

**ELABORATION ET CARACTÉRISATIONS DES
SÉLÉNIURES $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ ET $\text{Ag}_{2.5}\text{CsMo}_9\text{Se}_{11}$ À
CLUSTERS Mo_9 EN VUE DE L'ÉVALUATION DE
LEURS POTENTIALITÉS THERMOÉLECTRIQUES**

***M. POTEL, P. GOUGEON, O. MERDRIGNAC-CONANEC, M. LECROC,
M. GUILLOUX-VIRY***

SCIENCES CHIMIQUES DE RENNES, UMR 6226 CNRS/UNIVERSITÉ DE RENNES 1

A. DAUSCHER, B. LENOIR

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES MATÉRIAUX, UMR 7556, ENSMN, NANCY

Plan

- Contexte
- Composés à clusters de métaux de transition
- Composés à clusters et thermoélectricité
- Composés à clusters Mo_9 :
 - Structures
 - Synthèse
 - Mise en forme
 - Caractérisation

CONTEXTE

$$ZT = \alpha^2 T \sigma / \lambda$$

Coefficient Seebeck le plus élevé possible

↑ σ
↓ λ

Conductivité électrique assez élevée avec conductivité thermique modérée :

- semi-conducteurs ou semi-métaux avec une densité de porteurs de l'ordre de $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

- Diminuer la conductivité thermique = diminuer la contribution du réseau

Augmenter les phénomènes de diffusion : via des atomes lourds ; augmenter le désordre ...

Composés à clusters de métaux de transition

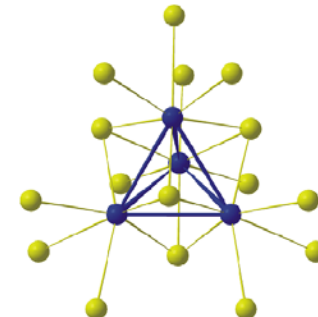
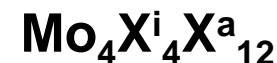
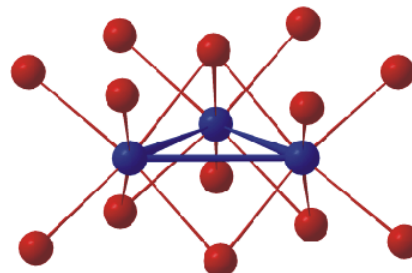
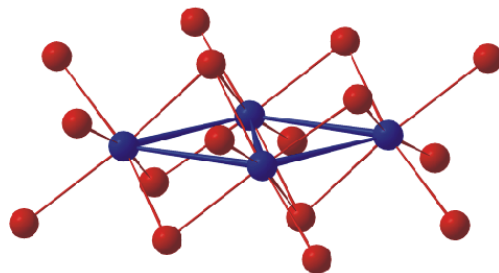
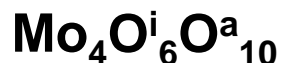
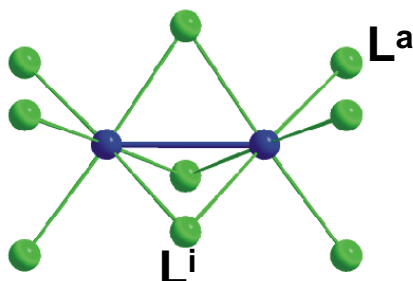
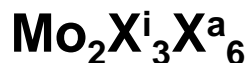
- *Metal atom cluster* : “ensemble fini d’atomes métalliques reliés les uns aux autres principalement, ou de façon significative, par des liaisons directes entre les atomes métalliques même si des atomes non métalliques peuvent être associés au cluster.”

Cluster + Ligands = Motif

Métal

+ halogènes et/ou chalcogènes, oxygène

Clusters métalliques : exemple de Mo



L^i = ligand *inner* (pontant ou coiffant)

L^a = ligand *apical* (terminal)

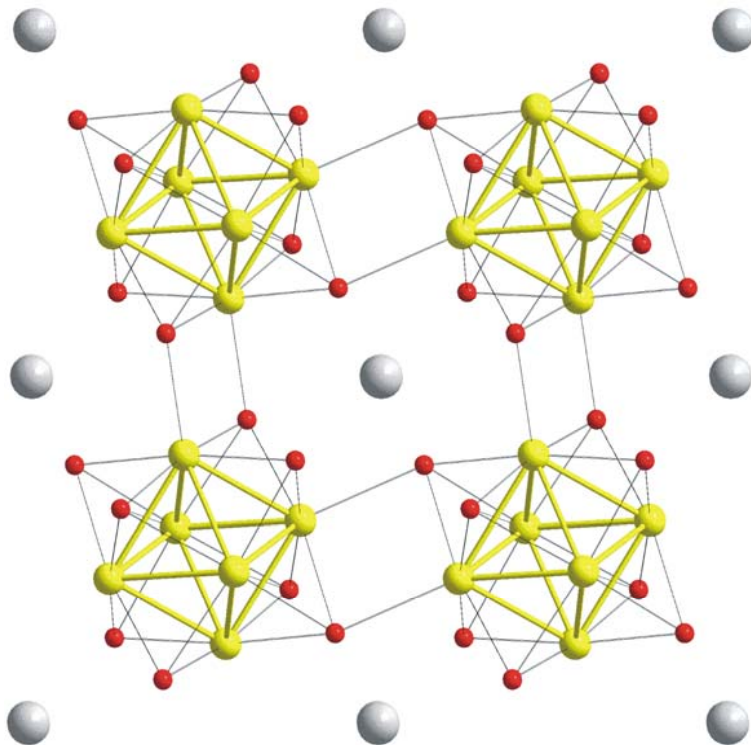
VEC = nombre d'e⁻ de valence / cluster

Propriétés intrinsèques (magnétiques, optiques, électroniques) = f (M, L, géométrie, VEC)

