



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

CHIMIE

Spécialité: Chimie analytique et Electrochimie

Présentée par :

JONATHAN SCHOENLEBER

Electrodéposition et caractérisations de nanofils thermoélectriques $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ dans des matrices mésoporeuses en polycarbonate

Soutenance prévue le 09 Septembre 2014 à Metz devant le jury composé de :

Laetitia PHILIPPE	Directeur de recherche EMPA, Thun, Suisse	Rapporteur
Daniel BOURGAULT	Directeur de recherche CNRS Institut NEEL, Grenoble	Rapporteur
Laurent GRAVIER	Docteur HDR HEIG-VD, Yverdon-les-Bains, Suisse	Examineur
François MONTAIGNE	Professeur des universités Université de Lorraine, IJL, Nancy	Examineur
Clotilde BOULANGER	Professeur des universités Université de Lorraine, IJL, Metz	Directrice de thèse
Nicolas STEIN	Docteur HDR Université de Lorraine, IJL, Metz	Co-directeur de thèse

Institut Jean Lamour – Equipe 208 – 1 Boulevard Arago 57078 Metz CEDEX

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Chimie et Electrochimie des Matériaux de l'Institut Jean Lamour (UMR 7198) de l'Université de Lorraine (UL).

Je tiens à remercier vivement Mme Clotilde BOULANGER (professeure, UL), co-directrice de cette thèse, pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour m'avoir guidé tout au long de ces trois années.

Je remercie également Mr Nicolas STEIN (MCF-HDR, UL) pour l'encadrement de ces travaux, pour l'opportunité qu'il m'a offert et la confiance qu'il a su m'apporter au quotidien. Ce fût un grand plaisir de travailler avec toi pour toutes les richesses scientifiques que tu as su me communiquer et je t'en suis à jamais reconnaissant.

Je suis très reconnaissant envers Mr François MONTAIGNE (Professeur, UL) qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il soit également remercié pour m'avoir accueilli dans son laboratoire (Centre de Compétences MINALOR, IJL) ainsi que pour sa gentillesse, sa motivation et son optimisme lors de nos collaborations. Les kebabs et les bières pour fêter l'avancement des travaux vont me manquer !

J'exprime ma gratitude à Mme Laetitia PHILIPPE (Directrice de recherche, EMPA, Suisse) qui a accepté de consacrer de son temps à l'expertise de ce mémoire. Qu'elle reçoive toute ma reconnaissance pour sa participation au jury.

J'ai été honoré que Mr Daniel BOURGAULT (Chargé de recherche, Institut NEEL, Grenoble) ait pris le temps de juger avec attention ce mémoire. Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance pour sa lecture rigoureuse et ces commentaires judicieux.

Je remercie chaleureusement Mr Laurent GRAVIER (Docteur HDR, Institut de Micro et Nano-Techniques, Yverdon-les-Bains, Suisse) pour avoir lu et commenté ce mémoire et également pour avoir contribué à ces recherches et partagé son savoir-faire expérimental.

J'adresse également des remerciements particuliers au Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (UMR 7239) à l'Université de Lorraine, pour m'avoir accueilli et formé à l'utilisation du microscope électronique en transmission. Pour leurs différentes contributions, je tiens à témoigner toute ma gratitude et ma sympathie à Mr Emmanuel BOUZY et Mme Yudong ZHANG. J'exprime également ma gratitude à Mr Jaafar GHANBAJA et Mme Sylvie MIGOT pour les analyses de microscopie et les nombreuses discussions lors de l'analyse des résultats.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr Wooyoung LEE (Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Séoul, Corée du Sud) qui nous a fait l'honneur de nous accueillir dans son laboratoire. Je remercie également Taehoo CHANG pour sa sympathie et son dévouement dans l'avancement des travaux.

Pour leurs contributions scientifiques, je souhaite également faire part de ma reconnaissance à Mme Eugenia TOIMIL-MOLARES (Material Research Department, GSI, Allemagne), à Jean-Georges et Françoise GASSER, Mme Clarisse PERRIN, Mr Olivier GREFFIER, Mr Jean-Luc PIERROT et Mr Yann BATTIE (Laboratoire de Chimie et Physique, EA 4632, UL) ainsi qu'à Mr José LOPEZ (SciFA, UL).

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Mme Marianne COCHEZ et Mr Franck LE DOUARIN qui m'ont permis d'enseigner en première année à l'IUT de Saint-Avold. Je les remercie vivement pour cette expérience très enrichissante.

Je remercie profondément les personnes qui m'ont entouré tout au long de cette aventure. Principalement Elodie GUYOT, Claire HAZOTTE, Mathieu MAAS, Manuel TRESSE et Damien CLOSE pour leur amitié et les discussions passionnées autour de la chimie (ou pas !). Je n'oublie pas les autres membres du laboratoire, Eric MEUX, pour les longues discussions téléphoniques enflammées avec l'administration de l'Université pour résoudre les problèmes, Laetitia GAROUX et Sébastien DILIBERTO, pour les conseils et les explications, et Sophie LEGEAI et Nathalie LECLERC pour le soutien. Je n'oublie pas les anciens : Stéphanie MICHEL, Cédric FRANTZ, Jonathan SZYMCZAK, Sakina SEGHIR, les nouveaux : Laura THIEBAUD et les stagiaires : Maxime, Nicolas, Estelle, Suzanne, Anne-Sophie, Sophie, Audrey, Jimmy qui ont contribué à la vie du laboratoire.

J'aurais également une pensée particulière et une immense gratitude pour Mr Jean-Marie LECUIRE pour les nombreux conseils et trucs et astuces qu'il nous a transmis avec plaisir et bonne humeur et qui nous a apporté son soutien au quotidien.

Pour finir, je remercie tout particulièrement ma famille : mes parents, ma sœur, mes beaux-parents auxquels je dédie cette thèse ainsi que mes amis.

Et bien sûr ma plus grande reconnaissance revient à la personne qui partage ma vie, Julie, qui a été présente au quotidien dans les bons et les mauvais moments. Tu as su m'encourager et me soutenir à chaque instant, tu as été une force supplémentaire et cette thèse, c'est aussi la tienne.

Résumé

Les chalcogénures de bismuth sont les matériaux thermoélectriques de référence à température ambiante. La nanostructuration de ces matériaux, en particulier sous forme de nanofils, est une approche prometteuse pour l'amélioration de leur rendement, qui reste à l'heure actuelle limité. L'objectif de ce travail est l'électrodéposition de nanofils ternaire $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, de type p, au sein de matrices mésoporeuses en polycarbonate.

Préalablement, une étude comparative des coefficients de diffusion a été réalisée pour chacun des cations Bi^{III} , Sb^{III} et Te^{IV} sur électrode plane. Ce travail a été prolongé par l'analyse des phénomènes de diffusion ayant lieu durant la croissance de chacun des éléments dans les matrices assimilables à un réseau d'ultramicro-électrodes encastrées. En considérant un régime diffusionnel, les concentrations en cations dans les électrolytes ont été ajustées en conséquence puis des études analytiques des différents systèmes électrochimiques présents ont été réalisées. Ainsi différents potentiels de déposition ont été définis conduisant à l'élaboration de nanofils $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$. La composition, la morphologie et la cristallinité des nanostructures a été systématiquement étudiée, par Microscopie Electronique en Transmission équipé d'un système EDS, pour trois types de membranes possédant des pores de diamètres et densités différents. Il en ressort que la composition visée $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ a pu être approchée pour des électrolytes enrichis en antimoine. Dans les meilleures conditions de synthèse, les nanofils sont polycristallins et fortement texturés avec des défauts locaux majoritaires de type macles. Ces échantillons ont également été caractérisés de sorte à mesurer le coefficient Seebeck, la résistance interne et la puissance de sortie des membranes remplies en vue d'une utilisation comme élément thermoélectrique dans cette configuration. Il apparaît que les nanofils, électrodéposés en matrices commerciales, sont de type p avec des coefficients Seebeck avoisinant $+300 \mu\text{V}/\text{K}$. Il en ressort également que la résistance interne est majoritairement gouvernée par le taux de remplissage des matrices mésoporeuses.

Mots clés

Chalcogénures

Diffusion

Electrodéposition

Thermoélectricité

Nanofils

Summary

Bismuth chalcogenides are the best thermoelectric materials at room temperature. Nanostructuring is a promising approach to improve their efficiency which is currently limited. The aim of this work is the template synthesis of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ nanowires by electrodeposition in polycarbonate mesoporous membranes.

Firstly, comparative study of diffusion coefficients of Bi^{III} , Sb^{III} and Te^{IV} cations was done on planar electrode. More specifically, the diffusion processes occurring during the deposition into the pores were studied, the membranes acting as an array of recessed ultramicro-electrodes. The cation concentrations in the synthesis electrolytes were then adjusted and related electrochemical systems have been investigated. Consequently, several deposition potentials have been defined leading to the synthesis of $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ nanowires. Composition, morphology and crystallinity of the nanostructures were systematically studied by Transmission Electron Microscopy equipped with an EDS system, for three types of membranes with different pore diameters and densities. The targeted composition $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ was almost obtained for antimony enriched electrolytes. In best synthesis conditions, nanowires are polycrystalline and textured. High Resolution TEM images exhibit local defects like twin boundaries. Moreover, thermoelectric properties of array of nanowires were investigated. In particular the Seebeck coefficient, the internal resistance and the output power were studied as function of synthesis parameters. It appears that nanowires fabricated in commercial membranes exhibit positive Seebeck coefficients of about $+300 \mu\text{V}/\text{K}$. The results show that internal resistances are governed by the filling rate of mesoporous membranes.

Key words

Chalcogenides

Diffusion

Electrodeposition

Nanowires

Thermoelectricity

Glossaire

Grandeur	Description	Unité SI
c_e	Célérité (3E8)	m/s
C	Concentration	M = mol/L
COP	Coefficient de performance	-
C_m	Concentration en cation à l'extrémité supérieure du pore	mol/cm ³
C_p	Capacité calorifique	J/g.K
C_V	Chaleur spécifique	J/K.m ³
C_0	Concentration en cation	mol/cm ³
d	Diamètre des pores	m
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire du plan d'indice (hkl)	m
d_i	Distance interpores moyenne centre à centre	m
d_m	Diamètre moyen des pores	m
D	Coefficient de diffusion	m ² /s
D_m	Diamètre de la membrane	m
D_t	Distance entre deux taches de diffraction	m
e	Charge de l'électron (1,602E-19)	C
e_d	Epaisseur du dépôt	m
e_m	Epaisseur de la membrane	m
E	Potentiel	V
E_{eq}	Potentiel d'équilibre	V
E_F	Energie au niveau de Fermi	eV
E_g	Largeur de bande interdite (Gap)	eV
E_t	Energie de transition électronique	eV
E^0	Potentiel standard	V
F	Constante de Faraday (96485)	C/mol
\hbar	Constante de Planck (6,626E-34)	m ² .kg/s
i / I	Courant électrique	A
i_c	Courant de charge	A
i_{lim}	Courant limite	A
In	Intensité des pics (EDS)	kc/s
j	Densité de courant électrique	A/m ²
k_{12}	Facteur de Cliff-Lorimer	-
k_B	Constante de Boltzmann (1,38E-23)	J/K
K	Conductance thermique	W/K
l_c	Longueur de chambre du microscope	m
l_g	Libre parcours moyen des phonons	m
L	Longueur des pores	m

L_F	Facteur de Lorentz	V^2/K^2
L_{mh}	Largeur à mi-hauteur	V
m	masse	kg
m_e	Masse de l'électron (9,109E-31)	kg
m^*	Masse effective des porteurs de charge	kg
M	Masse molaire	g/mol
n	Densité de porteurs de charge	m^{-3}
n_d	Ordre de diffraction	-
n_e	Nombre d'électrons	-
$n_{M^{n+}}$	Quantité de moles du cation M^{n+}	mol
N	Densité de pores	m^{-2}
N_A	Nombre d'Avogadro (6,022E23)	mol^{-1}
P	Puissance électrique	W
P_{out}	Puissance de sortie	W
P_u	Puissance électrique utile	W
q	Densité surfacique de flux thermique	W/m^2
Q	Flux thermique	W
$Q(t)$	Quantité de Coulomb au temps t	C
Q_c	Puissance thermique	W
Q_f	Puissance thermique transportée	W
Q_m	Quantité de Coulomb mise en jeu	C
Q_r	Quantité de Coulomb mise en jeu jusqu'à t_r	C
Q_R	Quantité de Coulomb mise en jeu pour un taux de remplissage de 100%	C
r	Rayon des pores	m
r_h	Rayon de la couche de diffusion hémisphérique	m
r_{imm}	Rayon de la surface immergée	m
r_s	Rayon de solvatation des ions	m
R	Constante des gaz parfaits (8,314)	J/mol.K
R_c	Résistance de charge	Ω
R_{in}	Résistance interne	Ω
R_m	Rayon de la membrane	m
S	Coefficient Seebeck	V/K
$S^2\sigma$	Facteur de puissance	$W/m.K^2$
S_{abs}	Coefficient Seebeck absolu	V/K
S_{eq}	Surface équivalente	m^2
S_{exp}	Surface exposée	m^2
S_f	Surface fractionnelle	m^2
S_{imm}	Surface immergée	m^2
S_g	Surface géométrique	m^2
S_r	Surface réelle	m^2

$S_{\text{réf}}$	Coefficient Seebeck de référence	V/K
S_{rel}	Coefficient Seebeck relatif	V/K
t	Temps	s
t_r	Temps de remplissage	s
T	Température	K - °C
T_c	Température chaude	K - °C
T_f	Température froide	K - °C
T_m	Température moyenne	K - °C
U	Tension d'accélération	V
v	Vitesse	m/s
v_e	Vitesse des électrons	m/s
V	Potentiel	V
V_p	Volume poreux d'une membrane	m ³
V_s	Vitesse du son (340,29)	m/s
Z	Facteur de mérite	K ⁻¹
ZT	Facteur de mérite	-
α	Activité des cations	-
δ	Epaisseur de la couche de diffusion	m
δ_h	Contribution de la couche de diffusion hémisphérique	m
η	Rendement	%
η_E	Surtension	V
η_v	Viscosité dynamique	Pa.s
θ	Fraction bloquante	-
θ_d	Angle de diffraction	°
κ	Conductivité thermique	W/m.K
κ_e	Conductivité thermique électronique	W/m.K
κ_g	Conductivité thermique de réseau	W/m.K
λ	Longueur d'onde	m
μ	Mobilité des porteurs de charge	m ² /V.s
π	Coefficient Peltier	V
ρ	Résistivité électrique	Ω/m^{-1}
ρ	Masse volumique	kg/m ³
σ	Conductivité électrique	Ω^{-1}/m
τ / t_e	Temps de transition	s
τ_T	Coefficient Thomson	V/K

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Présentation du sujet	5
I. La thermoélectricité	7
1. Effets thermoélectriques	7
2. Conductions électriques et thermiques.....	9
3. Facteur de mérite.....	12
4. Applications.....	13
5. Matériaux Thermoélectriques	17
II. Les chalcogénures de bismuth	22
1. Cristallochimie.....	23
2. Stabilité et toxicité	27
3. Nanostructuration de $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$: état de l'art.....	28
4. Elaboration par électrochimie.....	31
III. Bilan et objectifs	42
Chapitre 2 : Conditions expérimentales générales.....	43
I. Matrices mésoporeuses.....	45
1. Généralités	46
2. Description et caractérisation de différentes membranes	48
3. Intégration en tant qu'électrode	63
4. Surface effective	71
5. Traitement de surface.....	77
II. Définition de l'électrolyte : influence de la concentration en acide tartrique.....	80
1. Conditions expérimentales	81
2. Résultats et discussions	82
3. Bilan	83
III. Conclusion	84
Chapitre 3 : Etude comparée de la diffusion des cations Bi^{III}, Sb^{III} et Te^{IV}.....	87
I. Introduction.....	89
II. Conditions expérimentales	90
1. Electrodes	90
2. Solutions	90
III. Résultats et discussion	92
1. Etude analytique	92
2. Etude chronopotentiométrique.....	98
3. Méthode de Sand-Bard	107
4. Des coefficients de diffusion à la composition chimique des composés électrodéposés.....	117
IV. Conclusion	122

Chapitre 4 : Etude comparée de la diffusion en matrices mésoporeuses en polycarbonate	123
I. Problématique	125
1. Choix des matrices	126
2. Accès aux coefficients de diffusion	126
3. Description des mécanismes de diffusion	131
II. Exploitation	134
1. Méthode de Cottrell	134
2. Méthode basée sur le modèle de Szabo	137
3. Méthode alternative par la transition régime linéaire/régime hémisphérique	142
4. Bilan	146
5. Des coefficients de diffusion à la composition chimique des composés électrodéposés	150
III. Conclusion	152
Chapitre 5 : Elaboration et caractérisation de nanofils	155
I. Paramètres expérimentaux	157
1. Montage électrochimique	157
2. Solutions	157
II. Etude analytique	158
1. Voltampérométries cycliques	158
2. Influence des rapports de concentration	159
III. Etude de la composition	160
1. Protocole d'élaboration des nanofils	160
2. Préparation des échantillons pour analyses MET	161
3. Images et compositions	162
4. Conclusion	165
IV. Etude de l'influence du potentiel d'électrodéposition sur la composition	165
1. Application aux membranes Whatman	165
2. Extension aux membranes commerciales de densité de pores plus importante (it4ip)	171
3. Extension aux membranes de recherche (GSI)	176
4. Conclusion	181
V. Etude de la cristallinité	183
1. Par Diffraction des Rayons X (DRX)	184
2. Par diffraction électronique en transmission	186
3. Analyse détaillée des défauts par Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (HRTEM)	192
VI. Conclusion	196
Chapitre 6 : Caractérisation des propriétés thermoélectriques	199
I. Description du montage	201
1. Configuration	201
2. Principe de mesure du coefficient Seebeck	202
II. Mesures des propriétés thermoélectriques	203
1. Méthode	203

2.	Optimisation de la configuration de mesure	205
3.	Mesures	211
4.	Conclusion.....	225
III.	Perspectives.....	225
	Conclusion	227
	Annexe : Microscopie Electronique en Transmission (MET)	233
I.	Généralités	235
1.	Méthode	235
2.	Formation des images.....	235
3.	Modes d'imagerie	236
4.	Modes de diffraction électronique	237
5.	Analyse chimique : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)	239
II.	Etalonnage de l'EDS du MET	240
1.	Problématique	240
2.	Démarche.....	240
3.	Résultats.....	242
4.	Conclusion.....	244
	Bibliographie	245
	Listes de Figures.....	265
	Liste des Tableaux.....	271
	Liste des Equations	275

Introduction

Au cours du XIX^{ème} siècle, des travaux de recherche ont mis en évidence des effets thermoélectriques. Leurs interprétations ont ainsi permis leurs développements pour des applications telles que des refroidisseurs ou des générateurs électriques via des modules dits Peltier. Au cours des siècles suivants, les applications, propres à ces effets, se sont multipliées tout en restant exclusivement réservées à un marché de niche. De rendement énergétique trop faible par rapport aux systèmes conventionnels, l'amélioration des dispositifs est indispensable pour envisager une utilisation plus large. Ces dernières années le nombre de programmes de recherche et développement sur ce sujet a fortement augmenté, du fait notamment de l'intérêt de la thermoélectricité comme source d'énergie renouvelable alternative, notamment pour la récupération de la chaleur perdue (énergie fatale). Pour cela, deux stratégies sont abordées : dans un premier temps, en améliorant l'architecture des modules afin de minimiser les pertes thermiques et améliorer ainsi le maintien d'un gradient thermique optimal et dans un second temps, le développement de matériaux thermoélectriques plus performants. Ce dernier point résulte de l'optimisation d'une grandeur physique appelée facteur de mérite qui est un compromis entre plusieurs grandeurs physiques : le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique. Ce travail s'inscrit pleinement dans cette démarche, puisqu'il s'agit d'élaborer et de caractériser des matériaux thermoélectriques nanostructurés, dont les performances attendues sont supérieures à leurs homologues massifs.

Parmi les matériaux thermoélectriques existants, ceux qui présentent les meilleurs facteurs de mérite à température ambiante sont les chalcogénures de bismuth et ils sont donc des candidats idéaux pour la conception des modules. Nous nous sommes intéressés en particulier à la synthèse de composés ternaires de type p et de composition visée $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Cependant, les propriétés intrinsèques de ces matériaux sont un frein à l'amélioration de l'efficacité des dispositifs du fait du lien étroit qui existe entre propriétés thermiques et électroniques dans les solides cristallins. Une voie d'optimisation du facteur de mérite est la réduction d'une des dimensions du matériau à l'échelle nanométrique. Ainsi l'objectif du projet concerne l'élaboration de nanofils de diamètres compris entre 30 et 120 nm, dimensions pour lesquelles la conductivité thermique de réseau devrait être diminuée. Ces objets unidimensionnels peuvent être obtenus de différentes manières mais c'est la croissance électrochimique en milieu confiné dans les pores d'une membrane que nous avons retenue. Cette approche est particulièrement intéressante car ces membranes peuvent, ensuite, être contactées par les deux faces et être utilisées directement dans des modules thermoélectriques.

Dans ce travail, nous allons donc étudier la synthèse électrochimique de nanofils $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ de type p au sein de matrices mésoporeuses en polycarbonate et ce pour des utilisations directes dans des générateurs thermoélectriques. Pour cela, nous nous appuyerons sur des études préalables de diffusion des précurseurs cationiques et sur des

études analytiques des systèmes électrochimiques mis en jeu. Après des analyses de morphologie, de cristallinité et de composition de ces nanostructures par microscopie électronique, nous essayerons également de déterminer certaines propriétés thermoélectriques d'ensembles de nanofils.

Dans le premier chapitre, nous allons décrire le contexte de ces travaux en présentant la thermoélectricité ainsi que ses différentes applications. Nous verrons également le matériau thermoélectrique sujet de l'étude associé aux méthodes électrochimiques d'élaboration. Dans un second chapitre, nous présenterons les conditions générales de l'étude. Nous décrirons ainsi les différents types de membranes utilisées ainsi que les différents paramètres expérimentaux que nous avons définis. Ensuite, les chapitres 3 et 4 feront références à des études des coefficients de diffusion des différents cations présents dans nos électrolytes. Les études ont été réalisées sur électrode plane et dans un réseau d'ultramicro-électrodes encastrées que sont les pores d'une matrice poreuse. Le chapitre 5 décrira de manière approfondie les nanofils élaborés par électrodéposition dans différentes conditions de synthèse. Une étude de la composition couplée à celle de la cristallinité de ces nanofils sera présentée. Enfin, le dernier chapitre détaillera les méthodes utilisées pour déterminer les propriétés thermoélectriques de ces nanofils et montrera en particulier l'importance de leurs conditions d'élaboration sur les valeurs de leur coefficient Seebeck.

Chapitre 1 :

Présentation du sujet

Le but de ces travaux consiste en la synthèse par voie électrochimique de nanostructures de matériaux thermoélectriques (TE) pour des applications en tant que micro-générateurs électriques ou refroidisseurs miniaturisés. Nous allons donc examiner, dans ce chapitre, le contexte de ces études par présentation des principes généraux de la thermoélectricité et des principaux matériaux thermoélectriques actuels. Nous terminerons par la description des matériaux sélectionnés pour définir quels types de matériaux vont être sélectionnés ainsi que les principales applications qui peuvent en découler.

I. La thermoélectricité

Ce phénomène, découvert au début du XIX^{ème} siècle, décrit les processus qui lient un flux de charges électriques à un transfert de chaleur au sein d'un matériau. Ce phénomène réversible permet la conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique ou inversement. Ces deux grandeurs sont donc directement liées au matériau thermoélectrique mis en jeu et plus particulièrement à ses propriétés thermiques et électroniques.

1. Effets thermoélectriques

La thermoélectricité met en jeu des processus thermodynamiques réversibles et est régie par trois effets thermoélectriques indissociables : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson des noms de leurs découvreurs.

1.1. Effet Seebeck

L'effet Seebeck fût observé pour la première fois en 1821 par l'allemand Thomas Seebeck et correspond à la différence de potentiel qui existe entre les bornes d'un conducteur soumis à un gradient thermique.

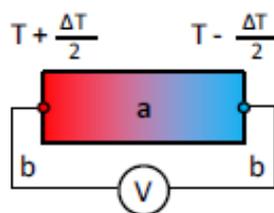


Figure 1 : Pouvoir thermoélectrique associé au couple de matériaux a-b.

En considérant un circuit électrique ouvert constitué de la série de matériaux b-a-b (Figure 1), il définit le coefficient Seebeck S_{ab} , différence des coefficients Seebeck des matériaux a et b ($S_{ab} = S_a - S_b$), aussi appelé thermotension, et s'exprime en $\mu\text{V}/\text{K}$ (Équation 1).

$$\text{Équation 1 : } S_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

où ΔV est la différence de potentiel mesurée et ΔT le gradient thermique appliqué. D'un point de vue thermodynamique, le coefficient Seebeck correspond à l'entropie transportée par un porteur de charge divisé par sa charge et dépend de la température ainsi que de la densité d'états proches du niveau de Fermi. Il peut alors être exprimé par l'équation de Mott :

$$\text{Équation 2 : } S(T) = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2 \cdot T}{e} \cdot \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial E} \right]_{E_F} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_T$$

Cette équation établit le lien existant entre le coefficient Seebeck et la température et montre qu'un fort coefficient Seebeck résulte d'une importante densité d'état électroniques du niveau de Fermi, elle-même fonction de la température. Celle-ci démontre également que lorsque les électrons sont majoritairement les porteurs de charge, le coefficient Seebeck est négatif (semi-conducteurs de type n) tandis que le coefficient Seebeck est positif (semi-conducteurs de type p) lorsque ce sont les trous qui permettent la conduction.

La Figure 2 nous donne quelques ordres de grandeur de coefficient Seebeck de matériaux donnés à 300 K.

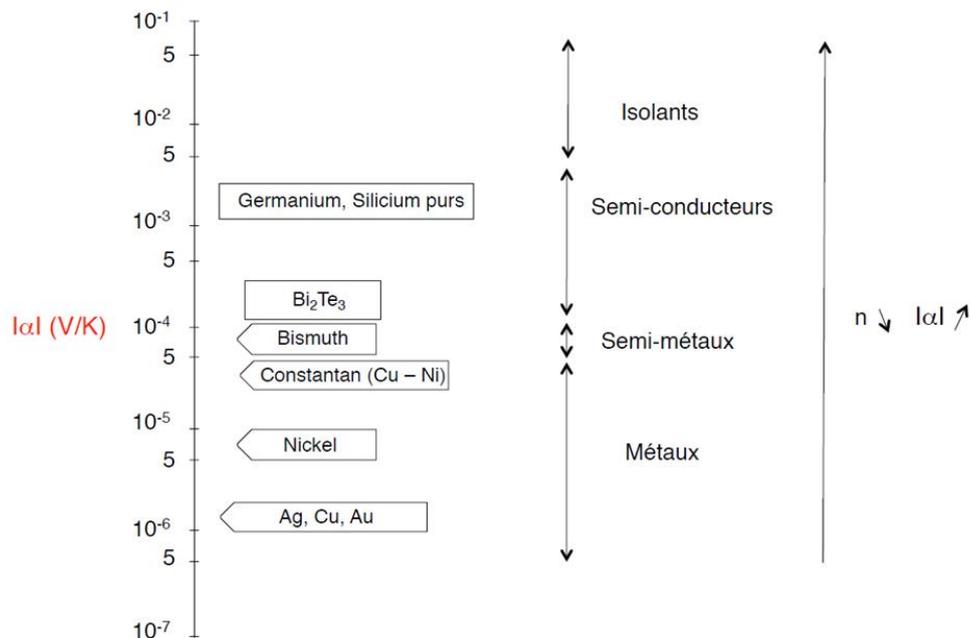


Figure 2 : Classification des matériaux selon leur coefficient Seebeck à 300 K [1].

1.2. Effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier montre que l'effet Seebeck est réversible et qu'une différence de température est mesurée lorsqu'un courant électrique traverse les deux jonctions. Cet échange de chaleur est alors relié à la densité de courant qui parcourt les jonctions par le coefficient Peltier (exprimé en V) du couple de matériaux a-b selon l'Équation 3.

$$\text{Équation 3 : } \pi_{ab} = \frac{\bar{Q}}{j}$$

où π_{ab} est la différence entre les coefficients Peltier des matériaux a et b ($\pi_{ab} = \pi_a - \pi_b$).

1.3. Effet Thomson

Quant à l'effet Thomson, celui-ci fût découvert en 1852 par le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) qui montre que les deux effets précédents (Seebeck et Peltier) sont indissociables et qu'un échange de chaleur proportionnel au coefficient Thomson τ_T (exprimé en V/K) est observé lorsqu'un mouvement de charges au sein d'un matériau homogène est soumis à une différence de température (Équation 4).

$$\text{Équation 4 : } \tau_T = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{j \cdot \Delta T} \right)$$

Ainsi, les trois effets thermoélectriques sont liés par les relations de Kelvin (Équation 5 et Équation 6).

$$\text{Équation 5 : } S_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T}$$

$$\text{Équation 6 : } \tau_b - \tau_a = T \cdot \left(\frac{dS_{ab}}{dT} \right)$$

2. Conductions électriques et thermiques

Les effets thermoélectriques vus précédemment découlent des propriétés électroniques et thermiques des matériaux liées par les échanges d'énergie survenant entre les porteurs de charges et leur matériau hôte.

2.1. Conductivité électrique

La conductivité électrique peut être assurée par des électrons, des ions ou des trous (absence d'électrons dans la bande de Valence). La conductivité électrique σ (exprimée en Ω^{-1}/cm) d'un matériau représente sa capacité à conduire l'électricité et découle de la structure

électronique du matériau en question dont la position du niveau de Fermi. Cette conductivité est proportionnelle à la densité de porteurs de charge n (cm^{-3}), à leur mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V/s}$) et leur charge e (C) et est l'inverse de la résistivité électrique ρ comme le montre l'Équation 7.

$$\text{Équation 7 : } \sigma = n \cdot \mu \cdot e = \frac{1}{\rho}$$

Suivant leur conductivité électrique, les matériaux peuvent être classés en différentes catégories [1] comme le montre la Figure 3. Les matériaux thermoélectriques se situent entre les semi-conducteurs et les semi-métaux.

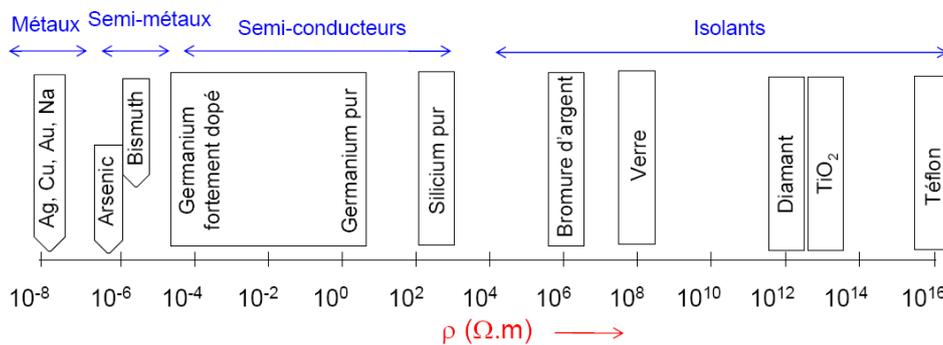


Figure 3 : Classification des matériaux selon leur résistivité électrique à 300 K [1].

A noter que la température a un impact sur la conductivité électrique. En effet, une augmentation de celle-ci conduit à une augmentation des collisions électroniques réduisant leur mobilité. Dans le cas des semi-conducteurs, une hausse de la température pourra conduire à une augmentation de la densité de porteurs de charge.

2.2. Conductivité thermique

La propagation d'énergie thermique est régie par trois processus : le rayonnement, seul processus subsistant en absence de matière, la convection, observable dans les milieux liquides et gazeux et enfin la conduction, observable majoritairement dans les solides cristallins.

C'est donc ce dernier processus qui va nous intéresser. Il correspond à un échange d'énergie mécanique, à l'échelle atomique, entre particules voisines. Comme l'indique la loi de Fourier (Équation 8), le flux thermique \vec{q} [W/m^2] mesuré au sein d'un matériau est proportionnel à la conductivité thermique κ [$\text{W}/\text{m}/\text{K}$] de celui-ci mais également au gradient de température appliqué.

$$\text{Équation 8 : } \vec{q} = -\kappa \cdot \vec{\nabla}T$$

Lorsqu'un mode de vibration du réseau perd ou gagne de l'énergie, cela s'effectue généralement par l'émission ou l'absorption d'un phonon, quasi-particule représentant un paquet d'énergie $h\nu$. La conductivité thermique de réseau κ_g est définie à partir de cet effet et est proportionnelle, d'après la loi de Debye (Équation 9), à la vitesse du son V_s , à la chaleur spécifique C_v et au libre parcours moyen des phonons l_g dans le milieu étudié.

$$\text{Équation 9 : } \kappa_g = \frac{1}{3} \cdot C_v \cdot V_s \cdot l_g$$

Il est possible que les modes de vibration du réseau échangent de la quantité de mouvement avec les électrons de conduction. La conductivité thermique électronique κ_e correspond donc à la contribution des porteurs de charge et est proportionnelle, d'après la loi de Wiedmann-Franz (Équation 10), à la conductivité électrique σ , à la température T et suivant la constante de Lorentz L_F (égal à $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ pour les métaux) à température ambiante.

$$\text{Équation 10 : } \kappa_e = L_F \cdot T \cdot \sigma$$

La somme de ces deux contributions donne alors la conductivité thermique totale d'un matériau (Équation 11) et nous pouvons noter, d'après la Figure 4, que les valeurs de conductivité thermique des matériaux usuels s'étalent sur une plage plus restreinte que les valeurs de conductivité électrique. Ainsi, nous pouvons remarquer que la conductivité thermique des matériaux thermoélectriques (ici Bi_2Te_3) est du même ordre de grandeur que celle des solides non métalliques.

$$\text{Équation 11 : } \kappa = \kappa_g + \kappa_e$$

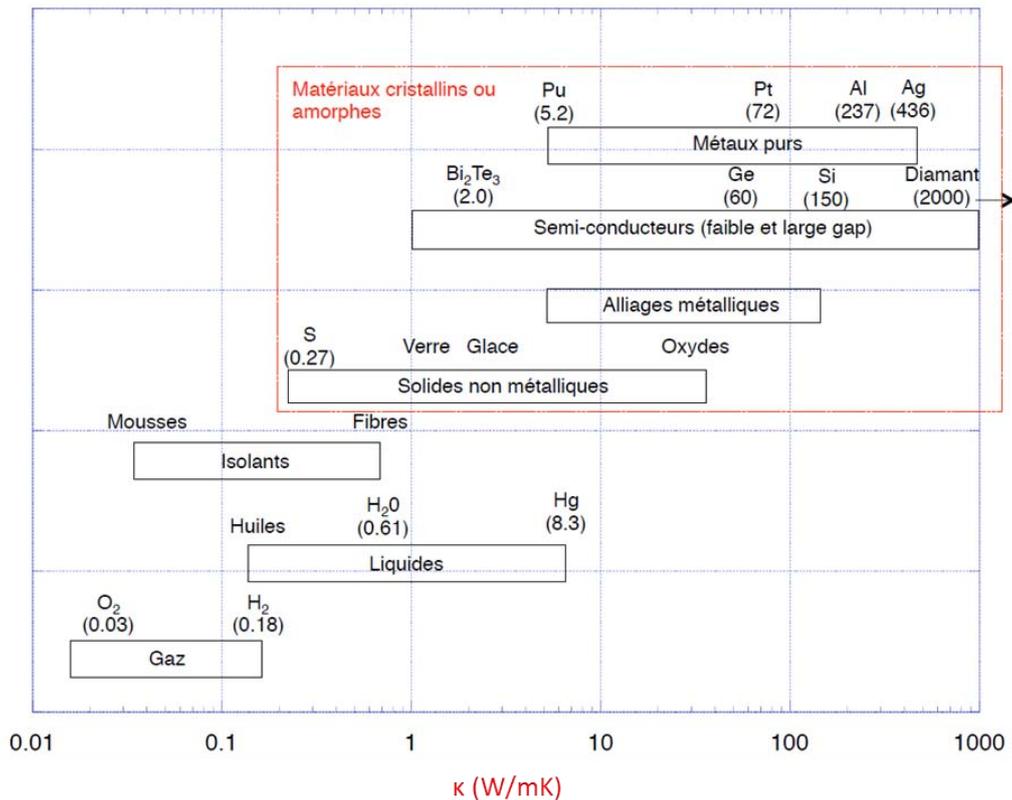


Figure 4 : Classification des matériaux selon leur conductivité thermique à 300 K [1].

3. Facteur de mérite

Les propriétés thermoélectriques d'un matériau sont appréciées par le facteur adimensionnel de mérite ZT :

$$\text{Équation 12 : } ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

Pour que le facteur de mérite soit le plus important possible, il s'agit d'obtenir le meilleur compromis entre les trois grandeurs physiques S , σ et κ intrinsèques au matériau qu'elles caractérisent. En effet, il faut, comme le montre la Figure 5, avoir un coefficient Seebeck élevé, permettant d'obtenir des tensions exploitables, une forte conductivité électrique, minimisant les pertes par effet Joule et une faible conductivité thermique, permettant le maintien du gradient thermique. Le facteur de puissance $S^2 \sigma$ d'un matériau peut également être défini et possède les dimensions d'une puissance électrique [W/m/K²].

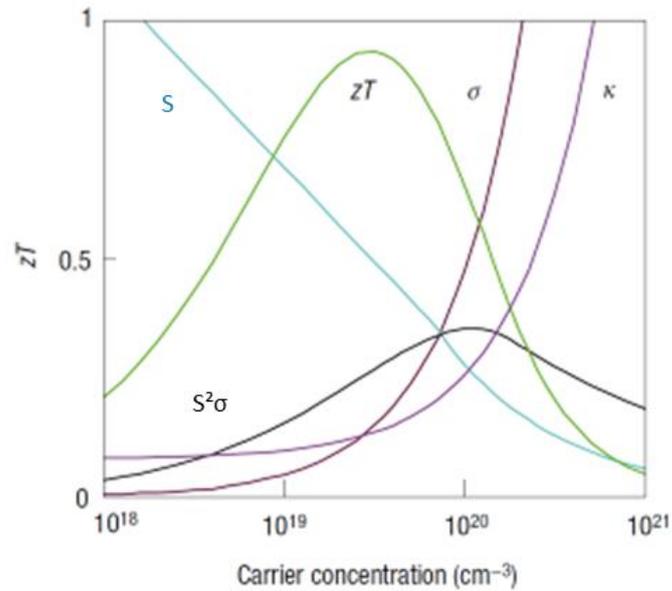


Figure 5 : Représentation graphique des trois grandeurs physiques et du facteur de mérite en fonction de la concentration de porteurs de charge, calculé pour Bi_2Te_3 [2].

Même si aucune limite théorique n'a été fixée concernant la valeur de ZT [3], cette figure exprime toute la difficulté résidant dans l'optimisation des propriétés thermoélectriques d'un matériau sachant que les trois grandeurs représentées sont antagonistes et interdépendantes. De plus, elles sont dépendantes de la température. Ainsi, le facteur de mérite adimensionnel sera toujours exprimé à une température donnée pour le type de matériau étudié. A noter qu'en 2012, une valeur importante de ZT a été atteinte, par Biswas et al., avec un facteur de mérite de 2,2 à 950 K pour le matériau massif PbTe [4], valeur qui a été surpassée en 2014, par Zhao et al., avec un facteur de mérite de 2,6 à 923K pour des monocristaux de SnSe [5].

4. Applications

4.1. Modules Peltier

Avec les dispositifs thermoélectriques actuels, des tensions exploitables sont obtenues par assemblage de jambes de type n et p, en série dans un montage électrique et en parallèle dans un montage thermique du fait des déplacements opposés des porteurs de charges positives et négatives.

La conversion thermoélectrique étant réversible, un module devient un générateur thermoélectrique lorsque celui-ci est soumis à un gradient de température (Figure 6a) tandis que lorsqu'il est parcouru par un courant électrique, il devient un dispositif de réfrigération ou de pompage de chaleur (Figure 6b).

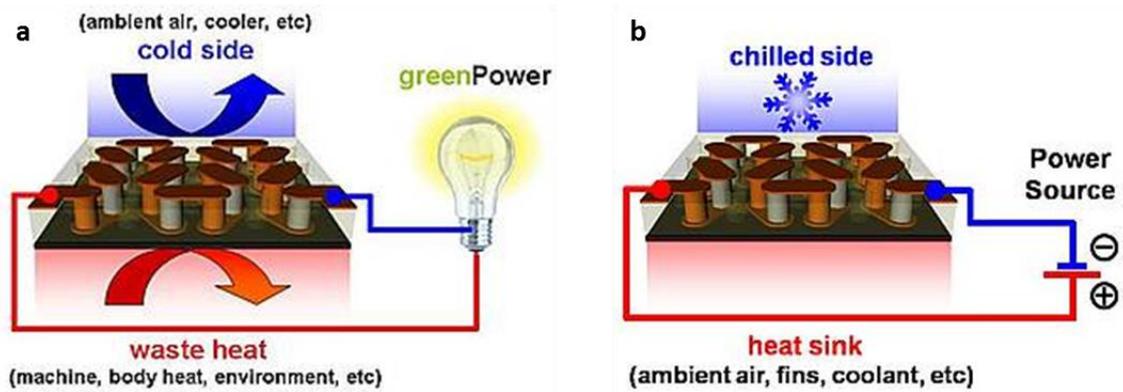


Figure 6 : Schémas de principe de modules thermoélectriques fonctionnant comme générateur électrique (a) ou refroidisseur (b) [6].

4.2. Constitution des modules

4.2.1. Choix des matériaux et optimisation

Le choix des matériaux constituant les jambes des modules est très important car le facteur de mérite adimensionnel admet un maximum pour une température donnée intrinsèque à chaque matériau. Ce choix de couple de matériaux n-p doit également tenir compte de leur coefficient thermique, qui doit être similaire. Plus le nombre de couple n-p connectés en série sera important, plus la tension générée sera conséquente et plus les modules construits seront efficaces. Les résistances électriques ainsi que les conductances thermiques vont également dépendre des dimensions des éléments. Afin d'optimiser les performances d'un module, les contacts électriques doivent être réalisés avec des matériaux adaptés à la température d'utilisation et qui ne diffusent pas dans les autres éléments. Dans le but d'isoler électriquement les électrodes tout en permettant un transfert de chaleur, des films de céramique sont placés de part et d'autre des jambes. L'air ayant une faible capacité calorifique, il sera intéressant, dans le cas de la réfrigération, d'ajouter un échangeur thermique, de surface d'échange importante, au niveau de la zone chaude pour optimiser le transfert thermique.

4.2.2. Pertes thermiques

Malgré tout, des pertes thermiques existent et certains dispositifs présentent de faibles rendements malgré l'utilisation de matériaux avancés ayant des facteurs de mérite élevés. Ces pertes thermiques sont difficilement contrôlables au sein des éléments thermoélectriques mais peuvent être limitées à l'échelle du dispositif. Ainsi, les fuites thermiques par conduction au niveau des contacts électriques peuvent être légèrement minimisées par le choix des matériaux. Les fuites internes dues à la convection peuvent, quant à elles, être efficacement réduites en enrobant le dispositif dans un gel ou un solide

amorphe (aérogel de silice) en y ajoutant un colorant, comme le noir de carbone, pour atténué le rayonnement.

4.3. Rendement et coefficient de performance

L'efficacité d'un dispositif thermoélectrique varie selon son utilisation en tant que générateur ou en tant qu'échangeur de chaleur. De fait, les paramètres à optimiser pour atteindre l'efficacité maximale sont différents selon le mode de fonctionnement.

4.3.1. Rendement des générateurs thermoélectriques

Le rendement d'un générateur thermoélectrique η permet de déterminer son efficacité. Celui-ci est défini comme étant le rapport de la puissance électrique utile P_u divisée par la puissance thermique Q_c échangée par le module ou créée par effet Joule au sein de celui-ci :

$$\text{Équation 13 : } \eta = \frac{P_u}{Q_c} = \frac{R_c I^2}{K \cdot \Delta T + S \cdot T_c \cdot I - \frac{1}{2} R_{in} I^2}$$

Si la résistance de charge R_c est optimisée dans le but d'optimiser le rapport R_c/R_{in} , il est alors possible d'atteindre un rendement maximal exprimé, pour un générateur thermoélectrique, par l'Équation 14.

$$\text{Équation 14 : } \eta^{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_f}{T_c}}$$

où $(T_c - T_f)/T_c$ est le rendement de Carnot défini pour une machine thermique idéale. Cette équation montre la proportionnalité entre le rendement du dispositif et le rendement de Carnot. Elle montre également que le rendement est directement lié aux propriétés intrinsèques du matériau via le produit ZT_m . Ainsi, pour obtenir un dispositif thermoélectrique idéal, la valeur de ZT_m doit tendre vers l'infini.

4.3.2. « Coefficient Of Performances » (COP) des modules Peltier

L'efficacité d'un dispositif de réfrigération est, quant à elle, évaluée par le coefficient de performance (COP) correspondant au rapport entre la puissance thermique transportée Q_f et la puissance électrique consommée P :

$$\text{Équation 15 : } COP = \frac{Q_f}{P} = \frac{S \cdot T_f \cdot I - K \cdot \Delta T - \frac{1}{2} R_{in} I^2}{R_{in} I^2 - S \cdot \Delta T \cdot I}$$

Contrairement aux générateurs, l'utilisation d'un refroidisseur peut être optimisée en agissant sur le courant appliqué, permettant ainsi de maximiser le COP, dont la valeur maximale est donnée par l'Équation 16.

$$\text{Équation 16 : } COP^{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_m} \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + ZT_m} + 1}$$

Comme le montre cette équation, le COP est également proportionnel au rendement de Carnot, $T_f/(T_c - T_f)$ ($T_c/(T_c - T_f)$ dans le cas d'une pompe à chaleur), donné pour un refroidisseur idéal, ce qui nous amène à la même conclusion.

4.3.3. Représentation des rendements et COP

La Figure 7 présente les rendements d'un générateur thermoélectrique et les COP d'un réfrigérateur pour différentes valeurs de ZT_m . Dans le cas d'un générateur thermoélectriques, T_f est maintenue à 300K et les résultats sont exprimés en fonction de T_c tandis que pour le réfrigérateur c'est T_c qui est maintenue à 300 K et les résultats sont exprimés en fonction de T_f . Nous pouvons ainsi voir que les propriétés d'un matériau, menant à son facteur de mérite, sont très importantes dans l'efficacité des modules thermoélectriques. Cependant, nous remarquons également des limites, difficiles à atteindre, à ces dispositifs. En effet, les matériaux thermoélectriques actuels possèdent des valeurs de ZT_m proches de 1 à 300 K or seul un ZT_m compris entre 2 et 3 permettrait de rivaliser avec les performances des machines thermiques existantes [1].

