



Influence de la température sur la pureté, la structure cristallographique et les propriétés thermoélectriques de composés dérivés de la phase tétraédrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Lemoine P.¹, Barbier T.¹, Gascoin S.¹, Lebedev O.¹, Guilmeau E.¹,
Kaltzoglou A.², Powell A.²

¹Lab. CRISMAT, ENSICAEN-CNRS UMR 6508, 6 boulevard maréchal Juin, 14050 CAEN, France

²Dep. of Chemistry, University of Reading, Whiteknights RG6 6AH Reading, United Kingdom



Plan

- ✓ Structure cristallographique et propriétés thermoélectriques
- ✓ Méthode de synthèse des échantillons
- ✓ Etude DRX en température
- ✓ Optimisation de la méthode de synthèse
- ✓ Propriétés thermoélectriques
- ✓ Conclusions

$\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: propriétés thermoélectriques

Matériaux thermoélectriques de type-*p* prometteurs grâce à leur structure cubique complexe conduisant à une faible conductivité thermique de réseau^[1-3].

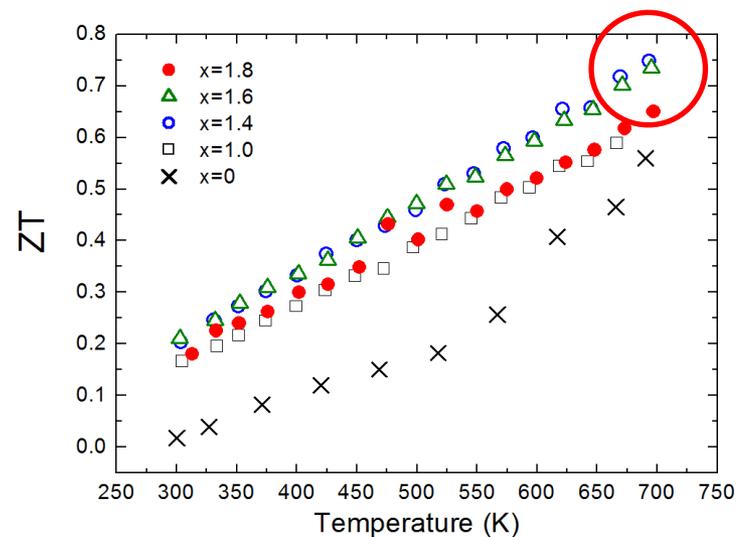
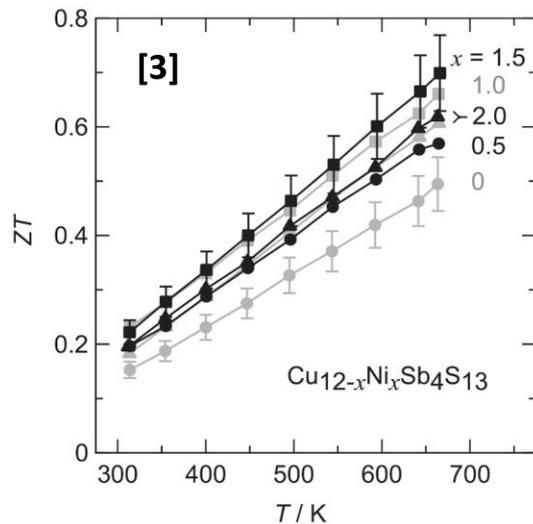
✓ $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} \rightarrow ZT = 0,13 \text{ à } 340 \text{ K}^{[1]}$
 $ZT = 0,56 \text{ à } 673 \text{ K}^{[2]}$

" $\text{Cu}_{10} + \text{Cu}_2^{2+}\text{Sb}_4^{3+}\text{S}_{13}^{2-}$ " \rightarrow substitution des 2 atomes de " Cu^{2+} " par d'autres métaux divalents

