

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Divyesh PARMAR

Layered chalcogenide materials: Synthesis, crystallographic structure, and thermoelectric properties

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 18 Décembre 2025
Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), UMR 6502

Rapporteurs avant soutenance :

Sylvie HEBERT Directeur de Recherche, Laboratoire CRISMAT, UMR6508, Normandie Université
Céline BARRETEAU Chargé de Recherche, ICMPE-CNRS-UMR7182, Université Paris-Est Créteil

Composition du Jury :

Examinateurs :	Florent BOUCHER	Directeur de Recherche, IMN-CNRS-UMR6502, Nantes Université
	Louisiane VERGER	Chargé de Recherche, ISCR - UMR CNRS 6226, Université de Rennes
Dir. de thèse :	David BERTHEBAUD	Chargé de Recherche, IMN-CNRS-UMR6502, Nantes Université
Co-dir. de thèse :	Stéphane JOBIC	Directeur de Recherche, IMN-CNRS-UMR6502, Nantes Université

Invité(s)

Laurent CARIO	Directeur de Recherche, IMN-CNRS-UMR6502, Nantes Université
Olivier HERNANDEZ	Professeur des Universités, IMN-CNRS-UMR6502, Nantes Université

Titre : Matériaux chalcogénés lamellaires : synthèse, structure cristallographique et propriétés thermoélectriques

Mots clés : thermoélectricité, chalcogénures lamellaires, relation structure-propriétés

Résumé : Cette thèse vise à étudier la relation entre la structure et les propriétés dans les matériaux chalcogénures lamellaires, dans le but de comprendre et d'optimiser leurs propriétés thermoélectriques. Trois systèmes chalcogénures lamellaires différents ont été étudiés : le sulfure lamellaire à mésappariement incommensurable $(La_{0.94}S)_{1.14}(NbS_2)$ et ses solutions solides substituées au cérium, le dichalcogénure de métal de transition non stœchiométrique $(ZrSe_{2-y})$, ainsi qu'un nouveau composé chalcogénure quaternaire lamellaire, $BaAgGdSe_3$. Dans le système à couches mésappariées, la substitution de Ce sur le site du La a permis d'optimiser la concentration en porteurs de charge et la masse effective, conduisant à une amélioration de 30 % du facteur de puissance par rapport au composé non dopé. Le raffinement structural réalisé à l'aide de l'approche du groupe superspace (3+1)D a mis en évidence une structure

modulée incommensurable comportant des lacunes cationiques influençant fortement le transfert de charge entre les deux sous-systèmes. La série non stœchiométrique $(ZrSe_{2-y})$ présente un comportement de conduction de type n dû à la déficience anionique, qui module efficacement la concentration en porteurs de charge et les propriétés de transport électronique. Ce travail met en évidence le rôle des défauts et leur influence sur les propriétés thermoélectriques des composés $ZrSe_{2-y}$. Enfin, un nouveau composé chalcogénure quaternaire appartenant à la famille $AMM'Q_3$ a été synthétisé, présentant un comportement semi-conducteur, une faible conductivité thermique et une structure lamellaire. En résumé, cette thèse met en lumière comment l'ajustement compositionnel et les défauts intrinsèques influencent le transport électronique et phononique dans les matériaux chalcogénures lamellaires.

Title : Layered chalcogenide materials: Synthesis, crystallographic structure, and thermoelectric properties

Keywords : Thermoelectricity, layered chalcogenides, structure-property relationship

Abstract : This thesis aims to investigate the structure-property relationship in layered chalcogenide materials with the aim of understanding and optimizing their thermoelectric properties. In this thesis, three different layered chalcogenide systems were studied, including incommensurately modulated misfit layered sulfide $(La_{0.94}S)_{1.14}(NbS_2)$ and Ce-substituted solid-solutions, non-stoichiometric transition metal dichalcogenide $(ZrSe_{2-y})$, and newly synthesized quaternary layered chalcogenide compound $BaAgGdSe_3$. In misfit-layered sulfide system, Ce substitution at the La site led to optimization the charge carrier concentration and effective mass, which resulted in 30% optimization of power factor compared to pristine compound. Structural refinement using (3+1)D superspace group approach demonstrated incommensurate modulated structure with cationic vacancies that

strongly influence the charge transfer between two layers. The non-stoichiometric $(ZrSe_{2-y})$ series shows *n*-type conduction behaviour due to anionic deficiency that effectively tuned charge carrier concentration and electronic transport properties. This work demonstrates defects and their influence on thermoelectric properties of $ZrSe_{2-y}$ compounds. A new quaternary chalcogenide compound belonging to the $AMM'Q_3$ family was synthesized and exhibiting semiconducting nature with low thermal conductivity with layered structure. In summary, this thesis highlights how the compositional tuning and native defects influence the electronic and phonon transport properties in layered chalcogenide materials.