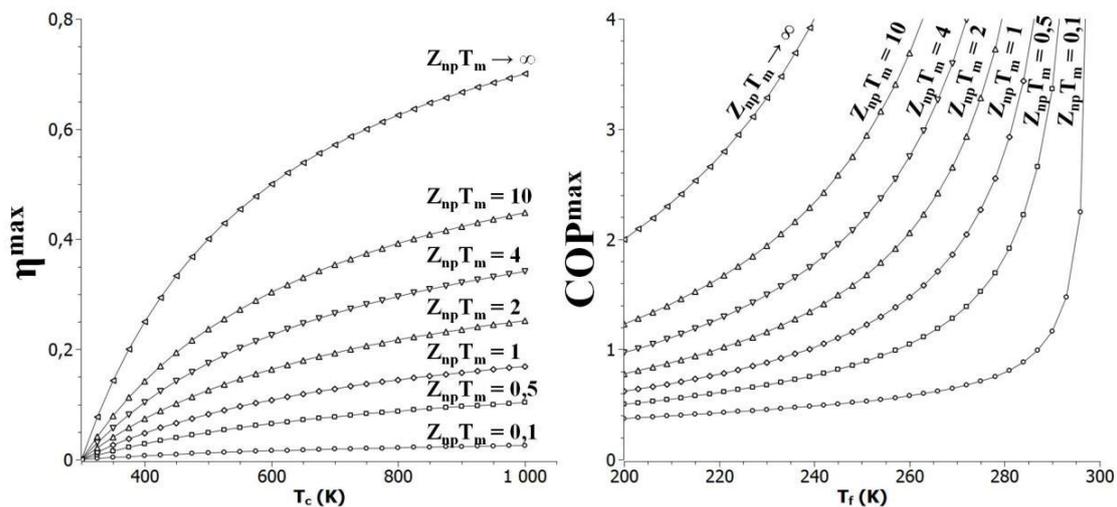


Figure 7 : Représentations, pour différentes valeurs de ZT_m , du rendement d'un générateur thermoélectrique en fonction de T_c à $T_f = 300$ K et du COP d'un réfrigérateur en fonction de T_f à $T_c = 300$ K [1].

Ceci exclut donc ces modules de toute compétitivité avec les systèmes de génération électrique ou de réfrigération traditionnels et pourtant ceux-ci sont devenus quasi indispensables pour bon nombre d'applications. En effet, les modules thermoélectriques sont utilisés, par exemple, dans l'alimentation électronique autonome, la réfrigération, le pompage de chaleur ou encore la détection autonome de points chauds. Ils peuvent également être utilisés dans des systèmes miniaturisés, des environnements hostiles ou inaccessibles à l'homme (sous-marin, navette spatiale...). L'application en essor actuellement réside dans l'utilisation de ces modules pour convertir l'énergie du corps humain en électricité afin d'alimenter une montre, un casque sans fil, un lecteur MP3 (Perpetua Power TegWear) ou permettant de recharger son téléphone portable (Orange) [7].

Les matériaux thermoélectriques pourraient réinventer l'énergie solaire bien qu'ils en fussent la base en 1954 [8, 9] lorsque Maria Telkes démontra qu'une feuille thermoélectrique pouvait absorber la chaleur du soleil pour restituer de l'électricité. Ainsi, dans un futur proche, ils pourraient servir à maximiser l'efficacité des panneaux solaires ou les rendre totalement obsolètes par l'invention de substances, à peindre sur n'importe quelle surface, qui produiraient de l'énergie électrique [10].

Une autre application d'avenir aux matériaux thermoélectriques réside dans la récupération et le recyclage de chaleur perdue par de nombreux systèmes. Par exemple, le recyclage de la chaleur dissipée au niveau des tuyaux d'échappement et des échangeurs de chaleur dans les voitures ou encore dans les cheminées industrielles et qui pourrait être une nouvelle source de production d'une électricité propre [11].

5. Matériaux Thermoélectriques

Bien que les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) fussent découverts au XIX^{ème} siècle, il faut attendre le milieu du XX^{ème} siècle pour voir apparaître les premières applications suite aux avancées réalisées dans le domaine des semi-conducteurs. En effet, l'intérêt porté à ces matériaux, principalement pour leurs propriétés électroniques modulables, a permis le développement de matériaux à forte potentialité thermoélectrique. Ainsi, dès 1950, les solutions solides de tellure de bismuth se sont révélées être parmi les matériaux les plus prometteurs pour des applications de génération et réfrigération thermoélectriques.

5.1. Critères de sélection

Les calculs effectués par Ioffe et al. [12] ont montré qu'il était possible d'obtenir de bons facteurs de mérite ZT lorsque le niveau de Fermi E_F est proche d'un bord de bande et lorsque $(\mu/\kappa_g).(m^*)^{3/2}$ est élevé. Les semi-conducteurs se présentent donc comme les meilleurs candidats de par leurs masses effectives et mobilités de porteurs élevées ainsi que

leur faible conductivité thermique de réseau. En se basant sur des résultats empiriques, Ioffe, Goldsmid et Goodman [12-14] ont établi les critères de sélection suivants :

- **Conductivité électrique** : les matériaux choisis devront présenter une faible différence d'électronégativité entre les éléments constitutifs de façon à obtenir une forte mobilité de porteurs et seront donc, de préférence, à liaisons covalentes. Des propriétés de transport intéressantes peuvent également être attribuées aux semi-conducteurs à structure de bande multi-vallées ;
- **Pouvoir thermoélectrique** : les semi-conducteurs fortement dopés seront principalement étudiés du fait de leur densité d'états élevée au niveau de Fermi qui permet l'obtention d'un coefficient Seebeck élevé. Ceux-ci devront également posséder un gap suffisamment important pour limiter la présence de porteurs minoritaires (entre $5k_B T$ et $10k_B T$) ;
- **Conductivité thermique** : les structures contenant des atomes lourds dont le nombre par maille est important ou encore les solutions solides possédant d'importantes fluctuations en masse dans le réseau seront idéales du fait de la faible contribution de la conductivité thermique de réseau dans ces matériaux.

5.2. Matériaux « conventionnels »

Les matériaux thermoélectriques peuvent être classés en fonction de la température de fonctionnement à laquelle leur facteur de mérite adimensionnel ZT est optimal (Figure 8).

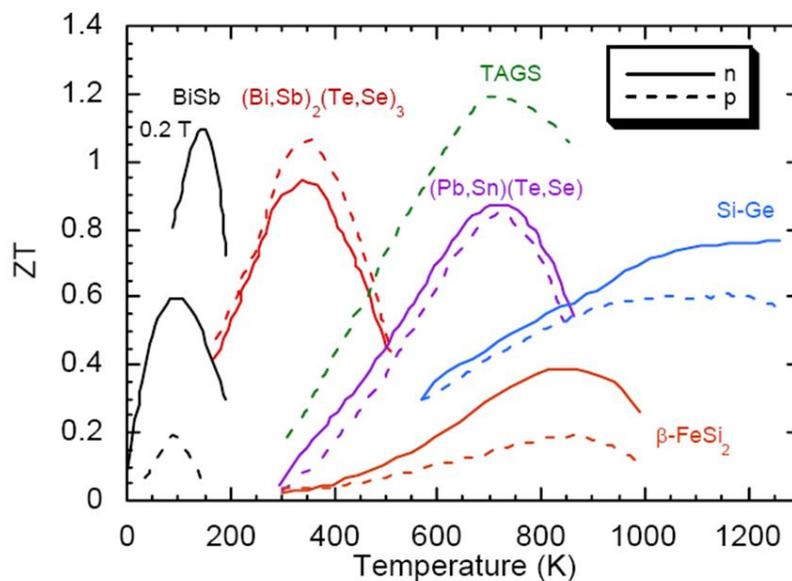


Figure 8 : Classification des principaux matériaux thermoélectriques par représentation du facteur de mérite adimensionnel en fonction de la température [1].

Sur la Figure 8 nous pouvons voir que les matériaux de type BiSb sont optimaux à basse température (150-200 K) tandis que les alliages de Bi_2Te_3 dopés au sélénium $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ (type n) ou à l'antimoine $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ (type p) sont reconnus comme étant les meilleurs matériaux thermoélectriques à température ambiante (300 K). Pour des températures plus élevées (500-800 K), les TAGS $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$ sont ceux qui présentent le facteur de mérite le plus important ($\sim 1,2$) mais le tellure de plomb et ses alliages $(\text{PbSn})(\text{Te,Se})$ représentent également un bon compromis. Enfin, pour les hautes températures (>800 K), les matériaux binaires silicium-germanium sont les matériaux les plus efficaces.

La Figure 9 montre l'évolution chronologique de la valeur maximale du facteur de mérite des principaux matériaux thermoélectriques à basse, moyenne et haute températures de fonctionnement. Ainsi, il apparait clairement que, depuis les années 1950 et la découverte des chalcogénures de bismuth, jusqu'au milieu des années 90, le facteur de mérite a stagné avant qu'un regain d'intérêt pour les matériaux thermoélectriques permette enfin d'améliorer celui-ci courant des années 2000. Ce regain d'intérêt est dû aux remarquables progrès qui ont été réalisés dans l'élaboration de nouveaux matériaux (skutterudites, oxydes) et de nanocomposites ou matériaux nanostructurés.

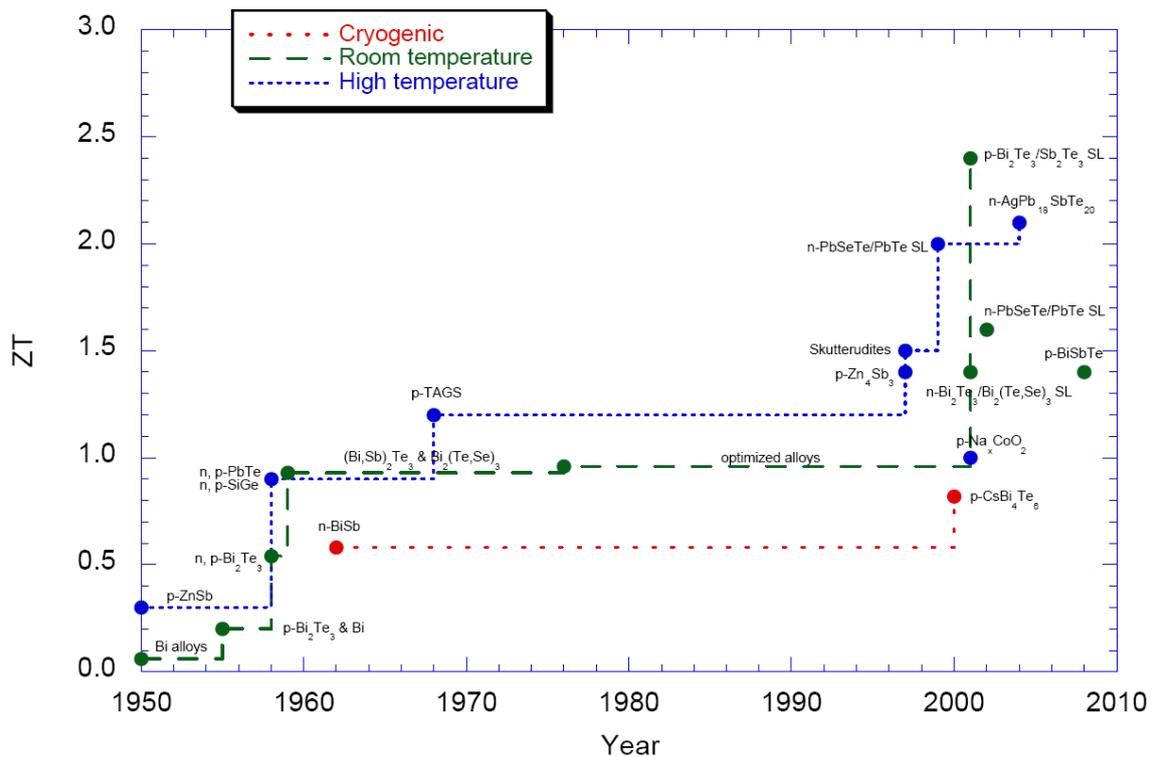


Figure 9 : Evolution chronologique de la valeur maximale de ZT pour les principaux matériaux thermoélectriques à basse, moyenne et haute température [1].

5.3. Matériaux en développement

D'autres matériaux thermoélectriques prometteurs font, aujourd'hui encore, l'objet de recherches. Les principaux développements sont axés sur la fabrication de nanostructures pouvant offrir l'opportunité d'augmenter significativement le coefficient Seebeck tout en diminuant la conductivité thermique de réseau sans modification de la conductivité électrique. Des matériaux dits « avancés » font également l'objet de recherches et pourraient présenter des propriétés thermiques proches de celles du verre tout en ayant des propriétés électriques proches de celles du métal (concept PGEC Phonon Glass Electron Crystal).

5.4. Intérêts de la nanostructuration pour les matériaux thermoélectriques

L'amélioration du facteur de mérite est limitée avec l'utilisation de matériaux massifs du fait de la connexion entre les trois grandeurs physiques qui les caractérisent. En 1993, Hicks et Dresselhaus [15, 16] ont énoncé, de manière théorique, la possibilité de mettre à profit les effets de taille pour optimiser Z . En effet, cela permettrait de faire varier presque indépendamment les uns des autres S , σ et κ car, à l'échelle nanométrique, les dimensions des objets constituent de nouveaux paramètres ajustables agissant directement sur les propriétés thermoélectriques.

Le terme de nanostructures est employé pour un matériau dont l'une des dimensions est à l'échelle nanométrique. Ces structures sont classées selon leur nombre de dimensions nanométriques :

- 3D : matériaux massifs nanostructurés : solides nanoporeux, nanocomposites ;
- 2D : films minces, super-réseaux ;
- 1D : nanofils, nanotubes ;
- 0D : agrégats, nanoparticules.

Les propriétés de ces nanostructures peuvent être modifiées par les nombreux effets de taille qui existent dans celles-ci. En effet, la réduction, jusqu'à l'échelle nanométrique, d'une ou plusieurs dimensions du cristal engendre des fluctuations de ses propriétés physiques et chimiques. Deux effets de taille, susceptibles d'améliorer le facteur de mérite, ont été identifiés comme étant à l'origine de ces variations : le confinement quantique et les effets de surface.

5.4.1. Effet du confinement quantique

L'excitation électronique d'un semi-conducteur forme une paire électron-trou en interaction coulombienne (exciton Mott-Wannier) qui est, en général, délocalisée d'une longueur supérieure au paramètre du réseau [17]. On appelle effet de confinement

quantique le fait que les propriétés d'un matériau changent lorsque l'une des dimensions de sa structure devient inférieure au rayon de Bohr de l'exciton. Cet effet augmente l'énergie de l'exciton et l'ouverture du gap optique et celui-ci se retrouve alors piégé par une force de confinement [18, 19].

Lorsque l'exciton est confiné dans la structure, d'importants changements des propriétés électroniques du matériau résultant de perturbations dans la structure de bande se manifestent par élargissement de la bande interdite [20] et par l'apparition de niveaux d'énergie discrets, impliquant une modification de la dispersion des porteurs de charge selon les directions de confinement (Figure 10).

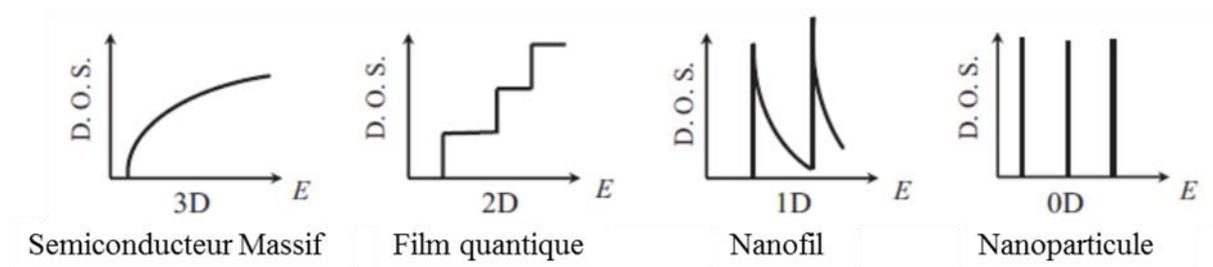


Figure 10 : Densité d'états électroniques (DOS) en fonction de l'énergie E pour différentes dimensions de confinement [21].

Si la position du niveau de Fermi est favorable, la dispersion en énergie de la densité de porteurs de charge, sous l'effet du confinement quantique, peut accroître le pouvoir thermoélectrique. La densité de porteurs de charge restant inchangée, le facteur de puissance $S^2\sigma$ augmente.

En ce qui concerne les films et nanofils, la diminution des dimensions de confinement induit une augmentation du facteur de mérite ZT . De fait, si ce dernier est inversement proportionnel à l'épaisseur d'un film [15] ou la section d'un nanofil [16] alors il est supposé que $Z_{3D}T < Z_{2D}T < Z_{1D}T$ [21].

5.4.2. Effets de surface

Les effets de surface peuvent amener à une diminution de la conductivité thermique de réseau tandis que les modifications sur la conductivité électrique sont jugées moins importantes. Ceci peut s'expliquer par la différence de longueur d'onde entre les électrons (~ 10 nm) et les phonons (< 1 nm) [21] impliquant une fréquence plus importante de réflexions diffuses aux interfaces pour les phonons car la longueur d'onde de ceux-ci est de l'ordre de grandeur des imperfections et défauts de surface. Les électrons quant à eux subiront principalement des réflexions spéculaires.

Pour prendre en compte cet effet, Hicks et Dresselhaus [15, 16] ont pris comme hypothèse que les dimensions du cristal sont inférieures au libre parcours moyen des phonons l_g et donc que la distance a représente la valeur limite du libre parcours moyen donnant $l_g = a$.

Le modèle a été étendu par Balandin et Wang en 1998 [22] qui ajoutent un phénomène complémentaire : le confinement spatial des modes de phonons acoustiques. Ce phénomène entraîne une chute de la conductivité thermique de réseau survenue par augmentation du taux de relaxation des phonons et résultant de la diminution de la vitesse des paquets d'onde et de la modification de la dispersion des phonons.

En 2001, Qiu et al. [23] sont arrivés aux mêmes conclusions par des simulations de dynamique moléculaire et ont montré que les phonons de surface influençaient la dispersion de phonons acoustiques de cœur, lesquels tendent alors à occuper des états de plus faible énergie. De ce fait, l'influence de la température sur la conductivité thermique devient moins importante. Ils ont également démontré la contribution de la rugosité des interfaces dans la diminution de la contribution de réseau au transport de chaleur en ajoutant dans leurs modèles des imperfections de surfaces.

II. Les chalcogénures de bismuth

A partir de 1951, les chalcogénures de bismuth, principalement le tellure de bismuth et ses dérivés ternaires, deviennent des semi-conducteurs employés pour des applications thermoélectriques. En effet, l'association du bismuth et du tellure [24] a montré que ces semi-conducteurs possèdent l'un des facteurs de mérite les plus élevés à température ambiante avec un faible gap ($E_g = 0,13$ eV [25]). Ce n'est que plus tard, en 1957, que Ioffe et al. [12, 26] s'intéressent et élaborent des composés ternaires à base d'antimoine ou de sélénium $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ par substitution d'un atome de bismuth par un atome d'antimoine (type p) ou d'un atome de tellure par un atome de sélénium (type n). Ces composés se révèlent intéressants de par leurs propriétés. En effet, ils permettent de faire baisser la conductivité thermique par des fluctuations de masse de réseau sans influencer la conductivité électrique. De plus, l'effet du dopage, permet d'ajuster l'énergie de Fermi et donc d'optimiser le coefficient Seebeck. Le Tableau 1 donne les propriétés thermoélectriques de différents chalcogénures de bismuth à l'état monocristallin [27].

Matériau	n-p	n (10^{19} cm^{-3})	ρ ($\mu\Omega/\text{m}^{-1}$)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	κ ($\text{W}/\text{m.K}$)	Z (10^{-3} K^{-1})
Bi_2Te_3	n	2,3	10	212	-240	2,0	2,9
$\text{Sb}_2\text{Te}_3 \perp$	p	21	3,2	244	92	1,6	1,0
$\text{Sb}_2\text{Te}_3 //$	p	10	1,9	313	83	5,6	0,6
$\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$	p	4,8	10	176	194	1,3	3,0
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	p	3,5	13	177	225	1,4	2,9
$\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{1,55}\text{Te}_3$	p	3,9	8,89	190	206	1,5	3,2
$\text{Bi}_2\text{Sb}_{2,85}\text{Te}_{0,15}$	n	4,0	11	140	-223	1,6	2,8
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,925}\text{Se}_{0,075}$	n	4,3	11	150	-230	1,7	2,9

Tableau 1 : Propriétés thermoélectriques de chalcogénures de bismuth à l'état monocristallin [27].

1. Cristallochimie

Durant ces travaux, nous nous sommes principalement intéressés au composé ternaire dopé à l'antimoine $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, de type p (Tableau 1).

1.1. Structure cristallographique

Si l'on se réfère aux valeurs d'électronégativité selon Pauling, le bismuth (2,02), l'antimoine (2,05) et le tellure (2,09) sont très proches. Ainsi les composés binaires et ternaires sont considérés comme des solides iono-covalents. Ils cristallisent dans le système rhomboédrique simple qui appartient au groupe d'espace D_{3d}^5 (Classe $R\bar{3}m$) [28-31]. Le composé binaire contient deux atomes de bismuth pour trois atomes de tellure tandis que le composé ternaire contient deux atomes de bismuth pouvant être substitués par de l'antimoine (selon la valeur de x) et trois atomes de tellure. Pour plus de simplicité, ces composés sont représentés dans une maille hexagonale où l'on peut facilement observer la structure lamellaire de ceux-ci résultant de la succession de couches d'atomes. Ces couches sont disposées perpendiculairement à l'axe \vec{c} et se répètent selon le quintet de base suivant : $\text{Te}^{(1)}\text{-M-Te}^{(2)}\text{-M-Te}^{(1)}$ où M peut être du bismuth ou de l'antimoine suivant la composition du matériau (Figure 11). Les atomes $\text{Te}^{(1)}$ et $\text{Te}^{(2)}$ possèdent des environnements différents. En effet, les atomes $\text{Te}^{(1)}$ sont disposés dans des sites octaédriques composés de 3 $\text{Te}^{(2)}$ et 3 atomes de bismuth/antimoine ce qui conduit à un octaèdre déformé car les liaisons ne sont pas les mêmes. Les atomes $\text{Te}^{(2)}$ sont disposés dans des sites octaédriques composés de 6 atomes de bismuth/antimoine donc réguliers et ces derniers sont disposés dans des sites octaédriques composés de 3 $\text{Te}^{(1)}$ et 3 $\text{Te}^{(2)}$ formant un octaèdre déformé. Il semble important de distinguer les liaisons internes au quintet, de type iono-covalent ($\text{Te}^{(1)}\text{-M}$ et $\text{Te}^{(2)}\text{-M}$), et celles établies entre les quintets, de type Van der Waals ($\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$) [32, 33]. Ces dernières sont à la fois les plus faibles et les plus longues du cristal en raison du caractère faiblement ionique des atomes de tellure. Des interactions coulombiennes avec les couches profondes du quintet sont donc envisageables du fait des répulsions électrostatiques qui

existent entre deux atomes de tellure [34] ainsi qu'une forte anisotropie des propriétés due à la structure du cristal.

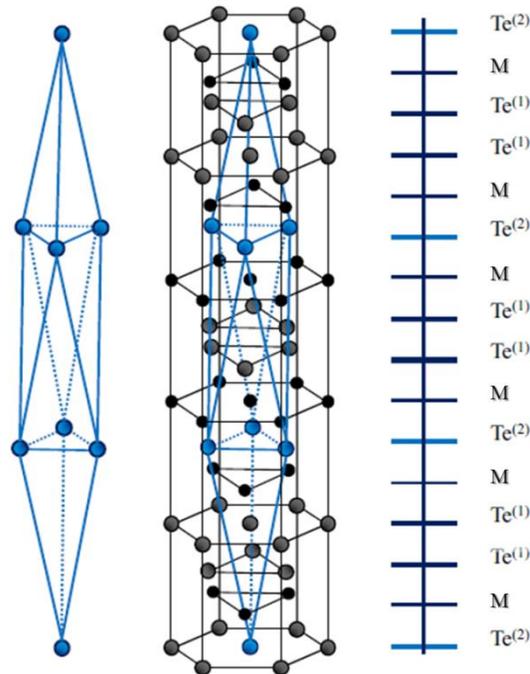


Figure 11 : Structure cristalline de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ en maille rhomboédrique(gauche), hexagonale (centre) ou par empilement d'atomes (droite) [35].

Les paramètres du réseau de Bi_2Te_3 et $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ sont très proches et le paramètre de maille c_h est constitué de l'empilement de trois quintets de base composés chacun de cinq plans alternés. Le Tableau 2 donne les valeurs des paramètres de maille hexagonale des composés ternaire pour différentes valeurs de x à 300 K et nous constatons une légère variation des paramètres de réseau en fonction de la composition.

Composition	Valeur de x	a (Å)	c (Å)
Bi_2Te_3 [28]	0	4,3852	30,483
Bi_2Te_3 [29]	0	4,3835	30,487
$(Bi_{0,5}Sb_{0,5})_2Te_3$ [36]	0,5	4,33	30,40
$(Bi_{0,25}Sb_{0,75})_2Te_3$ [37]	0,75	4,2842	30,5239
$(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$ [36]	0,8	4,30	30,28
Sb_2Te_3 [38]	1	4,264	30,458

Tableau 2 : Données bibliographiques des paramètres de maille des alliages $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$.

Les propriétés physiques de ces matériaux sont fortement anisotropes avec de fortes différences suivant une direction parallèle aux plan basal ou suivant la direction

perpendiculaire. Concernant les propriétés thermoélectriques, les plus grandes différences sont observées pour la conductivité électrique et la conductivité thermique en comparaison à la faible anisotropie observée pour le coefficient Seebeck. Ces observations mènent à un facteur de mérite plus important suivant le plan basal d'un facteur 2. Cette anisotropie est également observée pour d'autres propriétés comme le coefficient de diffusion [39] ou encore le coefficient d'expansion thermique [29].

1.2. Diagrammes de phase

Le tellure de bismuth et son homologue dopé à l'antimoine sont des semi-conducteurs d'aspect grisâtre dont les propriétés sont directement dépendantes de la composition exacte du matériau. Il semble donc important de s'intéresser aux diagrammes de phase de ces matériaux afin de comprendre ces modifications de propriétés. Celui du composé binaire apparaît en Figure 12 [40].

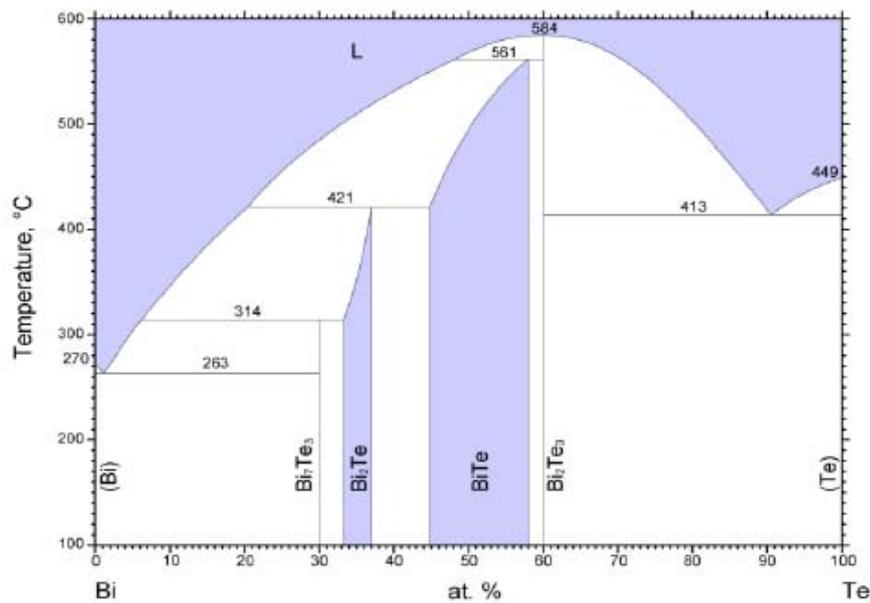


Figure 12 : Diagramme de phase du système BiTe [41].

Une température de fusion de 585°C avait initialement été trouvée par Satterthwaite [42] puis confirmée par Zhukov [43] pour le composé stœchiométrique Bi₂Te₃; valeur également approchée, sur la figure précédente, par Chizhevskaya [40]. Ce diagramme montre différentes phases, ou solutions solides, qui existent suivant le domaine de composition étudié et on notera que la solution solide limitée Bi₂Te₃ existe pour une composition en tellure comprise entre 59,8 et 60,2%.

Le diagramme de phase du tellure de bismuth dopé à l'antimoine (Figure 13) est plus complexe du fait de la présence d'antimoine [44]. La température de fusion est

augmentée à 612°C puis mesurée à 617°C [45] et, plus récemment, à 621,5°C [46] pour la solution solide $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$. Cette solution solide limitée, qui va principalement nous intéresser, existe pour un pourcentage atomique en tellure compris entre 59,40 et 59,95% à 250°C.

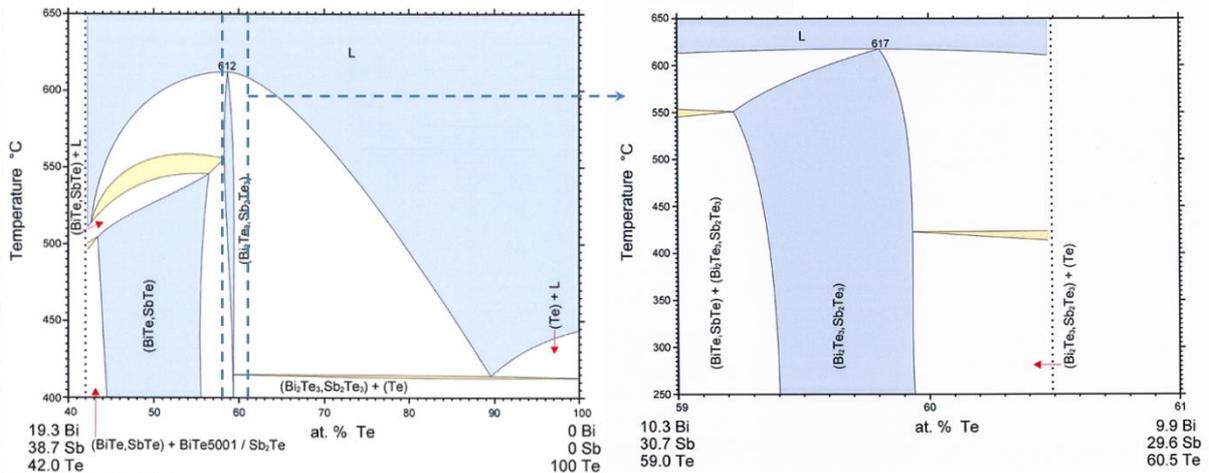


Figure 13 : Diagramme de phase du système BiSbTe [41].

A noter que si le liquidus est refroidi lentement, ces solutions se dissocient pour former des grains et joints de grains. Par contre, il est possible de stabiliser une solution solide sursaturée, par un refroidissement rapide, et ainsi obtenir une importante densité de défauts natifs thermodynamiquement stables [27].

Avec ces composés, les écarts à la stœchiométrie entraînent généralement l'apparition de défauts dans la structure du composé que ce soit des défauts d'empilement, majoritairement manifestés par des couches successives de bismuth, ou des défauts ponctuels dits défauts de Kröger. Parmi ces derniers, trois types de défauts sont possibles : les lacunes, les atomes insérés dans des sites interstitiels ou encore des défauts d'antisite où un atome occupe la position d'un atome différent rompant la périodicité chimique de la structure. Les lacunes et les défauts d'antisite sont souvent à l'origine d'un excès d'atome par rapport à un autre : excès de bismuth par exemple [18, 47, 48]. Un faible changement de la stœchiométrie du composé engendre la formation de défauts ponctuels, électriquement actifs, dans le réseau cristallin. La Figure 14a nous montre que pour un pourcentage atomique en tellure inférieur à 62,8%, un excès de bismuth est constaté menant à un composé de type p tandis qu'un pourcentage atomique en tellure supérieur à 62,8%, entraînant un déficit en bismuth, donne un composé de type n [49, 50]. Pour le composé ternaire à base d'antimoine (type p), la composition optimale a été déterminée comme celle pour laquelle la conductivité thermique κ (λ_L sur la Figure 14b) est minimale. D'après les

résultats de Birkholz, Rosi et Goldsmid [51-53], Nolas [54] a pu déterminer que la composition optimale désirée pour le composé ternaire correspondait à $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.

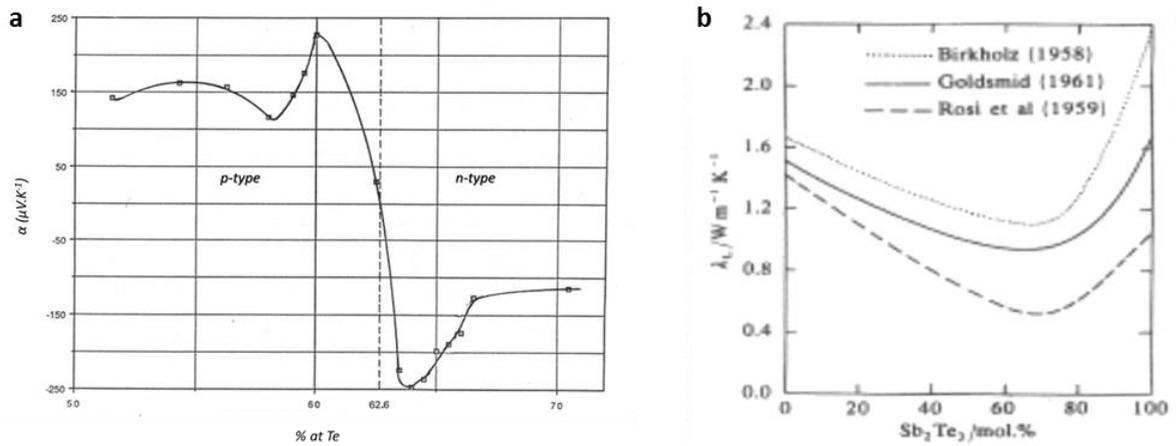
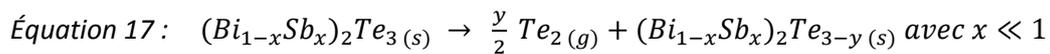


Figure 14 : Graphiques montrant les compositions optimales à atteindre selon le coefficient Seebeck pour le composé binaire (a) et selon la conductivité thermique pour le composé ternaire (b) [50, 54].

2. Stabilité et toxicité

Les chalcogénures de bismuth sont des composés non combustibles dont les points de fusion avoisinent les 600°C [43, 45]. Ceux-ci peuvent toutefois être décomposés à hautes températures libérant ainsi des vapeurs toxiques de tellure selon la réaction [55] :



A température ambiante dans les conditions normales de température et de pression, une couche d'oxyde peut se former à la surface du matériau. Une étude, sur le processus de formation et d'évolution des oxydes de surface en fonction du temps, a été réalisée sur le tellure de bismuth par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) par Bando et son équipe [56]. Cette étude montre que l'oxydation du tellure de bismuth conduit à la formation d'une couche adhérente constituée des oxydes Bi_2O_3 et TeO_2 [56-58]. La Figure 15 décrit l'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction du temps et démontre un comportement de passivation.

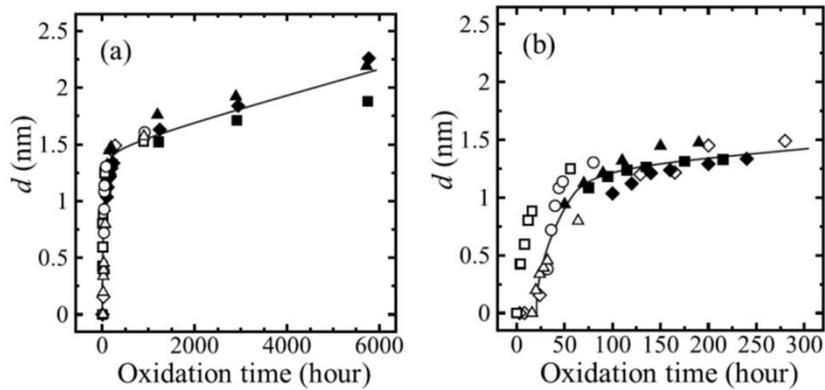


Figure 15 : Cinétique d'oxydation surfacique du tellure de bismuth sur une période de 6000 heures (a) avec zoom sur les 300 premières heures (b) [56].

Bien que très peu d'études sur la toxicité des chalcogénures de bismuth aient été réalisées, la communauté semble en accord sur le fait que ceux-ci ne présentent pas de gros risques pour la santé et l'environnement à condition de ne pas ingérer de grosses quantités de ces produits. De fait, nous pouvons nous intéresser aux différents éléments qui constituent les composés pour avoir une idée plus précise de leur toxicité. Le bismuth est un élément ne présentant pas de réels risques pour les organismes vivants car il s'absorbe faiblement. L'antimoine et le tellure sont, par contre, des éléments toxiques soumis à des normes spécifiques. La Valeur limite de Moyenne d'Exposition (VME) en antimoine est limitée à $0,5 \text{ mg/m}^3$ d'air et celle du tellure à $0,1 \text{ mg/m}^3$ d'air [59]. La limite bien inférieure pour le tellure se justifie car l'inhalation de ce dernier peut provoquer des somnolences, des maux de tête, des nausées, des douleurs abdominales ou encore des vomissements car il s'attaque directement au foie et au système nerveux central pouvant même conduire à un arrêt cardiaque.

En conclusion, il apparait que dans des utilisations à basses températures (bien inférieures à 600°C) et en absence de poudres des éléments individuels Te et Sb, le matériau BiSbTe ne présentent pas de risque particulier lié à son usage.

3. Nanostructuration de $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$: état de l'art

3.1. Résultats théoriques

Les premières approches, concernant les nanostructures de matériaux thermoélectriques, ont été réalisées par des simulations et des calculs théoriques. Ainsi, Hicks et Dresselhaus [15, 16] ont démontré la possibilité d'améliorer le facteur de mérite d'un facteur 10 pour des films de tellure de bismuth et d'un facteur 28 pour des nanofils du même composé lorsque la dimension caractéristique a est fixée à 5 \AA . En complément de ces simulations, Balandin et Wang [22] ont prévu une hausse importante du facteur de

mérite, jusqu'à le doubler, uniquement par une diminution de la conductivité thermique de réseau due au confinement spatial des phonons. Suite à ces études, Singh et Bhandari [60], considérant le confinement spatial des phonons et l'impact des interfaces sur le transport électronique, ont simulé des facteurs de mérite de 1,75 et 1,2 pour des nanofils polycristallins de tellure de bismuth, respectivement pour des diamètres de 10 et 20 nm. Ces résultats sont concordants à ceux de Bejenari et Kantser [61] qui observent également un décalage de la valeur maximale de ZT pour des températures plus importantes.

3.2. Résultats expérimentaux

Les études théoriques ont simulé des hausses importantes du facteur de mérite pour des nanostructures de matériaux thermoélectriques, malheureusement, dans la pratique, ce n'est pas aussi simple et nous allons voir que les résultats obtenus ne sont, pour la plupart, pas aussi déterminants. A noter que, dans la littérature, très peu de mesures de propriétés thermoélectriques sont réalisées sur des structures unidimensionnelles du fait de la difficulté d'accès à ces dimensions avec les techniques et dispositifs actuels.

Les premières études expérimentales sur les effets des interfaces sur la conductivité thermique datent de 1978, lorsque Boikov et al. [62] s'intéressent à la conductivité thermique de films de $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$. Les premiers résultats expérimentaux démontrent une amélioration des propriétés électroniques pour des super-réseaux alternant des couches de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 d'épaisseurs comprises entre 1 et 10 nm [63]. En 2000, Venkatasubramanian annonce un facteur de mérite de 2,4 pour cette même structure de type p [64] également étudiée par Touzelbaev et al. [65].

Concernant les structures unidimensionnelles, les résultats sont très encourageants et prometteurs et, malgré leur rareté, apportent la preuve expérimentale de l'influence des dimensions et de la rugosité des nanofils sur la conductivité thermique.

Ainsi, Hochbaum et al. [66] en 2008 ont constaté une chute importante de la conductivité thermique (facteur 100), approchant celle du silicium amorphe, pour des nanofils de silicium de 50 nm de diamètre et en déduisent un facteur de mérite de 0,6 bien supérieur au matériau massif. La même année, Boukai et al. [67] ont rapporté des réductions de κ équivalentes pour des nanofils de silicium de 20 nm lisses, cette fois-ci, et des réductions d'un facteur 200 pour des nanofils de 10 nm. Enfin ils ont mesuré un coefficient Seebeck de +400 $\mu\text{V/K}$ à 200 K sur ces derniers ce qui représente une valeur deux fois plus élevée que le matériau massif. Ils approximent alors un ZT de 1 et démontrent que le silicium peut devenir un matériau thermoélectrique intéressant à l'échelle nanométrique.

Pour les nanofils de matériaux $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$, seulement quelques auteurs constatent des baisses de la conductivité thermique [68-70] et malgré des mesures électroniques plus fréquentes aucune conclusion n'a pu être émise en raison de la disparité

importante des résultats du fait de l'étendue des techniques employées. Quelques résultats très intéressants ressortent tout de même avec des coefficients Seebeck de +270 $\mu\text{V/K}$ à 306 K pour des nanofils de Bi_2Te_3 [71], de -318 $\mu\text{V/K}$ à 300 K pour des nanofils de $\text{Bi}_{2,25}\text{Te}_{2,75}$ [72], de -630 $\mu\text{V/K}$ à 300 K pour des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Sb}_{0,6}\text{Te}_3$ [73] ou encore de +165 $\mu\text{V/K}$ à 300 K pour des nanofils de $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ [74]. Toutes ces mesures étant très délicates à réaliser, tout comme les mesures de compositions, des résultats expérimentaux complémentaires apparaissent encore nécessaires.

3.3. Elaboration de nanofils de $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$

Les structures unidimensionnelles peuvent être obtenues par des méthodes de croissances contrôlées : Metal Organic Chemical Vapor Deposition [75], Molecular Beam Epitaxy [76, 77], Stress-Induced Method [78], synthèses électrochimiques/chimiques consécutives [79] ou colloïdales [80]... D'autres méthodes ont également été employées permettant d'obtenir des nanofils, sans matrices poreuses, comme la croissance directe assistée par surfactant [81], la croissance spontanée perpendiculairement à un substrat [82-84], l'électrodéposition sur un substrat de graphite pyrolytique hautement orienté (High Oriented Pyrolytic Graphite HOPG) [58, 85], la méthode solvothermale [86, 87], en milieu organique à haute température [88] ou encore par réaction chimique en solution assistée par ultrasons [89]. Cependant, les nanofils sont généralement obtenus par remplissage de pores tubulaires nanométriques, de membranes poreuses, par électrodéposition. Cette méthode a fait son apparition en 1970 avec Possin [90], puis a été reprise en 1984 pour une optimisation par Williams [91] pour la fabrication de nanofils d'argent puis en 1994 par Martin [92] pour la synthèse de différents matériaux (polymères, semi-conducteur, métaux).

L'avantage de cette méthode réside dans l'orientation de tous les nanofils dans la même direction suivant l'épaisseur de la matrice. A partir de 1998, Zhang en collaboration avec Dresselhaus [93] a réalisé des structures unidimensionnelles de bismuth et d'alliage $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ par injection puis cristallisation de matériau liquide dans une matrice poreuse [93-95]. Des nanofils monocristallins de diamètre inférieur à 100 nm ont également été réalisés par cette méthode [94].

Cependant, la méthode la plus courante, de nos jours, reste le remplissage de membranes poreuses par voie électrochimique où la membrane métallisée joue le rôle d'électrode de travail et impose ainsi la géométrie des nanofils, méthode utilisée dans ces travaux et qui sera développée plus tard. Cette méthode se révèle très intéressante pour la fabrication de module Peltier car les nanofils emprisonnés dans la matrice, et occupant l'espace sur toute sa hauteur, sont électriquement connectables à leurs extrémités. Ainsi, en connectant entre elles des matrices contenant des matériaux de type p et des matrices contenant des matériaux de type n il est possible de réaliser un module [96]. L'épaisseur des membranes n'étant que de quelques dizaines de microns, cette approche permettrait de

développer des micro-dispositifs tels que des capteurs de température, des micro-refroidisseurs ou encore des systèmes microélectroniques autonomes de basse consommation.

4. Elaboration par électrochimie

Depuis les années 1950, et les premières élaborations de chalcogénures de bismuth [97], de nombreux protocoles de synthèse ont été imaginés et développés permettant d'accéder à des solides de morphologies et textures différentes. En effet, des méthodes d'élaboration, comme la mécanosynthèse [98, 99], conduisent à la formation de poudres ou de solides polycristallins dont la densification nécessite une méthode de frittage [100, 101] ou par pression [102]. Des monocristaux ou polycristaux de Bi_2Te_3 fortement orientés peuvent être obtenus par des méthodes plus directes de cristallisation (méthode de Czochralski) [103, 104] ou de déplacement de la zone fondue (Bridgman ou Travelling Heater Method) [105-108]. Tandis que les méthodes induisant des vitesses de croissance lentes sont valables pour les synthèses de couches minces comme l'ablation laser [109, 110], les dépôts physiques en phase vapeur [97, 111-115], MBE [116-118], MOCVD [63, 119, 120]. Alternativement, des méthodes en solution telles que les réactions électroless [79, 121] ou encore l'électrodéposition [122-131] ont été développées.

Cette dernière méthode, qui va nous intéresser, est simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite que peu d'équipements et se déroule à pression atmosphérique et température ambiante ce qui n'engendre pas de coûts importants. De plus, les dépôts peuvent être réalisés sur de grandes surfaces à des vitesses de croissances pouvant atteindre la dizaine de microns par heure et la morphologie, la cristallinité ou encore la composition des alliages peut être ajustée par modification des paramètres chimiques et électrochimiques. L'intérêt de ces travaux est d'adapter cette méthode à l'élaboration de nanostructures. Plusieurs exemples de cette réussite ont été établis avec des dépôts de géométrie contrôlée par le substrat [85, 132], de couches minces successives de compositions différentes [133, 134] ou encore d'autoassemblage de nanostructures issu de phénomènes de croissance préférentielle [135-137]. Cependant, même si l'électrodéposition est une méthode amenant de nombreux avantages, elle implique également quelques contraintes telles que le choix du substrat, qui doit être un bon conducteur électrique, et une connaissance approfondie des systèmes électrochimiques mis en jeu.

4.1. Notions d'électrodéposition

L'électrodéposition consiste en la réduction d'ions métalliques d'une solution sur un substrat conducteur. Dans le cas de système électrochimique simple, lorsqu'une électrode d'un métal M est immergée dans une solution contenant les ions correspondants M^{n+} , il s'établit un équilibre par échange électronique à l'interface métal/solution : $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}^0$.

L'électrode prend alors un potentiel E_{eq} défini par l'équation de Nernst (Équation 18) qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M et de l'activité des espèces M^{n+} dans la solution.

$$\text{Équation 18 : } E_{eq} = E_{M^{n+}/M}^0 + \left(\frac{RT}{n_e F}\right) \ln(\alpha_{M^{n+}})$$

Si le potentiel de l'électrode est modifié par une source externe, l'équilibre électrochimique est rompu et peut s'ensuivre plusieurs types de phénomènes : chimiques, cristallisation, transfert de charge, transport de matière... La surtension η_E (Équation 19) caractérise alors l'écart à l'équilibre :

$$\text{Équation 19 : } \eta_E = E - E_{eq}$$

Pour de faibles surtensions, la cinétique d'électrodéposition est contrôlée par les réactions de transfert de charge ou de cristallisation et est décrite par la loi d'Arrhénius. Pour de fortes surtensions, la cinétique est contrôlée par le transport de matière décrit par les lois de Fick.

L'électrocristallisation est un phénomène de croissance régi par différentes étapes. La première étape consiste en la diffusion des cations métalliques et leur adsorption à la surface de l'électrode. Les adions viennent y occuper les sites de moindre énergie correspondant, en général, aux défauts ponctuels de surface (dislocations, lacunes, marches,...). Il s'en suit alors un transfert électronique conduisant à la formation de germes de croissance, c'est la phase de nucléation. Suivant les affinités énergétiques entre le substrat et les cations, la croissance peut s'effectuer suivant différents modes bidimensionnels (couche par couche) ou tridimensionnels et pour des vitesses de croissance de germes homogènes (instantané) ou non (progressif). L'électrodéposition ne conduit généralement pas à une croissance épitaxiale à l'exception de la méthode ECALE [130, 138-140] consistant, pour Bi_2Te_3 , à la croissance alternée de monocouches individuelles des éléments adsorbés Bi et Te. La morphologie du dépôt va donc dépendre fortement de la compétition entre la formation d'un nouveau nucléi et la croissance de ceux existants.