Propriétés du solide = f (force des interactions intermotifs)

Phases de Chevrel ($M\text{Mo}_6\text{X}_8$)

(R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent *J. Solid State Chem.* 1971)



M = différents cations : Pb, Sn, Ag, Cu, Ni, Ho, Sm...

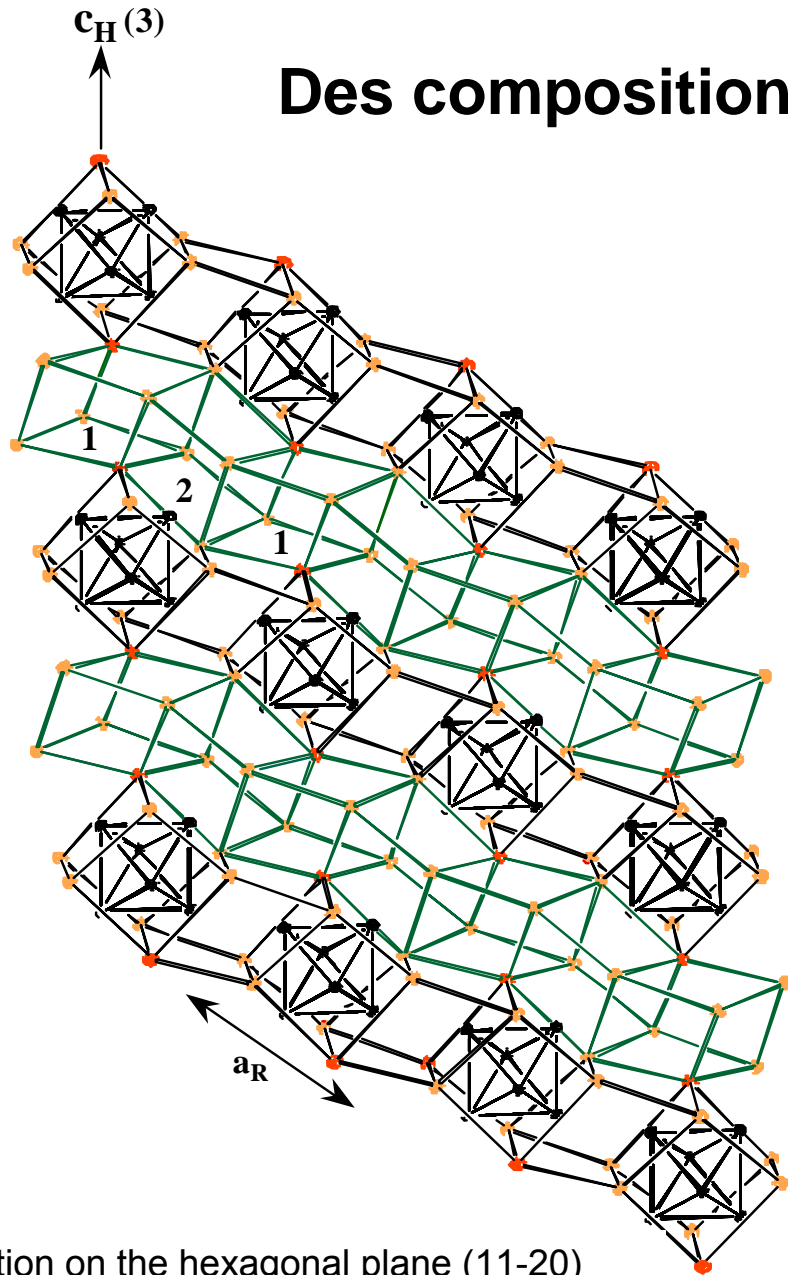
X = S, Se, Te

PbMo_6S_8 : supraconducteur

$T_c = 14 \text{ K}$

$H_{c2} = 60 \text{ T}$

Des compositions et des propriétés très riches



→ plusieurs sites possibles pour les petits cations tels que Cu...