✓ $\text{Cu}_{12-x}\text{T}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

T = Zn, Fe ; x = 0,5 $\rightarrow ZT \approx 0,7 \text{ à } 673 \text{ K}^{[2]}$

T = Ni ; x = 1,5 $\rightarrow ZT = 0,7 \text{ à } 665 \text{ K}^{[3]}$

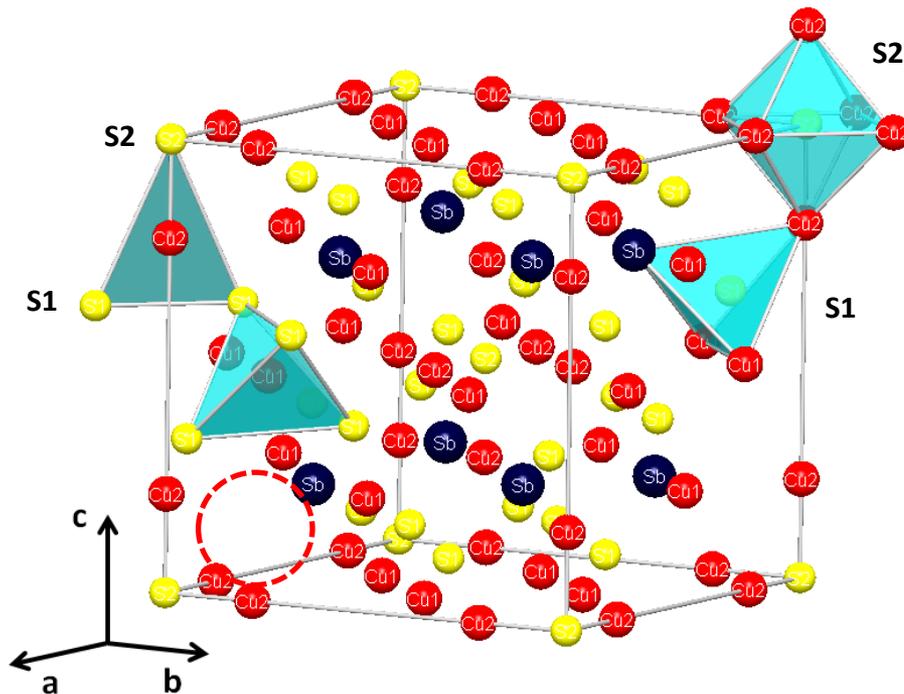


[1] K. Suekuni *et al.*, Appl. Phys. Express 5 (2012) 051201. [2] X. Lu *et al.*, Adv. Energy Mater. 3 (2013) 342-348.

[3] K. Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys. 113 (2013) 043712.

Tétraédrite : Définition et structure cristalllographique

La tétraédrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ appartient à la famille minérale des sulfosels de formule générale $\text{Cu}_6\text{Cu}_{6-x}\text{T}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x \leq 2$), où T est un métal divalent (Fe, Zn, Hg, Mn, Cd, ...)^[1]



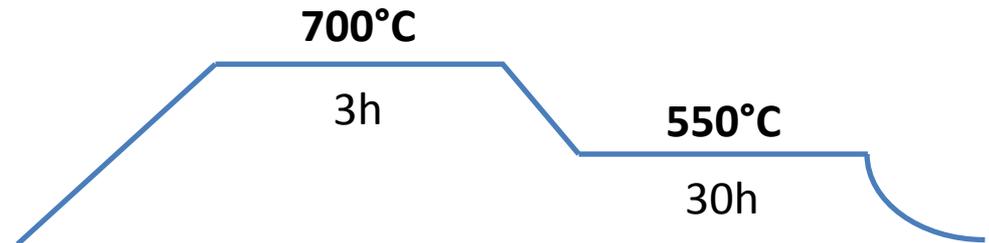
groupe d'espace $I-43m$ ^[2,3]
 $a \approx 10,4 \text{ \AA}$
 58 atomes par maille

Cu1	12d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	[2,3]
Cu2	12e	0,2150	0	0	
Sb1	8c	0,2682	0,2682	0,2682	
S1	24g	0,1152	0,1152	0,3609	
S2	2a	0	0	0	

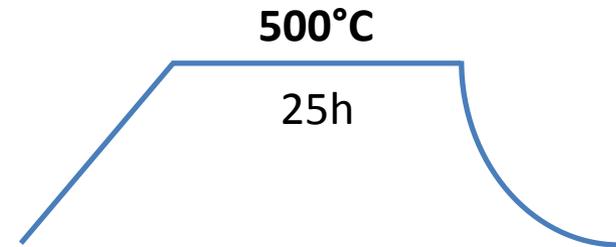
- [1] Y. Moëlo *et al.*, Eur. J. Mineral. 20 (2008) 7-46. [2] L. Pauling, E.W. Neuman, Z. Kristallogr. 88 (1934) 54-62.
 [3] B.J. Wuensch, Z. Kristallogr. 119 (1964) 437-453.

Synthèse des échantillons $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ selon Suekuni *et al.*^[1]

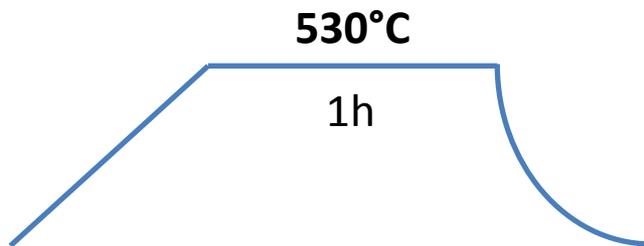
Etape 1 : synthèse du matériau



Etape 2 : recuit d'homogénéisation



Etape 3 : mise en forme par frittage SPS



Conditions de frittage :