La réduction des cations entraîne la diminution de leur concentration au voisinage de l'électrode qui tend à être nulle. Le régime de transition correspond aux premiers instants de croissance qui se retrouvent principalement régies par la cinétique de transfert de charge. Progressivement, le transport de matière des espèces électroactives en solution va limiter les réactions électrochimiques. L'apport de nouvelles espèces à l'interface peut se faire de plusieurs façons : par convection, en agitant l'électrolyte, par migration, via le champ électrique existant au sein de l'électrolyte, ou par diffusion, sous l'effet du gradient de

concentration. Dans ce dernier cas, le flux de matière est décrit par les lois de Fick et le taux de croissance dépend des coefficients de diffusion des cations ainsi que de leur concentration dans le milieu considéré.

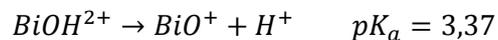
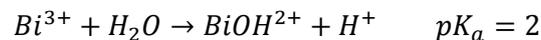
4.2. Diagrammes d'équilibre potentiel/pH

Les trois éléments qui vont nous intéresser pour ces travaux sont le bismuth, l'antimoine et le tellure et les domaines de stabilités et d'équilibres, de chacun de ces éléments, ont été établis par Pourbaix [141] et sont donnés sur les Figure 16 à Figure 18.

4.2.1. Chimie du bismuth

Le bismuth, de numéro atomique 83, fait partie de la colonne V du tableau périodique des éléments et est un pnictogène. Sa configuration électronique est $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$. En milieu aqueux, selon le pH de la solution et la concentration, il peut se présenter sous la forme d'espèces dissoutes au degré +III (Bi^{3+} , BiOH^{2+} , BiO^+) ou +V (BiO^{3-}) en milieu très basique (Figure 16).

Cependant, seul l'état +III permet l'obtention de solutions concentrées en cet élément. Compte tenu de sa taille et de sa charge, le cation Bi^{3+} développe un caractère acide, en solution aqueuse, caractérisé par les équations suivantes [141] :



Donc le bismuth élémentaire peut être oxydé en cation bismutheux Bi^{3+} et bismuthyles BiOH^{2+} et BiO^+ , tous incolores, et en oxyde Bi_2O_3 , jaune clair.

D'après le diagramme de stabilité du système bismuth/eau (Figure 16), il apparaît plusieurs composés thermodynamiquement stables en présence d'eau, même aérée, mais aussi en présence de la plupart des solutions acides, alcalines ou neutres. Le bismuth est soluble dans les acides et forme, le plus souvent, des cations trivalents stables qui s'hydrolysent en présence d'un excès d'eau. Afin d'avoir des cations Bi^{3+} , du nitrate de bismuth pentahydraté $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est dissout en milieu acide pour la préparation des solutions.

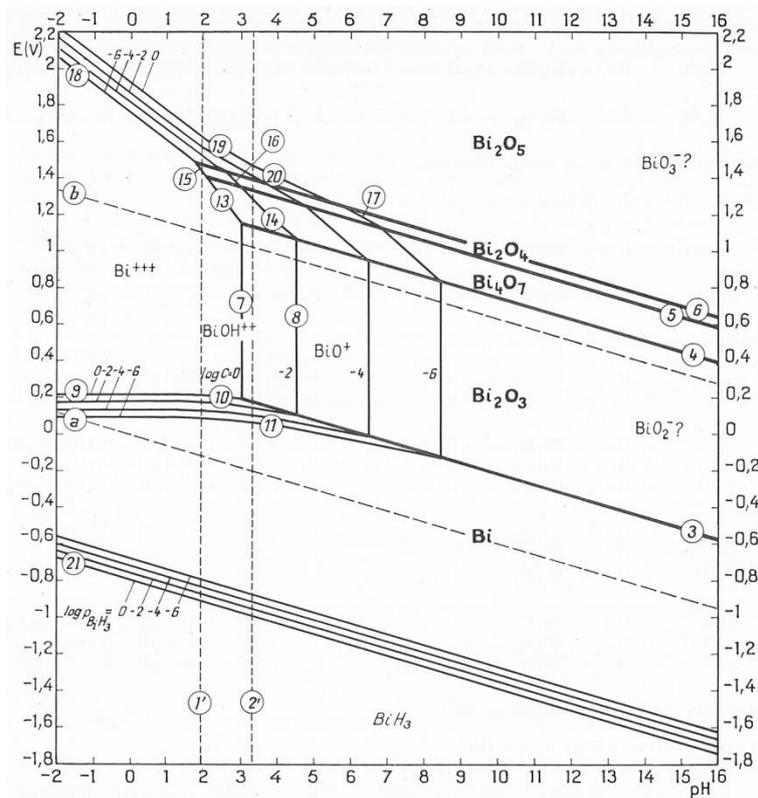
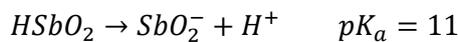
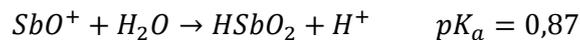


Figure 16 : Diagramme d'équilibres potentiel/pH du système bismuth/eau à 25°C [141].

4.2.2. Chimie de l'antimoine

Tout comme le bismuth, l'antimoine, de numéro atomique 51, fait partie de la colonne V du tableau périodique des éléments et est également un pnictogène. Sa configuration électronique est donc identique, $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$. Les valences les plus courantes de l'antimoine sont +III (SbO^+ , $HSbO_2$, SbO_2^-) et +V (SbO_2^+ , SbO_3^-) (Figure 17). Le cation Sb^{+III} dégage également un caractère acide selon les équations suivantes [141] :



L'antimoine trivalent va principalement s'oxyder en cation antimonyle SbO^+ . Le dioxyde de triantimoine Sb_2O_3 et les solutions antimonieuses décrites dans la Figure 17 sont thermodynamiquement stables en présence d'eau et de solutions aqueuses.

La réduction électrochimique de Sb^{+III} peut se faire en milieu acide, basique, mais également complexant. En effet, l'antimoine trivalent étant peu soluble dans l'eau (0,05mM [142, 143]), l'ajout d'un agent complexant est indispensable en solutions aqueuses. Les solutions sont donc préparées en solution acide à partir de Sb_2O_3 et en présence d'acide tartrique $C_4H_6O_6$ comme agent complexant.

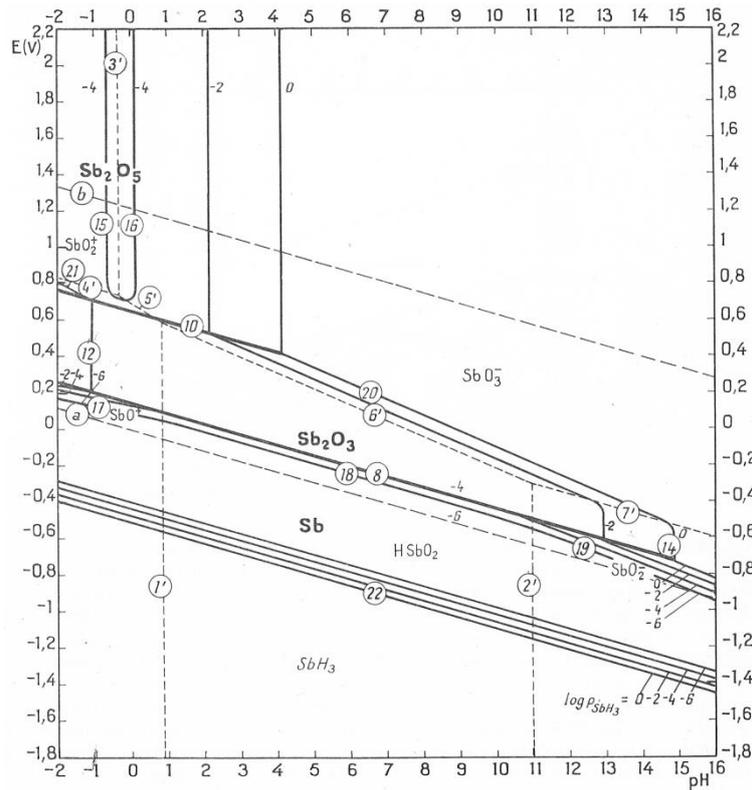
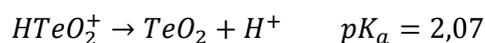
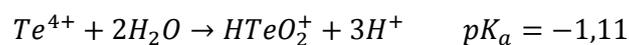


Figure 17 : Diagramme d'équilibres potentiel/pH du système antimoine/eau à 25°C [141].

4.2.3. Chimie du tellure

Le tellure, de numéro atomique 52, fait partie de la colonne VI et est donc un métalloïde du groupe des chalcogènes. Sa configuration électronique est $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^4$. Les états de valence les plus fréquents sont -II, +II, +IV et +VI. Des espèces solubles compatibles avec le domaine de l'eau existent au degré +IV et possèdent un caractère acide très prononcé selon les équations [141] :



D'après le diagramme de stabilité (Figure 18), le tellure apparaît comme un élément stable en milieu aqueux. Le tellure élémentaire Te^0 s'oxyde en milieu acide sous forme d'ions $HTeO_2^+$ et Te^{4+} et en solution basique ou neutre sous forme d'ions $HTeO_3^{2+}$ et TeO_3^{2-} . Nous avons donc sélectionné un milieu acide pour la dissolution du tellure et ainsi le stabiliser à l'état de valence +IV.

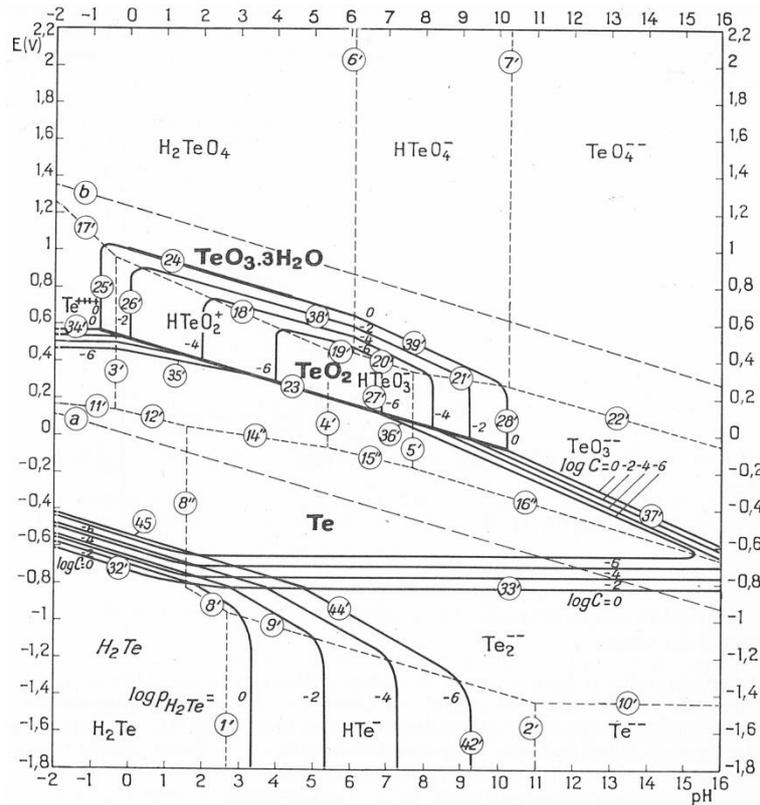


Figure 18 : Diagramme d'équilibres potentiel/pH du système tellure/eau à 25°C [141].

4.2.4. Bilan

D'après les données précédentes la préparation des solutions électrolytiques doit se faire en milieu acide, nous avons donc choisi l'acide nitrique à une concentration 1M. Nous utilisons du tellure élémentaire Te^0 , du bismuth pentahydraté $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et du trioxyde de diantimoine Sb_2O_3 comme précurseurs pour ces préparations. Le tellure est d'abord dissout dans l'acide nitrique concentré auquel est ensuite ajouté le bismuth tandis que l'antimoine est dissout dans une solution d'acide tartrique concentrée. Les deux solutions sont ensuite mélangées et contiennent les ions bismuth, antimoine et tellure sous forme majoritaire Bi^{3+} , Sb^{+III} complexés et HTeO_2^+ .

4.3. Electrodéposition de films de BiSbTe

L'une des applications majoritaires des films de matériaux thermoélectriques est la fabrication industrielle de composants en micro-électronique tels que les générateurs de basse puissance ou encore les micro-refroidisseurs.

Les premiers travaux d'électrodéposition de chalcogénures ont été réalisés en 1978 par Panicker et al. [144] et Kroger [145] qui ont obtenu des films uniformes de CdTe, de

stœchiométrie contrôlée, à partir de solutions aqueuses. Des films minces de CdSe ont également été obtenus suite à des recherches de Shen et al. [146] en 2005.

En 1993, Takahashi et son équipe [122] démontrent que l'électrodéposition est une technique de synthèse adaptée à la formation de chalcogénures de bismuth. Ils parviennent à obtenir, par voie potentiostatique, un film noirâtre contenant du bismuth et du tellure et l'année suivante [147] ils montrent qu'il est possible de faire varier la composition de ces films en ajustant les concentrations en Bi^{3+} et Te^{+IV} de l'électrolyte. Plus tard, Magri et al. [123] démontrent pour la première fois leur synthèse par voie galvanostatique. Cependant, tous les films obtenus jusque-là présentent une conduction de type n et seuls les travaux de Mamedov [148], films biphasés ($\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$), puis Glatz [149], par électrodéposition pulsée, démontrent en milieu aqueux la synthèse de films de type p sans traitement thermique post-déposition.

L'intérêt du dopage du tellure de bismuth fait alors son apparition et Fleurial [150], en 1999, montre que l'obtention d'un composé ternaire à base d'antimoine $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ est possible par électrodéposition directe à l'aide de solutions aqueuses en milieu acide nitrique. Des agents complexants, tels que les ions chlorures et tartrates, ont dû être ajoutés aux solutions aqueuses pour permettre l'obtention de solutions suffisamment concentrées en antimoine pour obtenir la stœchiométrie recherchée.

Au milieu des années 2000, Del Frari et al. [151, 152] ont obtenu des films minces de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, sur inox et or, en modes continu et pulsé dans un électrolyte d'acide perchlorique, acide tartrique. Les résultats en mode continu ont abouti à des composés de stœchiométrie proche de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. En 2010, Richoux et al. [153] ont amélioré la morphologie des films en procédant en mode impulsif. Directement après synthèse, la composition obtenue est toujours proche de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et le coefficient Seebeck maximal mesuré est de l'ordre de $+230 \mu\text{V}/\text{K}$ à 300K correspondant à un semi-conducteur de type p.

Par la suite, des recherches ont été menées dans des électrolytes d'acide nitrique en utilisant comme agent complexant de l'acide citrique. Ainsi en 2009, Xiaohong Li et al. [154] ont pu réaliser des films potentiostatiques à $-80 \text{ mV}/\text{SCE}$ de composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Des mesures physiques ont été réalisées et le coefficient Seebeck optimal mesuré à température ambiante est de $+122 \mu\text{V}/\text{K}$. La même année, Lim et al. [155] ont également électrodéposé des films minces de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ mais en mode galvanostatique à différentes densités de courant. Le facteur de mérite maximal mesuré est de $1,2\text{E}-4 \text{ W}/\text{K}^2\text{m}$ pour un film déposé à $0,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ fortement enrichi en tellure. En 2010, Kuleshova et al. [156] ont continué les recherches sur l'électrodéposition de films ternaires tout en ajoutant un surfactant dans l'électrolyte, le ligninsulfonate de sodium. L'utilisation de ce produit a permis d'observer une meilleure structuration des films et des propriétés thermoélectriques bien supérieures qu'en son absence (coefficient Seebeck de l'ordre de $+200$ à $+250 \mu\text{V}/\text{K}$). Grâce à des analyses

EPMA, il a également été montré que pour les mêmes conditions opératoires, la composition chimique des films varie légèrement avec et sans l'utilisation du surfactant.

Dans le même temps, Li et al. [157] ont procédé à des électrodépositions de films de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_y$ à potentiel imposé dans des électrolytes d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique avec différentes concentrations en cations. Ils ont pu observer, après ajustement du potentiel de dépôt en fonction de l'électrolyte, que la structure du composé obtenu correspond à celle du composé $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ avec chacun des électrolytes. Cependant, la morphologie et les propriétés physiques varient fortement d'un électrolyte à l'autre. Le meilleur coefficient Seebeck, +213 $\mu\text{V}/\text{K}$ à 300 K, ayant été obtenu pour un film, de composition $\text{Bi}_{0,47}\text{Sb}_{1,36}\text{Te}_{3,17}$, synthétisé en milieu acide nitrique à -0,5 V/SCE mais dont la morphologie est limitée. Alors que le meilleur film, $\text{Bi}_{0,22}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_{3,3}$, possédant la meilleure morphologie, la plus petite résistivité ($1,27\text{E}-4 \Omega\cdot\text{m}$), le plus grand facteur de puissance ($111,5 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$) et un coefficient Seebeck de +119 $\mu\text{V}/\text{K}$ à 300 K a été préparé à -0,1 V/SCE dans l'électrolyte d'acide chlorhydrique.

L'année suivante, Li et al. [158], après avoir testé différents électrolytes aqueux, se sont intéressés à l'électrodéposition potentiostatique de films en milieu non-aqueux et ont utilisé du DMSO (diméthylsulfoxyde). Le meilleur coefficient Seebeck, +85 $\mu\text{V}/\text{K}$, a été obtenu pour un film de composition $\text{Bi}_{0,49}\text{Sb}_{1,53}\text{Te}_{2,98}$, la plus proche de la stœchiométrie. Celui-ci a été synthétisé à un potentiel de -200 mV/SCE et a subi un traitement thermique à 200°C sous atmosphère d'azote durant 4 h. Il a été montré qu'après ce traitement tous les films présentaient des propriétés de type p. Cette étude a également permis de prouver qu'il était également possible de réaliser des matériaux thermoélectriques en milieu non-aqueux de DMSO.

En 2010, Golgovici et al. [159] se sont intéressés à l'électrodéposition de films de BiTe, SbTe et BiSbTe en milieu liquide ionique à base de chlorure de choline et d'acide malonique de 80 à 85°C avec différentes concentrations en cations. Des films ont été déposés sur substrat de cuivre par électrolyse à potentiel contrôlé et les premiers résultats sont encourageants pour la suite.

De nombreuses publications sur les films électrodéposés de tellure de bismuth présentent des études d'orientations cristallines. En effet, les films obtenus sont généralement polycristallins et fortement orientés selon une direction cristallographique préférentielle. Ainsi, se dégagent, des orientations prédominantes selon les directions perpendiculaires aux plans (100), (010) et (001) pour lesquelles l'axe \vec{c} est parallèle au substrat [126, 150, 160]. Malgré tout, certaines publications font référence à des orientations selon la direction perpendiculaire aux plans (015) ou encore (10.10) [161] et il est donc difficile de faire un lien direct entre les conditions de synthèse, le substrat utilisé et l'orientation cristalline résultante. Cependant, cette donnée est primordiale pour les

applications thermoélectriques auxquelles nous les destinons du fait de l'anisotropie du facteur de mérite. Le Tableau 3 donne des données bibliographiques de l'anisotropie des propriétés thermoélectriques des matériaux Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 .

Anisotropie	Bi_2Te_3 [50]	Sb_2Te_3 [162]
S_{11}/S_{33}	~ 1	1 – 1,5
σ_{11}/σ_{33}	4 – 7	3 – 5
κ_{11}/κ_{33}	2 – 2,5	4 – 7
Z_{11}/Z_{33}	~ 2	1 – 3

Tableau 3 : Anisotropie des propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 où 11 est une direction parallèle au plan basal et 33 une direction perpendiculaire.

4.4. Electrodeposition de nanofils de BiSbTe

De nombreux travaux sur l'électrodeposition et la caractérisation de nanofils peuvent également être cités. Ces nanofils sont, dans la plupart des cas, formés par électrodeposition dans des pores tubulaires de matrices organiques (polycarbonate, polyimide), inorganiques (alumine par exemple) ou encore vitreuses. Cependant, les premières techniques utilisées ont été la transformation de nanofils de bismuth ou de tellure [88, 163, 164] ou encore le remplacement galvanique de nanofils de nickel par réaction électroless [165].

La méthode usuelle d'élaboration de nanofils repose donc sur l'utilisation de membranes mésoporeuses. La géométrie des dépôts est alors imposée par les pores de la membrane ; la section du nanofil correspondant donc à la surface du pore et sa longueur à l'épaisseur de la membrane. Des métaux [166, 167], semi-conducteurs [168], semi-métaux [169] ou polymères conducteurs [170] sont synthétisables par cette méthode tout comme les nanofils ou nanotubes [170, 171] homogènes, multicouches [172-174] ou encore de type core-shell (cœur-coquille) [170].

Les membranes les plus utilisées pour ce type d'expérience sont les membranes d'alumine poreuses car celles-ci sont compatibles chimiquement et utilisables à haute température. Elles possèdent une forte résistance mécanique, sont homogènes et permettent le contrôle des dimensions des pores. Les premiers travaux sur ces matrices d'alumine ont été menés par Klein et son équipe en 1993 avec la synthèse de nanofils de CdSe [132]. Puis, en 1999, Sapp et Martin ont fabriqué des nanofils de Bi_2Te_3 [175]. Ces travaux se sont ensuite diversifiés et des nanofils de ternaire BiTeSe et BiSbTe ont également été déposés par Martin-Gonzalez et al. en 2003 [176, 177].

Plus tard, quelques travaux d'électrodeposition de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ sur membranes organiques en polycarbonate et polyimide ont été entrepris. Les premiers résultats sont obtenus par Xiao et al. [178] en 2007 sur des membranes commerciales en polycarbonate

puis, plus tard, par Sima et al [179]. Dans ces études, une composition de solution a, tout d'abord, été définie par une étude préalable sur films dans un électrolyte d'acide nitrique, acide tartrique puis les conditions expérimentales ont été réutilisées pour la synthèse de nanofils. Dans la première étude, en mode continu, des analyses MEB-EDS, par des vues en coupe de membranes remplies, montrent une composition $\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_3$ avec une forte orientation selon le plan (015) tandis que la seconde étude, en mode impulsif, montre l'obtention de tubes de composition $\text{Bi}_{0,3}\text{Sb}_{1,1}\text{Te}_{3,6}$. Néanmoins, l'absence d'analyses TEM dans ces études ne permet pas d'avoir d'informations sur la cristallinité, la taille des grains ni la composition locale.

Des résultats similaires ont été obtenus par Li et al. en 2009 [154] dans des membranes poreuses de kapton avec une orientation suivant les plans (110). Récemment, Mannam et Davis [73] ont obtenu des nanofils de type $\text{Bi}_2\text{Sb}_{0,6}\text{Te}_3$ riches en bismuth. Les analyses MEB et DRX montrent des nanofils avec des diamètres non homogènes et des surfaces rugueuses.

De ces études, il apparaît qu'un large excès d'antimoine dans l'électrolyte est nécessaire afin d'obtenir des compositions proches de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. A partir de la littérature peu d'informations sont disponibles sur la cristallinité des nanofils, élément clé pour la mobilité des porteurs de charges dans les nanostructures. Il apparaît toutefois, que, comme pour les films, les orientations préférentielles des nanostructures fortement texturées sont de type (110) [57, 72, 154, 180-184] ou perpendiculaire aux plans (012) [185] ou (015) [73, 178, 179, 186-189].

Les mesures étant difficiles, il y a très peu de données concernant les propriétés thermoélectriques des nanofils même si le développement de la technologie tend à rendre ces mesures plus efficaces et récurrentes. De nos jours, deux types de caractérisations sont réalisables : soit sur des ensembles de nanofils emprisonnés dans la matrice hôte, soit sur des nanofils isolés. A noter que quelle que soit la méthode utilisée, une forte divergence des propriétés est observée et les résultats ne semblent pas reproductibles. Ainsi, les valeurs de coefficient Seebeck sont très contrastées et varient de -318 à +270 $\mu\text{V}/\text{K}$ pour le composé binaire et de -630 à +156 $\mu\text{V}/\text{K}$ pour le composé ternaire (Tableau 4).

Composition	Membrane	Diametre (nm)	Longueur (μm)	Méthode de caractérisation	S ($\mu\text{V/K}$)	Référence
Bi_2Te_3	Alumine	50	100	Ensemble	+270	Wang [71]
Bi_2Te_3	-	50	-	Individuel	+260 -25	Zhou [190]
$\text{Bi}_{2,38}\text{Te}_{2,62}$	Alumine	200	55	Ensemble	-100	Jones [95]
$\text{Bi}_{2,25}\text{Te}_{2,75}$ $\text{Bi}_{2,38}\text{Te}_{2,62}$	Alumine	40	50	Ensemble	+12 +33	Lee [191]
$\text{Bi}_{2,3}\text{Te}_{2,7}$ $\text{Bi}_{2,7}\text{Te}_{2,3}$	-	20	-	Ensemble	+117 -318	Mannam [72]
$\text{Bi}_{2,15}\text{Te}_{2,85}$	Alumine	55	-	Individuel	-70	Mavrokefalos [192]
Bi_xTe_y	Alumine	50	25	Ensemble	+46,6 à +55	Lee [193]
$\text{Bi}_{1,85}\text{Te}_{3,15}$	Alumine	120	>20	Ensemble	-65	Chen [69]
$\text{Bi}_{2,85}\text{Te}_{2,15}$ $\text{Bi}_{1,85}\text{Te}_{3,15}$	Polycarbonate	200	-	Ensemble	+11,5 -48	Pinisetty [194]
$\text{Bi}_2\text{Sb}_{0,6}\text{Te}_3$	Polycarbonate	50	6	Ensemble	-630	Mannam [73]
$\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$	Alumine	200	50	Individuel	+156	Bassler [74]

Tableau 4 : Etat de l'art sur le coefficient Seebeck de nanofils de chalcogénures de bismuth et sa méthode de caractérisation.

Ces résultats dépendent également de la composition, de la taille ou encore du diamètre des nanofils caractérisés ce qui peut expliquer ces fortes variations. Notons que, contrairement aux films de tellure de bismuth qui nécessitent généralement un recuit, des nanofils de type p peuvent directement être synthétisés en milieu confiné [71, 190, 191, 193, 194]. Pour le tellure de bismuth dopé à l'antimoine, un traitement thermique sous atmosphère de tellure a permis d'augmenter la valeur du coefficient Seebeck d'un composé $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ de +127 à +156 $\mu\text{V/K}$ [74] tandis qu'un composé ayant une composition pauvre en antimoine, $\text{Bi}_2\text{Sb}_{0,6}\text{Te}_3$, va présenter des caractéristiques de type n malgré ce dopage [73].

Des mesures de conductivité thermique d'un ensemble de nanofils de tellure de bismuth ont également été réalisées et des valeurs très dispersées allant de 0,69 à 1,37 W/m.K ont été obtenues [68-70]. Celles-ci sont inférieures à celle de l'alumine (30 W/m.K à 300 K) et d'un ordre de grandeur plus petit par rapport au matériau massif. Concernant le matériau ternaire, le peu de valeurs existantes dans la littérature font état d'une conductivité thermique aux alentours de 1,4 W/m.K à 300 K [184].

Ceci nous amène donc à l'évaluation du facteur adimensionnel de mérite ZT dont les valeurs expérimentales obtenues sont inférieures à 0,1 à 300 K [69, 190, 192] donc plus faibles que les meilleures valeurs données pour le matériau massif Bi₂Te₃. Cependant, les résultats les plus récents dans la plage de températures comprises entre 150 et 350 K laisse présager un décalage de la valeur maximale vers de plus hautes températures. Un facteur de pouvoir $S^2\sigma$ de 1750 $\mu\text{W}/\text{m.K}^2$ a quant à lui été obtenu par Bassler [74] pour le composé Bi₁₅Sb₂₉Te₅₆. D'après les auteurs, ces performances modestes sont liées à des compositions inadéquates qui conduisent à des pouvoirs thermoélectriques faibles.

III. Bilan et objectifs

Les principaux objectifs de nos travaux résident dans la synthèse de nanofils de chalcogénures de bismuth de type p, à l'intérieur des pores de membranes de dimensions contrôlées. Aux vues des travaux antérieurs, il apparait essentiel de contrôler leur composition ainsi que leur cristallinité afin d'avoir des propriétés thermoélectriques optimales. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur des études des coefficients de diffusion, de chacun des cations présents en solution, sur électrode plane et dans les pores des membranes afin d'ajuster convenablement les rapports de concentrations des cations dans les électrolytes. Nous avons étudié la morphologie, la cristallinité et la composition des nanofils par Microscopie Electronique en Transmission (MET) en fonction des conditions électrochimiques de dépôt et des différents types d'électrolytes et de membranes. Et enfin, nous avons mesuré les propriétés thermoélectriques de ces nanofils afin de cibler la composition pour laquelle les valeurs sont optimales.

Chapitre 2 :

*Conditions
expérimentales
générales*

Dans ce chapitre, nous allons décrire les conditions expérimentales qui ont été utilisées au cours des études de ce manuscrit. Ainsi, nous exposerons dans un premier temps, les différents types de membranes poreuses utilisées pour nos expérimentations et nous décrirons également toutes les caractérisations que nous avons effectuées sur celles-ci préalablement aux dépôts de nanofils. Nous examinerons également quels sont les différents paramètres qui peuvent influencer sur ces matrices et comment les contrôler. Ensuite, nous verrons comment ont été définis les paramètres expérimentaux de déposition et comment les concentrations des électrolytes ont été définies selon les moyens mis en œuvre et les besoins ressentis.

I. Matrices mésoporeuses

Pour notre étude, et plus particulièrement dans notre montage électrochimique, nous utilisons des matrices mésoporeuses en tant qu'électrodes de travail pour permettre l'élaboration de nanofils. Pour cela, différents types de matrices ont été utilisées, principalement des matrices en polycarbonate (PC), choix que nous justifierons, sachant que des tests avec des matrices de type alumine (Al_2O_3) ou polyimide (PI) ont également été réalisés. Les propriétés des membranes étant très importantes le choix de celles-ci se révèle donc primordial pour la suite de notre étude. Une fois le matériau de la membrane choisie, d'autres paramètres vont être déterminants comme, par exemple, la taille des pores contenus dans celle-ci, leur densité, l'épaisseur de la membrane, son diamètre ou encore le fait qu'elle ait subi ou non un traitement de surface hydrophile au polyvinylpyrrolidone (PVP). Tous ces paramètres ont été étudiés pour les membranes que nous avons à notre disposition qu'elles soient issues de produits commerciaux (membranes de filtration) ou de matrices irradiées au sein de laboratoire de recherche.

Dans un premier temps, nous examinerons les types de membranes dont nous disposons, leurs caractéristiques principales et nous établirons les avantages et inconvénients de chaque type de membrane. Nous détaillerons également les protocoles d'élaboration spécifiques à chacune d'elles.

Dans un deuxième temps, nous verrons comment ces membranes ont été intégrées en tant qu'électrode de travail dans notre montage électrochimique que nous présenterons également. Nous nous attarderons sur les spécificités de cette intégration et nous verrons quelles techniques ont été testées afin de l'améliorer et quels sont les problèmes qui ont pu être rencontrés.

1. Généralités

Les membranes de filtration sont utilisées depuis quelques années comme des « moules » dans lesquelles il est possible de fabriquer des nanofils. De par leur géométrie et leurs pores parallèles, homogènes et de rapports longueur/diamètre élevés, elles permettent la croissance de nanofils à travers les pores tubulaires qui les traversent. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont opté pour cette technique et ils utilisent en majorité des membranes minérales d'alumine [57, 71, 175, 177, 180, 186, 187, 191, 195-197] car celles-ci présentent des caractéristiques intéressantes détaillées ci-après.

1.1. Les membranes minérales d'alumine

Les membranes d'alumine sont obtenues par anodisation d'un film d'aluminium dans un électrolyte acide. Une couche d'oxyde est alors obtenue et l'action simultanée de la formation d'un oxyde de surface et de la dissolution de celui-ci par le milieu conduit à la formation des pores. Les caractéristiques de cette membrane sont donc directement liées aux conditions d'anodisation (acide utilisé, concentration, température) mais également à la pureté du matériau précurseur. Ainsi, il est possible d'obtenir un réseau de pores avec des diamètres contrôlés présentant une disposition ordonnée et périodique avec des densités de pores très élevées ($>10^9 \text{ cm}^{-2}$). Une large gamme de diamètre et de longueur de pores peut être obtenue allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres pour le diamètre et de quelques microns à plusieurs centaines de microns pour la longueur.

La particularité des membranes minérales réside dans leur forte stabilité thermique ce qui permet d'élaborer des nanofils à haute température ou pour lesquels un traitement thermique est nécessaire [93-95]. En contrepartie, cette membrane ne pourra pas être utilisée avec des électrolytes trop acides ou trop alcalins mais surtout celle-ci ne permettra pas son insertion dans des modules thermoélectriques [96] du fait de sa forte conductivité thermique (0,98 W/m.K). En effet, Borca-Tasciuc [68] et Biswas [198] et leurs équipes respectives ont montré que l'alumine induit un court-circuit thermique.

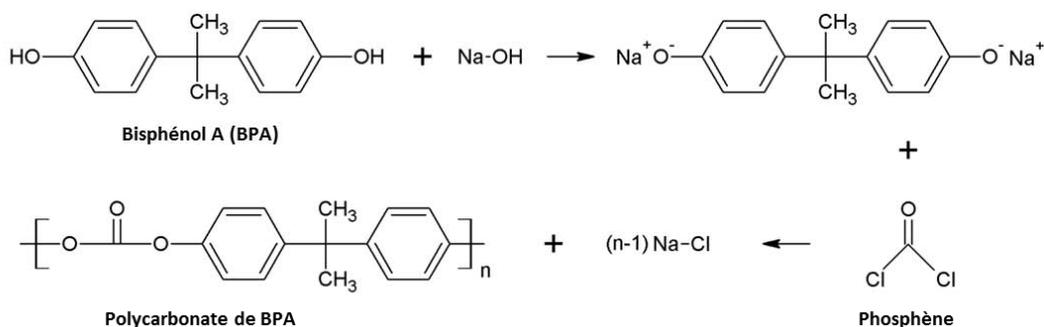
1.2. Les membranes organiques

Des études ont alors été entreprises dans des membranes organiques [73, 154, 178, 179, 181, 199] car elles présentent des propriétés plus adaptées à une perspective directe dans des micro-modules Peltier. En effet, celles-ci sont amorphes et possèdent des conductivités thermiques bien inférieures aux membranes minérales. Leur préparation résulte d'une méthode physique, qui consiste à irradier un film de polymère par un faisceau d'ions lourds, suivie d'une dissolution chimique sélective au niveau des canaux rectilignes définis par le passage des ions. La densité de pores est alors déterminée par la fluence du faisceau d'ions lourds (de 10^4 à 10^9 cm^{-2}). Cependant, une densité de pores importante,

permettant de se rapprocher de la configuration des membranes minérales, va introduire nombre de défauts au niveau des pores. L'épaisseur du film irradié donne ainsi la longueur des pores tandis que le diamètre de ceux-ci va dépendre des conditions employées lors de la dissolution sélective du polymère [200]. Tout ceci étant toutefois limité à un rapport diamètre sur longueur de 1/1000 pour que les pores soient débouchant.

Parmi les membranes organiques, nous pouvons recenser les membranes à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [199], de polyéthylène téréphtalate (PET), de polyimide (PI) [154, 199] ou encore de polycarbonate (PC) [73, 178, 179, 181, 185]. Ces deux dernières sont les plus répandues pour la réalisation de nanostructures unidimensionnelles et présentent des propriétés très intéressantes avec de fortes résistances mécaniques, chimiques et thermiques. Les membranes en polycarbonate ont une résistance thermique moindre avec une température de transition vitreuse de 150°C, contre 200°C pour les polyimides. De plus, elles subissent une forte hydrolyse à partir de 60°C en milieu aqueux. Elles vont donc principalement s'avérer utiles pour leur conductivité thermique (0,2 W/m.K) qui s'avère être inférieure à celle des polyimides (0,5 W/m.K).

La synthèse du polycarbonate de bisphénol A (BPA) est régie par la réaction ci-dessous, découverte pour la première fois par Schnell, Bottenbruch et Krimm en 1953 qui travaillaient alors pour Bayer AG [201] puis reprise plus tard [202]. Elle correspond à la polycondensation du bisphénol A et du phosgène :



La technique de conception des matrices poreuses est maintenant bien connue et maîtrisée par des groupes de recherche (GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH Darmstadt Allemagne, GANIL Grand Accélérateur National d'Ions Lourds Caen France) ou par des sociétés commerciales (Poretics, Whatman, it4ip...). D'autres méthodes pour obtenir du polycarbonate de BPA existent également comme par exemple la transestérification à partir de BPA et de carbonate de diméthyle ou diphenyle [203, 204] qui est une voie de synthèse plus verte du fait de la forte toxicité du phosgène.

2. Description et caractérisation de différentes membranes

2.1. Les membranes d'alumine

Pour nos travaux, nous avons fait l'acquisition de membranes d'alumine dont les dimensions sont donc fixées par le fournisseur Whatman. Celles-ci étant destinées à la filtration, elles ne nécessitent pas de structuration particulière et on peut alors observer de nombreuses imperfections. Nous avons acquis deux types de membranes d'alumine : des membranes avec des pores de diamètre 20 nm (A20) et d'autres de 100 nm (A100) pour un diamètre de membrane de 25 mm. Seules ces données sont fournies lors de l'achat du fait des applications de filtration de ces membranes. La densité de pores ainsi que l'épaisseur n'étant pas des données importantes pour cette utilité, aucune information n'est fournie pour ces propriétés. Il a donc fallu dans un premier temps étudier les caractéristiques de ces membranes afin de pouvoir évaluer leur intérêt.

2.1.1. Mesure d'épaisseur

Nous avons choisi de mesurer l'épaisseur de ces membranes par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Cette technique d'analyse met en jeu les interactions électrons-matière permettant de mettre en évidence des contrastes de composition chimique. Pour ces analyses, nous avons donc cassé une membrane de chaque type (A20 et A100) que nous avons positionné en position verticale puis enrobées à l'aide d'une résine époxy durcissant [205]. Une fois la résine prise, nous l'avons polie jusqu'à atteindre la tranche de la membrane et ainsi pouvoir l'observer au MEB. Afin d'éviter une accumulation de charge à la surface de notre échantillon dans le microscope, nous l'avons recouvert d'une fine couche d'or (quelques nanomètres) déposée par pulvérisation cathodique sous vide secondaire. Les clichés MEB obtenus sont visibles sur la Figure 19.

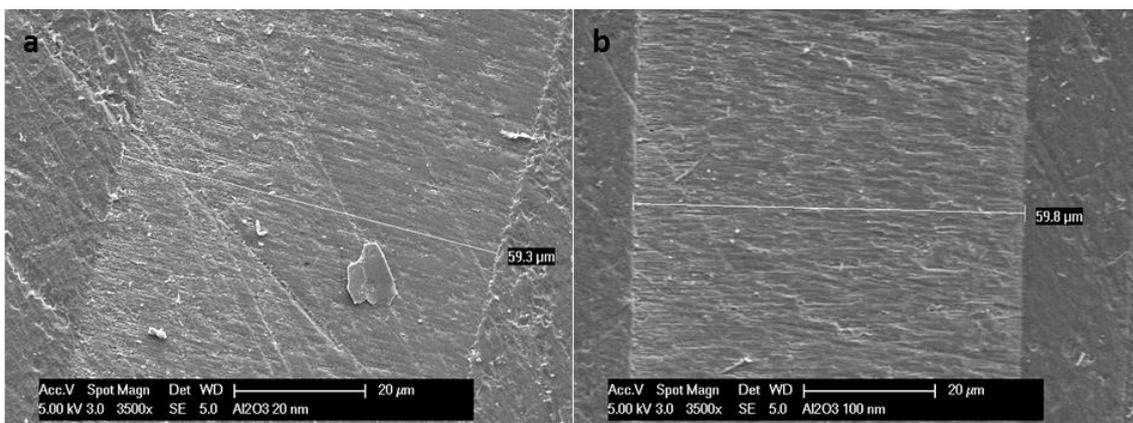


Figure 19 : Images MEB de la tranche de membranes d'alumine A20 (a) et A100 (b).

De ces images, nous avons pu déterminer un paramètre important pour nos travaux concernant leur épaisseur. Nous constatons ainsi, après une dizaine de mesures de ce type, que ces membranes ont une épaisseur de $60,5 \pm 2,2 \mu\text{m}$.

2.1.2. Calcul de densité de pores

L'autre paramètre important pour l'électrodéposition de nanofils en matrice mésoporeuse est la densité de pores. Cette donnée n'étant pas fournie par le fabricant, il a donc fallu l'évaluer. Pour cela, nous avons également procédé par imagerie MEB mais cette fois-ci en observant la face supérieure des membranes directement apposées sur un porte échantillon spécifique. La surface analysée a été métallisée d'une fine couche d'or pour éviter les effets de charge. Les images obtenues sont visibles sur la Figure 20.

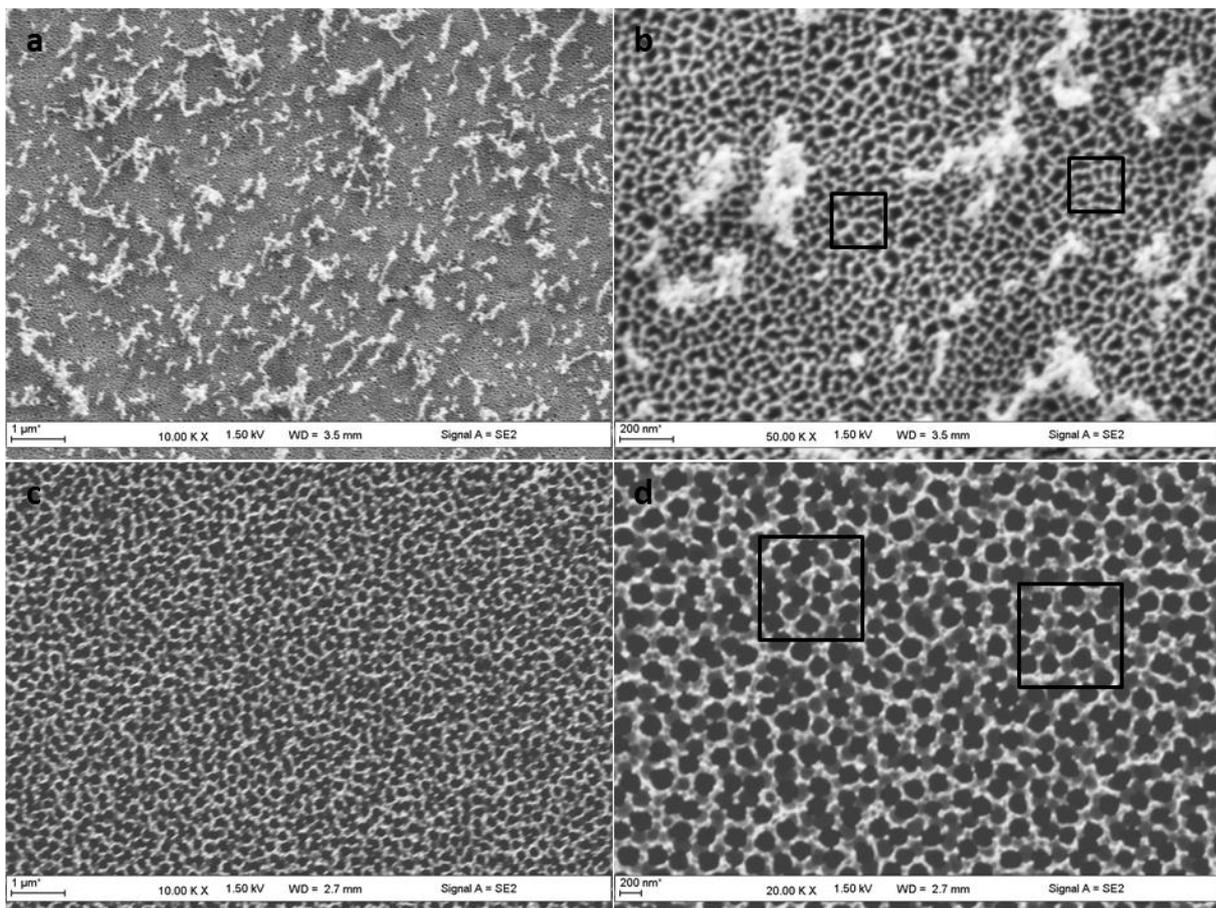


Figure 20 : Images MEB de la surface d'une membrane A20 (a, b) et d'une membrane A100 (c, d).

A l'aide de ces images, nous avons pu déterminer une densité de pores pour chacun des types de membrane. Pour les membranes A20, nous avons pu calculer une moyenne de 12 pores pour une surface de $0,04 \mu\text{m}^2$ ce qui nous donne $300 \text{ pores}/\mu\text{m}^2$ soit une densité de pores de $3 \times 10^{10} \text{ pores}/\text{cm}^2$. Pour les membranes A100, la moyenne est de $30 \text{ pores}/\mu\text{m}^2$ soit

une densité de pores dix fois inférieure de 3×10^9 pores/cm². Avec des densités aussi importantes on s'aperçoit également sur ces images que cela engendre bon nombre de défauts puisque la plupart des pores ne sont pas unitaires et se retrouvent dédoubler voir plus. On constate également que ces pores ont des formes très inhomogènes et pas forcément circulaires mais surtout que la taille de ceux-ci est bien différentes de celle annoncée par le fabricant. En effet, pour les membranes A20 censées avoir des pores de 20 nm de diamètre, nous constatons que ceux-ci sont plus proches de 40 nm de diamètre. Même chose pour les membranes A100 où les pores sont mesurés à des diamètres aux alentours de 200 nm. Nous observons donc que les pores réels des membranes ont des diamètres deux fois supérieurs à ceux énoncés par le fournisseur.

2.1.3. Calcul de la distance interpores moyenne

D'après les valeurs de densité de pores et d'épaisseur mesurées, et malgré une disposition non régulière des pores, il est également possible de calculer la distance moyenne centre à centre entre pores premiers voisins par l'équation suivante [206, 207] :

$$\text{Équation 20 : } d_i = \frac{d_m}{\sqrt{(1-\theta)}} \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{S_{imm} - S_{exp}}{S_{imm}}$$

où S_{imm} est la surface immergée et S_{exp} la surface exposée (voir Chapitre 2-I-4).

Les résultats obtenus pour les membranes d'alumine sont donnés dans le Tableau 5. Nous constatons ainsi que la distance moyenne entre les pores est de 65,15 nm pour les membranes A20 et de 206,01 nm pour les membranes A100.

Nom	N (cm ⁻²)	d _m (nm)	S _{imm} (cm ²)	S _{exp} (cm ²)	θ	d _i (nm)
A20	3x10 ¹⁰	40	3,14	1,18	0,623	65,15
A100	3x10 ⁹	200	3,14	2,96	0,058	206,01

Tableau 5 : Calculs des distances interpores pour les membranes d'alumine A20 et A100.

Aux vues de ces nombreuses constatations, concernant les pores de ces membranes, qui sont contradiction avec la rigueur voulue pour nos expérimentations, nous avons donc dû abandonner l'utilisation de ces membranes pour l'électrodéposition de nanofils.

2.2. Les membranes en polycarbonate

Contrairement aux membranes d'alumine qui sont rigides et cassantes, les membranes de polycarbonate de bisphénol A sont souples et possèdent une très bonne résistance mécanique. Elles sont également très résistantes chimiquement puisqu'elles résistent à la plupart des acides et des bases. Les acides et bases concentrées, les

hydrocarbures aromatiques ou halogénés, les halogènes, les cétones ou encore la diméthylformamide vont par contre les dissoudre. De plus ces membranes sont sensibles aux rayonnements ultraviolets.

