

Titre de la thèse :

Étude des propriétés thermoélectriques de revêtements d'alliages à haute entropie exempts d'éléments toxiques déposés par pulvérisation cathodique magnétron

Thesis title:

Study of thermoelectric properties of high entropy alloy coatings free of toxic elements deposited by cathodic magnetron sputtering

Laboratoire d'accueil / Host Laboratory :

Institut FEMTO-ST, Unité Mixte de Recherche 6174, Université de Franche-Comté, CNRS, ENSMM, UTBM
Département Micro Nano Sciences et Systèmes, Plateforme Surface

Adresse de travail : 2 place Lucien Tharradin, 25200 Montbéliard

www.femto-st.fr

platforms.femto-st.fr/SURFACE/fr

Spécialité du doctorat préparé :

Sciences pour l'ingénieur

Speciality :

Science for the engineer

Mots-clefs :

PVD, Pulvérisation cathodique magnétron, Thermoélectrique, Couches minces, Alliages à haute entropie

Keywords :

PVD, Cathodic magnetron sputtering, Thermoelectric, Thin Films, High Entropy Alloys

Descriptif détaillé de la thèse :

Les matériaux thermoélectriques suscitent un intérêt mondial en raison de leur capacité à convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique ou vice versa. La miniaturisation de modules thermoélectriques à partir de l'assemblage de couches minces ouvre la porte à divers domaines d'applications y compris pour les dispositifs de détection sans fil de faible puissance. Pour cela, il est nécessaire de mettre au point des dispositifs aptes à convertir de la façon la plus efficace possible un flux de chaleur en courant électrique. La très grande majorité des matériaux thermoélectriques sont des semi-conducteurs inorganiques dont ceux qui présentent les meilleures performances sont pour la plupart constitués de métaux toxiques, voire peu abondants, tels que Te, Se, Sb, Pb, ... Ils présentent en outre une stabilité thermique médiocre, incompatible avec l'application visée. Il est donc important de trouver des matériaux thermoélectriques respectueux de l'environnement et durables [1]. Les alliages à haute entropie (HEA) contenant cinq éléments principaux ou plus, chacun avec des concentrations entre 5 et 35 % à % sont caractérisés par une entropie élevée. Depuis la découverte de ces alliages en 2004 [2], cette « stratégie entropique » a fourni une direction prometteuse pour exploiter la composition, le désordre du réseau, la structure de bandes et les effets de microstructure pour faire progresser leurs performances thermoélectriques [3]. La réduction de la conductivité thermique du réseau est l'une des voies les plus efficaces pour améliorer les performances des matériaux thermoélectriques [4]. Elle peut être envisagée grâce à de fortes distorsions du réseau telles que celles inhérentes aux alliages à haute entropie (HEA). Les résultats des recherches récemment publiés suggèrent que ce concept révolutionnaire est une approche prometteuse pour développer de nouveaux matériaux thermoélectriques efficaces [5]. L'objectif du travail proposé est donc de mettre au point une formulation de revêtements d'alliages à haute entropie exempts d'éléments toxiques par Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition en anglais) avec une haute performance thermoélectrique. Le choix du matériau sera basé d'une part sur une étude bibliographique approfondie et d'autre part sur des expériences préliminaires réalisées sur plusieurs alliages complexes modèles dont l'équipe maîtrise la synthèse. Il s'agira alors d'optimiser les conditions de dépôt de la formulation HEA retenue au regard de ses propriétés générales (structurales, morphologiques), électroniques, thermoélectriques ainsi que leurs stabilités chimiques. Au cours de ce travail, le(a) candidat(e) mettra en œuvre en toute autonomie les moyens d'élaboration et de caractérisation disponibles au sein de la plateforme SURFACE et profitera également des collaborations déjà existant avec l'université de Shandong pour les analyses plus pointues (XPS, MET,...).