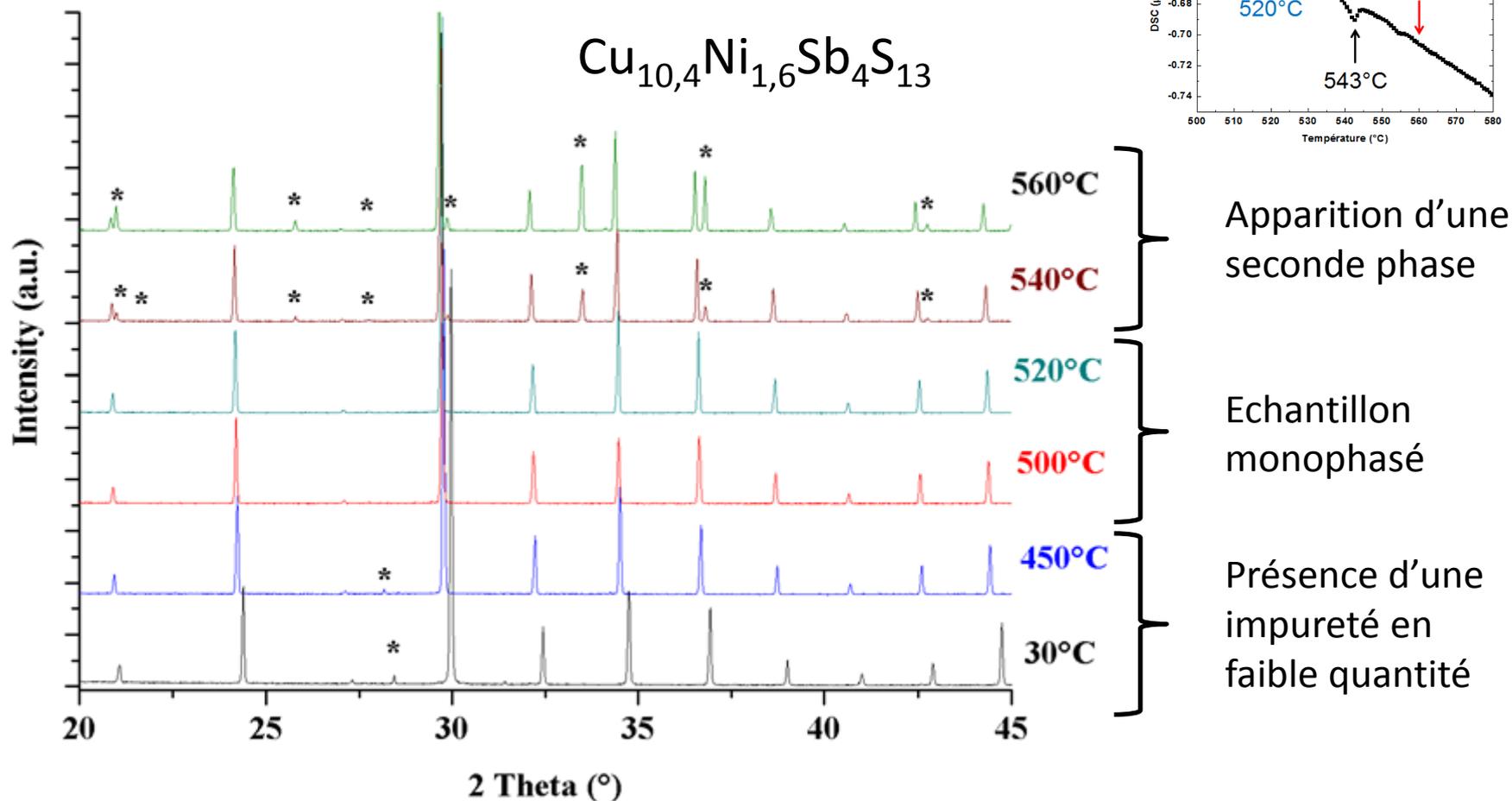
Creuset en graphite

Pression de 60 Mpa

Sous flux d'argon (surpression de 35 hPa)