Le Tableau 6 nous donne quelques propriétés relatives au polycarbonate à température ambiante.

Propriétés	Valeurs
Température d'utilisation	-40 à 150 °C
Conductivité thermique (κ)	0,2 W/m.K
Capacité calorifique (C_p)	1,2 J/g.K
Vitesse du son (V_s)	2 270 m/s
Masse volumique (ρ)	1,21 g/cm ³
Coefficient de dilatation thermique	65 - 70 x10 ⁻⁶ K ⁻¹

Tableau 6 : Propriétés thermiques du polycarbonate [35].

Pour nos travaux, nous avons utilisé deux types de membranes en polycarbonate : des membranes dites de « recherche », à dimensions ajustables, et des membranes commerciales de dimensions fixées par le fabricant.

2.2.1. Les membranes dites de « recherche »

Une partie des manipulations ont été effectuées avec des membranes fournies par le groupe de recherche « Material Research Department » du centre de recherche GSI à Darmstadt en Allemagne. Elles sont fabriquées par irradiation d'un film de polycarbonate par un faisceau d'ions lourds accélérés dans un synchrotron linéaire UNILAC. Ces ions traversent donc le film et y forment des pores et nous verrons plus tard comment nous pouvons ajuster la taille de ces pores par une attaque chimique sélective. Pour nos travaux nous disposons de deux types de membranes de recherche avec des densités de pores différentes : 10^8 (GX) et 4×10^8 pores/cm² (GX+) où X est le diamètre des pores.

2.2.1.1. Irradiation du polymère

Avant d'être découpés en disques de 30 ou 50 mm de diamètre pour en faire des membranes, les films de polycarbonate sont irradiés par un faisceau d'ions lourds dont l'énergie cinétique est suffisante pour traverser trois films de polymère juxtaposés. Une partie de l'énergie incidente est cédée au milieu hôte lors de la traversée des ions mais, les énergies cinétiques mises en œuvre étant importantes seul un échange d'énergie a lieu avec les électrons induisant ainsi des excitations électroniques et des ionisations. Pour les polymères (PC, PI ou encore PET par exemple), les gains et pertes d'électrons engendrés par

l'irradiation vont entrainer des modifications ou destructions de la chaîne polymérique dans le volume autour de la trajectoire des ions gravant ainsi cette dernière dans la structure du polymère [208, 209]. L'échange d'énergie autour de cette trajectoire est isotrope et celle-ci grave le polymère par un cylindre d'environ 10 nm de diamètre, appelé core track, entouré d'un halo donc le diamètre est variable (entre 20 et 200 nm) suivant l'énergie cinétique des ions incidents et de la température d'irradiation [210, 211]. Apel et al. [212] attribuent la formation du core track à la pyrolyse du polymère et l'apparition du halo à des réactions de radiolyse avec formation d'ions et de radicaux libres.

Les membranes utilisées dans nos travaux ont été irradiées par des ions Au^{25+} dans l'accélérateur linéaire UNILAC. Deux types de fluences moyennes ont été attribués à ces membranes : 10^8 et $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, sachant qu'une fluence importante engendre, entre autre, plus de défauts dans la répartition des pores. Ces ions chargés positivement sont accélérés à des énergies de 11,4 MeV/nucléon et peuvent pénétrer le polycarbonate jusqu'à 175 μm en cédant une énergie constante sur 100 μm minimum [181]. Jusqu'à trois feuilles de polymère peuvent donc être irradiées simultanément et les ions γ tracent des cylindres perpendiculaires aux surfaces du film ou avec des angles de très faibles inclinaisons ($< 1^\circ$) [213]. A titre d'exemple, les membranes commerciales de filtration possèdent quant à elles des pores obliques pouvant avoir un angle d'inclinaison proche de 40° .

2.2.1.2. Attaque chimique sélective

Afin de dissoudre les volumes et de révéler les pores irradiés, nous procédons ensuite à une attaque chimique sélective dans une solution adaptée. La géométrie des pores révélés est alors liée à deux effets : d'une part l'attaque des zones dégradées (« Track ») et d'autre part l'attaque isotrope du polymère brut (« Bulk ») de vitesses respectives v_T et v_B représentées schématiquement sur la Figure 21.

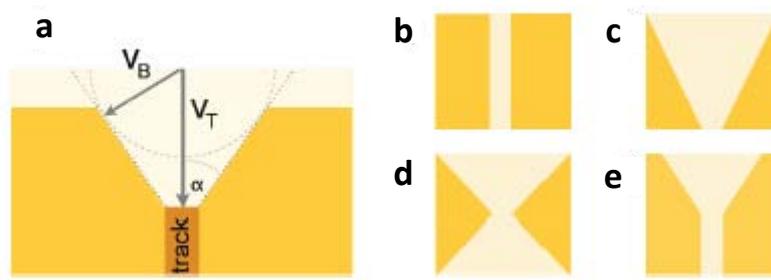


Figure 21 : Schématisation des vitesses d'attaque v_T et v_B sur une vue en coupe d'une zone irradiée (a) et visualisation des formes possibles de pores observables pour le polycarbonate (b-e) [181].

D'après la Figure 21, nous déduisons l'Équation 21 qui nous prouve que l'aspect conique des pores et d'autant plus important que le rapport v_B/v_T est important. Toutefois, nous pouvons influencer sur ce rapport de vitesses en influant sur les vitesses d'attaque en

contrôlant les conditions de dissolution telles que la température, la composition du solvant et surtout la nature et la concentration des réactifs.

$$\text{Équation 21 : } \alpha = \arctan\left(\frac{v_B}{v_T}\right)$$

Une autre méthode est également utilisable où un prétraitement UV du polymère est réalisé afin de sensibiliser les zones irradiées ce qui permet d'augmenter la vitesse d'attaque des zones dégradées, d'homogénéiser les diamètres de pores et de diminuer la valeur minimale nécessaire à l'obtention de pores débouchant [214-216]. Nous pouvons donc contrôler le rapport v_B/v_T et ainsi obtenir des pores cylindriques, coniques ou encore biconiques si l'attaque est réalisée des deux côtés de la membrane (Figure 21).

L'épaisseur du film de polymère est une donnée importante qui va également influencer sur la vitesse d'élargissement des pores car susceptible de la faire varier au cours de l'attaque [200, 211, 217] ce qui peut s'expliquer par les limites cinétiques de diffusion des réactifs et des produits. Ainsi pour des films de polycarbonate de 30 μm d'épaisseur dont les deux faces ont été exposées à un rayonnement UV durant une heure, l'attaque isotrope du polymère brut est estimée à 30 nm/min lorsqu'elles sont plongées dans une solution de NaOH 6M thermostatée à 50°C. En réalité, cette vitesse n'est pas constante et varie entre 25 et 30 nm/min selon l'avancement de la réaction. Le core track est totalement dissous après 55 secondes entraînant l'ouverture des pores jusqu'à un diamètre avoisinant 24 nm. De plus, la conicité des pores semble être négligeable pour des pores de diamètre de 30 nm [181]. Avec ces conditions, nous pouvons donc théoriquement obtenir des pores avec un rapport longueur sur diamètre très important (environ 1000).

2.2.1.3. Etalonnage de l'attaque chimique sélective

Afin de vérifier la vitesse de l'attaque isotrope du polymère brut, nous avons réalisé celle-ci dans un bécher contenant une solution de NaOH à 6M amenée à 50°C dans laquelle nous avons immergé totalement les membranes (de sorte à avoir une attaque sur les deux faces de la membrane) durant différents temps. Après immersion, chaque membrane est rincée et refroidie rapidement dans une solution d'eau déionisée puis dans une solution d'eau ultra pure durant quelques minutes. Dans ces conditions, nous devons avoir une vitesse de 30 nm/min [181] et nous avons donc vérifié si c'était bien le cas avec chacune des membranes fournies par le GSI. Pour cela, nous avons attaqué dix morceaux de chacune des membranes durant des temps de 30 à 300 secondes puis ces morceaux ont été analysés au MEB afin d'observer les pores et de mesurer leurs diamètres.

Les résultats obtenus pour les membranes de densité de pores 10^8 pores/cm² sont énoncés dans le Tableau 7 et reportés sur les Figure 22 et

Figure 23.

Temps d'immersion (s)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Diamètre mesuré (nm)	17,0	28,5	36,7	40,4	38,1	73,2	85,4	94,0	131,4	142,7
Ecart-type (nm)	2,2	3,9	5,7	9,3	5,6	13,2	9,3	8,5	7,0	9,3

Tableau 7 : Diamètres mesurés pour chaque temps d'immersion des membranes GX dans une solution de NaOH 6M à 50°C.

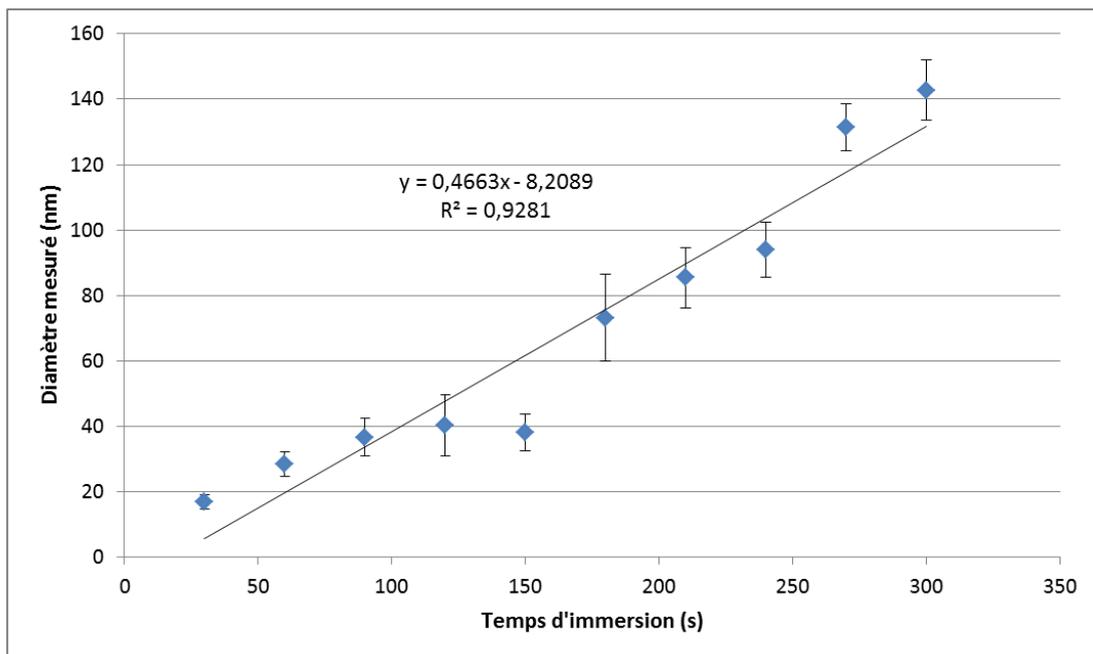
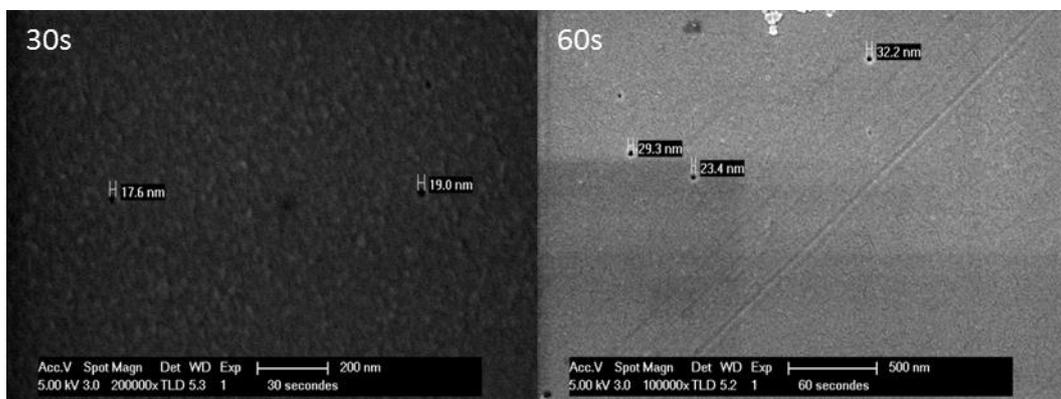


Figure 22 : Droite d'étalonnage de l'attaque chimique sélective des membranes GX.



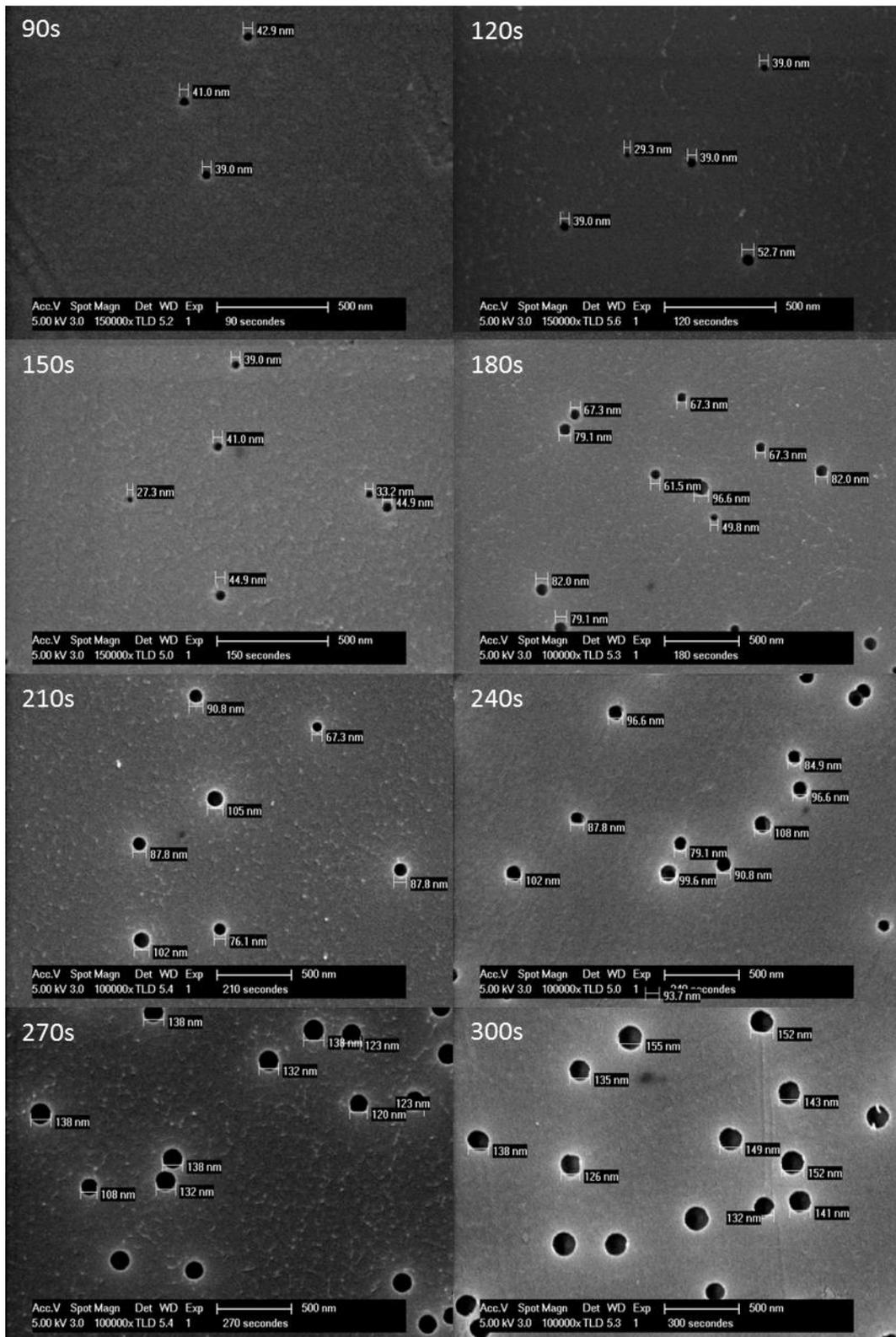


Figure 23 : Images MEB de la surface des membranes GX suivant différents temps d'immersion dans la solution d'attaque de NaOH 6M à 50°C.

Les images réalisées au MEB (

Figure 23) nous ont permis d'obtenir une droite d'étalonnage de l'attaque chimique sélective d'équation $y = 0,4663x - 8,2089$. Nous notons que ce résultat est proche de la vitesse attendue puisqu'ici la vitesse d'élargissement des pores est d'environ 28 nm/min. Il est à noter toutefois la difficulté de détermination des diamètres des pores sur les images MEB du fait de l'apparition d'un anneau lumineux en périphérie des pores résultant de l'accumulation de charges à la paroi des pores non recouverte par la couche conductrice d'or. Ces images nous ont également permis de vérifier la densité de pores énoncées par le GSI puisque la densité de pores de ces membranes a été évaluée à $1,0 \pm 0,2 \times 10^8$ pores/cm² à partir de zones de 1 μm² ce qui est en accord avec la fluence annoncée.

Les mêmes manipulations ont été réalisées avec les membranes de densité de pores de 4×10^8 pores/cm² et les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 8 et représentés sur la Figure 24.

Temps d'immersion (s)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Diamètre mesuré (nm)	-	-	28,8	-	30,0	53,2	44,9	90,6	103,5	122,1
Ecart-type (nm)	-	-	3,9	-	3,7	7,8	9,9	11,0	7,3	12,5

Tableau 8 : Diamètres mesurés pour chaque temps d'immersion des membranes GX+ dans une solution de NaOH 6M à 50°C.

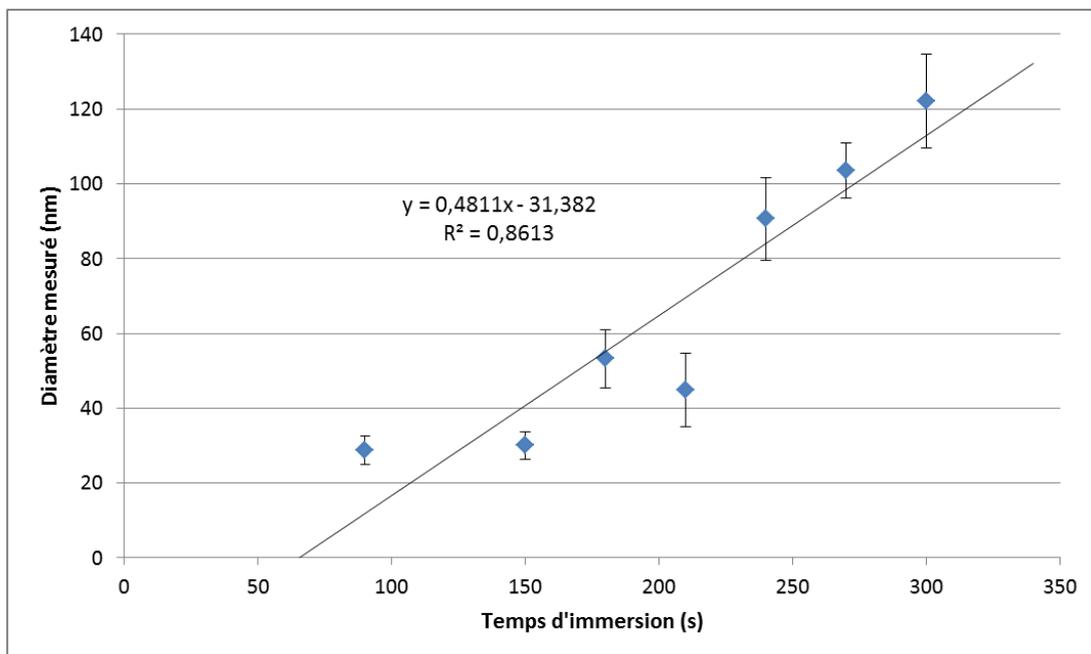


Figure 24 : Droite d'étalonnage de l'attaque chimique sélective des membranes GX+.

Pour ces membranes, nous avons obtenu une droite d'étalonnage d'équation $y = 0,4811x - 31,382$ correspond à une vitesse d'attaque proche de 29 nm/min mais nous notons qu'ici les pores sont plus long à apparaître et nous commençons seulement à les observer à partir d'un temps d'immersion de 90 secondes. Comme précédemment, nous avons également pu vérifier la densité de pores de ces membranes et nous évaluons celle-ci à $3,8 \pm 0,5 \times 10^8$ pores/cm² à partir de surfaces de 1 μm² ce qui est proche mais légèrement inférieure à celle liée par la fluence annoncée par le GSI.

2.2.1.4. Caractéristiques des membranes

Tout comme pour les membranes d'alumine, nous avons pu déterminer la densité de pores de chacune des membranes GSI mais il est également intéressant de connaître leur épaisseur. Pour cela, nous avons procédé de la même manière que précédemment en observant la tranche des membranes enrésinées par imagerie MEB (Figure 25).

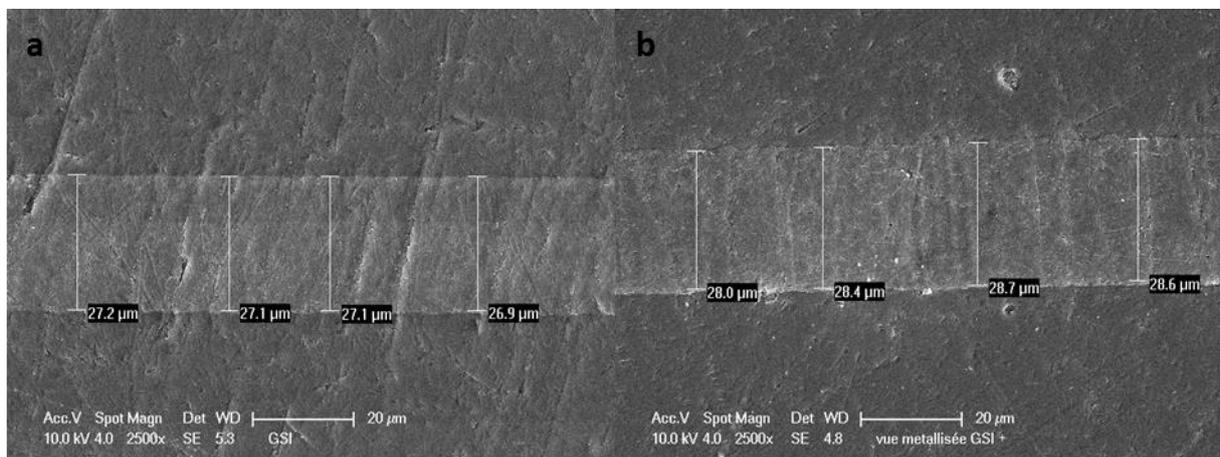


Figure 25 : Image MEB de la tranche d'une membrane GX (a) et d'une membrane GX+ (b).

Les mesures répétées d'épaisseur ont mené, par cette méthode, à une moyenne de $27,00 \pm 0,44$ μm pour la membrane GX et de $28,55 \pm 0,39$ μm pour la membrane GX+ ce qui est inférieur aux données du fournisseur.

Tout comme pour les membranes d'alumine, la distance interpores moyenne a pu être calculée pour ces membranes. Les résultats sont donnés dans le Tableau 9 et nous pouvons constater qu'il n'y a aucune influence du diamètre des pores sur la distance interpores, la fraction bloquante étant importante (>0,9). Les diamètres sélectionnés sont 30, 60, 90 et 120 nm, diamètres que nous utiliserons majoritairement par la suite pour ce type de membranes. Nous pouvons également constater que les distances interpores moyennes calculées correspondent uniquement à une moyenne puisque la distribution des pores est extrêmement variable (

Figure 23).

Nom	N (cm ⁻²)	d _m (nm)	S _{imm} (cm ²)	S _{exp} (cm ²)	θ	d _i (nm)
G30	10 ⁸	30	0,785	0,001	0,999	1128,38
G60	10 ⁸	60	0,785	0,002	0,997	1128,38
G90	10 ⁸	90	0,785	0,005	0,994	1128,38
G120	10 ⁸	120	0,785	0,009	0,989	1128,38
G30+	3,8x10 ⁸	30	0,785	0,002	0,997	578,85
G60+	3,8x10 ⁸	60	0,785	0,008	0,989	578,85
G90+	3,8x10 ⁸	90	0,785	0,019	0,976	578,85
G120+	3,8x10 ⁸	120	0,785	0,034	0,957	578,85

Tableau 9 : Calculs des distances interpores pour les membranes GX et GX+.

2.2.2. Les membranes de filtration

Le deuxième type de membranes en polycarbonate que nous avons à disposition est des membranes commerciales destinées à la filtration provenant de deux fournisseurs :

- celles fabriquées par Whatman (W50) de 47 mm de diamètre avec des pores de 50 nm ayant subi un traitement hydrophile au polyvinylpyrrolidone (PVP) ;
- celles fabriquées par it4ip (I50PC) de 47 mm de diamètre et 25 µm d'épaisseur avec des pores de 50 nm en densité 4x10⁹ pores/cm² également traitées au PVP.

Les caractéristiques de chacune des membranes étant non complètes, nous avons entrepris de les vérifier comme pour les autres types de membranes.

2.2.2.1. Mesures d'épaisseur

La méthode préconisée est la même que pour les membranes de recherche c'est-à-dire par imagerie MEB. Malheureusement, un problème est survenu lors de l'enrésinement des matrices puisque les membranes W50 ont été attaquées par la résine (Figure 26a) et les mesures d'épaisseur ont donné une valeur de 5,92±0,29 µm non exploitable. Par conséquent, les mesures d'épaisseur des membranes W50 ont dû être faites au profilomètre. Les mesures pour les membranes I50PC ont pu être réalisées correctement par imagerie MEB (Figure 26b) et ont mené à une épaisseur de 28,68±0,27 µm légèrement supérieure à ce qui est annoncé par le fabricant.

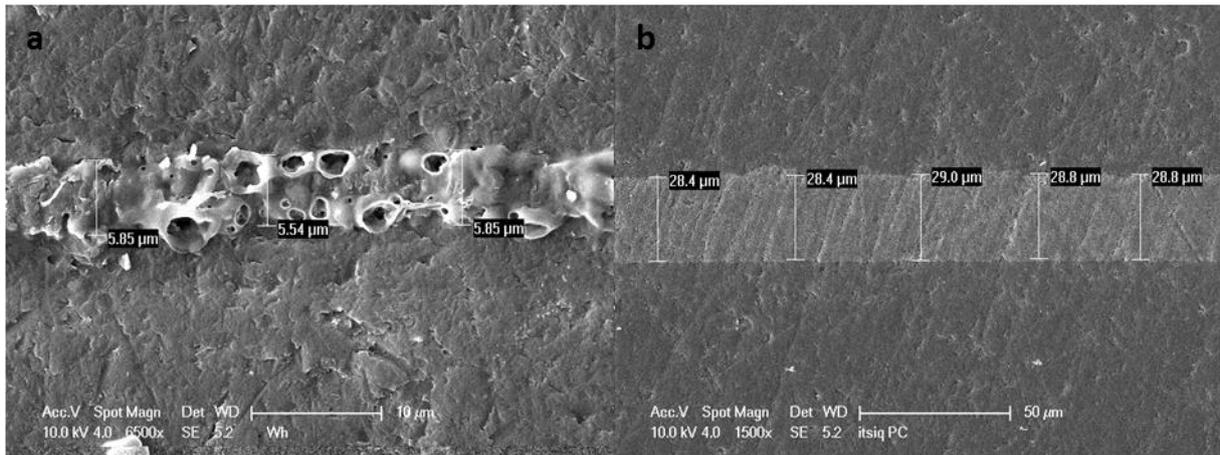


Figure 26 : Image MEB de la tranche de membranes W50 (a) et I50PC (b).

Pour réaliser les mesures d'épaisseur des membranes W50 par profilométrie, nous sommes placés dans une configuration permettant de passer du substrat, sur lequel est posée à plat la membrane, jusqu'au-dessus de la membrane en faisant en sorte de monter la « marche ». Trois membranes ont été découpées chacune en cinq tranches sur lesquelles trois mesures sont faites ce qui nous donne au final quinze mesures d'épaisseurs par membrane soit 45 mesures au total. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 10.

		Membrane 1			Membrane 2			Membrane 3		
Morceaux	1	7,60	7,60	7,68	7,18	7,31	7,18	8,26	8,34	8,29
	2	7,52	7,87	7,83	7,31	7,17	7,24	8,38	8,24	8,38
	3	7,55	7,67	7,55	7,20	7,17	7,27	8,52	8,43	8,33
	4	7,79	7,67	7,73	7,19	7,20	7,21	8,36	8,32	8,39
	5	7,59	7,60	7,58	7,13	7,18	7,12	8,34	8,26	8,35
		Moyenne (μm)			Moyenne (μm)			Moyenne (μm)		
		7,66			7,20			8,35		
		Incertitudes			Incertitudes			Incertitudes		
		0,107			0,057			0,072		

Tableau 10 : Mesures d'épaisseurs réalisées au profilomètre sur trois membranes W50.

De ces résultats, nous pouvons déduire une épaisseur moyenne de $7,74 \pm 0,48 \mu\text{m}$ ce qui nous donne une information supplémentaire sur ces membranes.

Les deux types de membranes de filtration en polycarbonate en notre possession possèdent donc des épaisseurs totalement différentes ce qui offre un choix supplémentaire pour nos études.

2.2.2.2. Calcul de densités de pores

Afin de déterminer les densités de pores de ces deux types de membranes, nous avons réalisé des images MEB (Figure 27) à partir desquelles nous avons pu les comptabiliser par surface de $1 \mu\text{m}^2$ (a, b) et nous avons également pu vérifier simultanément les diamètres des pores (c, d). Ainsi nous obtenons :

- pour les membranes Whatman (W50), des pores de diamètre moyen $55,4 \pm 4,4 \text{ nm}$ pour une densité de $1,04 \pm 0,35 \times 10^9 \text{ pores/cm}^2$;
- pour les membranes it4ip (I50PC), des pores de diamètre moyen de $32,2 \pm 2,9 \text{ nm}$ pour une densité de $3,73 \pm 0,77 \times 10^9 \text{ pores/cm}^2$.

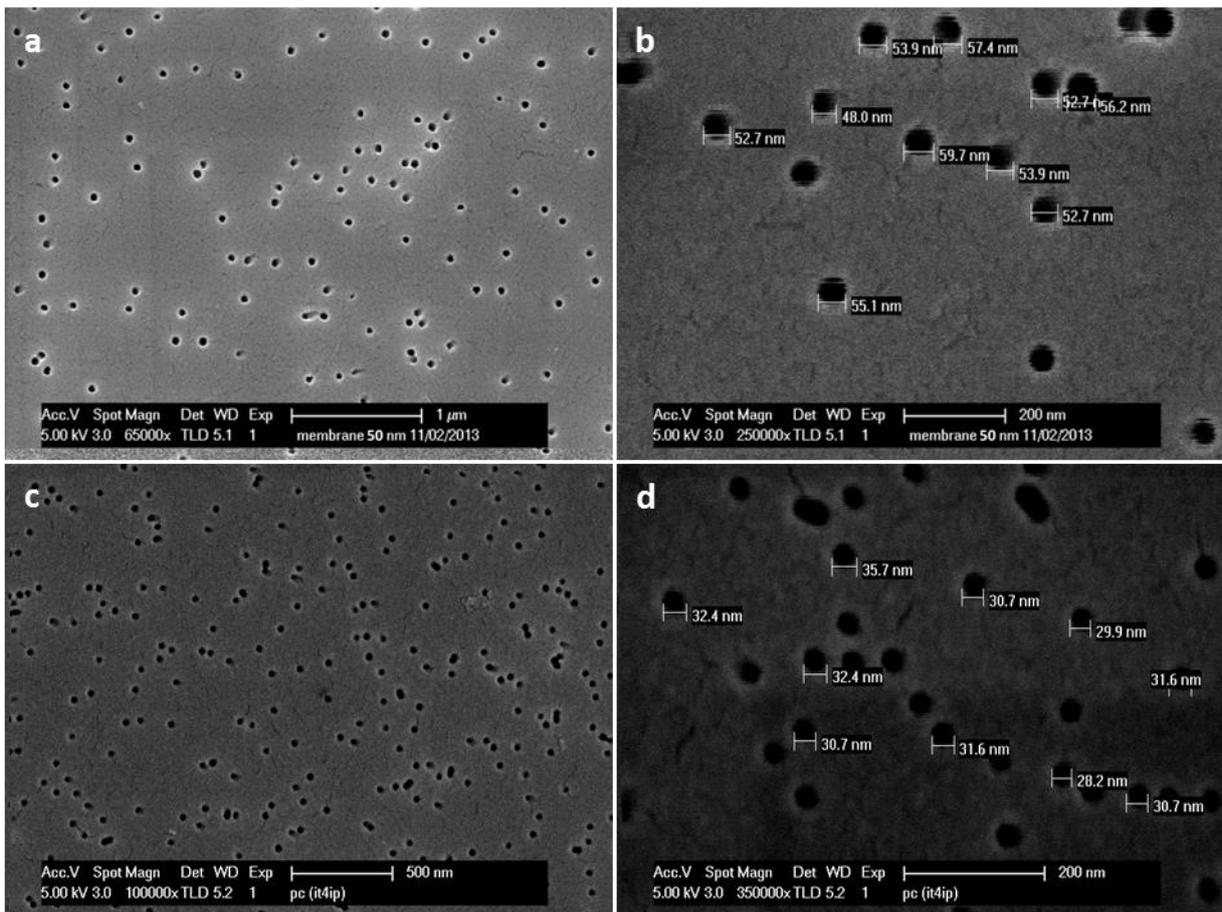


Figure 27 : Images MEB de la surface d'une membrane W50 (a, b) et d'une membrane I50PC (c, d).

On note donc que pour les membranes W50, le diamètre moyen de pores est légèrement supérieur à ce qu'annonce le fournisseur alors que pour les membranes I50PC il est bien inférieur, une inhomogénéité équivalente est observée pour les densités de pores.

2.2.2.3. Calcul de la distance interpores moyenne

Suivant la même démarche que précédemment (Équation 20), nous avons également déterminé la distance interpores moyenne. Les résultats obtenus pour les membranes W50 et I50PC sont donnés dans le Tableau 11 et la distance interpores moyenne calculée est de 349,9 nm pour les membranes Whatman et de 184,76 nm pour les membranes it4ip.

Nom	N (cm ⁻²)	d _m (nm)	S _{imm} (cm ²)	S _{exp} (cm ²)	θ	d _i (nm)
W50	1,04x10 ⁹	55	0,785	0,020	0,975	349,90
I50PC	3,73x10 ⁹	32	0,785	0,024	0,97	184,76

Tableau 11 : Calculs des distances interpores pour les membranes W50 et I50PC.

2.3. Les membranes en polyimide

Le dernier type de membranes dont nous disposons est les membranes commerciales de polyimide (PI) (I50PI). Ces membranes ont été fabriquées par la société it4ip, tout comme les membranes I50PC vu précédemment. En théorie, ces membranes ont les mêmes caractéristiques que celles en polycarbonate c'est-à-dire des membranes de 47 mm de diamètre, de 25 µm d'épaisseur avec des pores de diamètres 50 nm de densité 4x10⁹ pores/cm² ayant subi un traitement hydrophile au PVP. Une fois encore ces caractéristiques ont été vérifiées pour plus de précision.

2.3.1. Mesures d'épaisseur

Tout comme pour les autres membranes, des images MEB ont été réalisées (Figure 28) et une valeur moyenne de l'épaisseur de ces membranes de 28,60±0,18 µm a été calculée. Cette valeur est très proche de celle des membranes I50PC et une nouvelle fois supérieure aux données fabricant.

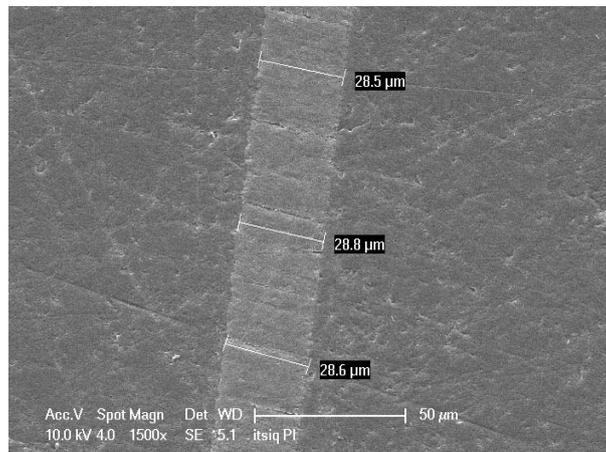


Figure 28 : Image MEB de la tranche d'une membrane I50PI.

2.3.2. Calcul de densités de pores

A partir des images MEB de la Figure 29, nous avons pu déterminer le diamètre moyen des pores ainsi que leur densité. Pour ces membranes, nous avons donc des pores de $50,2 \pm 2,3$ nm de diamètre pour une densité de $3,8 \pm 1,07 \times 10^9$ pores/cm². Ces informations sont donc très proches des données fournies par le fabricant et sont donc nettement plus précises que pour les membranes en polycarbonate. On notera tout de même le fort écart-type sur les mesures de densité de pores avec des zones beaucoup plus poreuses que d'autres avec l'existence de pores jointifs.

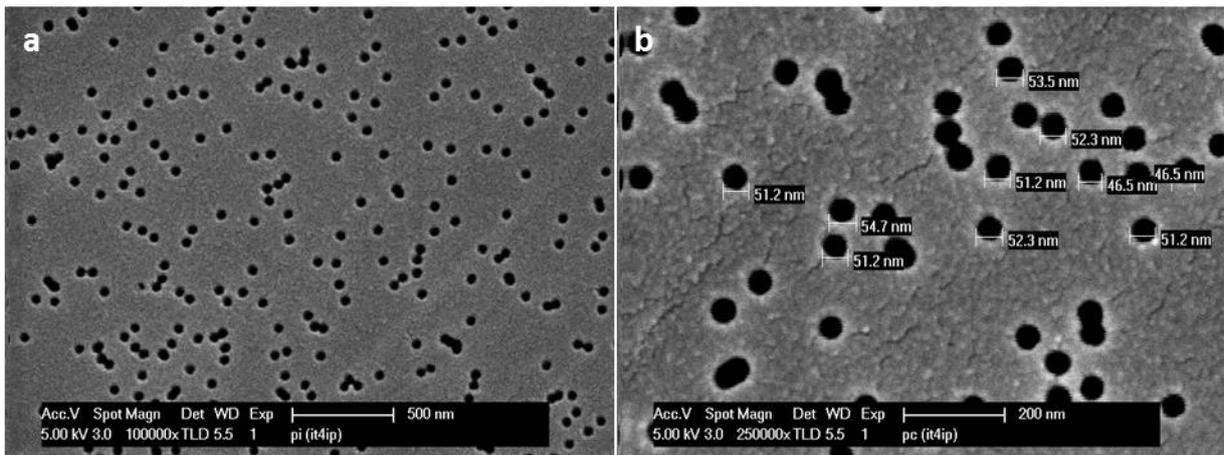


Figure 29 : Images MEB de la surface d'une membrane I50PI.

2.3.3. Calcul de la distance interpores moyenne

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 12 et la distance interpores calculées est de 183,05 nm.

Nom	N (cm ⁻²)	d _m (nm)	S _{imm} (cm ²)	S _{exp} (cm ²)	θ	d _i (nm)
I50PI	$3,8 \times 10^9$	50	0,785	0,059	0,925	183,05

Tableau 12 : Calculs des distances interpores pour les membranes I50PI.

2.4. Bilan

Grâce à ces analyses, nous avons pu obtenir de manière plus précise la morphologie et les caractéristiques des différentes membranes que nous avons à disposition et que nous avons utilisées pour nos travaux.

Le Tableau 13 récapitule les données fournies ainsi que les données mesurées par imagerie MEB pour chacun des types de membranes en notre possession.

Nom	Matière	Fournisseur	d (nm)	N (cm ⁻²)	e _m (μm)	D _m (mm)	d _i (nm)	Traitement hydrophile (PVP)
GX	PC	GSI	Contrôlé	10 ⁸	30	50	1128,38	Non
				1,0x10 ⁸	27			
GX+	PC	GSI	Contrôlé	4x10 ⁸	30	30	578,85	Non
				3,8x10 ⁸	28,55			
W50	PC	Whatman	50	-	-	47	349,90	Oui
			55	1,04x10 ⁹	7,74			
I50PC	PC	It4ip	50	4x10 ⁹	25	47	184,76	Oui
			32	3,73x10 ⁹	28,68			
I50PI	PI	It4ip	50	4x10 ⁹	25	47	183,05	Oui
			50	3,8x10 ⁹	28,6			
A20	Al ₂ O ₃	Whatman	20	-	-	25	65,15	Non
			40	3x10 ¹⁰	60,5			
A100	Al ₂ O ₃	Whatman	100	-	-	25	206,01	Non
			200	3x10 ⁹	60,5			

Tableau 13 : Récapitulatif des caractéristiques théoriques et réelles des membranes à disposition.

Nous avons donc à disposition un nombre important de membranes de caractéristiques diverses que nous pouvons utiliser pour des applications spécifiques liées directement à ces propriétés.

3. Intégration en tant qu'électrode

Afin d'intégrer ces membranes dans notre montage électrochimique en tant qu'électrode de travail, il est nécessaire de recouvrir le fond des pores par un substrat conducteur permettant l'électrodéposition. Pour cela, chacune des membranes est recouverte sur l'une de ces faces par un film métallique avec une épaisseur assez importante pour obstruer les pores. Ce film doit donc posséder une épaisseur supérieure au diamètre des pores de la membrane. De plus, le substrat utilisé doit être en accord avec les applications envisagées et être électrochimiquement inerte, ou au minimum stable dans le domaine d'électroactivité étudié. Afin de faciliter les mesures de propriétés physiques, il doit également être neutre d'un point de vue thermoélectrique, c'est-à-dire qu'il doit posséder un faible coefficient Seebeck. Les substrats les plus couramment utilisés pour de telles applications sont l'or et le platine du fait de leurs propriétés conductrices et leur stabilité chimique. Toutefois, il est également possible d'utiliser de l'argent, métal moins onéreux, qui favoriserait, selon certains auteurs, la nucléation du tellure de bismuth [138, 170, 195, 197, 218].

3.1. Métallisation des membranes

Une technique de métallisation sous vide a été mise en œuvre afin de déposer le substrat. Pour nos expérimentations, le platine a été retenu et les dépôts ont été réalisés par pulvérisation cathodique à courant direct sous vide avec deux appareils : le SC7620 Sputter Coater de Polaron qui permet de faire des dépôts sous vide primaire et le Q150T Turbo-Pumped Sputter Coater de Quorum Technologies permettant de faire des dépôts sous vide secondaire.

La qualité cristalline des films métalliques a été vérifiée par Diffraction des Rayons X (DRX) sur la face verso des membranes. La Figure 30 montre les spectres obtenus pour la métallisation sous vide primaire (en noir) et la métallisation sous vide secondaire (en rouge). Ainsi, nous observons une grande similarité entre les deux types de métallisation mais nous pouvons distinguer une intensité relative plus importante du pic (011) pour la métallisation réalisée sous vide secondaire impliquant une orientation préférentielle suivant cette direction. Cette observation est corroborée par l'apparition aux grands angles du pic d'ordre supérieur (022).

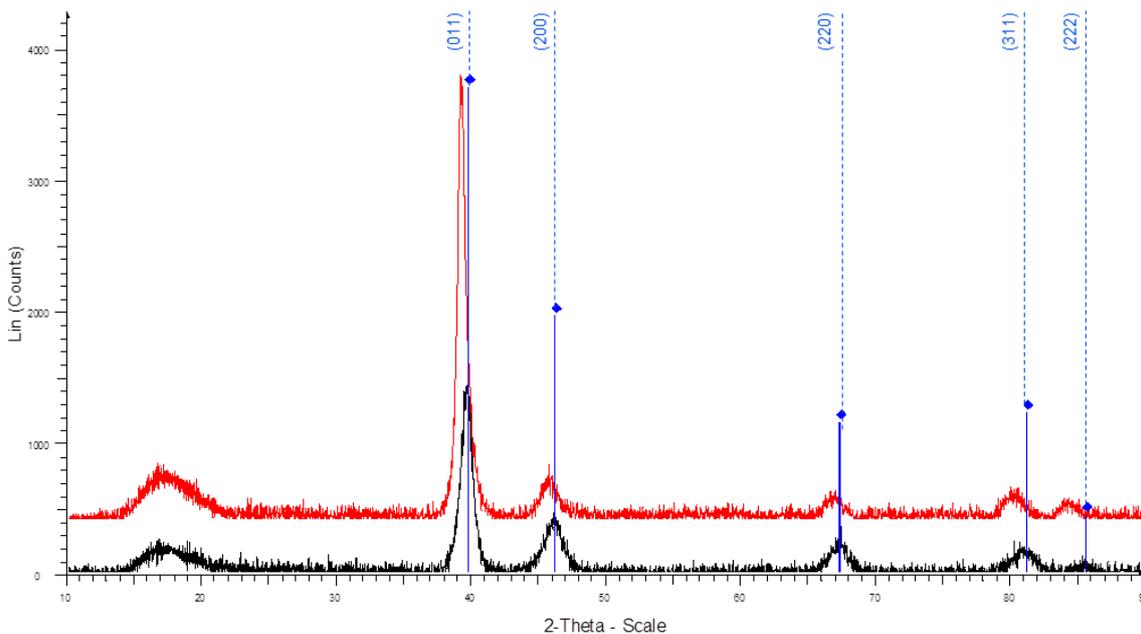


Figure 30 : Analyses par DRX des dépôts de platine réalisés par pulvérisation cathodique sous vide primaire et *vide secondaire*.

Pour toutes les membranes que nous utilisons (hormis les membranes GSI), la face du polymère métallisée n'a pas d'importance. Par contre, pour les membranes GSI, les deux faces sont de morphologies bien différentes avec une face brillante et une face mate. Nous pouvons voir sur la Figure 31 que les deux faces ont des surfaces de rugosités différentes.

Ainsi, les dépôts métalliques ont été réalisés sur la face la plus lisse de la membrane, c'est-à-dire la face brillante, pour faciliter le recouvrement de la surface ainsi que l'adhésion du film.

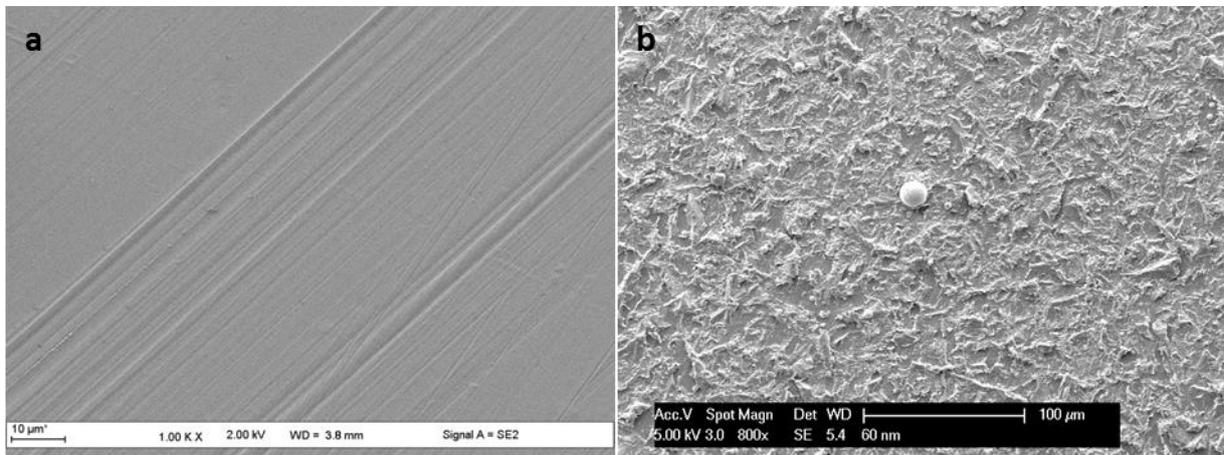


Figure 31 : Images MEB des deux faces d'une membrane GSI ; (a) face brillante, (b) face mate.