Solution solide $\text{Mo}_6 \text{S}_8 - \text{Cu}_4 \text{Mo}_6 \text{S}_8$

de **supraconducteur** ($T_{c \text{ max}} \sim 11 \text{ K}$ pour $x = 1.8$) à **semiconducteur** ($x = 4$)

En relation avec le VEC : nombre d'électrons de valence par cluster

- Ossature structurale inchangée
- Accès à des phases métastables par désintercalation

Projection on the hexagonal plane (11-20)

Couches minces de $\text{Cu}_x \text{Mo}_6 \text{S}_8$: N. Lemée, M. Guilloux-Viry et al., *Solid State Comm.*, 101, 909 (1997)

Clusters et thermoélectricité

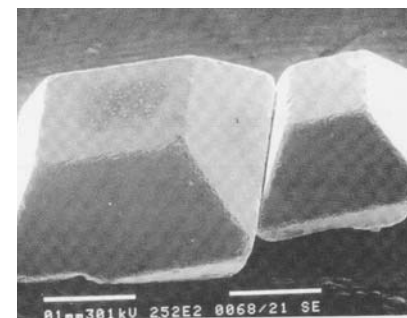
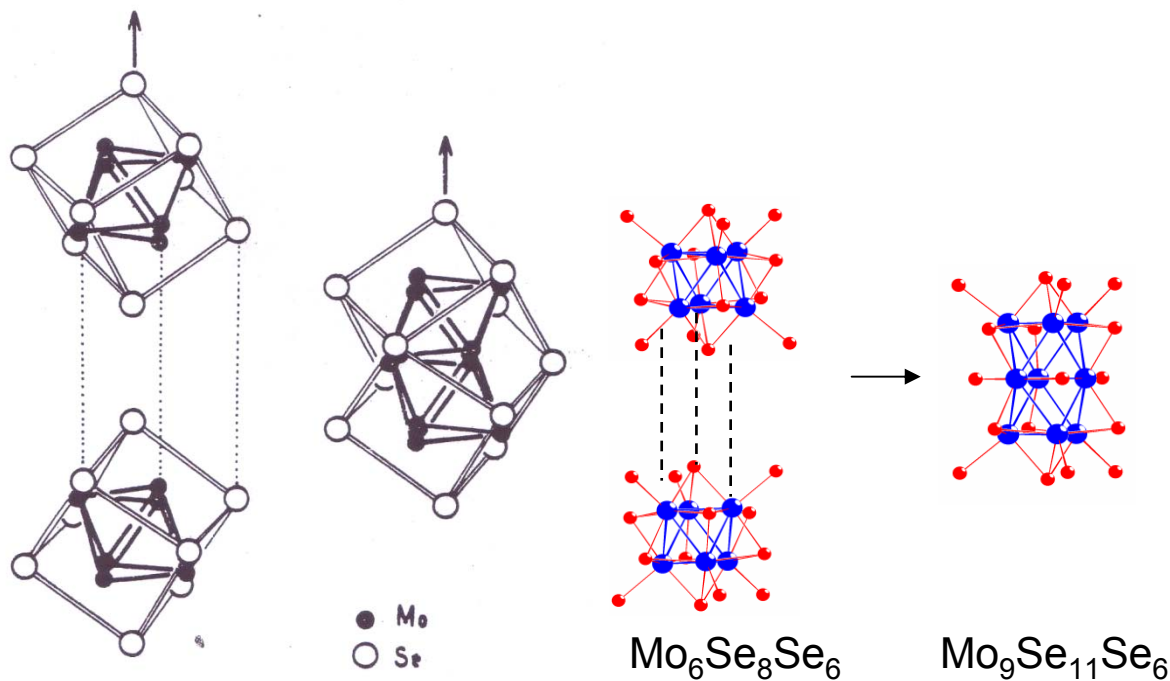
- Flexibilité de composition + flexibilité de structure = potentialités thermoélectriques ?
- VEC : « VE (M) + VE(Mo) – n(e⁻) (octet du chalcogène) » + division par le nombre d'atomes du cluster = ramené à un atome du cluster
- VEC = 3.3 – 4 /Mo : @4 → gap, caractère semiconducteur [1]
- Exemples : Cu₄Mo₆S₈, Mo₂Re₄Se₈ [2], Mo₄Ru₂Se₈ [3], ...
- + présence de canaux dans la structure : remplissage peut diminuer la conductivité thermique (diffusion de phonons)
- Fin années 1990 – 2000 : travaux sur des composés à clusters de type Mo₆ pour la thermoélectricité [4,5]
- 1- K. Yvon, E. Paoli, Solid State Comm., 24, 41 (1977)
- 2- A. Perrin, M. Sergent, O. Fischer, Mat. Res. Bul., 13, 259 (1978)
- 3- A. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, O. Fischer, J. Solid State Chem., 33, 43 (1980)
- 4- T. Caillat, J.P. Fleurial, J. Phys. Chem. Solids, 59, 1139 (1998)
- 5- C. Roche, Thèse INPLorraine, LPM Nancy, 23 juin 2000

Choix de composés à clusters Mo_9

- Structure (canaux, désordre)
- Composition séléniée
- Caractère semi-conducteur
(VEC proche de 4 eV/Mo)
- Possibilité de synthèse et mise en forme