[1] K. Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys. 113 (2013) 043712

DRX en température : mesure préliminaire



Obtention d'un échantillon monphasé sur un intervalle en température très réduit

→ Etude du composé Cu_{10,4}Ni_{1,6}Sb₄S₁₃ après recuits à 520°C et 560°C

Cu_{10,4}Ni_{1,6}Sb₄S₁₃ : recuits à 520°C et 560°C

Etape 1 : synthèse du matériau



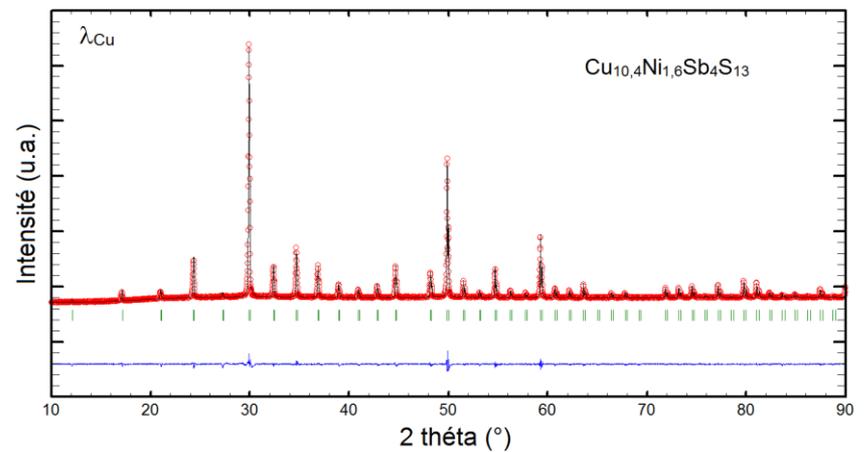
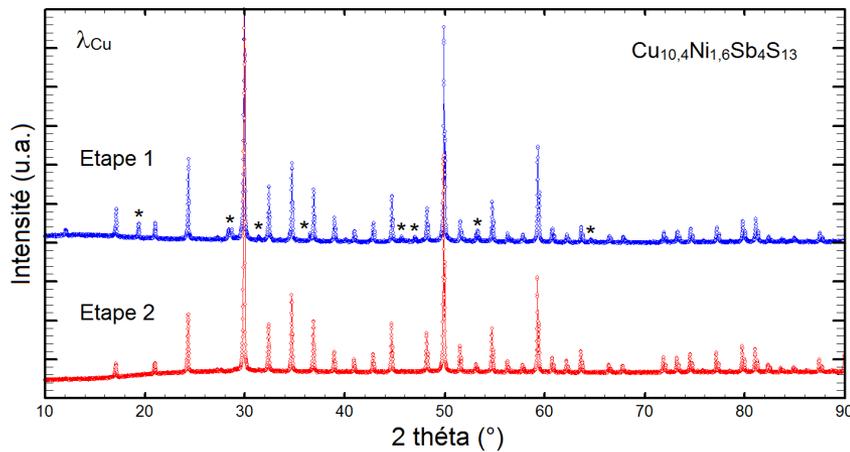
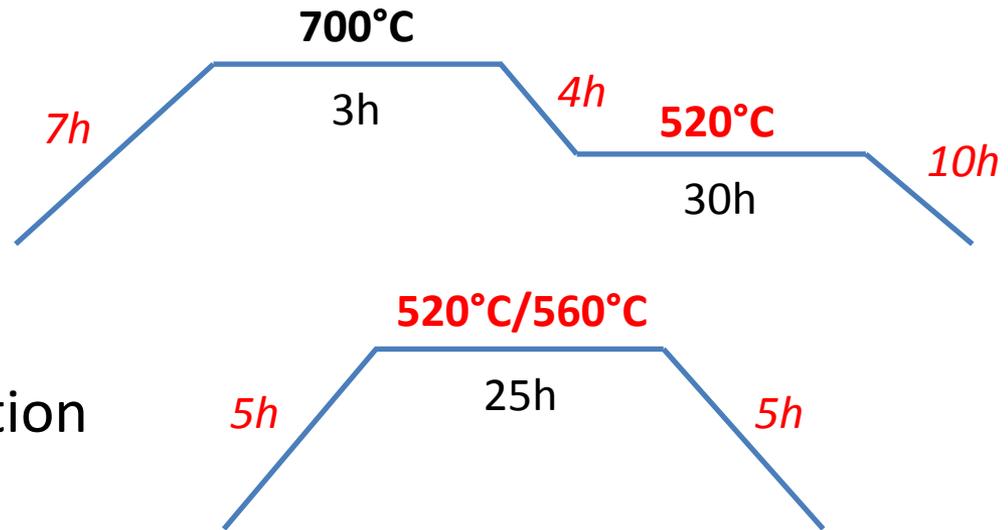
Présence d'impuretés

* CuSbS₂ + Cu₃SbS₃?

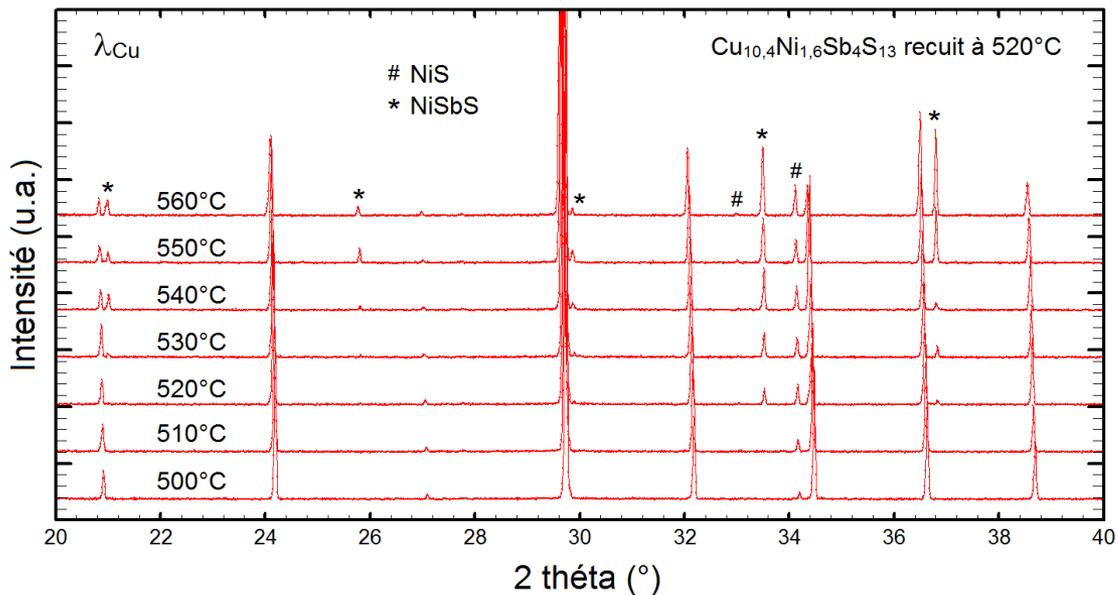
Etape 2 : recuit d'homogénéisation



Echantillon monophasé

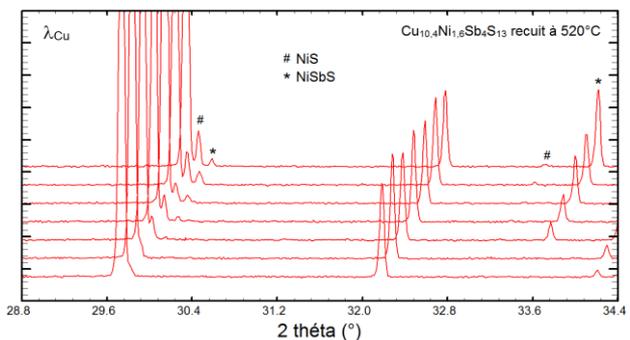


DRX en température : $\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ recuit à 520°C



