



# 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.<sup>1</sup>, Barbier T.<sup>1</sup>, Gascoin S.<sup>1</sup>, Lebedev O.<sup>1</sup>, Guilmeau E.<sup>1</sup>, Kaltzoglou A.<sup>2</sup>, Powell A.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Dep. 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

# Cu<sub>12-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> : propriétés thermoélectriques

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

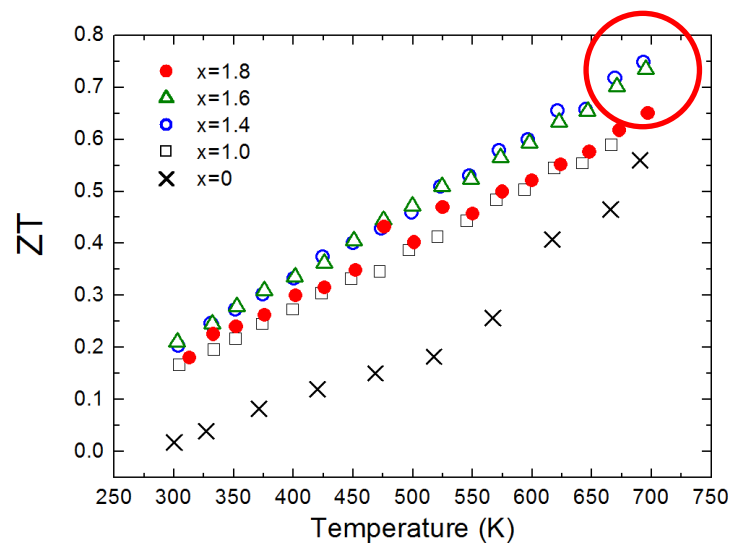
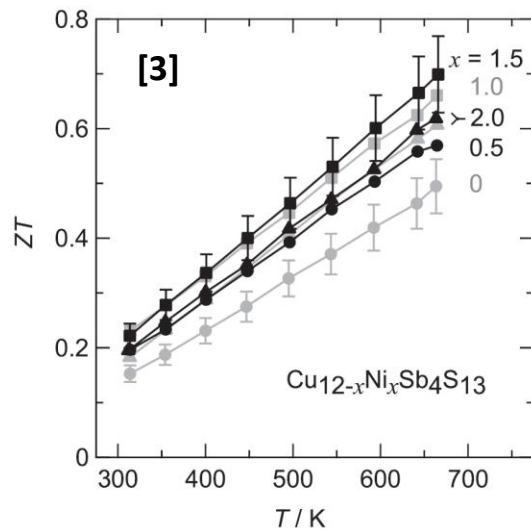
✓ Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> → ZT = 0,13 à 340 K<sup>[1]</sup>  
ZT = 0,56 à 673 K<sup>[2]</sup>

"Cu<sub>10</sub><sup>+</sup>Cu<sub>2</sub><sup>2+</sup>Sb<sub>4</sub><sup>3+</sup>S<sub>13</sub><sup>2-</sup>" → substitution des 2 atomes de "Cu<sup>2+</sup>" par d'autres métaux divalents

✓ Cu<sub>12-x</sub>T<sub>x</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>

