions qui n'étaient pas indexées sur la Figure III-7, le sont désormais en prenant la symétrie triclinique et les paramètres de maille correspondants.

Tableau III-3 : Données cristallographiques pour le monocristal $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$.

Données physiques, cristallographiques et analytiques			
formule	$Ba_xCr_5Se_8$, $x = 0,484$		
masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	958,09		
système cristallin	triclinique		
groupe d'espace	$P\bar{1}$ (No.2)		
paramètres de maille			
a (Å)	9,5084(4)	α (°)	89,998(2)
b (Å)	7,1788(3)	β (°)	104,396(2)
c (Å)	8,9296(4)	γ (°)	100,887(2)
V (Å ³)	579,05(4)	Z =	2
densité calc. ($g \cdot cm^{-3}$)	5,4952		
fractions de macles	0,4951(13) / 0,5049(13)		
Collecte des données			
température (K)	293		
diffractomètre	Kappa CCD (Bruker-Nonius)		
radiation	MoK α (0,71069 Å)		
couleur du cristal	noir		
description du cristal	aiguilles plates		
taille du cristal (mm ³)	0,628 × 0,054 × 0,028		
coeff. d'absorption linéaire (cm^{-1})	312,41		
mode de scan	Ω/φ		
gamme d'enregistrement en 2θ (°)	$4,5^\circ < 2\theta < 72,22^\circ$		
gamme d'hkl	$-15 \leq h \leq 15$	$-11 \leq k \leq 11$	$0 \leq l \leq 14$
no de réflexions mesurées	9287		
Réduction des données			
n° de réflexions indépendantes	6979		
R_{int} (%)	5,55		
correction d'absorption	méthode numérique (SADABS)		
coeff. de transmission.	0,228717 - 0,437962		
réflexions indépendantes avec $I > 3,0 \sigma(I)$	4061		
Affinement			
R1 (%) (all/obs)	9,91 / 5,52		
wR2 (%) (all/obs)	6,93 / 6,47		
G.O.F. (all/obs)	1,51 / 1,86		
no de paramètres affinés	128		
résidus électroniques de différence des cartes de Fourier observées et calculées ($e^- \cdot \text{Å}^{-3}$)	[- 5,4 , + 4,4]		

Tableau III-4 : Coordonnées affinées, paramètres de déplacements atomiques, et leurs déviations standards estimées pour le monocristal de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$.

atome	position de Wyckoff	occ	x	y	z	U_{iso}
Ba(1)	1a	0,890(2)	0	0	0	0,01953(16) ^a
Ba(2)	1c	0,0774(14)	0	0,5	0	0,01953(16) ^a
Cr(1)	2i	1	0,99995(5)	0,75023(7)	0,50006(6)	0,0085(3)
Cr(2)	2i	1	0,59178(7)	0,3940(3)	0,16427(8)	0,0078(3)
Cr(3)	2i	1	0,68628(7)	-0,0788(3)	0,51794(8)	0,0085(2)
Cr(4)	2i	1	0,41144(7)	0,1054(3)	-0,16426(7)	0,0080(2)
Cr(5)	2i	1	0,68645(7)	0,4221(3)	0,52009(8)	0,0084(2)
Se(1)	2i	1	0,85265(4)	0,9625(2)	0,33673(5)	0,00809(18)
Se(2)	2i	1	0,47849(4)	0,3721(2)	0,65786(5)	0,00748(17)
Se(3)	2i	1	0,66604(4)	0,1663(2)	0,00592(5)	0,00848(18)
Se(4)	2i	1	0,83082(4)	0,7089(2)	0,68111(5)	0,00898(17)
Se(5)	2i	1	0,85197(4)	0,4625(2)	0,33938(5)	0,00824(18)
Se(6)	2i	1	0,47883(4)	-0,1298(2)	0,65658(5)	0,00759(17)
Se(7)	2i	1	0,33606(4)	0,3319(2)	-0,00558(5)	0,00843(18)
Se(8)	2i	1	0,83051(4)	0,2078(2)	0,68065(5)	0,00891(17)
atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba(1)	0,0206(3)	0,0247(3)	0,0110(2)	0,0048(2)	-0,00041(17)	-0,0004(2)
Ba(2)						
Cr(1)	0,0086(4)	0,0092(6)	0,0076(4)	0,0019(12)	0,0019(3)	0,0005(13)
Cr(2)	0,0078(3)	0,0072(4)	0,0078(3)	0,0000(8)	0,0020(3)	-0,0001(9)
Cr(3)	0,0080(3)	0,0085(4)	0,0092(3)	0,0006(8)	0,0031(3)	-0,0013(10)
Cr(4)	0,0079(3)	0,0074(4)	0,0079(3)	-0,0006(8)	0,0019(3)	0,0000(9)
Cr(5)	0,0076(3)	0,0085(4)	0,0090(3)	0,0005(8)	0,0027(3)	-0,0014(10)
Se(1)	0,0063(2)	0,0089(3)	0,0088(2)	0,0021(6)	0,00105(16)	0,0010(7)
Se(2)	0,0075(2)	0,0078(3)	0,0082(2)	0,0021(6)	0,00341(16)	0,0018(7)
Se(3)	0,0082(2)	0,0098(3)	0,0080(2)	0,0031(6)	0,00222(17)	0,0002(7)
Se(4)	0,0083(2)	0,0096(3)	0,0087(2)	0,0008(6)	0,00221(16)	-0,0012(7)
Se(5)	0,0064(2)	0,0091(3)	0,0088(2)	0,0020(6)	0,00082(16)	0,0009(7)
Se(6)	0,0074(2)	0,0080(3)	0,0083(2)	0,0020(6)	0,00349(16)	0,0017(7)
Se(7)	0,0083(2)	0,0098(3)	0,0077(2)	0,0029(6)	0,00200(17)	0,0002(7)
Se(8)	0,0083(2)	0,0098(3)	0,0086(2)	0,0016(6)	0,00224(16)	-0,0003(7)

a. fixés comme égaux

Tableau III-5 : Distances interatomiques et leurs déviations standards calculées à partir de l'étude sur le monocristal de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$.

	at 1	at 2	distance	at 1	at 2	distance	
Ba-Se dans les tunnels	Ba(1)	Se(1)	3,6095(5)	Ba(2)	Se(3)	3,6103(8)	
		Se(3)	3,6094(8)		Se(4)	3,4027(9)	
		Se(4)	3,3936(9)		Se(5)	3,6354(5)	
		Se(7)	3,6183(8)		Se(7)	3,6340(8)	
		Se(8)	3,4025(9)		Se(8)	3,4011(9)	
Cr-Se dans le plan et dans les chaines	Cr(1)	Se(1)	2,4905(12)	Cr(2)	Se(2)	2,5962(19)	
		Se(1)	2,4966(12)		Se(3)	2,470(2)	
		Se(4)	2,5299(7)		Se(5)	2,5347(7)	
		Se(5)	2,4909(12)		Se(6)	2,5809(19)	
		Se(5)	2,4855(12)		Se(7)	2,4836(7)	
	Cr(3)	Se(8)	2,5305(7)	Se(7)	2,515(2)		
		Se(1)	2,5109(9)	Cr(3)	Se(6)	2,5493(9)	
		Se(2)	2,6233(18)		Se(6)	2,6091(18)	
		Se(4)	2,4758(19)		Se(8)	2,4838(19)	
	Cr-Cr dans le plan et dans les chaines	Cr(1)	Cr(1)	3,5929(8)	Cr(2)	Cr(4)	3,580(3)
Cr(1)			3,5859(8)	Cr(4)		3,599(3)	
Cr(3)			3,4708(14)	Cr(3)	Cr(3)	3,8577(17)	
Cr(3)			3,4743(13)		Cr(5)	3,583(3)	
Cr(5)			3,4755(13)		Cr(5)	3,596(3)	
Cr(2)		Cr(5)	3,4806(14)	Cr(5)	3,8538(16)		
		Cr(2)	3,5248(18)	Cr(4)	Cr(4)	3,4982(18)	
		Cr(4)	3,4637(17)				
Cr-Cr connexion plan/chaine		Cr(2)	Cr(5)	3,0750(10)	Cr(3)	Cr(4)	3,0575(9)
Se-Se les plus courtes		Se(1)	Se(1)	3,4658(6)	Se(4)	Se(5)	3,5100(12)
	Se(2)	Se(2)	3,4321(12)	Se(5)	Se(5)	3,4431(6)	
	Se(3)	Se(3)	3,5594(11)	Se(6)	Se(6)	3,4250(12)	

III.3.3 Description de la structure cristalline.

L'abaissement de symétrie d'une maille monoclinique à une maille triclinique entraîne un doublement des sites cristallographiques qui ne sont pas en positions spéciales. Tous les atomes sont trouvés en position $2i$, sauf dans le cas des deux atomes de baryum Ba(1) et Ba(2) qui se situent en position 1a et 1c, respectivement. Les atomes de chrome se trouvent sur cinq positions différentes et les atomes de sélénium sont disposés sur huit sites cristallographiques. La Figure III-9 montre la structure de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$.

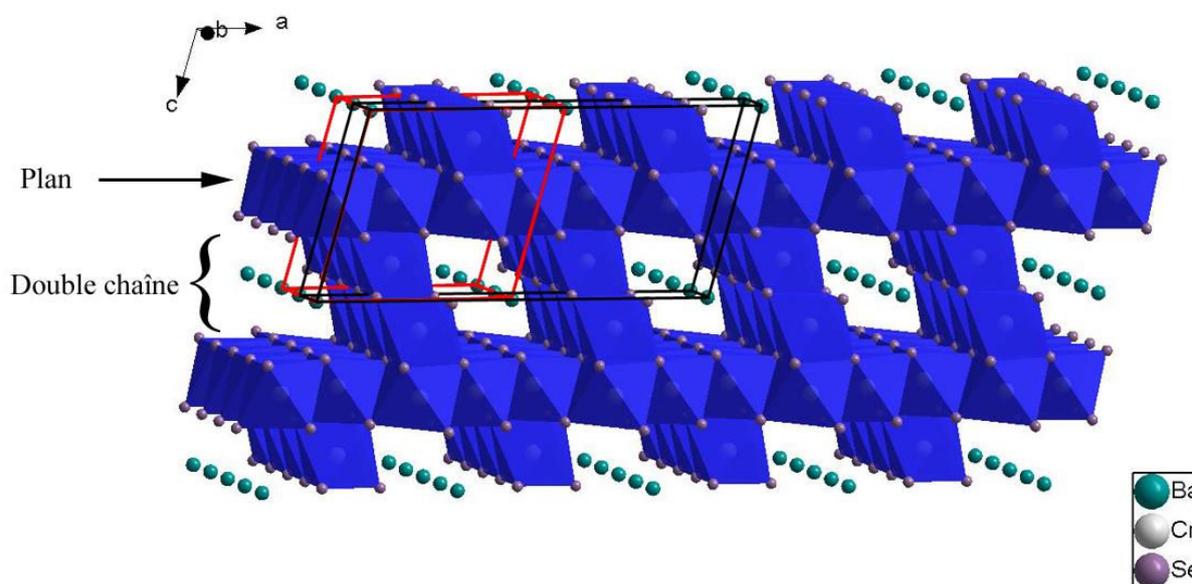


Figure III-9 : Structure cristalline affinée à partir de l'analyse sur monocristal de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$, avec la maille triclinique représentée en rouge. Pour comparer les paramètres de maille, la maille en noire correspond aux paramètres de maille des pseudo-hollandites usuelles. Les codes couleurs sont repris dans le paragraphe suivant.

Malgré le changement de symétrie, la charpente du réseau reste similaire à celle des pseudo-hollandites précédemment rapportées pour des paramètres de maille $a \approx \frac{1}{2}a^+$, $b \approx 2b^+$, où a^+ et b^+ sont les paramètres de mailles dans le système monoclinique. L'angle γ diffère aussi des 90° trouvés dans la maille monoclinique. Néanmoins la description structurale suivante est donnée en prenant en considération les nouvelles positions des atomes comme définies dans la maille triclinique. Tous les atomes de Cr sont entourés de six atomes de sélénium et forment des octaèdres $CrSe_6$. Les octaèdres $Cr(1)Se_6$, $Cr(3)Se_6$ et $Cr(5)Se_6$ partagent leur arêtes pour former un réseau hexagonal en deux dimensions suivant

le plan ab . Les octaèdres $Cr(2)Se_6$ et $Cr(4)Se_6$ partagent quant à eux leurs arêtes pour former une double chaîne unidimensionnelle selon b , en forme de zigzag. Les plans d'octaèdres sont reliés par les faces des octaèdres des doubles chaînes, respectivement $Cr(2)Se_6$ à $Cr(5)Se_6$ et $Cr(3)Se_6$ à $Cr(4)Se_6$. Cette disposition forme des tunnels infinis selon l'axe cristallographique b , où les atomes de baryum sont localisés.

Comme mentionnée dans le paragraphe précédent, la connexion entre les plans et les chaînes se fait par partage de faces. Les distances Cr-Cr au niveau de cette connexion sont $d_{Cr(2)-Cr(5)} = 3,0750(10)$ Å et $d_{Cr(3)-Cr(4)} = 3,0575(9)$ Å. Dans le plan hexagonal, les distances Cr-Cr s'étendent entre $3,4708(14)$ Å et $3,4806(14)$ Å. Les plus petites distances Cr-Cr sont trouvées pour $d_{Cr(2)-Cr(4)} = 3,4637(17)$ Å. Les distances Cr-Cr sont plus courtes au niveau de la connexion que dans le plan hexagonal ou dans la double chaîne. Cette observation est en accord avec la précédente étude sur $TlCr_5Se_8$.⁵⁶

Les atomes de baryum sont situés dans les canaux et sont entourés de 10 séléniums, dans un cube coiffé de deux atomes de sélénium sur deux faces opposées. Les distances Ba-Se s'étendent entre $3,3936(9)$ Å et $3,6354(5)$ Å. Les distances cations-Se sont similaires à celles trouvées dans d'autres pseudo-hollandites à base de thallium, de métaux alcalins ou d'alcalino-terreux, tels que $TlCr_5Se_8$ ($d_{Tl-Se_{min}} = 3,520$ Å),⁵⁶ TlV_5Se_8 ($d_{Tl-Se_{min}} = 3,394$ Å),⁵⁶ $Ba_{0,5}Cr_5S_8$ ($d_{Ba-S_{min}} = 3,257$ Å),⁵⁷ KCr_5Se_8 ($d_{K-Se_{min}} = 3,444$ Å)⁵⁹ et $RbCr_5Se_8$ ($d_{Rb-Se_{min}} = 3,493$ Å).⁶¹

III.4 Structure et propriétés magnétiques de l'échantillon polycristallin $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$.

III.4.1 Étude préliminaire des propriétés magnétiques de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$.

Les propriétés magnétiques de notre composé de départ, $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$, ont été étudiées. Les premières mesures de susceptibilité effectuées sur l'échantillon polycristallin de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ ont rapidement conclu que ce composé est antiferromagnétique avec une transition à 58 K (Figure III-10). La loi de Curie-Weiss a permis d'extraire une température de Debye aux alentours de -180 K et un moment effectif à $3,95 \mu_B/Cr$. Cette température de Debye est en accord avec des interactions antiferromagnétiques et est similaire à celle citée dans le cas d'autres pseudo-hollandites. La valeur du moment effectif est en accord avec la valeur théorique du moment effectif du chrome de $3,87 \mu_B/Cr^{3+}$. La courbe d'aimantation de

la Figure III-11 montre un composé fortement antiferromagnétique, il présente des moments résiduels très inférieurs à la valeur de saturation de $3 \mu_B/Cr$.

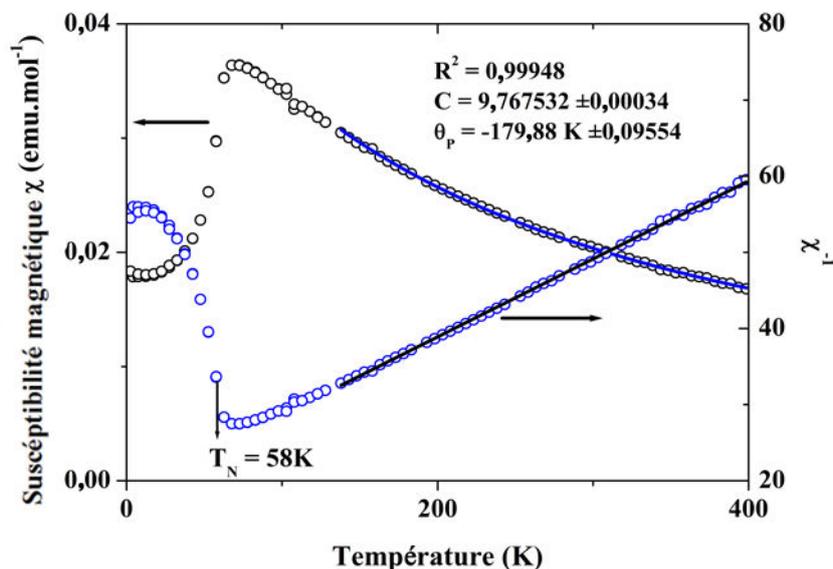


Figure III-10 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la poudre de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ sous 0,1 T. Les droites colorée et noire correspondent aux affinements linéaires par la loi de Curie-Weiss.

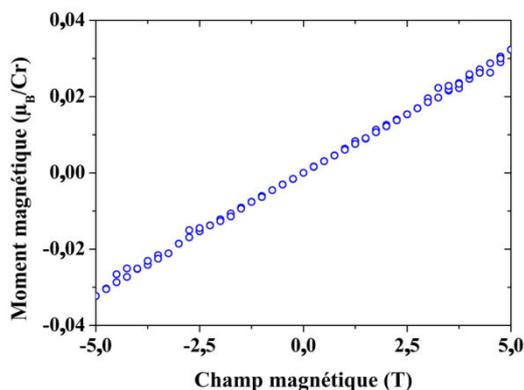


Figure III-11 Aimantation magnétique de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ entre -5 et 5 T.

III.4.2 Structure magnétique de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$.

Une étude par diffraction neutronique en température (de 1,5 K à 280 K) sur le diffractomètre G4.1 a été réalisée par F. Damay au LLB, Saclay, Paris et ceux afin de déterminer la structure magnétique du composé $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ (Figure III-12). Comme vu dans la partie III.4.1, la phase présente une transition antiferromagnétique en dessous de 58 K. L'étude par diffraction neutronique met en avant l'apparition de réflexions satellites en

dessous de 60 K, l'intensité de ces réflexions augmente jusqu'à environ 30 K, puis reste stable jusqu'à 1,5 K. L'ordre magnétique semble ainsi s'établir entre 60 K et 30 K, et est fixé pour des températures inférieures à 40 K. Aucune réflexion liée à une impureté magnétique n'est détectée à basse température.

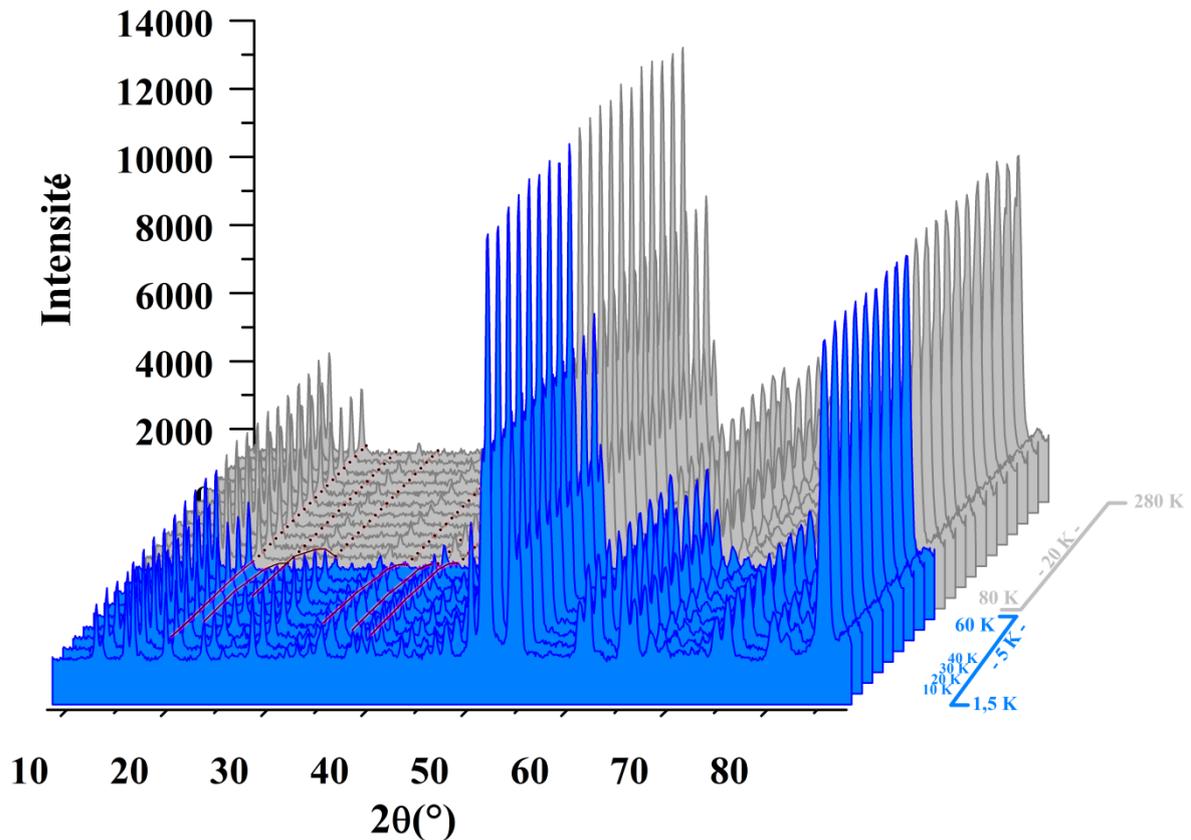


Figure III-12 : Évolution des diagrammes de diffraction des neutrons de l'échantillon $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ en fonction de la température ($280 \geq T \geq 1,5$ K). Les données en grises correspondent aux diagrammes dans la phase paramagnétique, lorsque celles en bleu sont dans le domaine antiferromagnétique. Des traits rouges sur 5 des réflexions magnétiques montrent l'augmentation de l'intensité de ces réflexions lors de la mise en ordre magnétique.

L'utilisation du logiciel ksearch disponible dans FullProf⁴⁴ a permis d'indexer les réflexions satellites issues de la maille magnétique. Le vecteur de propagation magnétique est de $(0; 0,5; 0,5)$. La maille magnétique sera doublée selon b et c . Ainsi l'ajout du vecteur de propagation magnétique dans le fichier d'affinement permet de générer les réflexions satellites issues de la phase magnétique (voir barres bleues dans la partie basse de la Figure III-13). Les cinq positions atomiques des atomes de chrome, le groupe d'espace et le vecteur de propagation sont renseignés dans le logiciel Baslreps de FullProf,⁴⁴ le logiciel permet d'obtenir deux représentations irréductibles (Tableau III-6).

Tableau III-6 : Représentations irréductibles.

	Groupe d'espace magnétique	1	1	$x; y; z$	$\bar{x}; \bar{y}; \bar{z}$
Γ_1	$P_s \bar{1}$	1	1	$u; v; w$	$u; v; w$
Γ_2	$P_s \bar{1}$	1	$\bar{1}$	$u; v; w$	$\bar{u}; \bar{v}; \bar{w}$

Les deux représentations donnent un résultat identique, seule une translation de $(0; 0,5; 0)$ dans les coordonnées de la maille nucléaire est observée pour passer d'une représentation à l'autre, mais cela ne change fondamentalement pas les interactions entre les atomes de chrome. Ainsi la première représentation sera utilisée dans la suite de ce travail, pour les représentations et pour les tableaux.

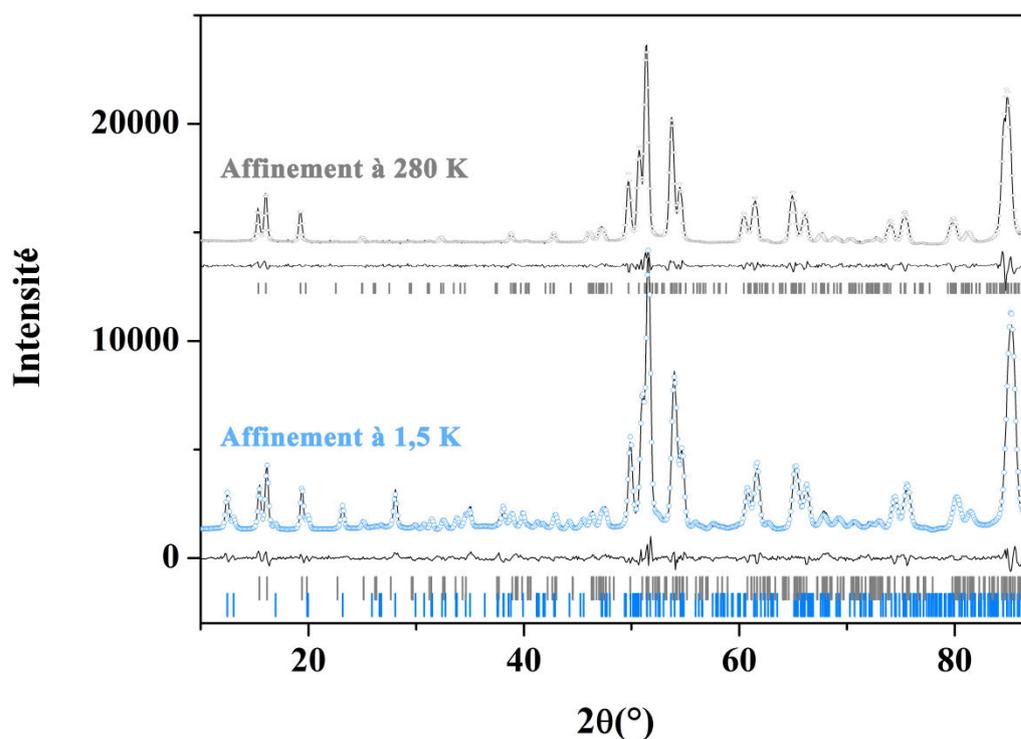


Figure III-13 : Affinements par la méthode Rietveld sur les diagrammes de diffraction des neutrons : (haut) à 280 K, seule la maille nucléaire est considérée (a ; b ; c), (bas) à 1,5 K, la maille magnétique est prise en compte (a ; 2b ; 2c). Les diagrammes sont représentés comme ceci : intensités observées (ligne noire), calculées (points gris ou bleus) et la différence (ligne noire). Les positions de Bragg sont représentées par des barres grises (associées à la maille nucléaire) et bleues (réflexions satellites de la maille magnétique).

La faible résolution du diffractomètre G4.1 et le temps de mesure relativement court n'ont pas permis d'affiner les positions atomiques, ni les occupations du baryum. Un étude est en cours sur le diffractomètre G4.4 grâce aux mesures de F. Porcher. En attendant ces données, les valeurs du monocristal ont été utilisées pour l'affinement. L'affinement des

paramètres de Cagliotti, du zéro ainsi que des paramètres de maille ont été réalisés sur le diagramme à 280 K (Figure III-13(haut)). Les paramètres de Cagliotti à 280 K ont été conservés pour les affinements jusqu'à l'affinement à 1,5 K (Figure III-13(bas)).

En effectuant la série d'affinement pour chaque température, on peut extraire en premier lieu l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température (Figure III-14). Bien que les angles α et γ ne semblent pas être impactés par la baisse de température entre 280 K et 60 K, sur cette même gamme de température, la valeur des paramètres a , b , c et l'angle β diminue linéairement. Par exemple c diminue de 0,3 % par rapport à sa valeur à 280 K. A la transition magnétique autour de 58 K, la maille est impactée et on observe une modification plus importante des paramètres de maille et des angles. La maille cristallographique se contracte et passe d'un volume d'environ 583 \AA^3 à 578 \AA^3 , à 280 K et 1,5 K respectivement.

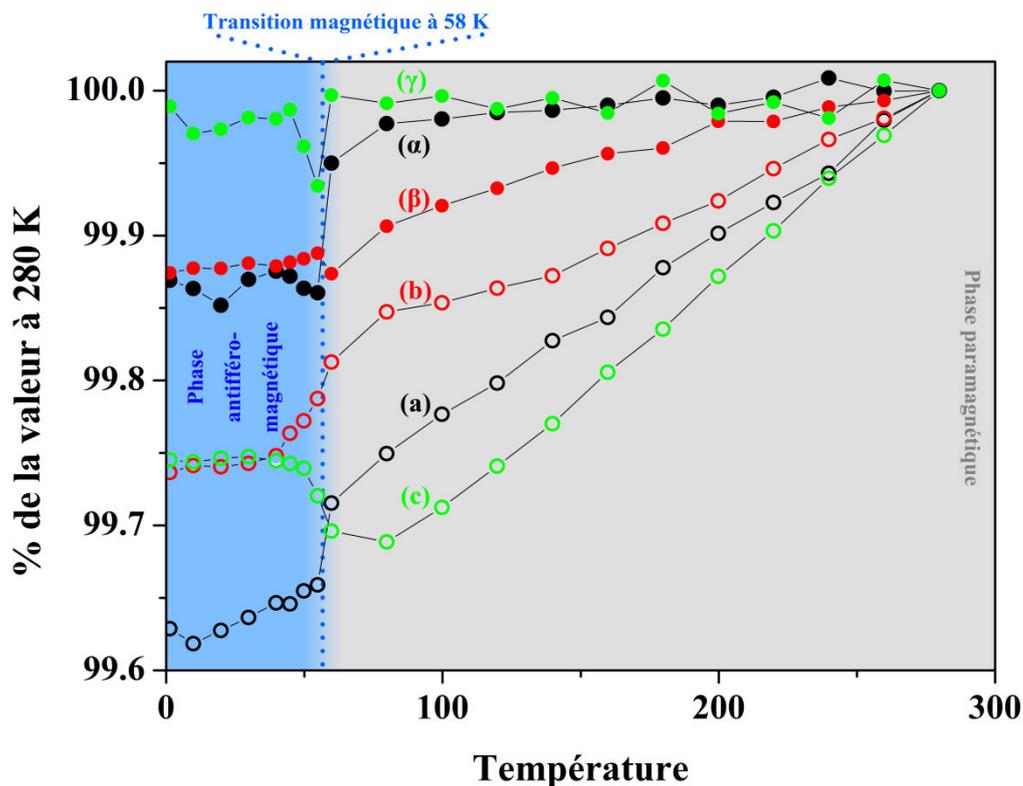


Figure III-14 : Évolution en température des paramètres de maille en pourcentage par rapport aux valeurs à 280 K. Ces paramètres ont été calculés par affinement Rietveld sur les différents diagrammes de diffraction des neutrons.

La maille magnétique est déterminée à 1,5 K (Figure III-15), les moments magnétiques se rangent dans le plan ab et de façon antiferromagnétique dans toutes les colonnes de chrome. Dans les binaires ou ternaires de chalcogénures de chrome présentant des octaèdres CrX_6 reliés par leur arêtes, les interactions antiferromagnétiques apparaissent pour des distances $Cr-Cr = 3,38 \text{ \AA}$ et deviennent ferromagnétiques à environ $3,52 \text{ \AA}$.^{69,70} Ces deux valeurs semblent être respectées pour celles observées dans les deux pseudo-hollandites dont la structure magnétique a été déterminée (i.e. $TlCr_5Se_8$ ⁷¹ avec une maille magnétique $a^+ \times b^+ \times 2c^+$ et $RbCr_5S_8$ ⁷² avec $2a^+ \times 2b^+ \times 2c^+$). Les distances $Cr-Cr$ les plus courtes dans $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ sont $d_{Cr(2)-Cr(5)} = 3,0750(10) \text{ \AA}$ et $d_{Cr(3)-Cr(4)} = 3,0575(9) \text{ \AA}$, comme mentionné auparavant (paragraphe III.3.3), elles correspondent à la connexion des deux entités. Ces distances seront obligatoirement associées à un échange direct antiferromagnétique. Les distances étant autour de $3,50 \text{ \AA}$ (voir distances $Cr-Cr$ dans le Tableau III-5), l'application des deux règles précédentes pour certaines autres distances $Cr-Cr$ ne permet pas d'identifier directement le type d'échange. Cependant la symétrie exige un échange ferromagnétique des interactions entre les $Cr(2)$ et $Cr(4)$. En couplant ceci à l'échange entre les $Cr(2)-Cr(5)$ et $Cr(3)-Cr(4)$, l'interaction $Cr(3)-Se-Cr(5)$, dont l'angle est d'environ 90° (Figure III-15), oblige ce super-échange à être antiferromagnétique malgré les règles de Goodenough-Kramers-Anderson.⁷³ Ce super-échange antiferromagnétique avait déjà été observé dans $TlCr_5Se_8$.⁷¹ À ce stade chaque colonne de chrome, i.e. double chaîne et colonne de $Cr(3)/Cr(5)$ s'annulent indépendamment. Ainsi les interactions des $Cr(1)-Cr(3)/Cr(5)$ seront ferromagnétique et antiferromagnétique, respectivement, et ce malgré des distances quasi-identiques. Pour conserver la multiplication de la maille $a \times 2b \times 2c$, l'annulation des moments magnétiques et obtenir un résultat en accord avec la représentation irréductible, plusieurs modèles sont acceptables. Cependant, les facteurs de reliabilité pour l'affinement de la structure magnétique à 1,5 K permettent d'affirmer que l'on observe une mise en ordre de type $\rightarrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow$ dans chaque colonne de chrome selon b ($R_{B,nucléaire} = 2,27 \%$; $R_{F,nucléaire} = 2,00 \%$ et $R_{magnétique} = 4,34 \%$).

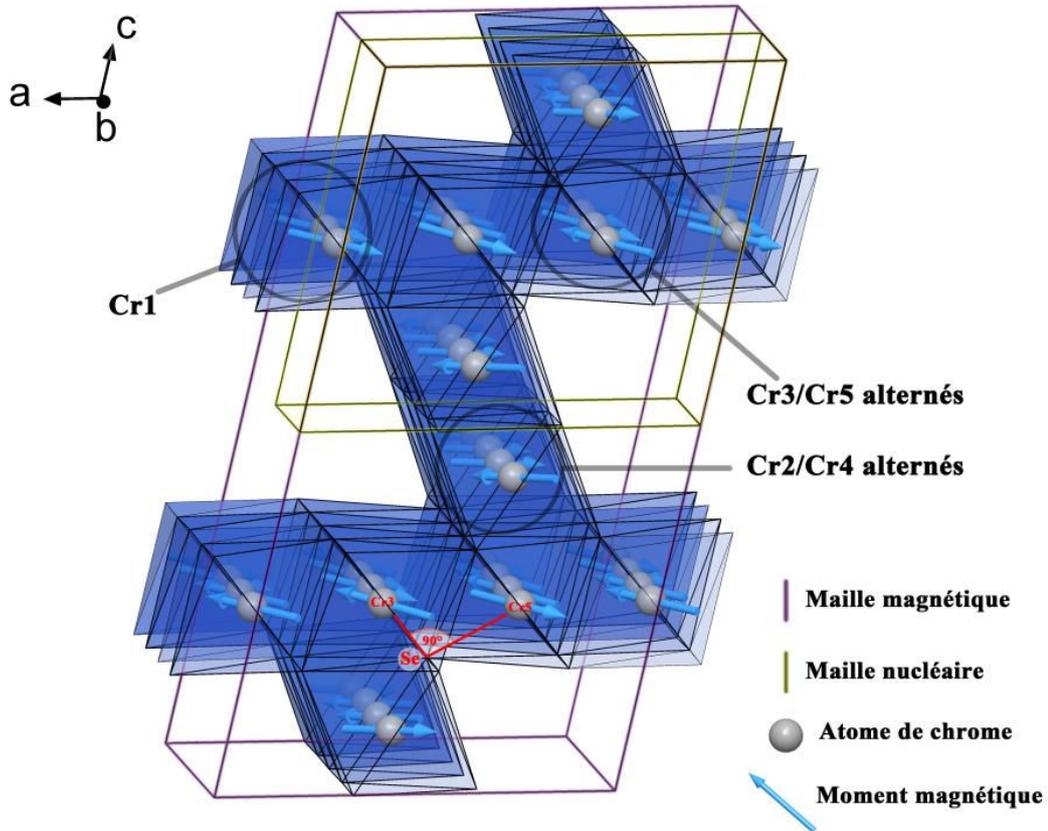


Figure III-15 : Représentation des octaèdres de chrome (numérotés) dans les mailles nucléaire et magnétique. L'orientation des moments des chromes sont représentées par des flèches bleues, une inversion des moments se réalise dans chaque colonne selon b tous les deux moments. L'angle $Cr(3)-Se-Cr(5)$ est représenté dans le bas de l'image.

Les affinements à basses températures (de 60 à 1,5 K) permettent également d'affiner progressivement l'orientation des moments magnétiques du chrome. En séparant les chromes Cr1, Cr2/Cr4 et Cr3/Cr5, on observe une mise en ordre progressive (Figure III-16). Les moments des Cr1 sont les premiers à s'orienter dans le plan ab de façon antiferromagnétique. Entre 60 K et 50 K, les moments des Cr2/Cr4 se placent dans le plan puis s'orientent de façon antiferromagnétique. Entre 55 K et 30 K, et de manière plus progressive les Cr3/Cr5 se placent et s'orientent. L'hypothèse émise au début de ce sous-chapitre est confirmée, l'invariance de l'intensité des réflexions en dessous de 30 K est reliée à la fin de la mise en ordre magnétique.