Décomposition de la phase
 $\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Phase $\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ stable

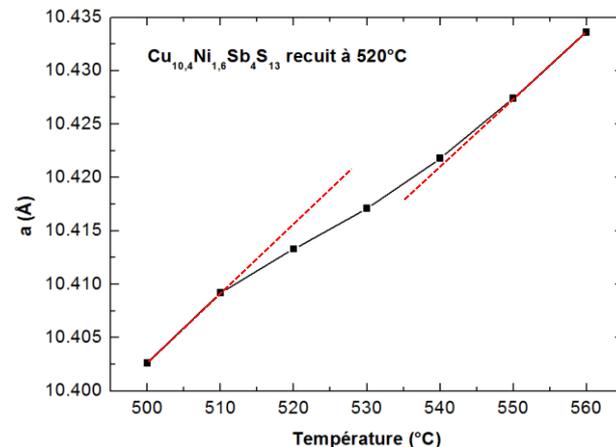


NiS $\rightarrow P6_3/mmc$

NiSbS $\rightarrow P2_13$

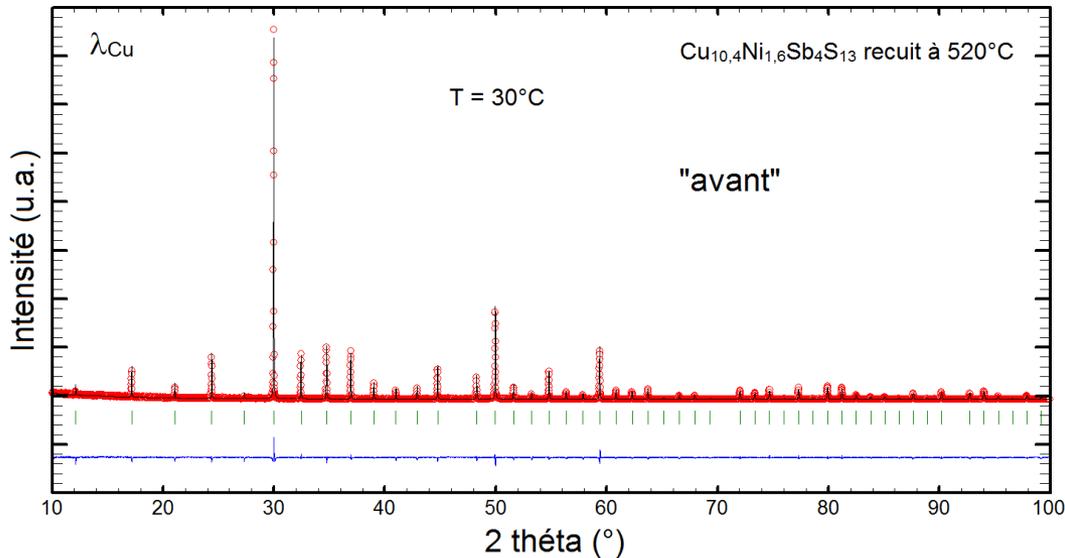
Rayons ioniques effectifs^[1] \rightarrow

Ry $\text{Cu}^+(\text{IV}) = 0,60 \text{ \AA}$
Ry $\text{Cu}^{2+}(\text{IV}) = 0,57 \text{ \AA}$
Ry $\text{Ni}^{2+}(\text{IV}) = 0,55 \text{ \AA}$



[1] R.D. Shannon Acta Cryst. A32 (1976) 751.

DRX en température : $\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ recuit à 520°C



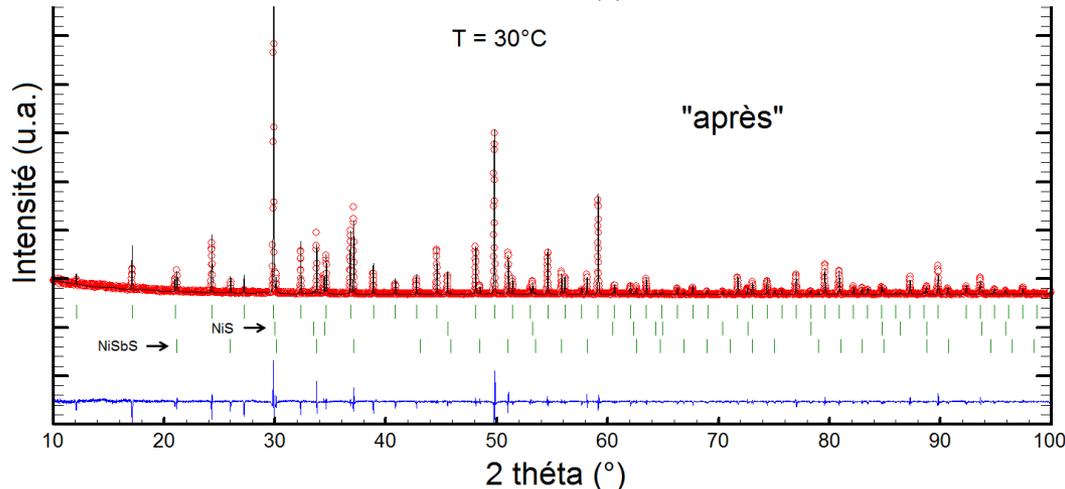
$\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13} : I-43m$