Bien que la morphologie du substrat au fond des pores n'ait pas pu être observée, la pulvérisation cathodique étant une méthode non directive (contrairement à l'évaporation par exemple) il semble logique qu'un dépôt se fasse sur les parois internes des pores lors de l'initiation de la métallisation conduisant ainsi à une forme conique au fond des pores comme schématisé sur la Figure 32.

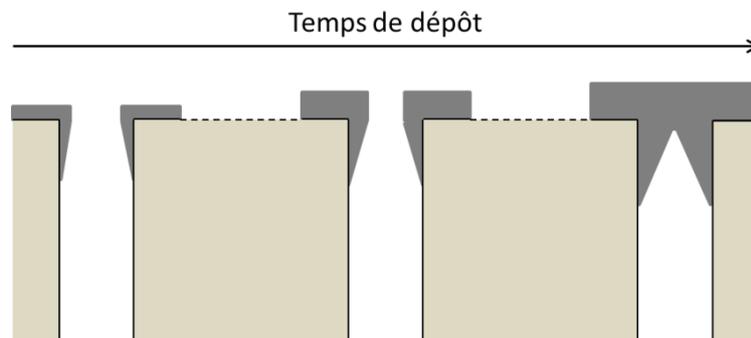


Figure 32 : Schéma d'une vue en coupe d'un pore recouvert par le substrat métallique par pulvérisation cathodique en fonction du temps de dépôt.

Motoyama et al. [219] ont pu constater qu'au début du processus de métallisation, le platine pouvait pénétrer dans les pores et se déposer sur les parois. Toutefois, la profondeur de pénétration est limitée par les effets d'ombrage engendrés par la géométrie des pores. De plus, nous verrons par la suite que la surface exposée définie par la section des pores est en réalité bien différente de la surface réelle entre l'électrolyte et le substrat.

Afin de compléter les analyses réalisées sur la métallisation, nous avons étudié par microscope à force atomique (AFM) la rugosité des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique. Pour cela, nous avons déposé, sous vide primaire et secondaire, un film d'environ 160 nm d'épaisseur sur des plaques de verre que nous avons passé chacune à l'AFM. Des mesures de rugosité ont été réalisées sur des zones de 25 μm^2 et une nette différence de rugosité entre les deux dépôts est constatée (Figure 33). Ainsi, une rugosité de 2,56 nm est mesurée pour le film déposé sous vide primaire tandis qu'une rugosité bien inférieure (1,16 nm) est mesurée pour le film déposé sous vide secondaire.

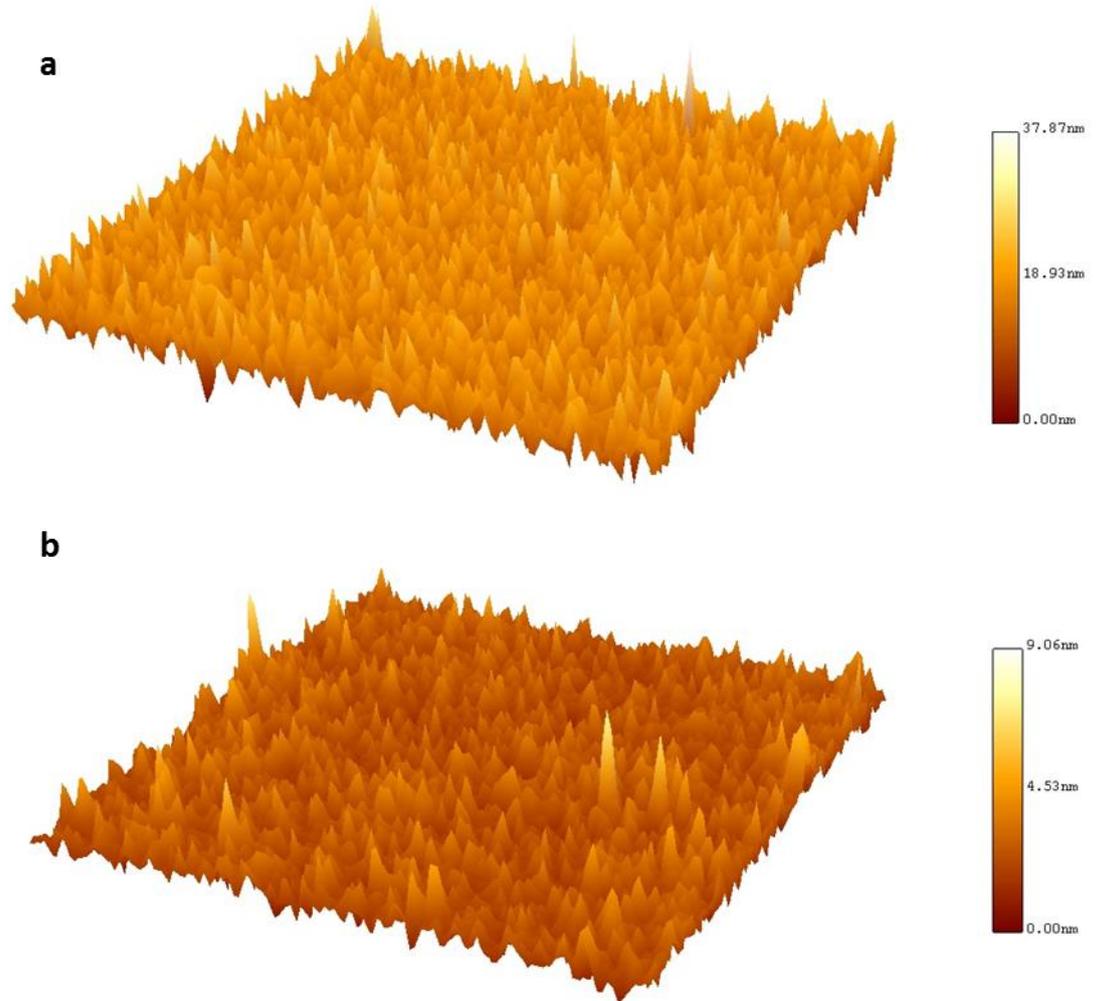


Figure 33 : Images 3D de la surface des dépôts de platine réalisés, sur plaque de verre, sous vide primaire (a) et vide secondaire (b).

Nous analyserons, dans les paragraphes suivants, les conséquences de ces différences topographiques et cristallographiques sur les réponses électrochimiques des électrodes.

3.2. Montage électrochimique

Pour les travaux d'électrodéposition de nanofils, nous avons utilisé un système électrochimique classique à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence ainsi qu'une contre-électrode (ou électrode auxiliaire) (Figure 34).

Pour nos travaux, différentes électrodes de travail ont été utilisées en fonction des études réalisées : des électrodes planaires à disque de platine de différents diamètres dont nous verrons les caractéristiques au chapitre suivant et les membranes mésoporeuses métallisées vues précédemment. En ce qui concerne les membranes, elles sont positionnées au fond de la cellule de sorte à mettre en contact la face poreuse avec l'électrolyte et la face métallisée avec une plaque d'acier inoxydable pour assurer le contact. Plusieurs cellules ont été utilisées pour nos études permettant de travailler sur des surfaces de $0,785 \text{ cm}^2$ (1 cm de diamètre), $3,14 \text{ cm}^2$ (2 cm de diamètre) ou encore $12,56 \text{ cm}^2$ (4 cm de diamètre).

Les électrodes de références utilisées sont des électrodes d'argent Ag/AgCl au KCl saturé (Metrohm). Tous les potentiels mesurés dans nos travaux sont exprimés par rapport à ces électrodes dont le potentiel fixe équivaut à $-0,042 \text{ V}$ par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) et à $+0,2 \text{ V}$ par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH). Les contre-électrodes utilisées sont des électrodes à disque de platine de 1cm de diamètre ($S = 0,785 \text{ cm}^2$).

Enfin, toutes les expériences ont été menées à température ambiante sans agitation et sous atmosphère inerte. Les solutions sont désaérées avant chaque manipulation durant 15 minutes avec de l'argon puis un débit régulier de ce même gaz est maintenue à la surface de l'électrolyte durant l'expérimentation.

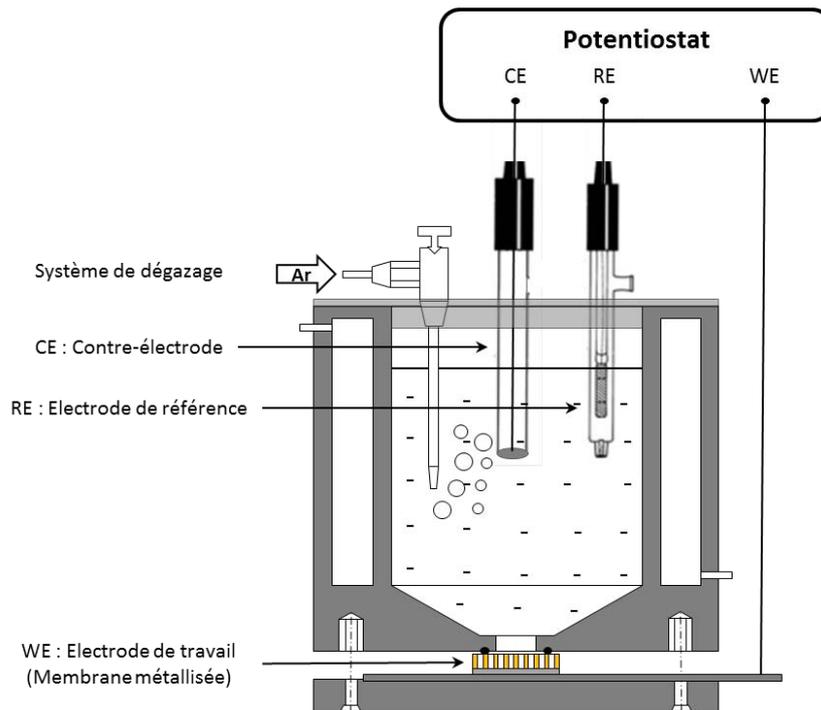


Figure 34 : Schéma du montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour les études avec membranes en tant qu'électrode de travail.

Les différentes manipulations ont été programmées et enregistrées par différents potentiostats (Radiometer PGZ 100 et PGZ301, Biologic VSP) pilotés par des logiciels informatiques (VoltaMaster4, EC-Lab).

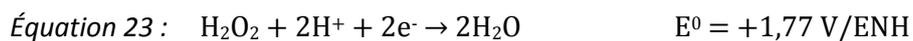
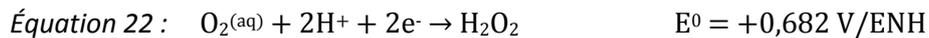
3.3. Influence électrochimique du substrat et comportement électrochimique des membranes GSI

Avant de faire l'acquisition du second évaporateur avec vide secondaire, seuls des dépôts sous vide primaire étaient possibles. Nous avons donc pu étudier les conséquences d'un meilleur vide sur la morphologie des films déposés mais également les différences notables d'un point de vue électrochimique. Nous avons donc étudié le domaine d'électroactivité et le comportement électrochimique des membranes, métallisées avec chacun des évaporateurs, dans un électrolyte d'acide nitrique 1M, acide tartrique 0,6M. Les voltampérogrammes correspondants sont visibles en Figure 35.

3.3.1. Description et hypothèses sur l'origine des pics

Sur la Figure 35, il apparaît clairement que le type de métallisation employé a un impact direct sur la réponse électrochimique. En effet, avec l'ancienne métallisation, la réponse en courant est supérieure à celle de la nouvelle métallisation. Il a également été démontré que le système membrane/Pt développait des signaux électrochimiques [35] en

milieu acide nitrique 1M et nous constatons qu'il en est de même en milieu acide nitrique 1M, acide tartrique (AcT) 0,6M. En effet, on peut voir plusieurs pics d'oxydation et de réduction qui ne sont pas présents lors d'une même expérience sur une électrode de platine plane. Ces signaux semblent donc être spécifiques aux membranes en polycarbonate. Différentes hypothèses ont donc été émises concernant la présence de ces signaux et une étude plus précise de ces pics a été réalisée par Frantz durant ces travaux de thèse [35]. Il ressort de ces travaux que ceux-ci correspondent à des systèmes non réversibles directement liés à la réactivité des protons et à la nature du substrat sans toutefois avoir une idée précise des mécanismes mis en jeu. Le pic anodique MH correspond à la réoxydation de l'hydrogène toujours présent dans les pores lors du balayage retour. Les autres pics, MA1/MA2 et MC1/MC2, sont donc des pics supplémentaires résultant de l'utilisation de la membrane. Plusieurs explications peuvent être émises concernant l'origine de ces pics. En effet ils pourraient résulter de la réduction d'oxygène dissous qui subsisterait dans les pores de la membrane, malgré le dégazage préalable à l'expérience [220], selon les réactions suivantes :



Cependant, ils pourraient également correspondre à la réduction des nitrates en nitrites ($E^0(\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-) = +0,01 \text{ V/ENH}$ [220]) car, malgré le fait que celle-ci n'est pas présente sur électrode plane, il est possible que, comme cela est observé pour la réduction des protons, la réaction soit favorisée par l'état de surface du platine déposé par pulvérisation cathodique. Une autre explication à ces pics pourrait être la présence de molécules non identifiées subvenant après l'attaque chimique sélective dans les pores attaqués [217] ou provenant de l'hydrolyse du polymère dans l'électrolyte qui libère du bisphénol A, du phénol ou encore de l'isopropenyl phénol [221-223]. Et enfin, l'hypothèse la plus simple serait de considérer ces signaux comme caractéristiques de l'électroactivité du polymère [224, 225] où celui-ci subirait une électrolyse partielle au niveau de l'interface avec le platine.

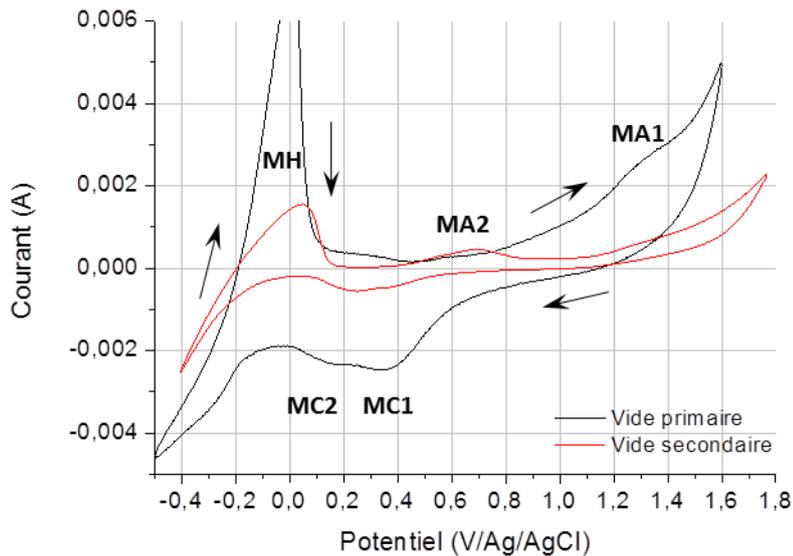


Figure 35 : Voltampérogrammes réalisés sur des membranes G120 métallisées au platine, sous vide primaire et *secondaire*, dans un électrolyte HNO_3 1M, AcT 0,6M à 50 mV/s.

3.3.2. Comparaison des voltampérogrammes

Le domaine d'électroactivité est réduit avec la métallisation réalisée sous vide primaire. En effet, la position du mur d'oxydation est moins anodique (1,2 V contre 1,8 V à $i = 2$ mA) et la réduction des protons a lieu à des potentiels moins cathodiques (-0,1 V contre -0,35 V à $i = -2$ mA). Pour notre étude, nous pouvons noter tout de même que la topographie de la surface de l'électrode joue un rôle crucial dans la distribution d'énergie électronique sur les différents sites surfaciques en particulier les irrégularités de surface à l'échelle nanométrique qui déterminent les propriétés électrocatalytiques de l'électrode [226-229].

3.4. Bilan

Cette étude voltampérométrique a montré que la morphologie du film de platine déposé favorisait la cinétique des protons en lien avec l'état de surface du dépôt. Ces voltampérogrammes ont également révélés la présence de systèmes électrochimiques dans un milieu acide mettant en évidence la réactivité du système membrane métallisée/milieu acide qu'il faudra prendre en compte lors de nos futures analyses. Ce comportement traduit une cinétique de transfert de charge plus rapide liée probablement à des grains plus petits pour les films non texturés obtenus avec une métallisation sous vide primaire.

4. Surface effective

4.1. Méthode

Du fait de l'importance de la topographie de la surface réelle de l'électrode, nous avons décidé d'étudier les surfaces effectives mise en jeu entre l'électrolyte utilisé et le substrat. Pour chacune des électrodes à disque de platine et chacune des membranes en notre possession, nous avons pu étudier par voltampérométrie cyclique cette surface effective. Pour cela, nous nous sommes basés sur la méthode développée par Rodriguez et son équipe [230] consistant à faire une étude voltampérométrique dans un électrolyte d'acide sulfurique 0,5M à une vitesse de balayage de 50 mV/s et l'exploitation du voltampérogramme obtenu va nous permettre de déterminer la surface réelle électrochimique. L'exploitation se fait par obtention d'une quantité de Coulomb calculée par intégration des deux pics cathodiques de l'hydrogène adsorbé comme indiqué sur la Figure 36. De cette quantité de Coulomb est calculée la surface réelle à partir de l'équation suivante :

$$\text{Équation 24 : } S_r = \frac{Q_m * N_A}{F * d_m} = \frac{Q_m}{e * d_A} \quad \text{avec} \quad Q_m = \int_{t_i}^{t_f} I dt$$

où d_A est la constante du platine polycristallin évaluée par le critère d'Anderson ($1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^2$) [230].

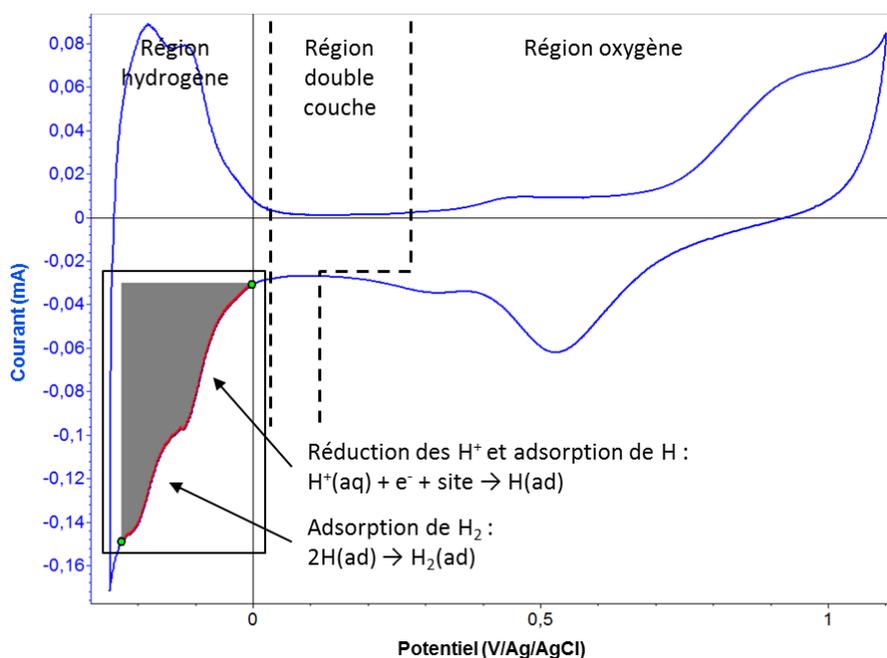


Figure 36 : Voltampérogramme réalisé sur une plaque de verre platinée de surface $1,05 \text{ cm}^2$ dans un électrolyte H_2SO_4 0,5M à 50mV/s (en gris la zone intégrée pour déterminée la surface réelle).

La Figure 37 nous donne une idée plus précise des surfaces énoncées ici. Ainsi, nous pouvons constater que la surface immergée S_{imm} (Équation 25) correspond à la surface de la membrane en contact avec l'électrolyte, il s'agit donc de la surface supérieure de la membrane et de la surface au fond des pores (Figure 37a). La surface exposée S_{exp} (ou surface effective) (Équation 26) correspond quant à elle à l'interface de contact entre l'électrolyte et le substrat. Il s'agit donc uniquement de la surface au fond des pores (Figure 37b).

$$\text{Équation 25 : } S_{imm} = \pi r_{imm}^2$$

$$\text{Équation 26 : } S_{exp} = S_{imm} N \pi r^2$$

Et enfin la surface réelle S_r est la surface de contact réelle entre l'électrolyte et le substrat recouvrant les pores et c'est à cette surface que nous voulons accéder.

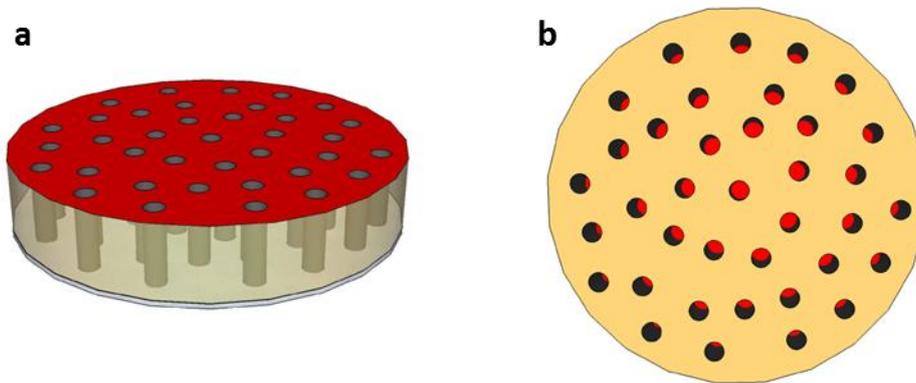


Figure 37 : Schémas, de membranes mésoporeuses, montrant (en rouge) la surface immergée (a) et la surface exposée (b) prises en compte pour les calculs de surface effective.

4.2. Etude des différentes électrodes de travail

4.2.1. Les électrodes planaires et les membranes de filtration

Cette méthode a été réalisée et répétée pour chacune des électrodes de travail dont nous avons besoin pour nos études et les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 14.

Electrode de travail	S_{imm} (cm ²)	S_{exp} (cm ²)	Q_m (μC)	S_r (cm ²)	S_r/S_{exp}
Plaque de verre platinée	1,05	1,05	-290	1,39	1,3
Metrohm	0,07	0,07	-130	0,625	9
Biologic	0,02	0,02	-2,1	0,01	0,5
A100	3,14	2,96	-20000	96	32
I50PC	0,785	0,024	-710	3,41	143
I50PI	0,785	0,059	-520	2,5	42
W50	0,785	0,019	-10000	48	2439

Tableau 14 : Calculs de surfaces effectives S_r pour chacune des électrodes planaires et membranes de filtration utilisées et comparaison avec les surfaces exposées.

Ainsi, nous pouvons voir que, pour les électrodes planaires, les surfaces immergées sont équivalentes aux surfaces exposées mais de loin bien différentes des surfaces réelles mesurées. En effet, concernant les électrodes de plus grandes surfaces (plaque de verre platinée et Metrohm) la surface réelle est bien supérieure à celle attendue, avec des rapports de 1,3 et 9 respectivement. Cela signifie que la rugosité de ces électrodes joue un rôle important sur la surface en contact avec l'électrolyte et on s'aperçoit que cette surface est beaucoup plus rugueuse sur une électrode plane que pour une électrode en verre avec du platine déposé par pulvérisation cathodique. A contrario, pour l'électrode Biologic de plus petite surface, la surface réelle est inférieure à la surface exposée. C'est le seul cas où le rapport S_r/S_{exp} est inférieur à 1. Aucune explication à ce résultat n'a pu être énoncée.

Concernant les membranes poreuses de filtration utilisées en tant qu'électrodes de travail, nous obtenons des résultats encore plus marqués. Les surfaces exposées sont bien plus faibles que les surfaces immergées en lien avec le diamètre des pores et leur densité. De plus, nous constatons que les surfaces exposées sont très nettement sous estimées en comparaison des surfaces réelles calculées. Ici, les rapports S_r/S_{exp} sont beaucoup plus importants dû, dans certains cas, à des surfaces réelles étonnamment grandes.

4.2.2. Les membranes de recherche

Nous avons également appliqué cette méthode aux membranes de recherches fournies par GSI dont les diamètres de pores sont ajustés à notre guise et ont été vérifiés après attaque chimique par imagerie MEB. Les résultats sont énoncés dans le Tableau 15.

Diamètre des pores (nm)	S_{imm} (cm ²)	S_{exp} (x10 ⁻³ cm ²)	Q_m (μC)	S_r (cm ²)	S_r/S_{exp}
29,6 ± 8,1	0,785	0,54 ± 0,041	-125	0,60	1111
36,2 ± 5,1	0,785	0,81 ± 0,016	-70	0,34	421
60,8 ± 14,9	0,785	2,28 ± 0,140	-330	1,58	693
68,6 ± 3,6	0,785	2,90 ± 0,008	-280	1,34	462
76,2 ± 7,9	0,785	3,58 ± 0,038	-325	1,56	436
85,4 ± 9,4	0,785	4,50 ± 0,053	-330	1,58	351
88,4 ± 18,6	0,785	4,82 ± 0,213	-335	1,61	334
94,0 ± 8,5	0,785	5,45 ± 0,044	-340	1,63	299
116,4 ± 14,6	0,785	8,35 ± 0,130	-345	1,66	199
131,4 ± 7,0	0,785	10,6 ± 0,030	-350	1,68	158
138,2 ± 2,8	0,785	11,8 ± 0,005	-370	1,78	151
142,7 ± 9,3	0,785	12,6 ± 0,053	-422	2,03	162

Tableau 15 : Calculs de surfaces effectives S_r de différentes membranes de recherche et comparaison avec les surfaces exposées.

Le diamètre des pores a été mesuré par imagerie MEB avec la même procédure que précédemment et les surfaces exposées sont donc directement liées à ces mesures. La méthode utilisée est la même que pour les électrodes planaires et les membranes de filtration. Nous pouvons observer que la surface réelle augmente avec le diamètre des pores mais que la différence entre la surface réelle et la surface exposée tend à diminuer. Cette tendance est plus facilement observable graphiquement sur la Figure 38 et montre que l'on atteint une sorte de palier lorsque le diamètre des pores est supérieur à 60 nm. Cette taille de pores semble correspondre au point à partir duquel on atteint une surface réelle stable qui ne va ensuite varier que par les différentes surfaces des pores. Ceci pourrait correspondre au fait que le platine pénétrant à l'intérieur des pores pour former une base conique atteindrait une pénétration maximale sur la hauteur de la membrane faisant ainsi stagner la valeur de surface réelle qui ne dépendrait alors plus que de la taille des pores qui augmente [231].

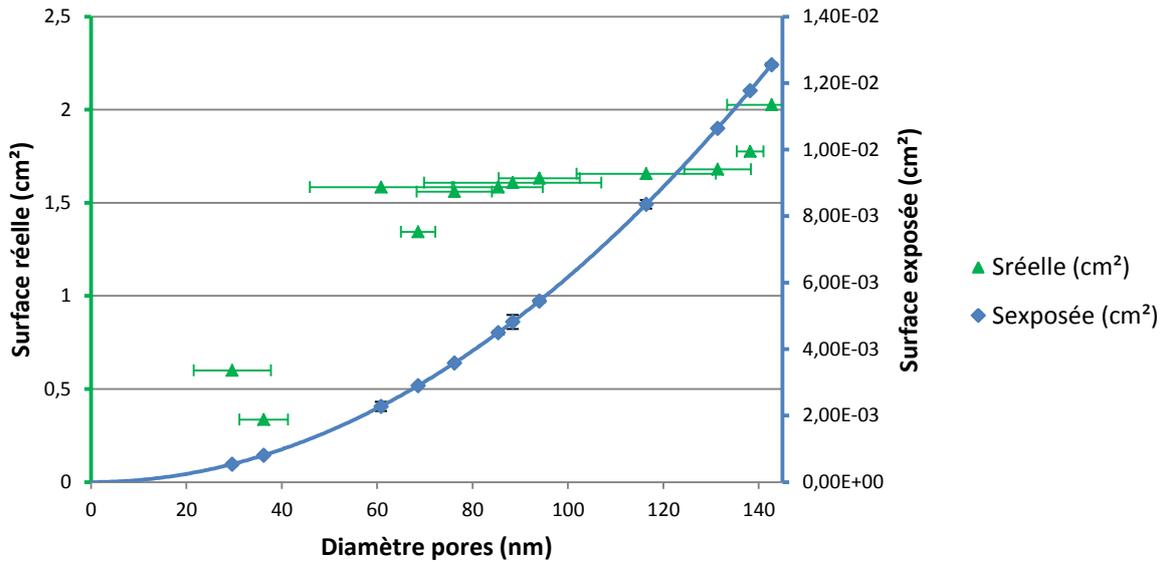


Figure 38 : Représentation graphique des surfaces réelles calculées pour les membranes de recherche.

4.2.3. Vérification des hypothèses

Afin de corréliser ces résultats aux hypothèses formulées sur la pénétration du platine à l'intérieur des pores, nous avons choisi de comparer les surfaces réelles calculées par la méthode précédente, pour chacune des membranes à notre disposition, aux surfaces géométriques S_g de tous les pores immergés. Ces surfaces géométriques correspondent aux surfaces exposées à laquelle sont ajoutées les surfaces des parois de chacun des pores sur la longueur L des pores (épaisseur de la membrane). Soit :

$$\text{Équation 27 : } S_g = S_{exp} + 2\pi rLN * S_{imm}$$

Le Tableau 16 nous indique les résultats obtenus et nous pouvons observer que, mis à part les membranes W50 dont l'épaisseur n'excède pas 8 μm , le rapport S_r/S_g est toujours bien inférieur à 1. Cela signifie que l'hypothèse émise concernant la pénétration du platine dans les pores est correcte et que cette pénétration semble supérieure à l'épaisseur des membranes W50 car la surface réelle mesurée est supérieure à la surface géométrique calculée (la grande différence qui existe étant sûrement due également à la rugosité du dépôt de platine réalisé). Nous avons donc une pénétration de quelques microns à l'intérieur des pores ce qui explique les surfaces réelles mesurées car la surface de contact entre l'électrolyte et le platine est supérieure à ce que nous envisagions.

Membrane	r ($\times 10^{-7}$ cm)	N ($\times 10^8$ cm $^{-2}$)	S _{imm} (cm 2)	S _{exp} ($\times 10^{-3}$ cm 2)	L ($\times 10^{-4}$ cm)	S _g (cm 2)	S _r /S _g
A100	100	30	3,14	2960	60,5	3583,81	0,03
I50PC	16,1	37,3	0,785	23,8	28,68	84,97	0,04
I50PI	25,1	38	0,785	59	28,6	134,61	0,02
W50	27,7	10,4	0,785	19,7	7,74	11,02	4,36
GSI	14,8	1	0,785	0,54	27	1,97	0,30
	18,1	1	0,785	0,81	27	2,41	0,14
	30,4	1	0,785	2,28	27	4,05	0,39
	34,3	1	0,785	2,90	27	4,57	0,29
	38,1	1	0,785	3,58	27	5,08	0,31
	42,7	1	0,785	4,50	27	5,69	0,28
	44,2	1	0,785	4,82	27	5,89	0,27
	47	1	0,785	5,45	27	6,26	0,26
	58,2	1	0,785	8,35	27	7,76	0,21
	65,7	1	0,785	10,6	27	8,76	0,19
	69,1	1	0,785	11,8	27	9,21	0,19
71,4	1	0,785	12,6	27	9,51	0,21	

Tableau 16 : Calculs des surfaces géométriques pour chacune des membranes et comparaison avec les surfaces réelles mesurées.

4.3. Bilan

Dans cette partie, nous avons vu que, par une méthode électrochimique de voltampérométrie cyclique dans une solution d'acide sulfurique 0,5M, il était possible de connaître les surfaces réelles de contact entre l'électrolyte et l'électrode de travail. Les mesures effectuées sur nos différentes électrodes montrent que dans la plupart des cas la surface exposée théorique est bien inférieure à la surface réelle calculée. Toutefois les différences observées sont importantes.

Afin de vérifier les valeurs obtenues pour les différents types de membranes, nous les avons corrélées aux surfaces géométriques calculées. Ainsi nous avons pu observer, qu'hormis pour les membranes Whatman (dont l'épaisseur est faible, de l'ordre de 7 μ m), le rapport S_r/S_g est toujours inférieur à 1 ce qui signifie que la pénétration du platine dans les pores n'excède pas les épaisseurs des membranes mais que cette pénétration existe tout de même. Si on admet de plus que la couche de platine déposée possède une certaine rugosité, on peut considérer que la pénétration à l'intérieur des pores est assez faible.

4.4. Comparaison avec la littérature

Quelques valeurs comparatives peuvent être trouvées dans la littérature. Ainsi Rodriguez et son équipe [230] ont pu prouver en utilisant cette méthode que pour une

électrode planaire de 0,02 cm² de surface la surface réelle mesurée était 50% plus grande, soit 0,03 cm² avec une incertitude sur la reproductibilité des mesures n'excédant pas 10%. Plus tard, Strawski et al. [232] se sont intéressés à la surface réelle de membranes Whatman métallisées de diamètres de pores allant de 100 à 800 nm nous permettant ainsi d'avoir un comparatif avec les résultats que nous obtenons pour nos membranes. Le Tableau 17 décrit les expérimentations et les résultats obtenus par cette équipe.

r (x10 ⁻⁷ cm)	N (x10 ⁸ cm ⁻²)	S _{imm} (cm ²)	S _{exp} (x10 ⁻³ cm ²)	L (x10 ⁻⁴ cm)	S _g (cm ²)	S _r (cm ²)	S _r /S _g
27,5	10,4	0,785	19,7	7,74	11,02	48	4,36
50	3	0,28	7	6	1,6	2,5	1,56
100	3	0,28	27	10	5,3	2,4	0,45
200	1	0,28	35	10	3,6	5,8	1,61
400	0,4	0,28	57	10	2,9	6,5	2,24

Tableau 17 : Résultats expérimentaux de Strawski et al. concernant la surface réelle de membranes Whatman en polycarbonate [232] et comparaison avec nos données.

D'après ce tableau, nous pouvons voir que les auteurs se retrouvent le plus souvent avec une surface géométrique inférieure à la surface réelle. Ainsi pour des membranes de faible épaisseur (6 µm) ou possédant des pores de diamètre important (supérieur à 400 nm), ils ont émis l'hypothèse que la surface des pores est entièrement recouverte par le platine évaporé mais également que la pénétration du platine à l'intérieur des pores est supérieure à l'épaisseur des membranes correspondantes. Ils ont également émis l'hypothèse que seulement une partie des murs des pores pourrait être recouverte de platine mais cela signifierait que la rugosité du dépôt est bien supérieure aux estimations faites auparavant. Ces observations sont donc en accord avec les mesures faites précédemment.

5. Traitement de surface

L'un des enjeux majeurs de l'électrodéposition de nanofils dans des matrices mésoporeuses réside dans le fait d'avoir le plus possible de nanofils à l'intérieur des pores et donc d'avoir un taux de remplissage des membranes le plus important possible. Pour cela, il est important d'avoir une mouillabilité optimale des pores par l'électrolyte. Plusieurs voies peuvent alors être envisagées : soit un traitement est réalisé directement sur la membrane afin d'améliorer son imprégnation c'est la phase de prétraitement, soit la composition chimique de l'électrolyte est adaptée pour le rendre plus mouillant.

5.1. Prétraitements

Le taux de remplissage des pores est directement lié au nombre de pores mouillés par l'électrolyte. La principale cause de non pénétration de l'électrolyte dans un pore est la présence d'air dans celui-ci. Il s'agit donc dans un premier temps de chasser l'air présent dans les pores pour y faire pénétrer l'électrolyte. Sachant que le simple fait d'attendre n'a pas prouvé significativement que la mouillabilité était améliorée, une méthode d'imprégnation assistée par ultrasons a été développée [35] et présente des résultats très favorables. Ainsi, les divers essais réalisés ont permis de montrer qu'une durée d'exposition de deux minutes aux ultrasons permettait d'observer une nette augmentation du nombre de pores remplis et été donc suffisante pour évacuer l'air présent dans la majorité des pores. Des temps plus importants ont également été testés mais ceux-ci ne se sont pas révélés concluants car le polymère ainsi que le substrat de platine déposés sont endommagés. Ce prétraitement par ultrasons a permis d'augmenter d'environ 10% les taux de remplissage des membranes.

Dans le but d'améliorer encore cette imprégnation d'autres prétraitements ont été testés. En effet, les membranes de filtration subissent un traitement hydrophile au polyvinylpyrrolidone PVP lors de leur fabrication ce qui n'est pas le cas des membranes de recherche. Nous avons donc essayé de réaliser un traitement similaire sur ces membranes en plongeant celles-ci dans des solutions d'eau à différentes concentrations en PVP et en chauffant ces solutions à 50°C max afin de ne pas atteindre la température d'hydrolyse du polycarbonate. Une fois trempées, les membranes ont été laissées à température ambiante pour sécher avant de subir un traitement thermique à 140°C max durant 3 heures afin de rester en dessous de la température de transition vitreuse (150°C). Cependant, après la phase de séchage suite à l'immersion dans les solutions d'eau et de PVP, les membranes se retrouvent dégradées et inutilisables. De plus, une couche assez épaisse de PVP recouvre les membranes bouchant ainsi les pores. Le traitement utilisé a donc l'effet inverse de celui escompté et aucune information bibliographique ne nous a permis d'obtenir une méthode de traitement appropriée à nos membranes, nous avons donc décidé d'abandonner le procédé.

Un autre traitement a été testé en amont de l'électrodéposition de nanofils pour améliorer la mouillabilité des pores. Il s'agissait d'imprégner la membrane hôte avec de l'éthanol, qui est un très bon agent mouillant, avec passage aux ultrasons afin de chasser plus facilement l'air présent dans les pores puis de remplacer l'éthanol par l'électrolyte de dépôt. Mais une fois de plus ce test s'est avéré inefficace car l'éthanol a dégradé la membrane rendant ensuite l'électrodéposition impossible.

Après ces tests de prétraitement, nous avons donc décidé de conserver la phase d'imprégnation assistée par ultrasons durant deux minutes car celle-ci a déjà fait ses

preuves. L'amélioration de l'imprégnation par traitement direct sur les membranes n'ayant pas donné satisfaction, nous avons décidé d'explorer d'autres pistes concernant la mouillabilité des électrolytes utilisés.

5.2. Mouillabilité de l'électrolyte

Cette nouvelle piste nous a donc mené à explorer l'influence de l'addition d'agents mouillants ou de tensioactifs dans nos électrolytes. Ainsi, durant sa thèse sur l'électrodéposition de nanofils de tellure de bismuth, Frantz [35] a pu démontrer que l'ajout de PVP n'a révélé aucune amélioration. Cependant l'ajout de tensioactifs tels que la gomme du Sénégal ou le dodécylsulfate de sodium ajoutés en concentrations adaptées dans l'électrolyte permettait de diminuer les taux de croissance permettant ainsi d'améliorer les taux de remplissage jusqu'à des valeurs supérieures à 100% selon les données coulométriques. Malheureusement, les analyses voltampérométriques réalisées ont montré une modification du comportement électrochimique de l'électrolyte avec, notamment, l'apparition de nouveaux systèmes le conduisant à abandonner ces additifs et à se porter vers l'utilisation d'électrolytes dits « mixtes ». Une étude sur des électrolytes aqueux avec différents pourcentage volumiques de diméthylsulfoxyde DMSO a été réalisée. En effet, le DMSO est un solvant aprotique polaire, miscible dans l'eau possédant une forte capacité à pénétrer dans les pores organiques comme ceux de la peau par exemple. Des mesures d'angles de contact entre une goutte de l'électrolyte et la surface du polymère ont été faites démontrant qu'à partir de 40% de fraction volumique en DMSO la mouillabilité pouvait être considérée comme bonne. Puis des mesures complémentaires ont montré qu'au-delà de 60% de fraction volumique les durées de remplissages étaient beaucoup trop longues et les taux de remplissages obtenus incorrects. Une fraction volumique de 50% en DMSO couplée à de l'acide nitrique a donc été conservée pour ces études. Malheureusement, il a été montré également que la cristallinité des nanofils électrodéposés était altérée par la présence de DMSO, c'est pourquoi nous n'avons pas conservé ce solvant dans nos solutions d'électrodéposition de tellure de bismuth dopé à l'antimoine.

Malgré l'utilisation fréquente de DMSO dans la littérature pour l'électrodéposition de films [158, 233, 234] mais également de nanofils [189, 235], nous avons cherché à substituer le DMSO par un autre solvant susceptible d'améliorer la mouillabilité de l'électrolyte sans altérer la cristallinité des nanocomposites électrodéposés.

Nous avons donc entrepris des tests avec des électrolytes d'acide nitrique, acide tartrique, correspondants aux électrolytes que nous utilisons, couplés à différents tensioactifs ou additifs susceptibles d'améliorer la mouillabilité avec la surface du polymère. La gomme du Sénégal, le PVP ainsi que différents tensioactifs (anionique, neutre et cationique) ont été utilisés durant ces tests. Une goutte de chacun des électrolytes a été déposée sur la surface du polymère et nous avons observé à l'œil nu qu'elle était la surface

de contact. La gomme du Sénégal et le PVP à différentes concentrations n'ont montré aucune amélioration de cette surface de contact tandis que les tensioactifs utilisés : dodécylsulfate de sodium SDS (tensioactif anionique), Triton X-100 ou octylphénolpoly(éthylène glycoléther (tensioactif neutre) et bromure de cétyltriméthylammonium CTAB (tensioactif cationique) ont permis l'obtention d'une surface de contact nettement supérieure aux autres électrolytes y compris l'électrolyte d'acide nitrique comprenant une fraction volumique de 50% en DMSO. Cependant, ce dernier électrolyte avec le CTAB a rapidement été écarté car il favorisait la formation de micelles dans les solutions.

Des tests d'électrodépositions de nanofils avec des électrolytes contenant chacun des tensioactifs conservés (SDS et Triton X-100) ont ensuite été effectués et les résultats obtenus seront présentés dans un chapitre ultérieur. Malheureusement, nous verrons que les nanocomposites résultants de ces électrodépositions possèdent des morphologies et des cristallinités incompatibles pour la suite des études ce qui nous a amené à abandonner également ces tensioactifs et donc à abandonner la recherche de substituant au DMSO. Nous avons donc conservé le DMSO pour l'électrodéposition de tellure de bismuth et nous avons décidé de ne pas intégrer celui-ci aux électrolytes destinés à l'électrodéposition de tellure de bismuth dopé à l'antimoine afin de conserver la meilleure morphologie possible des nanofils.

Pour les études que nous avons réalisées, nous avons donc utilisé des électrolytes d'acide nitrique, DMSO 50%v/v contenant les cations Bi^{III} et Te^{IV} pour l'électrodéposition de tellure de bismuth [35] et des électrolytes d'acide nitrique, acide tartrique contenant les cations Bi^{III} , Sb^{III} et Te^{IV} pour l'électrodéposition de tellure de bismuth dopé à l'antimoine. Et nous allons voir, dans la prochaine partie, pourquoi l'ajout d'acide tartrique est indispensable dans les électrolytes destinés à la synthèse de composés ternaires et quelle est son influence sur les systèmes électrochimiques. Nous verrons également quelle est l'influence des rapports de concentrations entre les différents cations présents dans les solutions.

II. Définition de l'électrolyte : influence de la concentration en acide tartrique

Les paramètres expérimentaux et notamment les concentrations des différents composés présents dans les électrolytes sont importants pour l'électrodéposition de matériaux de composition contrôlée. Ainsi, comme énoncé précédemment, nous travaillons dans un électrolyte d'acide nitrique couplé à de l'acide tartrique, comme agent complexant de l'antimoine, pour les solutions contenant ce cation, destinées à l'électrodéposition du matériau ternaire. En effet, la solubilité de l'antimoine étant très limitée en milieu aqueux

(0,05mM [142, 143]), il est nécessaire d'ajouter un agent complexant et l'acide tartrique se présente comme le meilleur compromis et est l'un des complexants les plus communément utilisés [143, 152, 153] permettant ainsi d'améliorer grandement la solubilité de l'antimoine en milieu aqueux (10mM).

Le but de cette étude est donc d'observer par voltampérométrie cyclique quelle est l'influence de la concentration en acide tartrique sur le système électrochimique de l'antimoine afin d'en optimiser la concentration.

1. Conditions expérimentales

Pour toute cette étude, les solutions ont été réalisées avec de l'eau distillée dans des électrolytes d'acide nitrique HNO_3 , acide tartrique $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Du trioxyde de diantimoine Sb_2O_3 a été ajouté à 10mM de concentration pour réaliser les solutions. Celui-ci est dissous dans l'acide tartrique concentré chauffé et agité durant quelques minutes pour favoriser sa complexation. Les solutions ont été ensuite diluées de sorte à avoir des concentrations finales en acides de 1M pour l'acide nitrique et de 0,1 à 1M pour l'acide tartrique. Toutes les expériences ont été menées à température ambiante sans agitation et sous atmosphère inerte. Les solutions ont été désaérées avant chaque manipulation durant 15 minutes avec de l'argon.

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans un système classique à trois électrodes où l'électrode de travail est une plaque de verre platinée (40 nm) avec une couche d'accroche de chrome (5 nm) dont la surface de contact avec l'électrolyte est de 1 cm^2 . Le contact électrique est amélioré grâce à de la laque d'argent déposée en faible quantité sur le bord supérieur de l'électrode (côté platiné) qui n'est pas en contact direct avec l'électrolyte (Figure 39).

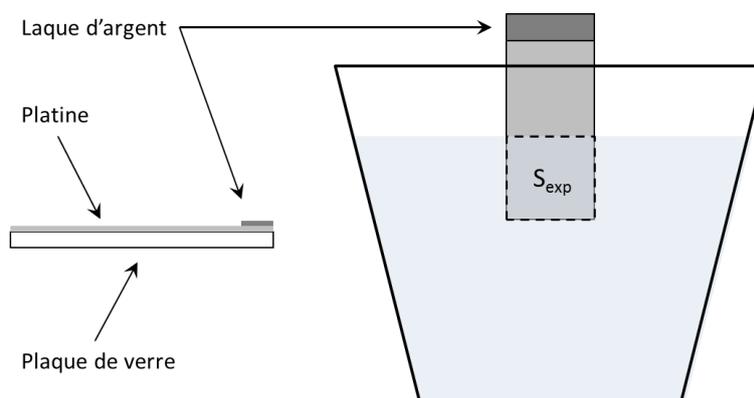


Figure 39 : Schémas de profil et de face de l'électrode utilisée.

2. Résultats et discussions

Des études par voltampérométrie cyclique sont réalisées avec chacune des solutions de concentration en acide tartrique variable et les voltampérogrammes résultants sont visibles sur la Figure 40.