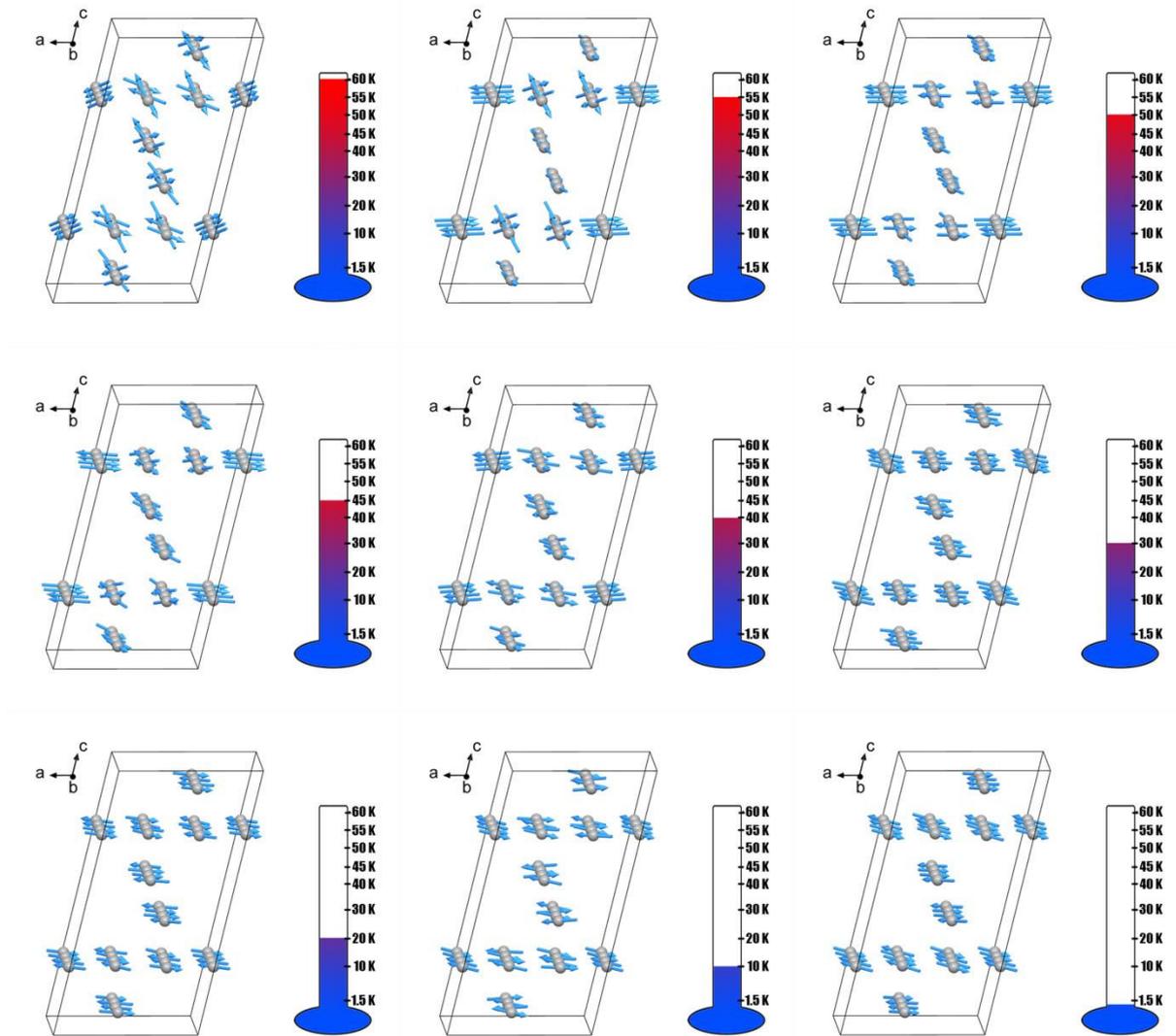


Figure III-16 : Évolution en température de l'orientation des moments magnétiques de 60 K à 1,5 K.

Des valeurs cohérentes des moments magnétiques sont affinées avec $\mu(\text{Cr1}) = 2,2(2) \mu_B$; $\mu(\text{Cr2}) = 2,3(1) \mu_B$; $\mu(\text{Cr3}) = 2,1(2) \mu_B$; $\mu(\text{Cr4}) = 2,2(2) \mu_B$ et $\mu(\text{Cr5}) = 2,1(1) \mu_B$. Ces valeurs sont légèrement en dessous de la valeur théorique de $3 \mu_B / [\text{Cr(III)} d^3]$ dans le cas d'une saturation, mais sont en accord avec la littérature.⁷⁴⁻⁷⁶ Ceci confirme bien le caractère fortement antiferromagnétique observé sur la courbe d'aimantation qui freine la saturation des moments.

L'évolution des propriétés magnétiques et thermoélectriques des composés de la solution solide en baryum sera étudiée dans la suite de ce chapitre.

III.5 Une solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $0,5 \leq x \leq 0,55$.

Après avoir décrit la structure monocristalline du composé électriquement neutre $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$, nous avons tenté de synthétiser le même composé sous forme de poudre, avec différents taux de baryum. Les pseudo-hollandites possèdent une flexibilité chimique et des études précédentes ont montré la capacité des pseudo-hollandites à accepter une quantité variable de cations (paragraphe III.2.1).^{57,64,77} Dans le cas de $TlCr_5Se_8$, l'étude de Bensch et al.⁷⁷ met en évidence l'évolution des propriétés magnétiques en fonction du taux de thallium. Dans cette étude, la solution solide $Tl_xCr_5Se_8$ s'étend pour des valeurs de $0 \leq x \leq 1$. Pour ce qui est de $K_xV_5S_8$ et $K_xCr_5S_8$,^{64,67} des solutions solides existent entre $0,5 \leq x \leq 0,7$; les publications rapportent les modifications de la structure avec x .

III.5.1 Détermination des limites de la solution solide et résolution structurale par affinement Rietveld.

Des essais de synthèse d'une solution solide de type $Ba_xCr_5Se_8$ ont été entrepris. Les synthèses ont été réalisées suivant le même processus que pour la poudre de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ décrit en paragraphe III.3.1. Des échantillons de stœchiométrie $Ba_xCr_5Se_8$ ont été préparés. Pour les valeurs de $x < 0,5$; cinq échantillons ont été préparés (avec $x = \{0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,45 ; 0,48\}$), pour $x > 0,5$; six l'ont été (avec $x = \{0,51 ; 0,52 ; 0,55 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8\}$). Les diagrammes de diffraction des rayons X d'une sélection de stœchiométrie sont représentés sur la Figure III-17. Pour les valeurs de $x \leq 0,48$; l'ensemble des échantillons possède des pics non indexés par $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ ($P\bar{1}$). Après affinement par la méthode de Le Bail, ces pics ne sont pas attribués à des binaires Cr-Se ou à une modification des paramètres de mailles (exemple d'un doublement de l'axe b). Le ratio des pics « extra »/ $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ augmentent lorsque la quantité de baryum diminue. Ainsi, pour les valeurs de $x < 0,5$; la présence d'impuretés est évidente.

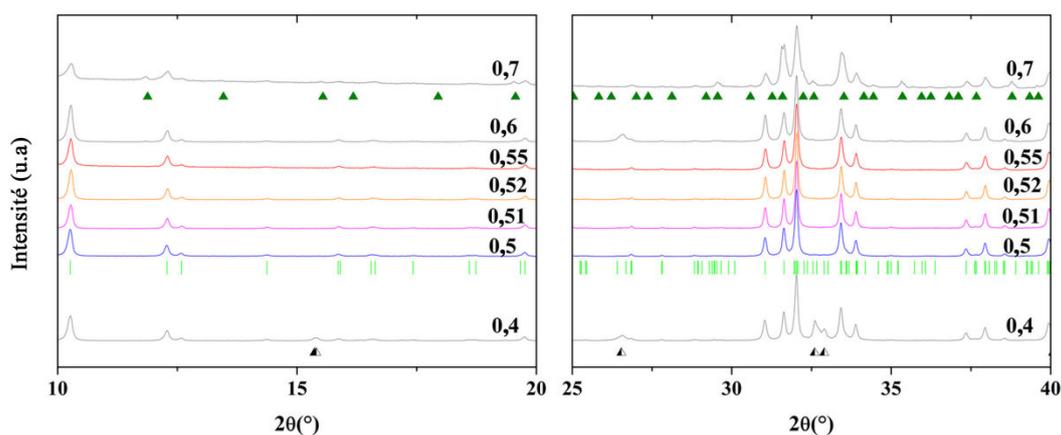


Figure III-17 : Diagramme de diffraction pour les échantillons $Ba_xCr_5Se_8$ entre 10 et 20° et entre 25 et 40° . La valeur de x est notée dans chaque figure. Les barres vertes correspondent aux positions de Bragg de la phase $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ ($P\bar{1}$), les triangles verts à celles de $Ba_{1-p}Cr_2Se_{4-p}$ et les triangles à moitié remplis à celles des pics supplémentaires observés pour $x < 0,5$.

La même étude par diffraction des rayons X a pu être appliquée aux valeurs hautes de x . Les affinements par la méthode Le Bail, montrent que la totalité des réflexions est indexée pour les stœchiométries entre $0,5 \leq x \leq 0,6$. Pour les échantillons où $x \geq 0,7$; des réflexions supplémentaires sont observées (Figure III-17). D'autre part, l'étude préliminaire du magnétisme des échantillons, voir Figure III-18, met en évidence une réponse ferrimagnétique pour $x \geq 0,6$. Ces réflexions supplémentaires et cette transition sont attribuées à la phase $Ba_{1-p}Cr_2Se_{4-p}$ (avec $p = 0,288$),^{78,79} qui présente une température de transition ferrimagnétique à $T_c = 125$ K.

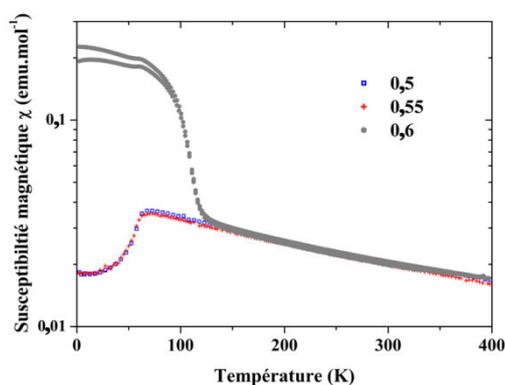


Figure III-18 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de $Ba_xCr_5Se_8$ soumis à un champ de $0,1$ T avec $x = 0,5$; $0,55$ et $0,6$. Une réponse antiferromagnétique est observée à 58 K pour $Ba_xCr_5Se_8$. Pour $x = 0,6$, une transition ferrimagnétique est observée, se rapprochant de la température de transition de $Ba_{1-p}Cr_2Se_{4-p}$.

Les échantillons de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, $x = 0,5, 0,51, 0,52, 0,55$ et $0,58$ ont été densifiés suivant le protocole décrit dans le paragraphe III.3.1. Les échantillons sont découpés et une partie est broyée pour permettre un affinement par la méthode Rietveld à l'aide du logiciel Jana2006.⁴² Le modèle monocristallin utilisé pour $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ est utilisé pour l'affinement sur l'échantillon polycristallin.

Le groupe d'espace $P\bar{1}$ considéré, le profil des raies, l'orientation préférentielle, la maille et les paramètres atomiques ont été affinés. La stœchiométrie sommée des deux baryum a été fixée comme égale à la composition nominale. L'agitation thermique isotrope des deux sites occupés par du baryum a été fixée égale, comme discutée précédemment dans la partie sur la résolution sur monocristal. Les essais d'affinements ont amené, pour l'échantillon $x = 0,5$, à des facteurs de fiabilité : $R_p = 2,41 \%$ et $R_B = 7,11 \%$. Malgré ces bons facteurs de fiabilité, des paramètres de déplacements atomiques sont trouvés systématiquement négatifs. Pour garder une charpente stable et par manque d'informations apportées par la diffraction des rayons X sur poudre en laboratoire, les agitations thermiques de chaque position équivalente dans la symétrie monoclinique ont été fixées comme égales, comme mentionné sous le Tableau III-7. Cette méthode permet d'obtenir de meilleurs résultats, avec pour $x = 0,5$, des facteurs de fiabilité améliorés $R_p = 2,17 \%$, $R_B = 5,90 \%$, $R_{WP} = 2,82 \%$ et $R_F = 4,60 \%$ sont obtenus. Le même modèle d'affinement est appliqué aux autres composés pour $x > 0,5$.

Des facteurs de fiabilité aussi corrects sont trouvés pour les autres composés. Cependant pour $x = 0,58$, l'agitation thermique affinée de certains atomes se retrouve négative. Le modèle n'est donc plus applicable pour cette stœchiométrie. Il est ainsi raisonnable de conclure qu'une solution solide de $Ba_xCr_5Se_8$ existe, et qu'elle est limitée aux stœchiométries $0,5 \leq x \leq 0,55$. Les résultats des affinements sont donnés en Tableau III-7.

Tableau III-7 : Détails des affinements structuraux sur les échantillons polycristallins de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,5 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$. Le tableau liste aussi les paramètres de maille, volumes et facteurs de reliabilité.

Paramètres généraux		Composés	$Ba_{0,5}Cr_5Se_8$	$Ba_{0,51}Cr_5Se_8$	$Ba_{0,52}Cr_5Se_8$	$Ba_{0,55}Cr_5Se_8$	
Radiation	Cu $K\alpha$, 1,5406 Å	Paramètres de maille	a	9,5138(2) Å	9,51821(19) Å	9,51756(19) Å	9,51605(19) Å
			b	7,18935(13) Å	7,19235(12) Å	7,19291(11) Å	7,19248(12) Å
Gamme en 2θ , No. de points	5–120°, 10455		c	8,93445(17) Å	8,93849(15) Å	8,96372(13) Å	8,93511(12) Å
Pas et temps de comptage	0,011°, 1,9 s		α	89,940(3)°	89,939(2)°	89,944(2)°	89,930(2)°
			β	104,3483(12)°	101,3491(10)°	104,3447(10)°	104,3466(10)°
			γ	100,929(4)°	100,928(3)°	100,930(3)°	100,940(3)°
Fonction du fond continu	Polynôme de Legendre de 9 termes incluant ceux en $1/x$	Volume (Å ³)	580,62(2)	581,396(19)	581,291(18)	581,041(19)	
Fonction de profil	Pseudo- Voigt	R_F (%)	4,53	4,16	3,77	3,37	
Fonction de correction de l'orientation préférentielle	March et Dollase	Facteurs de reliabilité (obs/all)	R_B (%)	4,66	3,80	3,53	3,03
Paramètres restreints: Agitations thermique des atomes comme décrit et $Ba1+Ba2 = x$		R_{WP} (%)	2,82	3,40	3,18	2,44	
		χ^2	1,32	1,12	1,04	1,02	

Dans les parties suivantes, seules les compositions 0,5 ; 0,51 ; 0,52 et 0,55 ainsi que leurs propriétés physiques et magnétiques seront discutées.

Les affinements sont regroupés dans la Figure III-19. Comme le montre la Figure III-20, il n'y a pas d'évolution significative des paramètres de maille lorsque le taux de baryum augmente. Le plus grand changement observé dans les paramètres de maille est de $\pm 0,03 \text{ \AA}$ et de $\pm 0,02^\circ$ pour les angles. Des mesures de compositions ont été réalisées par EDS et l'erreur sur la mesure ne permet pas de distinguer les quatre compositions, ainsi la stœchiométrie $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ et l'absence d'impuretés ont été confirmées. Les positions atomiques, les facteurs d'occupations atomiques du baryum et les paramètres d'agitation thermique isotrope sont données dans le Tableau III-8. Comme pour les paramètres de maille, il n'y a pas de réelles modifications des positions atomiques ou des paramètres d'agitation thermique. Les distances importantes sont regroupées dans le Tableau III-9, et sont similaires à celles trouvées pour l'étude du cristal $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$.

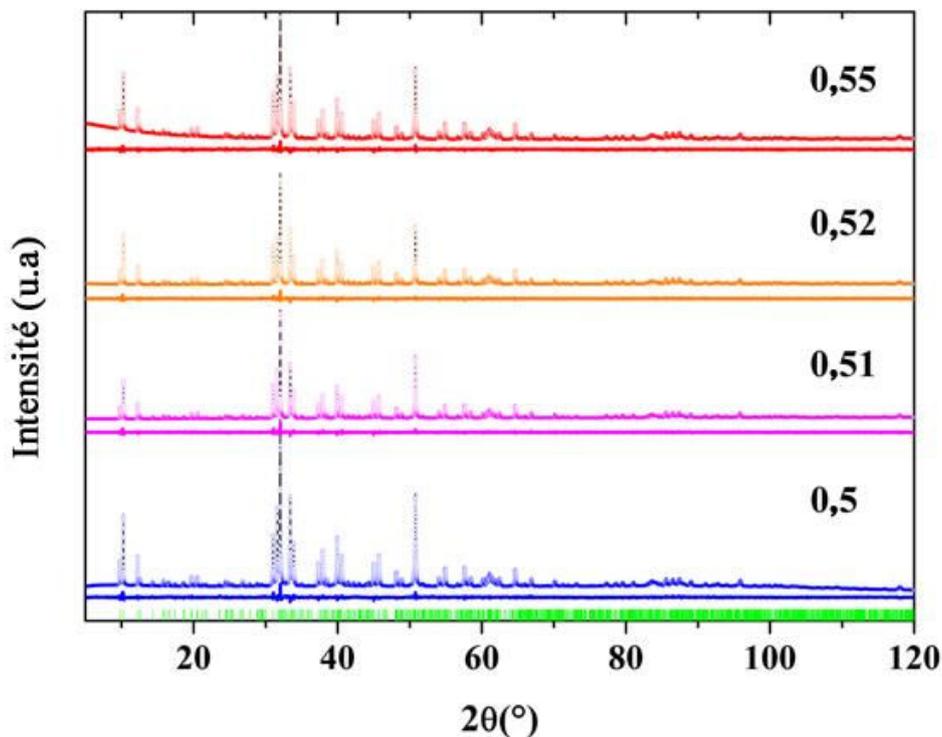


Figure III-19 : Diagrammes des affinements Rietveld pour les échantillons $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,5 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$. Les diagrammes sont représentés comme suit : intensités observées (ligne noire), calculées (point colorés) et soustraction des deux (ligne colorée). Les positions de Bragg pour $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ sont indiquées par des lignes verticales vertes.

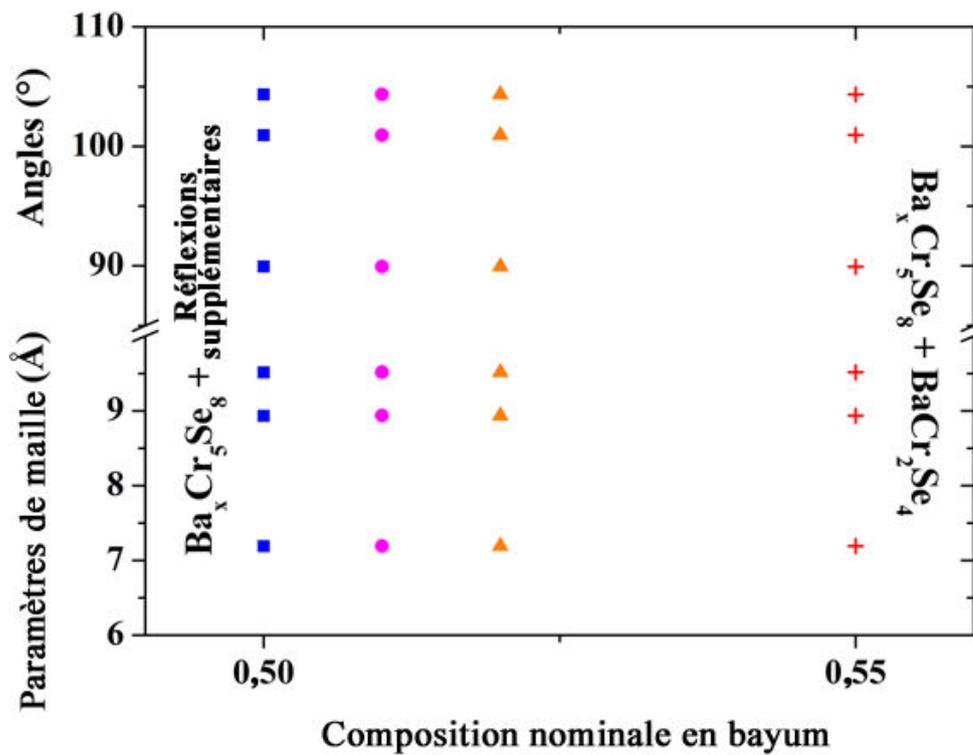


Figure III-20 : Évolution des paramètres de maille et des angles en fonction du taux de baryum (de bas en haut b, c, a, α , γ et β). Pour $x \leq 0,5$ des réflexions supplémentaires non attribuées sont observées, pour $x \geq 0,55$ des réflexions supplémentaires sont attribuées à $Ba_{1-p}Cr_2Se_{4-p}$.

Tableau III-8 : Coordonnées atomiques (x, y, z), paramètres de déplacement isotropes, facteurs d'occupation atomique et leur déviations standards pour les échantillons $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,5 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$.

x = 0,5						x = 0,51					
at	s.o.f	x	y	z	U_{iso}	s.o.f	x	y	z	U_{iso}	
Ba(1)	0,874(7)	0	0	0	0,020(4)	0,906(7)	0	0	0	0,019(3)	
Ba(2)	0,126(7)	0	0,5	0	0,025(4)	0,114(7)	0	0,5	0	0,019(3)	
Cr(1)	1	0,996(2)	0,749(3)	0,510(2)	0,004(4)	1	0,999(2)	0,752(3)	0,506(3)	-0,001(4)	
Cr(2)	1	0,5894(18)	0,397(5)	0,1543(17)	0,011(2)	1	0,5903(19)	0,399(5)	0,1559(17)	0,0059(17)	
Cr(3)	1	0,685(2)	-0,082(6)	0,5285(19)	0,014(3)	1	0,6862(19)	-0,080(5)	0,5286(17)	0,008(3)	
Cr(4)	1	0,407(2)	0,096(5)	-0,1761(18)	0,011(2)	1	0,411(2)	0,101(5)	-0,1705(18)	0,0059(17)	
Cr(5)	1	0,686(2)	0,419(6)	0,515(2)	0,014(3)	1	0,688(2)	0,423(5)	0,5129(18)	0,008(3)	
Se(1)	1	0,8527(15)	0,969(4)	0,3330(13)	0,006(2)	1	0,8511(15)	0,966(3)	0,3388(13)	0,0026(18)	
Se(2)	1	0,4832(14)	0,375(4)	0,6548(13)	0,0047(19)	1	0,4835(13)	0,375(3)	0,6576(13)	-0,0006(17)	
Se(3)	1	0,6639(13)	0,169(4)	-0,0009(14)	0,0091(17)	1	0,6669(14)	0,166(4)	0,0045(15)	0,0050(15)	
Se(4)	1	0,8290(15)	0,711(3)	0,6797(14)	0,0072(19)	1	0,8319(14)	0,708(3)	0,6812(13)	0,0032(18)	
Se(5)	1	0,8532(15)	0,464(4)	0,3467(13)	0,006(2)	1	0,8560(15)	0,469(3)	0,3392(12)	0,0026(18)	
Se(6)	1	0,4771(14)	-0,129(4)	0,6584(12)	0,0041(19)	1	0,4785(13)	-0,130(3)	0,6572(12)	-0,0006(17)	
Se(7)	1	0,3318(13)	0,327(4)	-0,0111(12)	0,0091(17)	1	0,3327(14)	0,326(4)	-0,0046(14)	0,0050(15)	
Se(8)	1	0,8320(15)	0,202(3)	0,6835(13)	0,0075(19)	1	0,8290(14)	0,204(3)	0,6825(13)	0,0032(18)	

x = 0,52						x = 0,55					
at	s.o.f	x	y	z	U_{iso}	s.o.f	x	y	z	U_{iso}	
Ba(1)	0,904(7)	0	0	0	0,031(3)	0,861(8)	0	0	0	0,043(3)	
Ba(2)	0,136(7)	0	0,5	0	0,031(3)	0,239(8)	0	0,5	0	0,043(3)	
Cr(1)	1	1,000(2)	0,746(3)	0,506(2)	0,004(3)	1	0,998(3)	0,745(3)	0,509(2)	0,006(3)	
Cr(2)	1	0,5909(19)	0,399(5)	0,1621(16)	0,0103(16)	1	0,590(2)	0,397(4)	0,1595(16)	0,0098(15)	
Cr(3)	1	0,688(2)	-0,076(6)	0,5210(16)	0,012(2)	1	0,686(2)	-0,083(4)	0,5230(17)	0,013(2)	
Cr(4)	1	0,411(2)	0,095(5)	-0,1692(16)	0,0103(16)	1	0,407(2)	0,091(4)	-0,1705(17)	0,0098(15)	
Cr(5)	1	0,684(2)	0,417(6)	0,5200(16)	0,012(2)	1	0,683(2)	0,412(4)	0,5197(17)	0,013(2)	
Se(1)	1	0,8526(14)	0,965(4)	0,3352(12)	0,0037(16)	1	0,8545(15)	0,968(3)	0,3341(13)	0,0024(16)	
Se(2)	1	0,4770(12)	0,372(4)	0,6627(11)	0,0043(16)	1	0,4777(13)	0,371(3)	0,6631(12)	0,0029(16)	
Se(3)	1	0,6639(13)	0,163(4)	0,0113(12)	0,0046(14)	1	0,6643(13)	0,160(3)	0,0124(12)	0,0035(13)	
Se(4)	1	0,8309(13)	0,708(3)	0,6780(12)	0,0048(16)	1	0,8319(14)	0,712(3)	0,6768(13)	0,0044(15)	
Se(5)	1	0,8523(14)	0,467(4)	0,3419(11)	0,0037(16)	1	0,8502(14)	0,470(3)	0,3433(12)	0,0024(16)	
Se(6)	1	0,4823(12)	-0,132(4)	0,6494(11)	0,0043(16)	1	0,4824(13)	-0,129(3)	0,6508(11)	0,0029(16)	
Se(7)	1	0,3315(13)	0,326(4)	0,0003(11)	0,0046(14)	1	0,3330(14)	0,324(3)	0,0023(12)	0,0035(13)	
Se(8)	1	0,8294(13)	0,205(3)	0,6849(12)	0,0048(16)	1	0,8277(14)	0,206(3)	0,6852(13)	0,0044(15)	

* U_{iso} égaux deux à deux pour Ba(1)-Ba(2), Cr(2)-Cr(4), Cr(3)-Cr(5), Se(1)-Se(5), Se(2)-Se(6), Se(3)-Se(7) et Se(4)-Se(8) comme expliqué dans le texte.

Tableau III-9 : Distances principales obtenues des affinements Rietveld des échantillons $Ba_xCr_5Se_8$, avec les valeurs nominales de $x = \{0,5 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$.

	at 1	at	x = 0,5	x = 0,51	x = 0,52	x = 0,55	
distances Ba-Se dans le tunnel	Ba(1)	Se(4)	3,402(15)	3,402(14)	3,422(15)	3,414(13)	
		Se(8)	3,359(16)	3,387(15)	3,374(15)	3,381(14)	
	Ba(2)	Se(4)	3,429(16)	3,399(15)	3,425(15)	3,442(14)	
		Se(8)	3,409(15)	3,411(14)	3,391(14)	3,388(13)	
distances Cr-Se les plus courtes et les plus larges dans le plan hexagonal et dans les chaînes	Cr(1)	Se(1)		2,45(3)			
		Se(4)	2,43(3)		2,46(3)	2,41(3)	
	Cr(2)	Se(8)	2,64(3)	2,60(3)	2,62(3)	2,66(3)	
		Se(3)		2,47(4)	2,47(4)	2,46(3)	
		Se(7)	2,46(4)				
	Cr(3)	Se(6)	2,64(4)	2,65(3)	2,66(3)	2,67(3)	
		Se(4)	2,40(4)			2,41(3)	
		Se(8)		2,44(3)	2,46(4)		
	distances Cr-Cr les plus courtes dans le plan et dans les chaînes	Cr(1)	Se(2)	2,66(4)	2,70(3)	2,68(4)	2,64(3)
			Cr(1)	3,60(3)	3,56(3)	3,55(3)	3,54(3)
Cr(3)			3,44(4)	3,47(4)	3,48(4)	3,45(4)	
Cr(2)		Cr(5)	3,42(4)	3,44(3)	3,49(3)	3,49(3)	
		Cr(2)	3,36(3)	3,38(3)	3,46(3)	3,44(3)	
Cr(3)		Cr(4)	3,53(3)	3,49(3)	3,55(6)	3,54(3)	
		Cr(3)	3,83(4)	3,84(3)	3,86(4)	3,87(4)	
Cr(4)		Cr(5)	3,59(6)	3,59(5)	3,55(6)	3,57(5)	
	Cr(4)	3,61(3)	3,55(3)	3,49(3)	3,51(3)		
distances Cr-Cr au niveau des connexions chaîne-plan	Cr(2)	Cr(5)	3,12(2)	3,09(2)	3,10(2)	3,12(2)	
	Cr(3)	Cr(4)	3,05(2)	3,10(2)	3,045(19)	3,05(2)	

Les chapitres suivants prendront en compte les valeurs nominales de x pour commenter l'évolution des propriétés structurales et physiques des échantillons.

III.5.2 Susceptibilité magnétique et aimantation des échantillons de la solution solide.

Une étude précédente de Bensch et al., sur les propriétés magnétiques de la solution solide de $Tl_{1-x}Cr_5Se_8$, avec $0 \leq x \leq 1$, a mis en évidence qu'une oxydation du chrome Cr^{3+} en Cr^{4+} se produisait pour contrebalancer la perte des charges positives liée aux lacunes sur le site du thallium.⁷⁷ Nous avons donc mené une étude similaire pour la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$ avec $0,5 \leq x \leq 0,55$. Dans le cas de cette solution solide, un phénomène de

réduction du chrome est attendu, sachant que le nombre de charges positives augmente avec l'excès de baryum.

Dans un premier temps, la susceptibilité magnétique des quatre composés a été mesurée sous un champ de 0,1 T. Comme mentionné dans le paragraphe III.4.1, $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ est antiferromagnétique avec une température de transition à 58 K. Les quatre composés présentent le même comportement antiferromagnétique. L'utilisation de la loi de Curie-Weiss permet d'extraire une valeur de moment effectif. Dans le cas de $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$, μ_{eff} était de $3,95 \mu_B/Cr^{3+}$. Les moments effectifs extraits de l'ajustement des courbes de susceptibilité magnétique sous 0,1 T sont rassemblés dans le Tableau III-10.

Tableau III-10 : Moments effectifs calculés à basse température pour les composés de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $0,5 \leq x \leq 0,55$, sous un champ de 0,1 T.

$Ba_xCr_5Se_8$	$x = 0,5$	$x = 0,51$	$x = 0,52$	$x = 0,55$
μ_{eff} sous 0,1 T	3,95	4,14	4,67	6,95

L'augmentation du moment effectif, tendant vers la valeur théorique du μ_{eff} de Cr^{2+} de $4,90 \mu_B$, indique une réduction du Cr^{3+} en Cr^{2+} . Atteindre un moment de $4,90 \mu_B$ signifie que tous les chromes donnent deux électrons. Dans notre cas, l'ajout de $0,05 Ba^{2+}$ engendre au maximum l'apparition de $0,10 Cr^{2+}$, et ne permet pas d'expliquer une telle augmentation. Pour la stœchiométrie $x = 0,55$, la valeur du moment effectif est même trouvée bien trop élevée. Ces valeurs de moments effectifs ne sont pas expliquées et sont donc considérées fausses. Nous avons donc poursuivi l'étude magnétique sur les quatre échantillons. Des mesures de susceptibilité magnétique à haute température et à plus haut champ ont été entreprises pour nous éloigner des frustrations magnétiques engendrées jusqu'à la température de Debye, soit environ 180 K. La mesure a été effectuée avec une option VSM sur un PPMS sous 2 T, pour tous les échantillons et ce jusqu'à 600 K. Nous observons que l'ensemble des moments effectifs calculés se rapprochent des valeurs théoriques d'un Cr^{3+} . Des mesures SQUID sous 2 T ont été réalisées et la susceptibilité magnétique de l'échantillon $Ba_{0,52}Cr_5Se_8$ est représentée sur la Figure III-21 de 2,5 à 600 K sous 2 T. On observe une concordance quasi-parfaite entre les valeurs de susceptibilité pour les hautes et basses températures, entre les deux appareils. Dans la partie haute se trouvent les moments

effectifs ainsi que les températures de Debye des quatre composés. L'ajustement des courbes par la loi de Curie-Weiss a été réalisé entre 300 et 600 K.

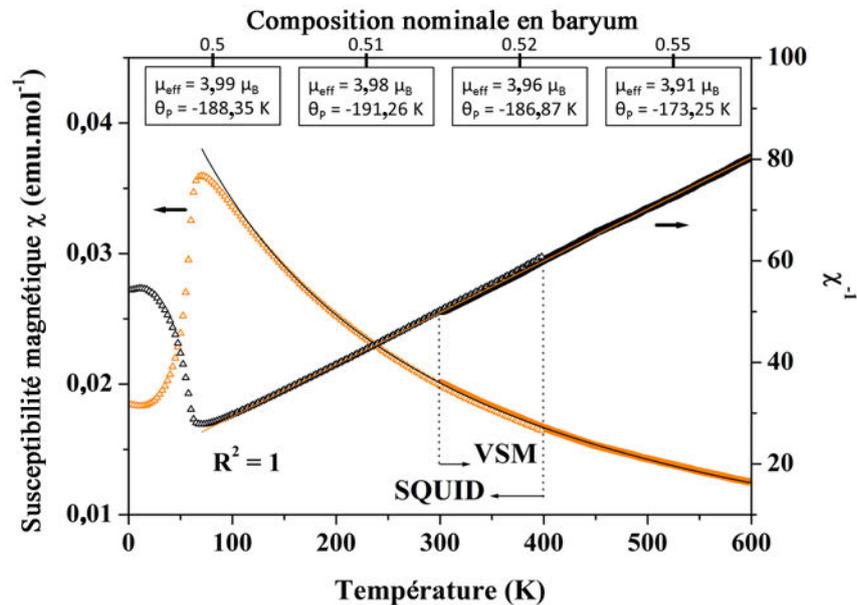


Figure III-21 : Dépendances en température de la susceptibilité magnétique et de son inverse pour $Ba_{0,52}Cr_5Se_8$ représentées par des triangles orange et noirs, respectivement. Les lignes pleines correspondent à l'ajustement de la courbe avec la formule de Curie-Weiss. Les moments effectifs et les températures de Debye obtenus avec les ajustements hautes températures de chaque composition sont donnés dans la partie haute de la figure.

Nous n'observons pas d'évolution dans les valeurs de température de Debye, ni dans les moments effectifs en fonction du taux de baryum. Nous confirmons ainsi l'absence de réduction du chrome en Cr^{2+} dans notre structure lorsque le taux de baryum augmente. Ceci nous amène à affirmer que les charges ajoutées avec le baryum ne seront pas localisées sur le chrome, mais délocalisées sur l'ensemble du réseau et présage d'une modification importante des propriétés de transport avec le taux de baryum.

III.5.3 Propriétés de transport.

La résistivité électrique de tous les échantillons est représentée sur la Figure III-22. Tous les échantillons présentent un comportement semi-conducteur avec une résistivité qui décroît de 5 K à 873 K. À température ambiante, on observe un bon accord entre les valeurs à basses et à hautes températures. Cependant, à température ambiante, la résistivité des échantillons semblent augmenter avec le taux de baryum. En effet, à 300 K, $\rho(x = 0,5)$ est quatre fois plus faible que celle de $\rho(x = 0,55)$. Comme le montre les valeurs positives de

coefficient Seebeck (voir Figure III-24), les composés sont tous de type p, ce qui revient à dire que les charges majoritaires sont des trous. Ainsi, en augmentant la quantité de baryum, plus d'électrons vont agir comme des charges libres et seront transférées à la structure. Ce phénomène explique, en accord avec ce que l'on a pu observer lors des mesures magnétiques, l'augmentation observée sur la résistivité. Les résistivités semblent tendre vers des valeurs similaires à hautes températures.

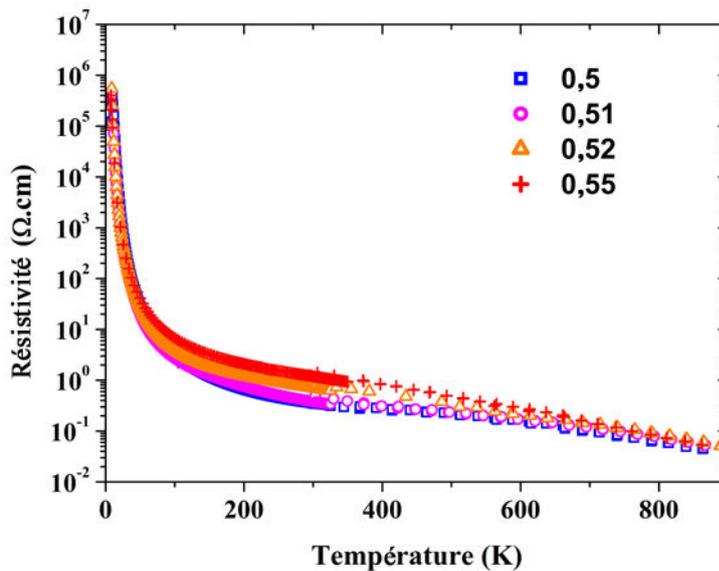


Figure III-22 : Dépendance en température de la résistivité des échantillons de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,50 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$, de 10 à 873 K.

Nous avons évalué la variation de la concentration en taux de porteurs de charges entre les composés et en fonction de la température par des mesures d'effet Hall à haute température. La faible mobilité des porteurs de charges (en dessous de $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) entraîne un faible rapport signal sur bruit et amenuise la précision sur la mesure du taux de porteurs. Ces faibles mobilités peuvent, par exemple, résulter de la présence d'impureté aux joints de grains. Ainsi les valeurs de concentration de porteurs seront prises avec précautions, mais leur variation peut être comparée. L'évolution de la concentration en porteurs de charge entre 300 et 873 K pour $x = 0,5$ et $x = 0,55$ est donnée sur la Figure III-23. Pour les deux échantillons, au-dessus de la température ambiante, la dépendance en température est quasi-nulle jusqu'à atteindre une température où une augmentation brutale apparaît. Aux alentours de 640 et 600 K pour $x = 0,5$ et $0,55$, respectivement, cette augmentation du taux de porteurs pourrait être attribuée à l'activation thermique des

porteurs minoritaires (ici électrons) ou en d'autres mots, lorsqu'on observe une compétition entre les trous et les électrons dans la conduction électrique. De plus, cette augmentation est d'autant plus prononcée dans le cas de $Ba_{0,55}Cr_5Se_8$, une autre preuve que le nombre d'électrons est plus élevé dans ce cas dû à l'excès de baryum.