$a = 10,3165(1) \text{ \AA}$

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} : I-43m$

$a = 10,3520(1) \text{ \AA}$

Décomposition
irréversible



$\text{NiS} : P6_3/mmc$

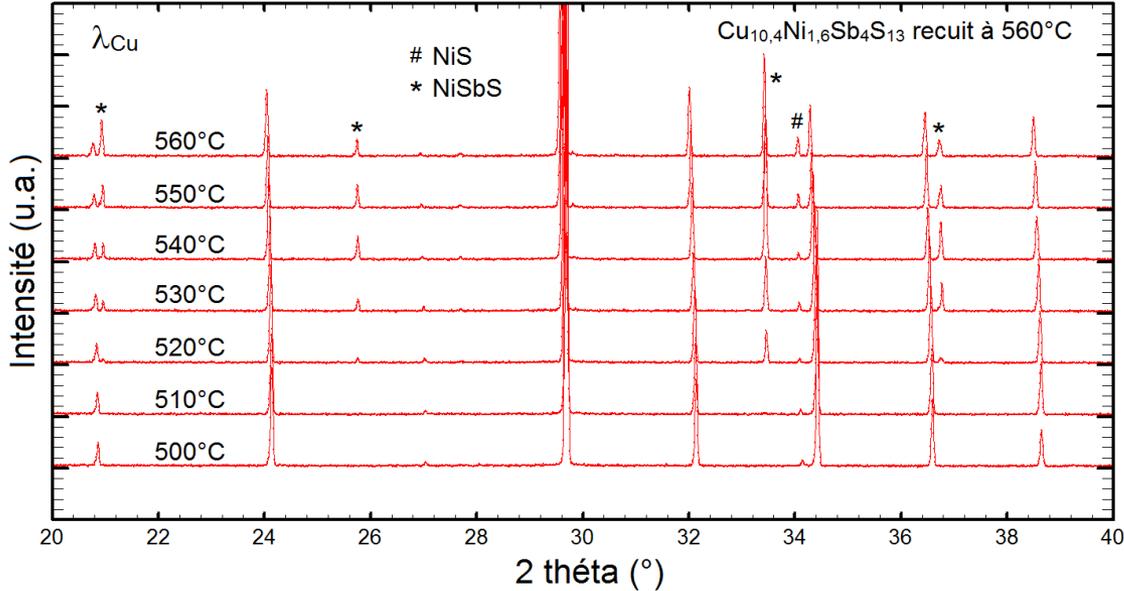
$a = 3,439(1) \text{ \AA} ; c = 5,347(2) \text{ \AA}$

$\text{NiSbS} : P2_13$

$a = 5,931(1) \text{ \AA}$

En accord avec
la littérature

DRX en température : $\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ recuit à 560°C



Décomposition de la phase
 $\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Phase $\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ stable

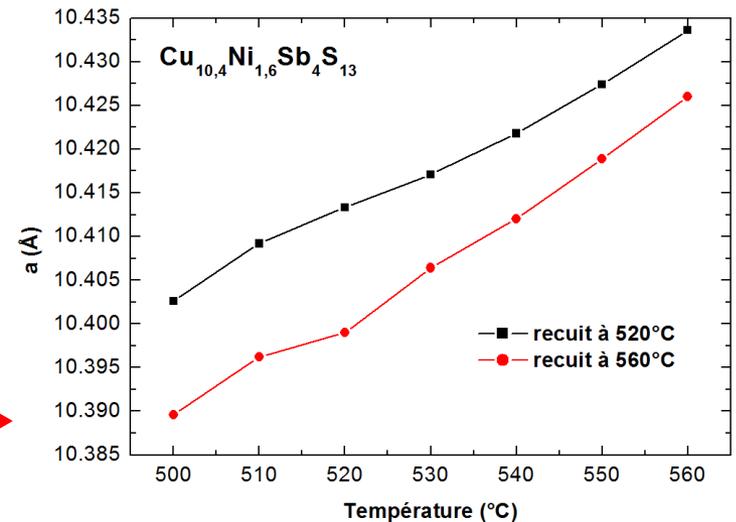
$\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: $I-43m$

$a = 10,3144(1) \text{ \AA}$

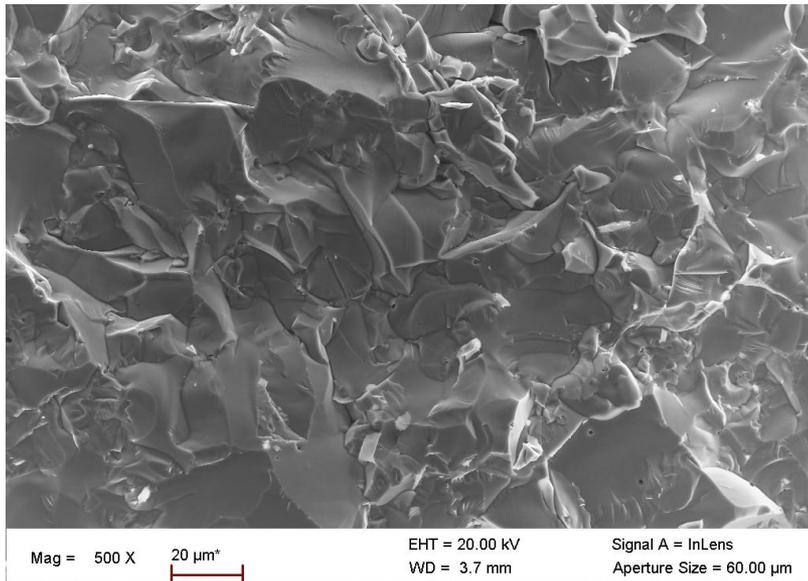
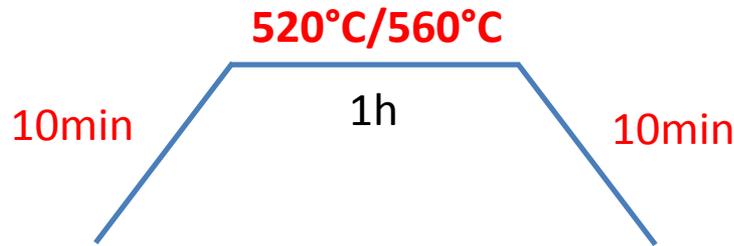
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: $I-43m$