T = Zn, Fe ; x = 0,5 → ZT ≈ 0,7 à 673 K<sup>[2]</sup>

T = Ni ; x = 1,5 → ZT = 0,7 à 665 K<sup>[3]</sup>



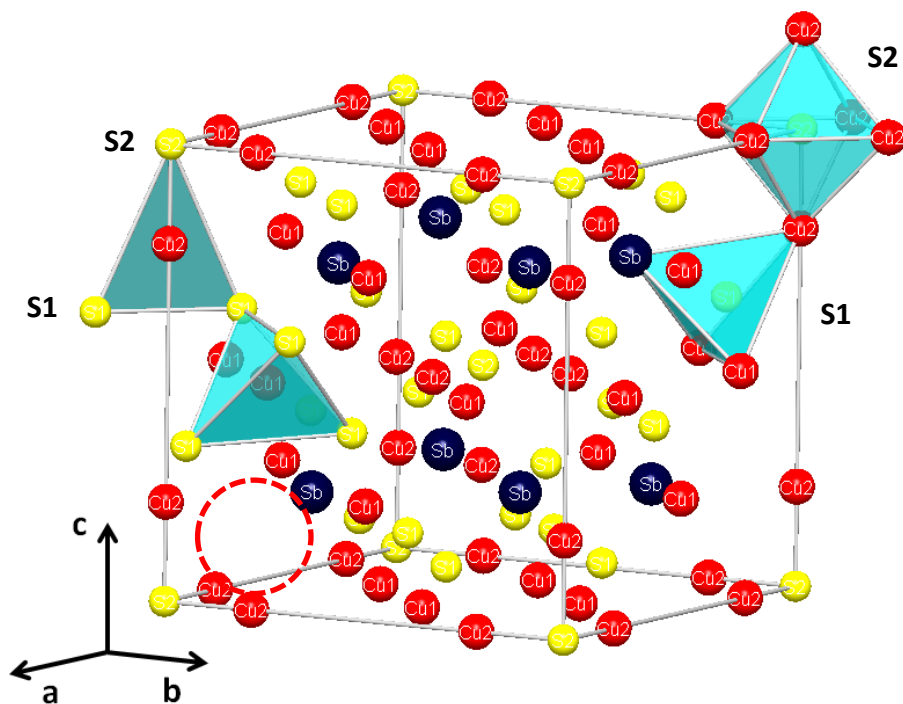
ZT ≈ 0,75  
à 690 K

[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, ...)<sup>[1]</sup>



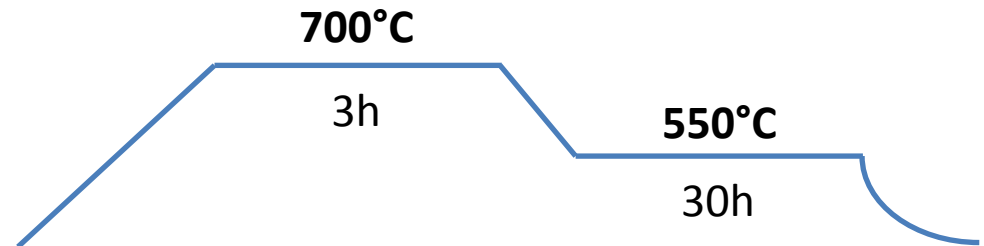
groupe d'espace  $I-43m$  <sup>[2,3]</sup>  
 $a \approx 10,4 \text{ \AA}$   
 58 atomes par maille

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	

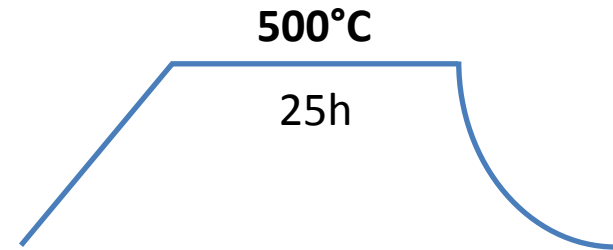
- [1] Y. Moëlo *et al.*, Eur. J. Mineral. 20 (2008) 7-46. [2] L. Pauling, E.W. Neuman, Z. Kristallogr. 88 (1934) 54-62.  
 [3] B.J. Wuensch, Z. Kristallogr. 119 (1964) 437-453.

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

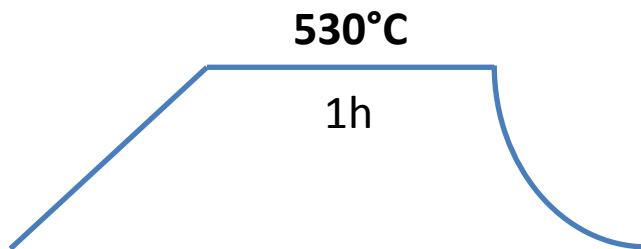
Etape 1 : synthèse du matériau



Etape 2 : recuit d'homogénéisation



Etape 3 : mise en forme par frittage SPS



Conditions de frittage :

