

# L'activité stéréochimique du Sn<sup>2+</sup> est-elle un facteur crucial pour la génération d'une faible conductivité thermique dans les sulfures à base d'étain ?

Florentine GUIOT (Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Rennes)

Pierric LEMOINE (Institut Jean Lamour (IJL), Nancy)

Paribesh ACHARYYA (Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), Caen)

Bernard MALAMAN (Institut Jean Lamour (IJL), Nancy)

Bernard RAVEAU (Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), Caen)

Erik ELKAÏM (Synchrotron-soleil, Gif)

Bernard Malaman BERNARD MALAMAN (Institut Jean Lamour (IJL), Nancy)

Emmanuel GUILMEAU (Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), Caen)

Dr Carmelo PRESTIPINO (CRISMAT, Caen)

## Abstract

La compréhension de la relation entre les structures cristallines et les propriétés de transport est essentielle pour le développement de matériaux destinés aux applications thermoélectriques. Dans le système Cr-Sn-S, nous avons étudié deux nouveaux semi-conducteurs, Cr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>7</sub> et Cr<sub>2</sub>SnS<sub>4</sub>, présentant une structure cristalline complexe et une conductivité thermique extrêmement faible. En effet, bien que les deux structures présentent des types de structures très différents, toutes deux pourraient être considérées comme des structures composites, constituées de différentes sous-unités.

Le Cr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>7</sub> cristallise dans une maille monoclinique (*P2<sub>1</sub>/m*) et est composé d'un réseau hôte ([Cr<sub>4</sub><sup>3+</sup>Sn<sub>2</sub><sup>4+</sup>S<sub>11</sub>]<sup>2-</sup>) avec une occupation mixte des sites cationiques par Sn<sup>4+</sup> et Cr<sup>3+</sup>, ainsi que d'un réseau invité composé de chaînes [Sn<sub>4</sub><sup>2+</sup>S<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, similaires à celles rencontrées dans la structure cristalline orthorhombique de SnS. En combinant des expériences de diffraction des rayons X synchrotron avec des calculs *ab initio*, nous avons réussi à élucider l'origine de la faible conductivité thermique. Nous avons démontré que les faibles interactions des chaînes avec le réseau hôte 3D, induites par l'activité stéréochimique du Sn<sup>2+</sup>, favorisent de fortes vibrations anisotropes à basses fréquences des chaînes. Ces vibrations, mises en évidence expérimentalement par des affinements anharmoniques ou la méthode de l'entropie maximale, sont responsables de la faible conductivité thermique de ce matériau.

Le Cr<sub>2</sub>SnS<sub>4</sub> présente une structure cristalline composite de type canal, cristallisant avec une structure fibrillaire. Il est composé d'une structure hôte hexagonale de CrS<sub>6</sub> avec deux invités colonnaires de composition Sn<sub>6</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>6</sub> et Sn<sub>3</sub>S respectivement. La diffraction électronique avec précession a permis de reconstruire l'espace réciproque et a montré une diffusion diffuse avec une périodicité incommensurable, qui pourrait être attribuée à un désordre d'alignement de phase des unités Sn<sub>6</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Des dispositifs exploitant la structure cristalline sont en cours de développement.