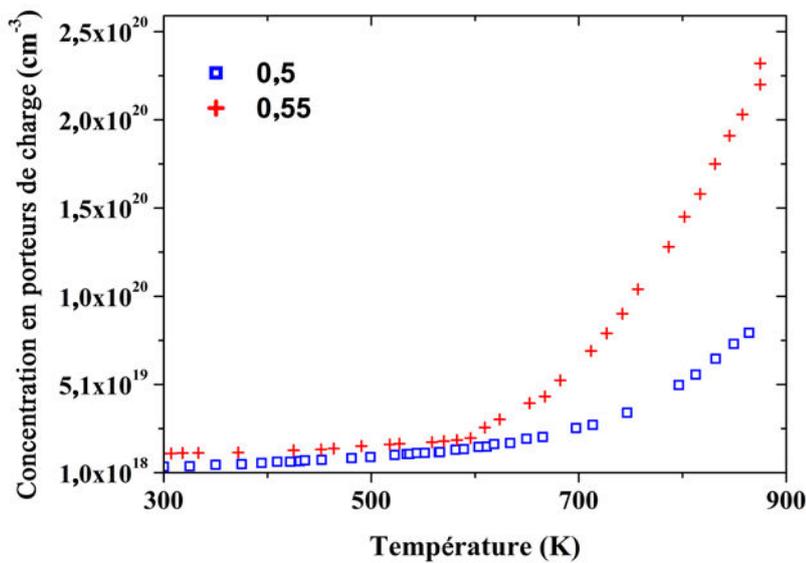


Figure III-23 : Dépendance en température de la concentration en porteurs de charge de 300 à 873 K, pour $x = 0,50$ et $0,55$.

Ce phénomène d'activation est aussi observé sur l'évolution en température de S (Figure III-24). À basse température, tous les composés ont un comportement semi-conducteur de type p, avec des valeurs de coefficient Seebeck positives. De plus, pour toutes les stœchiométries, on observe une augmentation monotone de la valeur du coefficient Seebeck jusqu'à atteindre une valeur max S_{max} à des valeurs de températures respectives T_{max} . Ces dernières grandeurs sont les plus larges pour la stœchiométrie $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ avec $S_{max} = 315 \mu V.K^{-1}$ à $T_{max} = 640$ K. Au-delà de ces températures T_{max} , on observe une décroissance des coefficients Seebeck. La température de changement de comportement de S coïncide avec celle de la concentration en porteurs de charge. Les températures T_{max} diminuent avec l'augmentation du taux de baryum, on observe le même effet sur les valeurs de S_{max} . Pour $x = 0,55$; le coefficient Seebeck atteint même des valeurs négatives à hautes températures. Cette complexité des propriétés de transport reflète la complexité de la structure de bande lorsque plusieurs porteurs de charges coexistent. Cependant, cette transition de type p à type n peut être comprise en considérant les charges formelles attribuées à chaque élément,

et en prenant en compte que l'état d'oxydation du chrome ne change pas avec le taux de baryum. Les composés $Ba_xCr_5Se_8$ peuvent être décrits comme suit : $x Ba^{2+} + 5 Cr^{3+} + 8 Se^{2-} + (x - 0,5)e^-$, amenant des électrons supplémentaires lorsque $x > 0,5$; expliquant le changement jusqu'à un semi-conducteur de type n. Pour des valeurs de x supérieures à 0,55, il est raisonnablement concevable qu'une transition semi-conducteur/métal devrait avoir lieu, mais comme nous l'avons vue, la phase secondaire $Ba_{1-p}Cr_2Se_{4-p}$ se forme au-dessus de cette valeur.

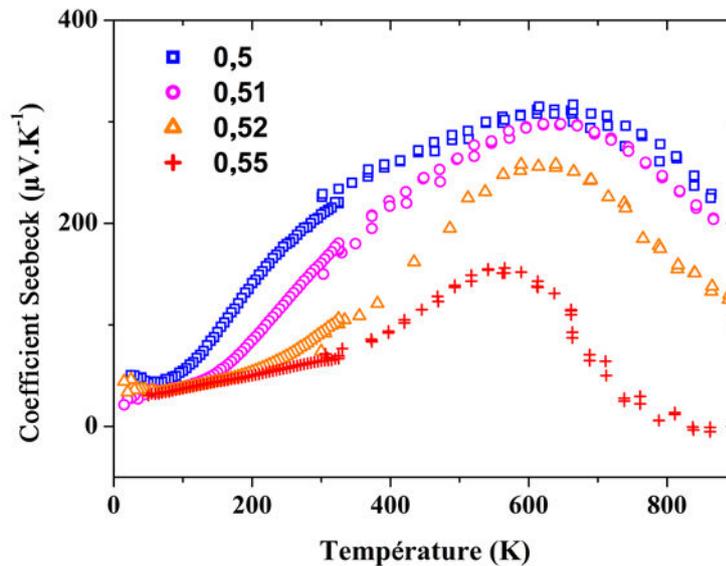


Figure III-24 : Dépendance en température du coefficient Seebeck des échantillons de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,50 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$, de 25 à 873 K.

La Figure III-25, montre la conductivité thermique des échantillons entre 5 et 873 K. La contribution électronique de la conductivité thermique est négligeable dans le cas de ces composés. De plus, sur toute la gamme de mesure à haute température, on observe des conductivités thermiques constantes et similaires pour tous les composés, avec des valeurs autour de $0,8 W.m^{-1}.K^{-1}$ de 300 à 873 K. Une valeur très proche de celle trouvée dans le cas de la pseudo-hollandite $TiCr_5Se_8$, de $0,7 W.m^{-1}.K^{-1}$. Pour les mesures à basses températures, les données de 150 à 300 K ont été supprimées pour s'affranchir des effets de radiations faussant les valeurs mesurées. On observe une large augmentation de la conductivité thermique en dessous de la transition magnétique, à 58 K. Le maximum du pic de κ se trouve à 25 K pour une valeur de $2 W.m^{-1}.K^{-1}$. L'intensité du pic n'est pas modifiée lorsque l'échantillon est soumis à un champ de 9 T, et confirme le fort caractère

antiferromagnétique de $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$. Même en exhibant des susceptibilités similaires, l'impact du magnétisme sur les propriétés de transport de TlCr_5Se_8 et $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$ est très différent. Dans le cas du composé au thallium, un pic sur la résistivité et sur le Seebeck apparaît à la transition magnétique, alors que la conductivité thermique n'est pas affectée. Dans le cas du baryum, κ est fortement augmentée, ρ et S , eux, ne sont pas impactés. Ce qui signifie que dans le cas de notre composé au baryum, la transition magnétique impacte κ_{latt} .

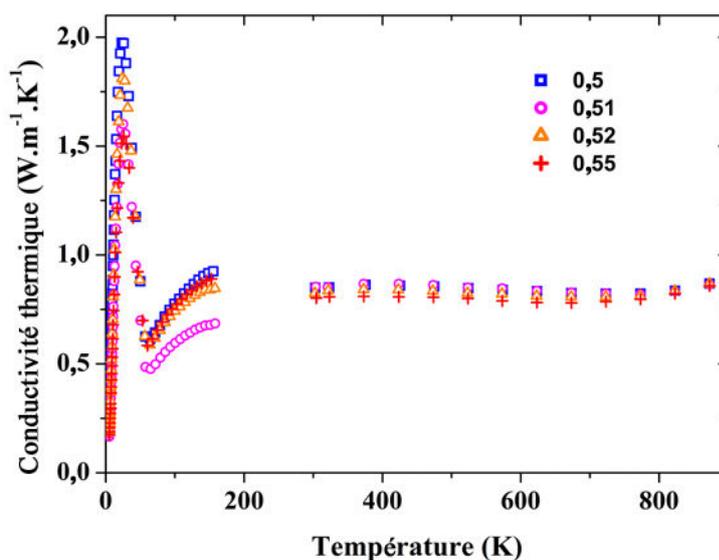


Figure III-25 : Dépendance en température de la conductivité thermique des échantillons de la solution solide $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$, avec $x = \{0,50 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$, de 5 à 873 K. Les données entre 150 et 300 K ont été supprimées pour s'affranchir des effets de radiations lors de la mesure basses températures.

Une analyse par microscopie en transmission montre que la présence de macles dans le cristal est également observée dans l'échantillon polycristallin (Figure III-26). Ce phénomène de macle peut être relié aux valeurs basses de conductivité thermique.

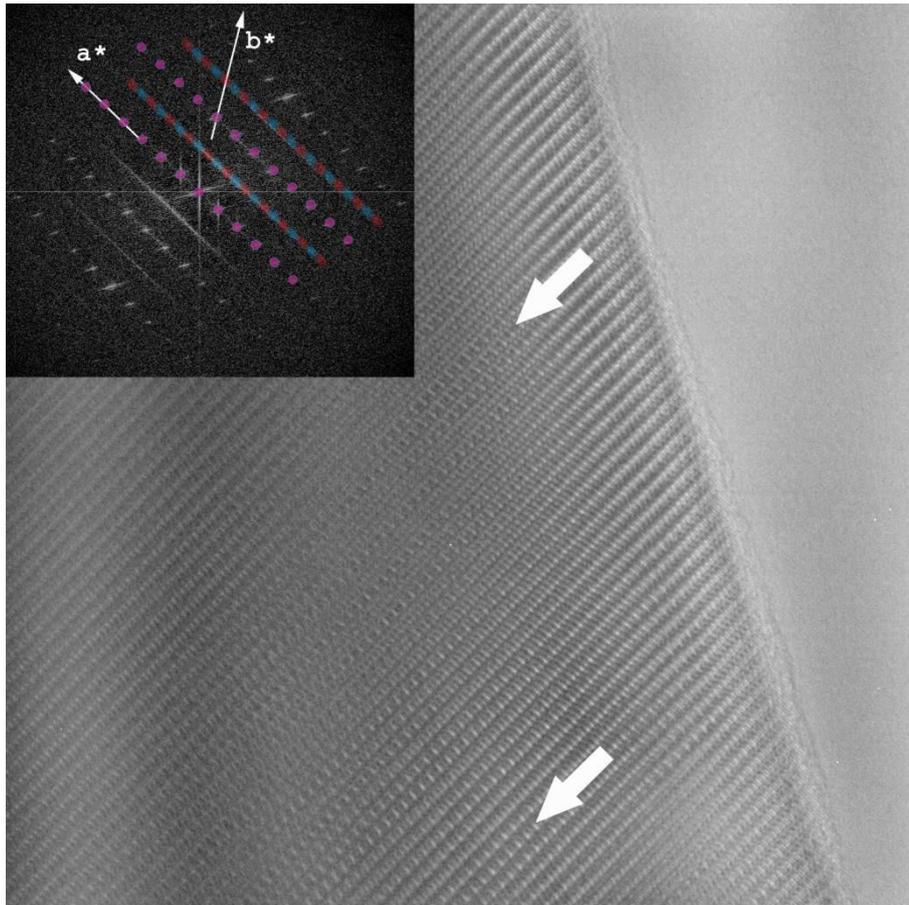


Figure III-26 : Image MET HREM expérimentale orientée selon [001] et sa transformée de Fourier. Des macles sont observées sur l'image et sont indiquées par des flèches blanches. Les macles aléatoires sont remarquables sur la transformée de Fourier au niveau de la diffusion diffuse des réflexions rouges/bleues, les réflexions en violet ne sont quant à elles pas impactées comme lors de l'analyse sur monocristal.

Finalement, la figure de mérite des quatre composés a été calculée, et est présentée Figure III-27. Comme pour les autres propriétés, on observe une augmentation du ZT jusqu'à une valeur ZT_{max} à T_{max} , puis une diminution de la figure de mérite avec la température. Ces deux valeurs décroissent avec le taux de baryum. Avec des conductivités thermiques similaires, ρ plus faible et S plus grand, la ZT maximum est obtenue pour $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ avec 0,12 à 835 K. Cette valeur correspond à un quart de la valeur trouvée pour $TlCr_5Se_8$. $Ba_{0,55}Cr_5Se_8$ n'atteint qu'un dixième de cette valeur à une température plus faible.

Le Ba^{2+} étant plus électronégatif que le Tl^+ , on observe un meilleur transfert électronique avec le réseau anionique $[Cr_5Se_8]^-$. Ce meilleur transfert entraîne une réduction de la largeur des pics de densité d'état, et provoque un possible élargissement du gap électronique. Un plus grand gap n'améliore pas les propriétés thermoélectriques lors de la substitution du

thallium par le baryum, mais cette étude a permis de mettre en évidence la modulation des propriétés dans le cas d'une solution solide.

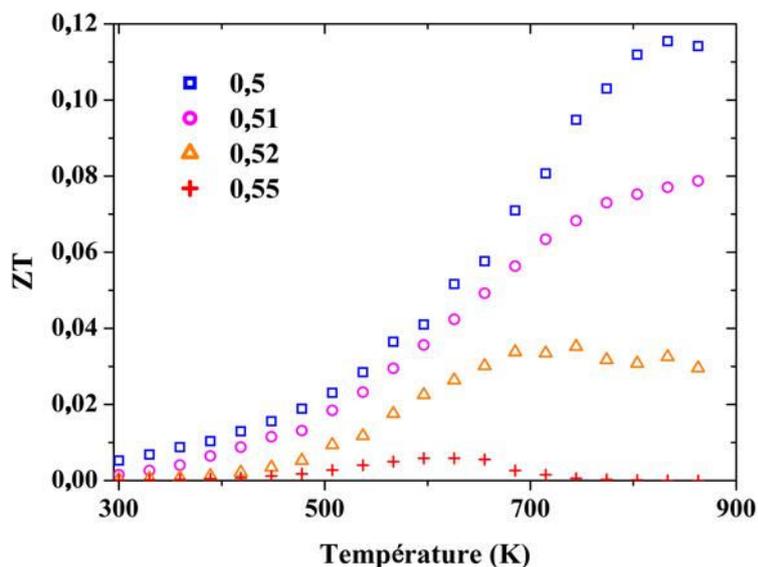


Figure III-27 : Dépendance en température de la figure de mérite ZT des échantillons de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, avec $x = \{0,50 ; 0,51 ; 0,52 ; 0,55\}$, de 300 à 873 K.

III.5.4 Conclusion.

Le nouveau composé $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ a été mis en évidence. Sa structure a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal. La charpente du réseau reste similaire aux pseudo-hollandites habituelles, mais les paramètres de maille et le groupe d'espace sont modifiés. $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ avec les paramètres de maille : $a = 9,5084(4)$ Å, $b = 7,1788(3)$ Å, et $c = 8,9296(4)$ Å ; $\alpha = 89,998(2)^\circ$, $\beta = 104,396(2)^\circ$, et $\gamma = 100,887(2)^\circ$. La maille est approximativement décrite comme $\frac{1}{2}a^+$, $2b^+$ et $1c^+$ où a^+ , b^+ et c^+ sont les paramètres des pseudo-hollandites usuelles.

Le composé présente une transition antiferromagnétique à 58 K. Une étude par diffraction neutronique sur poudre a montré que la maille magnétique est quatre fois plus grande que la maille nucléaire, doublée selon b et c . L'étude en température montre une organisation progressive des moments magnétiques et leur valeurs autour de $2,10 \mu_B/Cr^{3+}$ sont en accord avec la littérature et mettent en évidence un composé fortement antiferromagnétique.

Pour la première fois, la question de l'existence d'une solution solide $Ba_xCr_5Se_8$ est posée. Nos résultats démontrent la possibilité de s'éloigner du composé électriquement neutre $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$. En effet, les données expérimentales ont permis de prouver que la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$ existe pour x entre 0,50 et 0,55. En augmentant le taux de baryum, aucun changement dans les paramètres structuraux, ni dans les propriétés magnétiques ne sont observés. Tous les composés exhibent une transition antiferromagnétique avec $T_N = 58$ K. Ces mesures magnétiques indiquent une stabilité du degré d'oxydation du Cr^{3+} sur toute la solution solide.

Les propriétés de transport sont atypiques et complexes avec plusieurs types de porteurs de charges coexistant. Malgré cela, les composés présentent des propriétés semi-conductrices intrinsèques caractérisées par une décroissance de la résistivité avec la température. La mobilité des porteurs de charges est très faible, et pour tous les composés, le coefficient Seebeck augmente avec la température, atteint un maximum et diminue. Pour le composé le plus riche en baryum, le coefficient Seebeck aux plus hautes températures atteint même des valeurs négatives, corrélé à l'activation des porteurs de charges minoritaires.

Les conductivités thermiques à basses températures atteignent un maximum en dessous de la température de transition magnétique, phénomène attribué à une augmentation du libre parcours moyen des phonons dû à l'ordre magnétique. Reliées à la structure en elle-même, la conductivité thermique à hautes températures, $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, est comparable à celle de $TlCr_5Se_8$ et TlV_5Se_8 (partie phononique). Une modeste figure de mérite de 0,12 à 800 K est obtenue pour $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$.

Les pseudo-hollandites présentent de très faibles conductivités thermiques et leur capacité à s'adapter chimiquement permettra de moduler les concentrations en porteurs de charges pour obtenir de meilleures propriétés thermoélectriques.

Chapitre IV

**ETUDES DU COMPOSE
TlIn₅Se₈ ET DE SES
SUBSTITUTIONS**

IV.1 Contexte.

Après avoir étudié des composés au chrome, nous nous sommes intéressés à des composés présentant une structure à tunnel sans élément de transition. En recherchant des phases répondant à cette requête, plusieurs composés ont attirés notre attention. Les composés RbIn_3S_5 , RbIn_7S_9 , KIn_5S_8 , $\text{Ti}_3\text{Al}_{13}\text{S}_{21}$, TlIn_3S_5 ,⁸⁰ TlIn_5S_6 ,⁸¹ TlIn_5S_7 ⁸² et TlIn_5S_8 cristallisent dans des structures quasi-unidimensionnelles. Pour espérer obtenir un facteur de puissance correct, seuls les composés au Tl seront gardés, de plus les charpentes des composés à l'indium sont plus compactes que celui à l'aluminium qui est fait de tétraèdre relié par les sommets. Ainsi, les systèmes ternaires Tl-In-X (avec $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ont été choisis (Figure IV-1).

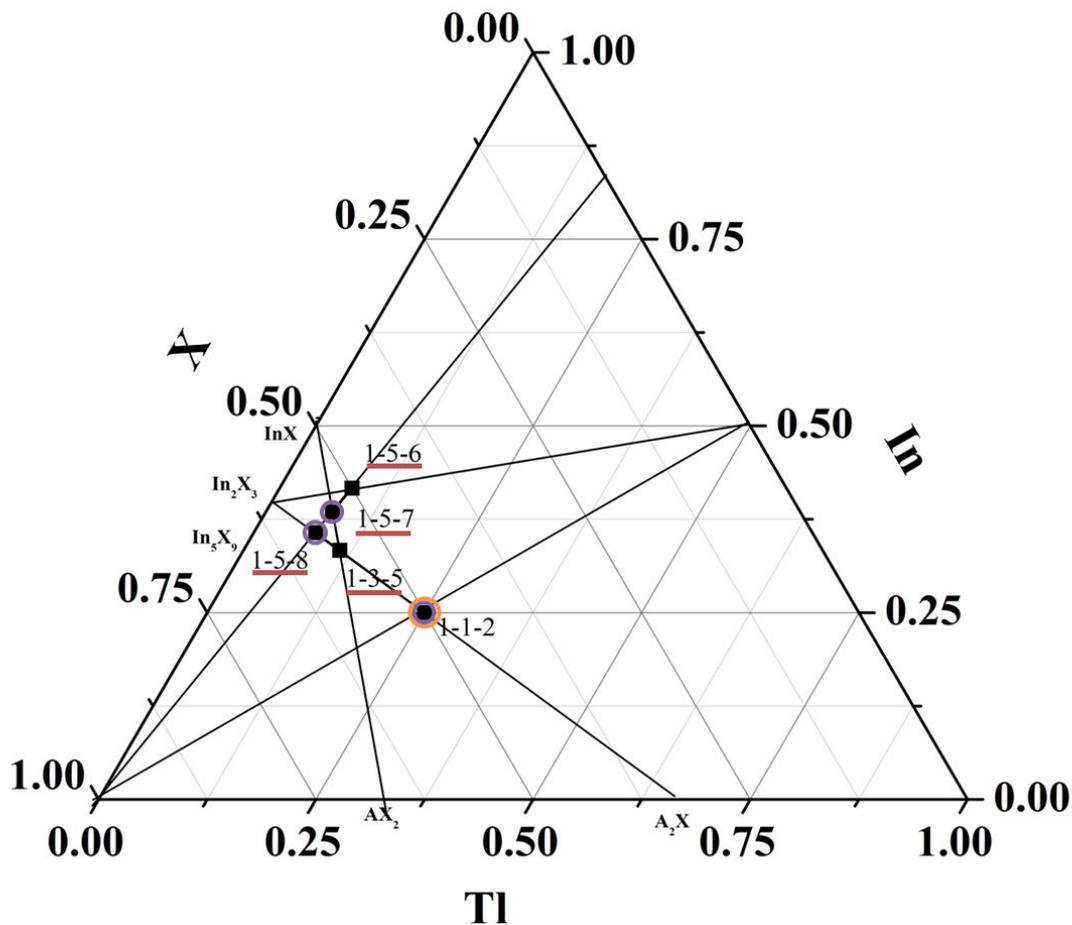


Figure IV-1 : Diagramme ternaire d'existence des phases dans les systèmes Tl-In-S (carrés noirs) / Tl-In-Se (cercle violet) et Tl-In-Te (cercles violets).

Les ternaires de formule générale TlInX_2 connus dans ces trois systèmes présentent une structure à caractère unidimensionnel,⁸³ elles sont formées des colonnes de tétraèdres

InX_4 connectés par les arêtes selon c , chaque colonne est indépendante et le thallium se situe entre les colonnes. Les autres composés TlIn_3S_5 ,⁸⁰ TlIn_5S_6 ,⁸¹ TlIn_5S_7 ⁸² et TlIn_5S_8 ⁸⁴ et leur composés isostructuraux au sélénium^{82,85} sont faits de tunnels selon b où le thallium se logera et accueillent jusqu'à deux thalliums dans le plan ac . Les structures des composés TlIn_5S_6 et TlIn_5S_7 sont faites d'octaèdres autour de l'indium et de polyèdre autour des paires d'indium (distances interatomiques respectives de 2,71 Å et 2,76 Å), le réseau tridimensionnel accueille le thallium. L'indium est en coordination tétraédrique et octaédrique dans les composés TlIn_5S_7 et TlIn_5S_8 . Des plans d'octaèdre/tétraèdre sont reliés par des doubles chaînes d'octaèdres dans les deux structures. Les canaux formés sont plus larges dans cas de TlIn_5S_7 . Le composé TlIn_5S_8 possède une structure similaire à celle de la pseudo-hollandite précédemment décrite dans le Chapitre III. Le sélénium sera étudié pour favoriser une meilleure conductivité électrique, sa structure et les différences par rapport à la pseudo-hollandite sont décrites dans le paragraphe IV.2.1.

IV.2 Synthèse et caractérisation du composé TlIn_5Se_8 .

IV.2.1 Structure de TlIn_5Se_8 .

Le composé TlIn_5Se_8 cristallise dans le groupe d'espace $C2/m$ avec les paramètres de maille : $a = 19,99(1)$ Å, $b = 3,9872(3)$ Å, $c = 9,618(6)$ Å et $\beta = 101,49(3)^\circ$. Sa structure a été décrite en 1998 par Walther et Deiseroth.⁸⁵ La maille élémentaire comporte un site occupé par du thallium, quatre sites par du sélénium et trois sites cristallographiques où les indiums se situent. Sa structure est présentée en Figure IV-2. On retrouve l'indium dans deux types de polyèdres de coordination, des octaèdres InSe_6 et des tétraèdres InSe_4 . La structure est composée de deux entités. La première est faite d'octaèdres reliés par les arêtes formant une double chaîne en forme de zigzag. La seconde est formée d'une alternance d'octaèdres et de tétraèdres reliés en zigzag par les arêtes. Ces deux entités sont reliées par les sommets de chaque polyèdre de coordination, et forment deux canaux infinis parallèles à l'axe b . Le plus petit des canaux est vide, le deuxième, plus large, contient le thallium.

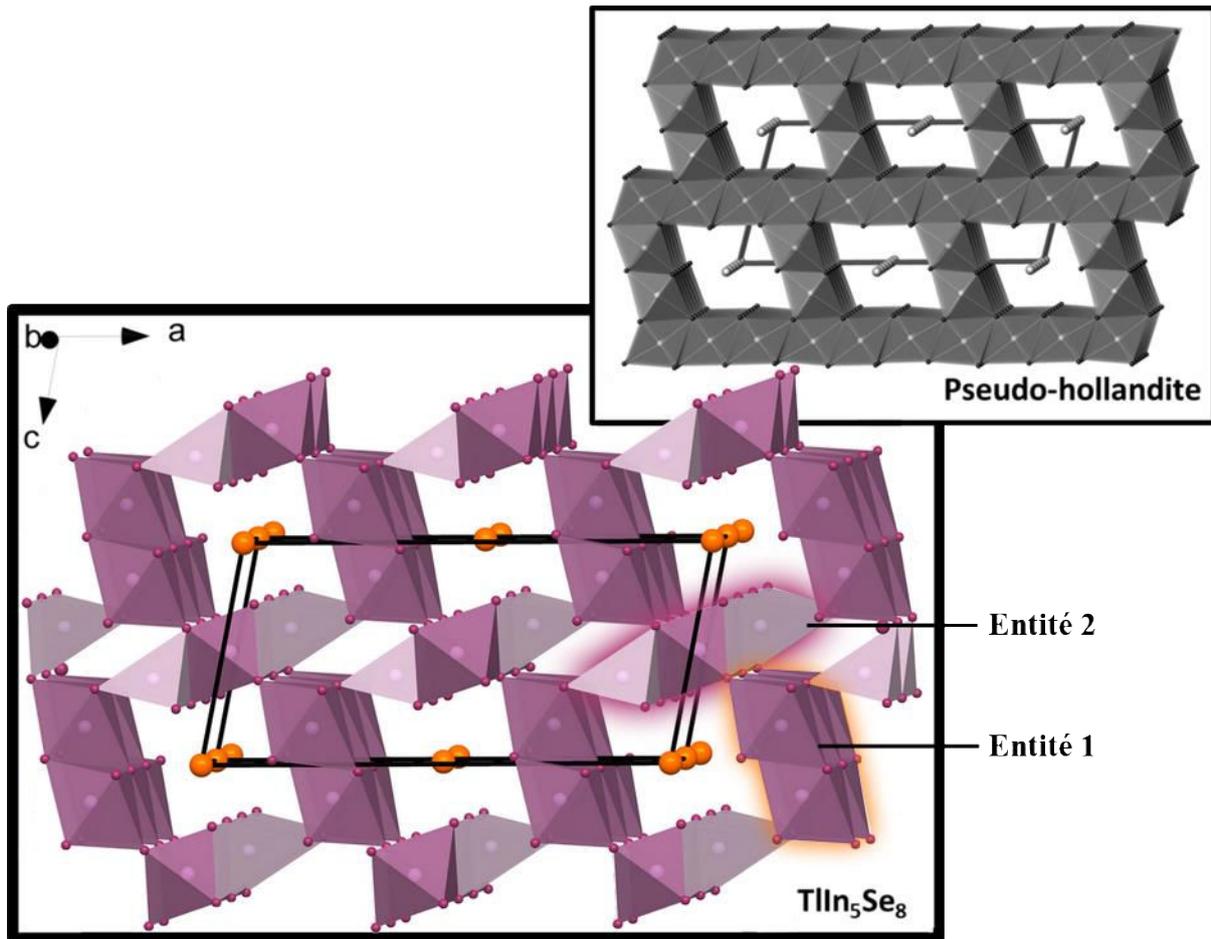


Figure IV-2 : Structure de $TlIn_5Se_8$ (indium au centre des tétraèdres et des octaèdres de sélénium, le thallium est au centre des canaux). L'insert représente la structure de la pseudo-hollandite AM_5X_8 .

La structure de $TlIn_5Se_8$ diffère légèrement de celle de la pseudo-hollandite, dont la structure a été décrite dans le paragraphe III.2.1. Dans le cas des pseudo-hollandites, l'ensemble des cations M se trouve en coordination octaédrique, pour $TlIn_5Se_8$, deux de ces sites cationiques sont en coordination octaédrique $InSe_6$, lorsqu'un est dans un tétraèdre de sélénium $InSe_4$. L'analogie avec la pseudo-hollandite est mise en évidence dans l'insert de la Figure IV-2. Deux octaèdres dans $TlCr_5Se_8$ deviennent donc deux tétraèdres séparés dans $TlIn_5Se_8$ et laissent apparaître un deuxième canal plus étroit. Ce deuxième canal est aussi observé dans le cas de la hollandite (paragraphe III.1.1).

Comme dans le cas des études sur les composés $TlCr_5Se_8$, TlV_5Se_8 et de la solution solide $Ba_xCr_5Se_8$, nous avons entrepris l'étude des propriétés de transport de ce composé au caractère quasi-unidimensionnel.

IV.2.2 Synthèses et caractérisations structurales.

Le composé TlIn_5Se_8 a été synthétisé à partir de quantités stœchiométriques des éléments purs en suivant la procédure décrite en paragraphe II.1. Les précurseurs ont été chauffés à 723 K en 7 heures pour 12 heures de palier, puis en 7 heures à 1023 K pour 12 heures de second palier. Le mélange a été refroidi en 48 heures à température ambiante. L'identification des phases sur le diagramme de diffraction des rayons X réalisé après synthèse (Figure IV-3) met en avant la présence de TlIn_5Se_8 . Cependant, les impuretés TlInSe_2 et In_2Se_3 sont détectées sur ce diagramme. Un recuit a été réalisé à 873 K pendant 12 heures. Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre après recuit est représenté sur la même Figure IV-3 et l'échantillon est monophasique (TlIn_5Se_8). Le recuit a permis de s'affranchir des deux phases TlInSe_2 et In_2Se_3 selon l'équation :

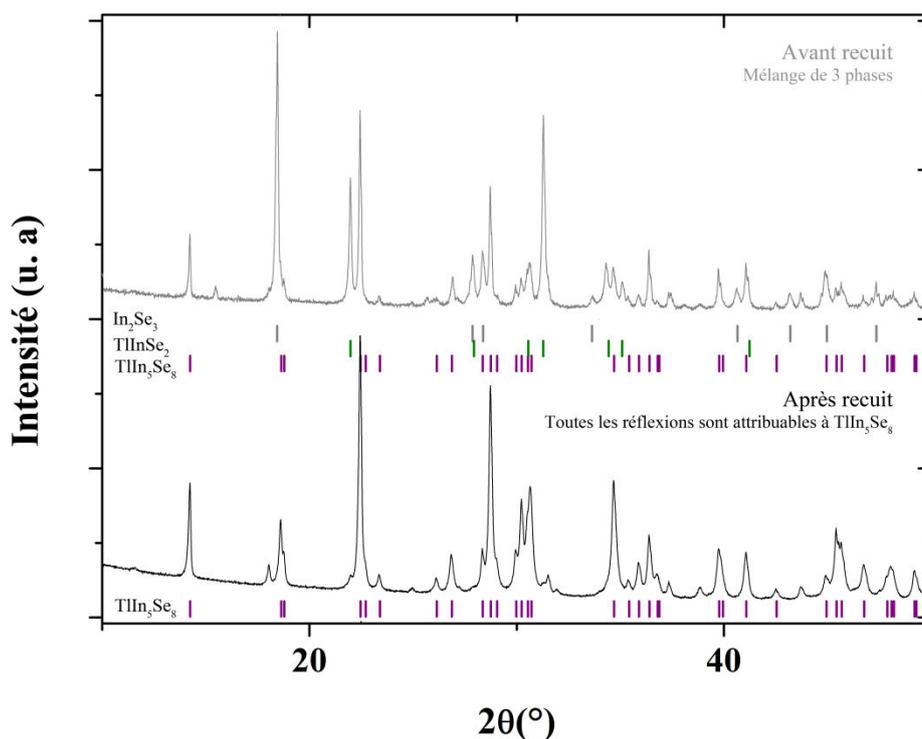
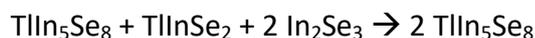


Figure IV-3 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la synthèse de TlIn_5Se_8 avant (en haut) et après recuit de la poudre (en bas). Les barres colorées correspondent aux positions de Bragg ($I > 0,10 I_{\max}$) des phases en présences – Violet / TlIn_5Se_8 ; Vert / TlInSe_2 ; Gris / In_2Se_3 .

Pour réaliser des mesures physiques sur le composé, la poudre a été mise en forme et densifiée par SPS dans un moule en graphite de 15 mm de diamètre (voir paragraphe II.2). Les conditions de densification sont représentées sur la Figure IV-4. En une heure, l'échantillon a été chauffé jusqu'à 773 K et la température a été maintenue pendant 30 min. Puis, dans un second temps, la température a été amenée à 873 K en 20 min pour une heure de palier. L'échantillon a été refroidi en une heure jusqu'à la température ambiante. Lors du frittage l'échantillon est soumis à une pression constante de 28 MPa.

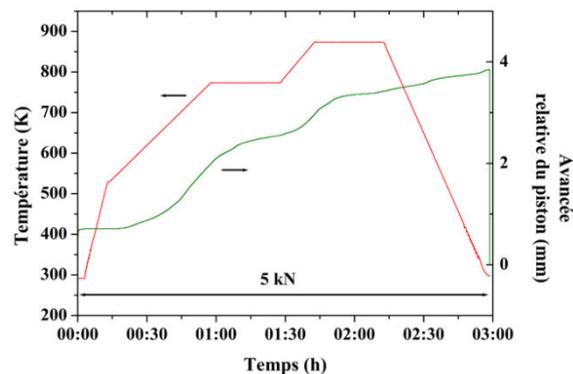


Figure IV-4 : Profil de température et d'avancement du piston lors de la mise en forme par SPS de la poudre de $TlIn_5Se_8$ réalisée sous une pression constante de 5 kN.

La pastille SPS a été découpée pour réaliser les différentes caractérisations physiques. Le diagramme de diffraction des RX sur poudre, représenté en Figure IV-5, après le frittage SPS montre que le processus n'a pas détérioré le composé. La poudre est grise foncée, et apparaît rouge lorsqu'elle est broyée. Les paramètres finaux obtenus par affinement par la méthode Le Bail dans le groupe d'espace $C2/m$ avec $a = 20,0002(5) \text{ \AA}$, $b = 3,9873(1) \text{ \AA}$, $c = 9,6204(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 101,531(1)^\circ$. Ces paramètres sont en accord avec ceux précédemment rapportés pour $TlIn_5Se_8$ ⁸⁵ : $a = 19,99(1) \text{ \AA}$, $b = 3,9872(3) \text{ \AA}$, $c = 9,618(6) \text{ \AA}$ et $\beta = 101,49(3)^\circ$.

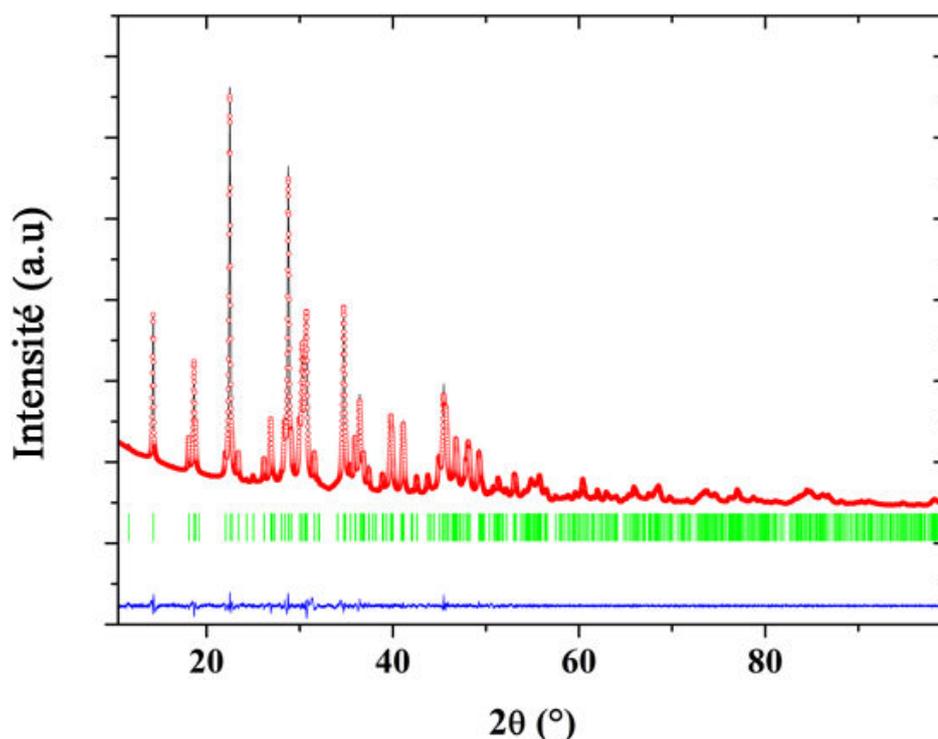


Figure IV-5 : Affinement Le Bail réalisé après traitement SPS. Le diagramme est représenté comme ceci : intensité observée et calculée (ligne noire / points rouges), la différence d'intensité (ligne bleue) et les positions de Bragg (barres vertes).

IV.2.3 Caractérisations physiques.

Représentée dans l'insert de la Figure IV-6, une mesure de réflectance optique a été entreprise sur l'échantillon polycristallin pour déterminer le gap électronique. La relation de Kubelka-Munk permet de transformer un diagramme de réflectance en un diagramme d'absorbance.⁸⁶ De 600 nm à 800 nm, une forte augmentation de la réflectance est observée et permet d'évaluer un gap optique au croisement des deux tangentes de la courbe d'absorbance. Un gap direct est évalué à 1,72 eV lorsqu'un gap indirect est lui évalué à 1,63 eV. Ces gaps sont similaires en valeur et suggèrent un caractère isolant, conforté par la couleur rouge foncé de l'échantillon polycristallin.