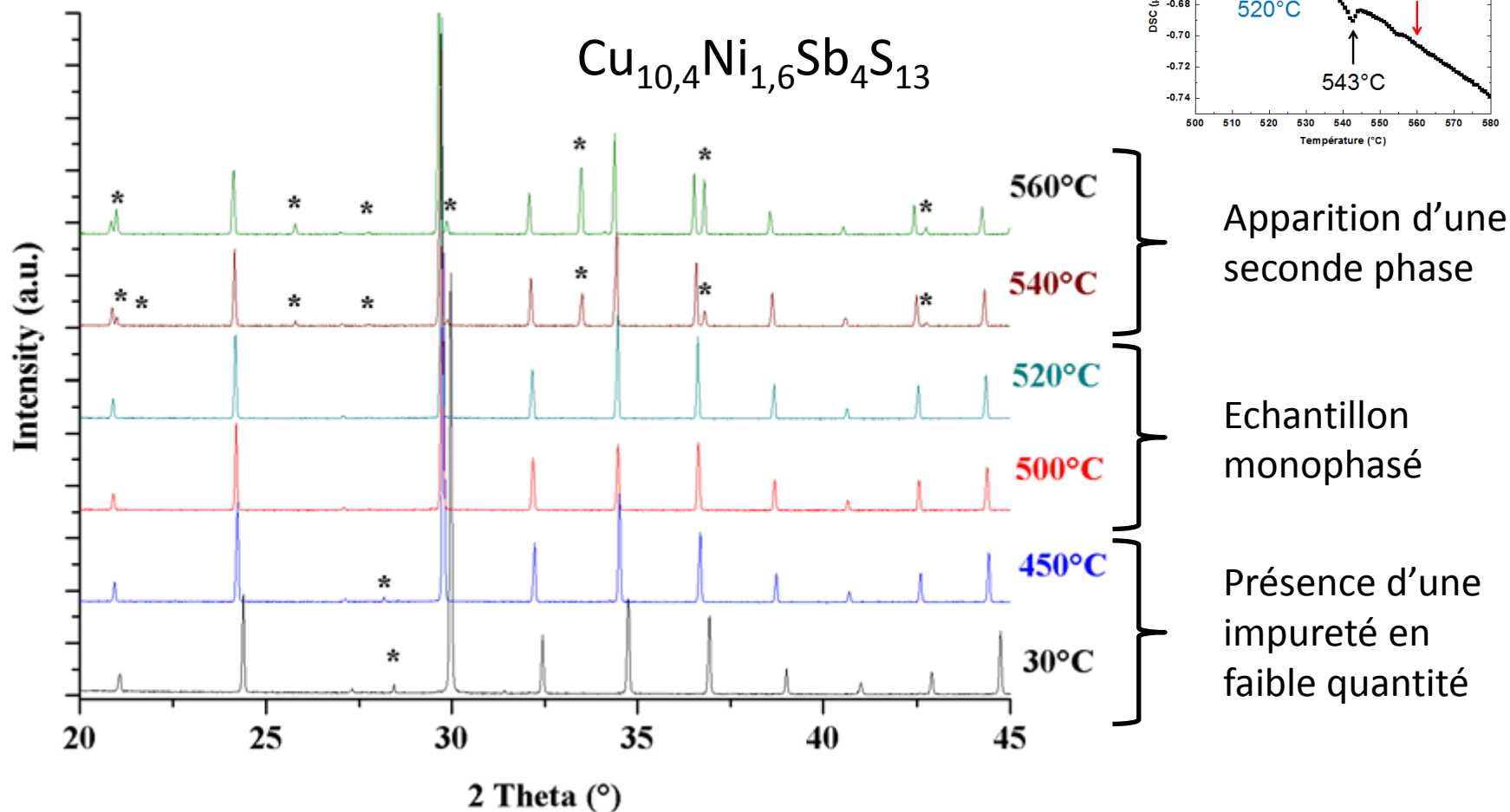
Creuset en graphite

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<sub>10,4</sub>Ni<sub>1,6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> après recuits à 520°C et 560°C