Composés à clusters Mo_9

- Motif $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ = Condensation de deux motifs Mo_6Se_8
- Mise en commun d'une face Mo_3Se_3



er composé de ce type :
 $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$

Structures



- Orthorhombique

- Groupe spatial : Cmcm

$$a = 11.910 \text{ \AA}$$

$$b = 13.614 \text{ \AA}$$

$$c = 11.953 \text{ \AA}$$

$$V = 1893.7 \text{ \AA}^3 \quad Z = 4$$

$$d_{\text{th}} = 7.43$$



- Hexagonal

- Groupe spatial $P6_3/m$

$$a = 10.007 \text{ \AA}$$

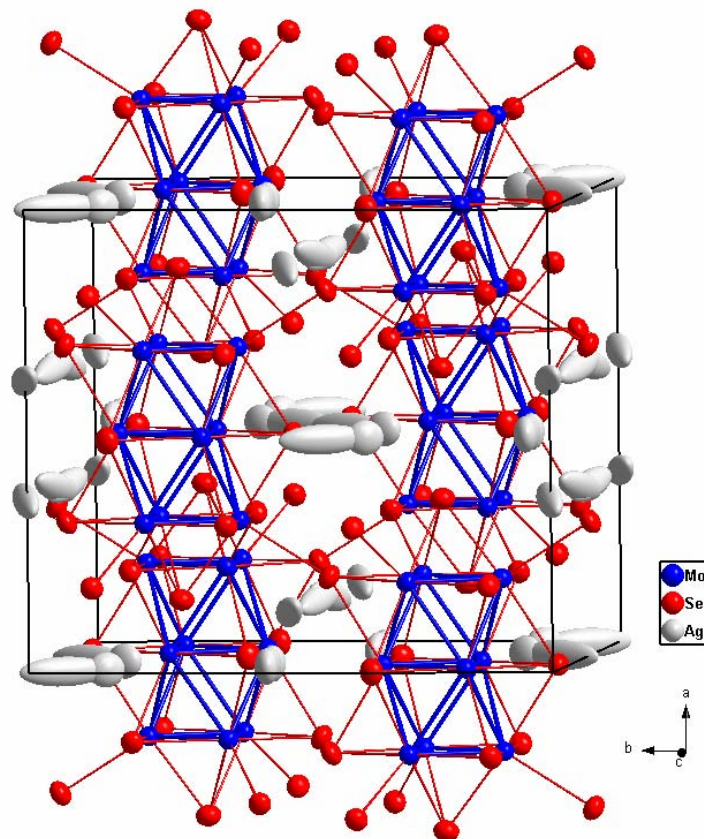
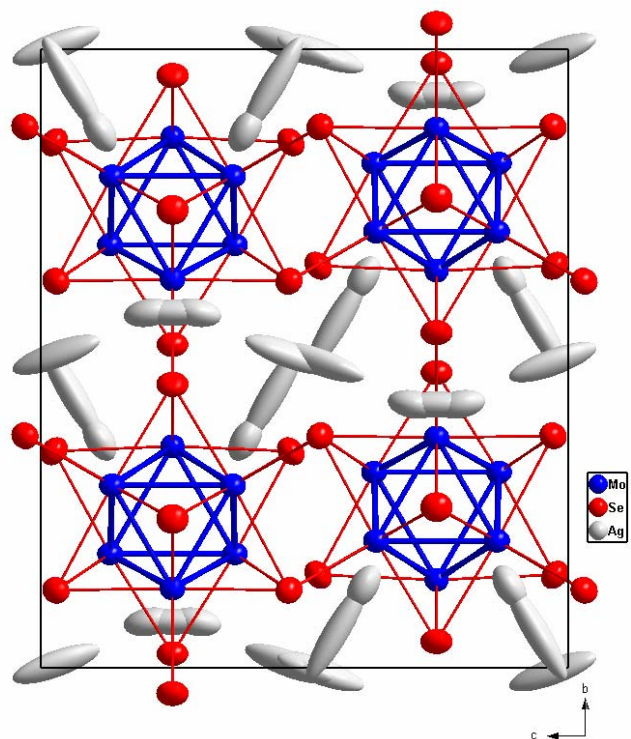
$$c = 11.953 \text{ \AA}$$