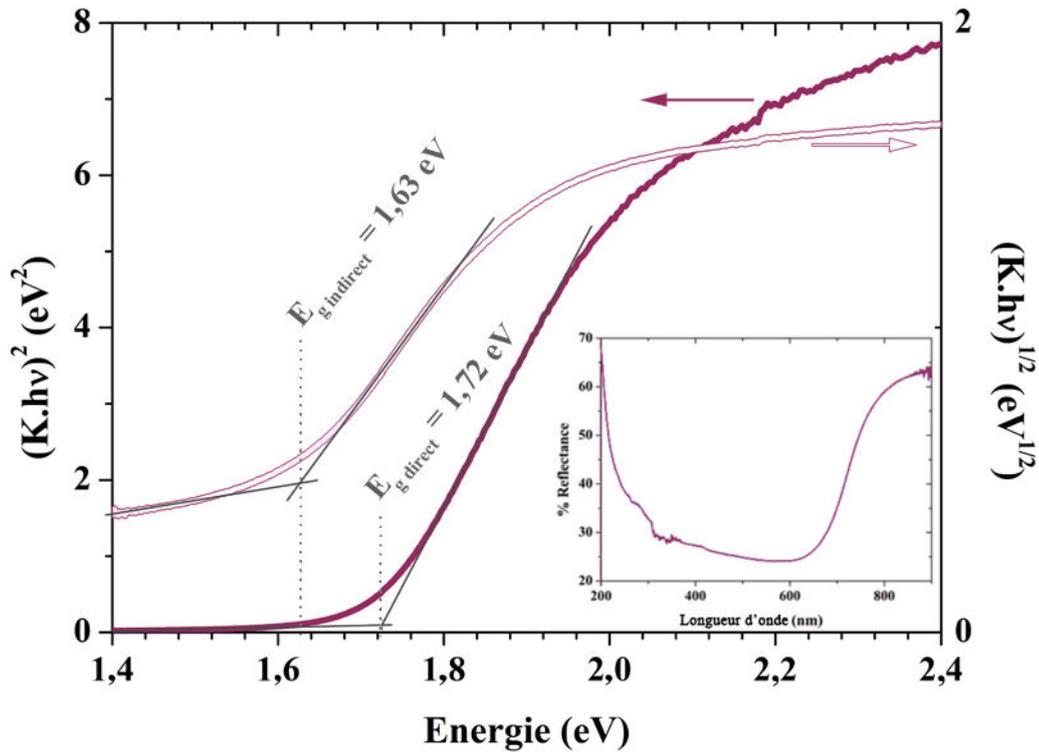


Figure IV-6 : Diagramme de Tauc déterminé grâce à la relation de l'absorbance de Kubelka-Munk et diagramme de la réflectance mesurée (en insert) pour TlIn_5Se_8 . Le gap direct est estimé à partir de la courbe pleine (ordonnée de gauche), le gap indirect est estimé à partir de la courbe vide (ordonnée de droite).

La diffusivité thermique a été mesurée de la température ambiante à 673 K, et la conductivité thermique est représentée sur la Figure IV-7. TlIn_5Se_8 possède une κ quasi-constante sur toute la gamme de température, avec des valeurs aux alentours de $0,45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il est bon de noter que cette conductivité thermique totale représente la composante de réseau, du fait du caractère isolant du matériau.

Les conductivités thermiques des composés de la famille des pseudo-hollandites sont représentées dans la Figure IV-7. La conductivité thermique de TlIn_5Se_8 est plus faible que celles trouvées dans les pseudo-hollandites TlCr_5Se_8 et $\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$, à 0,7 et 0,8 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivement.

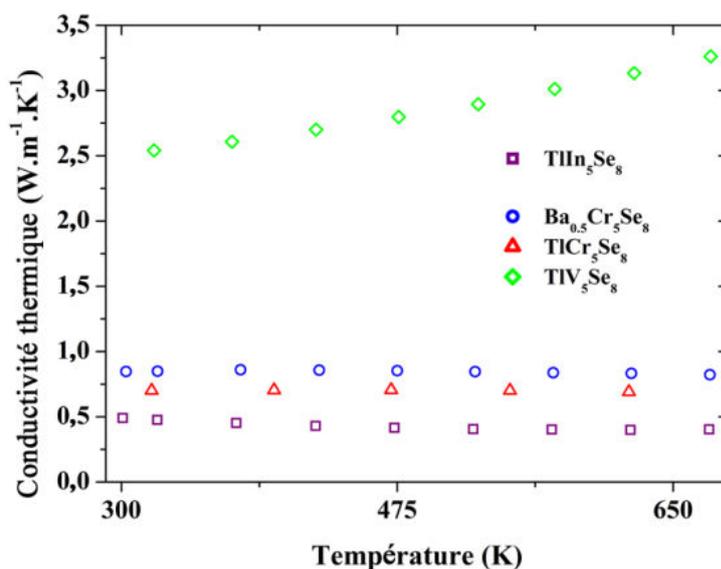


Figure IV-7 : Conductivité thermique de TlIn_5Se_8 de 300 à 673 K.

Cette étude permet de conforter une nouvelle fois l'idée que les composés aux réseaux anioniques complexes et présentant des canaux unidimensionnels où se logent des cations sont de parfaits candidats pour obtenir des basses conductivités thermiques.

Afin d'améliorer les propriétés de transport de TlIn_5Se_8 différentes substitutions ont été envisagées.

IV.3 Synthèse pour le dopage sur le site de l'indium.

Pour doper le composé à l'indium, deux ions chargés 3+ pouvant se placer dans des environnements polyédriques similaires à l'indium ont été sélectionnés. Deux échantillons de compositions nominales $\text{TlIn}_4\text{CrSe}_8$ et $\text{TlIn}_3\text{Fe}_2\text{Se}_8$ ont été préparés. Le Fe^{3+} se placerait sur le site tétraédrique de multiplicité 2 pour substituer l'indium, alors que le Cr^{3+} stabilisé en site octaédrique substituera l'indium en site octaédrique de multiplicité 1. La poudre a été soumise au même cycle de température que TlIn_5Se_8 (paragraphe IV.2.2). Les poudres ont subi un recuit à 873 K pendant 15 heures

IV.3.1 Essai de substitution de l'indium par du fer.

L'analyse du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre après recuit est similaire à celui d'avant recuit, TlIn_5Se_8 est la phase majoritaire présente dans cet échantillon dans les deux cas. La partie supérieure de la Figure IV-8 montre la présence d'impuretés

telles qu'un binaire Fe-Se et TlInSe_2 dans l'échantillon. De plus, aucun cristal n'est observé au microscope optique. D'après ces résultats nous considérerons que le fer ne s'est pas substitué à l'indium et nous avons donc décidé de continuer l'étude de la substitution de l'indium par du chrome.

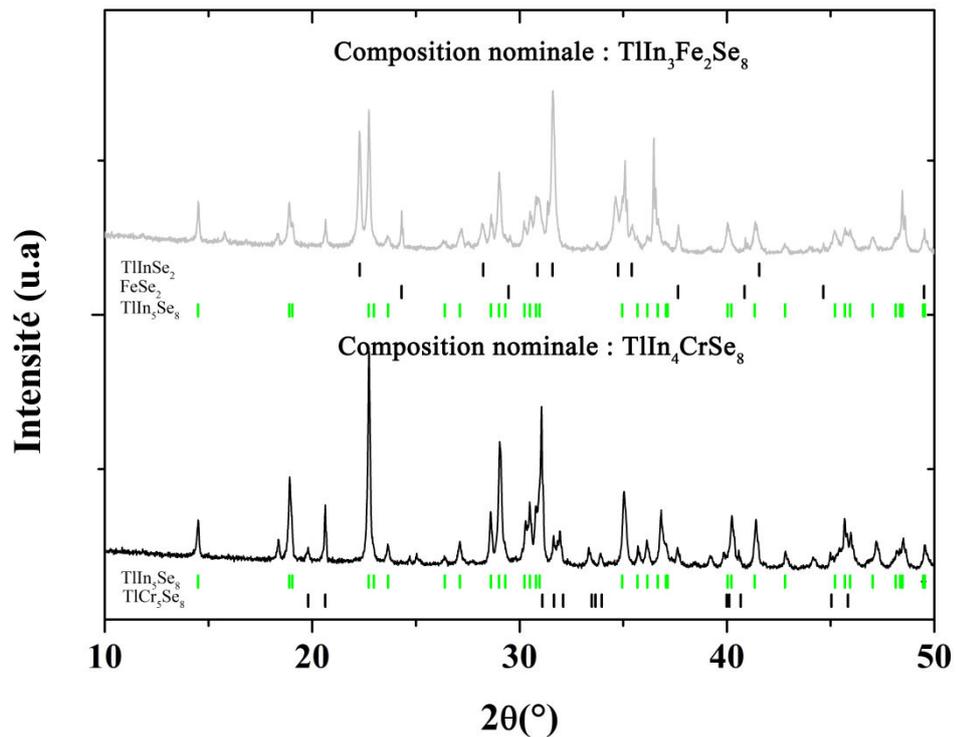


Figure IV-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre après recuit des synthèses aux compositions nominales $\text{TlIn}_3\text{Fe}_2\text{Se}_8$ (en haut) et $\text{TlIn}_4\text{CrSe}_8$ (en bas). Les barres verticales correspondent aux positions de Bragg ($I > 0,10 I_{\text{max}}$) des phases en présence.

IV.3.2 Essai de substitution de l'indium par du chrome.

Initialement, la synthèse a été réalisée pour obtenir la composition nominale $\text{TlIn}_4\text{CrSe}_8$. Le logiciel HighScore a été utilisé pour identifier les phases du diagramme de diffraction des rayons X. Les phases TlCr_5Se_8 et TlIn_5Se_8 sont identifiées, cependant la présence de chrome dans les cristallites est confirmée par analyse EDS en microscopie électronique à balayage sur une dizaine de cristallites, la composition moyenne résultante est de $\text{Tl}:1,05;\text{In}:4,54;\text{Cr}:0,46;\text{Se}:9,1$. Des cristaux ont pu être extraits de la poudre et sur ceux dont les paramètres de maille s'éloignaient de ceux de TlIn_5Se_8 , un a été utilisé pour l'affinement structural.

IV.3.2.1 Résolution structurale.

Le logiciel Apex2³⁵ a été utilisé pour indexer les données collectées dans une maille de symétrie monoclinique avec des paramètres de maille $a = 19,826(2) \text{ \AA}$, $b = 3,9754(4) \text{ \AA}$, $c = 9,5881(9) \text{ \AA}$ et $\beta = 101,645(5)^\circ$ légèrement différents des paramètres $a = 19,99(1) \text{ \AA}$; $b = 3,9872(3) \text{ \AA}$; $c = 9,618(6) \text{ \AA}$ et $\beta = 101,49(3)^\circ$ de TlIn_5Se_8 . Une reconstruction des plans de bases a été réalisée grâce au logiciel Crystals.³⁸ Les plans $(hk0)^*$, $(h0l)^*$ et $(0kl)^*$ sont en accord avec la maille monoclinique et le groupe d'espace $C2/m$.

L'algorithme de calcul superflip⁴¹ est utilisé pour la première détermination de la structure. À cette première étape, la structure est composée de huit sites, un occupé par du thallium, trois par l'indium et quatre par du sélénium. Un premier aperçu de la structure montre la concordance entre cette structure et celle de TlIn_5Se_8 . Les positions atomiques, les déplacements thermiques anisotropes et les occupations sont affinées. Le thallium en position $(0,5; 0; 0,5)$ présente de larges déplacements thermiques anisotropes. Comme précédemment reporté par Walther et Deiseroth,⁸⁵ le thallium va ici se dédoubler pour présenter une occupation non-simultanée sur les positions $(0,46; 0; 0,53)$ et $(0,54; 0; 0,47)$ de part et d'autre du centre d'inversion. En dédoublant le site, les paramètres de déplacements thermiques anisotropes et les facteurs de reliabilité sont grandement réduits. L'affinement du taux d'occupation des atomes montre que tous les sites sont totalement occupés sauf pour In1 qui présente une occupation de 0,81.

A ce stade de l'affinement, les facteurs de reliabilité sont $\text{GOF (all)} = 5,86$; $R_{\text{wp}} (\text{all}) = 5,57 \%$ et les résidus électroniques sont $[+10,28; -6,03] \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$.

L'occupation de 0,81 sur le site In1 pourrait se traduire par la présence de lacune sur le site, cependant aucune pseudo-hollandite rapportée ne présente ce genre de défaut sur son réseau anionique $[\text{M}_5\text{X}_8]^-$. Comme mentionné dans le paragraphe IV.3.2, la présence de chrome dans les cristallites a été observée par MEB/EDS, et une occupation mixte In1-Cr peut ainsi être considérée. Cette insertion permettrait d'expliquer la plus faible densité électronique sur le site, menant à un taux d'occupation affiné de 0,81. Les paramètres atomiques du Cr (position et déplacements thermiques anisotropes) sont fixés égaux à ceux de In1. La somme des occupations de Cr et In1 mène après affinement à une valeur proche de 1, et la somme des deux occupations est donc fixée de façon à avoir un site cristallographique totalement occupé. La proportion indium/chrome sur ce site obtenue par affinement est d'environ 80/20 %.

En considérant une occupation mixte de ce site, les facteurs de reliabilité et l'intensité des résidus électroniques diminuent jusqu'à $\text{GOF (all)} = 4,24$; $R_{\text{wp}} (\text{all}) = 4,76 \%$ et $[+9,71; -5,83] \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$, respectivement.

Tl1 ne présente pas de paramètres d'agitation thermique élevés, cependant des résidus électroniques sont observés sur la position $(0,5; 0; 0,5)$, entre les deux atomes générés par le site Tl1. Ainsi, un second site Tl2 est introduit en position $(0,5; 0; 0,5)$ et permet une diminution des résidus de densité électronique. Les trois positions $(0,5; 0; 0,5)$, $(0,46; 0; 0,53)$ et $(0,54; 0; 0,47)$ ne peuvent pas être occupées simultanément. L'affinement du taux d'occupation montre une occupation totale partagée entre les deux sites. Le site Tl2 est sous occupé comparé à Tl1, l'agitation thermique de Tl2 a été fixée égale à celle de Tl1.

L'ajout du deuxième site Tl2 mène à une diminution des facteurs de fiabilité et de l'intensité des résidus électroniques $\text{GOF (all)} = 1,79$; $R_{\text{wp}} \text{ (all)} = 3,08 \%$ et $[+1,41; -1,69] \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$, respectivement.

IV.3.2.2 Description de la structure.

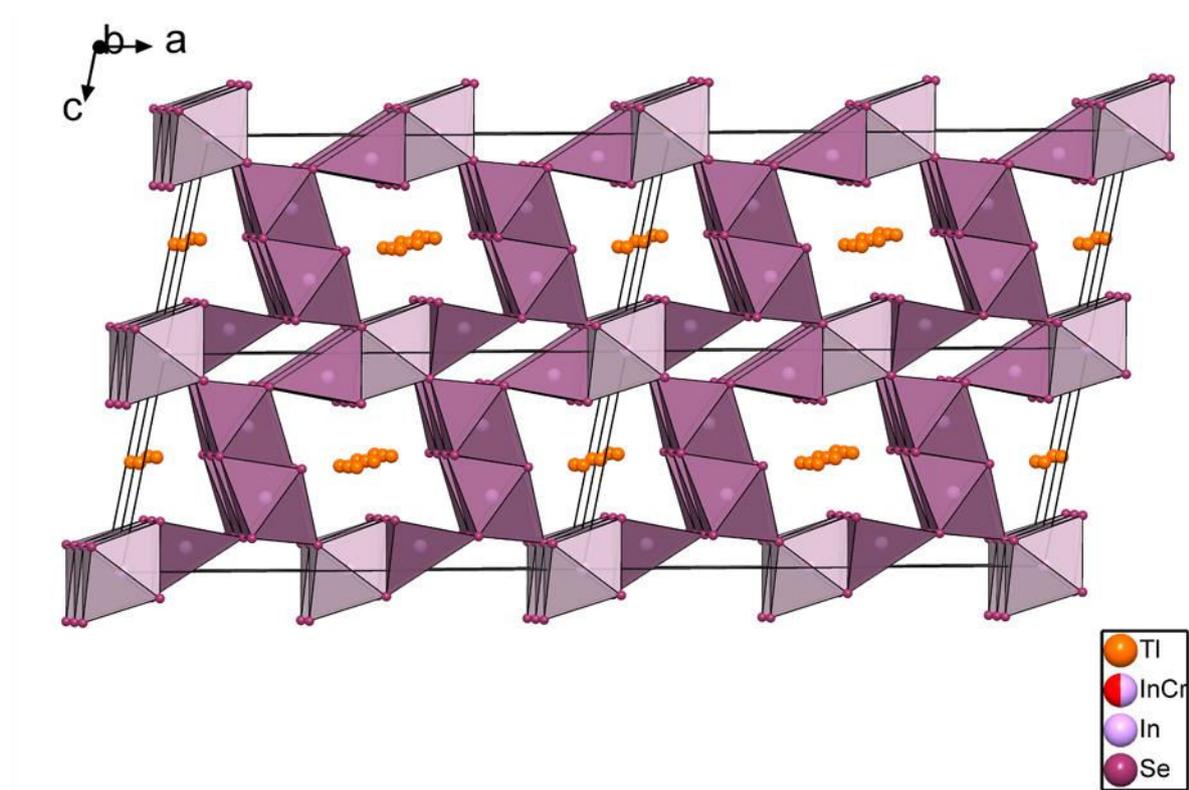


Figure IV-9 : Structure affinée de $\text{TlIn}_{4,81}\text{Cr}_{0,19}\text{Se}_8$ avec représentation des polyèdres de coordinations de l'indium et du chrome. Les octaèdres les plus clairs sont ceux où se situe le site mixte In1/Cr.

La structure du composé $\text{TlIn}_{4,81}\text{Cr}_{0,19}\text{Se}_8$ est représentée sur la Figure IV-9. Les données du cristal, de la collecte et de l'affinement sont rassemblées dans le Tableau IV-1. La stœchiométrie affinée est en accord avec la présence de chrome mise en évidence par les analyses EDS.

Tableau IV-1 : Données cristallographiques de l'étude du monocristal de $\text{TlIn}_{4,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Se}_8$.

Données physiques, cristallographiques et analytiques			
formule	$\text{TlIn}_{4,811}\text{Cr}_{0,189}\text{Se}_8$		
masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1398,3		
système cristallin	monoclinique		
groupe d'espace	$C2/m$ (No.12)		
paramètres de maille			
a (Å)	19,8257(18)	α (°)	90
b (Å)	3,9754(4)	β (°)	101,645
c (Å)	9,5881(9)	γ (°)	90
Z = 2		V (Å ³)	740,13(12)
densité calc. ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	6,274		
Collecte des données			
température (K)	293		
diffractomètre	Kappa CCD (Bruker-Nonius)		
radiation	$\text{MoK}\alpha$ (0,71069 Å)		
couleur du cristal	noir		
description du cristal	forme irrégulière		
taille du cristal (mm^3)	0,128 × 0,109 × 0,099		
coeff. d'absorption linéaire (cm^{-1})	397,8		
mode de scan	Ω/φ		
gamme d'enregistrement en 2θ (°)	4,2° < 2θ < 66,4°		
gamme d'hkl	-30 ≤ h ≤ 26 -5 ≤ k ≤ 6 -12 ≤ l ≤ 14		
no de réflexions mesurées	5647		
Réduction des données			
n° de réflexions indépendantes	1537		
R_{int} (%)	3,56		
correction d'absorption	méthode numérique (SADABS)		
coeff. de transmission	0,405 – 0,747		
réflexions indépendantes avec $I > 3,0 \sigma(I)$	1181		
Affinement			
R1 (%) (all/obs)	4,63 / 3,02		
wR2 (%) (all/obs)	3,08 / 2,97		
GOF (all / obs)	1,34 / 1,48		
no de paramètres affinés	50		
résidus électroniques de différence de Fourier ($e^- \cdot \text{Å}^{-3}$)	[-1,69, +1,41]		

Tableau IV-2 : Coordonnées, paramètres de déplacement atomique (et leurs déviations standards) déterminés pour le monocristal de $\text{TlIn}_{4,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Se}_8$.

Atomes	Deg. d'oxy.	Position de Wyckoff	Occ	x	y	z	U_{iso}
Tl1	1+	6c	0,9262(16)	0,46491(5)	0	0,52551(8)	0,0407(3)
Tl2	1+	18f	0,074(3)	0	0,5	0,5	0,032(2)
In1 / Cr	3+	18f	0,811(5) / 0,189(5)	0	0	0	0,0155(2)
In2	3+	18f	1	0,28034(3)	0	0,66298(5)	0,02131(15)
In3	3+	3b	1	0,36250(2)	0	0,10972(5)	0,02052(15)
Se1	2-	6c	1	0,24067(3)	0	0,15323(6)	0,01295(17)
Se2	2-	6c	1	0,16279(4)	0	0,47058(7)	0,0197(2)
Se3	2-	6c	1	0,58556(3)	0	0,11945(6)	0,01640(19)
Se4	2-	18f	1	0,06189(3)	0	0,76833(7)	0,01829(19)
Atomes		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1		0,0434(6)	0,0352(4)	0,0376(4)	0	-0,0058(3)	0
Tl2							
In1 / Cr		0,0110(4)	0,0129(4)	0,0240(4)	0	0,0069(3)	0
In2		0,0346(3)	0,0138(2)	0,01692(19)	0	0,00868(19)	0
In3		0,0158(2)	0,0166(2)	0,0327(3)	0	0,01323(19)	0
Se1		0,0129(3)	0,0129(3)	0,0142(3)	0	0,0053(2)	0
Se2		0,0256(4)	0,0174(3)	0,0183(3)	0	0,0094(2)	0
Se3		0,0121(3)	0,0179(3)	0,0187(3)	0	0,0019(2)	0
Se4		0,0189(3)	0,0153(3)	0,0204(3)	0	0,0035(2)	0

Le composé est isostructural de TlIn_5Se_8 et les cations In ou Cr se situent dans des octaèdres MSe_6 et des tétraèdres InSe_4 . Le site en position [0 ; 0 ; 0] est occupé de façon non-simultanée par de l'indium et du chrome, est ces atomes se trouvent dans un environnement octaédrique. L'assemblage des polyèdres forme deux types de colonnes unidimensionnelles. Une colonne est bâtie sur des octaèdres InSe_6 connectés par les arêtes en forme de zigzag. La deuxième colonne est faite d'une alternance d'octaèdres In/CrSe_6 et de tétraèdres InSe_4 connectés par les arêtes sous forme de zigzag. Ces deux entités sont connectées et forment deux types de canaux. Un canal accueille le Tl, tandis que l'autre plus étroit est vide.

L'existence de la solution solide est validée par la diminution ou l'augmentation respective des paramètres de maille de $\text{TlIn}_{5-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ de $x = 0$ à $x = 5$, à voir sur la Figure IV-10(a).

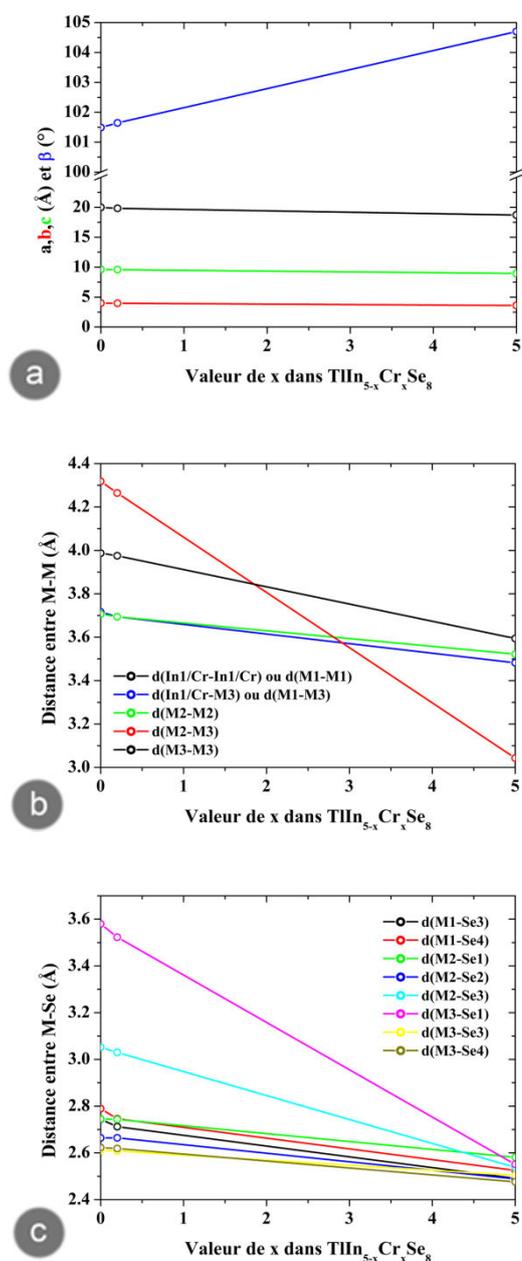


Figure IV-10 : Évolution des (a) paramètres de maille, (b) distances entre les métaux de transition et (c) distances métal-sélénium en fonction de x pour la solution solide $\text{TlIn}_{5-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$.

De même, les distances métal-métal (Figure IV-10(b)) et métal-sélénium (Figure IV-10(c)) calculées grâce à l'affinement montrent une évolution en accord avec l'insertion de chrome dans la structure.

IV.4 Essai de substitution sur le site du sélénium, le nouveau composé du système quaternaire Tl-In-Se-Te.

Dans notre quête de poursuivre l'étude de TlIn_5Se_8 mais aussi d'améliorer les propriétés de transport électriques de TlIn_5Se_8 , une substitution du Se par du Te a été réalisée. Effectivement, il est maintenant conventionnel d'augmenter la conductivité d'un séléniure en dopant au tellure pour viser une diminution du gap électronique et/ou une augmentation de la concentration en porteur de charges.⁸⁷

IV.4.1 Synthèse et approche structurale pour le dopage sur le sélénium.

La synthèse de la composition nominale $\text{TlIn}_5\text{Se}_{8-x}\text{Te}_x$, avec $x = 1$ a été entreprise en suivant le même protocole de synthèse que TlIn_5Se_8 (la température maximale a été fixée à 1073 K contre 1023 K pour TlIn_5Se_8). Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre synthétisée ne permet pas d'identifier les réflexions théoriques de TlIn_5Se_8 , mais certaines impuretés telles que Se ou In_2Se_3 sont détectées. Après un recuit de la poudre à 823 K, les réflexions correspondantes au Se et à In_2Se_3 disparaissent mais la majorité des réflexions restantes n'est pas indexée. Pour identifier ces réflexions supplémentaires, une étude par microscopie en transmission a été réalisée.

De la poudre a été étudiée par microscopie électronique en transmission à l'aide d'un JEOL 2010 sous une tension d'accélération de 200 kV. Un diagramme de diffraction s'apparentant à un plan de base a été enregistré pour un tilt de $-21,5^\circ$. Les conditions d'extinction sur ce plan correspondent à des extinctions du système rhomboédrique : $-h + k + l = 3n$. Ainsi, des diagrammes de diffraction électronique à différents angles de tilt ont été enregistrés (ex : $+3,6^\circ$, $+10,8^\circ$, $+29,9^\circ$ et $+38,5^\circ$). 60° ont été parcourus pour permettre de reconstruire le plan de base [001] perpendiculaire à [100] ($+38,5^\circ$) et [010] ($-21,5^\circ$). Une maille approximative a été déterminée et les paramètres de maille $a = b \approx 14 \text{ \AA}$, $c \approx 36 \text{ \AA}$ et $\gamma = 120^\circ$ ont été déterminés. Une analyse EDS associée à cette reconstruction a permis de mettre en évidence la présence dans la cristallite des quatre éléments initiaux dont la composition moyenne est estimée à $\text{TlIn}_6\text{Se}_9\text{Te}$.

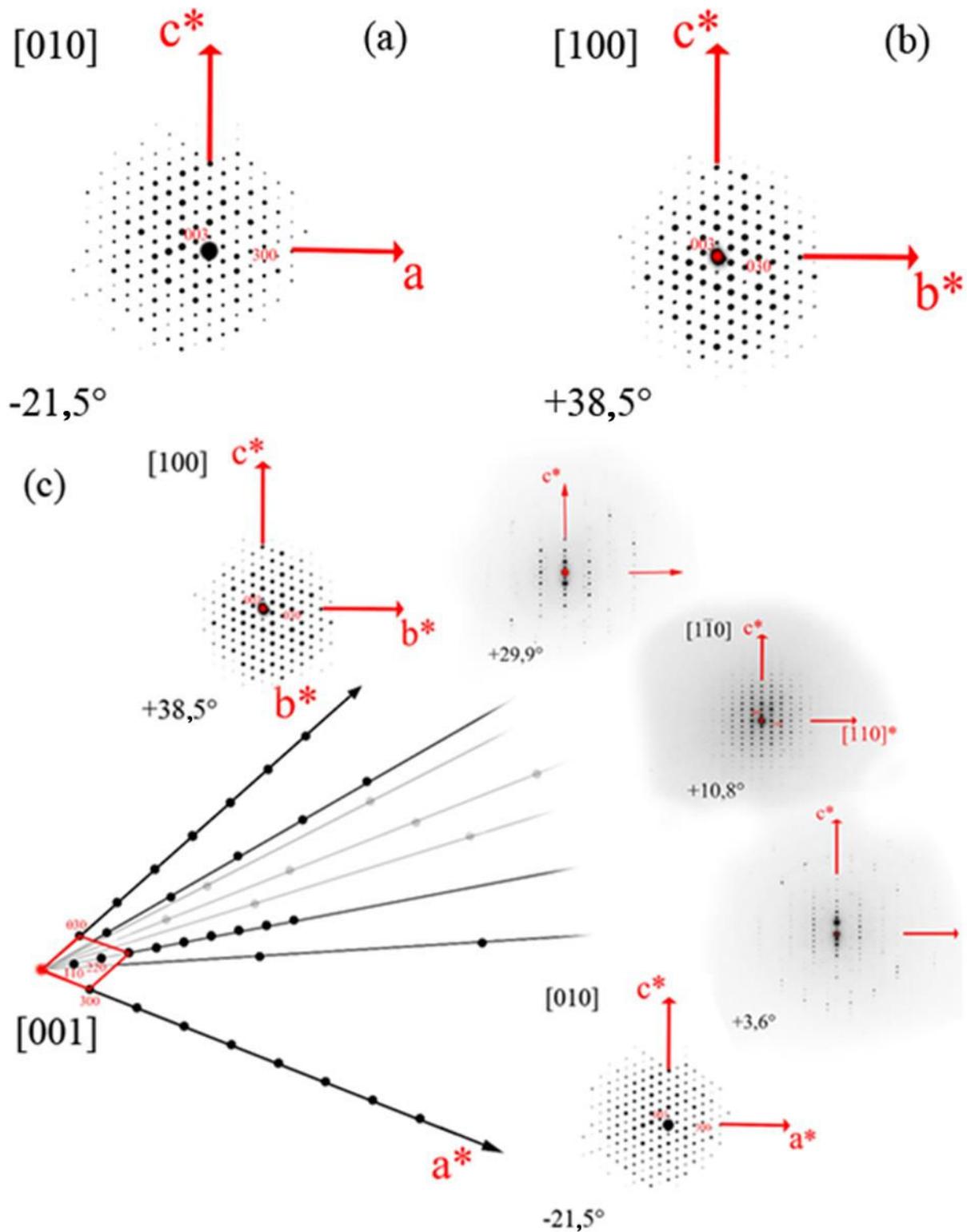


Figure IV-11 : Plans de base $(h0l)^*$ (a) et $(0kl)^*$ (b) de la structure. (c) Reconstruction du plan $(hk0)^*$ avec certains des angles utilisés pour la réaliser, les paramètres de maille ont été déterminés en tenant compte de l'échelle.

Une seconde vérification du diagramme de diffraction a été effectuée dans la base de données des composés In-Se et a permis de relier le diagramme de diffraction avec celui de

$\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ qui cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 13,9318(5) \text{ \AA}$, $c = 17,7226(9) \text{ \AA}$ et $\gamma = 120^\circ$.¹⁹ Pour des températures inférieures à 473 K, une superstructure au paramètre c doublé, i.e. $35,190(8) \text{ \AA}$, apparaît par phénomène de mise en ordre des cations.⁸⁸ Les mêmes auteurs rapportent des composés isostructuraux à la superstructure ordonnée, $\text{K}_{2,08}\text{In}_{12}\text{Se}_{11,44}\text{Te}_{7,56}$ and $\text{K}_{1,50}\text{Tl}_{0,72}\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$.⁸⁹ Un essai d'affinement Rietveld sur le diffractogramme a été effectué en considérant notre composé comme isostructural aux composés de la famille $\text{A}_2\text{In}_{12}\text{X}_{19}$. Cet affinement Rietveld n'a pas amené à des facteurs de fiabilité corrects.

Une nouvelle synthèse a été réalisée en partant de la composition déterminée par EDS (1:6:9:1). Le mélange a été porté à 873 K en 10 heures, pour y rester 12 heures, ensuite refroidi à 723 K en 5 heures, pour une journée. Le mélange a été refroidi à température ambiante en 10 heures. De petits cristaux de couleur grise de forme irrégulière et de dimensions maximales de 200 μm ont pu être extraits de la synthèse et ont été utilisés pour la détermination structurale.

IV.4.2 Résolution structurale.

Des cristaux ont été triés en utilisant un stéréomicroscope. Un balayage en Ω par diffraction des rayons X à température ambiante a permis de sélectionner certains cristaux, dont un a servi à la résolution structurale.

Le logiciel APEX2 a été utilisé et une maille hexagonale avec les paramètres $a \approx 13,87 \text{ \AA}$ et $c \approx 35,33 \text{ \AA}$ a été trouvée présentant un centrage R. Ces paramètres sont en accord avec ceux trouvés par diffraction électronique sur poudre et ceux attendus pour la famille $\text{A}_2\text{In}_{12}\text{X}_{19}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Tl}, \text{NH}_4$). Un premier jeu de données a été collecté à température ambiante et suite à l'intégration des données, l'affinement a mené à des sites présentant de forts déplacements thermiques. Pour être sûr que la température ne soit pas une des raisons de ces fortes valeurs, un deuxième jeu de données a été collecté à 150 K, et ainsi limiter le

désordre dynamique. C'est ce jeu de données à 150 K qui sera utilisé pour la suite de cette résolution structurale.

Les paramètres de maille sont confirmés avec une quantité supérieure de réflexions. Des clichés de diffraction expérimentaux ont été reconstruits en utilisant le logiciel CrysAlis et des plans orientés du réseau réciproque sont produits. Les plans $(h0l)^*$ and $(hk0)^*$ sont en accord avec le centrage rhomboédrique et la maille hexagonale, et ne présentent pas de diffusion diffuse.

Les clichés de diffraction ont été intégrés avec le logiciel Bruker SAINT³⁶ en utilisant un algorithme d'intégration *narrow-frame*. Les corrections d'échelle et d'absorption ont été réalisées en utilisant le programme SADABS. Les informations sur l'intégration sont reportées dans le Tableau IV-3. L'affinement a mené aux paramètres de maille suivants : $a = 13,839(5) \text{ \AA}$ et $c = 35,18(3) \text{ \AA}$ avec les angles $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. La structure est déterminée en utilisant l'algorithme de *charge-flipping* compris dans le programme *superflip*⁴¹ de Jana2006.⁴² Un premier modèle structural est affiné avec Jana2006. Ce premier modèle contient un site occupé par du thallium, quatre sites occupés par de l'indium et neuf occupés par des atomes de sélénium.

Le prisme trigonal environnant le Tl et les tétraèdres de sélénium formés autour des atomes d'indium confirment la nature de ces atomes avec des distances typiques Tl-Se/In-Se. Cependant, deux des neufs sites où le sélénium est proposé ont plus de probabilité d'être occupés par de l'In ou du Tl, en considérant la stœchiométrie $\text{A}_2\text{In}_{12}\text{X}_{19}$ précédemment reportée. Ces deux sites montrent une distance interatomique typique des liaisons In-In, et à ce stade nous considérons donc que ces sites sont occupés par de l'indium, et non pas par des Tl ou une occupation mixte In/Tl. Ainsi, le modèle actuel est composé d'un site thallium, six sites indium et sept sites sélénium. Les occupations des sites atomiques sont affinées.

Dans le cas des sites occupés par du sélénium, quatre de ces sites ont des occupations affinées supérieures à 100%, on considère donc une occupation mixte de ces sites par du tellure et du sélénium. La somme des taux d'occupation est fixée à 100%. Sur les quatre sites mixtes, le site est occupé à plus de 75% de l'occupation totale des sites par du sélénium, alors que $\text{K}_{2,08}\text{In}_{12}\text{Se}_{11,44}\text{Te}_{7,56}$, tous les anions présentaient une occupation mixte Se/Te. Les paramètres d'agitation thermique anisotrope des sélénium et des tellure partageant la même position sont fixés comme identiques. Les déplacements thermiques de tous les anions de la structure sont d'environ 0.02 \AA^2 ou moins, mais le paramètre U_{iso} de (Se/Te)2a est deux fois plus élevé avec $0,0423(6) \text{ \AA}^2$. En ne fixant pas la position du Se2a et Te2a comme égale, une déviation des positions respectives des atomes l'un par rapport à l'autre est observée, ce qui explique un déplacement thermique plus important lorsque leur position est fixée égale. Tout en gardant à l'esprit que ceci n'améliore pas l'affinement, cette manœuvre n'est qu'une représentation alternative d'une anisotropie de la répartition de la densité électronique. Au contraire, augmenter le nombre de paramètres à affiner aurait tendance à diminuer la qualité de l'affinement dans ce cas.