$a = 10,3466(1) \text{ \AA}$

Influence de la température de recuit
sur le paramètre de maille a



Etape 3 : mise en forme par frittage SPS

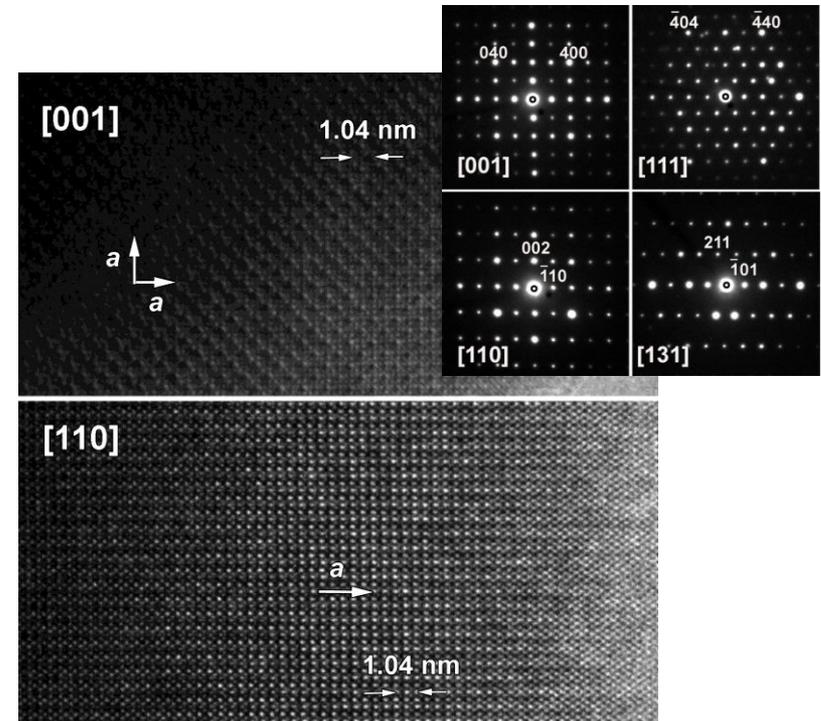


Conditions de frittage :