$$V = 1036.7 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

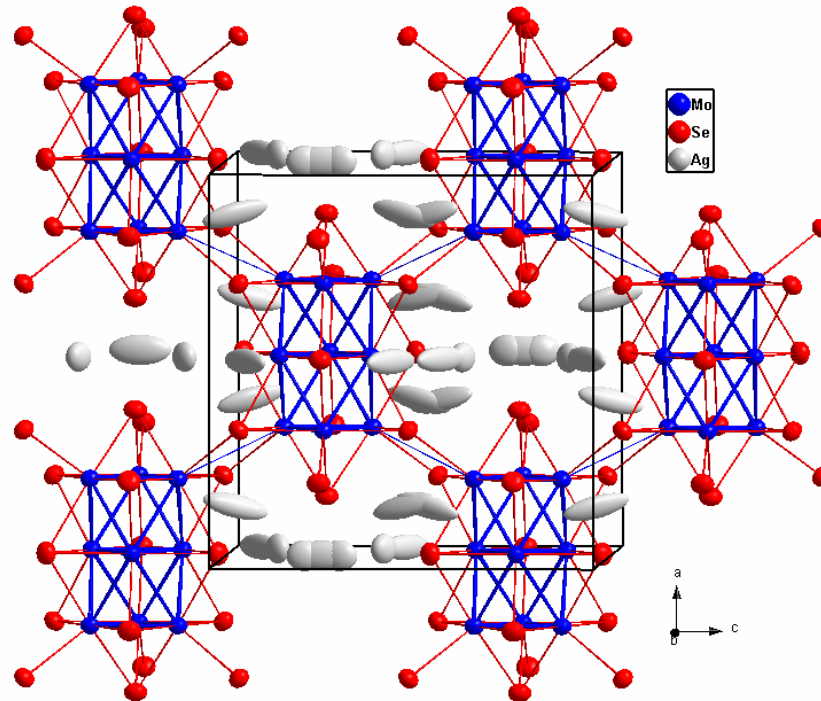
$$d_{\text{th}} = 6.77$$

Projection de la structure de $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ sur le plan (100) et (001)



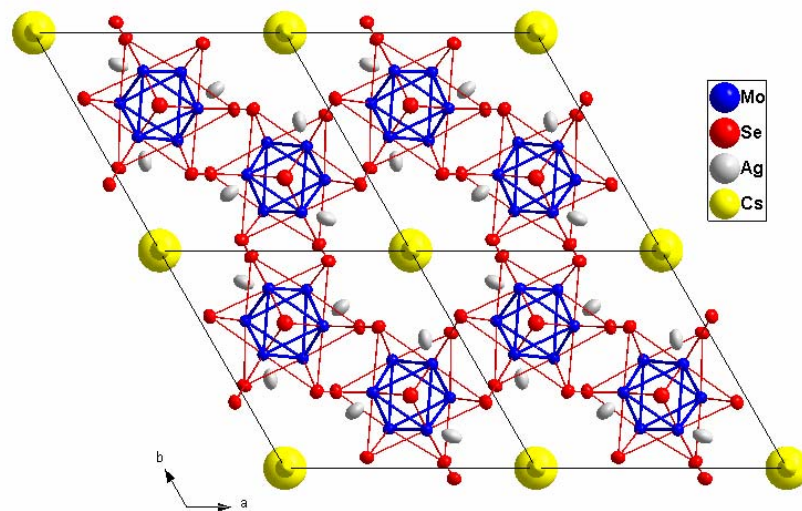
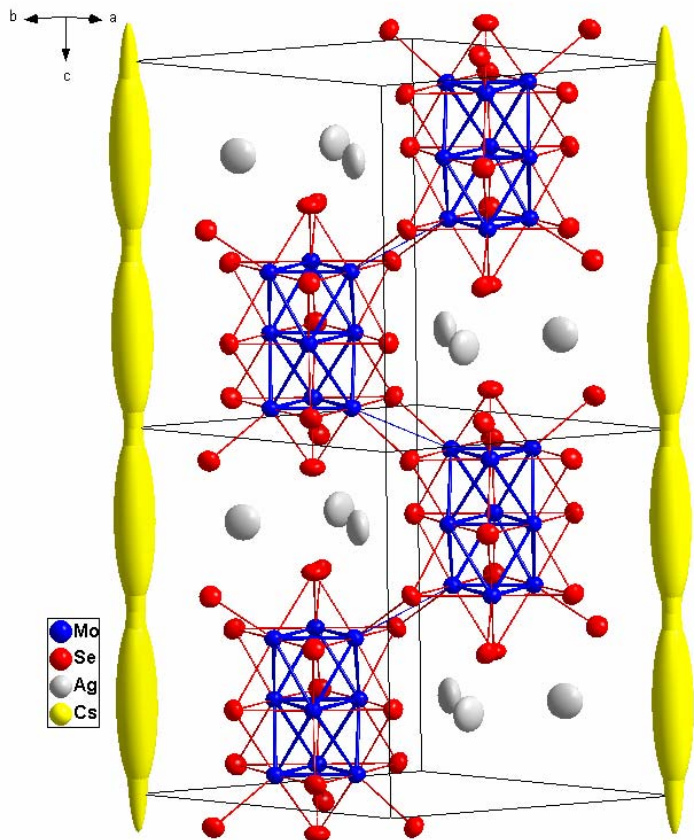
P. Gougeon, J. Padiou, J.Y. Le Marouille, M. Potel, M. Sergent
 $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$: premier composé à clusters Mo_9 dans des motifs $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$
J. Solid State Chem., **51**, 218-226 (1984)

Projection de la structure de $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ sur le plan (010)



Motifs « isolés » + interactions inter-clusters Mo-Mo faibles (3.7 Å) + liaisons Mo-Se

Modèle classique établi dans les sulfures : conduction via Mo-Mo

Projection de la structure de $\text{Ag}_{2.6}\text{CsMo}_9\text{Se}_{11}$
sur les plans (110) et (001)