# Cu<sub>10,4</sub>Ni<sub>1,6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> : recuits à 520°C et 560°C

Etape 1 : synthèse du matériau



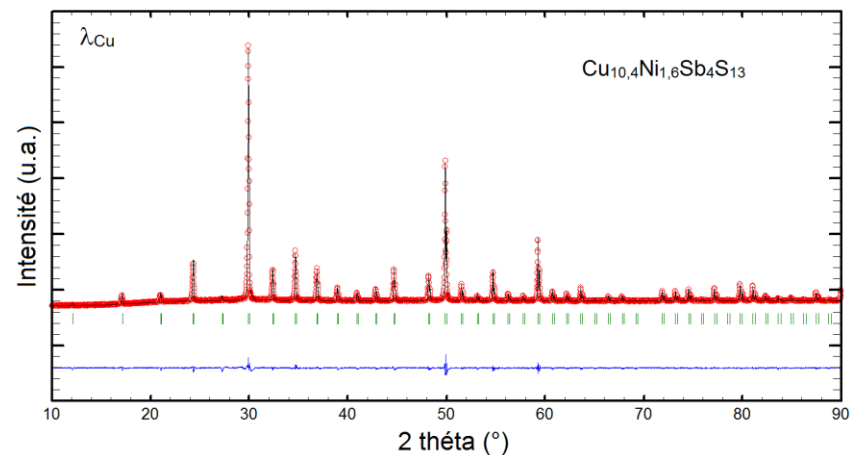
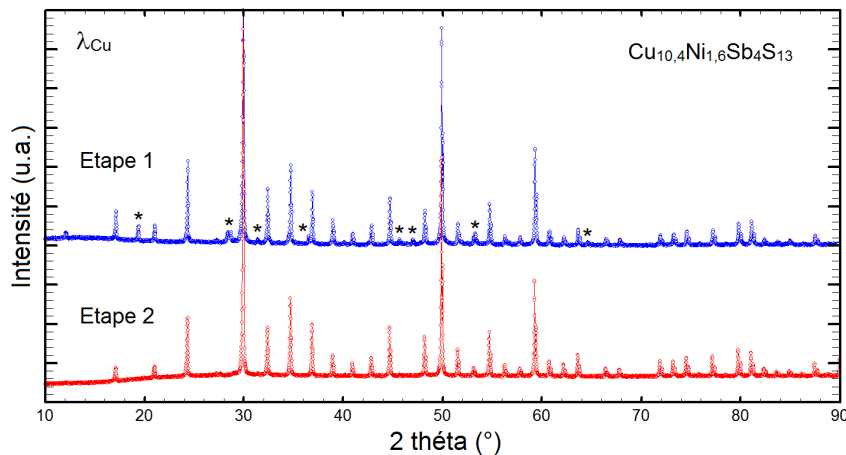
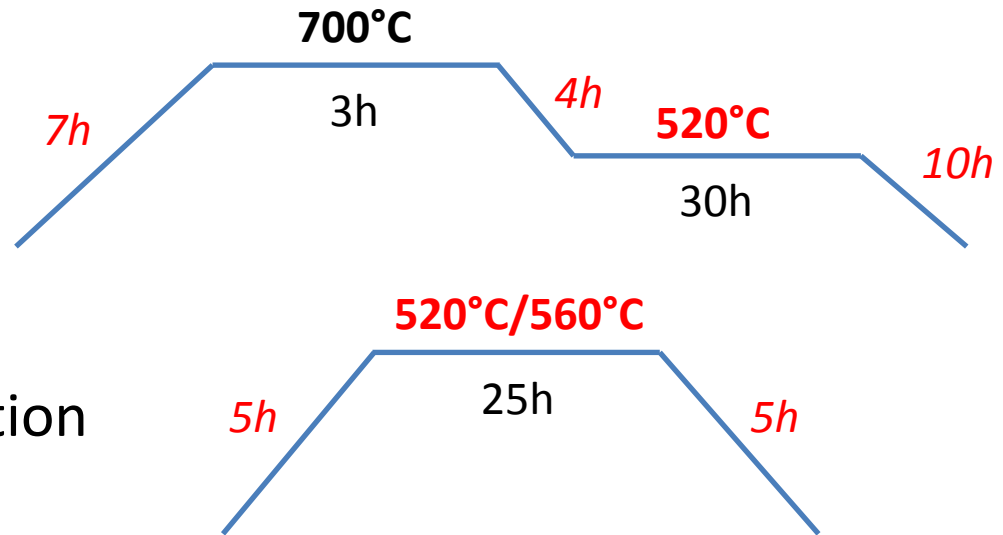
Présence d'impuretés