À la suite de l'affinement de l'occupation des anions, l'occupation du Tl1 a été affinée, et est égale à $0,977(4)$. Deux sites occupés par de l'indium se situent, l'un en position $(0; 0; 0)$ (In4a), et l'autre légèrement déplacé selon z (In5). Dans le composé $\text{K}_{2,08}\text{In}_{12}\text{Se}_{11,44}\text{Te}_{7,56}$, la résolution de la structure cristalline a été réalisée en considérant ces sites occupés par du potassium, cependant les auteurs discutent d'une possible occupation par des atomes d'indium. Ceci permet d'appuyer le choix de l'occupation par de l'indium dans la résolution de notre composé. Les occupations d'In4a et In5 ont été affinées, et sont respectivement égales à $0,774(7)$ et $0,719(6)$. Un large paramètre d'agitation thermique anisotrope U_{33} d'une valeur de $0,14 \text{ \AA}^2$ est trouvé pour In4a. Cette agitation est représentée par une large densité électronique selon z autour d'In4a, alors que cette agitation est isotrope pour In5 (Figure IV-12). A ce stade, la qualité de l'affinement est de $\text{G.O.F. (all)} = 2,05$.

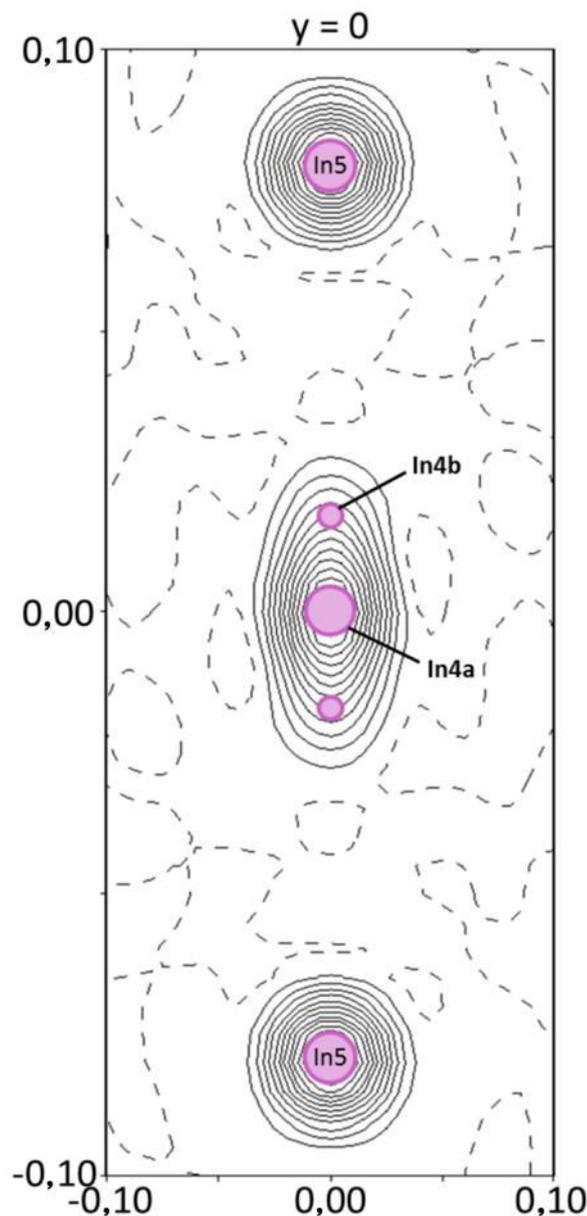


Figure IV-12 : La carte de Fourier calculée selon la direction $[010]$ montre une large anisotropie de la densité électronique autour d'In4a comparée à celle d'In5.

Pour éviter de modéliser ce paramètre U_{33} comme une large anisotropie de déplacement thermique, un autre atome d'indium a été ajouté là où le résidu de densité électronique est le plus important ($17,8 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$). L'atome additionnel In4b est légèrement décalé selon z , amenant à la position $\{0 ; 0 ; 0,0168(15)\}$. Les occupations finales d'In4a, In4b et In5 sont respectivement de 0,66(9), 0,09(5) et 0,695(6). L'ajout du site cristallographique In4b amène à une diminution de la valeur initiale de U_{33} d'In4a à $0,06 (3) \text{ Å}^2$. Les distances interatomiques deviennent cependant trop courtes pour permettre une existence simultanée d'In4a, In4b et In5, ceci résulte donc en un désordre autour de cette position et

amène à des occupations non-simultanées entre In4a, In4b et In5. L'acquisition a été réalisée à 150 K et à 296 K et le désordre est observé dans les deux cas, il est donc considéré statique. Une nette diminution du résidu électronique est observée, avec une intensité maximale de $2,29 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$. L'agitation thermique de In4b a été affinée comme isotrope pour obtenir une position plus précise de l'atome en s'affranchissant de la corrélation entre position et agitation. Le facteur d'accord final est de 0,0799 pour une qualité d'ajustement de 1,75. Les informations sur l'analyse du composé monocristallin sont rassemblées dans le Tableau IV-3. Le Tableau IV-4 liste les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique anisotrope. Le Tableau IV-5 rapporte les principales distances interatomiques.

Tableau IV-3 : Données cristallographiques de l'étude du monocristal de $\text{Tl}_{2,10-\gamma}\text{In}_{12+\gamma}\text{Se}_{19-z}\text{Te}_z$ à 150 K.

Données physiques, cristallographiques et analytiques			
formule	$\text{Tl}_{0,977}\text{In}_{13,118}\text{Se}_{19-z}\text{Te}_z$, $z = 2,328$		
masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	3319,36		
système cristallin	Trigonal		
groupe d'espace	$R\bar{3}$ (No.148)		
paramètres de maille			
a, b (Å)	13,839(5)	α, β (°)	90
c (Å)	35,18(3)	γ (°)	120
Z = 6		V (Å ³)	5835(5)
densité calc. ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	5,6682		
Collecte des données			
température (K)	150		
diffractomètre	Kappa CCD (Bruker-Nonius)		
radiation	MoK α (0,71069 Å)		
couleur du cristal	gris, brillant		
description du cristal	forme irrégulière		
taille du cristal (mm^3)	0,202 × 0,139 × 0,117		
coeff. d'absorption linéaire (cm^{-1})	289,57		
mode de scan	Ω/φ		
gamme d'enregistrement en 2θ (°)	3,48° < 2θ < 69,94°		
gamme d'hkl	-22 ≤ h ≤ 18 -22 ≤ k ≤ 21 -56 ≤ l ≤ 48		
n° de réflexions mesurées	19139		
Réduction des données			
n° de réflexions indépendantes	5623		
R _{int} (%)	5,11		
correction d'absorption	méthode numérique (SADABS)		
coeff. de transmission	0,5817 – 0,9842		
réflexions indépendantes avec $I > 3,0 \sigma(I)$	3687		
Affinement			
R1 (%) (all/obs)	7,99 / 5,03		
wR2 (%) (all/obs)	6,80 / 6,43		
GOF (all/obs)	1,49 / 1,75		
n° de paramètres affinés	113		
résidus électroniques ($\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$)	[-1,58, +2,29]		

Tableau IV-4 : Coordonnées, paramètres de déplacement atomique (et leurs déviations standards).

Atomes	Deg. d'oxy.	Position de Wyckoff	Occ	x	y	z	U_{iso}
Tl1	1+	6c	0,977(4)	0	0	0,41770(3)	0,0527(4)
In1a	3+	18f	1	0,44753(5)	0,46419(5)	0,154462(17)	0,0162(2)
In1b	3+	18f	1	0,31576(5)	0,11037(5)	0,005622(17)	0,0164(2)
In2	3+	18f	1	0,08001(5)	0,19328(5)	0,283849(17)	0,0170(2)
In3	3+	18f	1	0,29635(5)	0,18214(5)	0,213723(16)	0,0160(2)
In4a	1+	3b	0,66(9)	0	0	0	0,029(10)
In4b	1+	6c	0,09(5)	0	0	0,0168(15)	0,009(4)
In5	1+	6c	0,695(6)	0	0	0,07939(4)	0,0270(6)
Se1	2-	6c	1	0	0	0,24789(4)	0,0164(4)
(Se/Te)2a	2-	18f	0,872(10)/0,128(10)	0,05434(8)	0,22537(12)	0,04572(3)	0,0423(6)
(Se/Te)2b	2-	18f	0,798(9)/0,202(9)	0,07491(8)	0,48077(8)	0,21220(2)	0,0246(4)
(Se/Te)3a	2-	18f	0,766(9)/0,234(9)	0,15687(7)	0,19022(7)	0,35027(2)	0,0209(4)
(Se/Te)3b	2-	18f	0,787(9)/0,213(9)	0,18004(7)	0,03683(7)	0,15882(2)	0,0190(3)
Se4a	2-	18f	1	0,35012(7)	0,25558(7)	0,06167(2)	0,0141(3)
Se4b	2-	18f	1	0,42800(7)	0,00944(7)	0,09696(2)	0,0148(3)
Atomes		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1		0,0560(5)	0,0560(5)	0,0460(6)	0,0280(2)	0	0
In1a		0,0148(3)	0,0167(3)	0,0163(3)	0,0071(2)	0,0008(2)	-0,0002(2)
In1b		0,0150(3)	0,0155(3)	0,0179(3)	0,0069(2)	-0,0018(2)	0,0005(2)
In2		0,0151(3)	0,0223(3)	0,0150(3)	0,0103(2)	0,0007(2)	0,0016(2)
In3		0,0192(3)	0,0172(3)	0,0137(3)	0,0106(2)	0,0029(2)	0,0023(2)
In4a		0,0121(9)	0,0121(9)	0,06(3)	0,0061(5)	0	0
In4b							
In5		0,0267(7)	0,0267(7)	0,0277(10)	0,0134(4)	0	0
Se1		0,0168(4)	0,0168(4)	0,0157(7)	0,0084(2)	0	0
(Se/Te)2a		0,0175(5)	0,0858(11)	0,0168(5)	0,0208(6)	0,0028(3)	0,0050(5)
(Se/Te)2b		0,0362(6)	0,0310(5)	0,0180(4)	0,0253(4)	0,0009(3)	0,0031(3)
(Se/Te)3a		0,0204(5)	0,0264(5)	0,0183(4)	0,0135(4)	-0,0037(3)	-0,0026(3)
(Se/Te)3b		0,0223(5)	0,0161(4)	0,0177(4)	0,0091(3)	0,0052(3)	0,0018(3)
Se4a		0,0137(4)	0,0132(4)	0,0143(4)	0,0061(3)	-0,0008(3)	0,0004(3)
Se4b		0,0152(4)	0,0151(4)	0,0149(4)	0,0081(3)	0,0018(3)	0,0018(3)

Tableau IV-5 : Distances interatomiques (et leurs déviations standards) déterminées avec l'acquisition à 150 K de $\text{Tl}_{2,10-\gamma}\text{In}_{12+\gamma}\text{Se}_{19-z}\text{Te}_z$.

At1	At2	Multiplicité	Distance (Å)	Environnement
Tl1	(Se/Te)3a	3	3,3995(16)	Prisme distordu
	(Se/Te)2b	3	3,4468(12)	
	Vacant oct.	-	2,8952(25)	
Vacant site	(Se/Te)2b	6	3,5741(10)	Octaèdre
	(Se/Te)2a	6	3,2458(11)	Octaèdre
In4a	In4b		0,5924(5)	
	In5		2,7330(24)	
In4b	In4b		1,1849(10)	
	In5		2,2006(19)	
	In5		3,3855(29)	
In5	(Se/Te)2a	3	2,9967(9)	Octaèdre avec centre déplacé
	(Se/Te)2a	3	3,5766(13)	
	(Se/Te)2a	3	3,0580(9)	
In5	(Se/Te)3b	3	3,6063(19)	Prisme distordu
	In2	3	2,6495(9)	Octaèdre distordu
Se1	In3	3	3,7789(12)	
(Se/Te)2a	Se4b	-	3,6792(11)	
(Se/Te)2b	Se4a	-	3,6025(13)	Distance minimale inter-anioniques
(Se/Te)3a	Se4a	-	3,755(1)	

IV.4.3 Analyses par microscopie en transmission.

L'affinement des occupations a mené à la composition $\text{Tl}_{0,977(4)}\text{In}_{13,118(5)}\text{Se}_{16,672(9)}\text{Te}_{2,328(9)}$, composition proche de celle déterminée par mesure EDS en MET. Pour valider la structure obtenue par DRX sur monocristal, une étude STEM-HAADF (MET en balayage) complémentaire a été réalisée. En prenant en compte la complexité de la structure, seuls quelques axes de zones permettent d'obtenir des colonnes atomiques uniques. Une image orientée [211] et sa transformée de Fourier sont présentées en Figure IV-13(a) et Figure IV-13(b), respectivement. Sur cette image expérimentale, les colonnes composées uniquement de Tl sont associées aux points blancs et entre les deux se situent les sites désordonnés d'indium en gris clair, comme représentées sur la projection partiel de la structure sur la Figure IV-13(d - gauche). Une image HAADF simulée (Figure IV-13(d - droite)) valide cette interprétation. En plus de valider le modèle structural proposé, cette étude microscopique réalisée sur plusieurs cristallites dans différentes orientations n'a pas révélé de défaut particulier tel que du désordre chimique ou des défauts d'empilement.

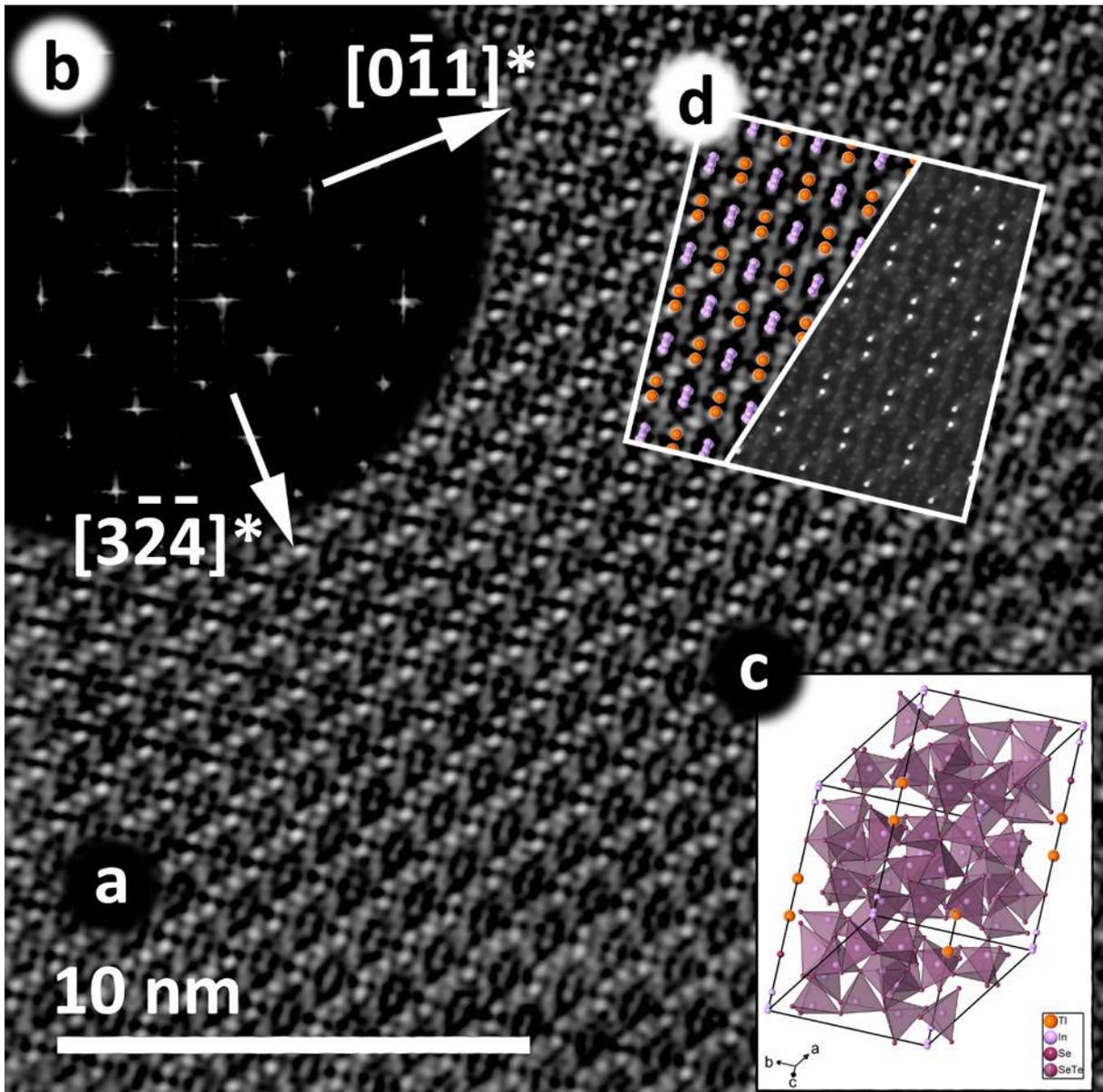


Figure IV-13 : (a) Image STEM-HAADF expérimentale orientée selon $[211]$ et sa transformée de Fourier (b). (c) Représentation de la structure selon la même orientation. Les contrastes clairs sur l'image expérimentale correspondent aux rangées de thallium mise en évidence dans la projection partielle de la structure (d – gauche) et sur l'image HAADF simulée (d – droite – image à 20% de transparence).

IV.4.4 Description de la structure cristalline.

Une lettre (a ou b) a été attribuée à tous les anions, In1a et In1b pour représenter la symétrie de translation correspondant à $x_b \approx x_a$; $y_b \approx y_a$ and $z_b \approx z_a + 0,5$, comme ce fut le cas dans les précédentes structures de la famille $\text{A}_2\text{In}_{12}\text{X}_{19}$.

Une représentation de la colonne d'atomes selon c est présentée en Figure IV-14. Les atomes ayant pour coordonnées $(0 ; 0 ; z)$ se trouvent sur des sites de multiplicité 6c, sauf pour In4a qui est un site 3a. Tous les autres atomes de la structure sont en positions

générales 18f. Sept sites cristallographiques sont occupés par des atomes de sélénium et quatre d'entre eux sont occupés non-simultanément par du sélénium et du tellure. La distance minimale $d_{(\text{Se/Te})2b-\text{Se}4a} = 3,603(1) \text{ \AA}$ est plus longue que les liaisons Se-Se conventionnelles. L'analyse de la différence de la transformée de Fourier indique qu'aucun atome ne se trouve en position $\{0 ; 0 ; 0,5\}$ comme pour les composés de la famille $\text{A}_2\text{In}_{12}\text{X}_{19}$. Ceci laisse un environnement octaédrique vide autour de cette position et cette lacune est entourée selon c par deux prismes Tl1Se_6 distordus. Les distances interatomiques dans ces prismes sont $d_{\text{Tl1}-(\text{Se/Te})3a} = 3,400(2) \text{ \AA}$ et $d_{\text{Tl1}-(\text{Se/Te})2b} = 3,447(1) \text{ \AA}$. Une valeur relativement grande de déplacement thermique est trouvée pour Tl avec $0,0527(4) \text{ \AA}^2$ pouvant s'expliquer par le fait que le site Tl se trouve dans un prisme distordu et large qui autorise l'atome à vibrer facilement autour de sa position d'équilibre. De plus, des valeurs plus grande d'agitation thermique ont été rapportées dans cette famille de composé, telle que $\text{K}_{2,08}\text{In}_{12}\text{Se}_{11,44}\text{Te}_{7,56}$ où $0,10 \text{ \AA}^2$ est trouvée pour le site K1a.

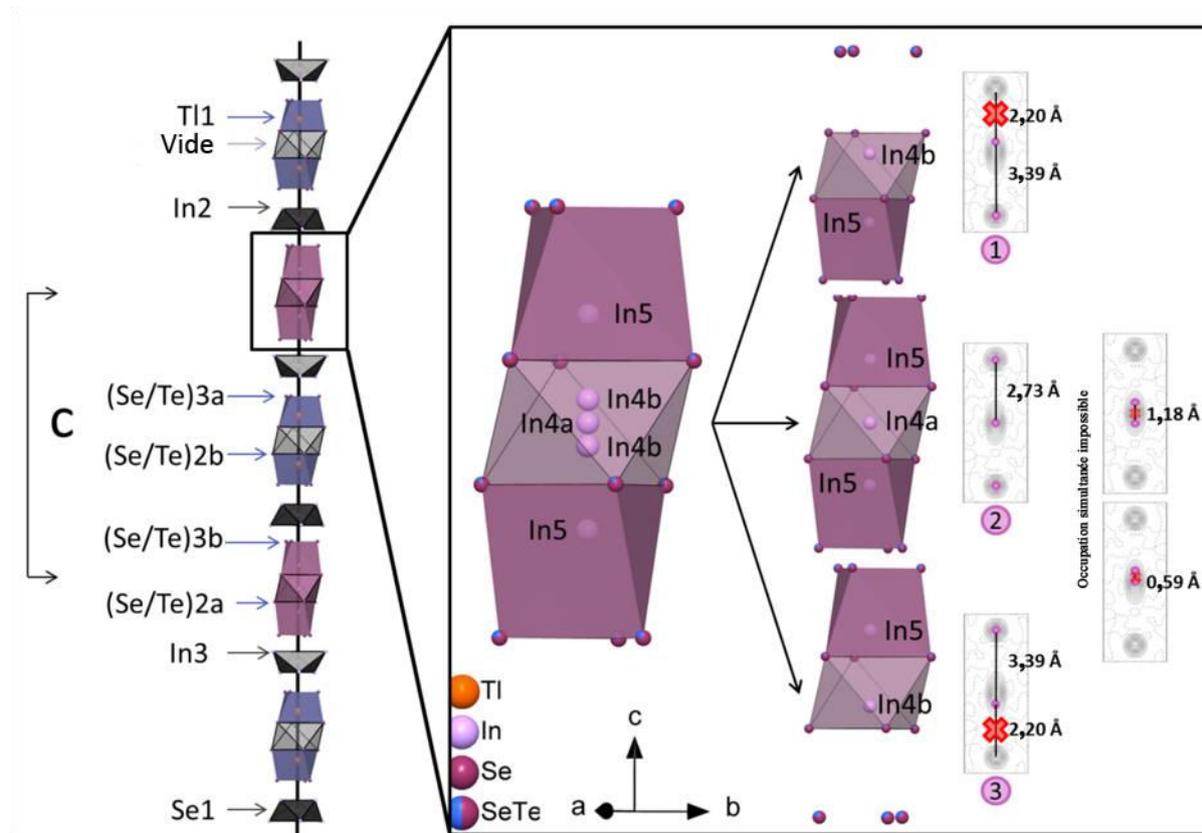


Figure IV-14 : Séquence d'empilement des polyèdres selon l'axe c pour $\text{Tl}_{0,977}\text{In}_{13,118}\text{Se}_{19-z}\text{Te}_z$, $z = 2,328$ (gauche), et les possibles combinaisons d'occupation simultanée (ou non-simultanée) des In4a, In4b et In5 combinées à la densité électronique observée de la carte de Fourier.

Les sites In1a, In1b, In2 et In3 sont totalement occupés et sont entourés de tétraèdres distordus $(\text{Se/Te})_4$. Les distances entre ces indiums et les atomes de leurs polyèdres de coordinations s'étendent de $d_{\text{In1a}-(\text{Se/Te})2b} = 2,561(2) \text{ \AA}$ à $d_{\text{In1a}-(\text{Se/Te})3b} = 2,726(2) \text{ \AA}$. Ces tétraèdres sont représentés dans l'insert de la Figure IV-13(c). In4a est localisé à l'origine de la maille dans un octaèdre formé de six $(\text{Se/Te})_2a$ avec des distances $d_{\text{In4a}-(\text{Se/Te})2a} = 3,246(1) \text{ \AA}$, des distances similaires sont trouvées dans les binaires In_6Se_7 ($d_{\text{In-Se}} = 3,218 \text{ \AA}$) et In_3Te_4 ($d_{\text{In-Te}} = 3,241 \text{ \AA}$). In4b possède un environnement similaire à In4a mais sa position légèrement décalée selon z entraîne une légère modification des distances In-(Se/Te) dans le prisme. $\text{In5}(\text{Se/Te})_6$ est un prisme distordu avec des distances interatomiques similaires à celle trouvées dans TlIn_5Se_8 ($3,052 \text{ \AA}$ et $3,58 \text{ \AA}$).⁸⁵ Les prismes $\text{In5}(\text{Se/Te})_6$ sont moins réguliers que les prismes Tl1Se_6 . Ceci peut être attribué à la différence de stéréoactivité entre les paires inertes de l' In^+ et du Tl^+ , sachant que la contraction des orbitales 6s du Tl due aux effets relativistes entraîne une baisse de la stéréoactivité de sa paire inerte. In4 a été divisé en deux atomes In4a et In4b pour répondre de la large anisotropie de son agitation thermique initiale comme expliqué dans l'affinement structural. Les sites In4a, In4b et In5 sont partiellement occupés et la Figure IV-14 représente le désordre sur ces trois sites. Il existe donc trois possibilités non-simultanées d'occupation des trois sites, elles sont présentées sur la partie droite de la Figure IV-14.

Le réseau de polyèdres est représenté dans la Figure IV-15. Six In1aX_6 et six In1bX_6 partagent deux de leurs sommets pour former une couronne autour de l'octaèdre vide et autour de l'octaèdre In4aX_6 , respectivement (représenté en Figure IV-15(a) et (b)). Les octaèdres partagent leur arêtes avec celles des tétraèdres respectifs. Deux tétraèdres In3X_4 forment une paire en partageant une arête en commun (Figure IV-15(c)). Sur les sommets de cette arête, deux tétraèdres In1aX_4 sont connectés à la paire In3X_4 . Les tétraèdres In1bX_4 et In1aX_4 sont connectés aux sommets diamétralement opposés de la paire In3X_4 . Ces sommets connectent aussi la paire à deux In2X_4 . De plus, chacun de ces In2X_4 est connecté à deux paires In3X_4 , et permettent ainsi de compléter la connectivité tridimensionnelle de la structure (Figure IV-15(d)).

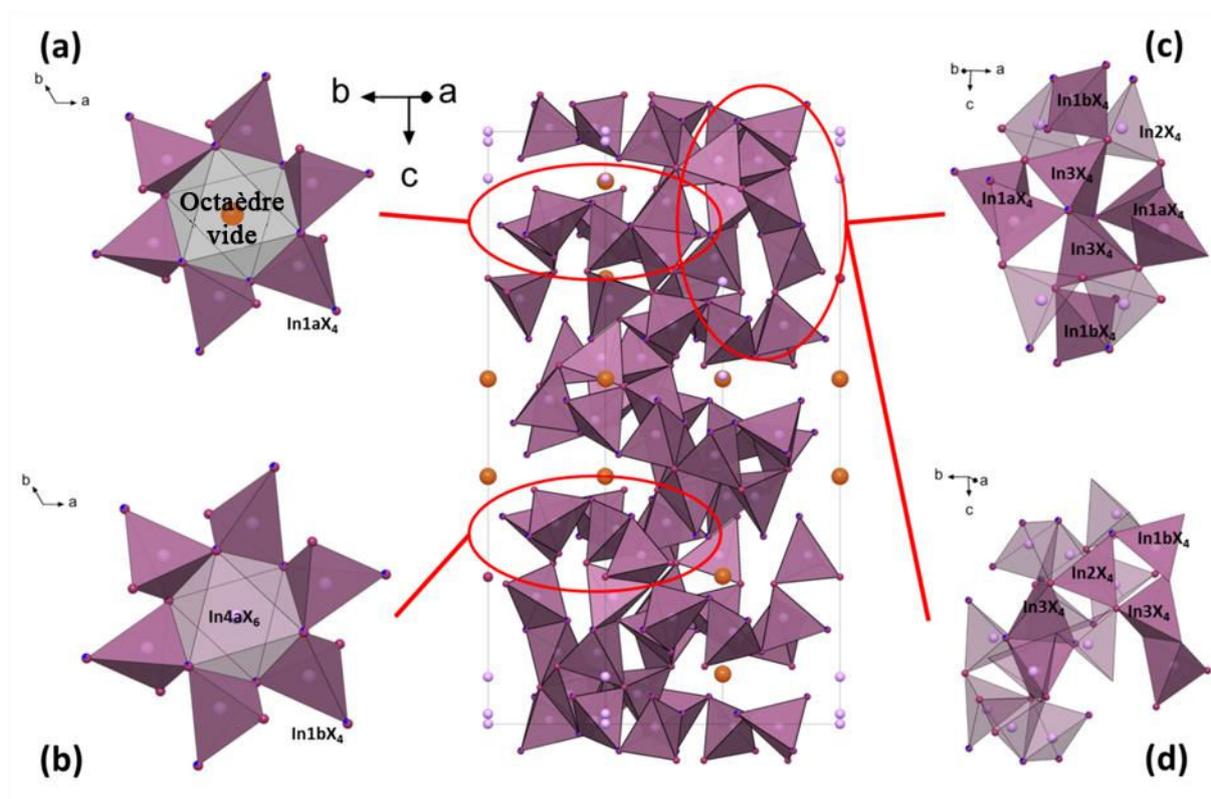


Figure IV-15 : Arrangement des tétraèdres d'indium dans la structure, la structure centrale représente l'ensemble des tétraèdres dans une maille. (a) La lacune octaédrique entourée de la couronne de tétraèdres $In1aX_4$. (b) Octaèdre $In4aX_6$ entourée de sa couronne de tétraèdres $In1bX_4$. (c) Connexion entre les couronnes à travers une paire de tétraèdres $In3X_4$. (d) Connexion entre les paires de tétraèdres $In3X_4$.

Des calculs des valences de liaisons ont été réalisés sur tous les cations. Avec des valeurs de 3,036(9), 3,146(9), 2,957(9) et 2,872(8), le degré d'oxydation 3+ est validé pour les indiums en coordination tétraédrique ($In1a$, $In1b$, $In2$ et $In3$ respectivement). Alors que les valeurs 1,060(2), 0,823(2), 0,98(2) and 0,861(3) suggèrent que $Tl1$, $In4a$, $In4b$ et $In5$ ont des charges formelles 1+. Ces charges formelles sont équivalentes à celles assignées aux atomes respectifs des composés de la famille $A_2In_{12}X_{19}$. Dans ce travail l'occupation des cations A^+ est $0,977(4) + 1,118(7) = 2,095$, cette stœchiométrie est proche de celle affinée pour le composé au potassium $K_{2,08}In_{12}Se_{11,44}Te_{7,56}$.

IV.5 Conclusion.

Après avoir rapporté les propriétés de transport de $TlCr_5Se_8$, TlV_5Se_8 et le travail de cette thèse sur $Ba_xCr_5Se_8$, nous avons décidé d'étudier le composé à tunnels $TlIn_5Se_8$. Le composé a été synthétisé par voie solide et densifié par SPS. Un gap optique a été évalué à 1,73 eV, une valeur cohérente avec le comportement isolant du composé. Le composé

possède une faible conductivité thermique de $0,45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sur toute la gamme des hautes températures (300 K à 673 K). Ce travail ainsi que les précédents montrent que ces deux familles de composés à canaux possèdent une structure idéale pour atteindre des faibles conductivités thermiques.

Dans l'intérêt de poursuivre notre étude sur ce composé et dans l'optique d'améliorer les propriétés de transport, des essais de substitution sur TlIn_5Se_8 ont été effectués. Dans un premier temps des essais ont été réalisés sur le site de l'indium. Et deuxièmement sur le site du sélénium.

Une première substitution sur le métal de transition a été réalisée avec du chrome. La structure du nouveau composé $\text{TlIn}_{4,811(5)}\text{Cr}_{0,189(5)}\text{Se}_8$ a été déterminée, le composé est isostructural à TlIn_5Se_8 . L'analyse EDS, l'étude de la variation des paramètres de maille ainsi que celle sur les distances confirment l'insertion du chrome pour des valeurs respectives se trouvant entre celle de TlIn_5Se_8 et TlCr_5Se_8 .

En tentant de substituer du sélénium par du tellure, nous avons identifié un nouveau quaternaire en combinant la microscopie en transmission et la diffraction des rayons X sur poudre. Des monocristaux de cette phase ont pu être extraits de la synthèse, la structure cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ avec les paramètres de maille : $a = 13,839(5) \text{ \AA}$ et $c = 35,18(3) \text{ \AA}$ avec $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. La composition a été affinée à $\text{Tl}_{0,98}\text{In}_{13,12}\text{Se}_{16,7}\text{Te}_{2,3}$ et le composé appartient à la famille des $\text{A}_2\text{In}_{12}\text{X}_{19}$. Un désordre statique a été observé sur l'indium en coordination octaédrique en position $\{0; 0; 0\}$. Le modèle structural a été validé par des images HAADF qui se superposent à la projection de la structure et à l'image HAADF simulée de la direction $[211]$. Aucun désordre structural tel que du désordre atomique ou des fautes d'empilement n'a été observé.

Chapitre V

**STRUCTURES BI-
DIMENSIONNELLES :
CAS DES COMPOSES
 $A_2M_2Te_6$ (A = In, Cr et M =
Si, Ge)**

V.1 Introduction au système lamellaire de la famille de composés $A_2M_2X_6$.

V.1.1 Structures types des composés $A_2M_2X_6$.

La famille de composés $A_2M_2X_6$ regroupe un grand nombre de composés cristallisant dans deux types structuraux majeurs, $Fe_2P_2S_6$ ⁹⁰ et $Mn_2P_2Se_6$ ⁹¹ (Figure V-1). Le premier composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C2/m, et est défini par un empilement cubique compact d'atomes de soufre. $Mn_2P_2Se_6$ est caractérisé par un empilement hexagonal compact d'atomes de sélénium et cristallise dans le système trigonal avec une maille hexagonale dans le groupe d'espace $R\bar{3}$. Tous les composés pour A = V,⁹² Cr,⁹²⁻⁹⁶ Mn,^{92,97-99} Fe,^{90,99-101} Co,⁹⁹ Ni,⁹⁹ Ag,⁹⁶ Cd,^{99,101} ; M = Si,^{92-94,97,98} Ge,⁹⁵ P^{90,96,99-101} ; et X = S,^{90,99-101} Se,^{90,92,96,100} Te.^{93-95,97,98} cristallisent dans ces structures types. Un seul composé au germanium a été rapporté, $Cr_2Ge_2Te_6$.⁹⁵

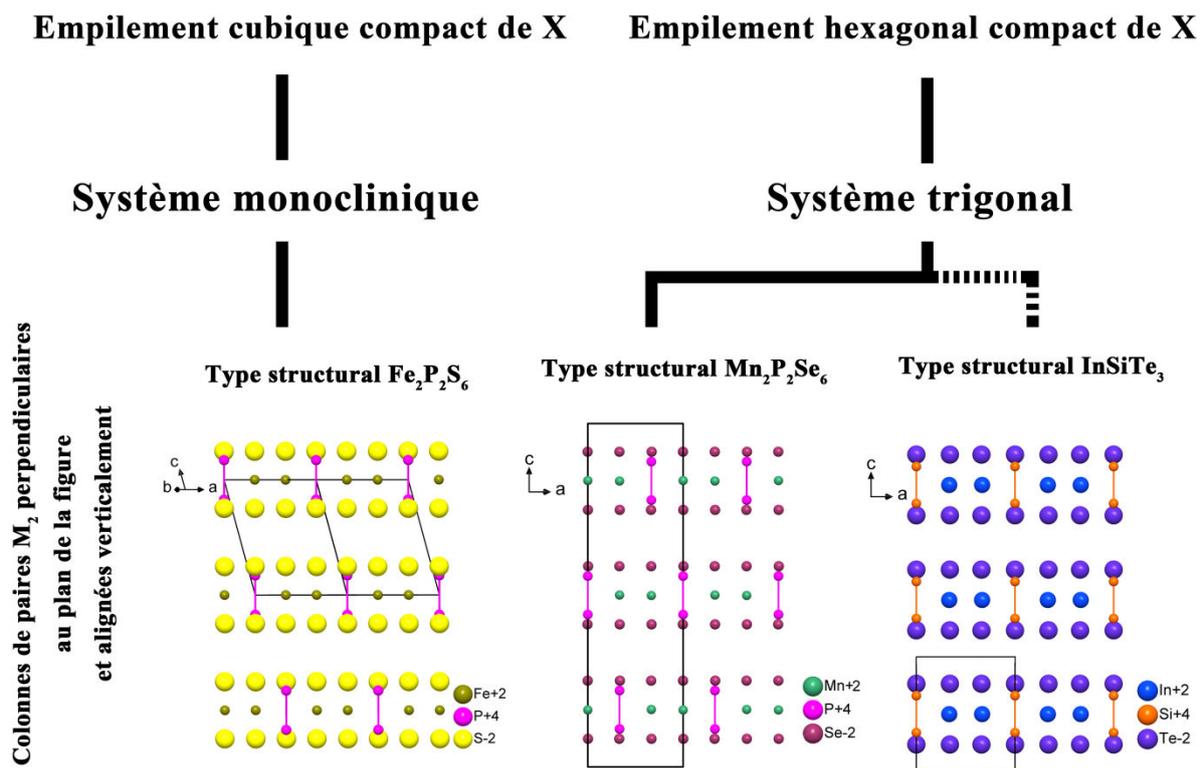


Figure V-1 : Différence entre les différents types structuraux des composés $A_2M_2X_6$.

Ces composés sont lamellaires et ont la particularité de posséder des paires d'atomes de phosphore. Une couche sur deux, on observe une alternance d'octaèdres (Figure V-2) AX_6 et M_2X_6 dans un ratio 2:1, l'espace entre les couches est un gap de Van der Waals.