P.Gougeon, M.Potel, R.Gautier

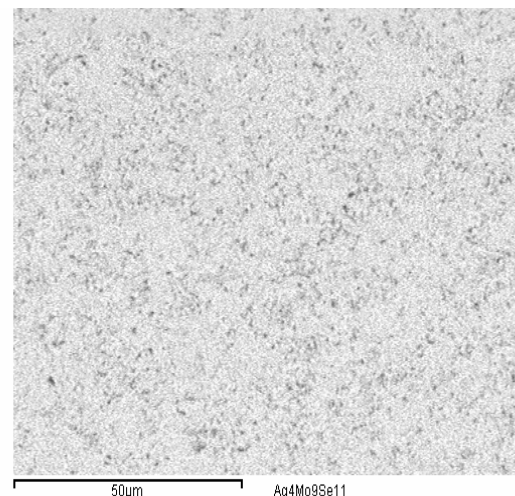
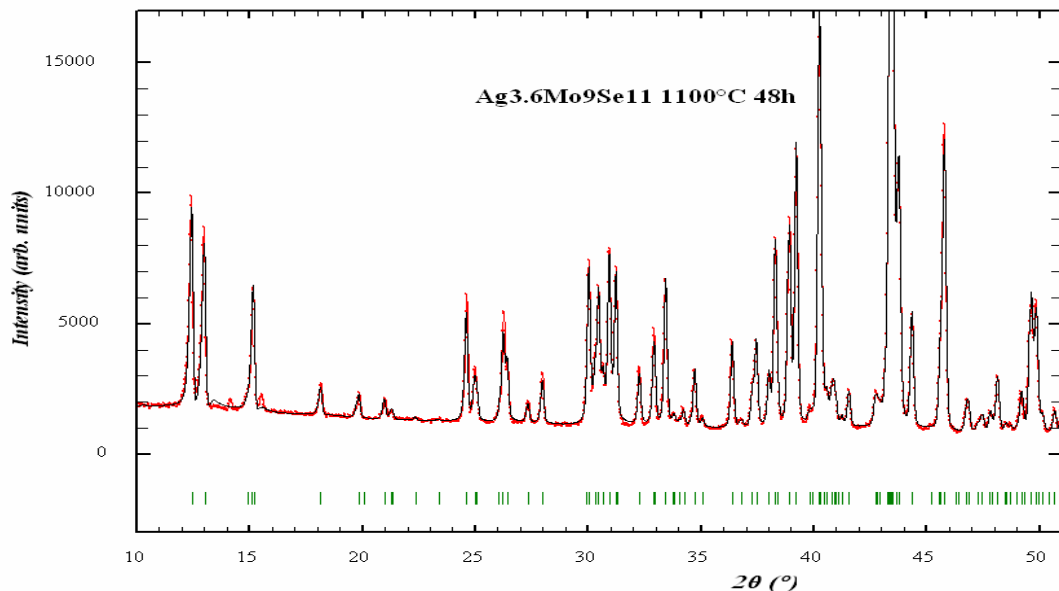
Syntheses and Structural, Physical, and Theoretical Studies of the Novel Isostructural Mo_9 Cluster Compounds $\text{Ag}_{2.6}\text{CsMo}_9\text{Se}_{11}$, $\text{Ag}_{4.1}\text{ClMo}_9\text{Se}_{11}$, and $\text{h-Mo}_9\text{Se}_{11}$ with Tunnel Structures

Inorg. Chem., **43**(4), 1257-1263 (2004)

Synthèses

- **$\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$** :
 - à partir d'un mélange stoechiométrique de poudres de Ag, Mo et MoSe_2
 - pastillé et traité à 1100°C en tube de silice scellé sous vide - 48h
- **$\text{Ag}_{2.5}\text{CsMo}_9\text{Se}_{11}$** :
 - à partir d'un mélange stoechiométrique de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$, Ag, MoSe_2 et Mo porté à 1250°C - douze heures en nacelle de molybdène scellée au four à arc sous pression réduite d'argon.
- $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$: par échange cationique à 800°C en tube scellé de silice entre $\text{In}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ et CsCl.