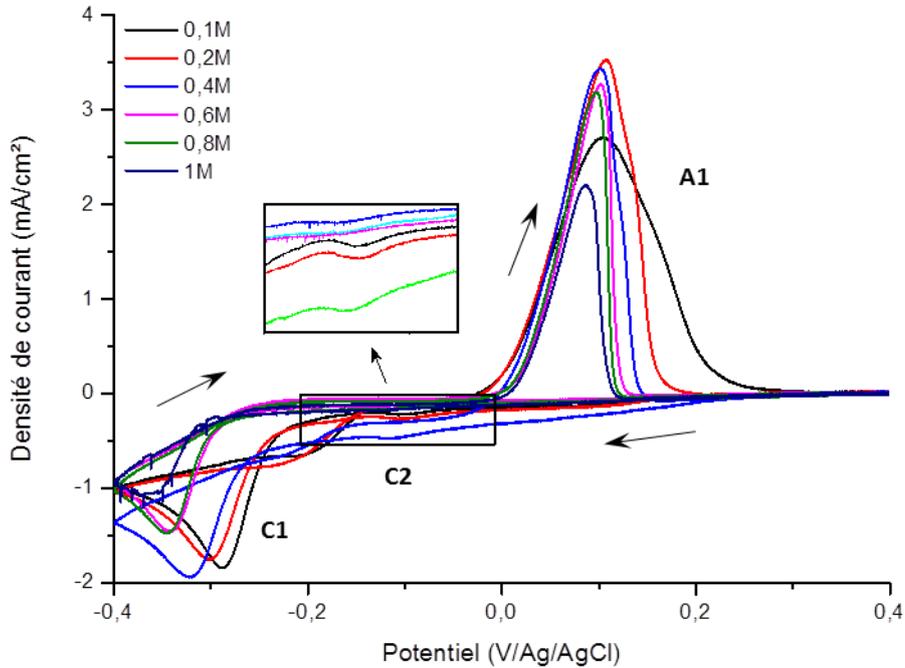
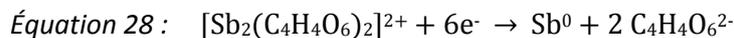


Figure 40 : Etudes par voltampérométrie cyclique de l'influence de la concentration en acide tartrique sur les signaux électrochimiques du système de l'antimoine.

Cette figure nous permet d'observer, quelle que soit la solution utilisée, un pic cathodique majoritaire C1 correspondant à la réduction du complexe d'antimoine selon l'Équation 28. Cette réduction se situe à un potentiel de -290 mV pour la solution de plus faible concentration en acide tartrique puis à des potentiels de plus en plus cathodiques lorsque cette concentration augmente (Tableau 18).



Ces voltampérométries cycliques laissent également apparaître un léger pré-pic cathodique C2 (voir zoom) dont le potentiel pour chaque solution est également reporté dans le Tableau 18. Ce pré-pic peut être attribué à la réduction de l'ion SbO^+ [143]. Comme pour le pic C1, nous observons un décalage cathodique des potentiels suite à l'augmentation de la concentration en acide tartrique dans les solutions. $|ip_{C2}|$ et $|ip_{C1}|$ diminuent avec une

augmentation de la concentration en acide tartrique. Ces observations pourraient être liées à un effet inhibiteur cathodique en acide tartrique.

Concernant la partie anodique des courbes, un pic anodique A1 plus ou moins large, suivant la solution utilisée, est observable. Les potentiels ainsi que les largeurs à mi-hauteur L_{mh} de chacun de ces pics sont répertoriés dans le Tableau 18. On constate ainsi un léger décalage cathodique de ces potentiels tandis que la largeur à mi-hauteur des pics diminue fortement lorsque la concentration en acide tartrique augmente. Cette diminution est importante de 0,1 à 0,6M puis reste quasi inchangée (légère diminution tout de même) à partir de 0,6M.

$C_4H_6O_6$ (M)	E_{C1} (mV)	E_{C2} (mV)	E_{A1} (mV)	$L_{mh A1}$ (mV)
0,1	-290	-104	108	125
0,2	-300	-106	107	76
0,4	-320	-118	100	69
0,6	-340	-124	101	51
0,8	-345	-142	97	50
1	-360	-145	85	48

Tableau 18 : Position des pics électrochimiques de l'antimoine pour différentes concentrations en acide tartrique et comparaison de la largeur à mi-hauteur du pic anodique.

Plusieurs hypothèses peuvent être reliées à ces observations. En effet, il est possible que les largeurs de pics plus importantes soient dues à une quantité insuffisante d'acide tartrique dans l'électrolyte mettant en évidence les deux systèmes libres et complexés de l'antimoine. Elles pourraient également résulter de la formation de différents complexes d'antimoine avec l'acide tartrique de par les variations de rapport des espèces situées aux interfaces. Ces phénomènes n'existant pas pour des solutions ayant 0,6M ou plus d'acide tartrique, cette concentration nous a semblé être un choix judicieux comme concentration d'électrolyte.

On notera également que les solutions utilisées pour ces études ont été conservées durant plusieurs semaines et que seules les solutions contenant au minimum 0,6M d'acide tartrique sont restées stables. Les autres solutions ont quant à elles précipité et n'ont pas pu être réutilisées.

3. Bilan

L'étude de l'influence de la concentration en acide tartrique nous a montré qu'une concentration minimale en acide tartrique de 0,6M était nécessaire aussi bien pour avoir une meilleure redissolution anodique que pour obtenir des solutions stables dans le temps.

Nous avons également vu qu'une concentration plus importante en acide tartrique pouvait être utilisée mais sans réelle amélioration.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu voir que la conception, par voie électrochimique, de nanofils passait par l'utilisation de matrices hôtes. Nous nous sommes ainsi procuré différents types de membranes que nous avons caractérisées afin de connaître les membranes les plus appropriées à nos études. Parmi ces membranes, les membranes en polycarbonate se sont révélées intéressantes du fait de leur relative faible conductivité thermique et de leurs résistances électrique, chimique et mécanique. Cependant, l'utilisation de ces membranes est limitée à des températures inférieures à 60°C en milieu aqueux ou à 150°C en conditions atmosphériques. Pour des températures élevées, l'utilisation des membranes en polyimide pourrait s'avérer être une bonne option à ces restrictions. Au contraire, nous avons décidé d'éliminer les membranes d'alumine car leur porosité importante et aléatoire n'était pas compatible avec l'électrodéposition de nanofils de dimension contrôlée.

Pour nos différentes études, nous avons disposé donc de plusieurs types de membranes en polycarbonate donc les densités de pores ainsi que les diamètres de ceux-ci sont différents. Nous avons disposé également de membranes de recherche de très haute qualité pour lesquelles le diamètre des pores peut être contrôlé car soumis à une attaque chimique sélective.

Pour l'intégration de ces membranes en tant qu'électrode travail dans notre montage électrochimique, un film recouvrant et adhérent en platine est déposé sur l'une des faces de la membrane par pulvérisation cathodique sous vide primaire ou secondaire suivant le bâti utilisé. Les études voltampérométriques réalisées sur les membranes métallisées d'un film de platine ont révélé des différences de réponse électrochimique et montré que l'état de surface du dépôt influençait notamment la cinétique de réductions des protons. De plus, les voltampérogrammes obtenus ont dévoilé la présence de systèmes électrochimiques liés au milieu acide qu'il faudra prendre en compte bien que cette réactivité n'ait pas été élucidée jusqu'ici.

Des mesures de surfaces effectives, ou surfaces réelles, ont également été réalisées et ont démontré que les surfaces mesurées étaient bien supérieures aux surfaces exposées mais que celles-ci étaient toutefois inférieures aux surfaces géométriques. Ceci a permis de confirmer l'idée de pénétration du platine à l'intérieur des pores lors de la pulvérisation sur une hauteur de quelques microns donc inférieure à l'épaisseur de la plupart des membranes utilisées.

Concernant les traitements de surface des membranes avant ou pendant les expérimentations, seul le prétraitement par ultrasons a été conservé car celui-ci a montré de nettes améliorations de la mouillabilité et des taux de remplissage tandis que les autres tests ont été abandonnés pour manque d'efficacité ou pour dégradation de la qualité des nanofils électrodéposés.

Enfin, l'influence de la concentration en acide tartrique a été étudiée sur le système électrochimique de l'antimoine. Ainsi il apparaît qu'une concentration en acide tartrique comprise entre 0,1 et 0,6 M est nécessaire.

Chapitre 3 :

Etude comparée de la
diffusion des cations
 Bi^{III} , Sb^{III} et Te^{IV}

Une analyse de l'état de l'art des électrodépôts de composés thermoélectriques comportant de l'antimoine, de type p, montre que ceux-ci possèdent une cristallinité de faible qualité conduisant à des propriétés de transport limitées. Une des raisons de cette situation peut résider dans une diffusion plus limitée du cation antimoine lors de la synthèse. L'objectif de ce chapitre est de comparer les trois éléments Bi, Sb et Te en déterminant leurs coefficients de diffusion respectifs. Nous tenterons ensuite d'en déduire des compositions d'électrolyte adaptées afin de réaliser des dépôts à la composition visée Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃.

I. Introduction

Les propriétés électroniques des chalcogénures de bismuth sont directement liées à leur composition [26]. Comme le montre les défauts cristallographiques prédominants [29], Bi₂Te₃ peut se comporter comme un matériau de type n ou de type p si sa composition tend vers un excès de tellure ou de bismuth respectivement [50]. L'électrodéposition est une méthode peu onéreuse et est utilisée depuis plusieurs décennies pour la synthèse de matériaux thermoélectriques et plus récemment pour la fabrication de matériaux nanostructurés [236, 237]. Cependant, bien qu'indispensables à la réalisation de modules thermoélectriques fonctionnels, les matériaux de type p sont difficiles à synthétiser par méthode électrochimique. En effet, les films de tellure de bismuth électrodéposés présentent toujours des comportements de type n malgré leur composition riche en bismuth [123, 238-242]. L'étude bibliographique a montré que seul Glatz et al. ont pu réaliser l'électrodéposition de Bi_{2+x}Te_{3-x} de type p par une méthode de croissance spécifique combinant une déposition pulsée en tension contrôlée à des pulses en courant contrôlé [149]. Plus récemment, des films de tellure de bismuth de type n et p ont été obtenus à l'aide d'un électrolyte à base d'éthylène-glycol [234].

Une autre voie prometteuse à la fabrication de matériaux thermoélectriques de type p par électrochimie consiste à électrodéposer des composés de type V₂VI₃ incluant de l'antimoine car ceux-ci présentent directement des propriétés de type p. Ainsi, la réduction cathodique des précurseurs Bi³⁺, Sb^{III} et Te^{IV} a pu être évaluée de sorte à pouvoir obtenir les compositions cibles Sb₂Te₃ [151, 243, 244] et Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ [129, 151, 153, 156, 177, 243, 245-247]. Cependant, il est apparu que les couches électrodéposées de ces composés étaient poreuses et dendritiques avec de faibles propriétés de transport. De plus, il a été démontré que pour avoir de meilleures performances thermoélectriques il était utile d'utiliser des modes de croissance par méthode pulsée [153, 243, 245], par ajout d'additifs [156] ou encore par application d'un traitement thermique postérieur [244]. Cela a donc mis en lumière les difficultés rencontrées, en utilisant des procédés électrochimiques, pour contrôler simultanément la composition et la microstructure des films électrodéposés afin d'obtenir des propriétés thermoélectriques convenables en présence d'antimoine. Une des

raisons de ces difficultés est peut-être la valeur plus faible du transport de matière de Sb^{III} en comparaison aux cations Bi^{III} et Te^{IV}.

Le but principal de ce chapitre réside en une étude comparative de la réponse électrochimique de chacun de ces précurseurs métalliques. Comme la solubilité de l'antimoine en milieu acide est très limitée (0,05mM [142, 143]), il est nécessaire de complexer celui-ci et l'acide tartrique apparaît comme l'agent complexant le plus approprié et le plus utilisé [143, 152, 153] permettant ainsi d'améliorer grandement la solubilité de l'antimoine en milieu aqueux (10mM). En conséquence, nous avons décidé d'étudier l'influence de l'acide tartrique (AcT) sur le comportement électrochimique non pas de l'antimoine uniquement mais aussi sur le bismuth et le tellure également présents dans nos électrolytes. Comme les procédés d'électrodéposition mis en œuvre sont contrôlés par le transport de matière, nous avons comparé les propriétés de diffusion de chacun des cations précurseurs dans des électrolytes de concentrations en acide tartrique différentes (0, 0,1 et 0,6M) sur des électrodes de travail de surfaces variables dans le but de contrôler la composition des électrolytes.

II. Conditions expérimentales

1. Electrodes

Les électrodes de travail utilisées sont des électrodes de platine de différentes surfaces :

- 0,02cm² pour l'électrode fournie par Biologic ;
- 0,07cm² pour l'électrode fournie par Radiometer ;
- 1cm² pour une plaque de verre platinée (40 nm), avec une couche d'accroche de chrome (5 nm), laquée à son extrémité pour un meilleur contact électrique.

L'électrode de référence et la contre électrode sont les mêmes que lors des études précédentes.

2. Solutions

Pour toute cette étude, les solutions sont réalisées avec de l'eau distillée dans des électrolytes d'acide nitrique. Du tellure élémentaire Te⁰, du nitrate de bismuth pentahydraté Bi(NO₃)₃·5H₂O ainsi que du trioxyde de diantimoine Sb₂O₃ sont utilisés pour réaliser des solutions unitaires contenant 10mM de chacun des éléments. Le bismuth et le tellure sont ainsi dissous directement dans l'acide nitrique concentré HNO₃ tandis que l'antimoine est dissous dans de l'acide tartrique concentré C₄H₆O₆ chauffé et agité durant quelques minutes pour favoriser sa complexation. Les solutions sont ensuite diluées de sorte à avoir des

concentrations finales en acides de 1M pour l'acide nitrique et de 0,1 et 0,6M pour l'acide tartrique. Il est à rappeler qu'un large excès d'acide tartrique est nécessaire pour assurer une bonne stabilité aux solutions et ainsi éviter toute précipitation des composés. Les compositions des différentes solutions réalisées sont affichées en détails dans le Tableau 19.

Solution	Bi ^{III} (mM)	Sb ^{III} (mM)	Te ^{IV} (mM)	C ₄ H ₆ O ₆ (M)	HNO ₃ (M)
a	10	-	-	-	1
b	10	-	-	0,1	1
c	10	-	-	0,6	1
d	-	10	-	0,1	1
e	-	10	-	0,6	1
f	-	-	10	-	1
g	-	-	10	0,1	1
h	-	-	10	0,6	1

Tableau 19 : Composition des différentes solutions utilisées pour cette étude.

La solubilité de SbO⁺ étant trop limitée, aucune expérimentation n'a été réalisée en milieu acide seul sans agent complexant.

Pour plus de précision, la viscosité η_v des électrolytes a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre RFS III de TA Instruments, permettant de contrôler la pression, et d'une cellule de Couette. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 20. Il apparaît alors une légère augmentation de la viscosité lors de l'ajout d'acide tartrique dans l'électrolyte d'acide nitrique 1M. En effet, pour une concentration en acide tartrique de 0,1M, la viscosité dynamique mesurée a très légèrement augmenté passant de 1,03 à 1,06 mPa.s et cet écart est d'autant plus important après un nouvel ajout d'acide tartrique puisque la viscosité est de l'ordre de 1,28 mPa.s pour une concentration en acide tartrique de 0,6M.

C ₄ H ₆ O ₆ (M)	HNO ₃ (M)	Viscosité dynamique η_v (mPa.s)
-	1	1,03
0,1	1	1,06
0,6	1	1,28

Tableau 20 : Mesures de viscosité pour chacun des électrolytes utilisés.

III. Résultats et discussion

1. Etude analytique

Tout d'abord, le comportement électrochimique individuel de chaque cation dans chacune des solutions présentes dans le Tableau 19 est étudié par voltampérométrie cyclique (VC) sur les différentes électrodes de travail énoncées précédemment. Ces études vont nous permettre d'obtenir, pour chaque solution, une courbe intensité/potentiel $i = f(E)$, ramenée à $j = f(E)$ par connaissance de la surface immergée, où j est la densité de courant mesurée. Expérimentalement, les voltampérométries cycliques sont menées dans une fenêtre de potentiel définie avec une vitesse de balayage de 5 mV/s. L'étude débute au potentiel libre de la solution, après dégazage, vers des potentiels plus cathodiques jusqu'à la borne inférieure de la fenêtre de potentiel avant de repartir vers la borne supérieure et ainsi former un cycle au retour au potentiel libre de départ.

1.1. Bismuth

Dans le cas du bismuth, la réponse voltampérométrique de sa réduction en milieu acide nitrique 1M avec et sans acide tartrique est observée (Figure 41) sur les électrodes de surfaces différentes citées auparavant. La fenêtre de potentiel fixée pour cette étude est comprise entre -0,2 et 0,2 V. Les voltampérogrammes obtenus sont en accord avec ceux typiquement obtenus, pour le système du bismuth, dans la littérature en absence d'acide tartrique [126, 129, 151] et sont facilement analysables. Quelle que soit la surface sur laquelle est réalisée l'étude, un seul pic cathodique C1 correspondant à la réduction de Bi³⁺ en Bi⁰ (Équation 29) est observé. Les seules variations existantes entre les différentes surfaces d'étude se situent au niveau des potentiels de réduction qui varient. En effet, sur les surfaces de 0,02 cm² et 0,07 cm², la réduction se produit à un potentiel de -16 mV tandis que sur la surface de 1 cm² elle se produit à -40 mV donc à un potentiel plus cathodique. Lors de l'ajout d'acide tartrique, ce pic cathodique unique est toujours visible mais il se situe à des potentiels légèrement plus cathodiques : E = -24 mV pour 0,02 cm² et 0,07 cm² et E = -53 mV pour 1 cm² pour une concentration en acide tartrique égale à 0,1M et E = -34 mV pour 0,02 cm² et 0,07 cm² et E = -59 mV pour 1 cm² pour une concentration en acide tartrique de 0,6M (Tableau 21).



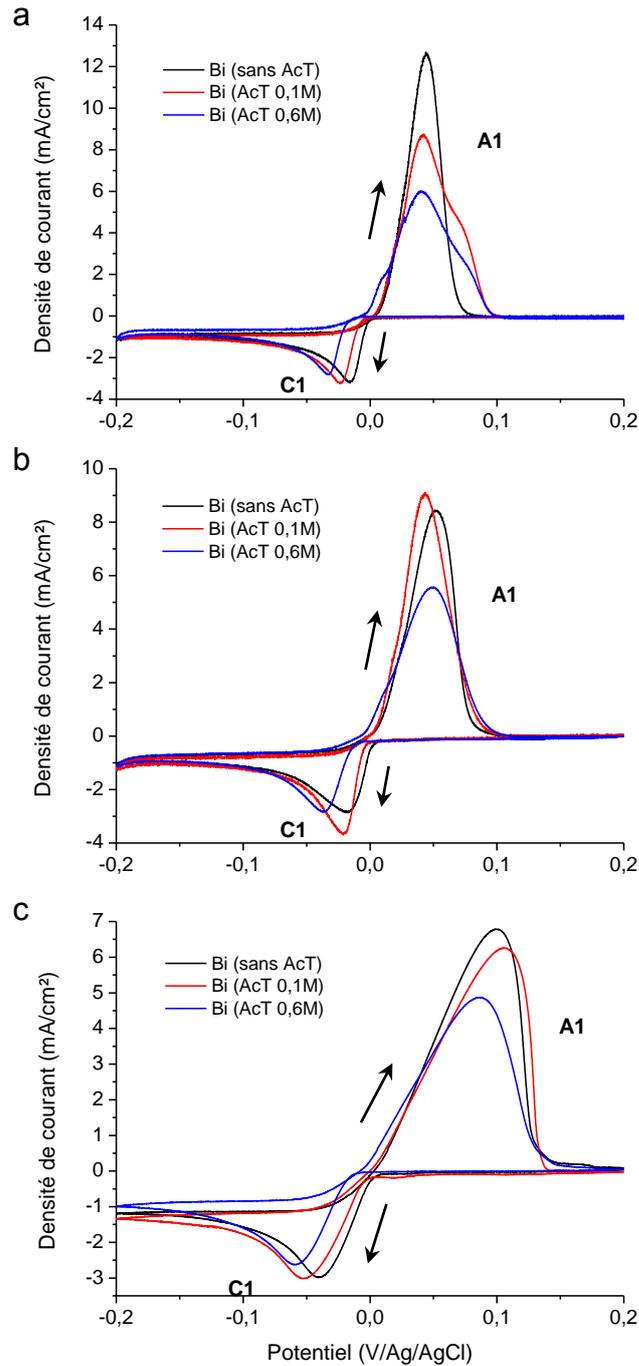


Figure 41 : Voltampérométries cycliques du bismuth réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec chacun des électrolytes a, b et c (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail (0,02 cm² (a), 0,07 cm² (b), 1 cm² (c)).

Ce déplacement cathodique peut être expliqué par l'inhibition cathodique de la réduction du bismuth en présence d'acide tartrique ou par la complexation de Bi³⁺ par l'acide tartrique. Cette dernière hypothèse peut être confirmée par les résultats sur

l'électrode de plus petite surface (0,02 cm²) où nous pouvons observer, sur la partie anodique de la courbe, un pic A1 à E = 43 mV, correspondant à la dissolution anodique du bismuth, qui se retrouve épaulé en présence d'acide tartrique. Le phénomène est accentué lorsque la concentration en acide tartrique augmente. Cette constatation est sûrement le résultat d'un chevauchement de signaux dont la présence pourrait être interprétée comme l'oxydation de Bi⁰ en complexes de tartrate de bismuth due à l'évolution du rapport de concentrations |AcT|/|Bi^{III}| des espèces interfaciales. Jusqu'à présent, seul Pingarron a émis l'hypothèse de la formation possible de complexe Bi-AcT (BiL₂) avec une constante de stabilité de 10^{11,7} [248]. Malgré tout, ces observations n'ont pas été notées sur des surfaces plus importantes d'électrode où les pics possèdent des largeurs équivalentes.

Nous pouvons également constater, à partir des valeurs de potentiels des pics anodiques et cathodiques, que les systèmes en présence sont moins réversibles sur la surface de 1 cm². En effet, la différence E_{A1}-E_{C1} est bien plus importante sur cette électrode.

Surface (cm ²)	Solution	Bi ^{III} (mM)	AcT (M)	HNO ₃ (M)	E _{C1} (mV)	E _{A1} (mV)
0,02	a	10	0	1	-16	43
	b	10	0,1	1	-16	43
	c	10	0,6	1	-40	43
0,07	a	10	0	1	-24	52
	b	10	0,1	1	-24	43
	c	10	0,6	1	-53	49
1	a	10	0	1	-34	100
	b	10	0,1	1	-34	106
	c	10	0,6	1	-59	86

Tableau 21 : Récapitulatif des potentiels des pics anodiques et cathodiques du système du bismuth sur les différentes électrodes utilisées.

1.2. Antimoine

Concernant l'antimoine, comme il est mentionné avant, aucune manipulation dans l'électrolyte ne contenant pas d'acide tartrique n'a été réalisée du fait de sa faible solubilité en milieu non complexant. De plus, sur les plus petites surfaces (0,02 et 0,07 cm²) l'obtention d'un pic cathodique de formation de Sb⁰ n'a pas pu être observée pour des concentrations en acide tartrique de 0,6M car le système de l'antimoine se retrouve masqué car concomitant au mur de réduction de l'hydrogène. Les voltampérogrammes, Figure 42, obtenus pour l'antimoine sur les différentes électrodes dévoilent une fenêtre de potentiel, plus grande, fixée de -0,4 à 0,4 V. Les courbes acquises dans cette étude sont similaires à celles obtenues par Li et son équipe [143] concernant l'analyse du procédé de réduction de Sb^{III} sur une électrode d'or dans le même électrolyte. Quels que soient la surface et le type d'électrolyte utilisés pour réaliser ces voltampérogrammes, on remarque la présence d'un

pic cathodique majoritaire C1 correspondant à la réduction du complexe Sb^{III} (Équation 30) à des potentiels compris entre -267 et -337 mV (Tableau 22).

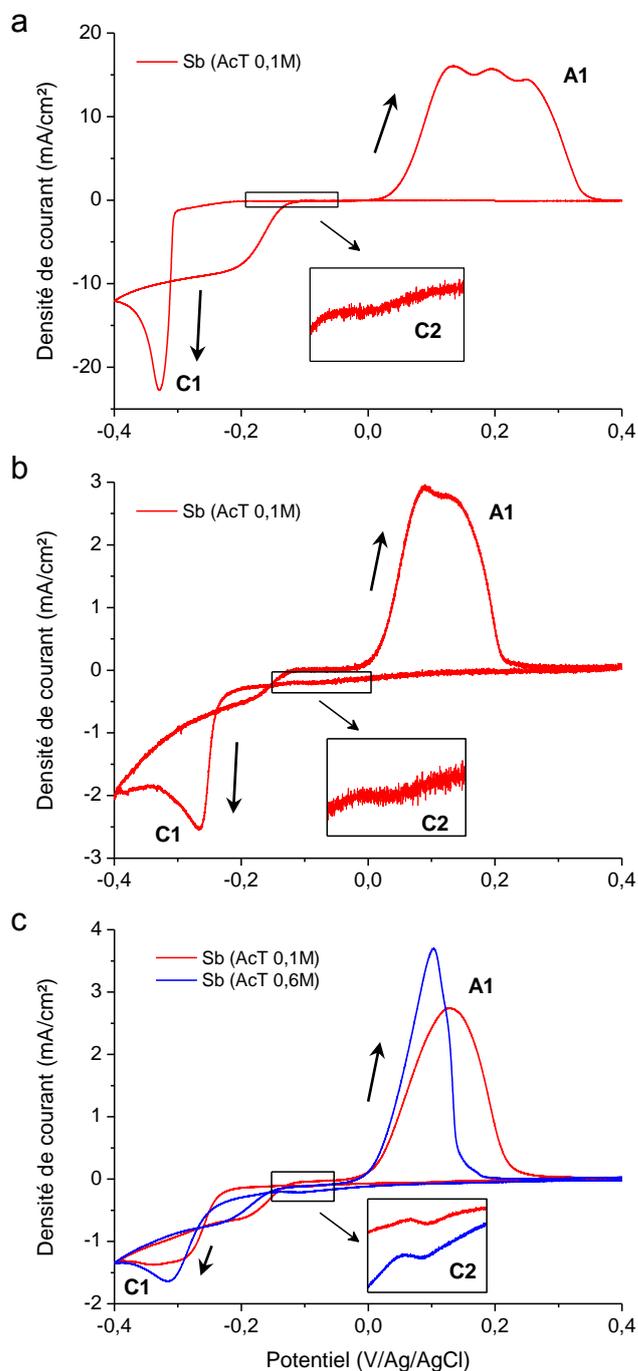
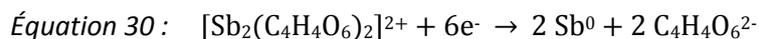


Figure 42 : Voltampérométries cycliques de l'antimoine réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec chacun des électrolytes d et e (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail (0,02 cm² (a), 0,07 cm² (b), 1 cm² (c)).

Ces voltampérométries cycliques laissent également apparaître un léger pré-pic cathodique C2 (voir zoom) dont le potentiel est également reporté dans le Tableau 22. Ce pré-pic peut être attribué à la réduction de l'ion SbO⁺ [142, 143]. Malgré cela, les résultats obtenus pour chacune des deux concentrations en acide tartrique nous montrent bien que la forme complexée du cation est la forme prédominante et ceci est donc en parfait accord avec la valeur de la constante de stabilité $K = 10^{21.5}$ de ce complexe [249]. Une importante boucle de courant entre la courbe aller et la courbe retour est visible ce qui indique que la déposition de l'antimoine sur une électrode platine est initiée par un sur-potentiel gouverné par le procédé de nucléation. Ce phénomène n'est pas reporté sur d'autres substrats comme l'or par exemple [143].

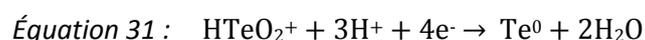
Pour la partie anodique des courbes, l'oxydation de l'antimoine est différente selon la surface mis en contact. En effet, trois potentiels d'oxydation sur l'électrode la plus petite, deux potentiels d'oxydation pour l'électrode légèrement plus grande et enfin un seul et unique potentiel d'oxydation pour l'électrode la plus grande sont observés correspondant au pic anodique A1 et dont les valeurs sont répertoriées dans le Tableau 22. Ceci peut être expliqué par la quantité insuffisante d'acide tartrique lorsque l'on a une concentration de 0,1M ou par le « blocage » de la surface par l'adsorption des complexes à base d'antimoine sûrement volumineux ce qui conduit à des pics anodiques très larges. En augmentant la concentration d'acide tartrique tout en augmentant la surface, on arrive à affiner le pic et à se placer dans de meilleures conditions. Ces observations peuvent être attribuées à la formation de différents complexes d'antimoine avec l'acide tartrique dûs aux variations de rapport des espèces aux interfaces.

Surface (cm ²)	Solution	Sb ^{III} (mM)	AcT (M)	HNO ₃ (M)	E _{C1} (mV)	E _{C2} (mV)	E _{A1} (mV)
0,02	d	10	0,1	1	-329	-136	134/195/250
0,07	d	10	0,1	1	-267	-87	90/124
1	d	10	0,1	1	-337	-100	128
	e	10	0,6	1	-316	-109	103

Tableau 22 : Récapitulatif des potentiels des pics anodiques et cathodiques du système de l'antimoine sur les différentes électrodes utilisées.

1.3. Tellure

Nous avons fait l'étude voltampérométrique du tellure dans les mêmes conditions que pour les éléments précédents avec une fenêtre de potentiel allant de -0,3 à 1 V (Figure 43). Les courbes ont toutes la même allure quelle que soit la surface mise en contact avec l'électrolyte. La partie cathodique C1 nous montre la réduction du cation Te^{IV} en Te⁰ (Équation 31) à des potentiels compris entre -146 et -192 mV (Tableau 23).



Un léger décalage est observé vers des potentiels plus cathodiques pour les plus petites électrodes avec l'ajout d'acide tartrique.

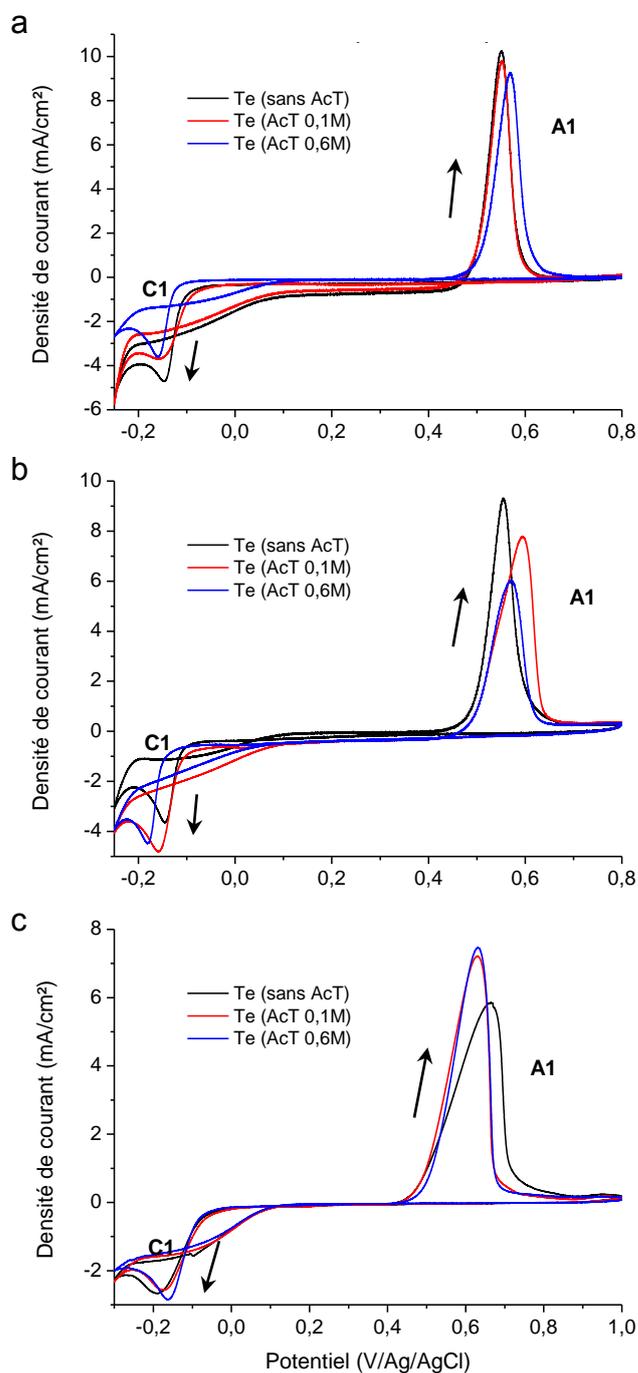


Figure 43 : Voltampérométries cycliques du tellure réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec chacun des électrolytes f, g et h (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail (0,02 cm² (a), 0,07 cm² (b), 1 cm² (c)).

Durant le balayage inverse, le tellure électrodéposé se redissout à des potentiels autour de 550 mV pour les plus petites électrodes et à des potentiels plus proches de 630 mV pour l'électrode de 1 cm². Les observations sont les mêmes que pour la partie cathodique puisque les potentiels sont décalés vers des potentiels plus anodiques sur les surfaces de 0,02 et 0,07 cm² et vers des potentiels plus cathodiques sur la surfaces de 1 cm² avec l'ajout d'acide tartrique. Néanmoins ces constatations restent mineures et il en ressort que la présence d'acide tartrique n'a pas d'influence sur le système du tellure et que, pour ce système, seule la surface semble jouer un rôle. Son caractère irréversible est plus marqué sur la surface de 1 cm².

Surface (cm ²)	Solution	Te ^{IV} (mM)	AcT (M)	HNO ₃ (M)	E _{C1} (mV)	E _{A1} (mV)
0,02	f	10	0	1	-147	550
	g	10	0,1	1	-158	550
	h	10	0,6	1	-159	559
0,07	f	10	0	1	-146	554
	g	10	0,1	1	-159	595
	h	10	0,6	1	-182	569
1	f	10	0	1	-192	661
	g	10	0,1	1	-175	629
	h	10	0,6	1	-163	631

Tableau 23 : Récapitulatif des potentiels des pics anodiques et cathodiques du système du tellure sur les différentes électrodes utilisées.

1.4. Conclusion

Cette étude analytique nous a permis de démontrer quelle était l'influence de l'acide tartrique sur les cations présents dans nos solutions. Nous avons ainsi pu voir que l'acide tartrique, indispensable à la solubilisation de l'antimoine, jouait également un rôle sur le bismuth. D'après l'étude voltampérométrique et sachant que les deux cations Bi³⁺ et Sb^{III} ont la même charge électrique, nous pouvons envisager l'hypothèse d'une complexation du cation Bi³⁺. En revanche, l'acide tartrique n'a aucune répercussion sur le tellure.

2. Etude chronopotentiométrique

Pour la suite de cette étude, nous avons cherché à mesurer les coefficients de diffusion de chacun des cations Bi^{III}, Sb^{III} et Te^{IV} par chronopotentiométrie dans les électrolytes étudiés par voltampérométrie cyclique. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de Sand qui consiste à mesurer l'évolution du potentiel à l'électrode de travail en imposant une densité de courant j fixe [250].

2.1. Méthodes graphiques

Ainsi, pour chaque cation, une gamme de densité de courant va être fixée graphiquement à partir des voltampérogrammes issus de l'étude analytique réalisée précédemment. La Figure 44 montre un exemple de la façon dont est fixée la gamme où la zone grise correspond à la gamme de densité de courant qui va être appliquée dans la méthode de Sand. Ici, dans le cas de l'antimoine en milieu acide nitrique 1M, acide tartrique 0,1M sur l'électrode de surface 0,02 cm², nous avons donc fixé des densités de courant comprises entre -2 et -23 mA/cm².

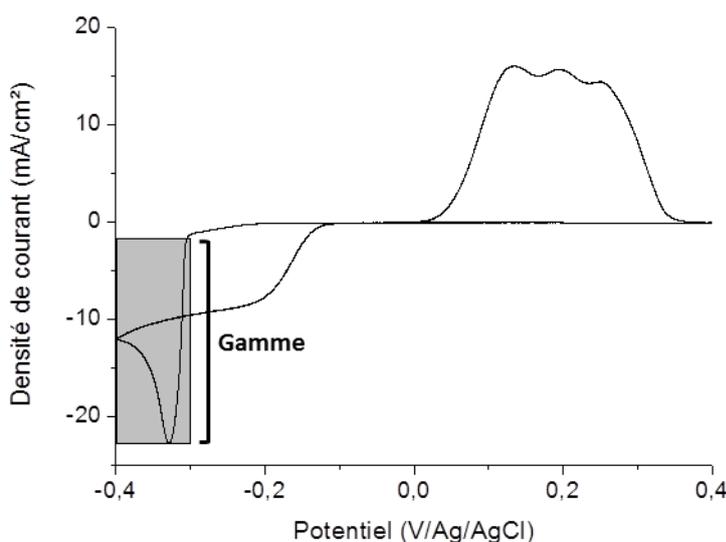


Figure 44 : Méthode graphique pour fixer la gamme de densités de courant à appliquer dans la méthode de Sand.

Les densités de courant à appliquer sont directement liées à la surface de l'électrode de travail mais également à la rugosité de cette surface. L'étude analytique de chaque système sur chaque électrode dans chacun des électrolytes est donc importante et il est donc indispensable au cours de ces études d'utiliser toujours les mêmes électrodes afin de ne pas modifier ce paramètre et avoir une reproductibilité de mesure.

Pour chacune des densités de courant de la gamme appliquée, une étude chronopotentiométrique a été réalisée. De cette étude va résulter une courbe potentiel/temps $E = f(t)$ typique de laquelle nous allons pouvoir extraire un temps caractéristique τ , ou temps de transition, par une autre méthode graphique. Cette méthode graphique, recommandée par Delahay et Berzins [251, 252], a dû être adoptée du fait de la distorsion des courbes réalisées et est directement inspirée d'une pratique polarographique. Sur la courbe de la Figure 45, dans un premier temps, une chute importante du potentiel est

observée jusqu'au palier de réduction du cation mis en jeu. Ensuite, la courbe décroît faiblement jusqu'au temps caractéristique qui va nous intéresser avant d'avoir une nette chute de potentiel jusqu'à un plateau. La diffusion des cations vers le substrat en absence de convection n'étant plus suffisante pour maintenir la densité de courant appliquée, le potentiel décroît alors jusqu'à un potentiel inférieur correspondant à la réduction de l'hydrogène. La première chute de potentiel est déterminée par l'équation de Nernst tandis que la seconde est due à la diminution de la concentration des cations de l'élément mis en jeu à la surface de l'électrode.

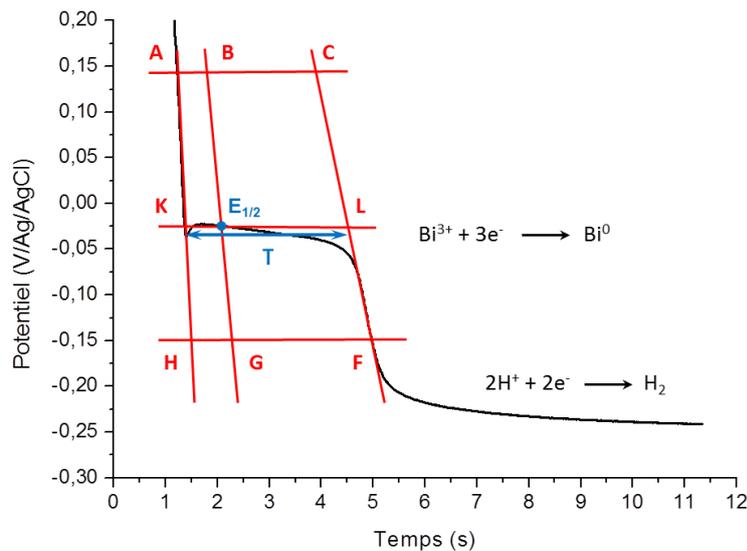


Figure 45 : Méthode de détermination graphique des temps de transition τ .

La Figure 45 décrit la manière dont est déterminé le temps caractéristique d'après la courbe $E = f(t)$ obtenue. La méthode graphique de détermination de ce temps consiste donc à tracer, dans un premier temps, deux tangentes aux chutes de potentiels, représentées sur la Figure 45 par les droites (AH) et (CF). Ces droites vont alors être coupées par d'autres droites parallèles à l'axe des abscisses dont la position n'est pas fixée mais que nous choisissons d'éloigner le plus possible l'une de l'autre, tout en restant sur la courbe au niveau des chutes de potentiel afin d'avoir une précision maximale, formant ainsi les segments [AC] et [HF]. Les points B et G sont placés respectivement à $\frac{1}{4}$ des segments [AC] et [HF] puis la droite (BG) est tracée. L'intersection de la droite (BG) avec la courbe est notée $E_{1/2}$ et correspond à un temps d'électrolyse $t = \tau/4$. Une nouvelle droite peut alors être tracée parallèlement à l'axe des abscisses passant par $E_{1/2}$. Cette droite coupe les droites (AH) et (CF) respectivement en K et L. La longueur du segment [KL] ramenée sur l'axe des abscisses nous permet d'accéder au temps de transition voulu.

Des études chronopotentiométriques, à des densités de courant comprises dans une gamme définie comme sur la Figure 44, sont réalisées pour chaque étude analytique effectuée dans la première partie afin d'obtenir des gammes correspondantes de temps de transition.

Les résultats obtenus en suivant cette méthode pour chacun des cations présents Bi^{III}, Sb^{III} et Te^{IV} sont exposés ci-après.

2.2. Bismuth

Des exemples de courbes obtenus pour le bismuth sont visibles sur la Figure 46. Cette figure montre les tracés $E = f(t)$ obtenus sur électrodes de platine pour les différents électrolytes contenant ce cation (a, b et c du Tableau 19) aux densités de courant imposées : -1,5, -3 et -3 mA/cm² pour les surfaces 0,02, 0,07 et 1 cm² respectivement. Les courbes obtenues possèdent logiquement toutes la même allure mais les temps de transition obtenus sont différents selon l'électrolyte utilisé (Tableau 24).

Sur la surface de 0,02 cm², le temps de transition est plus court lors de l'ajout d'acide tartrique (13 et 18 secondes contre 21 sans) mais en contrepartie la chute de potentiel est moins importante ($\Delta E = 185$ et 198 mV contre 219 mV en absence d'acide tartrique). Cette dernière remarque est en accord avec les observations faites sur les voltampérométries cycliques réalisées (Figure 41a) sachant que le palier final voit son potentiel évoluer vers des potentiels moins cathodiques avec l'ajout d'acide tartrique ceci étant logiquement dû à la baisse du pH de la solution. Sur la surface de 0,07 cm², le même type d'observations est fait. Le temps de transition évolue de 7 à 9 secondes selon la solution mais ici la chute de potentiel est plus marquée avec l'électrolyte sans acide tartrique et ainsi la différence entre les électrolytes n'en n'est que plus marquée ($\Delta E = 186$ et 213 mV contre -340 sans Act). Enfin concernant les chronopotentiométries réalisées sur l'électrode de 1 cm², les temps de transition varient de 4 à 8 secondes et les chutes de potentiels sont d'autant plus visibles puisque cette fois-ci également les paliers de chacun des électrolytes sont dissociés avec acide tartrique où une tendance se dégage clairement. Ainsi avec l'ajout d'acide tartrique à 0,1M, le plateau de réduction de l'hydrogène remonte vers des potentiels moins cathodiques (de -472 à -445 mV) et cette tendance est accentuée lorsque la concentration en acide tartrique est augmentée jusqu'à 0,6M où le plateau remonte encore jusqu'à une valeur de -384 mV ce qui est parfaitement en accord avec les potentiels plus cathodiques observés sur les voltampérométries cycliques en Figure 41c. Cette évolution des valeurs de potentiels est expliquée par l'acidité plus marquée en présence d'acide tartrique.

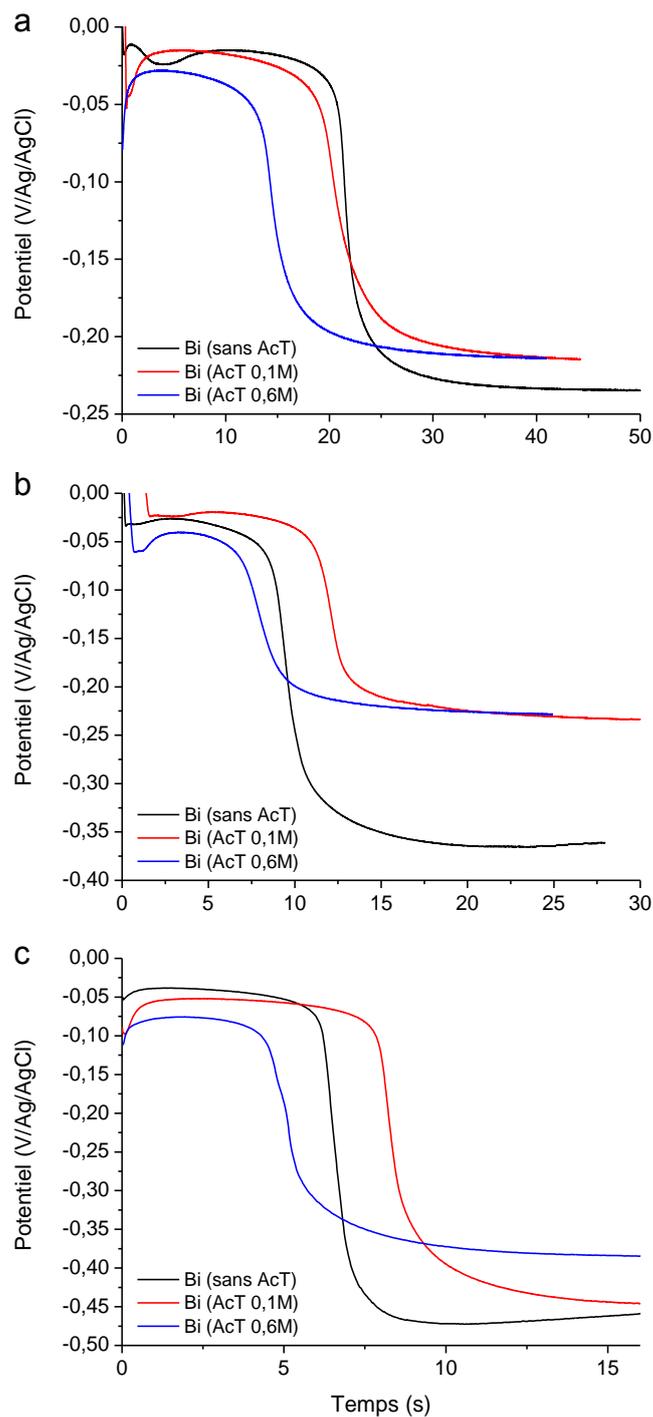


Figure 46 : Réponses chronopotentiométriques de réduction de Bi^{3+} dans chacun des électrolytes a, b et c (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail ($0,02\text{ cm}^2$ (a), $0,07\text{ cm}^2$ (b), 1 cm^2 (c)) à $j = -1,5$, -3 et -3 mA/cm^2 respectivement.

Surface (cm ²)	Solution	E _{BiIII/BiO} (mV)	E _{H+/H2} (mV)	ΔE (mV)	τ (s)
0,02	a	-15	-234	219	21
	b	-15	-213	198	18
	c	-28	-213	185	13
0,07	a	-25	-365	340	8
	b	-19	-232	213	9
	c	-40	-226	186	7
1	a	-38	-472	434	6
	b	-52	-445	393	8
	c	-75	-384	309	4

Tableau 24 : Temps de transition mesurés dans les exemples du bismuth.

Le Tableau 24 met en évidence clairement que quelle que soit la surface étudiée, une tendance similaire pour tous les électrolytes se dégage. Les chutes de potentiels sont de moins en moins importantes avec l'ajout d'acide tartrique. De plus, l'examen des temps de transition montre que ceux-ci dépendent de la surface de l'électrode puisque plus celle-ci est grande plus les temps sont courts.

2.3. Antimoine

Concernant l'antimoine, des exemples de courbes $E = f(t)$ réalisées sont visibles sur la Figure 47. Celles-ci ont été réalisées sur les différentes électrodes utilisées à des densités de courant de -17,5, -2,7 et -1,6 mA/cm².