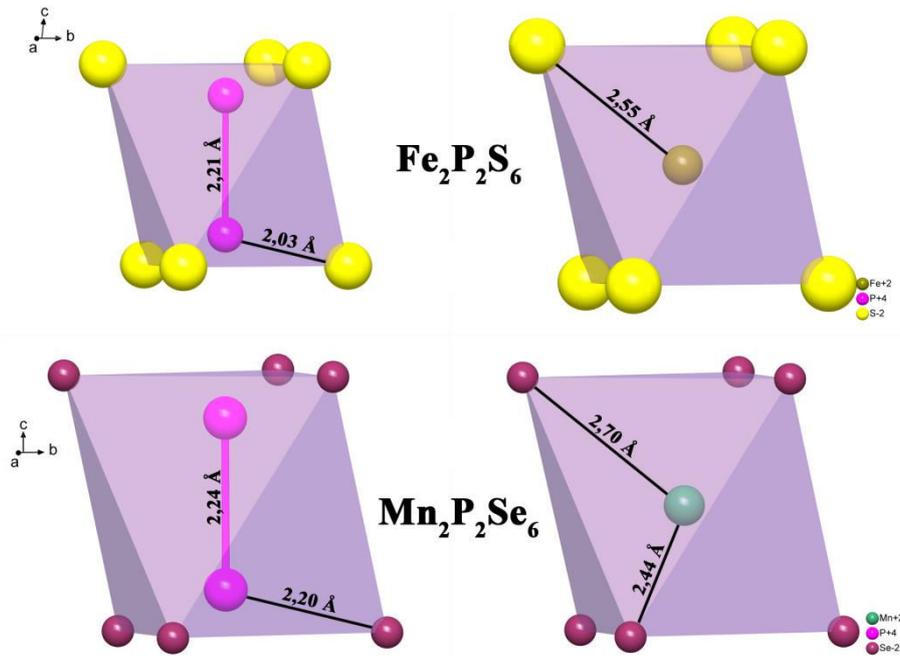


Figure V-2 : Représentation des octaèdres FeS_6 et P_2S_6 de $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (haut) et MnSe_6 et P_2Se_6 dans $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (bas) et leurs distances interatomiques significatives.

Selon la direction cristallographique observée (empilement en bas de la Figure V-1), dans les deux types structuraux principaux les paires M_2 ne se superposent pas, un décalage d'un tiers de la maille est observé d'une couche à l'autre. Deux autres composés, cristallisant dans leur propres structures types, AlSiTe_3 ¹⁰² et InSiTe_3 ¹⁰³ présentent des paires qui se superposent selon c .

V.1.2 Propriétés des composés $A_2M_2X_6$.

La majorité des études rapporte la structure cristalline des matériaux, mais de nombreuses études se sont aussi penchées sur les propriétés de ces composés lamellaires.

Ces composés ont la particularité de présenter un gap de Van der Waals, et ce dernier permet d'exfolier aisément feuillet par feuillet le matériau comme dans le cas du graphène. L'exfoliation permet de trouver des propriétés inhérentes au matériau sous le format de couche. Après l'étude des structures magnétiques de deux composés, $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ et $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$,^{95,104} d'autres chercheurs se sont intéressés aux propriétés magnétiques de ces composés. Un article de journal¹⁰⁵ datant de cette année, 2017, relate la découverte réalisée sur un bifeuillet de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ intrinsèquement ferromagnétique, c'est-à-dire qu'il existe un

alignement des spins sans application de champ extérieur.¹⁰⁶ Mieux encore, les scientifiques ont pu contrôler l'établissement de la transition magnétique en appliquant des champs inférieurs à 0,3 T. Ils ont également observé qu'en passant de 2, 3, 4 feuillets à du massif, les propriétés magnétiques étaient modifiées. Ce ferromagnétisme intrinsèque a aussi été observé dans $Cr_2Si_2Te_6$.¹⁰⁷⁻¹¹² Plusieurs études ont mis en évidence des effets Hall quantique anormaux dans $Cr_2Ge_2Te_6$. Ces effets requièrent au niveau quantique la combinaison d'une polarisation magnétique et d'un couplage spin-orbite pour générer une tension de Hall et ce sans champ magnétique appliqué.^{113,114}

D'autres études ont permis de mettre en évidence la possible intercalation du lithium dans $Fe_2P_2S_6$ et $Ni_2P_2S_6$.^{115,116} Clement *et al.* ont étudié la luminescence du composé $Cd_2P_2S_6$ dopé à l'euporium.

Seule une communication publiée lors de mes travaux de thèse montre l'intérêt récent que peuvent susciter ces composés pour leurs propriétés thermoélectriques.¹¹⁷ Les auteurs ont rapporté les propriétés de transport électroniques et thermiques mesurées sur des échantillons polycristallin de $Cr_2Ge_2Te_6$ et de $Cr_{1,94}Ge_2Te_6$. Les deux composés sont des semi-conducteurs de type p. De par sa nature en feuillet et la possible texturation du matériau lors de la densification, ils mesurent les propriétés dans deux directions, celle de la pression du SPS et perpendiculairement à celle-ci. Toutes les propriétés présentent une anisotropie (Figure V-3), cette anisotropie est plus marquée dans le cas de la conductivité thermique (Figure V-3(c)). Le composé stœchiométrique possède dans la direction perpendiculaire au pressage une conductivité thermique qui atteint $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 673 K. La sous-stœchiométrie en chrome permet de faire diminuer la conductivité thermique d'environ 0,25 à $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, mais entraîne une diminution du facteur de puissance (Figure V-3(b)). La combinaison des deux grandeurs permet d'atteindre des figures de mérite de 0,43 pour $Cr_{1,94}Ge_2Te_6$ et de 0,37 pour $Cr_2Ge_2Te_6$ dans la direction perpendiculaire au pressage SPS.

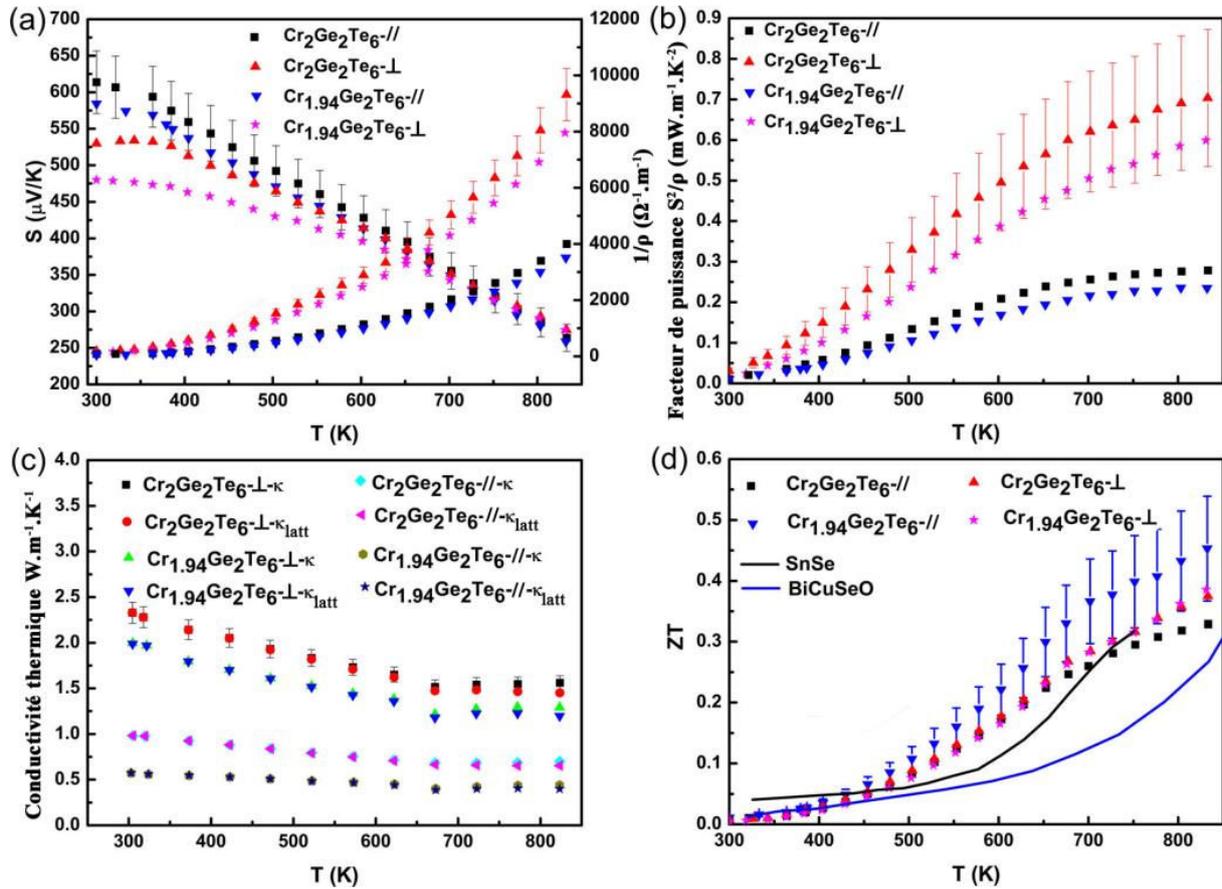


Figure V-3 : Propriétés thermoélectriques des composés $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ et $\text{Cr}_{1.94}\text{Ge}_2\text{Te}_6$ d'après Yang et al.¹¹⁷ (a) Coefficient Seebeck (gauche) – conductivité électrique (droite). (b) Facteur de puissance. (c) Conductivité thermique. (d) Figure de mérite ZT.

V.2 Nouveau composé $A_2M_2X_6$: $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$.

V.2.1 Synthèse des monocristaux.

0,7 g d'un mélange stœchiométrique 1:1:3 d'In, Ge et Te ont été placés dans un tube scellé. Le mélange a été porté à 723 K en 6 heures et est resté à cette température pendant 5 jours. Le mélange a été refroidi à température ambiante en 6 heures. Sur les bords du tube, des plaquettes noires et brillantes ont pu être extraites pour être analysées.

V.2.2 Résolution structurale.

Des cristaux ont été triés avec un stéréomicroscope Zeiss V20 selon leur aspect et leur taille. En effectuant une rotation autour de l'angle Ω , une acquisition a permis de sélectionner des cristaux, dont les paramètres de maille sont en accord avec ceux de la littérature des phases $A_2M_2X_6$. Un cristal a été sélectionné et a été utilisé pour l'affinement structural qui suit, ses dimensions sont reportées dans le Tableau V-1.

Les données du réseau réciproque ont été collectées en effectuant de larges balayages en Ω et φ . Les images expérimentales de diffraction montrent la qualité de différents cristaux. Les images ont été intégrées en utilisant l'algorithme de fenêtre étroite fournis avec le logiciel Bruker SAINT.³⁶ Les informations d'intégration sont indiquées dans le Tableau V-1. Les paramètres de maille finaux sont affinés en se basant sur la position de plus de mille réflexions. L'affinement des paramètres de maille mène à : $a = 7,0863(3) \text{ \AA}$, $b = 7,0863(3) \text{ \AA}$ et $c = 21,206(2) \text{ \AA}$ pour $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Les données ont été corrigées de l'absorption à l'aide du programme Sadabs.³⁷

Les fichiers de données corrigées sont importés dans Jana2006.⁴² Un premier test de groupe d'espace a été réalisé en utilisant l'algorithme de *charge-flipping* du programme Superflip.⁴¹ D'une structure partant d'un groupe d'espace P1, la densité électronique est interprétée en terme d'éléments de symétrie. Cette analyse de symétrie mène à une liste d'opération de symétrie compatible avec les paramètres de réseau. Sur la base d'un facteur d'accord assigné à chaque opération de symétrie, le groupe d'espace $R\bar{3}$ est déterminé. Des plans du réseau réciproque ont pu être reconstruits à partir des différentes images de diffraction à l'aide du logiciel Crysalis.³⁸ Elles permettent d'obtenir une vue complète du réseau réciproque. La condition $-h + k + l = 3n$ observée sur les plans reconstruits (Figure V-4) confirment le groupe d'espace dans son orientation *obverse*.

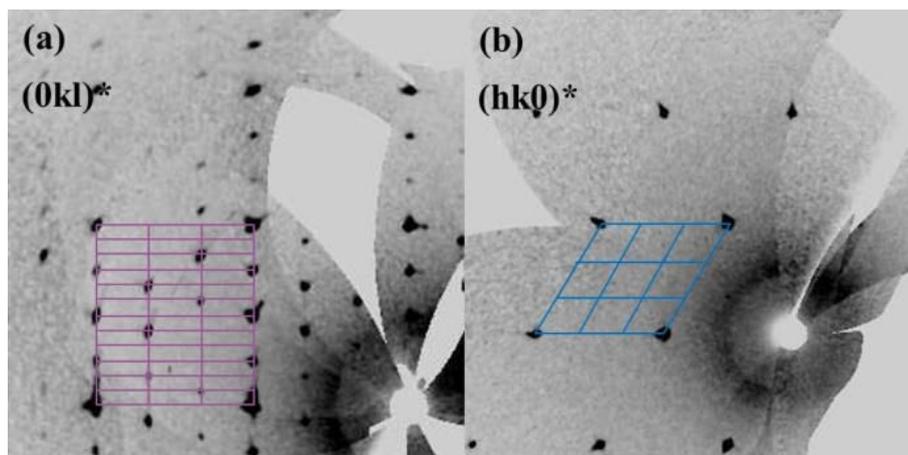


Figure V-4 : Reconstruction des plans de diffraction $(0kl)^*$ (a) et $(hk0)^*$ (b) à l'aide du logiciel Crysalis, la maille est représentée sur chaque orientation.

Tableau V-1 : Données cristallographiques pour l'acquisition du monocristal d' $In_2Ge_2Te_6$.

Données physiques, cristallographiques et analytiques			
formule	$In_2Ge_2Te_6$		
masse moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)	1140,4		
système cristallin	rhomboédrique		
groupe d'espace	$R\bar{3}$ (no. 148)		
paramètres de maille			
a (Å)	7,0863(3)	α, β (°)	90
c (Å)	21,206(2)	γ (°)	120
V (Å ³)	922,20(11)	Z = 3	
densité théorique ($g \cdot cm^{-3}$)	6,1604		
Collecte de données			
température (K)	293		
diffractomètre	KappaCCD (Bruker-Nonius)		
type de rayonnement	Mo $K\alpha$ (0,71069 Å)		
couleur du cristal	noir/gris foncé		
Description du cristal	batônnet		
dimension du cristal (mm^3)	0,206 × 0,022 × 0,012		
coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})	244,4		
type de scan	Ω/φ		
gamme d'acquisition en 2θ (deg.)	6,92 < 2θ < 70,26		
gamme en hkl	-11 ≤ h ≤ 6	-11 ≤ k ≤ 11	-25 ≤ l ≤ 34
no. de réflexions mesurées	3114		
Réduction des données			
no. de réflexions indépendantes	904		
R_{int} (%)	3,40		
type de correction d'absorption	méthode numérique (SADABS)		
coefficient de transmission	0,5220 - 0,7469		
réflexions indépendantes avec $I > 3,0\sigma(I)$	621		
Affinement			
R1 (%) (all/obs)	2,81/5,44		
wR2 (%) (all/obs)	2,52/2,79		
GOF (all/obs)	1,11/1,22		
no. de paramètres affinés	17		
résidus électroniques ($e^- \cdot \text{Å}^{-3}$)	[-1,45, +3,95]		

La structure du composé a été déterminée à l'aide du programme Superflip et le modèle est introduit dans Jana2006. Toutes les positions atomiques sont affinées et les paramètres de déplacement atomique sont configurés comme anisotropes. Le facteur d'accord final est de 2,81 % pour une qualité d'affinement de 1,22. Les détails sur l'acquisition de données et l'affinement de structure sont reportés en Tableau V-1. Les coordonnées atomiques, les déplacements thermiques anisotropes et leurs équivalents isotropes sont listés dans le Tableau V-3. Le Tableau V-2 répertorie les distances interatomiques.

Tableau V-2 : Distances interatomiques et leurs déviations standards déterminées dans l'étude d' $In_2Ge_2Te_6$.

atome	Position de Wyckoff	occ	x	y	z	U_{iso}
In	6c	1	1/3	2/3	0,00034(3)	0,02018(17)
Ge	6c	1	0	0	0,05664(5)	0,0139(2)
Te	18f	1	0,65254(4)	0,00157(4)	0,08927(1)	0,01437(11)
atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
In	0,01554(17)	0,01554(17)	0,0295(4)	0,00777(9)	0	0
Ge	0,0107(2)	0,0107(2)	0,0204(5)	0,00534(11)	0	0
Te	0,01209(14)	0,01509(14)	0,01694(16)	0,00754(11)	0,00122(11)	0,00012(11)

Tableau V-3 : Coordonnées affinées associées aux déplacements thermiques anisotropes des atomes d' $In_2Ge_2Te_6$, les déviations standards sont indiquées entre parenthèses.

at 1	at 2	distance (Å)	at 1	at 2	distance (Å)
In	In	4,0913(5)	Ge	Ge	2,4023(14)
In	In	4,0913(2)	Ge	Te	2,5630(5)
In	Te	2,9894(6)	Te	Te	3,9881(5)
In	Te	2,9855(6)	gap VdW		3,2824

V.2.3 Description de la structure.

La Figure V-5 représente la structure cristalline d' $In_2Ge_2Te_6$. Dans cette structure, trois sites cristallographiques sont totalement occupés. Un site indium et un site germanium sont trouvés sur deux positions distinctes 6c, et le tellure se trouve en position 18f. Ce composé est isostructural aux composés chromés $Cr_2Ge_2Te_6$ et $Cr_2Si_2Te_6$, et fait partie de la famille structurale de $Mn_2P_2Se_6$ (Figure V-1). Sa structure est construite selon un empilement compacte hexagonal selon c de type ABAB d'atomes de tellure (Figure V-1). Les atomes de germanium forment une paire Ge_2 , tous deux distants d'une $d_{(Ge-Ge)} = 2,4023(14)$ Å, valeur

proche de la somme des rayons de covalences des deux atomes. On note que cette distance est similaire à celle trouvée dans $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (2,43 Å) et est plus grande quand dans le cas des composés au silicium (2,32 Å) et au phosphore (2,22 Å).

Une couche sur deux couches consécutives, les paires de germanium et les atomes d'indium occupent leurs sites dans un ratio 1:2. La Figure V-5(b) représente le plan ac et montre que d'une couche l'autre, l'arrangement cationique est fait de telle sorte que les paires de germanium qui suivent le centrage rhomboédrique sont décalés d'un tiers d'unité de maille. $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ n'est donc pas similaire à son homologue au silicium InSiTe_3 . Ce dernier cristallise dans une structure similaire à AlSiTe_3 ($P\bar{3}$), avec des paires qui se superposent selon c (Figure V-1).

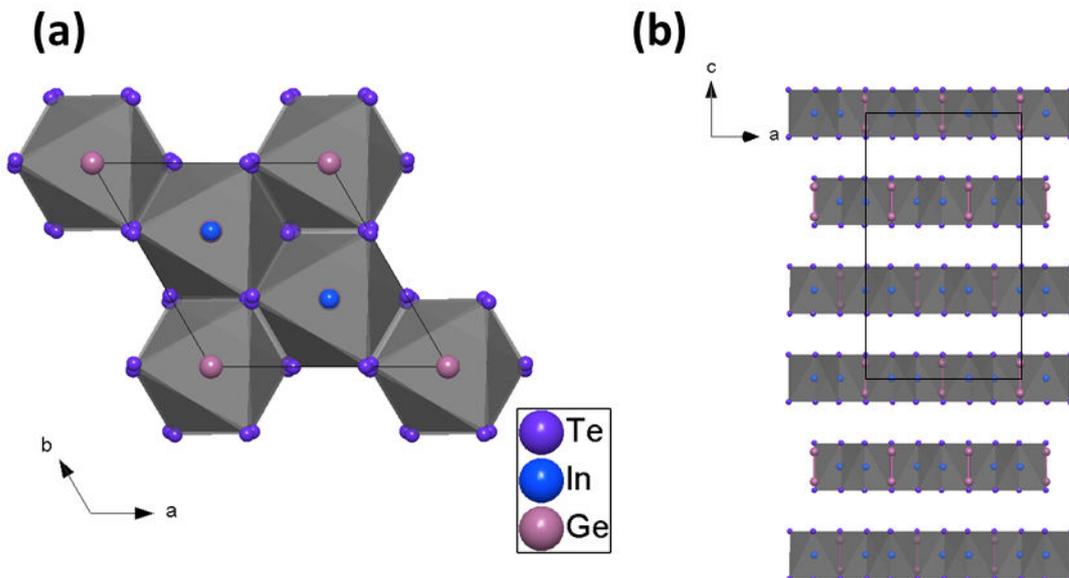


Figure V-5 : Représentation de la structure cristalline d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, (a) selon (001) et (b) selon (010).

Le cristal de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ étudié par Carteaux *et al.*⁹⁵ présentait des défauts et a ainsi été rapporté comme cristallisant dans le groupe d'espace $P312$, alors que l'échantillon polycristallin respectait le centrage rhomboédrique. Dans le cas de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, le centrage rhomboédrique semble parfaitement respecté et le cristal ne présente pas de faute d'empilement toujours d'après la reconstruction du réseau réciproque. Un gap de Van der Waals de 3,2824 Å sépare chaque couche d'atomes selon c , il est constitué d'octaèdre vide Te_6 . Les tellures sont séparés de 3,9881(5) Å, valeur en accord avec la somme des rayons covalents (2,07 Å) du tellure. De plus, aucun résidu électronique n'est trouvé dans le gap de

Van der Waals, ce qui diffère par exemple du cas de $Mn_3Si_2Te_6$ où du manganèse est trouvé dans les octaèdres Te_6 du gap de Van der Waals.⁹⁷

Des calculs de valences de liaisons ont permis de déduire les degrés d'oxydation des atomes et sont respectivement pour In, Ge et Te de 3+, 3+ et 2. Ces valeurs sont en accord avec celles déterminées précédemment à partir des analyses structurales et magnétiques pour les composés au chrome.

Les indium et les paires de germanium se trouvent au centre d'octaèdres réguliers dont les distances sont $d(In-Te) = 2,9894(6) - 2,9855(6) \text{ \AA}$ et $d(Ge-Te) = 2,5630(5) \text{ \AA}$. L'octaèdre $InTe_6$ est plus large que celui de $CrTe_6$ ($Cr_2Ge_2Te_6$) où $d(Cr-Te) = 2,769 \text{ \AA}$.

V.3 Propriétés de transport des composés du système $A_2M_2Te_6$ ($A = Cr, In - M = Si, Ge$).

V.3.1 Synthèses, mises en forme et stabilité thermique.

Afin de mettre en forme le matériau, des synthèses de 7 à 8 g de composé ont été réalisés. Pour minimiser l'apparition d'impureté due à la fusion incongruente des phases $A_2M_2X_6$, différentes températures de réaction ont été prises en compte.

Pour obtenir $Cr_2Si_2Te_6$ et $InSiTe_3$, les éléments respectifs ont été placés dans un tube scellé en quantités stœchiométriques. Ces deux mélanges ont été portés à 773 K en 7 heures pour 10 heures de plateau, puis à 1123 K en 7 heures pour une journée. Les échantillons ont été refroidis à température ambiante en une journée. Les échantillons polycristallins ont été étudiés par DRX. Les phases $Cr_2Si_2Te_6$ et $InSiTe_3$ sont formées, mais des impuretés binaires sont présentes dans les deux cas.

Une analyse en température de DRX a été réalisée sur $InSiTe_3$ (Figure V-6). On observe qu'entre 473 K et 523 K, l'intensité des réflexions correspondantes aux impuretés augmente et on en déduit que la fusion incongruente se déroule donc au-dessus de 473 K.

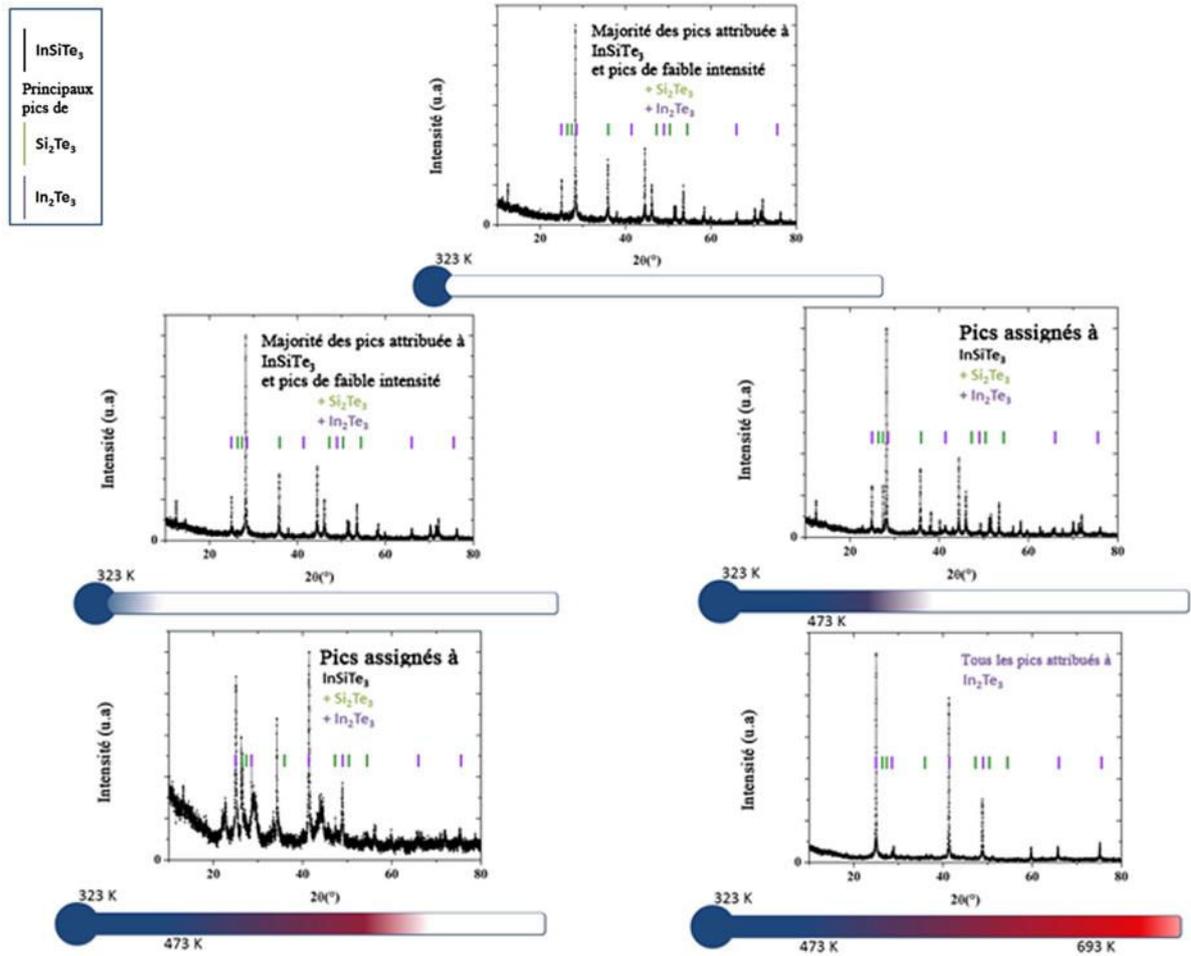


Figure V-6 : Diagramme de diffraction des rayons X en température de l'échantillon $InSiTe_3$ de la température ambiante à 723 K.

Un barreau de $Cr_2Si_2Te_6$ utilisé pour les mesures thermoélectriques a été porté jusqu'à 573 K et son aspect en sortie de mesure est dégradé (barreau noirci et déformé). Une analyse de diffraction des rayons X après la mesure nous montre que l'intensité des réflexions des impuretés était plus importante que pour la mesure sur la poudre avant mesure.

Ainsi pour éviter la formation d'impuretés lors des mesures thermoélectriques, nous avons limité la gamme en température pour ces deux échantillons entre la température ambiante et 473 K.

Le premier essai de synthèse de $Cr_2Ge_2Te_6$ a été réalisé en chauffant le mélange de précurseurs à 773 K en 7 h pendant 10 h puis en 7h, chauffé à 1123 K pendant une journée et refroidi à température ambiante à une journée. Afin de réduire la quantité d'impureté un

recuit de 5 jours à 723 K a été réalisé. Le recuit a permis de réduire l'intensité des réflexions imputées aux impuretés sans pour autant les faire disparaître.

L'intérêt de chauffer à plus basse température a directement été pris en compte dans la synthèse d' $In_2Ge_2Te_6$. Le mélange a d'abord été chauffé en 10 heures à 873 K pendant 12 heures puis refroidi en 5 heures à 723 K pendant une journée. En 10 heures, l'échantillon était refroidi à température ambiante. Encore une fois, la poudre présentait des impuretés.

Toutes les poudres ont été densifiées au SPS, 5 à 6 grammes des échantillons ont été insérés dans des moules de graphite haute densité de 15 mm de diamètre ($Cr_2Si_2Te_6$ et $InSiTe_3$) et 10 mm ($Cr_2Ge_2Te_6$ and $In_2Ge_2Te_6$). Les conditions SPS sont rassemblées dans le Tableau V-4. La densité des échantillons a été mesurée à plus de 95% de la densité théorique.

Tableau V-4 : Conditions SPS utilisées pour densifier les quatre échantillons polycristallins.

Composition	Temps de chauffe	Température max	Temps de plateau	Refroidissement	Pression
$InSiTe_3$	2h30	773 K	30 min	60 min	28 MPa
$Cr_2Si_2Te_6$	2h				
$In_2Ge_2Te_6$	45 min	710 K		45 min	64 MPa
$Cr_2Ge_2Te_6$		823 K			

Les premières mesures thermoélectriques réalisées sur $Cr_2Ge_2Te_6$ et $In_2Ge_2Te_6$ ont montrées que ces deux phases étaient les plus prometteuses et nous avons donc tenté d'avoir ces deux phases pures. L'étape à haute température était nécessaire pour assurer une bonne homogénéisation par fonte des éléments, mais entraînait dans chaque cas de figure la présence d'impuretés dues à la fusion incongruente des phases. Nous avons donc tenté de refaire ces synthèses à plus basse température tout en partant d'un mélange homogène et plus réactif.

Une étape de broyage mécanique a été utilisée pour homogénéiser et rendre la poudre active. Les quantités stœchiométriques des éléments purs ont été broyées dans des bols en carbure de tungstène agrémenté de 7 billes de broyage. Le programme de broyage était de 8 cycles de 15 minutes à une vitesse de 600 tours/minute. Il est bon de noter que la faible dureté de l'indium a entraîné des difficultés à extraire la poudre du bol. L'analyse des

poudres par diffraction des rayons X montre que les phases ne se sont pas formées après le broyage. Les poudres sont compactées sous forme de pastille, sont placées dans des tubes scellés et sont recuites à 673 K pendant deux jours.

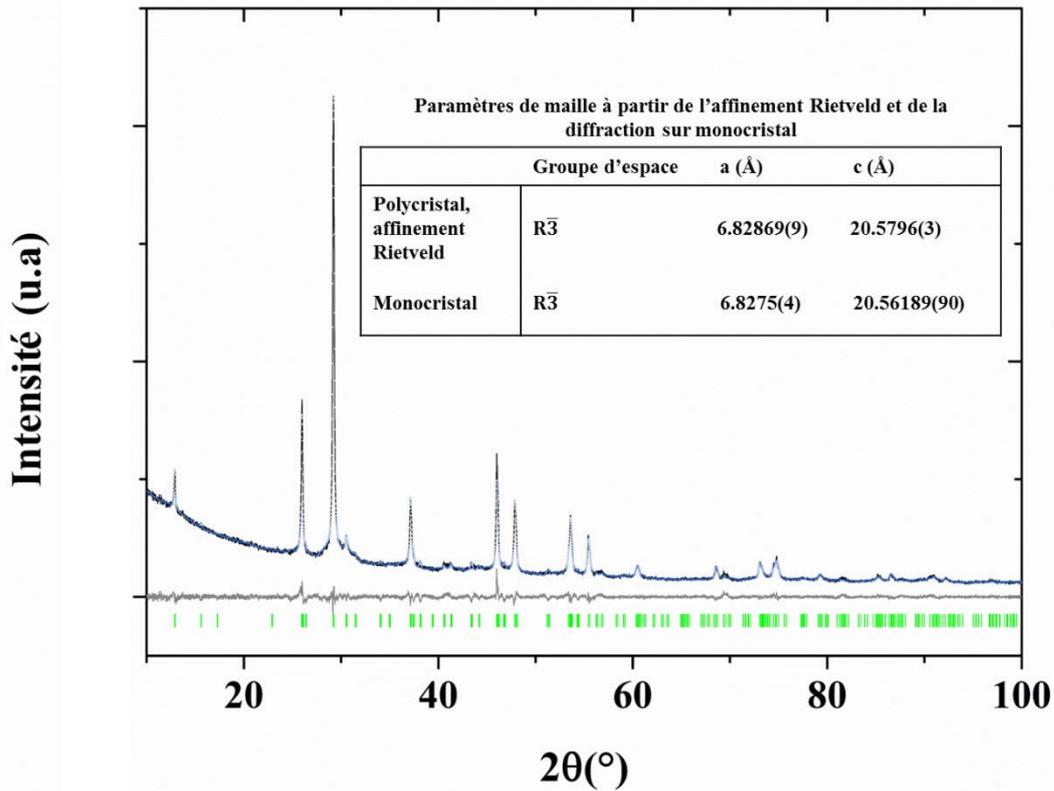


Figure V-7 : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon polycristallin $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ après frittage. Les intensités observées, calculées et la différence sont représentées comme suit : ligne noire, cercles bleus et ligne grise. Les positions de Bragg sont représentées par des barres vertes. Le tableau inséré montre la correspondance entre les paramètres cristallins du monocristal et ceux déterminés par affinement.

Un affinement par la méthode Rietveld a été réalisé sur le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon polycristallin de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ après frittage SPS (Figure V-7). Les paramètres de mailles de l'échantillon polycristallin sont en accord avec l'étude sur monocristal.⁹³ L'affinement permet d'obtenir des facteurs de reliabilité acceptables mais des U_{iso} légèrement élevés (Tableau V-5).

Tableau V-5 : Détails de l'affinement de structure par la méthode Rietveld sur le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon polycristallin de $Cr_2Ge_2Te_6$, coordonnées atomiques ($x ; y ; z$), facteurs d'occupation des sites cristallographiques, paramètres de déplacements isotropes et leur déviations standard estimées.

Paramètres généraux, données cristallographiques						
composé	$Cr_2Ge_2Te_6$					
radiation (Å)	CuK α , β = 1.540600 et 1.544400					
2 θ range (deg), no. de points	5 – 120 ; 8758					
pas et temps de comptage	0.013° ; 0,81 s					
no. de points de font continu	93					
fonction de profil	Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt					
no. de paramètres affinés	16					
groupe d'espace	$R\bar{3}$					
paramètres de maille	a = b	6.82869(9) Å				
	c =	20.5796(3) Å				
	$\alpha = \beta$	90°				
	γ	120°				
volume de maille (Å ³)	831.08(2)					
facteurs de fiabilité	R_F (%)	7.83				
	R_B (%)	6.06				
	R_{WP} (%)	4.08				
	χ^2	2.43				
Coordonnées atomiques (x, y, z), paramètres de déplacement isotropes, facteurs d'occupations atomiques et leur déviations standards pour l'échantillon $Cr_2Ge_2Te_6$						
atomes	position de Wyckoff	occ	x	y	z	U_{iso}
Cr	6c	1	0	0	0.3283(5)	0.054(3)
Ge	6c	1	0	0	0.0612(3)	0.076(3)
Te	18f	1	0.0025(7)	0.3534(3)	0.08442(1)	0.049(0)

Les essais d'affinement Rietveld sur le diagramme de diffraction des rayons X du composé $In_2Ge_2Te_6$ n'ont pas permis d'obtenir des facteurs de fiabilité correctes. De plus, certaines réflexions ne sont pas indexées par les position de Bragg générées par le groupe d'espace et les paramètres de maille du composé. Les réflexions ne sont pas associables à des impuretés, ainsi les réflexions supplémentaires sont considérées comme intrinsèques à la phase, et pourraient être le résultat de fautes d'empilement comme elles ont pu être observées dans cette famille de structure.⁹³

Pour protéger les instruments et éviter une fusion des échantillons amenant l'apparition d'impuretés, les mesures ont été réalisées entre la température ambiante et

773 K et 673 K, pour $Cr_2Ge_2Te_6$ et d' $In_2Ge_2Te_6$, soit environ 50 K de moins que la température de frittage.

V.3.2 Propriétés thermoélectriques des composés $A_2M_2X_6$.

Parmi les quatre échantillons, $Cr_2Ge_2Te_6$ présente le facteur de puissance (PF_{\perp} défini dans les paragraphes I.3 et II.4) le plus élevé pour des valeurs allant de $0,04 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 300 K jusqu'à $0,64 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 600 K, et reste constant jusqu'à 773 K (Figure V-9). Yang *et al.* ont observé que le PF_{\perp} de $Cr_2Ge_2Te_6$ augmente constamment jusqu'à 773 K, *i.e.* sans l'effet de plateau observé ici, mais leurs facteurs de puissance sont finalement égaux à ceux de nos échantillons. Ce qui signifie qu'à 600 K, le facteur de puissance de notre échantillon est plus grand que celui observé dans le cas de l'étude de Yang *et al.* Le nouveau composé $In_2Ge_2Te_6$ possède un PF_{\perp} cent fois plus faible que $Cr_2Ge_2Te_6$ à température ambiante. Cependant, l'augmentation de la température permet à 673 K d'atteindre un PF_{\perp} de $0,09 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, soit une valeur environ huit fois moins élevée que celui de $Cr_2Ge_2Te_6$. Leurs homologues au silicium, $Cr_2Si_2Te_6$ et $In_2Ge_2Te_6$, exhibent des facteurs de puissances bien plus faibles, avec des valeurs maximums respectives de $1,04 \text{ mW}\cdot\text{mm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ et $3,52 \text{ mW}\cdot\text{mm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 473K.