Creuset en graphite, ϕ 10mm

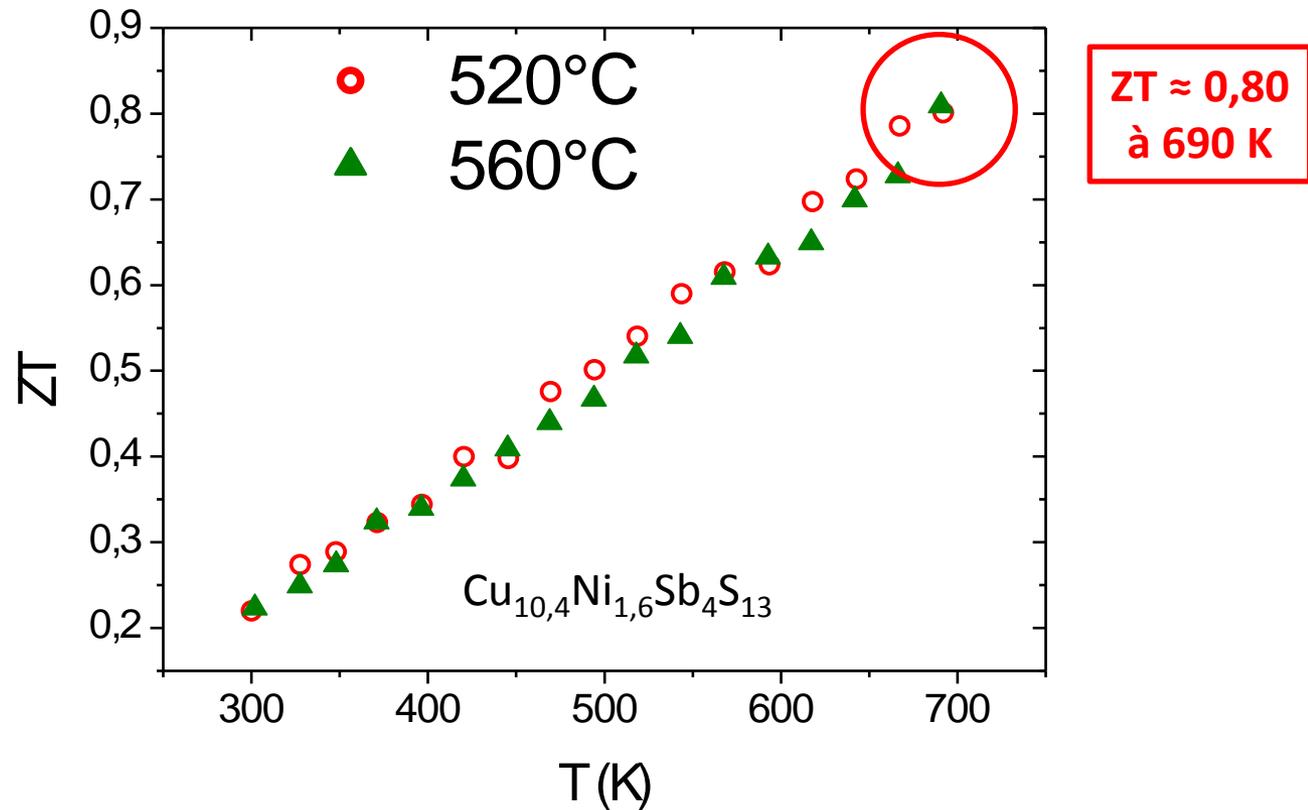
Pression de 63 Mpa = 5kN

Sous flux d'argon (surpression de 35 hPa)



Analyses MEB et MET indiquent un échantillon dense, homogène et monophasé

Influence du recuit sur les propriétés thermoélectriques



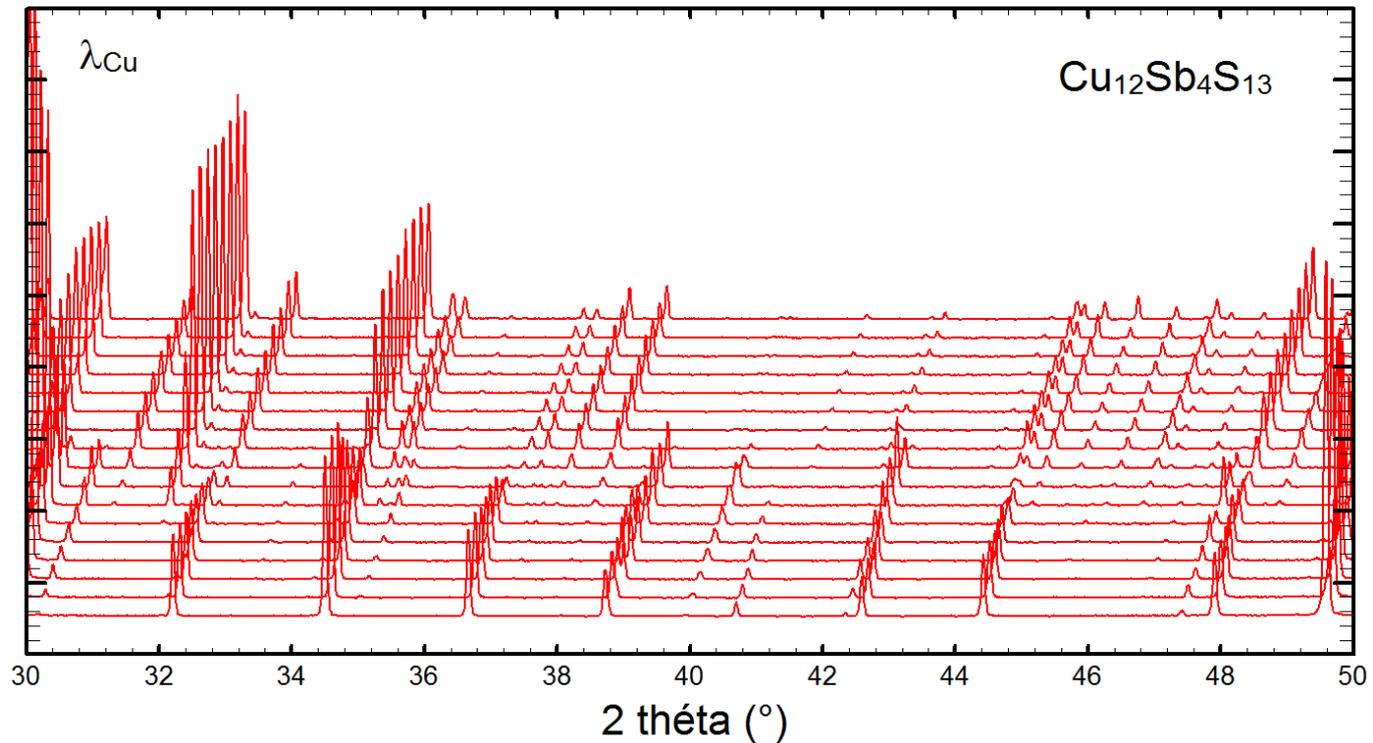
Aucune influence significative de la température de recuit (520°C et 560°C) sur les propriétés thermoélectriques

Conclusions

- ✓ Confirmation des bonnes propriétés thermoélectriques des composés dérivés de la phase tétraédrite **Cu₁₂Sb₄S₁₃**
- ✓ Décomposition irréversible de la phase **Cu_{10,4}Ni_{1,6}Sb₄S₁₃** pour des températures supérieures à **510°C**
- ✓ Meilleure compréhension de la stabilité structurale de la phase tétraédrite
- ✓ Etude de l'évolution avec la température de la structure cristallographique par affinements Rietveld des clichés de DRX

Etude en cours

Etude en température de la stabilité du composé parent $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$



Merci de votre attention