Leur allure est similaire à celle des courbes du bismuth avec des temps de transition variables et des chutes de potentiel prononcées et importantes. En effet, sur les électrodes de petites surfaces, les temps de transition mesurés sont inférieurs à 10 secondes et les plateaux de réduction de l'hydrogène se situent à des potentiels inférieurs à -600 mV tandis que sur la dernière électrode, l'effet est moins prononcé puisque les temps de transition sont supérieurs et égal à 20 secondes et la chute de potentiel est plus faible puisque l'on passe d'un potentiel de -282 mV à un potentiel de -440 mV pour une concentration en acide tartrique de 0,1M et de -292 mV à -410 mV pour une concentration de 0,6M, une nouvelle fois en accord avec l'augmentation de l'acidité engendrée par l'augmentation de la concentration.

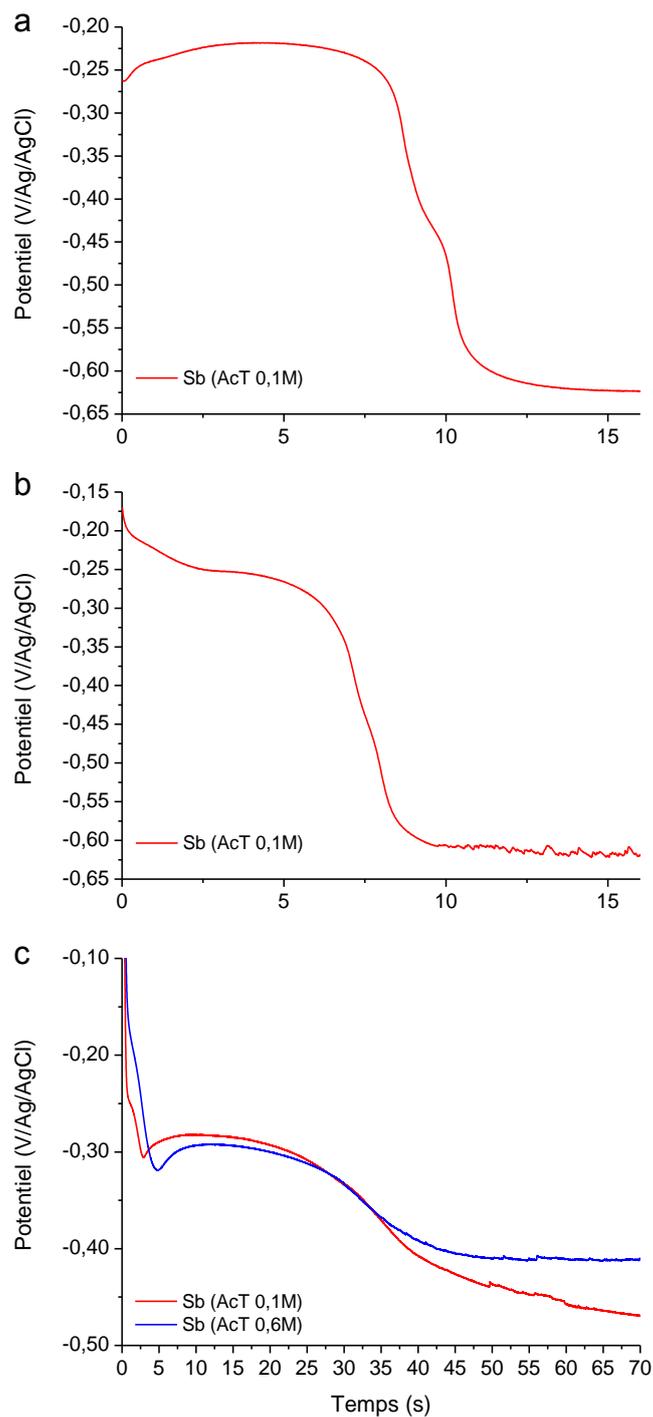


Figure 47 : Réponses chronopotentiométriques de réduction de Sb^{III} dans chacun des électrolytes d et e (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail (0,02 cm² (a), 0,07 cm² (b), 1 cm² (c)) à j = -17,5, -2,7 et -1,6 mA/cm² respectivement.

Surface (cm ²)	Solution	E _{SbIII/Sb0} (mV)	E _{H+/H2} (mV)	ΔE (mV)	τ (s)
0,02	d	-218	-624	406	8
0,07	d	-252	-606	354	6
1	d	-282	-440	158	24
	e	-292	-410	118	20

Tableau 25 : Temps de transition mesurés dans les exemples de l'antimoine.

Le Tableau 25 récapitule les temps de transition mesurés dans ces exemples ainsi que les amplitudes des chutes de potentiel. De manière analogue au bismuth, les chutes de potentiel sont amoindries lors de l'ajout d'acide tartrique mais, pour l'antimoine, les temps de transition sont plus longs avec une surface plus grande.

2.4. Tellure

Pour le tellure, des chronopotentiométries ont été réalisées sur chacune des surfaces à des densités de courant de -3, -3,6 et -2,6 mA/cm² respectivement et les tracés obtenus sont visibles sur la Figure 48.

Pour cet élément, une dispersion des tracés sur les électrodes de faible surface est constatée alors que sur l'électrode de 1 cm² la tendance est clairement affichée. Les résultats relatés dans le Tableau 26 confirment ces observations. Sur l'électrode de plus grande surface, les tracés obtenus représentent tous la même forme et on remarque que la concentration en acide tartrique n'a aucune influence sur la valeur du potentiel de la réduction du tellure qui se situe aux alentours de -145 mV. Seule la valeur du potentiel du plateau final est modifiée avec l'ajout d'acide tartrique du fait de la diminution du pH de la solution. Cette valeur passe ainsi de -593 à -409 mV pour une concentration de 0,1M et enfin à -286 mV pour une concentration de 0,6M en acide tartrique. Toutes ces remarques sont en concordance avec les voltampérométries cycliques de la Figure 43. L'évolution du premier plateau de potentiel est similaire à ce qui est observé sur ces courbes voltampérométriques non affectées par la présence d'acide tartrique.

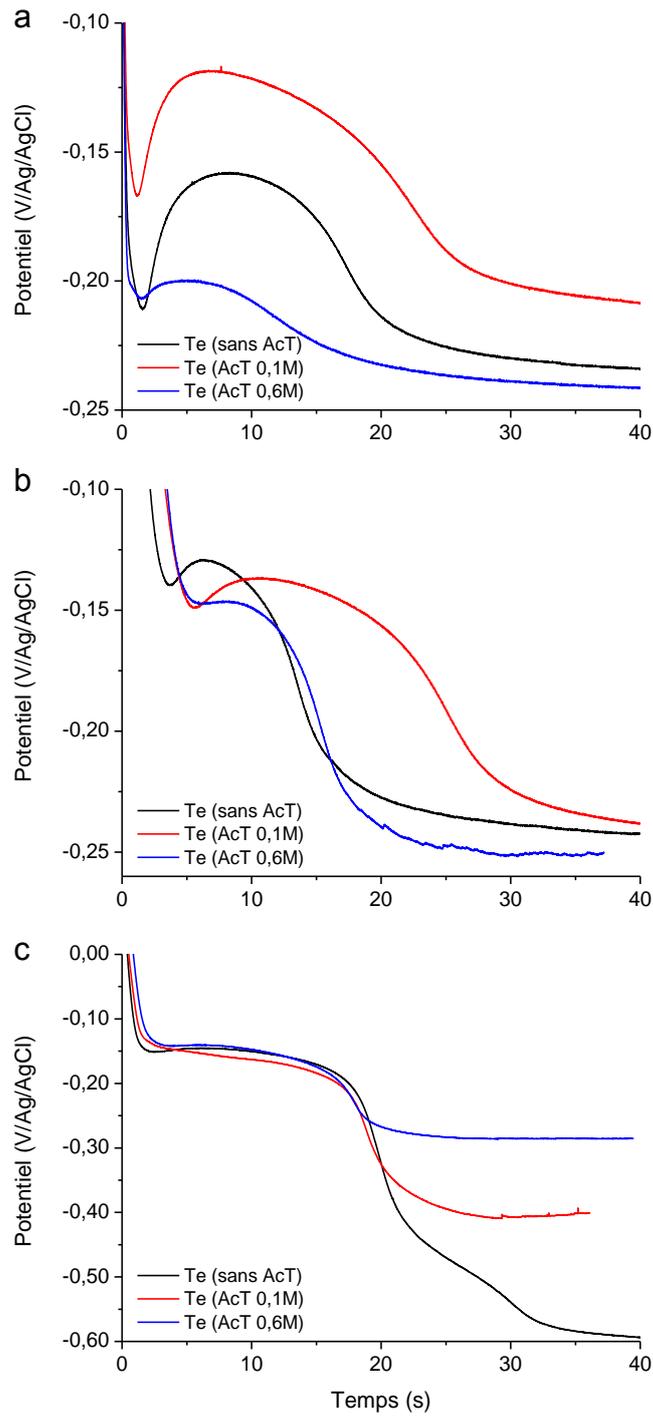


Figure 48 : Réponses chronopotentiométriques de réduction de Te^{IV} dans chacun des électrolytes f, g et h (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail ($0,02 \text{ cm}^2$ (a), $0,07 \text{ cm}^2$ (b), 1 cm^2 (c)) à $j = -3$, $-3,6$ et $-2,6 \text{ mA/cm}^2$ respectivement.

Surface (cm ²)	Solution	E _{TeIV/Te0} (mV)	E _{H+/H2} (mV)	ΔE (mV)	τ (s)
0,02	f	-158	-234	76	14
	g	-118	-208	90	16
	h	-200	-241	41	8
0,07	f	-129	-242	113	8,5
	g	-137	-238	101	17
	h	-146	-251	105	9
1	f	-145	-593	448	16,5
	g	-150	-409	259	15
	h	-139	-286	147	13,5

Tableau 26 : Temps de transition mesurés dans les exemples du tellure.

2.5. Conclusion

En conclusion de ces études chronopotentiométriques, nous avons pu voir que les chutes de potentiel étaient de plus en plus faibles avec l'ajout d'acide tartrique même si elles sont globalement plus importantes lorsque la surface augmente. De plus, nous avons également remarqué que les temps de transition sont de plus en plus grands lorsque la surface augmente. Toutes ces études nous ont permis d'accéder à des gammes de temps de transition pour chacun des électrolytes sur chacune des surfaces qui vont nous permettre d'accéder aux coefficients de diffusion par la méthode de Sand-Bard.

3. Méthode de Sand-Bard

Les courbes des graphes $E = f(t)$ mettent en évidence des chutes du potentiel dues à la diminution de la concentration des ions à la surface de l'électrode. Le temps passé pour que la concentration en ions précurseurs arrive à zéro à la surface de l'électrode est défini comme le temps de transition τ , ou temps de Sand, qui nous est donné par l'équation de Sand (Équation 32) [250].

$$\text{Équation 32 : } |j\tau^{0,5}| = n_e F (\pi D)^{0,5} \frac{C_0}{2}$$

Pour augmenter la précision, une correction telle que montrée dans l'Équation 33 peut être faite car l'Équation 32 ne prend pas en compte les contributions de la charge de double couche, la formation ou réduction possible de films d'oxydes, l'évolution de la rugosité de la surface de l'électrode ou encore l'adsorption des espèces électroactives.

$$\text{Équation 33 : } \frac{|j|\tau}{C_0} = \frac{n_e F (\pi D)^{0,5}}{2} \tau^{0,5} + \frac{B}{C_0}$$

où B est un facteur correctif global incluant les corrections dues aux interactions avec la surface citées auparavant. Cette correction est nommée correction de Bard de l'équation de Sand du nom de son découvreur [253].

Différents temps de transition ont été déterminés d'après les courbes $E = f(t)$ à différentes densités de courant appliquées et ainsi les coefficients de diffusions correspondants ont été calculés en utilisant l'Équation 33.

3.1. Bismuth

D'après les voltampérométries cycliques réalisées sur les électrolytes contenant du bismuth (Figure 41), nous avons pu déterminer les densités de courant à appliquer pour la méthode de Sand-Bard et ainsi nous avons obtenu les réponses chronopotentiométriques correspondantes (Figure 46). Les temps de transitions mesurés nous ont permis de tracer les régressions linéaires de tous ces points (Figure 49) dont les pentes vont permettre d'accéder aux coefficients de diffusion du bismuth dans nos différents électrolytes sur les différentes surfaces étudiées. Les résultats des calculs réalisés d'après l'Équation 33 sont énoncés dans le Tableau 27.

Nous avons utilisé également l'équation de Stokes-Einstein (Équation 34) qui a permis d'expliquer les changements de coefficients de diffusion de particules sphériques par les changements des rayons de solvation r_s des ions ou de la viscosité η_v des électrolytes.

$$\text{Équation 34 : } \eta_v D = \frac{k_B T}{6\pi r_s}$$

Contrairement aux prévisions escomptées par l'utilisation de l'équation de Sand Bard, le Tableau 27 montre que suivant la surface utilisée, les coefficients de diffusion calculés sont différents et donc que l'influence de la surface semble être un paramètre important. Ainsi, pour la surface de 0,02 cm², la diffusion du bismuth est ralentie par l'ajout d'acide tartrique (de 9,2x10⁻⁶ à 8,6x10⁻⁶ cm²/s) et cette diminution est d'autant plus importante lorsque la concentration en acide tartrique augmente (de 8,6x10⁻⁶ à 6x10⁻⁶ cm²/s). La même constatation peut être faite sur la surface de 0,07 cm² où la diffusion passe de 12,1x10⁻⁶ à 11,7x10⁻⁶ puis 6,6x10⁻⁶ cm²/s avec l'ajout d'acide tartrique en concentration de plus en plus importante. Concernant la surface de 1 cm², la tendance est différente puisqu'ici l'ajout d'acide tartrique à 0,1M accélère la diffusion du bismuth de 8,3x10⁻⁶ à 12,2x10⁻⁶ cm²/s avant que celle-ci ne rechute jusqu'à une valeur proche de sa valeur initiale (9,0x10⁻⁶ cm²/s) lorsque la concentration en acide tartrique passe à 0,6M.

Les résultats montrent, pour un même électrolyte étudié sur les trois surfaces, que le coefficient de diffusion du bismuth n'est pas identique et subit des variations même si

l'équation de Sand Bard prend en compte les variations de surfaces et permet de les corriger.

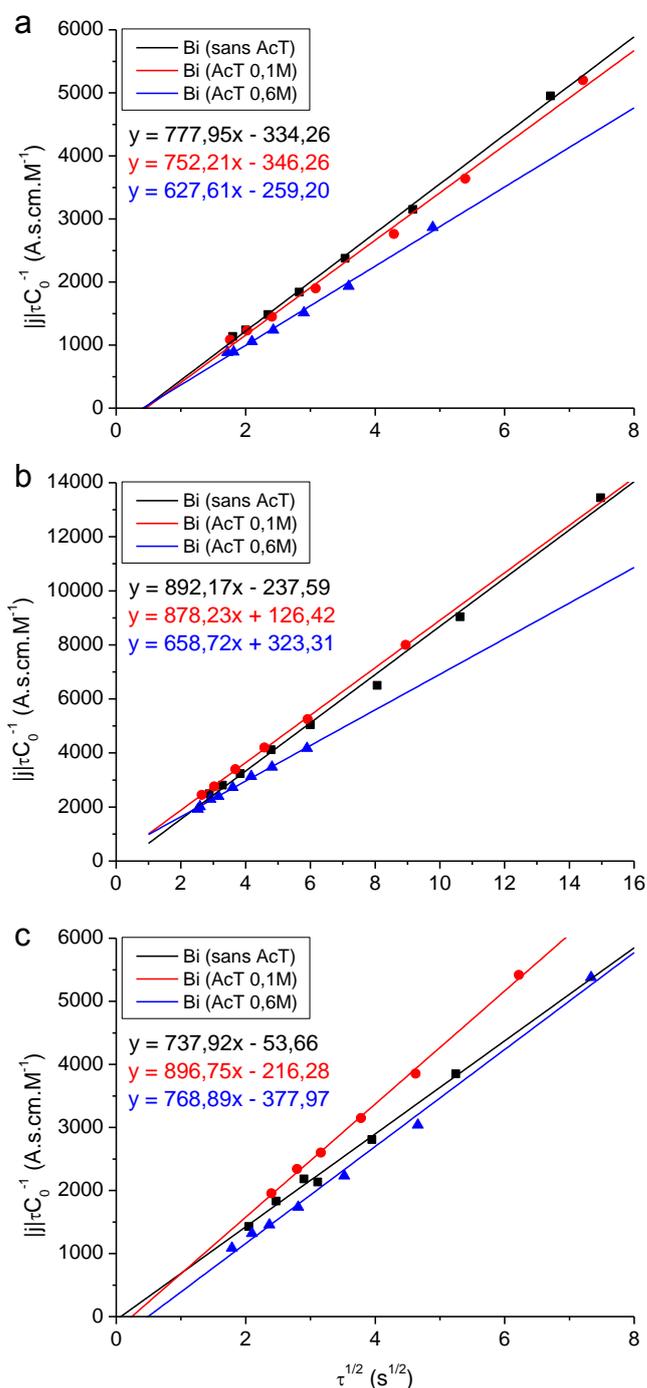


Figure 49 : Régressions linéaires $\frac{i_j \tau}{C_0} = f(\tau^{0,5})$ du bismuth obtenues avec les électrolytes a, b et c (Tableau 19) sur des surfaces de travail de 0,02 (a), 0,07 (b) et 1 cm² (c).

Toutes ces évolutions ont été considérées en parallèle avec les modifications de viscosité des électrolytes. Avec la prise en compte de cette considération, cette étude permet de contrebalancer la diminution des coefficients de diffusion car le produit $\eta_v D$ est presque constant entre l'électrolyte sans acide tartrique et celui en contenant 0,1M dans le cas des électrodes de petites surfaces. Ces différentes observations peuvent être mises en relation avec une possible complexation des cations Bi^{3+} avec l'acide tartrique par l'augmentation du rayon de solvation des ions en présence d'acide tartrique. Cette observation n'est toutefois pas valable sur la surface de 1 cm^2 puisque les calculs réalisés nous permettent de constater que sur cette surface le rayon de solvation des ions diminue avec l'ajout d'acide tartrique. Malgré tout, il est facile de remarquer que l'ajout d'acide tartrique dans nos électrolytes influence de manière générale la diffusion du bismuth même si aucun mécanisme n'est proposé d'après les études chronopotentiométriques réalisées.

Surface (cm ²)	0,02			0,07			1		
Electrolyte	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Pente A	777,95	752,21	627,61	892,17	878,23	658,72	737,92	896,75	768,89
D x10 ⁻⁶ (cm ² /s)	9,2	8,6	6,0	12,1	11,7	6,6	8,3	12,2	9,0
$\eta_v D$ x10 ⁻⁶ (cm ² .mPa)	9,5	9,1	7,7	12,4	12,4	8,4	8,5	12,9	11,5
r _s (nm)	0,228	0,237	0,281	0,173	0,174	0,255	0,253	0,167	0,187

Tableau 27 : Coefficients de diffusion du bismuth calculés à partir de l'équation de Sand corrigée et rayons de solvation des ions résultants.

3.2. Antimoine

Une étude similaire a été menée pour le cation antimoine. Les régressions linéaires obtenues sont visibles sur la Figure 50 et les calculs de coefficients de diffusion associés sont présentés dans le Tableau 28. La dispersion des points sur la courbe est plus prononcée du fait de la difficulté avec l'antimoine d'avoir des courbes chronopotentiométriques avec des temps de transitions facilement déterminables. Toutefois, nous avons pu déterminer avec un nombre suffisant de points les pentes nécessaires aux calculs des coefficients de diffusion. Celles-ci sont moins importantes que pour le bismuth ce qui nous amène directement à des coefficients de diffusion plus faibles. Ainsi, pour une surface de 0,02 cm^2 , le coefficient de diffusion est de l'ordre de $5,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ et pour 0,07 cm^2 il est égal à $5,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Pour 1 cm^2 , le coefficient de diffusion équivaut à $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ avec l'électrolyte contenant 0,1M d'acide tartrique puis lorsque la concentration est de 0,6M, il diminue jusqu'à $5,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, valeur proche de celles obtenues sur les deux autres

électrodes pour l'électrolyte avec 0,1M d'acide tartrique. Une diminution du coefficient de diffusion du cation Sb^{III} est constatée avec l'augmentation de la concentration en acide tartrique. Cette diminution n'est de plus pas contrebalancée par l'augmentation de la viscosité des électrolytes ce qui nous montre que le rayon de solvation des ions augmente avec la concentration en acide tartrique ce qui est en accord avec la complexation des cations Sb^{III} et donc l'obtention d'ions de diamètres plus importants.

Ici aussi le changement de surface pour l'étude joue un rôle sur les valeurs de coefficients de diffusion obtenus pour l'antimoine.

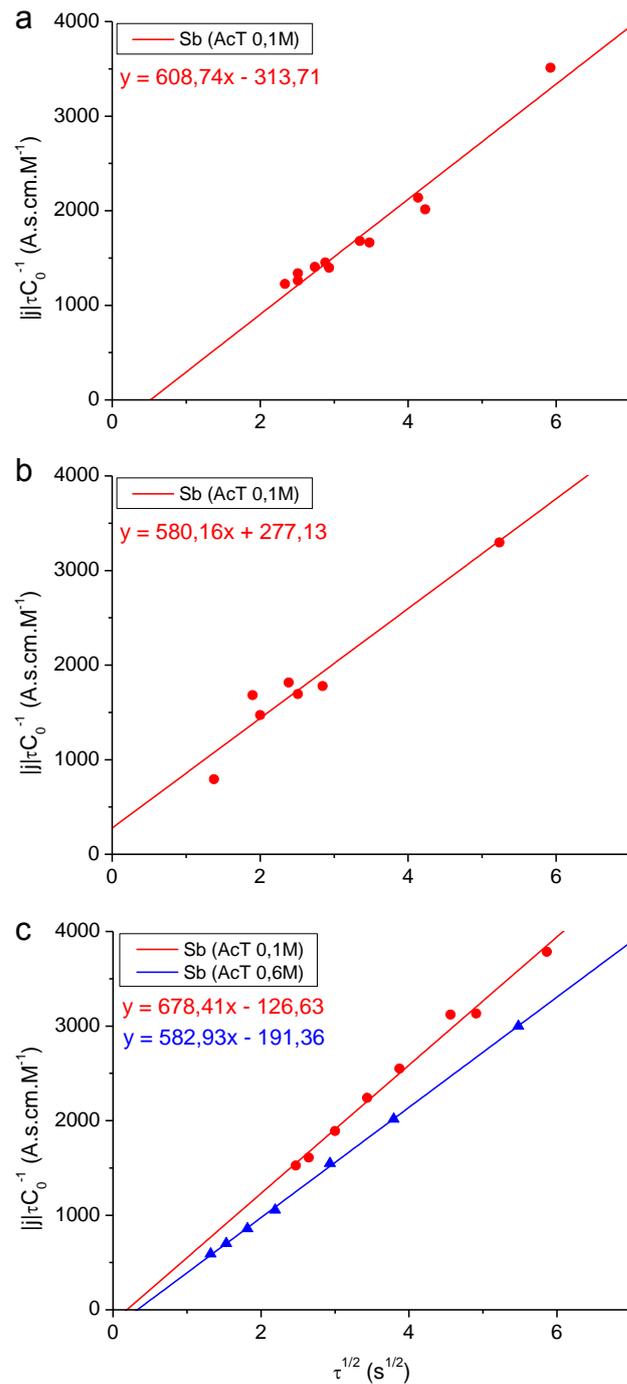


Figure 50 : Régressions linéaires $\frac{|j|\tau}{C_0} = f(\tau^{0,5})$ de l'antimoine obtenues avec les électrolytes d et e (Tableau 19) sur des surfaces de travail de 0,02 (a), 0,07 (b) et 1 cm² (c).

Surface (cm ²)	0,02		0,07		1	
Electrolyte	d	e	d	e	d	e
Pente A	608,74	-	580,16	-	678,41	582,93
D x10 ⁻⁶ (cm ² /s)	5,6	-	5,1	-	7,0	5,2
$\eta_v D \times 10^{-6}$ (cm ² .mPa)	5,9	-	5,4	-	7,4	6,6
r _s (nm)	0,362	-	0,399	-	0,292	0,326

Tableau 28 : Coefficients de diffusion de l'antimoine calculés à partir de l'équation de Sand corrigée et rayons de solvation des ions résultants.

3.3. Tellure

L'étude équivalente, sur les cations Te^{IV}, a conduit à l'obtention des droites représentées en Figure 51 qui nous ont permis de calculer les coefficients de diffusion donnés dans le Tableau 29.

Dans cette étude, les pentes obtenues sont plus importantes que précédemment ceci étant principalement dû à une variation plus importante des temps de transition déterminés du fait du transfert plus important d'électrons dans cette réaction (Équation 31). Ceci étant pris en compte pour la suite des calculs, les coefficients de diffusion calculés ne sont pas si éloignés de ceux de Bi³⁺ et Sb^{III} même si Te^{IV} apparaît tout de même comme l'élément diffusant le plus rapidement.

Les résultats obtenus montrent une tendance similaire à ceux obtenus pour le bismuth dans l'électrolyte de concentration en acide tartrique 0,6M. C'est-à-dire que nous observons que le coefficient de diffusion du tellure augmente lorsque l'on ajoute de l'acide tartrique à une concentration de 0,1M puis que celui-ci redescend à une valeur inférieure à la valeur dans l'électrolyte sans acide tartrique lorsque la concentration est de 0,6M. Sur la surface de 0,02 cm², le coefficient de diffusion du tellure passe ainsi de 16,4x10⁻⁶ à 20,8x10⁻⁶ cm²/s en ajoutant de l'acide tartrique 0,1M puis redescend à 14,9x10⁻⁶ cm²/s lorsque la concentration en acide tartrique est de 0,6M. Sur la surface de 0,07 cm², le coefficient de diffusion augmente de 10,6x10⁻⁶ à 36,7x10⁻⁶ cm²/s puis rechute jusqu'à 13,7x10⁻⁶ cm²/s avec l'augmentation de la concentration en acide tartrique. Enfin sur la surface de 1 cm², une tendance identique est observée et le coefficient de diffusion évolue de 10,2x10⁻⁶ à 12,7x10⁻⁶ cm²/s puis à 8,9x10⁻⁶ cm²/s. Une fois encore ces résultats ont été corrélés aux mesures de viscosité des électrolytes afin d'observer les variations de rayon de solvation des ions. Il en ressort que la taille des cations est variable malgré la non influence de l'acide tartrique sur le

tellure ce qui peut être en contradiction avec les études analytiques et chronopotentiométriques réalisées auparavant.

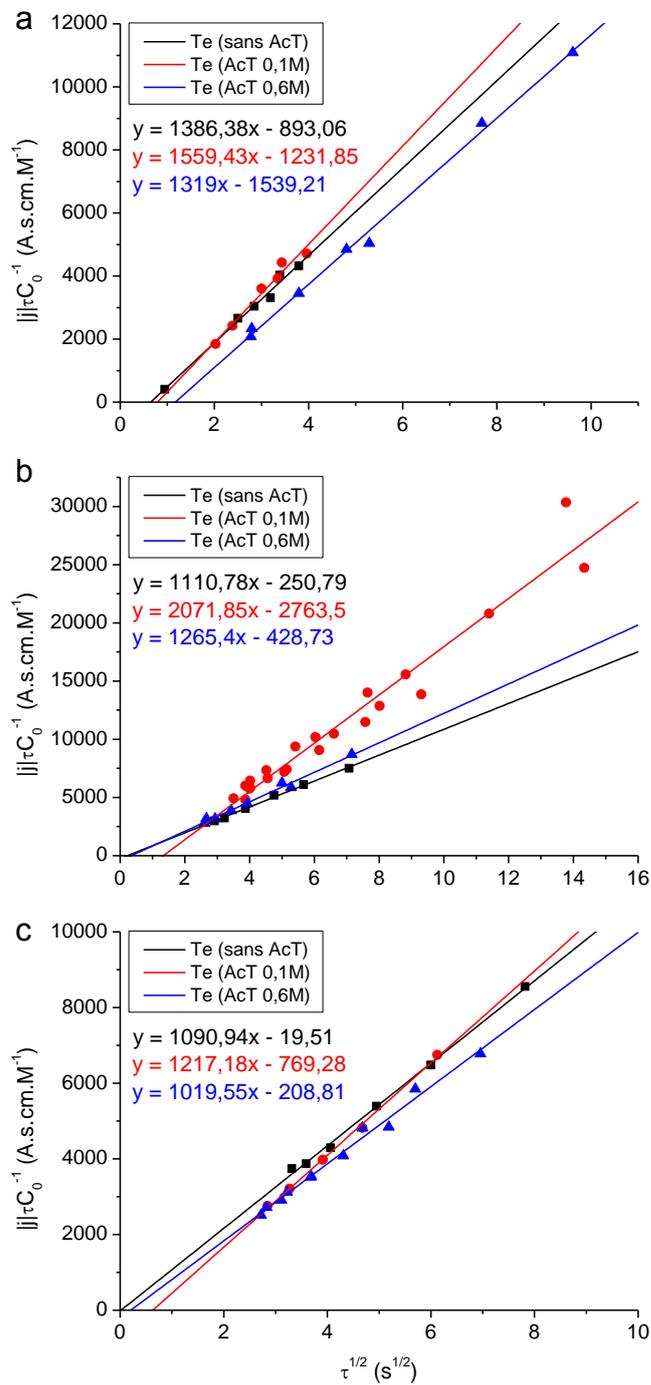


Figure 51 : Régressions linéaires $\frac{|j|\tau}{C_0} = f(\tau^{0,5})$ du tellure obtenues avec les électrolytes f, g et h (Tableau 19) sur des surfaces de travail de 0,02 (a), 0,07 (b) et 1 cm² (c).

Le fait d'avoir une diffusion plus importante des cations Te^{IV} dans l'électrolyte contenant de l'acide tartrique 0,1M est surprenante même si les nombreuses études ont montré que cette constatation est reproductible et toujours observée. Les valeurs obtenues restent toutefois assez dispersées et très élevées sur les électrodes de petite surface ce qui montre une nouvelle fois le rôle important de la surface sur laquelle est réalisée l'étude.

Surface (cm ²)	0,02			0,07			1		
Electrolyte	f	g	h	f	g	h	f	g	h
Pente A	1386,38	1559,43	1319	1110,78	2071,85	1265,4	1090,94	1217,18	1019,55
D x10 ⁻⁶ (cm ² /s)	16,4	20,8	14,9	10,6	36,7	13,7	10,2	12,7	8,9
η _v D x10 ⁻⁶ (cm ² .mPa)	16,9	22	19	10,8	38,7	17,5	10,5	13,4	11,4
r _s (nm)	0,127	0,098	0,113	0,198	0,056	0,123	0,206	0,161	0,189

Tableau 29 : Coefficients de diffusion du tellure calculés à partir de l'équation de Sand corrigée et rayons de solvation des ions résultants.

3.4. Conclusion

Les résultats obtenus durant ces études par la méthode de Sand-Bard nous ont permis de calculer pour chacun des cations Bi³⁺, Sb^{III} et Te^{IV} des coefficients de diffusion sur les différentes surfaces disponibles et dans les différents électrolytes étudiés (Tableau 30 récapitulatif).

D x10 ⁻⁶ (cm ² /s)		Bismuth			Antimoine		Tellure		
Electrolyte		a	b	c	d	e	f	g	h
Surface	0,02cm ²	9,2	8,6	6,0	5,6	-	16,4	20,8	14,9
	0,07cm ²	12,1	11,7	6,6	5,1	-	10,6	36,7	13,7
	1cm ²	8,3	12,2	9,0	7,0	5,2	10,2	12,7	8,9

Tableau 30 : Tableau récapitulatif des coefficients de diffusion calculés par la méthode de Sand-Bard pour chacun des cations Bi³⁺, Sb³⁺, Te⁴⁺ dans chacun des électrolytes réalisés (Tableau 19) sur chacune des électrodes étudiées.

Le tellure se révèle comme étant le cation qui diffuse le plus rapidement dans la plupart des cas sauf exception (dans l'électrolyte sans acide tartrique sur l'électrode de surface 0,07 cm²). Ceci est dû au fait que celui-ci, d'après les études analytiques et chronopotentiométriques réalisées, n'est pas impacté par l'ajout d'acide tartrique dans les

électrolytes. Le bismuth quant à lui est légèrement plus lent que le tellure voir aussi rapide comme sur l'électrode de 1 cm² avec l'électrolyte d'acide tartrique 0,6M. Ceci est dû à une probable réaction de complexation des cations Bi^{III} avec les ions tartrates présents dans la solution. Et enfin l'antimoine se positionne clairement comme l'élément le plus lent car il est complexé par l'acide tartrique indispensable à sa solubilité en milieu aqueux. L'ion complexé antimoine/tartrate, possédant une taille supposée importante, est logiquement l'ion le plus lent dans nos solutions même si aucune étude n'a pu être menée dans l'électrolyte sans acide tartrique ou sur les électrodes de faibles surfaces dans le cas de l'électrolyte contenant 0,6M d'acide tartrique.

Il faut noter également l'importance de la surface sur laquelle est réalisée l'étude puisque les variations de coefficients de diffusion sont assez prononcées entre celles-ci. Ainsi sur les surfaces plus petites, le tellure va être beaucoup plus rapide par rapport aux autres cations alors que cet écart n'existe plus entre le bismuth et le tellure sur la surface de 1 cm² où les coefficients de diffusion sont très proches. L'antimoine reste quant à lui plus lent quelle que soit la surface mais avec des variations.

La tendance globale de chacun des cations est d'avoir une vitesse de diffusion plus rapide avec une concentration en acide tartrique faible et de voir cette vitesse diminuer de manière plus ou moins prononcée pour des concentrations en acide tartrique plus importante. Le fait de devoir travailler à des concentrations en acide tartrique de 0,6M va donc avoir des conséquences sur la couche de diffusion de l'électrolyte à la surface de dépôt.

3.5. Comparaison avec la littérature

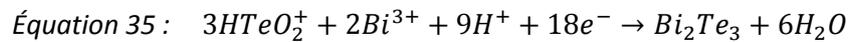
Les données obtenues ont pu être comparées avec des valeurs trouvées dans la littérature. Durant sa thèse, Frantz [189] a également étudié la diffusion du bismuth et du tellure pour des concentrations en cations de 10mM dans des électrolytes d'acide nitrique seul. Celui-ci a obtenu des valeurs de $12,9 \times 10^{-6}$ cm²/s pour le bismuth et de $8,4 \times 10^{-6}$ cm²/s pour le tellure sur une électrode de surface 0,07 cm². Ces données sont donc en accord avec celles obtenues dans notre étude $12,1 \times 10^{-6}$ cm²/s pour le bismuth et de $10,6 \times 10^{-6}$ cm²/s pour le tellure (Tableau 30). Un écart de valeurs est par contre observé avec les données relatées par Wen [250] dans le même électrolyte où celui-ci exprime des coefficients de diffusion de 19×10^{-6} cm²/s pour le bismuth et de $1,4 \times 10^{-6}$ cm²/s pour le tellure pour des concentrations en cations de 15 et 20mM respectivement. Sachant que tous les résultats présentés ont été obtenus par chronopotentiométrie en utilisant la méthode de Sand corrigée par Bard, la dispersion des valeurs des coefficients de diffusion est surprenante surtout lorsqu'un tel écart est constaté. Même si cette méthode est censée prendre en compte les effets de surface dans son facteur correctif, il apparait clairement que la préparation de l'électrode de travail et sa nature ont une influence importante sur les résultats.

Néanmoins à partir de ces travaux, nous avons pu comparer la diffusion des trois éléments entre eux. Il est ainsi possible d'en déduire des compositions d'électrolytes pour la définition des composés binaires et ternaires correspondants.

4. Des coefficients de diffusion à la composition chimique des composés électrodéposés

4.1. Bi₂Te₃

L'électrodéposition de composé binaire Bi₂Te₃ est désormais bien établie comme en témoigne les deux articles de revues [236, 237] et est basée sur la réduction des ions tellurites Te^{IV} en présence de cations Bi^{III} en accord avec la relation de l'Équation 35 [123, 126, 254].



Si le mécanisme de croissance de ce composé est considéré comme étant une co-déposition du bismuth et du tellure suivant les Équation 29 et Équation 31 [122, 255-257], une relation théorique peut être exprimée entre le rapport molaire Bi/Te dans le film électrodéposé et ce même rapport dans l'électrolyte servant au dépôt.

La densité de courant observée pour une solution contenant les cations Bi^{III} et Te^{IV} est exprimée par l'Équation 36 :

$$\text{Équation 36 : } j_{obs} = j_{Bi} + j_{Te}$$

En posant l'hypothèse que la densité de courant d'électrodéposition est gouvernée par la diffusion, les contributions individuelles dues aux réactions Équation 29 et Équation 31 sont données respectivement par les Équation 37 et Équation 38 :

$$\text{Équation 37 : } j_{Bi} = \frac{-3FD_{Bi^{III}}}{\delta_{Bi^{III}}} C_{Bi^{III}}$$

$$\text{Équation 38 : } j_{Te} = \frac{-4FD_{Te^{IV}}}{\delta_{Te^{IV}}} C_{Te^{IV}}$$

Au temps de déposition t, la quantité de moles de bismuth (tellure) déposée dans le film est exprimée par les Équation 39 et Équation 40 :

$$\text{Équation 39 : } n_{Bi} = \frac{-D_{Bi^{III}}}{\delta_{Bi^{III}}} C_{Bi^{III}} \cdot t$$

$$\text{Équation 40 : } n_{Te} = \frac{-D_{Te^{IV}}}{\delta_{Te^{IV}}} C_{Te^{IV}} \cdot t$$

Et le rapport Bi/Te dans le film peut alors être évalué comme étant :

$$\text{Équation 41 : } \frac{n_{Bi}}{n_{Te}} = \frac{D_{Bi^{III}} \delta_{Te^{IV}} C_{Bi^{III}}}{D_{Te^{IV}} \delta_{Bi^{III}} C_{Te^{IV}}}$$

Si nous prenons alors l'hypothèse que la diffusion est linéaire (Cottrell) ceci implique que la densité de courant suit la relation : $j = n_e F C \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$

Si maintenant nous prenons en compte que le ratio Bi/Te désiré dans le film est de 2/3, on peut réécrire l'Équation 41 comme ceci :

$$\text{Équation 42 : } \frac{C_{Bi^{III}}}{C_{Te^{IV}}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{D_{Te^{IV}}}{D_{Bi^{III}}}}$$

En utilisant l'Équation 42 et les valeurs des coefficients de diffusion de Bi³⁺ et HTeO₂⁺ calculés en absence d'acide tartrique dans notre électrolyte (Tableau 30), nous trouvons un rapport théorique dans l'électrolyte qui doit être égal à 0,89, 0,62 et 0,74 pour des surfaces de 0,02, 0,07 et 1 cm² respectivement. Ceci dans le but de synthétiser un film stœchiométrique de Bi₂Te₃. En comparaison, nous avons reporté quelques valeurs de rapports Bi/Te d'électrolytes rencontrés dans la littérature dans le Tableau 31 et nous pouvons voir qu'une large gamme de concentrations est utilisée pour l'obtention de films de tellure de bismuth.

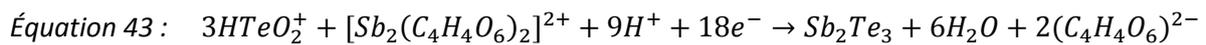
Dans ces exemples, la gamme de rapport $|Bi^{III}|/|Te^{IV}|$ se situe entre 0,75 et 1 tandis que les concentrations de bismuth et de tellure se situent respectivement entre 2 et 10mM et 2,6 et 10mM. Ces observations montrent que Bi₂Te₃ peut être obtenu avec différentes concentrations d'électrolytes. Cependant, il apparaît qu'hormis le travail de Heo [255], si le ratio $|Bi^{III}|/|Te^{IV}|$ augmente au-delà de 0,74, le potentiel appliqué, pour obtenir le composé stœchiométrique, est plus anodique. Le système du bismuth étant observé à des potentiels plus cathodiques que le système Bi₂Te₃, des composés riches en bismuth sont obtenus à ces potentiels. Michel a montré qu'à 50 mV/ENH le composé possède un excès de bismuth. Nous pouvons alors conclure, d'après ces remarques, que l'électrodéposition de tellure de bismuth est actuellement limitée par la diffusion sans que des aspects cinétiques ou des réactions cathodiques additionnelles ne rentrent en compte.

	Ce travail	Martin-Gonzales [126]	Heo [255]	Yoo [240]	Cao [257]	Michel [254]
Bi ^{III} (mM)		7,5	2	8	8	10
Te ^{IV} (mM)		10	2,6	10	10	10
Bi ^{III} / Te ^{IV}	0,89					
	0,62	0,75	0,77	0,8	0,8	1
	0,74					
E (V/ENH)		0,03	0,15	0,08	0,08	0,17

Tableau 31 : Tableau comparatif des rapports |Bi^{III}||/|Te^{IV}| obtenus avec ceux de la littérature menant à des composés stœchiométriques.

4.2. Sb₂Te₃

Une approche similaire à celle-ci a été appliquée pour la synthèse électrochimique de Sb₂Te₃ en présence d'acide tartrique en accord avec l'Équation 43.



Comme pour le tellure de bismuth, une co-déposition de tellure et d'antimoine est considérée selon les Équation 30 et Équation 31 conduisant pour l'antimoine aux Équation 44 et Équation 45 :

$$\text{Équation 44 : } j_{\text{Sb}} = \frac{-3FD_{\text{Sb}^{\text{III}}}}{\delta_{\text{Sb}^{\text{III}}}} C_{\text{Sb}^{\text{III}}}$$

$$\text{Équation 45 : } n_{\text{Sb}} = \frac{-D_{\text{Sb}^{\text{III}}}}{\delta_{\text{Sb}^{\text{III}}}} C_{\text{Sb}^{\text{III}}} \cdot t$$

Et une équation similaire à celle obtenue pour Bi₂Te₃ peut alors être déduite (Équation 46) :

$$\text{Équation 46 : } \frac{C_{\text{Sb}^{\text{III}}}}{C_{\text{Te}^{\text{IV}}}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{D_{\text{Te}^{\text{IV}}}}{D_{\text{Sb}^{\text{III}}}}}$$

Ainsi, en prenant en compte les coefficients de diffusion calculés pour l'antimoine et le tellure en présence d'acide tartrique, le rapport |Sb^{III}||/|Te^{IV}| théorique équivaut à 0,9 et 0,87 pour des concentrations en acide tartrique de 0,1 et 0,6M respectivement. Ce rapport est supérieur à celui calculé pour Bi₂Te₃ en accord avec la plus faible vitesse de diffusion de

l'antimoine. A noter que ce rapport est encore plus élevé (>1) pour l'utilisation d'électrodes de plus petites surfaces pour une concentration en acide tartrique de 0,1M.

	Ce travail		Del Frari [151]	Jung [258]	Lensch- Falk [243]	Park [244]	Lim [155]	Kim [259]
Sb ^{III} (mM)			10	20	16	1,6	63	63
Te ^{IV} (mM)			10	10	7	0,7	7	7
C ₄ H ₆ O ₆ (M)	0,1	0,6	0,1	0,5	0,3	0,033	0,35	0,35
Sb ^{III} Te ^{IV}	1,28							
	1,79	0,87	1	2	2,29	2,29	9	9
	0,9							

Tableau 32 : Tableau comparatif des rapports |Sb^{III}||Te^{IV}| obtenus avec ceux de la littérature.

Le Tableau 32 montre les rapports |Sb^{III}||Te^{IV}| existants dans la littérature pour l'électrodéposition de Sb₂Te₃. Ils peuvent ainsi être comparés à ceux calculés avec notre méthode. Il en ressort que la majeure partie des travaux sont réalisés avec un fort excès en antimoine, bien supérieur à 2. Même si la réaction est limitée par la diffusion de l'espèce la plus lente, c'est-à-dire l'antimoine, une quantité significativement plus importante que celle prédite par nos calculs est toujours utilisée pour électrodeposer des films de tellure d'antimoine. Ce large excès d'antimoine dans les électrolytes peut être justifié par une seconde réduction cathodique du tellure. En effet, les voltampérométries cycliques, réalisées avec des électrolytes contenant du tellure et de l'antimoine, révèlent la présence d'un pic cathodique additionnel correspondant à la réduction des cations tellurites [151, 243]. Il est alors possible qu'un excès de sel d'antimoine soit nécessaire pour réduire l'amplitude de ce pic en faveur de celui de déposition du tellure d'antimoine.

4.3. Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃

Cette méthode a alors été utilisée de la même manière mais cette fois-ci pour l'électrodéposition du composé ternaire à base d'antimoine Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ pour des solutions contenant les cations Bi^{III}, Sb^{III} et Te^{IV} dans des électrolytes d'acide nitrique, acide tartrique. En considérant la composition stœchiométrique visée, le rapport molaire des précurseurs métalliques dans l'électrolyte peut être estimé par les Équation 47 et Équation 48 :

$$\text{Équation 47 : } \frac{C_{Bi^{III}}}{C_{Te^{IV}}} + \frac{C_{Sb^{III}}}{C_{Te^{IV}}} = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{D_{Te^{IV}}}{D_{Bi^{III}}}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{Te^{IV}}}{D_{Sb^{III}}}}$$

$$\text{Équation 48 : } \frac{C_{Sb^{III}}}{C_{Bi^{III}}} = 3 \sqrt{\frac{D_{Bi^{III}}}{D_{Sb^{III}}}}$$

Le Tableau 33 compare les rapports molaires de $|Bi^{III}+Sb^{III}|/|Te^{IV}|$ et $|Sb^{III}|/|Bi^{III}|$ donnés dans la littérature avec ceux obtenus par les Équation 47 et Équation 48. La composition stœchiométrique $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ est atteinte lorsque le rapport molaire $|Bi^{III}+Sb^{III}|/|Te^{IV}|$ est au minimum supérieur à 1 [151-153] en accord avec les valeurs prédites : 1,22, 1,64 et 0,84 pour une concentration en acide tartrique de 0,1M et 0,82 pour une concentration de 0,6M. Par opposition, les rapports molaires $|Sb^{III}|/|Bi^{III}|$ utilisés doivent être supérieurs à ceux calculés [152, 153] qui sont 3,72, 4,54 et 3,96 pour une concentration en acide tartrique de 0,1M et 3,95 pour une concentration de 0,6M. Lorsque ce dernier rapport est inférieur à ceux calculés [151, 177, 260] une composition déficitaire en antimoine est constatée. Le fait que l'antimoine doive être ajouté en fort excès est probablement dû à la présence d'un second système cathodique conduisant à Bi_2Te_3 situé à des potentiels moins cathodiques que celui de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ comme l'ont souligné Del Frari et Banga [131, 151].

	Ce travail		Li [260]	Martin-Gonzales [177]	Del Frari [151]	Del Frari [152]	Richoux [153]
Bi^{III} (mM)			1,5	1,9	2,5	1,11	1,11
Sb^{III} (mM)			3,6	5,6	7,5	8,89	8,89
Te^{IV} (mM)			12,4	10	10	10	10
C₄H₆O₆ (M)	0,1	0,6	0,67	0,84	0,1	0,1	0,1
$Bi^{III}+Sb^{III} / Te^{IV}$	1,22						
	1,64	0,82	0,4	0,75	1	1	1
	0,84						
Sb^{III} / Bi^{III}	3,72						
	4,54	3,95	2,4	2,95	3	8	8
	3,96						
Film composition	-		$Bi_{0,46}Sb_{1,10}Te_{3,44}$	$Bi_{0,8}Sb_{1,2}Te_3$	$Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$	$Bi_{0,34}Sb_{1,66}Te_{2,99}$	$Bi_{0,38}Sb_{1,43}Te_{3,19}$

Tableau 33 : Tableau comparatif des rapports $|Bi^{III}+Sb^{III}|/|Te^{IV}|$ et $|Sb^{III}|/|Bi^{III}|$ obtenus avec ceux de la littérature.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu déterminer les coefficients de diffusion des cations Bi^{III}, Sb^{III} et Te^{IV} par la méthode de Sand corrigée par Bard après des études analytiques et chronopotentiométriques dans des électrolytes d'acide nitrique en présence ou non d'acide tartrique. Quelle que soit la quantité d'acide tartrique utilisée et la surface mise en contact, le cation complexé $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2+}$ est systématiquement plus lent que ses équivalents Bi³⁺ et HTeO₂⁺.