Contrôle de la synthèse : DRX - analyse EDS



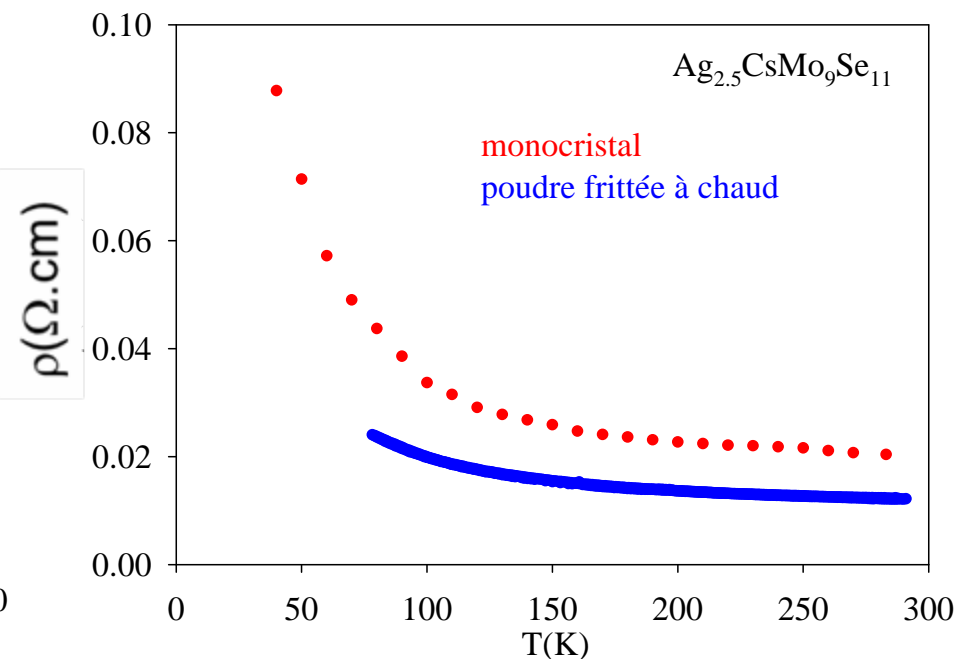
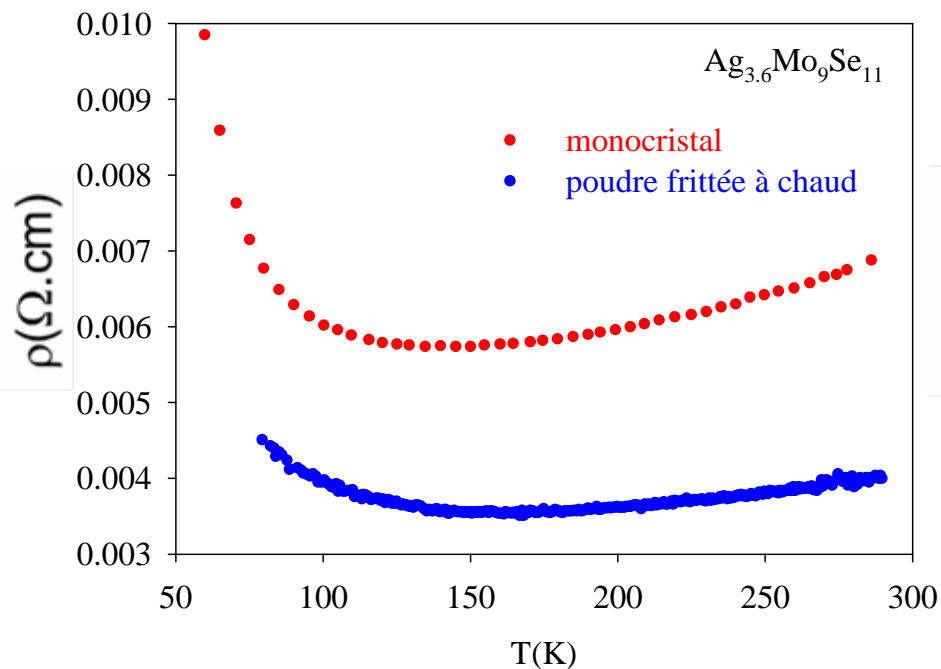
Elément	% Atomique	N° atomes
Se L	47.18	11.218
Mo L	37.85	9.000 (donné)
Ag L	14.98	3.562

Mise en forme

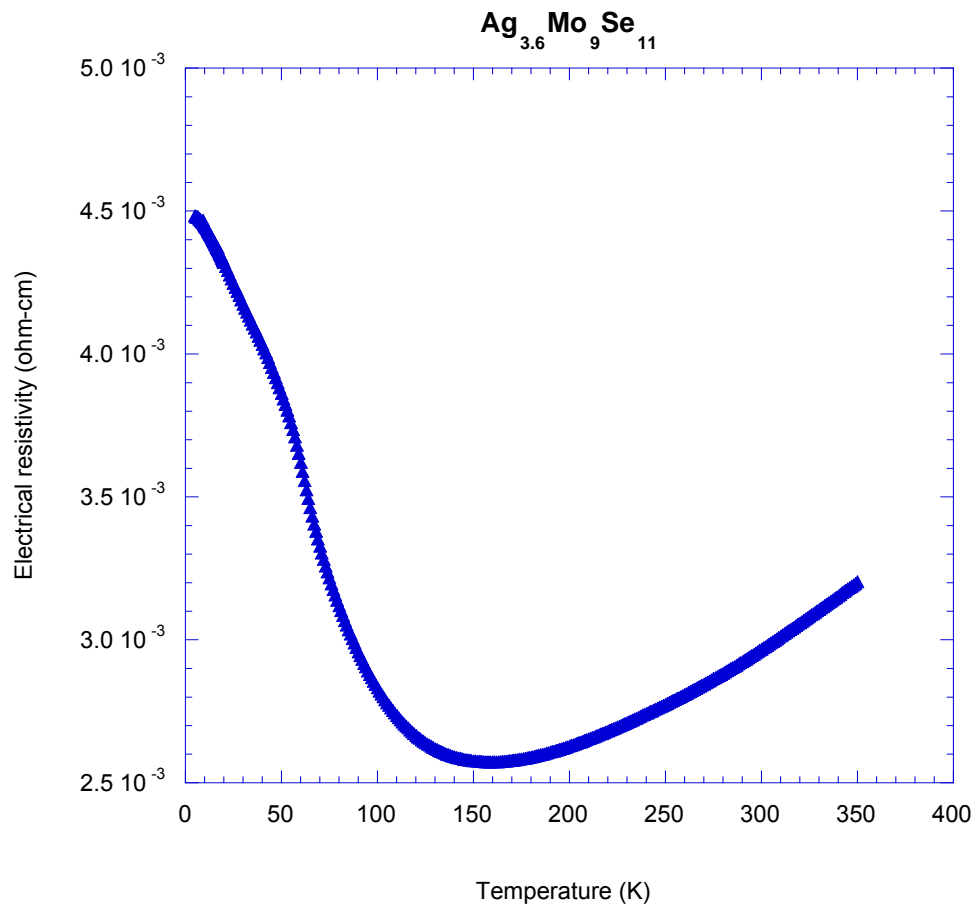
- 1. **pastillage** à froid
- 2. **frittage sous charge par hot pressing**: uniaxial en matrice graphite
- pression appliquée 50MPa :
 - 1050°C pour $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$
 - 1200°C pour $\text{Ag}_{2.5}\text{CsMo}_9\text{Se}_{11}$
- taux de compacité :
 - 92% pour $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$
 - 96% et $\text{Ag}_{2.5}\text{CsMo}_9\text{Se}_{11}$
- Découpe scie à fil