\* CuSbS<sub>2</sub> + Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>?

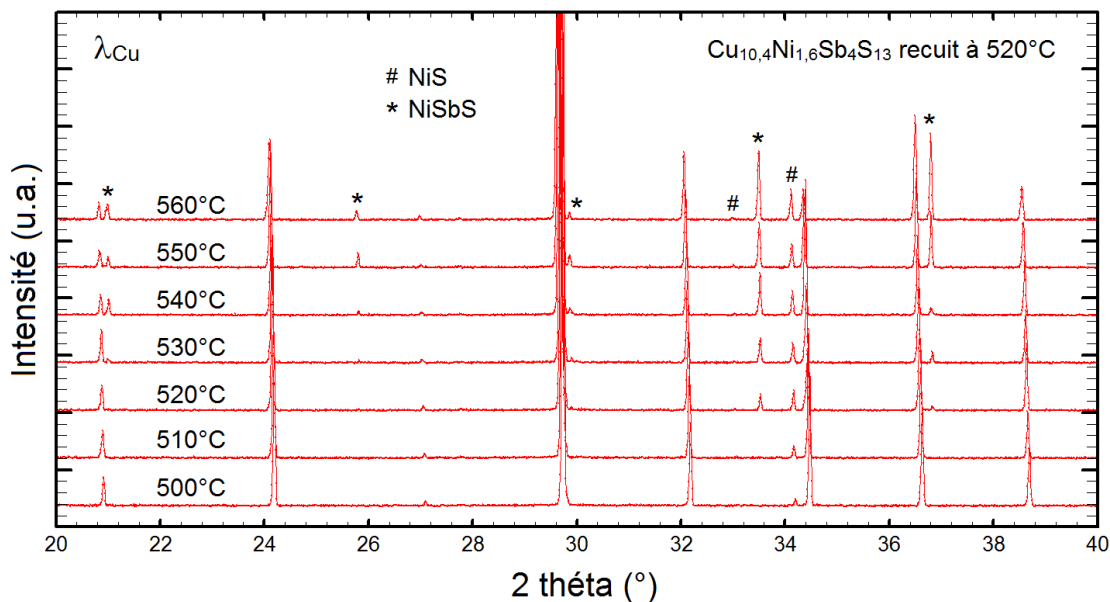
Etape 2 : recuit d'homogénéisation



Echantillon monophasé

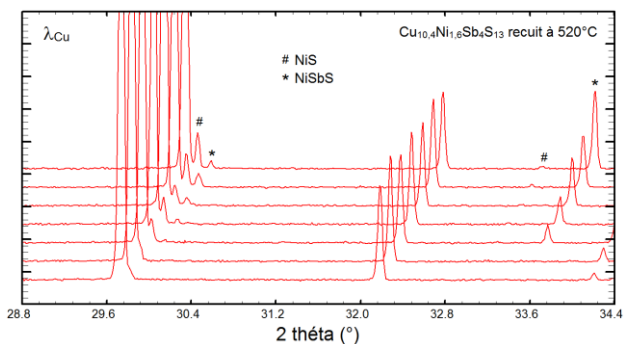


# DRX en température : $\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ recuit à 520°C



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

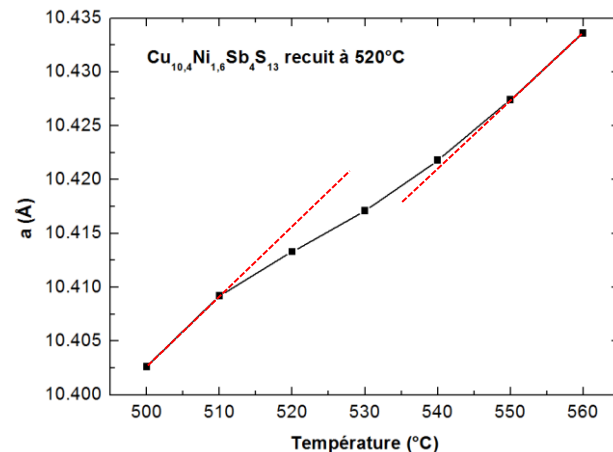


NiS  $\rightarrow P6_3/mmc$

NiSbS  $\rightarrow P2_13$

Rayons ioniques effectifs<sup>[1]</sup>  $\rightarrow$

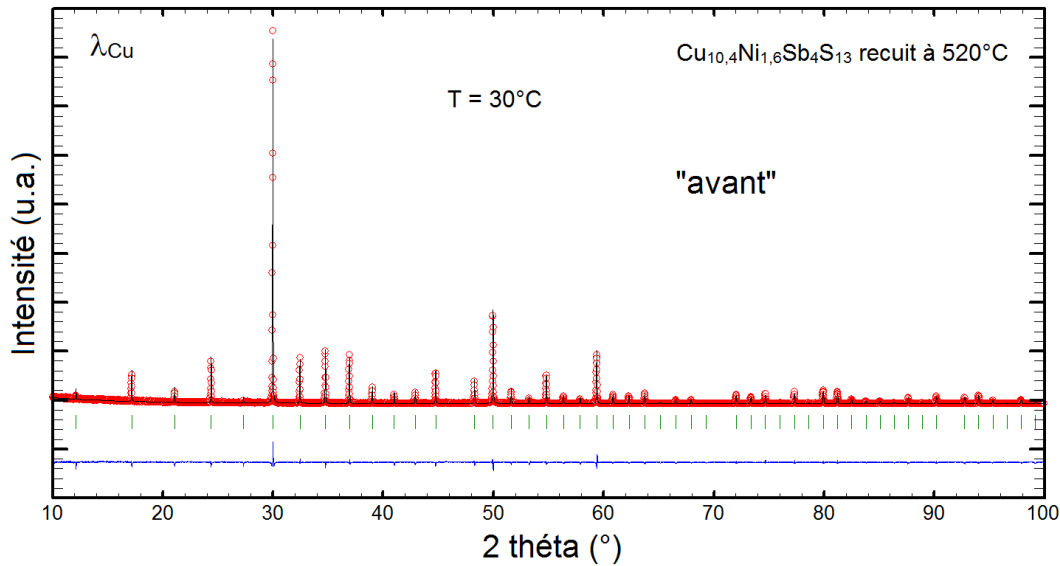
Ry  $\text{Cu}^+(\text{IV}) = 0,60 \text{ \AA}$   
Ry  $\text{Cu}^{2+}(\text{IV}) = 0,57 \text{ \AA}$   
Ry  $\text{Ni}^{2+}(\text{IV}) = 0,55 \text{ \AA}$



[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



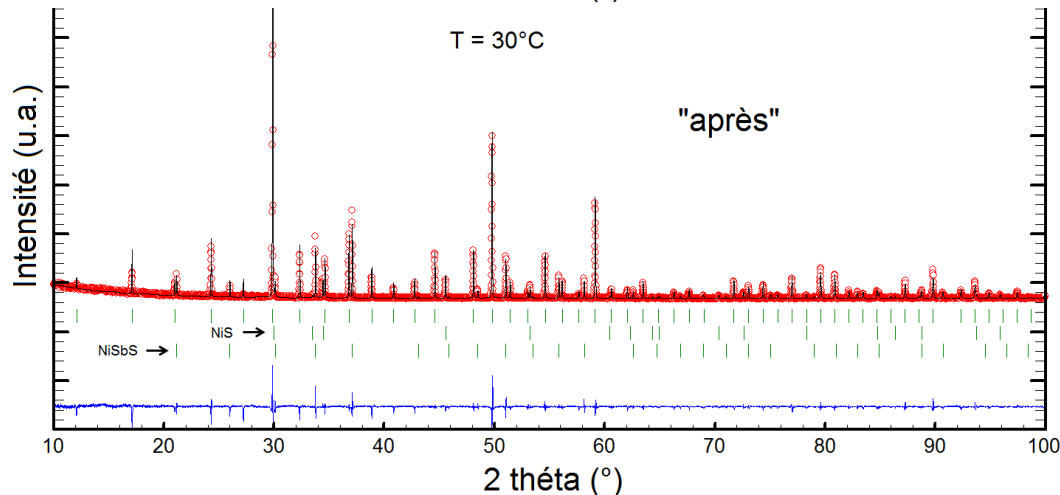
$\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  :  $I-43m$