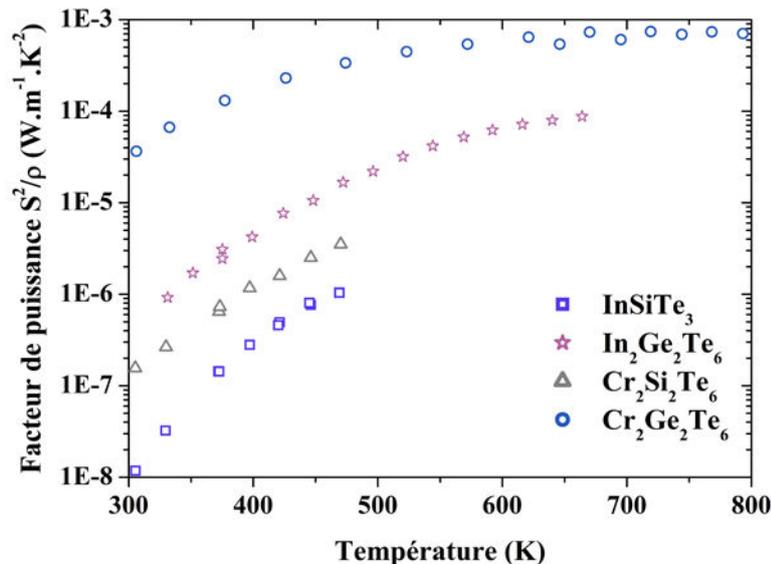


Figure V-9 : Dépendance en température du facteur de puissance calculée pour $InSiTe_3$, $In_2Ge_2Te_6$, $Cr_2Si_2Te_6$ et $Cr_2Ge_2Te_6$ de 300 à 800 K. Ces données sont celles mesurées dans le plan perpendiculaire à la direction de pression lors du frittage.

Les $\kappa_{//}$ ne sont pas toutes situées dans la même gamme (Figure V-10). Les composés au chrome montrent des conductivités thermiques au-dessus de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, avec des valeurs de $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $1,15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante pour $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ et $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, respectivement. $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ atteint des valeurs inférieures à l'unité autour de 473 K, alors que le composé au germanium se stabilise à $0,95 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre 650 K et 773 K. Les composés à l'indium suivent la même tendance dans leur gamme de températures respective. La conductivité thermique d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ diminue de $0,75 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante et atteint $0,34 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 673 K, et InSiTe_3 montre une κ de $0,49 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 473 K.

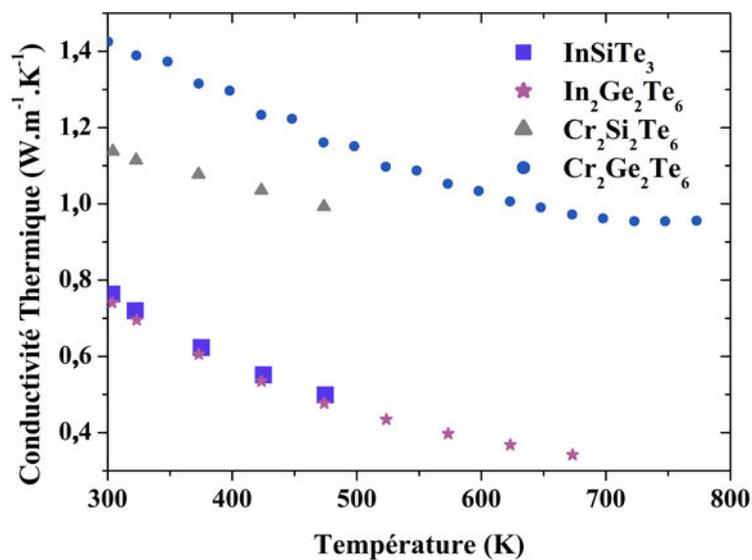


Figure V-10 : Dépendance en température de la conductivité thermique d' InSiTe_3 , $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ et $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ de 300 à 800 K. Ces données sont celles mesurées dans le plan perpendiculaire à la direction de pression lors du frittage.

En associant ces données, et en étant limité par la stabilité thermique des échantillons InSiTe_3 et $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, nous avons décidé de concentrer notre étude sur les deux meilleurs candidats pour de hautes propriétés thermoélectriques que sont $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ et $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$.

V.3.3 Anisotropie des propriétés thermoélectriques de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ et analyse texturale.

Les structures en couche peuvent développer une certaine orientation cristallographique (texture) lorsqu'elles sont soumises à une sollicitation uni-axiale, ce qui est le cas dans la technique de frittage flash. Cette texture peut résulter dans l'observation d'anisotropie dans les propriétés physiques mesurées si les tenseurs des propriétés du

monocristal sont eux-mêmes anisotropes. De par leur structure en couche, les composés étudiés peuvent présenter une anisotropie dans les tenseurs de coefficient Seebeck, de conductivité électrique et thermique. Le but de cette partie de l'étude n'a pas été d'optimiser les propriétés par texturation, mais bien de vérifier si la texture pouvait expliquer une différence entre les valeurs mesurées dans le plan perpendiculaire au pressage (ρ_{\perp} , S_{\perp} , κ_{\perp}) et dans la direction du pressage ($\rho_{//}$, $S_{//}$, $\kappa_{//}$). Le cas de $Cr_2Ge_2Te_6$ est traité (Figure V-11).

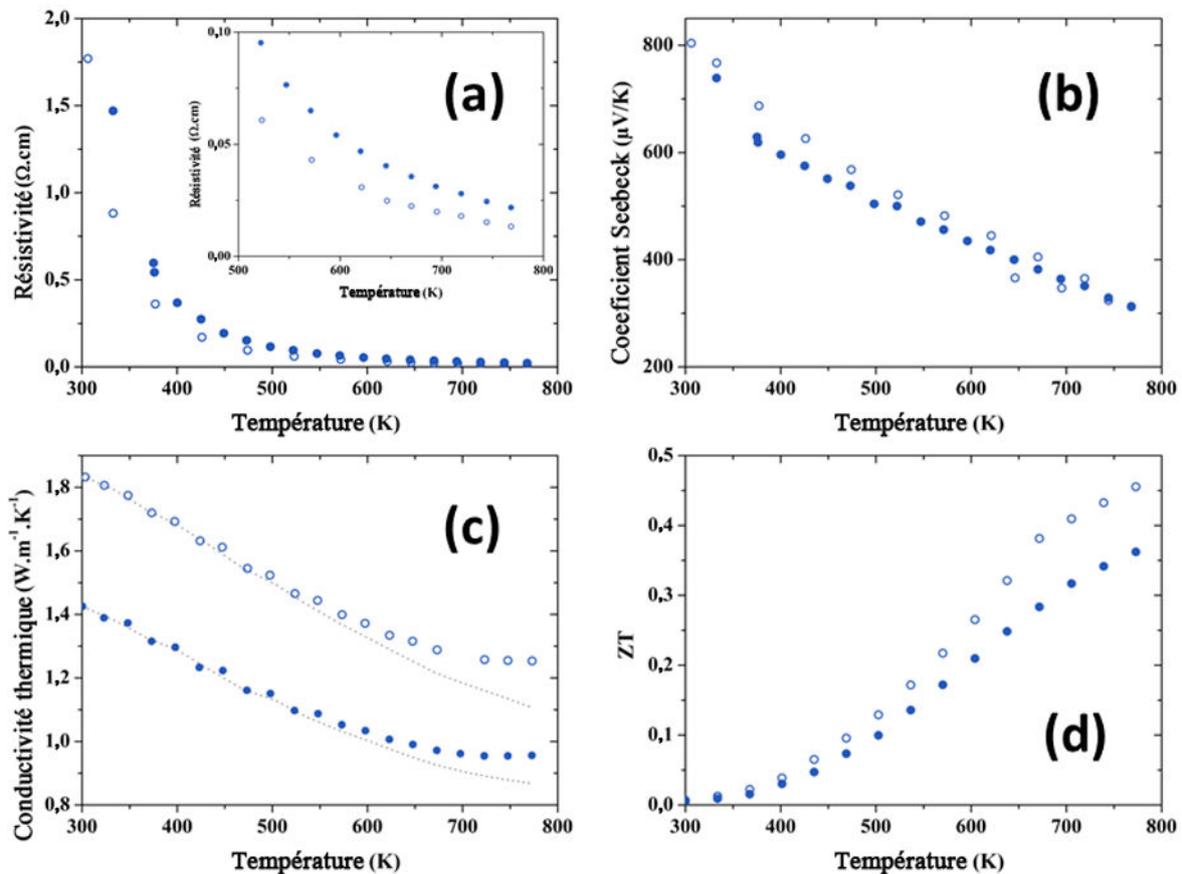


Figure V-11 : Dépendance en température de la (a) résistivité (zoom en insert), (b) du coefficient Seebeck, (c) de la conductivité thermique et de la ZT calculée (d) pour la phase $Cr_2Ge_2Te_6$ de la température ambiante à 773 K. Les mesures \perp et $//$ sont représentées par des cercles et des ronds, respectivement. Les lignes en pointillés sur (c) représentent la contribution du réseau dans la conductivité thermique.

La résistivité électrique est typique d'un semi-conducteur avec une diminution de ρ avec la température de la température ambiante à 773 K (Figure V-11(a)). Dans cette gamme de température, $\rho_{//}$ est 60% plus large que ρ_{\perp} , cette dernière s'étalant de 1,77 $\Omega \cdot cm$ à température ambiante jusqu'à un centième de cette valeur à 773 K, *i.e.* 0,0133 $\Omega \cdot cm$, des valeurs similaires à celle observées par Yang et al. $Cr_2Ge_2Te_6$ est un semi-conducteur de type

p présentant des valeurs de S élevées (Figure V-11(b)). S diminue de $S_{//} = 800 \mu V.K^{-1}$ à température ambiante à $315 \mu V.K^{-1}$ à 773 K. Il est intéressant de noter que S_{\perp} et $S_{//}$ évoluent linéairement avec la température, mais présentent une pente légèrement différente. Ceci résulte en une divergence des valeurs vers les basses températures, une observation en accord avec les résultats de Yang et al. qui décrivaient une anisotropie plus prononcée autour de la température ambiante.¹¹⁷ La valeur de S_{\perp} ici est plus large de $120 \mu V.K^{-1}$ comparée à $S_{//}$ à 300 K, soit un peu moins de 20 % d'anisotropie, cette anisotropie disparaissant à 773 K. En comparant aux deux propriétés précédemment citées, la conductivité thermique présente une anisotropie plus prononcée (Figure V-11(c)) avec κ_{\perp} supérieures de 30 % par rapport à $\kappa_{//}$ sur toute la gamme de température. κ_{\perp} d'une valeur de $1,8 W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300 K diminue jusqu'à $1,3 W.m^{-1}.K^{-1}$ à 773 K. κ_e est négligeable jusqu'à 600 K. Au-dessus de cette température, les porteurs de charges jouent un rôle dans la conduction thermique (pointillés de la Figure V-11(c)). À 773 K, la composante électronique représente 10 % de la conductivité thermique totale dans les deux directions de mesures. Les figures de mérite ZT ont été calculées pour les deux directions de mesures, et elles augmentent de la température ambiante à 773 K, amenant les valeurs à 0,45 et 0,37 pour ZT_{\perp} et $ZT_{//}$, respectivement. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celle trouvées par Yang et al, pour des ZT de 0,34 et 0,3 à la même température.

Pour confirmer l'origine de l'anisotropie, une analyse de texture quantitative a été réalisée. Un affinement d'analyse combinée a été réalisé et une qualité d'ajustement de 1,2 est obtenue. Les paramètres de maille affinés de $a = 6,81654(9) \text{ \AA}$ et $c = 20,5322(3) \text{ \AA}$ sont cohérents avec la littérature. Un premier essai d'affinement des positions atomiques, des occupations et des déplacements thermiques a montré que les deux derniers paramètres ne pouvaient être affinés de façon fiable dans les conditions expérimentales. Ainsi, les paramètres U_{iso} ont été fixés à $0,0025 \text{ \AA}^2$ et les facteurs d'occupation à 1. Les positions atomiques suivantes ont été obtenues $x_{Te} = 0,0015(1)$; $y_{Te} = 0,36197(6)$; $z_{Te} = 0,08306(4)$; $z_{Cr} = 0,3300(1)$; $z_{Ge} = 0,06178(4)$. Ces positions sont tout à fait en accord avec la structure précédemment reportée. Une taille moyenne de cristallites de $140(1) \text{ nm}$ selon c et de $32(1) \text{ nm}$ perpendiculairement est affinée. La distribution d'orientation s'étale entre 0 m.r.d. et $4,73 \text{ m.r.d.}$ (avec un index de texture de $1,3 \text{ m.r.d.}^2$) et n'a montré qu'une composante de fibre selon l'axe P_{SPS} comme axe de fibre. Cette texture est légère et totalement usuelle pour

un échantillon fritté et non optimisé par SPS. Les figures de pôles calculées (Figure V-12) montre que les axes c des cristallites sont alignés parallèlement à l'axe de pression P_{SPS} , selon une distribution Gaussienne d'environ 80° FWHM.

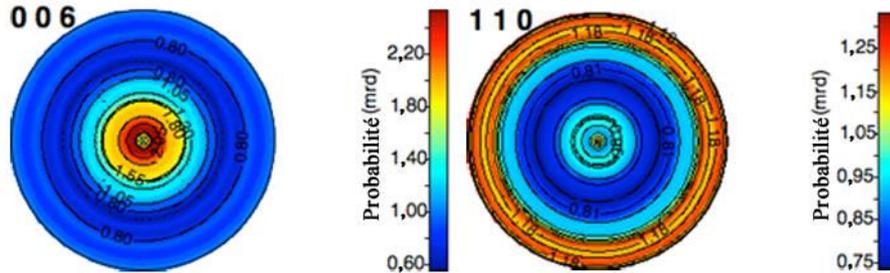


Figure V-12 : Figures de pôles dans les directions $\{006\}$ et $\{110\}$ de l'échantillon $Cr_2Ge_2Te_6$. Projections d'aire équivalentes. Le centre des figures de pôles correspond à la direction de pression SPS.

L'approche moyenne géométrique permet d'estimer le tenseur macroscopique lorsque le tenseur du cristal et la distribution d'orientation sont connues. Comme les tenseurs de résistivité, de conductivité thermique et de Seebeck ne sont pas connus pour le cristal de $Cr_2Ge_2Te_6$, seule une estimation de l'anisotropie du cristal peut être obtenue lorsque la distribution d'orientation est connue, tel notre cas. Ainsi, avec les valeurs de $\kappa_{\perp} = 1,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\kappa_{//} = 1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K, les valeurs du monocristal sont estimées à $\kappa_{11} = \kappa_{22} = 8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\kappa_{33} = 0,08 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Un tel ratio d'anisotropie (100) paraît large mais pas impossible, spécialement dans des systèmes en feuillets. Pour information, des ratio de 10000 ont déjà été observés sur la résistivité du monocristal dans les supraconducteurs à haute température critique $Bi2212$.^{118,119} Cependant des exemples sur la conductivité thermique ne sont pas connus et un ratio de cent restent une valeur exceptionnelle. Dans le cas de notre étude, la faible texture des échantillons ne permet pas d'expliquer à elle seule l'anisotropie observée dans la conductivité thermique. Les anisotropies observées sur la résistivité et le coefficient Seebeck sont moins prononcées et peuvent résulter d'une légère texture.

V.3.4 Propriétés thermoélectriques d' $In_2Ge_2Te_6$, basse conductivité thermique et analyse de diffraction des électrons par microscopie en transmission.

Similairement à $Cr_2Ge_2Te_6$, nous avons décidé d'effectuer des mesures dans le plan et hors du plan pour $In_2Ge_2Te_6$ (Figure V-13). Contrairement à $Cr_2Ge_2Te_6$, nous n'observons pas d'anisotropie des propriétés sur ce matériau, sauf pour la conductivité thermique où une

anisotropie de 10 % est observée sur toute la gamme de température, trois fois plus faible que celle observée sur $Cr_2Ge_2Te_6$. $In_2Ge_2Te_6$ est aussi un semi-conducteur de type p. Avec une ρ de $460 \Omega.cm$ à température ambiante (Figure V-13(a)), $In_2Ge_2Te_6$ est plus que cent fois plus résistif que $Cr_2Ge_2Te_6$. À 673 K, seul un ordre de grandeur sépare les deux composés, avec $\rho_{673 K} = 0,03 \Omega.cm$. S (Figure V-13(b)) décroît de façon quasi-linéaire de $1120 \mu V.K^{-1}$ à 300 K jusqu'à $520 \mu V.K^{-1}$ à 673 K. Ces valeurs sont supérieures d'environ 300 à $200 \mu V.K^{-1}$ par rapport à $Cr_2Ge_2Te_6$ aux températures respectives. κ (Figure V-13(c)) s'étale de $0,78 W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300 K jusqu'à atteindre $0,35 W.m^{-1}.K^{-1}$ à 673 K. κ_e est négligeable sur toute la gamme de température. Les valeurs de ZT (Figure V-13(d)) augmente régulièrement avec un maximum observé à 673 K pour une valeur de 0,18. En prenant en compte l'absence d'anisotropie sur la résistivité, le coefficient Seebeck et la ZT calculée, la même analyse quantitative de texture n'a pas été réalisée sur cet échantillon.

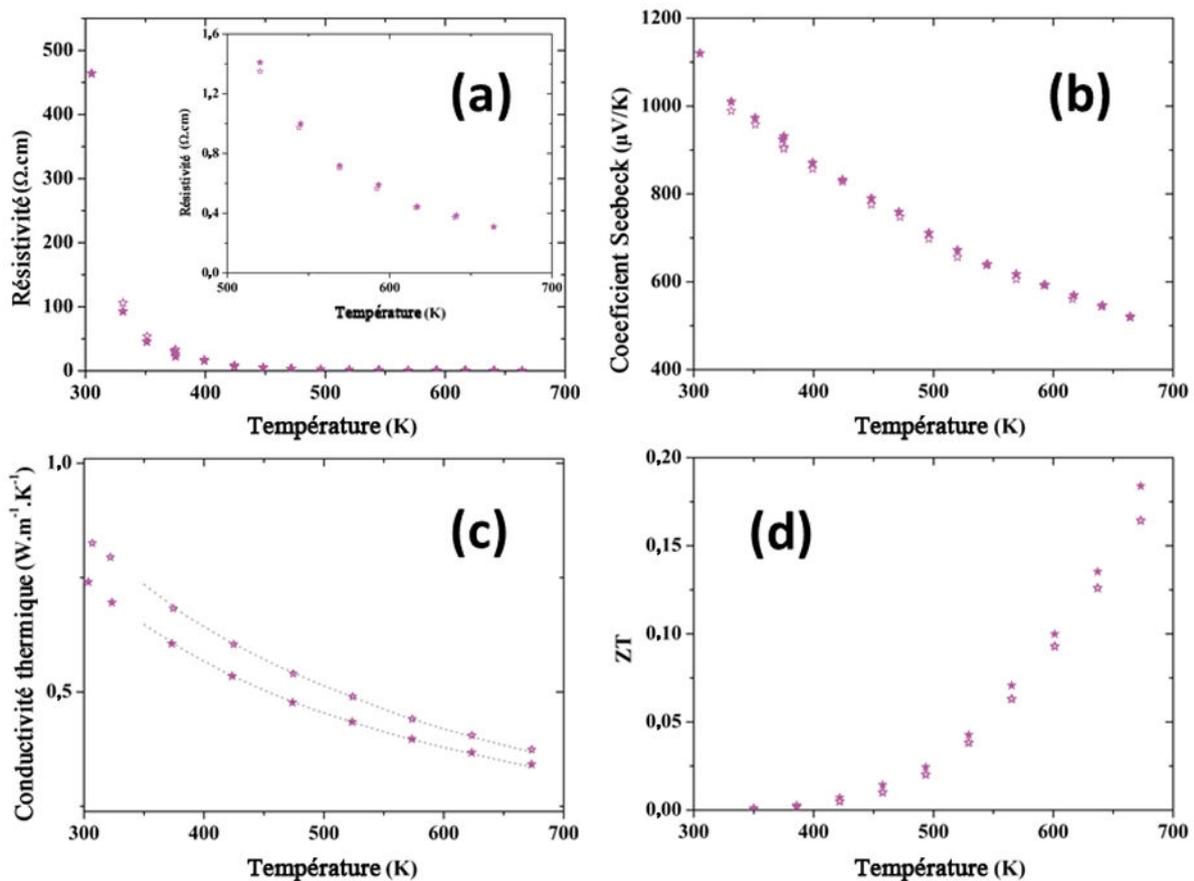


Figure V-13 : Dépendance en température de la (a) résistivité (zoom en insert), (b) du coefficient Seebeck, (c) de la conductivité thermique et de la ZT calculée (d) pour la phase $In_2Ge_2Te_6$ de la température ambiante à 673 K. Les mesures dans le plan et hors du plan sont représentées par des cercles et des ronds, respectivement. Les lignes en pointillés sur (c) représentent la contribution du réseau dans la conductivité thermique.

Comme discuté dans la section V.3.1, l'affinement Rietveld n'a pas permis d'obtenir des facteurs d'accord corrects, nous avons ainsi entrepris de réaliser une étude de microscopie en transmission sur cet échantillon. L'analyse EDS effectuée sur plusieurs cristallites montre l'absence d'impureté dans l'échantillon et confirme que les réflexions supplémentaires observées sur le diagramme de diffraction des rayons X sont intrinsèques au matériau. La présence de fautes d'empilement entre les couches a déjà été observée dans $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ et entraîne un abaissement de la symétrie par rupture du centrage rhomboédrique sur des distances courtes. Les résultats de l'analyse par microscopie en transmission sont rassemblés sur les Figure V-14(a), (b) et (c) pour les axes de zone [010] ou [100], sur la Figure V-14(d) pour l'axe de zone [001]. L'image HAADF (Figure V-14(d)) et la diffraction électronique correspondante permettent l'indexation de l'échantillon selon cet axe de zone dans le groupe d'espace $R\bar{3}:H$ et les paramètres de maille d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. Sur la Figure V-14(d) (haut et bas), aucun désordre particulier est observé. Une portion de l'image HAADF montre un empilement parfait des couches cristallographiques, suivant ainsi la ligne jaune (Figure V-14(c)). Une paire de germanium se décalant ainsi d'un tiers de la maille à chaque couche. On remarque aussi que le ratio 2:1 pour l'indium et les paires de germanium est suivi selon l'axe a dans l'empilement parfait. Comme montré sur la Figure V-14(a) représentant l'image HAADF selon [010], le ratio est respecté mais l'empilement parfait n'existe que rarement, et on observe une haute densité de défauts. La séquence d'empilement est erratique, et produit des lignes diffuses sur le cliché de diffraction électronique (Figure V-14(a)) pour les réflexions avec $h \neq 3n$ (ou $k \neq 3n$ selon l'axe [100]). En effectuant une rotation de la structure cristalline dans une orientation *obverse* de 180° selon l'axe c , sur le même plan (010), les réflexions autorisées par la condition $h - k + l = 3n$ (R orientation *reverse*) et les réflexions de la condition originale $-h + k + l = 3n$ (R orientation *obverse*) seront produites. Ce phénomène peut être représenté comme des nano-macles observées à courtes distances. Le désordre étant aléatoire, les réflexions ne sont pas ponctuelles, mais diffuses, suivant c pour toutes celle avec $h \neq 3n$. De plus, les réflexions pour $h = 3n$ et $l = 3n$ seront renforcées lorsque l'empilement des paires de germanium donnera à courte distance, la structure type d' AlSiTe_3 (où le paramètre c de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ correspond à $3c'$ de la structure de AlSiTe_3).

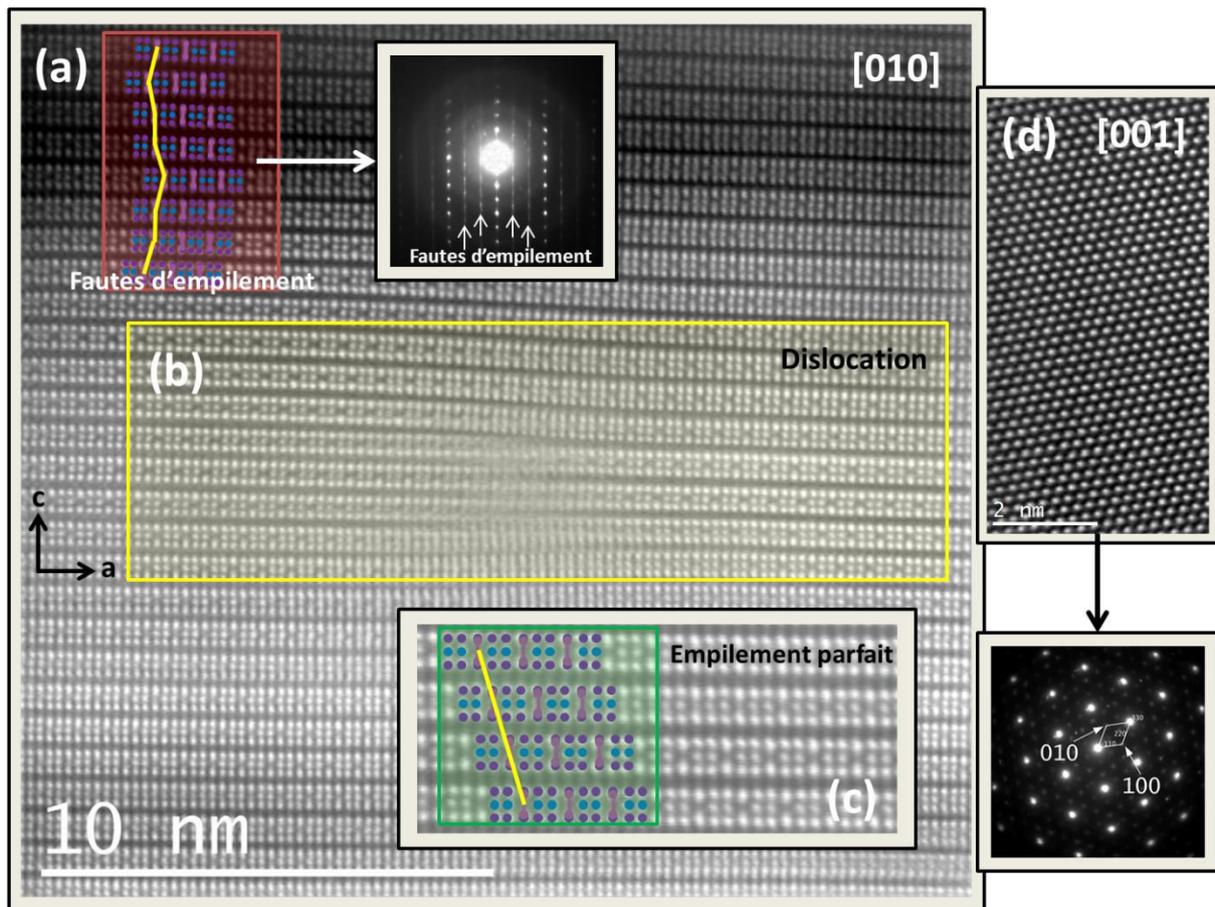


Figure V-14 : (a) Image expérimentale orientée [010] qui montre la présence de défaut d'empilement selon l'axe c et se répercute par de la diffusion diffuse sur l'image de diffraction associée. (b) Une dislocation est observée sur cette image. (c) Séquence d'empilement parfait correspondant au cas du monocristal. (d) Image expérimentale orientée [001] associée à sa diffraction électronique, du désordre aléatoire ou une absence de désordre sont ici visibles.

La Figure V-15(a) présente l'affinement par la méthode Le Bail du diagramme de diffraction des rayons X de $In_2Ge_2Te_6$, réalisé en considérant le groupe d'espace $R\bar{3}$ et avec les paramètres de maille affinés $a = 7,10998(1)$ Å et $c = 21,2629(8)$ Å. La plupart des réflexions sont prises en compte par ces paramètres, cependant en regardant de plus près on observe que dans la section zoomée (Figure V-15(d – bulle gauche)), l'empilement $3c'$ (l'empilement type de $Cr_2Ge_2Te_6$ Figure V-15(c – bas)) ne permet pas d'affiner les réflexions satellites. Comme vu sur la Figure V-14, l'empilement parfait est rarement suivi, et une maille plus grande pourrait permettre de coller à ces réflexions. La Figure V-15(c) montre l'affinement par la méthode de Le Bail quand différentes mailles unitaires sont prises en compte. Pour maximiser l'ajustement de la courbe sur les différentes réflexions satellites, trois modèles d'empilements supplémentaires sont considérés, tous dans le groupe d'espace $P\bar{3}$ pour casser la symétrie rhomboédrique, qui oblige le décalage d'un tiers de la maille. En

ajoutant des empilements de type $4c'$, $5c'$ et $7c'$ (dont des exemples sont montrés Figure V-15(e)), on observe que les trois modèles permettent d'affiner l'ensemble des réflexions satellites visibles. En conclusion, ce modèle peut s'appliquer à tous les composés étudiés.

Le désordre selon c , ainsi que les dislocations (Figure V-14(b)), vont diminuer le libre parcours moyen des phonons selon cette direction. En conséquences, même avec une faible texture observée lors de la densification par SPS, le désordre contribuera à diminuer $\kappa_{//}$ lorsque κ_{\perp} sera moins affectée. Ce même raisonnement peut s'appliquer à l'ensemble des composés de cette famille. Pourquoi obtient-on une κ_{latt} plus grande dans les cas de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ et $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ que dans les cas d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ et InSiTe_3 ? Premièrement, l'indium est deux fois plus lourd que les atomes de chrome, ce qui résultera en une diffusion plus importante des phonons. De plus, d'autres effets comme la taille des grains et les impuretés aux joints de grains pourront diminuer le libre parcours moyen des phonons dans $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ plus que dans les autres composés. Finalement, les distances interatomiques $d_{\text{In-Te}}$ de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ est 0.2 \AA plus large que la $d_{\text{Cr-Te}}$ de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, ce qui affectera la fréquence des phonons et entrainera une diffusion plus importante de ces derniers.

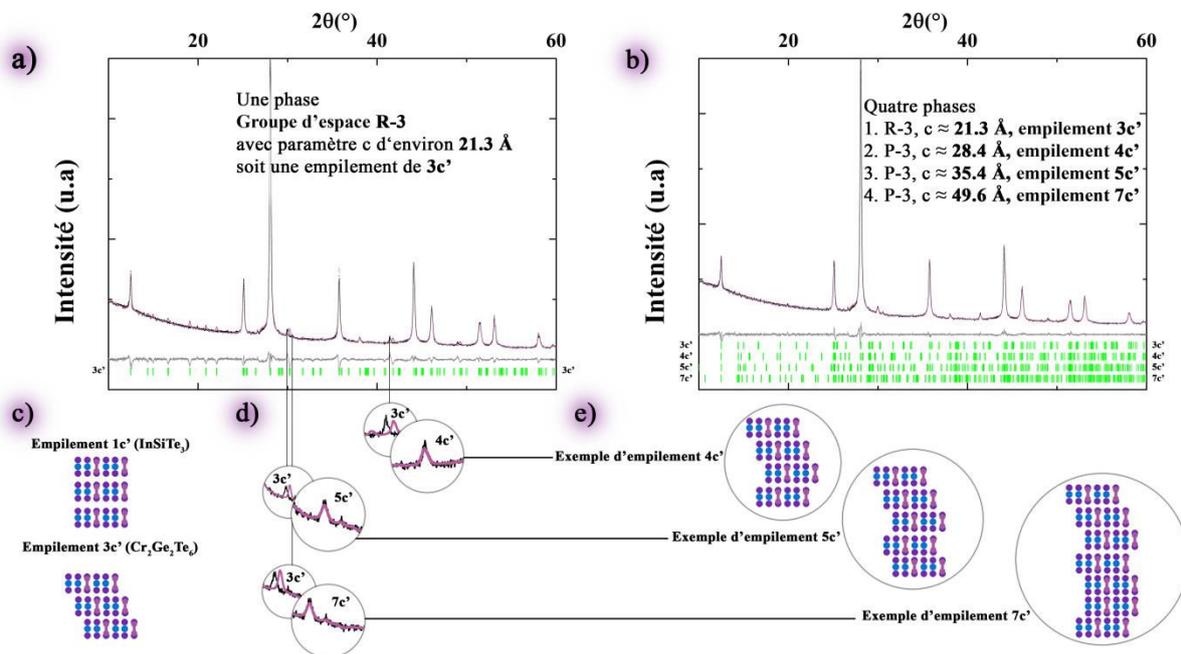


Figure V-15 : (a) Affinement par la méthode de Le Bail d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ en appliquant le modèle d'empilement $3c'$. (b) Affinement par la méthode de Le Bail d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ en appliquant quatre modèles d'empilement : $3c'$, $4c'$, $5c'$ et $7c'$. La ligne noire, violette, grise et les barres vertes correspondent respectivement aux intensités observées, calculées, différence et aux positions de Bragg. (c) Empilement parfait dans le cas d' InSiTe_3 (haut) et $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (bas). (d) Bulles de gauche : zoom de (a), bulles de droite : zoom de (b). (e) Exemples de séquences d'empilement dans le cas de $4c'$, $5c'$ et $7c'$.

V.4 Conclusion.

Le nouveau composé ternaire $In_2Ge_2Te_6$ a été synthétisé par voie solide. Sa structure cristalline a été déterminée à partir du monocristal, il cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}:H$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 7,0863(3) \text{ \AA}$ et $c = 21,206(2) \text{ \AA}$. Il appartient à la famille structurale de $Mn_2P_2Se_6$. Quatre échantillons polycristallins de la famille $A_2M_2X_6$ ont été synthétisés et leurs propriétés thermoélectriques ont été étudiées. Alors que $InSiTe_3$ et $Cr_2Si_2Te_6$ sont trop résistifs, $Cr_2Ge_2Te_6$ et $In_2Ge_2Te_6$ montrent des comportements semi-conducteurs de type p et présentent des valeurs de coefficient Seebeck de plus de $300 \mu V.K^{-1}$. Les conductivités thermiques sont trouvées autour de $1 W.m^{-1}.K^{-1}$ pour $Cr_2Ge_2Te_6$ à 773 K et de $0,35 W.m^{-1}.K^{-1}$ à 673 K pour $In_2Ge_2Te_6$. $InSiTe_3$ et $Cr_2Si_2Te_6$ présentent tout de même des conductivités thermiques faibles, en dessous de l'unité pour $InSiTe_3$. Ceci a pu être expliqué par la présence excessive de défauts d'empilements entre les couches cristallines comme cela a pu être observé en MET, et résultant localement en un abaissement de la symétrie. Les propriétés thermiques de $Cr_2Ge_2Te_6$ exhibent 30 % d'anisotropie, ce qui n'est pas totalement expliqué par l'orientation des cristallites qui n'atteint qu'un maximum de 4,73 m.r.d. suivant la direction de pressage au SPS. Les ZT finaux sont calculés à 0,45 et 0,18 pour $Cr_2Ge_2Te_6$ et $In_2Ge_2Te_6$, respectivement. Le calcul du libre parcours moyen des phonons pourraient expliquer la différence de gamme de conductivité thermique entre les échantillons au chrome et eux à l'indium, en dehors de leur masse atomique respective. Un second broyage mécanique après le processus de recuit pourrait encore réduire κ surtout dans le cas de $Cr_2Ge_2Te_6$. Un deuxième traitement de frittage par SPS pourrait augmenter l'anisotropie observée dans le cas de $Cr_2Ge_2Te_6$.

CONCLUSION & PERSPECTIVES

CONCLUSIONS

Ce travail de recherche a principalement consisté à trouver de nouveaux composés chalcogénures présentant de faibles conductivités thermiques. Différents systèmes ont été étudiés, et plus particulièrement des systèmes cristallisant dans des structures de basse dimensionnalité. Lors de cette thèse, les caractérisations structurales, nucléaires et magnétiques, ont été menées à l'aide de la diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons. Des nouvelles phases ont pu être mises en évidence dont les structures présentent régulièrement des défauts locaux ou étendus, favorisant une faible conductivité thermique. Les propriétés de transport magnétiques et électroniques ont pu être étudiées en complément des analyses structurales.

La première partie du manuscrit se focalise sur la nouvelle phase de la famille des pseudo-hollandites, $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$, une structure dont la charpente est faite d'octaèdre $CrSe_6$ arrangés de façon à obtenir des tunnels où le baryum sera localisé. Ce composé, dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal, cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$ avec les paramètres de maille : $a = 9,5084(4) \text{ \AA}$, $b = 7,1788(3) \text{ \AA}$, et $c = 8,9296(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 89,998(2)$, $\beta = 104,396(2)$, et $\gamma = 100,887(2)^\circ$. Un abaissement de symétrie est observé dans cette phase, de l'usuelle monoclinique vers la symétrie triclinique, un abaissement dû à une mise en ordre différente des atomes de baryum dans les tunnels. L'étude des propriétés magnétiques du même composé sous forme polycristalline montre qu'une transition antiferromagnétique est présente en dessous de 58 K. La diffraction neutronique a permis de mettre en évidence l'impact de la transition magnétique sur le composé. L'ordre des spins à basse température entraîne une maille magnétique quatre fois plus grande que la maille nucléaire, avec une surstructure de type $a \times 2b \times 2c$. Cette transition magnétique est progressive et les atomes de chrome, les uns après les autres, s'ordonnent jusqu'à 30 K. Pour la première fois, une étude des propriétés structurales, magnétiques et thermoélectriques d'une solution solide $Ba_xCr_5Se_8$ d'une pseudo-hollandite est décrite sur des échantillons polycristallins. La solution solide s'étend de $0,5 \leq x \leq 0,55$; et l'évolution des propriétés structurales et de transport est étudiée. Lors de l'augmentation du taux de baryum, les propriétés structurales, de transport magnétique et thermique ne sont que faiblement affectées, et restent similaires à celles de l'échantillon $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$. Les échantillons de $Ba_xCr_5Se_8$ présentent des conductivités thermiques faibles, à

hauteur de $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les composés présentent tous des propriétés de semi-conductions de type p, avec des résistivités qui décroissent avec la température. Les quatre échantillons présentent un maximum de Seebeck qui diminue avec l'augmentation du taux de baryum. À 800 K, leurs résistivités est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{m}\Omega.\text{cm}$, associées à des valeurs de Seebeck supérieures à $300 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour $x = 0,5$; le maximum de ZT est obtenu pour ce même échantillon avec une valeur de 0,12.