Job description :

Thermoelectric materials are attracting worldwide interest due to their ability to directly convert thermal energy into electrical energy or vice versa. The miniaturization of thermoelectric modules from the assembly of thin

films opens the door to various fields of application including for low-power wireless sensing devices. For this, it is necessary to develop devices capable of converting in the most efficient way a flow of heat into electric current. The vast majority of thermoelectric materials are inorganic semiconductors. These materials exhibiting the best performance are mostly made of toxic metals, even in low abundance, such as Te, Se, Sb, Pb, ... They also have mediocre thermal stability, which is incompatible with the intended application. Therefore it's important to find environmentally friendly and durable thermoelectric materials [1]. High entropy alloys (HEA) containing five or more principal elements, each with concentrations between 5 and 35 at% are characterized by high entropy. Since the discovery of these alloys in 2004 [2], this "entropic strategy" has provided a promising direction to exploit composition, lattice disorder, band structure and microstructure effects to improve their thermoelectric performance [3]. Reducing the lattice thermal conductivity is one of the most effective ways to improve the performance of thermoelectric materials [4]. It can be envisaged thanks to strong lattice distortions such as those inherent in high entropy alloys (HEA). Recently published research results suggest that this revolutionary concept is a promising approach to develop new efficient thermoelectric materials [5]. The objective of the proposed work is therefore to develop a formulation of high entropy alloy coatings free of toxic elements by Physical Vapor Deposition (PVD) with high thermoelectric performance. The material selection will be based on the one hand on an in-depth bibliographic study and on the other hand on preliminary experiments carried out on several complex model alloys whose synthesis the team masters. It will then be a question of optimizing the conditions of deposition of the HEA formulation selected with regard to its general properties (structural, morphological), electronic, thermoelectric as well as chemical stability. During this work, the candidate will independently implement the means of synthesis and characterization available within the SURFACE platform and will also benefit from the collaborations already existing with Shandong University for the more advanced analyzes (XPS, TEM, ...).

Références bibliographiques / Bibliography

- [1] Olga Caballero-Calero *et al.* Environmentally Friendly Thermoelectric Materials: High Performance from Inorganic Components with Low Toxicity and Abundance in the Earth, *Adv. Sustainable Syst.* (2021), 2100095.
[2] J.W. Yeh, *et al.* Nanostructured high— entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater.* 6, 5, (2004), 299–303.
[3] Y. Zhang *et al.* Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci.* 61, (2014), 1–93.
[4] J-J. SHEN *et al.*, Lattice Thermal Conductivity in Thermoelectric Materials, *Journal of Inorganic Materials*, 34, 3, (2019), 260.
[5] Wei *et al.*, Review of current high-ZT thermoelectric materials, *Journal of Materials Science* volume 55, (2020), 12642–12704.

Profil demandé

Le candidat devra avoir une solide formation en science des matériaux ou dans une discipline comparable. Des connaissances en chimie inorganique, en physique, en caractérisations structurales et électroniques, ainsi qu'en développement et caractérisation de couches minces seront appréciées. Il (elle) devra avoir un goût prononcé pour le travail expérimental ainsi que des bonnes aptitudes de communication orale et écrite (en anglais) pour présenter ses travaux en congrès et rédiger des articles dans des revues scientifiques internationales. Le (la) candidat(e) devra être motivé(e) et devra avoir de bonnes qualités sociales afin de travailler en équipe et mener sa recherche dans un cadre collaboratif avec tous les collègues au sein de la plateforme SURFACE.

Applicant profile

The candidate must have a solid background in materials science or a comparable discipline. Knowledge of inorganic chemistry, physics, structural and electronic characterization, as well as thin film development and characterization will be appreciated. He (she) must have a strong taste for experimental work as well as good oral and written communication skills (in English) to present his (her) work at congresses and write articles in international scientific journals. The candidate must be motivated and must have good social qualities in order to work in a team and conduct his (her) research in a collaborative framework with all colleagues within the SURFACE platform.

Financement : MESRI Etablissement

Dossier à envoyer pour le **15/05/2022**
Début du contrat : 1^{er} Octobre 2022
Salaire mensuel brut : 1975€

Direction de la thèse:/ Thesis Supervisor

ARAB POUR YAZDI MOHAMMAD / mohammad.arab-pour-yazdi@femto-st.fr

Encadrement de la thèse : co-directeurNICOLAS MARTIN / nicolas.martin@femto-st.fr

Applicants are invited to submit their application to the PhD supervisors.

Application must contain the following documents:

- CV
- Cover letter
- At least 1 reference letter