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

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

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

Décomposition  
irréversible



$\text{NiS}$  :  $P6_3/mmc$

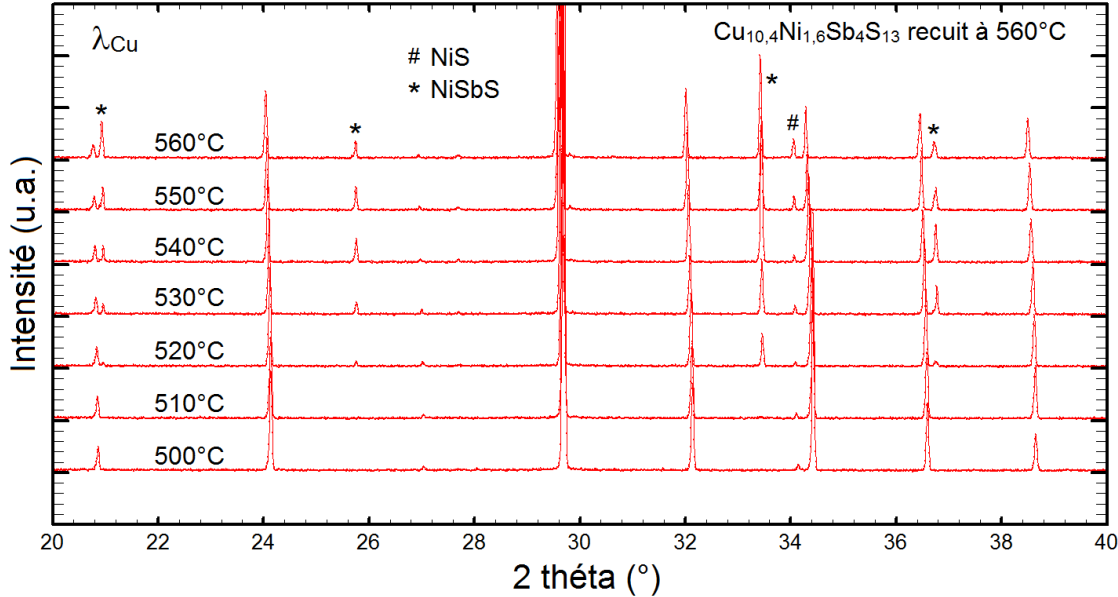
$a = 3,439(1) \text{ \AA}$  ;  $c = 5,347(2) \text{ \AA}$

$\text{NiSbS}$  :  $P2_13$

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

En accord avec  
la littérature

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



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

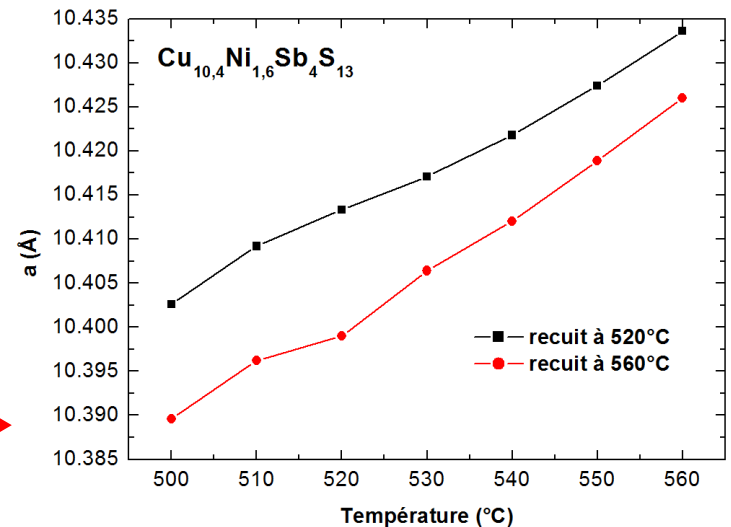
$\text{Cu}_{10,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  :  $I-43m$

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

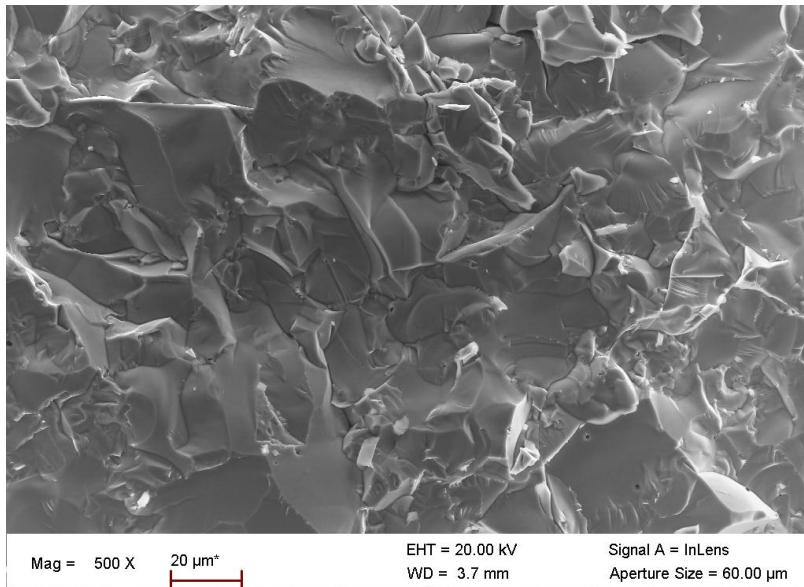
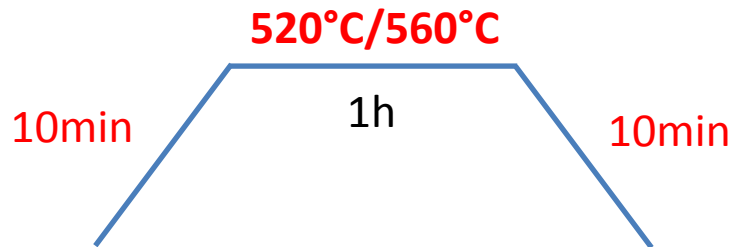
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  :  $I-43m$