Un deuxième composé, possédant une structure similaire à celle est pseudo-hollandite est étudié, TlIn_5Se_8 . Un gap électronique de 1,73 eV a été déterminé par mesure de réflectance, en accord avec son caractère isolant. Le composé présente une conductivité thermique faible, de l'ordre de $0,45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ au-dessus de la température ambiante et jusqu'à 673 K. Les composés de la famille des pseudo-hollandites et les structures apparentées sont de parfaits candidats pour obtenir de faibles conductivités thermiques. En tentant de doper le composé, deux nouveaux composés ont été synthétisés. Premièrement, une substitution de l'indium par du chrome a été réalisée, substitution qui a été validée par analyse EDS. La structure du nouveau composé de stœchiométrie $\text{TlIn}_{4,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Se}_8$ a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. L'évolution des paramètres structuraux met en évidence son appartenance à la possible solution solide $\text{TlIn}_{5-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$. Deuxièmement, un composé quaternaire a été synthétisé lors d'un essai de dopage de TlIn_5Se_8 par du tellure. Il a été identifié par association de la microscopie électronique en transmission et de la diffraction des rayons X sur poudre. Des monocristaux de cette phase ont pu être récoltés et étudiés, elle cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ avec les paramètres de maille : $a = 13.839(5) \text{ \AA}$ et $c = 35.18(3) \text{ \AA}$ avec $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. La composition affinée est de $\text{Tl}_{0,98}\text{In}_{13,12}\text{Se}_{16,7}\text{Te}_{2,3}$, ce composé appartient à la famille $\text{A}_2\text{In}_{12}\text{X}_{19}$ tel que $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$. Un désordre statique est trouvée sur une position de l'indium en position $\{0 ; 0 ; 0\}$. La microscopie électronique valide le modèle cristallin mais aucun désordre particulier n'a pu être décelé par microscopie.

Une troisième partie de ce manuscrit s'est focalisée sur l'étude de composés de la famille $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}_6$. Des composés lamellaires présentant des couches d'octaèdres AX_6 et M_2X_6 dans un ratio 2:1 séparées par un gap de Van der Waals. Les atomes M forment des paires covalentes. Les quatre composés étudiés ont été InSiTe_3 , $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ et le nouveau composé dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal,

$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique $R\bar{3}$ avec les paramètres de maille : $a = 7,0863(3) \text{ \AA}$, $b = 7,0863(3) \text{ \AA}$ et $c = 21,206(2) \text{ \AA}$ pour $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Le composé, InSiTe_3 , diffère des autres de par l'empilement de type AAA des couches d'octaèdres lorsque les trois autres présentent un empilement de type ABC expliqué par la symétrie rhomboédrique. Les propriétés thermoélectriques des composés ont été étudiées, ils sont tous semi-conducteurs de type p avec des valeurs de coefficient Seebeck élevées. Ils présentent des conductivités thermiques faibles, et celle d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ atteint $0,35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à haute température. Une étude de texturation réalisée sur $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ montre que les échantillons ne sont que très faiblement texturés lors de la mise en forme par SPS. L'étude par microscopie électronique en transmission sur $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ a mis en évidence une grande quantité de défauts d'empilement dans ce matériau, ce qui expliquerait en partie les faibles conductivités de ces matériaux.

Le but de ce travail était la recherche, la synthèse de nouveaux composés et l'étude des propriétés de transport de ces nouvelles phases. Ce travail de thèse a permis à ce jour de publier sept articles. Les structures dont les propriétés de transport ont été étudiées ont toutes présenté des conductivités thermiques faibles.

PERSPECTIVES SUR LE TRAVAIL EN COURS

$\text{Ba}_{0,5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ et les composés de la solution solide présente une transition magnétique à 58 K qui coïncide avec une augmentation subite de la conductivité thermique. Un lien entre les deux propriétés pourrait être établi en effectuant des mesures supplémentaires, telles que la diffusion de neutrons inélastiques.

L'étude sur la solution solide $\text{Ba}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$ a montré à fort taux de baryum que la phase $\text{Ba}_{1-p}\text{Cr}_{2-p}\text{Se}_{4-p}$ (avec $p = 0,288$) apparaissait. Cette structure complexe à tunnels présente une modulation dans l'occupation de ces derniers. Cette phase a été synthétisée, et présente une conductivité thermique à hauteur de $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à haute température. Cependant, le taux de porteurs de charge ne permet pas d'atteindre une ZT supérieure à 0,06. Modifier la composition du squelette et des canaux tout en gardant une charpente similaire permettrait d'optimiser le taux de porteurs de charge tout en gardant une conductivité thermique faible.

Les composés à l'indium, tel que TlIn_5Se_8 ou $\text{Tl}_{0,98}\text{In}_{13,12}\text{Se}_{16,7}\text{Te}_{2,3}$ présentent ou peuvent présenter les capacités de posséder une thermique faible, mais semblent être trop isolant pour continuer un travail d'optimisation.

La famille $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}_6$ est très diversifiée comme le montre l'introduction du chapitre V. D'autres composés de cette phase ont tout intérêt à être étudiés, tant au niveau des propriétés que des possibilités de modification de la structure comme l'intercalation d'ions dans le gap de Van der Waals. Des essais électrochimiques ont été réalisés sur le composé $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, les premiers résultats montrent que ce composé est une phase dite de conversion, où la phase se détruit lors de la décharge et se reforme lors de la charge.

PERSPECTIVES GENERALES

Cette partie sera agrémentée après la soutenance et la discussion avec les membres du jury.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Edward, H. G.; Frank, N. Method of Making Thermoelectric Modules. US3505728 A, April 14, 1970.
- (2) Wagner, M.; Span, G.; Holzer, S.; Grasser, T. Thermoelectric Power Generation Using Large-Area Si/SiGe Pn-Junctions with Varying Ge Content. *Semicond. Sci. Technol.* **2007**, *22* (1), S173.
- (3) Slack, S. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling. In *CRC Handbook of thermoelectrics*; CRC: Boca Raton, 1995; p 407.
- (4) Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F.; Fleurial, J.-P.; Gogna, P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (8), 1043–1053.
- (5) Dresselhaus, M. S.; Heremans, J. P. Recent Developments in Low-Dimensional Thermoelectric Materials. In *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*; CRC Press, 2005; p 39_1-39_24.
- (6) Boukai, A. I.; Bunimovich, Y.; Tahir-Kheli, J.; Yu, J.-K.; Goddard, W. A.; Heath, J. R. Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials. *Nature* **2008**, *451* (7175), 168–171.
- (7) Joshi, G.; Lee, H.; Lan, Y.; Wang, X.; Zhu, G.; Wang, D.; Gould, R. W.; Cuff, D. C.; Tang, M. Y.; Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Ren, Z. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured P-Type Silicon Germanium Bulk Alloys. *Nano Lett.* **2008**, *8* (12), 4670–4674.
- (8) Harman, T. C.; Walsh, M. P.; Laforge, B. E.; Turner, G. W. Nanostructured Thermoelectric Materials. *J. Electron. Mater.* **2005**, *34* (5), L19–L22.
- (9) Schröder, T.; Rosenthal, T.; Giesbrecht, N.; Nentwig, M.; Maier, S.; Wang, H.; Snyder, G. J.; Oeckler, O. Nanostructures in Te/Sb/Ge/Ag (TAGS) Thermoelectric Materials Induced by Phase Transitions Associated with Vacancy Ordering. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (14), 7722–7729.
- (10) Brown, S. R.; Kauzlarich, S. M.; Gascoin, F.; Snyder, G. J. Yb₁₄MnSb₁₁: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (7), 1873–1877.
- (11) Gascoin, F.; Ottensmann, S.; Stark, D.; Haïle, S. M.; Snyder, G. J. Zintl Phases as Thermoelectric Materials: Tuned Transport Properties of the Compounds Ca_xYb_{1-x}Zn₂Sb₂. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (11), 1860–1864.
- (12) Brown, S. R.; Toberer, E. S.; Ikeda, T.; Cox, C. A.; Gascoin, F.; Kauzlarich, S. M.; Snyder, G. J. Improved Thermoelectric Performance in Yb₁₄Mn_{1-x}Zn_xSb₁₁ by the Reduction of Spin-Disorder Scattering. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (10), 3412–3419.
- (13) Winter, M. R.; Clarke, D. R. Oxide Materials with Low Thermal Conductivity. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90* (2), 533–540.
- (14) Jood, P.; Ohta, M.; Nishiate, H.; Yamamoto, A.; Lebedev, O. I.; Berthebaud, D.; Suekuni, K.; Kunii, M. Microstructural Control and Thermoelectric Properties of Misfit Layered Sulfides (LaS)_{1+m}TS₂ (T = Cr, Nb): The Natural Superlattice Systems. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (8), 2684–2692.
- (15) Ohtani, T.; Honji, S.; Takano, M. Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Selenide BaNbSe₃ and Superconductivity in BaNb₂Se₅. *J. Solid State Chem.* **1997**, *132* (1), 188–195.
- (16) Sokolov, M.; Imoto, H.; Saito, T.; Fedorov, V. Preparation and Crystal Structure of New One-Dimensional Ta Selenide: [Ta(Se₂)₂]₂TaBr₆. *Polyhedron* **1998**, *17* (21), 3735–3738.

- (17) Berthebaud, D.; Perez, O.; Tobola, J.; Pelloquin, D.; Maignan, A. Crystal and Electronic Structures of Two New Iron Selenides: Ba₄Fe₃Se₁₀ and BaFe₂Se₄. *J. Solid State Chem.* **2015**, *230*, 293–300.
- (18) Feng, K.; Wang, W.; He, R.; Kang, L.; Yin, W.; Lin, Z.; Yao, J.; Shi, Y.; Wu, Y. K₂FeGe₃Se₈: A New Antiferromagnetic Iron Selenide. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (4), 2022–2028.
- (19) Schlosser, M.; Reiner, C.; Deiseroth, H.-J.; Kienle, L. K₂In₁₂Se₁₉, a Complex New Structure Type Based on Icosahedral Units of Se²⁻. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001* (9), 2241–2247.
- (20) Snyder, G. J.; Toberer, E. S. Complex Thermoelectric Materials. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (2), 105–114.
- (21) Tranchitella, L. J.; Fettinger, J. C.; Dorhout, P. K.; Van Calcar, P. M.; Eichhorn, B. W. Commensurate Columnar Composite Compounds: Synthesis and Structure of Ba₁₅Zr₁₄Se₄₂ and Sr₂₁Ti₁₉Se₅₇. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (30), 7639–7640.
- (22) Brouwer, R.; Jellinek, F. Intergrowth Structure of Eu_{1-p}Cr₂Se_{4-p} (p=0.29) and Isotypic Compounds - Novel Type of Crystal-Structure with 3 Incommensurate Periodicities in One Direction - X-Ray Study.
- (23) Eggleton, B. J.; Luther-Davies, B.; Richardson, K. Chalcogenide Photonics. *Nat. Photonics* **2011**, *5* (3), 141–148.
- (24) Krzton-Maziopa, A.; Svitlyk, V.; Pomjakushina, E.; Puzniak, R.; Conder, K. Superconductivity in Alkali Metal Intercalated Iron Selenides. *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.* **2016**, *28* (29), 293002.
- (25) Jiao, W.-H.; He, L.-P.; Liu, Y.; Xu, X.-F.; Li, Y.-K.; Zhang, C.-H.; Zhou, N.; Xu, Z.-A.; Li, S.-Y.; Cao, G.-H. Superconductivity in Ta₃Pd₃Te₁₄ with Quasi-One-Dimensional PdTe₂ Chains. *Sci. Rep.* **2016**, *6*.
- (26) Peña, O.; LeBerre, F.; Sergent, M.; Horyń, R.; Wojakowski, A. Superconductivity and Magnetism in Chevrel-Phase Rare-Earth Molybdenum Selenides Single Crystals REMo₆Se₈ (RE = Gd, Dy). *Phys. C Supercond.* **1994**, *235*, 771–772.
- (27) Yuri, S.; Ohta, S.; Anzai, S.; Aikawa, M.; Hatakeyama, K. Magnetic Susceptibility, Electrical Resistivity and Thermal Expansion Coefficient of NiAs-Type V_{1-x}Cr_xSe. *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, *70* (1–3), 215–217.
- (28) Lefèvre, R.; Berthebaud, D.; Mychinko, M. Y.; Lebedev, O. I.; Mori, T.; Gascoin, F.; Maignan, A. Thermoelectric Properties of the Chalcopyrite Cu_{1-x}M_xFeS_{2-y} Series (M = Mn, Co, Ni). *RSC Adv.* **2016**, *6* (60), 55117–55124.
- (29) Gascoin, F.; Maignan, A. Order–Disorder Transition in AgCrSe₂: A New Route to Efficient Thermoelectrics. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (10), 2510–2513.
- (30) McGuire, M. A.; Reynolds, T. K.; DiSalvo, F. J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (11), 2875–2884.
- (31) Takahashi, H.; Raghavendra, N.; Gascoin, F.; Pelloquin, D.; Hébert, S.; Guilmeau, E. Transport Properties of an Intermetallic with Pseudo-Hollandite Structure as a Potential Thermoelectric Material: The Example of Tl_xCr₅Se₈. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1809–1815.
- (32) Gascoin, F.; Raghavendra, N.; Guilmeau, E.; Bréard, Y. CdI₂ Structure Type as Potential Thermoelectric Materials: Synthesis and High Temperature Thermoelectric Properties of the Solid Solution TiS_xSe_{2-x}. *J. Alloys Compd.* **2012**, *521*, 121–125.
- (33) Lognoné, Q.; Gascoin, F. Reactivity, Stability and Thermoelectric Properties of N-Bi₂Te₃ Doped with Different Copper Amounts. *J. Alloys Compd.* **2014**, *610*, 1–5.

- (34) Maier, S.; Lefèvre, R.; Lin, X.; Nunna, R.; Berthebaud, D.; Hébert, S.; Mar, A.; Gascoin, F. The Solid Solution Series $Tl(V_{1-x}Cr_x)_5Se_8$: Crystal Structure, Magnetic and Thermoelectric Properties. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10509–10517.
- (35) APEX2; Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA, 2004.
- (36) SAINT; Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA, 2004.
- (37) Sheldrick, G. M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data.*; University of Göttingen, Germany., 1996.
- (38) *CrysAlisPRO*; Agilent Technologies UK Ltd: Yarnton, England, 2014.
- (39) Sheldrick, G. M. *CELLNOW*; University of Göttingen: Germany, 2004.
- (40) Sheldrick, G. M. *Twinabs*; University of Göttingen: Germany, 1996.
- (41) Palatinus, L.; Chapuis, G. SUPERFLIP - a Computer Program for the Solution of Crystal Structures by Charge Flipping in Arbitrary Dimensions. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
- (42) Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Z. Krist.* **2014**, *229* (5), 345–352.
- (43) Putz, H.; Brandenburg, K. *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*; Crystal Impact: GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.
- (44) Rodríguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. *Comm. Powder Diffr. Int. Union Crystallogr.* **1998**, No. 20.
- (45) McCormack, J. A.; Fleurial, J.-P. MRS Symp. Proc. In *Modern Perspectives on Thermoelectrics and related materials*; Materials Research Society: Pittsburg, PA, 1991; Vol. 234, p 135.
- (46) Biagioni, C.; Capalbo, C.; Pasero, M. Nomenclature Tunings in the Hollandite Supergroup. *Eur. J. Mineral.* **2013**, *25* (1), 85–90.
- (47) Hu, P.; Huang, Z.; Gu, X.; Xu, F.; Gao, J.; Wang, Y.; Chen, Y.; Tang, X. Alkali-Resistant Mechanism of a Hollandite $DeNO_x$ Catalyst. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (11), 7042–7047.
- (48) Nakajima, H.; Mori, T.; Awatsu, S.; Kobayashi, E.; Cruz, A. B.; Watanabe, M. Photoluminescence Properties of a Hollandite Compound $K_2Ga_2Sn_6O_{16}$. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2003**, *4* (3), 247–251.
- (49) Takahashi, T.; Kuwabara, K. Ionic Conductivities of Hollandites. *Electrochimica Acta* **1978**, *23* (4), 375–379.
- (50) Komarek, A. C.; Isobe, M.; Hemberger, J.; Meier, D.; Lorenz, T.; Trots, D.; Cervellino, A.; Fernández-Díaz, M. T.; Ueda, Y.; Braden, M. Dimerization and Charge Order in Hollandite $K_2V_8O_{16}$. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (2), 027201.
- (51) Kobayashi, W.; Hébert, S.; Pérez, O.; Pelloquin, D.; Maignan, A. Metallicity in Crystals of the Quasi-One-Dimensional Rhodate $Ba_{1.2}Rh_8O_{16}$. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (8), 085207.
- (52) Maignan, A.; Lebedev, O. I.; van Tendeloo, G.; Martin, C.; Hébert, S. Metal to Insulator Transition in the N-Type Hollandite Vanadate $Pb_{1.6}V_8O_{16}$. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 035122.
- (53) Buykx, W. J. Specific Heat, Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity of Synroc, Perovskite, Zirconolite and Barium Hollandite. *J. Nucl. Mater.* **1982**, *107* (1), 78–82.
- (54) Murata, R.; Sato, T.; Okuda, T.; Horibe, Y.; Tsukasaki, H.; Mori, S.; Yamaguchi, N.; Sugimoto, K.; Kawaguchi, S.; Takata, M.; Katsufuji, T. Electronic Phase Transition in Hollandite Titanates $BaTi_8O_{16+\delta}$. *Phys. Rev. B* **2015**, *92* (22), 220408.
- (55) Fournès, L.; Vlasse, M.; Saux, M. Preparation, Properties and Crystal Structure of TlV_5S_8 . *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12* (1), 1–5.

- (56) Klepp, K.; Boller, H. Channel Structures Based on Octahedral Frameworks: The Crystal Structure of TiTi_5Se_8 , TlV_5S_8 , and TiCr_5Se_8 and Its Relationships to TiCr_3S_5 , Hollandites, and Psilomelane. *J. Solid State Chem.* **1983**, *48* (3), 388–395.
- (57) Petricek, S.; Boller, H.; Klepp, K. O. A Study of the Cation Order in Hollandite-like $\text{M}_x\text{T}_5\text{S}_8$ Phases. *Solid State Ion.* **1995**, *81* (3–4), 183–188.
- (58) Quint, R.; Boller, H. On the Crystal Chemistry of Hollandite-like Phases with TlV_5S_8 Structure: The Crystal Structures of $\text{Tl}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$, $\text{Tl}_x\text{V}_{5-x}\text{S}_8$ and TiCr_5S_8 . *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22* (11), 1499–1504.
- (59) Ohtani, T.; Onoue, S. Preparation and Magnetic Properties of the New Ternary Chalcogenides Isotypic with TlV_5S_8 and TlV_6S_8 . *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21* (1), 69–76.
- (60) Bensch, W.; Helmer, O.; Näther, C. Evidences for the Formation of Chromium in the Unusual Oxidation State Cr(IV): I. Chemical Reactivity, Microhomogeneity, and Crystal Structures of the Nonstoichiometric Channel Compounds $\text{Ti}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$ ($0 \leq x \leq 1$). *J. Solid State Chem.* **1996**, *127* (1), 40–50.
- (61) Bronger, W.; Herudek, C.; Huster, J.; Schmitz, D. New Alkali Metal Chromium Chalcogenides and Their Structural Classification. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619* (2), 243–252.
- (62) Boller, H.; Klepp, K. O.; Kirchmayr, K. On the Knowledge of Two Thallium-Tellurochromites [TiCrTe_2 and TiCr_5Te_8]. *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30* (3), 365–371.
- (63) Huster, J. Preparation and Crystal Structure of the Alkali Thiocromates(III), ACr_5S_8 (A = Cs, Rb, and K). *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *447* (1), 89–96.
- (64) Bronsema, K. D.; Mahy, J. One-, Two-, and Three-Dimensional Order in and Four-Dimensional Description of $\text{K}_x\text{V}_5\text{S}_8$ ($0.5 \leq x \leq 0.7$). *Phys. Status Solidi A* **1987**, *104* (2), 603–618.
- (65) Sui, L.; Zhang, X.; Tian, Z.; Huang, R.; Zhang, H.; Cheng, J.; Huang, F. Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of FeV_4S_8 and $\text{KFe}_2\text{V}_8\text{S}_{16}$. *RSC Adv.* **2016**, *6* (10), 8277–8281.
- (66) Bensch, W.; Amberger, E.; Abart, J. Magnetic Properties in the Series $\text{TlV}_{5-y}\text{M}_y\text{S}_8$ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe; $0 \leq y \leq 1$). *Solid State Commun.* **1984**, *51* (12), 979–982.
- (67) Bronsema, K. D.; Jansen, R.; Wiegers, G. A. The Preparation, Crystal Structures and Properties of the Potassium Vanadium Sulfides $\text{K}_x\text{V}_5\text{S}_8$ ($0.5 \leq x \leq 0.7$). *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19* (5), 555–562.
- (68) Gascoin, F.; Berthebaud, D.; Lefèvre, R.; Maier, S.; Raghavendra, N. Exploratory Research and Thermoelectric Properties of Some Transition Metal Chalcogenides, 2015.
- (69) Colombet, P.; Danot, M. Spin-Glass Behavior of the $\text{Cu}_{2x}\text{Cr}_{2x}\text{Sn}_{2-2x}\text{S}_4$ Spinel: An Antiferromagnetic Frustrated Lattice for $x \leq 0.5$. *Solid State Commun.* **1983**, *45* (4), 311–315.
- (70) Colombet, P.; Trichet, L. Ferro-Antiferromagnetic Phase Transition in a Diluted Triangular Chromium III Lattice : The $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{S}_2$ Compounds. *Solid State Commun.* **1983**, *45* (4), 317–322.
- (71) Bensch, W.; Näther, C.; Helmer, O.; Ritter, C. The Magnetic Structures of $\text{Ti}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$ ($x = 1$ and 0.2) as Determined by Neutron Scattering. *J. Alloys Compd.* **1999**, *290* (1–2), 41–51.
- (72) Yamazaki, S.; Ueda, Y. Synthesis, Structures and Magnetic Properties of Pseudo-Hollandite Chromium Sulfides. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183* (9), 1905–1911.

- (73) Goodenough, J. B. *Magnetism And The Chemical Bond*; R. E. Krieger: Huntington, New York, 1976.
- (74) Colombet, P.; Danot, M.; Soubeyroux, J. L. Spin Correlations in the $\text{Cu}_{2x}\text{Cr}_{2x}\text{Sn}_{2-2x}\text{S}_4$ Spinel Spin Glasses. *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, *51* (1), 257–264.
- (75) Wintenberger, M.; André, G.; Hammann, J. Composition and Temperature Dependent Magnetic Structures of Monoclinic Chromium Selenides $\text{Cr}_{3\pm x}\text{Se}_4$, $X \leq 0.2$. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *147* (1), 167–176.
- (76) Payer, A.; Schöllhorn, R.; Ritter, C.; Paulus, W. Neutron Diffraction Study of the Structure of Chalcogen Spinels $\text{Cu}_{1+y}\text{Cr}_2\text{X}_4$ ($X = \text{Se}, \text{Te}$). *J. Alloys Compd.* **1993**, *191* (1), 37–42.
- (77) Bensch, W.; Sander, B.; Helmer, O.; Näther, C.; Tuzcek, F.; Shames, A. I.; Panich, A. M. Evidences for the Formation of Chromium in the Unusual Oxidation State Cr(IV): II. Magnetic Properties and Low-Temperature X-Ray Investigations of the Nonstoichiometric Channel Compounds $\text{Tl}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$ ($0 \leq x \leq 1$). *J. Solid State Chem.* **1999**, *145* (1), 235–246.
- (78) Böhm, M.; Madelung, O.; Huber, G.; MacKinnon, A.; Scharmann, A.; Scharmer, E.-G. *Physics of Ternary Compounds*; Springer Science & Business Media, 1985.
- (79) Brouwer, R.; Jellinek, F. Multiple Order in Sulfides and Selenides. *J. Phys. Colloq.* **1977**, *38* (C7), C7-36-C7-41.
- (80) Walther, R.; Deiseroth, H. J. Crystal Structure of Thallium Triindium Pentasulfide, TlIn_3S_5 . *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1996**, *211* (1).
- (81) Deiseroth, H. J.; Walther, R. TlIn_5S_6 : A New Mixed Valence Ternary Chalcogenide and Its Chemical Crystalline Environment. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1995**, *210* (2).
- (82) Walther, R.; Deiseroth, H. J. Crystal Structures of Thallium Pentaindium Heptasulfide, TlIn_5S_7 and Thallium Pentaindium Heptaselenide, TlIn_5Se_7 . *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1996**, *211* (1).
- (83) Müller, D.; Eulenberger, G.; Hahn, H. On Ternary Thallium Chalcogenides with Thalliumselenide Structure. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *398* (2), 207–220.
- (84) Walther, R.; Deiseroth, H. J. Crystal Structure of Thallium Pentaindium Octasulfide, TlIn_5S_8 . *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1996**, *211* (1).
- (85) Walther, R.; Deiseroth, H. J. Crystal Structure of Thallium Pentaindium Octaselenide, TlIn_5Se_8 . *Z. Für Krist. New Cryst. Struct.* **1998**, *212* (3).
- (86) Kubelka, P.; Munk, F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. *Z Tech Phys* **1931**, *12*, 593–601.
- (87) Li, J. Q.; Li, S. P.; Wang, Q. B.; Wang, L.; Liu, F. S.; Ao, W. Q. Synthesis and Thermoelectric Properties of the $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ Alloys. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509* (13), 4516–4519.
- (88) Kienle, L.; Simon, A. Microdomains and Diffuse Scattering in $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$. *J. Solid State Chem.* **2001**, *161* (2), 385–395.
- (89) Kienle, L.; Schlosser, M.; Manos, M. J.; Malliakas, C. D.; Duppel, V.; Reiner, C.; Deiseroth, H.-J.; Kanatzidis, M. G.; Kelm, K.; Simon, A. Ordering Phenomena in Complex Chalcogenides – the Showcase of $\text{A}_2\text{In}_{12}\text{Q}_{19}$ ($A = \text{K}, \text{Tl}, \text{NH}_4$; $Q = \text{Se}, \text{Te}$) and Pseudobinary In_2Q_3 . *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (3), 339–339.
- (90) Klingens, W.; Eulenberger, G.; Hahn, H. On the Crystal Structures of $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *401* (1), 97–112.

- (91) Brec, R.; Ouvrard, G.; Louisy, A.; Rouxel, J. Propriétés structurales de phases M(II)PX₃ (X = S, Se). In *Annales de chimie--science des matériaux*; Masson, 1980; Vol. 5, pp 499–512.
- (92) Gopalakrishnan, J.; Nanjundaswamy, K. S. New Transition Metal Silicoselenides Possessing CdI₂-Type Structures. *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23* (1), 107–112.
- (93) Ouvrard, G.; Sandre, E.; Brec, R. Synthesis and Crystal Structure of a New Layered Phase: The Chromium Hexatellurosilicate Cr₂Si₂Te₆. *J. Solid State Chem.* **1988**, *73* (1), 27–32.
- (94) Marsh, R. E. The Crystal Structure of Cr₂Si₂Te₆: Corrigendum. *J. Solid State Chem.* **1988**, *77* (1), 190–191.
- (95) Carteaux, V.; Brunet, D.; Ouvrard, G.; Andre, G. Crystallographic, Magnetic and Electronic Structures of a New Layered Ferromagnetic Compound Cr₂Ge₂Te₆. *J. Phys. Condens. Matter* **1995**, *7* (1), 69.
- (96) Pfeiff, R.; Kniep, R. Quaternary selenodiphosphates(IV): M^IM^{III}[P₂Se₆], (M^I = Cu, Ag; M^{III} = Cr, Al, Ga, In). *J. Alloys Compd.* **1992**, *186* (1), 111–133.
- (97) Vincent, H.; Leroux, D.; Bijaoui, D.; Rimet, R.; Schlenker, C. Crystal Structure of Mn₃Si₂Te₆. *J. Solid State Chem.* **1986**, *63* (3), 349–352.
- (98) Rimet, R.; Schlenker, C.; Vincent, H. A New Semiconducting Ferrimagnet: A Silicon Manganese Telluride. *J. Magn. Magn. Mater.* **1981**, *25* (1), 7–10.
- (99) Ouvrard, G.; Brec, R.; Rouxel, J. Structural Determination of Some MPS₃ Layered Phases (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd). *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20* (10), 1181–1189.
- (100) Klinge, W.; Ott, R.; Hahn, H. Preparation and Properties of Hexathio- and Hexselenohypodiphosphates. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *396* (3), 271–278.
- (101) Lee, S.; Colombet, P.; Ouvrard, G.; Brec, R. General Trends Observed in the Substituted Thiophosphate Family. Synthesis and Structure of Silver Scandium Thiophosphate, AgScP₂S₆, and Cadmium Iron Thiophosphate, CdFeP₂S₆. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (7), 1291–1294.
- (102) Sandre, E.; Carteaux, V.; Marie, A. M.; Ouvrard, G. Structural Determination of a New Lamellar Tellurosilicate, AlSiTe₃. *J. Alloys Compd.* **1994**, *204* (1–2), 145–149.
- (103) Sandre, E.; Carteaux, V.; Ouvrard, G. A New Lamellar Tellurosilicate: InSiTe₃. *Comptes Rendus Académie Sci. Sér. 2 Mécanique Phys. Chim. Sci. Univers Sci. Terre* **1992**, *314* (11), 1151–1156.
- (104) Carteaux, V.; Ouvrard, G.; Grenier, J. C.; Lalignant, Y. Magnetic Structure of the New Layered Ferromagnetic Chromium Hexatellurosilicate Cr₂Si₂Te₆. *J. Magn. Magn. Mater.* **1991**, *94* (1–2), 127–133.
- (105) Yang, S. Berkeley Lab Scientists Discover New Atomically Layered, Thin Magnet. *Berkeley Lab News Center*. April 26, 2017.
- (106) Gong, C.; Li, L.; Li, Z.; Ji, H.; Stern, A.; Xia, Y.; Cao, T.; Bao, W.; Wang, C.; Wang, Y.; Qiu, Z. Q.; Cava, R. J.; Louie, S. G.; Xia, J.; Zhang, X. Discovery of Intrinsic Ferromagnetism in Two-Dimensional van Der Waals Crystals. *Nature* **2017**, *advance online publication*.
- (107) Liu, B.; Zou, Y.; Zhang, L.; Zhou, S.; Wang, Z.; Wang, W.; Qu, Z.; Zhang, Y. Critical Behavior of the Quasi-Two-Dimensional Semiconducting Ferromagnet CrSiTe₃. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 33873.
- (108) Williams, T. J.; Aczel, A. A.; Lumsden, M. D.; Nagler, S. E.; Stone, M. B.; Yan, J.-Q.; Mandrus, D. Magnetic Correlations in the Quasi-2D Semiconducting Ferromagnet CrSiTe₃. *Phys. Rev. B* **2015**, *92* (14).

- (109) Lin, M.-W.; Zhuang, H. L.; Yan, J.; Ward, T. Z.; Puretzky, A. A.; Rouleau, C. M.; Gai, Z.; Liang, L.; Meunier, V.; Sumpter, B. G.; Ganesh, P.; Kent, P. R. C.; Geohegan, D. B.; Mandrus, D. G.; Xiao, K. Ultrathin Nanosheets of CrSiTe₃: A Semiconducting Two-Dimensional Ferromagnetic Material. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *4* (2), 315–322.
- (110) Chen, X.; Qi, J.; Shi, D. Strain-Engineering of Magnetic Coupling in Two-Dimensional Magnetic Semiconductor CrSiTe₃: Competition of Direct Exchange Interaction and Superexchange Interaction. *Phys. Lett. A* **2015**, *379* (1–2), 60–63.
- (111) Casto, L. D.; Clune, A. J.; Yokosuk, M. O.; Musfeldt, J. L.; Williams, T. J.; Zhuang, H. L.; Lin, M.-W.; Xiao, K.; Hennig, R. G.; Sales, B. C.; Yan, J.-Q.; Mandrus, D. Strong Spin-Lattice Coupling in CrSiTe₃. *APL Mater.* **2015**, *3* (4), 041515.
- (112) Carteaux, V.; Moussa, F.; Spiesser, M. 2D Ising-Like Ferromagnetic Behaviour for the Lamellar Cr₂Si₂Te₆ Compound: A Neutron Scattering Investigation. *EPL Europhys. Lett.* **1995**, *29* (3), 251.
- (113) Zhang, J.; Zhao, B.; Yao, Y.; Yang, Z. Robust Quantum Anomalous Hall Effect in Graphene-Based van Der Waals Heterostructures. *Phys. Rev. B* **2015**, *92* (16), 165418.
- (114) Alegria, L. D.; Ji, H.; Yao, N.; Clarke, J. J.; Cava, R. J.; Petta, J. R. Large Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Insulator-Topological Insulator Heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (5), 053512.
- (115) Silipigni, L.; Calareso, C.; Curró, G. M.; Neri, F.; Grasso, V.; Berger, H.; Margaritondo, G.; Ponterio, R. Effects of Lithium Intercalation on the Electronic Properties of FePS₃ Single Crystals. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1996**, *53* (20), 13928–13933.
- (116) Brec, R. Review on Structural and Chemical Properties of Transition Metal Phosphorous Trisulfides MPS₃. *Solid State Ion.* **1986**, *22* (1), 3–30.
- (117) Yang, D.; Yao, W.; Chen, Q.; Peng, K.; Jiang, P.; Lu, X.; Uher, C.; Yang, T.; Wang, G.; Zhou, X. Cr₂Ge₂Te₆: High Thermoelectric Performance from Layered Structure with High Symmetry. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (6), 1611–1615.
- (118) Watanabe, T.; Fujii, T.; Matsuda, A. Anisotropic Resistivities of Precisely Oxygen Controlled Single-Crystal Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}: Systematic Study on “Spin Gap” Effect. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79* (11), 2113–2116.
- (119) Dellicour, A.; Vertruyen, B.; Rikel, M. O.; Lutterotti, L.; Pautrat, A.; Ouladdiaf, B.; Chateigner, D. Preferred Orientation Contribution to the Anisotropic Normal State Resistivity in Superconducting Melt-Cast Processed Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Materials* **2017**, *10* (5), 534.

RESUME :

Ce travail est consacré à la synthèse et à la caractérisation de composés chalcogénures. Pour la plupart nouveaux, ces composés ont la particularité de présenter des structures complexes ou dont le désordre amène une certaine complexité. La première partie de ce manuscrit est consacré à l'étude du nouveau composé monocristallin $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ et de la solution solide polycristalline $Ba_xCr_5Se_8$ ($0,5 \leq x \leq 0,55$). Ce composé fait partie de la famille des pseudo-hollandites. Sa structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal, un abaissement de la symétrie est observé par rapport aux pseudo-hollandites usuelles. Ces composés sont antiferromagnétiques avec une température de transition unique à 58 K, la structure magnétique du composé a été déterminée par diffraction des neutrons sur échantillon polycristallin, et sa maille magnétique correspond à une maille cristalline doublée selon b et c . Les propriétés thermoélectriques des composés sont étudiées, $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ présente une ZT de 0,12 à 800 K. La deuxième partie s'est d'abord focalisée sur une structure similaire à la précédente, $TlIn_5Se_8$. Toutefois trop résistif, les structures de deux nouveaux composés ont été étudiées : $TlIn_{4,8}Cr_{0,2}Se_8$ et $Tl_{0,98}In_{13,12}Se_{16,3}Te_{2,7}$. Ce dernier présente sur certains sites un désordre considéré statique. Finalement, le dernier chapitre a permis de mettre en avant des composés de la famille de composé lamellaire $MnPSe_3$, ayant la particularité de présenter une paire P_2 . La structure du nouveau composé $In_2Ge_2Te_6$ est résolue et les propriétés thermoélectriques des composés $InSiTe_3$, $Cr_2Si_2Te_6$, $Cr_2Ge_2Te_6$ et $In_2Ge_2Te_6$ sont étudiées. Des défauts d'empilement ont été mis en lumière et expliquent l'impact sur le libre parcours moyen des phonons. L'ensemble des composés dont les propriétés thermoélectriques ont été étudiées présentent des conductivités thermiques faibles, bien en deçà du $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ dans de nombreux cas. Des ZTs de 0,18 à 673 K et 0,43 à 773 K sont trouvées pour $In_2Ge_2Te_6$ et $Cr_2Ge_2Te_6$.

Mots-clés : chalcogénures, sélénium, tellure, thermoélectricité, conductivité thermique, cristallographie, magnétisme, diffraction des rayons X, diffraction des électrons, diffraction des neutrons.

ABSTRACT :

This work has been focused on synthesizing and characterising chalcogenide compounds. Most new, those compounds show complex structures or where disorder bring complexity. The first part of this manuscript is dedicated to the study of the new single-crystalline $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$ and of the related polycrystalline solid-solution $Ba_xCr_5Se_8$ ($0.5 \leq x \leq 0.55$). This compound is part of the pseudo-hollandite family. Its crystalline structure has been resolved by means of single-crystal X-ray diffraction, a lowering of symmetry is observed compared to usual pseudo-hollandites. All antiferromagnetic, the compounds exhibit a transition at 58 K, the magnetic structure has been resolved using neutron diffraction on polycrystal and is twice the crystalline one along b and c . Thermoelectric properties of the compounds have been studied and a maximum ZT of 0.12 is observed at 800 K for $Ba_{0,5}Cr_5Se_8$. The second section has first focused on a similar structure to the previous one, $TlIn_5Se_8$. Although too resistive to be interesting, two new compounds have been studied: $TlIn_{4,8}Cr_{0,2}Se_8$ and $Tl_{0,98}In_{13,12}Se_{16,3}Te_{2,7}$. The latter quaternary exhibits static disorder on specific crystallographic sites. The last chapter highlights compounds from the lamellar compound $MnPSe_3$ family, with the particularity to possess P_2 pairs. The structure of the new $In_2Ge_2Te_6$ has been resolved and thermoelectric properties of the $InSiTe_3$, $Cr_2Si_2Te_6$, $Cr_2Ge_2Te_6$ and $In_2Ge_2Te_6$ have been studied. Stacking faults were observed in $In_2Ge_2Te_6$ and explain the impact on the phonon mean free path. All the compounds whose thermoelectric properties have been studied exhibit low thermal conductivity, below $1 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ for most of them. ZTs of 0.18 at 673 K and 0.43 at 773 K were found for $In_2Ge_2Te_6$ and $Cr_2Ge_2Te_6$.

Keywords: chalcogenide, selenium, tellurium, thermoelectricity, thermal conductivity, crystallography, magnetism, X-ray diffraction, electron diffraction, neutron diffraction.