Résistivité électrique



Mesure comparative LPM, Nancy

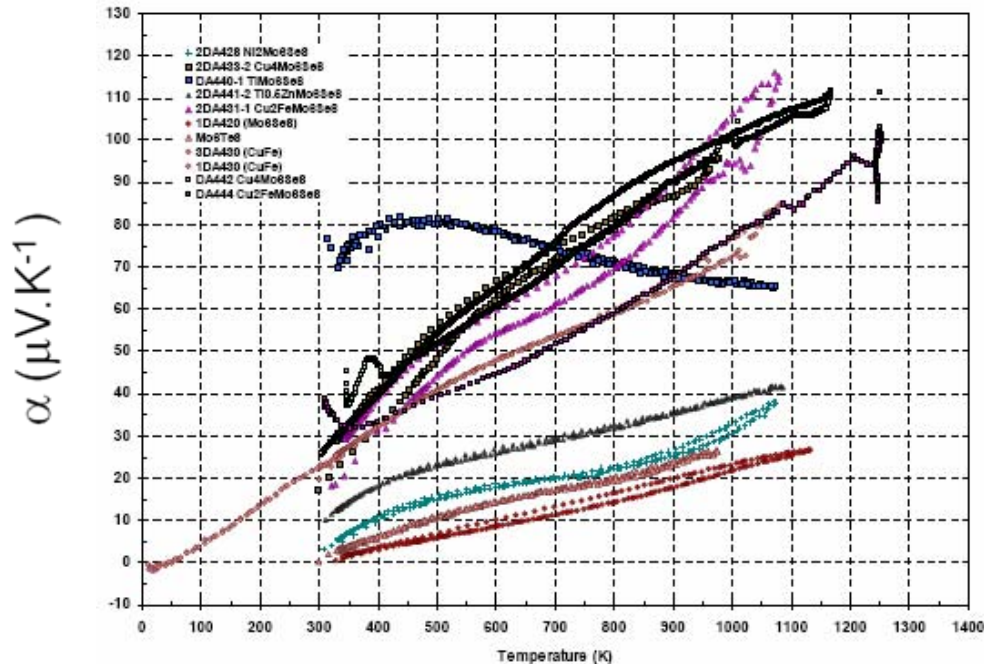


Pouvoir thermoélectrique

- $\alpha = 72 \mu\text{V.K}^{-1}$ @ T_{amb} dans $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$
avec $\rho = 3\text{-}4 \text{ m}\Omega.\text{cm}$
 - A comparer à :
 - $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{Se}_8$: $\alpha \sim 70 \mu\text{V.K}^{-1}$ @ T_{amb} , $\rho > 10 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ [1]
 - $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$: $\alpha \sim 10\text{-}15 \mu\text{V.K}^{-1}$ @300K (~ 50 @900K) [2]
-
- 1- T. Caillat, J.P. Fleurial, J. Phys. Chem. Solids, 59, 1139 (1998)
 - 2- C. Roche, Thèse INPLorraine, LPM Nancy, 23 juin 2000

Comparaison avec la littérature

Extrait du cours « *Intermétalliques (I/II)* », de F. Gascoin, Ecole d'été, GDR Thermoélectrique, 5-9 mai 2008



→ $\alpha = 72 \mu\text{V.K}^{-1}$ @ T_{amb} dans $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ une des meilleures valeurs à 300 K

Conclusion perspectives

- Autres compositions :
 - Oxydes semi-conducteurs ...
 - Ajustement de composition / VEC par intercalation (chimique, électrochimique) (*cf travaux C. Boulanger et al.*) + désordre
($\text{Mo}_9\text{Se}_{11} - \text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$)
- Compléter les mesures