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

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



# Etape 3 : mise en forme par frittage SPS

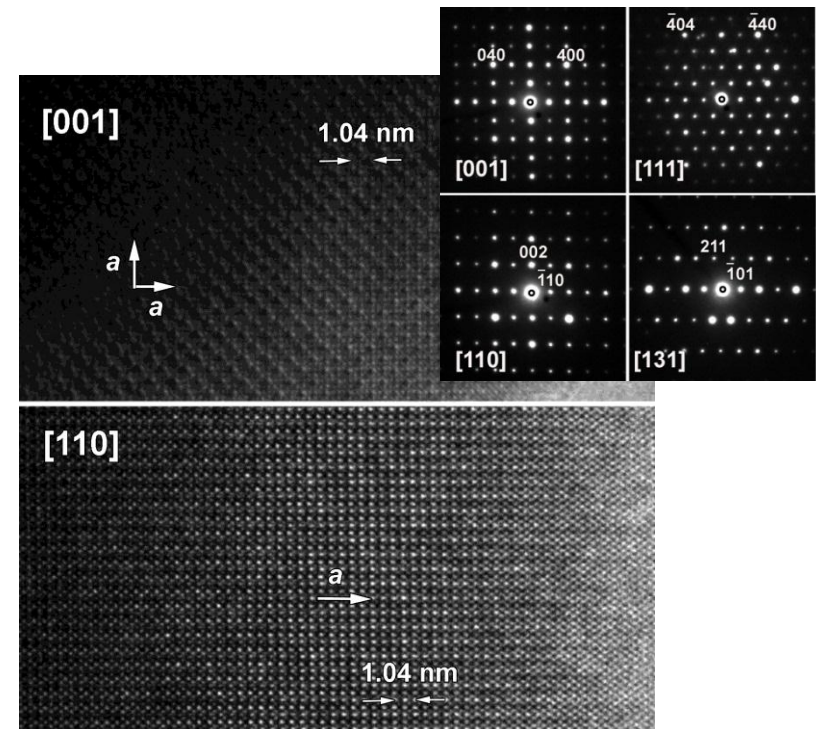


## Conditions de frittage :

Creuset en graphite,  $\phi$  10mm

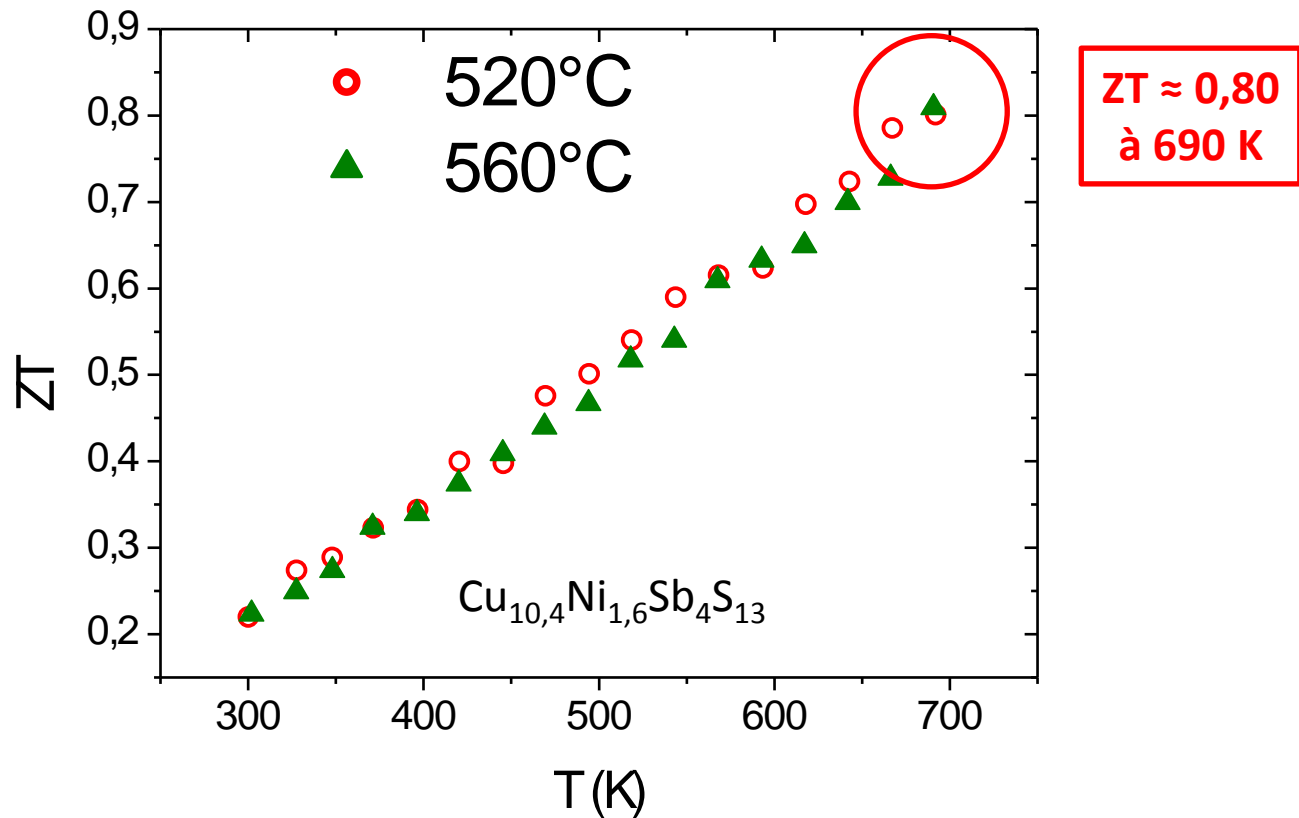
Pression de 63 Mpa = 5kN

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



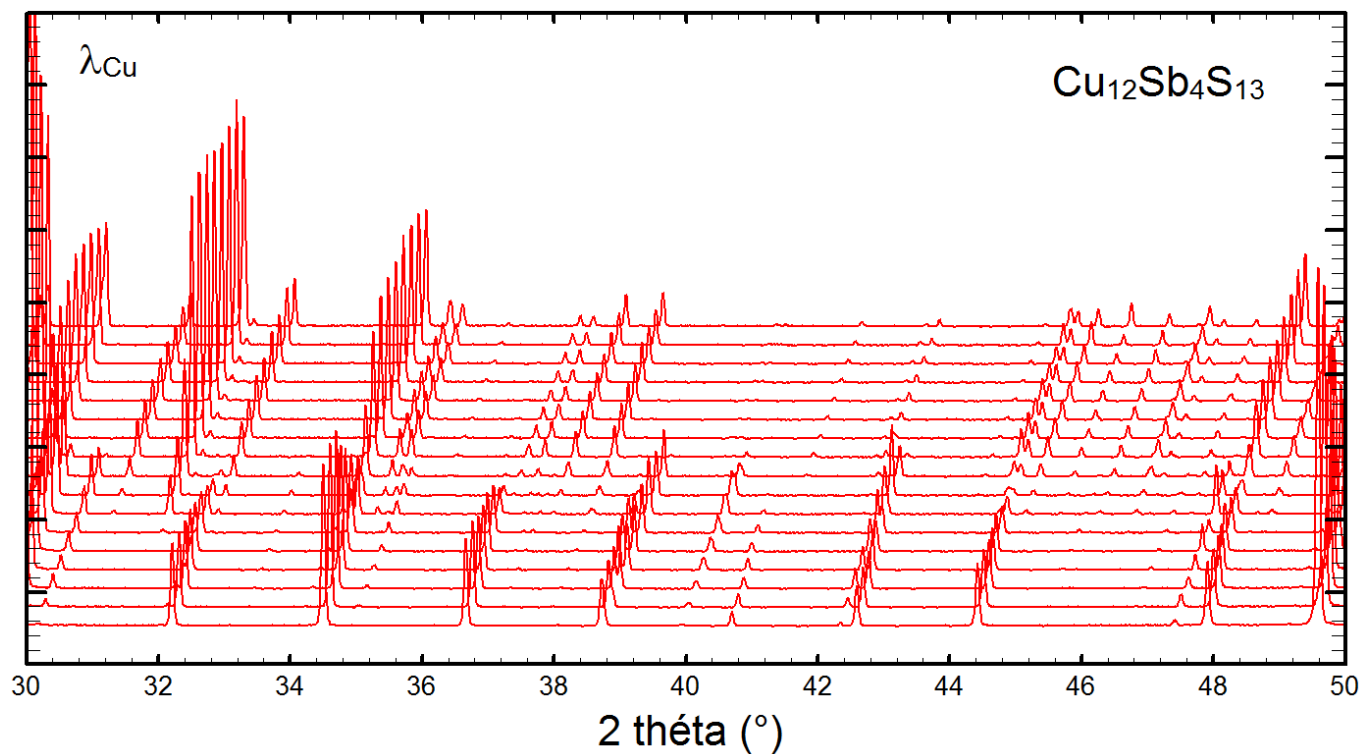
Aucune influence significative de la température de recuit ( $520^\circ\text{C}$  et  $560^\circ\text{C}$ ) sur les propriétés thermoélectriques

## Conclusions

- ✓ Confirmation des bonnes propriétés thermoélectriques des composés dérivés de la phase tétraédrite **Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>**
- ✓ Décomposition irréversible de la phase **Cu<sub>10,4</sub>Ni<sub>1,6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>** 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