Les valeurs mesurées de coefficients de diffusion corroborent le fait que l'électrodéposition de Bi₂Te₃ est contrôlée par la diffusion. Ainsi la composition du film électrodéposé est directement liée à la composition de l'électrolyte d'après les coefficients de diffusion calculés pour Bi^{III} et Te^{IV}. Au contraire, les liens entre les composés Sb₂Te₃ et Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ et leurs bains de synthèse respectifs, basés également sur une hypothèse de déposition sous contrôle diffusionnel, ne sont pas fondés par rapport aux électrolytes utilisés dans la littérature. Ces observations mettent en évidence que l'électrodéposition de composés à base d'antimoine n'est pas chose aisée car la difficulté semble venir non seulement de la diffusion limitée du cation Sb^{III} mais également de co-réductions de phases additionnelles qui semblent exister.

Chapitre 4 :

Etude comparée de la
diffusion des cations
 B^{III} , Sb^{III} , Te^{IV} en
matrices
mésoporeuses en
polycarbonate

La synthèse de nanofils se faisant, dans nos travaux, à l'intérieur de membranes poreuses, il semble intéressant d'examiner si la diffusion des cations Bi^{III} , Sb^{III} et Te^{IV} , étudiée dans le chapitre précédent, est affectée à l'intérieur des pores des matrices hôtes. En effet, cette possibilité a été envisagée par différents auteurs [166, 261-263]. Le but final de cette étude est d'ajuster les concentrations des différents éléments dans les solutions pour contrôler la stœchiométrie visée des matériaux recherchés.

I. Problématique

La détermination des coefficients de diffusion est un problème important pour exploiter de nombreuses lois fondamentales de l'électrochimie. Ainsi, en 1997, Schönenberger et al. [261] ont comparé les caractéristiques des courbes $i = f(t)$ représentatives de la croissance de nanofils en matrices mésoporeuses et ont démontré l'existence d'une dépendance du coefficient de diffusion avec la taille des pores. Ils supposent l'existence d'effet de taille lorsque le milieu est restreint dans un volume dont l'une des dimensions est assimilable à une longueur caractéristique de l'électrolyte : la longueur de Debye-Huckel ou la distance moyenne entre deux ions solvatés. A titre d'exemple, pour une concentration en espèces de 10^{-4} à 10^{-2}M la longueur de Debye-Huckel varie de 30 à 2 nm [232]. D'après leurs travaux, l'adsorption d'un atome sur la paroi des pores peut altérer son coefficient si l'attraction entre l'ion et la membrane est importante. Cependant, la modification du coefficient de diffusion semble plus certainement due à une modification de la viscosité de l'électrolyte en milieu confiné.

Plus tard, en 2000, Tourillon et al. [262] ont montré l'influence des parois de membranes en polycarbonate au cours de la synthèse de nanofils de cobalt et de fer. En effet, la synthèse s'effectue dans un premier temps sur les parois des pores avec obtention de nanotubes avant que ceux-ci ne se remplissent si l'électrolyse est prolongée. L'hypothèse émise alors pour expliquer ce phénomène résulte en l'existence d'une complexation préférentielle des cations métalliques avec les fonctions carbonates ($-\text{CO}_3^{2-}$) de la membrane en polycarbonate au détriment de leurs ligands sulfonates ($-\text{SO}_4^{2-}$) initiaux. Strawski et al. [232] ont également montré que les parois des pores peuvent être considérées comme un milieu chargé négativement. En effet, la structure chimique à la surface des membranes est complexe avec de nombreuses liaisons cassées par l'irradiation et l'attaque chimique sélective. Il peut alors exister, entre les ions et les parois des pores, des processus d'adsorption ionique, de forces coulombiennes ou encore de protonation/déprotonation.

Un des problèmes majeurs de ces travaux est donc de comprendre ce qui se passe à l'intérieur des pores des matrices lors de l'électrodéposition de nanofils et d'essayer d'expliquer ces différents phénomènes. Il est également important de ne pas oublier que lors de la pulvérisation cathodique, une partie de la couche métallique est déposée sur les

parois des pores augmentant ainsi la surface réelle en fonction du diamètre des pores (Chapitre 2-I-4) [231].

1. Choix des matrices

Notre choix s'est porté sur les membranes de recherche en polycarbonate fournie par le GSI car celles-ci permettent un contrôle de la géométrie des pores. En effet, elles permettent d'ajuster à façon les diamètres de pores offrant un choix plus important de tailles. De plus, contrairement aux membranes commerciales, leur géométrie est régulière et contrôlée. Les pores sont perpendiculaires aux surfaces avec de très faibles tilts ce qui permet d'avoir des matrices quasi identiques les unes aux autres autorisant la multiplication des expérimentations sans ajout de paramètre supplémentaire. Dans ce cas, la surface de ces électrodes ne correspond plus à une électrode plane, nous sommes en présence d'un système équivalent à un réseau d'ultramicro-électrodes encastrées (UME) au fond de pores tubulaires. Comme soulevé au cours du chapitre 2, chaque micro-électrode individuelle n'est pas forcément un disque car la présence de platine le long des parois des pores est fortement probable.

2. Accès aux coefficients de diffusion

Pour les manipulations de cette étude, nous avons utilisé les solutions a, d et f du chapitre précédent dont les compositions sont rappelées dans le Tableau 34.

Solution	Bi ^{III} (mM)	Sb ^{III} (mM)	Te ^{IV} (mM)	C ₄ H ₆ O ₆ (M)	HNO ₃ (M)
a	10	-	-	-	1
d	-	10	-	0,1	1
f	-	-	10	-	1

Tableau 34 : Composition des différentes solutions utilisées pour cette étude.

Le système électrochimique est le même que lors de l'étude précédente mis à part l'électrode de travail qui est remplacée par la membrane en polycarbonate recouverte d'un film de substrat de platine d'environ 160 nm d'épaisseur. Les solutions sont toujours désaérées 15 minutes à l'argon avant déposition.

2.1. Etude analytique

Il s'agit, dans un premier temps, d'étudier le comportement électrochimique de chacune des solutions par voltampérométrie cyclique dans les pores de membranes G120 afin de déterminer les potentiels auxquels les électrodépositions seront réalisées.

La Figure 52 montre les voltampérogrammes obtenus pour chacune des solutions du Tableau 34. Nous pouvons observer différents signaux correspondant à des pics ou des plateaux (vagues). Les signaux anodiques sont des pics de redissolution des dépôts réalisés lors du balayage cathodique. Les signaux cathodiques sont liés aux réductions des espèces cathodiques en solution et leurs allures dépendent des régimes de diffusion. Ainsi Ito et al. [264] ont montré que pour des membranes similaires en polycarbonate (pores de 50 nm de diamètre), l'allure des voltampérogrammes évolue suivant la vitesse de balayage. Lors de vitesses de balayage importantes, à partir de 400 mV/s, des pics sont observés en lien avec un régime de diffusion linéaire tandis que lors de vitesses de balayage lentes (5 mV/s), un régime de diffusion hémisphérique en dehors des pores a lieu et a pour conséquences l'obtention de signaux de type sigmoïdal. Ces observations dépendent également de la densité de pores et du recouvrement ou non des couches de diffusion hémisphériques. Dans nos travaux, les signaux cathodiques sont plus ou moins marqués et nous les désignerons systématiquement par le terme de pic. Nous avons fait le choix de ne pas étudier les régimes de diffusion en fonction de la vitesse de balayage aux vues de la complexité des systèmes étudiés.

Le voltampérogramme réalisé avec la solution de bismuth nous permet de définir un potentiel de dépôt au niveau du pic cathodique à -50 mV tandis que le pic anodique en retour se situe à 50 mV ce qui est en concordance avec les potentiels obtenus sur électrode plane. Pour l'antimoine, les résultats sont différents de ceux définis sur électrode plane. En effet, le pic cathodique se situe à -300 mV et les pics anodiques à -35 et 85 mV. Nous pouvons donc constater un décalage de tous ces potentiels vers des potentiels plus anodiques. Le tellure quant à lui voit ses potentiels se déplacer vers des potentiels plus cathodiques pour le pic cathodique (-250 mV) et vers des potentiels plus anodiques pour le pic anodique en retour (650 mV). Nous noterons également, en comparaison avec les voltampérogrammes obtenus pour ces solutions sur électrode plane, la position moins cathodique du mur de réduction sûrement due à l'état de surface du platine déposé par pulvérisation cathodique impliquant une cinétique plus rapide de la réduction des protons.

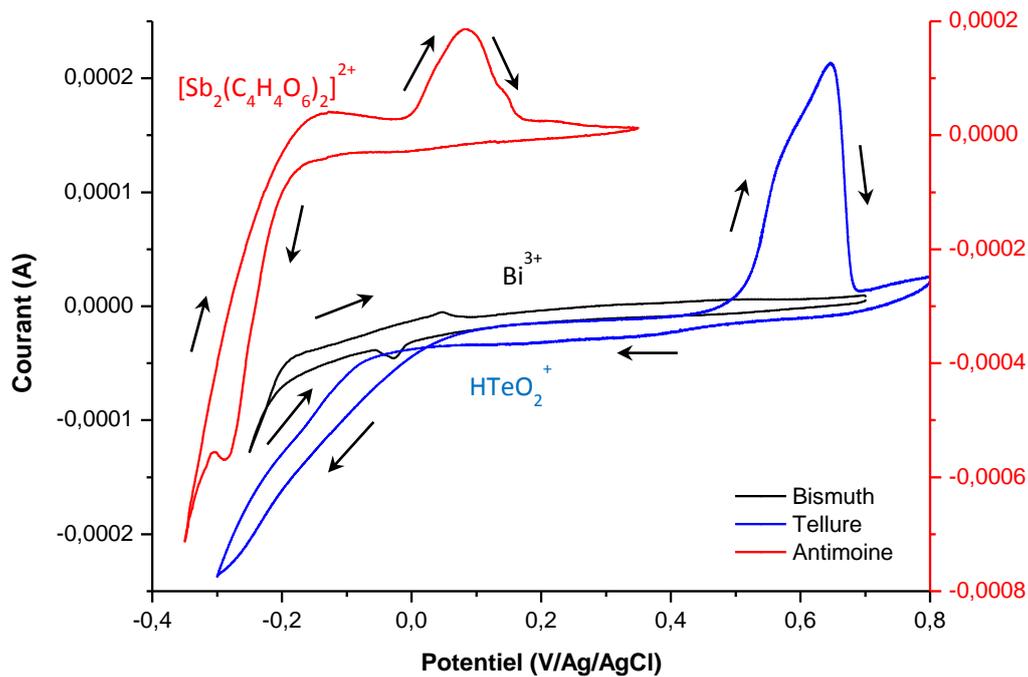


Figure 52 : Voltampérométries cycliques réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec chacun des électrolytes a (noir), d (rouge) et f (bleu) (Tableau 34) dans les pores de membranes G120.

2.2. Electrodeposition potentiostatique de nanofils

Une fois l'étude analytique terminée et les potentiels de dépôt définis, les électrodépositions potentiostatiques de nanofils en matrices mésoporeuses ont pu être réalisées. Les chronoampéromètres résultant de ces dépôts permettent d'observer différents étages. En effet, une membrane métallisée sur sa face inférieure peut être considérée comme un réseau d'ultramicro-électrodes dont les caractéristiques spatiales évoluent au cours de l'électrolyse. Ainsi, la surface active, la profondeur des nanocavités ou encore les régimes diffusionnels sont susceptibles de changer au cours du remplissage comme le montre ce chronoampéromètre caractéristique de l'électrodéposition de nanofils en matrice mésoporeuse (Figure 53).

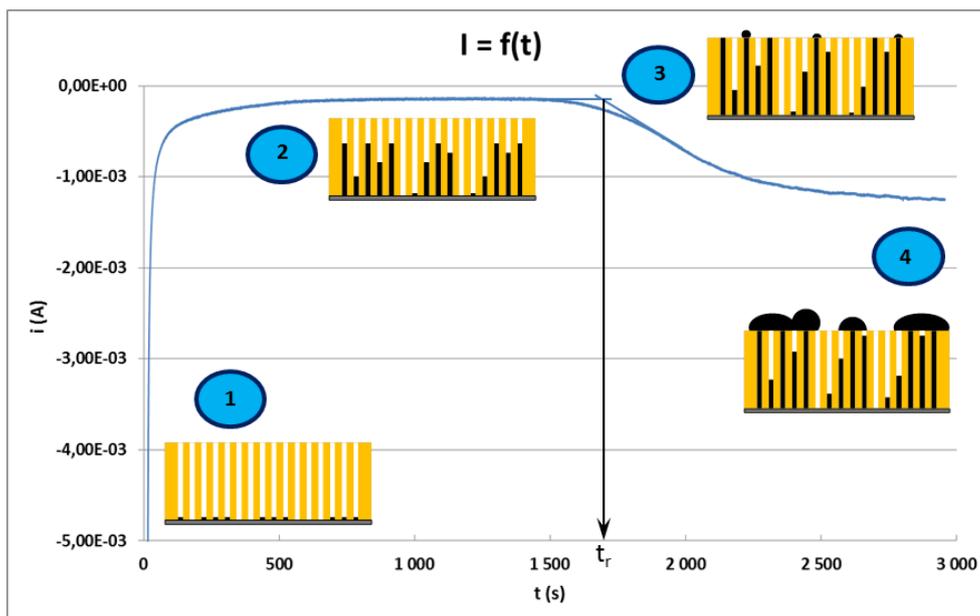


Figure 53 : Chronoampérogramme caractéristique de l'électrodéposition de nanofils en matrice mésoporeuse.

La description des mécanismes de remplissage observables sur cette figure est la suivante : à l'étape 1, les pores sont vides et la nucléation n'a pas encore débutée. L'imposition d'une surtension va entraîner l'initiation de celle-ci et ainsi la croissance des nanofils. Au début, le courant cathodique est important, ceci est dû à la charge de double couche et à la consommation des espèces électroactives présentes initialement à l'interface. Ensuite, la concentration des espèces interfaciales diminue entraînant une chute du courant jusqu'à stabilisation à l'intensité imposée par le transport de matière (courant stationnaire), c'est le début de l'étape 2. Durant cette étape, il y a croissance des nanofils à l'intérieur des pores. Lorsque les premiers pores sont complètement remplis, lorsque l'on a atteint le temps de remplissage t_r , la surface active augmente ce qui entraîne une élévation du courant cathodique (Etape 3). L'étape 4 décrit une croissance tridimensionnelle jusqu'à l'obtention d'un film recouvrant la surface de la membrane hôte, avec une surface active stable impliquant un palier en courant.

2.3. Allure des chronoampérogrammes expérimentaux

Nous avons réalisé des électrodépositions de nanofils dans des membranes GSI de densité de pores 10^8 cm^{-2} dont les pores varient de 30 à 120 nm. Les expérimentations sont réalisées plusieurs fois dans chaque diamètre de pores à l'aide de chacun des électrolytes a, d et f contenant les cations Bi^{III} , Sb^{III} , Te^{IV} . La Figure 54 fait apparaître les courbes chronoampérométriques obtenues lors de l'électrodéposition d'antimoine à -300 mV. Les courbes du bismuth, de l'antimoine et du tellure étant sensiblement les mêmes, nous avons

choisi de faire apparaître celles de l'antimoine qui est l'élément dopant de notre matériau et dont la chimie est la plus complexe.

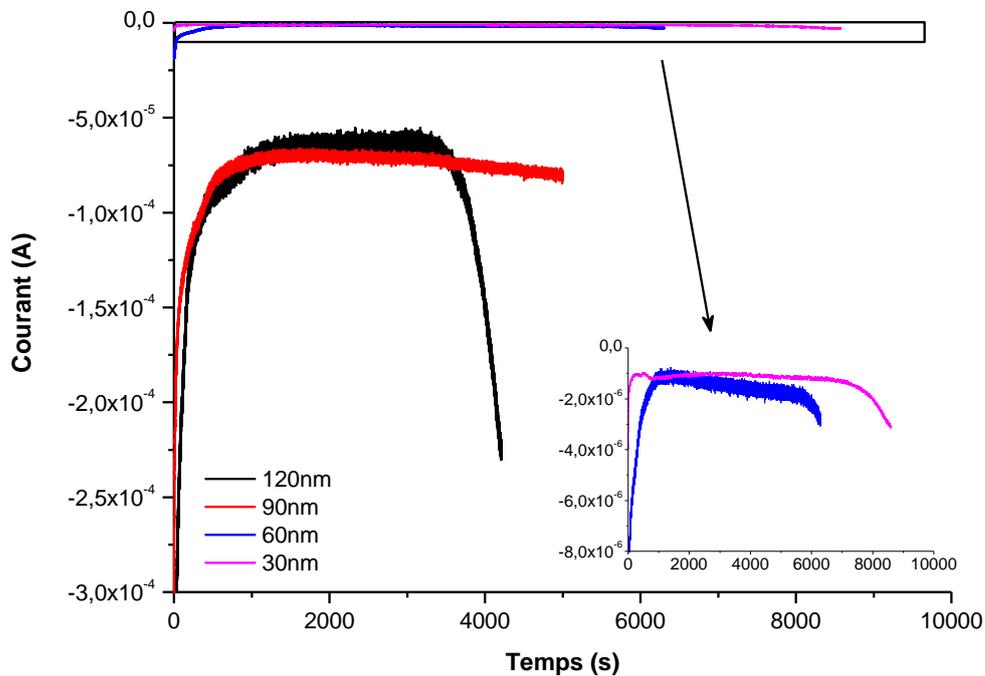


Figure 54 : Chronoampérogrammes d'électrodéposition de l'antimoine réalisés avec l'électrolyte d à -300 mV dans des pores de 30 à 120 nm.

Nous pouvons voir que toutes ces courbes ont l'allure de la courbe caractéristique décrite auparavant (Figure 53) et nous observons que les temps de remplissage sont de plus en plus longs avec la diminution de la taille des pores. Ceci est dû à la diminution de la valeur du courant stationnaire avec la taille des pores, il faut donc plus de temps pour atteindre la quantité de Coulomb correspond au remplissage total des pores. Concernant ce courant stationnaire, on notera la différence importante qui existe entre 120 et 90 nm, dont le courant se situe aux alentours de -70/-80 μA , et 60 et 30 nm, dont le courant est plus faible, aux alentours de -1/-2 μA . Ceci donne également une explication au temps de remplissage plus long des pores de plus faibles diamètres malgré la quantité moins importante de dépôt à réaliser pour remplir les pores.

Les temps de remplissage étant difficilement définissables sur ces courbes, celles-ci vont être retracées de manière à faire apparaître les différents régimes de diffusion et ainsi avoir un marquage net du moment où le remplissage est terminé.

3. Description des mécanismes de diffusion

3.1. Les régimes de diffusion

Comme le montre la Figure 53, plusieurs étapes régissent la croissance des nanofils et les régimes de diffusion sont également liés à celles-ci. La Figure 55 décrit pas à pas ces différentes étapes ainsi que l'évolution de la couche de diffusion de Nernst δ au cours d'une électrodéposition potentiostatique.

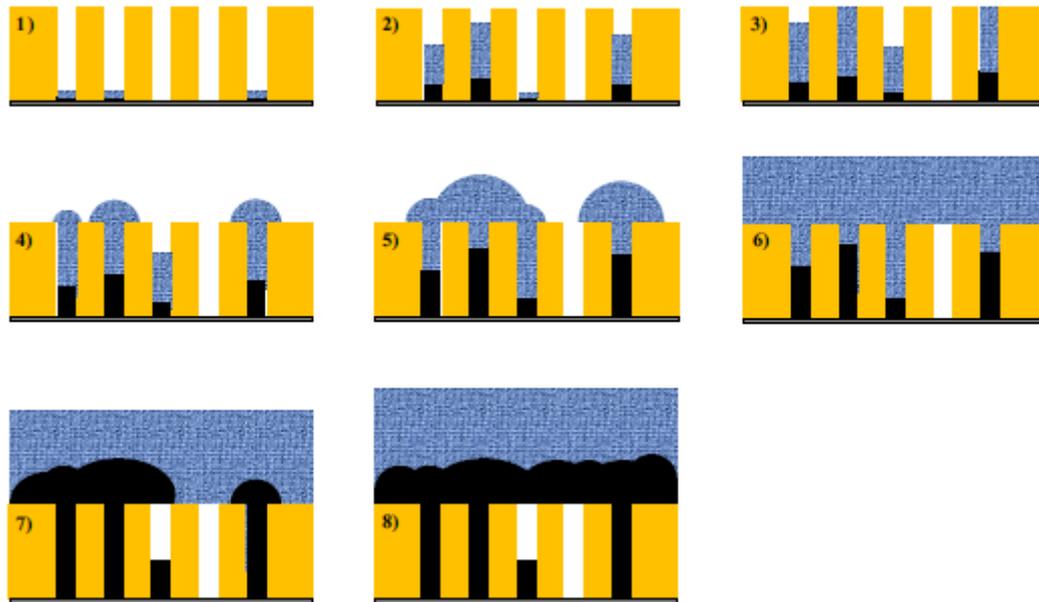


Figure 55 : Représentation schématique des différentes étapes du remplissage d'une membrane (jaune) avec des nanofils (noir) sur un substrat de platine (gris) ainsi que l'évolution de la couche de diffusion de Nernst δ (bleu) [35].

La première étape (1) montre la nucléation qui s'effectue au fond des pores où des couches de diffusion linéaires s'établissent rapidement suite à la réduction des cations initialement présents aux électrodes. A noter qu'il est possible que certains pores, dont le fond ne présente pas de site de nucléation ou dans lesquels l'électrolyte n'a pas pénétré, ne permettent pas d'initier la synthèse de nanofils. La seconde étape (2) montre l'évolution des couches de diffusion linéaires jusqu'à atteindre la surface supérieure de la membrane (3). Durant ces premières étapes, le gradient de concentration des espèces réduites à l'électrode est décrit selon une direction unique et le courant est exprimé par la relation de Cottrell :

$$\text{Équation 49 : } i_{lim} = \frac{n_e F S_r D C_0}{\delta}$$

Dans ce domaine, la vitesse de croissance dépend du diamètre des pores si le coefficient de diffusion dépend également de ce paramètre. Ceci aura donc une influence sur le courant résultant.

Une fois que la couche de diffusion atteint la surface de la membrane, son épaisseur est égale à la longueur du pore à laquelle est soustraite l'épaisseur du dépôt :

$$\text{Équation 50 : } \delta = \sqrt{\pi Dt} = L - e_d$$

Ensuite, la couche de diffusion s'étend dans les trois dimensions formant des couches hémisphériques à la surface de la membrane (4). Le courant est alors exprimé par la relation de Van der Putten [265] :

$$\text{Équation 51 : } i_{lim} = \frac{n_e F S_r D C_0}{L + \delta_h} \quad \text{avec} \quad \delta_h = \frac{\pi r_h}{4}$$

Ce régime de diffusion prendra place jusqu'à ce que la somme des rayons de deux hémisphères devienne supérieure à la distance entre les pores. S'en suit alors un recouvrement progressif des couches de diffusion hémisphériques (5). A noter que des interférences sur la vitesse de croissance des nanofils peut alors exister entre les couches de diffusion de pores voisins. De plus, ces interférences ne seront pas régulières du fait de la répartition inhomogène et aléatoire des pores dans la membrane impliquant des distances inter-pores inégales. Ce recouvrement a été observé par des études par voltampérométrie cyclique [232, 266-269].

Suite à la coalescence avancée des hémisphères voisins, une couche de diffusion majoritairement linéaire apparaît. Cette couche, supposée avoir une épaisseur homogène (6), démontre que la distance de diffusion $L + \delta_h$ est plus élevée pour les pores les moins remplis et donc que la vitesse de croissance y sera plus faible. Puis, lorsque la majorité des nanofils ont émergés (7), leurs têtes de débordement coalescent pour finir par former un film à la surface de la membrane et la couche de diffusion devient proche de celle d'un modèle linéaire (8). En coalesçant, les têtes de débordement viennent couvrir les pores partiellement ou pas du tout remplis stoppant ainsi la croissance au sein de ceux-ci. Ce phénomène est étroitement lié aux distances inter-pores et donc à la densité de pores des membranes.

Notons néanmoins que ces comportements observés pour un réseau d'ultramicro-électrodes ne sont valables que si le contrôle diffusionnel gouverne exclusivement les réponses en courant [270]. En effet, lorsque le contrôle cinétique intervient, d'autres phénomènes apparaissent [206, 271].

3.2. Détermination des différents régimes

Afin de déterminer plus rapidement les régimes de diffusion, les chronoampérogrammes $i = f(t)$ sont retracés en $j = f(t^{-1/2})$ où j est la densité de courant. La Figure 56 montre un exemple de chronoampérogramme représenté selon cette méthode. Nous pouvons ainsi observer et positionner les différents régimes de diffusion décrit en Figure 55 en fonction des changements de pente visibles sur la courbe. Conformément à la relation de Cottrell (Équation 50 et Équation 51), les segments linéaires passant par zéro correspondent aux régimes de diffusion linéaires. Lorsque les droites ne passent pas par zéro, une contribution de diffusion hémisphérique peut être envisagée résultant d'une possible cinétique de croissance hétérogène. Une autre hypothèse peut être la contribution d'une réaction cathodique secondaire.

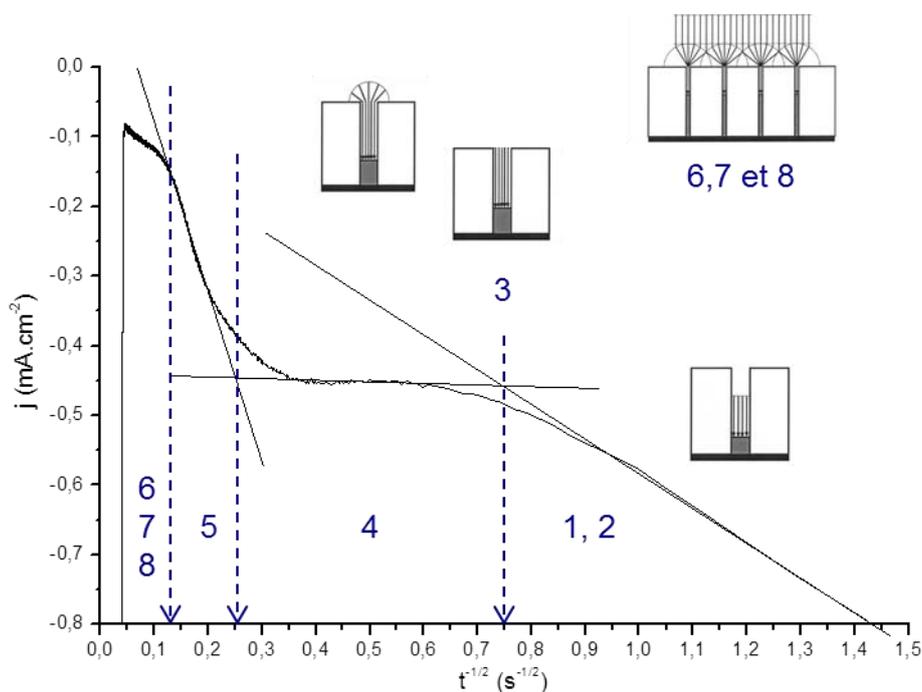


Figure 56 : Courbe $j = f(t^{-1/2})$ caractéristique de l'électrodéposition de nanofils en matrices mésoporeuses.

La première partie de la courbe, correspondant aux schémas 1 et 2 de la Figure 55, représente la diffusion linéaire à l'intérieur des pores avec la charge de double couche et la consommation des cations interfaciaux jusqu'à ce que la couche de diffusion atteigne l'extrémité des pores (3). Ensuite, il y a diffusion mixte, c'est-à-dire à la fois linéaire et hémisphérique à l'extrémité des pores (4) avant que les hémisphères ne coalescent (5). La diffusion est alors majoritairement hémisphérique. La dernière partie de la courbe est assimilable aux schémas 6, 7 et 8 et correspond à la fin de la coalescence et la formation

d'une couche de diffusion linéaire à la surface de la membrane avec la fin du remplissage des pores par les nanofils et l'élévation du courant.

II. Exploitation

Différentes méthodes d'exploitation des chronoampérogrammes d'électrodéposition de nanofils en matrices mésoporeuses existent dans la littérature permettant d'accéder aux coefficients de diffusion D des espèces en milieu confiné. Parmi ces méthodes, nous nous sommes intéressés à la méthode de Cottrell, au modèle de Szabo et à une technique alternative, développée par Frantz, basée sur la relation de Cottrell.

1. Méthode de Cottrell

1.1. Principe

La première méthode étudiée est celle initiée par Cottrell puis reprise par Schönenberger [261]. Cette méthode consiste à étudier les premiers instants de l'électrodéposition, c'est-à-dire au moment où celle-ci débute. A ce moment-là, la valeur du courant est donnée par la relation suivante :

$$\text{Équation 52 : } i(t) = \frac{n_e F S_r D C_0}{\sqrt{\pi D t}}$$

La relation est réécrite en considérant le transfert de charge Q plutôt que le courant limite de sorte à avoir :

$$\text{Équation 53 : } Q(t) = \frac{2n_e F S_r \sqrt{D} C_0}{\sqrt{\pi}} t^{1/2}$$

L'intérêt de cette approche réside dans une exploitation graphique plus aisée où les chronoampérogrammes obtenus sont donc retracés en $Q = f(t^{1/2})$. Les coefficients de diffusion résultant seront calculés à partir de la pente A de la courbe selon l'Équation 54 :

$$\text{Équation 54 : } D = \left(\frac{A \sqrt{\pi}}{2n_e F S_r C_0} \right)^2$$

1.2. Exploitation et résultats

La Figure 57 donne un exemple d'application de cette méthode sur l'un des chronoampérogrammes réalisés avec la solution d dans des pores de 120 nm à -300 mV. La partie de la courbe qui nous intéresse dans cette méthode est celle qui concerne les

premiers instants (1-3 s). La pente est déterminée sur cette partie afin de déduire le coefficient de diffusion correspondant.

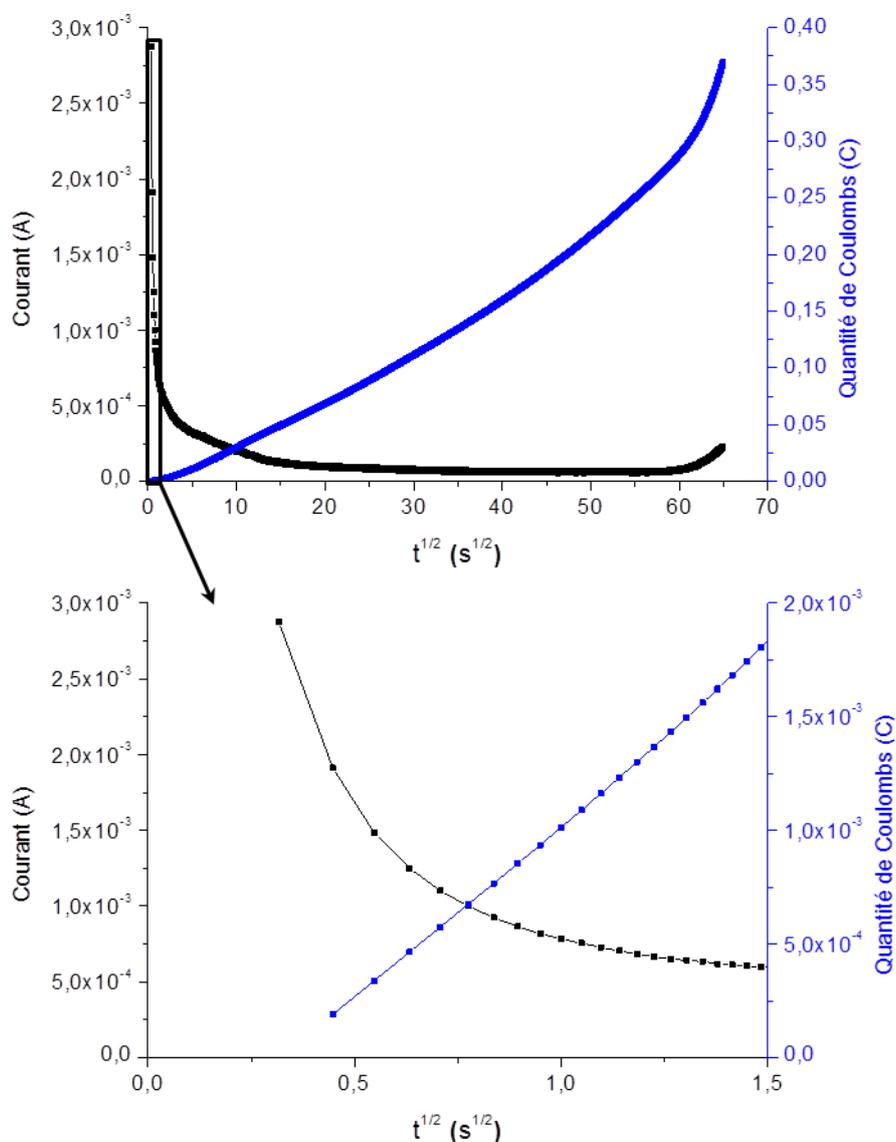


Figure 57 : Courbes $i = f(t^{1/2})$ et $Q = f(t^{1/2})$ obtenues lors de l'électrodéposition de nanofils d'antimoine avec la solution d dans des pores de 120 nm à -300 mV.

Ces tracés nous permettent d'observer une évolution linéaire de la quantité de Coulombs durant les premiers instants de déposition. La pente est mesurée entre le premier point acquis et l'un des points qui marquent la fin de la réduction des cations présents aux électrodes et donc le changement de régime. Généralement, cette étape se termine dans les 2-3 premières secondes de dépôt. Une fois la plage de points sélectionnée, une régression linéaire est réalisée et la pente mesurée va nous permettre d'accéder directement à la valeur résultante du coefficient de diffusion comme indiqué dans l'Équation 54.

Les mesures effectuées pour les électrodépositions d'antimoine dans des pores de 120 nm avec la solution d sont données, en exemple, dans le Tableau 35.

E (mV/Ag/AgCl)	Pente	D (cm ² /s)
-300	1,58E-03	7,93E-08
-300	1,07E-03	3,64E-08
-300	-	-
-300	1,32E-03	5,53E-08
Moyenne		5,07E-08
Ecart-type		2,15E-08

Tableau 35 : Coefficients de diffusion de l'antimoine dans des pores de 120 nm déterminés pour la solution d.

Les résultats obtenus, par cette méthode pour cet exemple, sont bien inférieurs à ceux obtenus pour la même solution sur électrode plane (10⁻⁸ contre 10⁻⁶ cm²/s). De plus, on peut constater que sur quatre électrodépositions seulement trois sont exploitables par cette méthode et permettent de définir un coefficient de diffusion. Concernant les autres diamètres pour l'antimoine et les autres éléments, les chronoampérogrammes ont été étudiés et les coefficients de diffusion déterminés sont reportés dans le Tableau 36.

Elément	Diamètre (nm)	D (cm ² /s)	Ecart-type (cm ² /s)
Bi	30	-	-
	60	1,09E-11	4,15E-13
	90	3,55E-10	3,98E-10
	120	1,41E-8	-
Sb	30	2,01E-9	1,19E-9
	60	1,52E-9	9,92E-10
	90	2,33E-8	2E-8
	120	5,07E-8	2,15E-8
Te	30	1,88E-9	1,98E-9
	60	4,17E-8	7,51E-9
	90	9,49E-8	7,13E-8
	120	-	-

Tableau 36 : Coefficients de diffusion de chacun des éléments (solutions a, d et f) dans des pores de 30 à 120 nm mesurés par la méthode de Cottrell selon Schönenberger.

Les valeurs sont reportées en Figure 58 pour plus de clarté. Nous pouvons voir que les coefficients déterminés par cette méthode sont très faibles avec des ordres de grandeurs descendant jusqu'à 10⁻¹³ cm²/s ce qui est vraiment très lent comme vitesse de diffusion. Le bismuth se positionne comme l'élément le moins rapide tandis que le tellure est le plus

rapide. On notera toutefois que cette méthode ne fonctionne pas pour toutes les courbes obtenues et que par manque de reproductibilité des manipulations pour le tellure et le bismuth, des valeurs pour le tellure dans des pores de 120 nm et pour le bismuth dans des pores de 30 nm n'ont pas pu être déterminées.

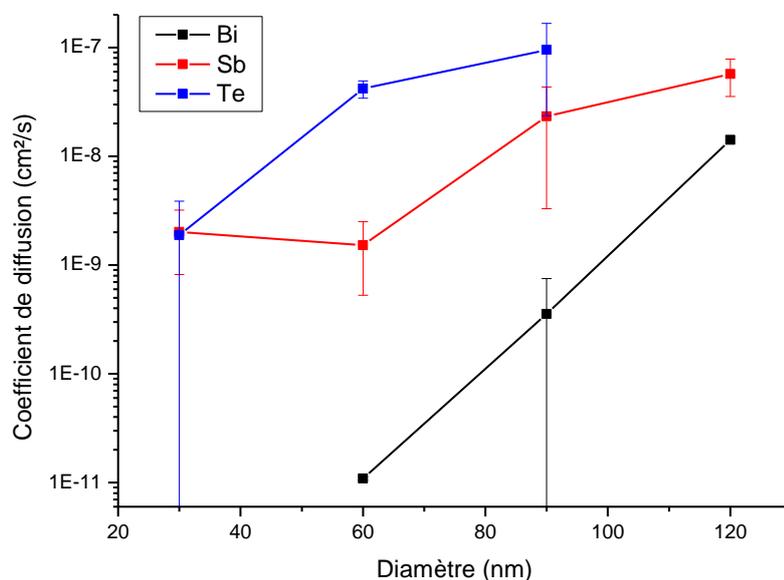


Figure 58 : Représentation graphique des coefficients de diffusion mesurés par la méthode de Cottrell selon Schönenberger.

2. Méthode basée sur le modèle de Szabo

2.1. Principe

Une autre méthode, basée sur le modèle de Szabo [272, 273], va nous permettre de déterminer les coefficients de diffusion des cations non pas en considérant les premiers instants d'électrodéposition mais en considérant l'état stationnaire de la courbe lorsque la diffusion est gouvernée par les régimes de diffusion hémisphériques. Cette méthode a été utilisée par Philippe [274] ou encore Hariri [275] et est basée principalement sur un modèle cinétique menant à une expression analytique du courant limite qui contrôle la diffusion.

Ainsi, pour un réseau d'ultramicro-électrodes encastrées, l'approximation du courant (valable à 1,3% près) peut se faire par la relation suivante :

$$\text{Equation 55 : } i(t) = \frac{n_e F \pi r_{imm}^2 D (C_0 - C_m)}{r} \left(\frac{2 \exp(-0,05 \sqrt{\pi \tau})}{\sqrt{\pi \tau}} + \frac{1}{\ln(5,2945 + 0,7493 \sqrt{\tau})} \right) \quad \text{où} \quad \tau = \frac{4Dt}{r^2}$$

Pour des temps courts, τ est négligeable et l'Équation 55 peut être simplifiée pour donner l'équation de Cottrell (Équation 52). En effet, C_0 peut être considérée comme une constante en comparaison du volume total de la cellule par rapport à la surface de l'électrode de travail ($0,785\text{cm}^2$) ce qui mène à négliger la consommation des ions précurseurs.

Pour des temps longs, la valeur de τ est importante et l'expression du courant devient :

$$\text{Équation 56: } i(t) = \frac{2n_eFS_fD(C_0-C_m)}{r \ln(\tau)}$$

où S_f est la surface fractionnelle définie, selon Philippe et al. [274] par :

$$\text{Équation 57: } S_f = S_{eq}[1 - \exp(-kt^n)]$$

avec S_{eq} la surface équivalente du réseau d'ultramicro-électrodes encastrées.

L'Équation 56 peut alors s'écrire :

$$\text{Équation 58: } \frac{1}{i(t)} = \frac{r}{2n_eFS_fD(C_0-C_m)} \left(\ln D + \ln \left(\frac{4t}{r^2} \right) \right)$$

Le coefficient de diffusion peut alors être déduit par régression linéaire des tracés $\frac{1}{i(t)} = f \left(\ln \left(\frac{4t}{r^2} \right) \right)$ où la pente a et l'ordonnée à l'origine b équivalent à :

$$\text{Équation 59: } a = \frac{r}{2n_eFS_fD(C_0-C_m)}$$

$$\text{Équation 60: } b = \frac{r}{2n_eFS_f(C_0-C_m)} \frac{\ln D}{D}$$

Le coefficient de diffusion D peut alors être obtenu suivant l'Équation 61 en résolvant l'équation mathématique $\ln(x)/x = \text{constante}$ à l'aide du logiciel MATLAB.

$$\text{Équation 61: } \frac{\ln D}{D} = b * \frac{2n_eFS_f(C_0-C_m)}{r}$$

2.2. Exploitation et résultats

Dans un premier temps, nous allons pouvoir tracer la courbe théorique du courant d'après l'Équation 56 du modèle de Szabo et ainsi la comparer au chronoampérogramme expérimental correspondant. Cette courbe théorique est issue de la régression linéaire de la courbe expérimentale avec comme paramètres variants S_f , D et C_m et comme constantes les

autres variables de l'équation. Pour simplifier le calcul et la régression, C_m est fixé à 0 dans nos études. Le résultat de la régression linéaire effectuée sur un chronoampérogramme d'électrodéposition de nanofils d'antimoine avec la solution d dans des pores de 120 nm est donné en Figure 59.

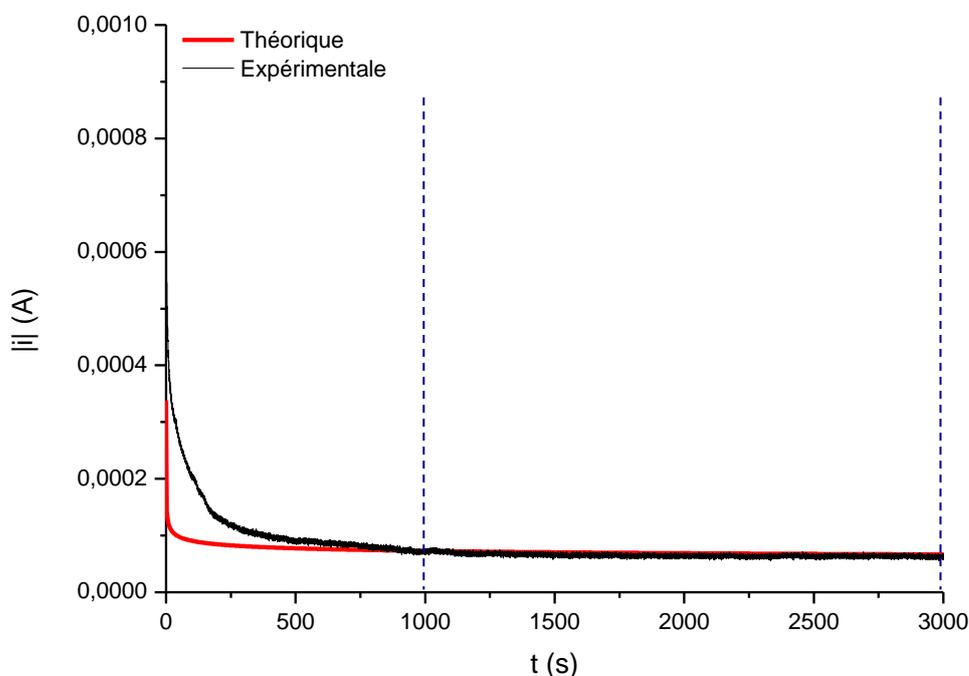


Figure 59 : Comparaison entre le chronoampérogramme expérimental d'électrodéposition de nanofils d'antimoine dans des pores de 120 nm (en noir) et celui théorique obtenu par régression linéaire de l'Équation 56 (en rouge) suivant le modèle de Szabo.

La zone entre les pointillés correspond à la zone d'état stationnaire lors du dépôt et est donc la zone qui va nous intéresser dans cette méthode. Cette zone est également la zone où les deux courbes expérimentale et théorique sont les plus proches.

Dans un second temps, les données sont retracées en : $\frac{1}{i(t)} = f\left(\ln\left(\frac{4t}{r^2}\right)\right)$.

Un tracé caractéristique de ce que l'on obtient est donné en Figure 60. Cet exemple concerne l'électrodéposition de nanofils d'antimoine dans des pores de 120 nm avec la solution d.

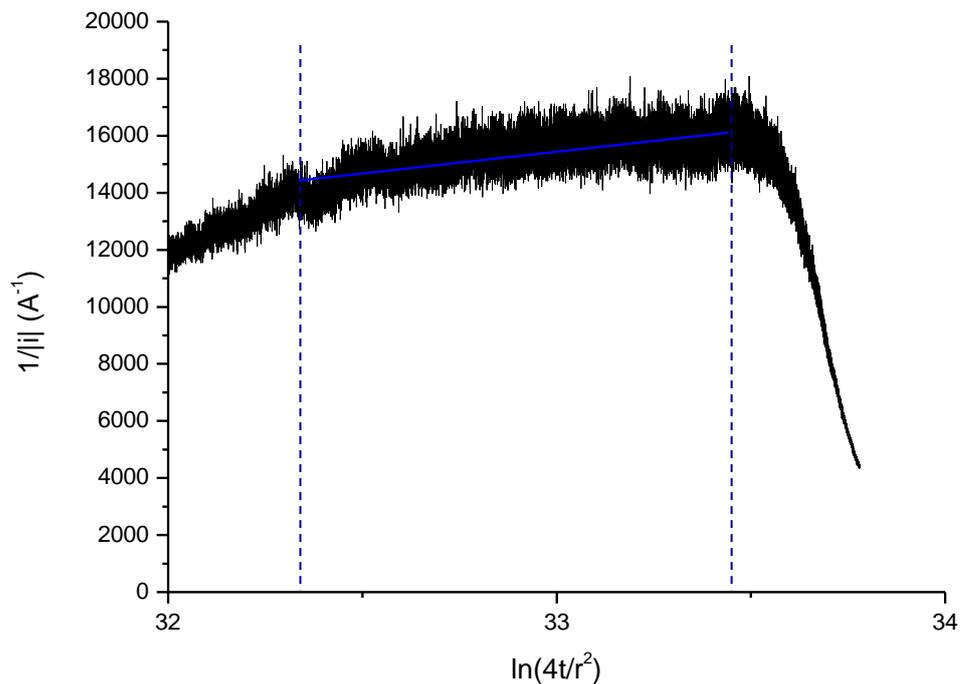


Figure 60 : Courbes $\frac{1}{i(t)} = f\left(\ln\left(\frac{4t}{r^2}\right)\right)$ de l'antimoine déposé dans des pores de 120 nm.

Des régressions linéaires sont ensuite réalisées sur la plage de temps correspondant à la zone d'état stationnaire (tracé bleu dans la zone de pointillés sur la Figure 60). Les ordonnées à l'origine b déduites vont ainsi permettre, d'après l'Équation 61, de déterminer les coefficients de diffusion correspondants. Par soucis de simplification, la surface fractionnelle est considérée comme égale à la surface exposée soit :

$$\text{Équation 62 : } S_f = S_{exp} = N\pi r^2$$

Le Tableau 37 répertorie les pentes et ordonnées à l'origine mesurées pour les électrodépositions de nanofils d'antimoine à -300 mV dans des pores de 120 nm avec la solution d.

E (mV/Ag/AgCl)	a	b	lnD/D	D (cm ² /s)
-300	-	-	-	-
-300	-	-	-	-
-300	1473,5	-37757,3	-323431833,0	5,19E-08
-300	1600,2	-37618,1	-322239435,4	5,06E-08
Moyenne	1536,9	-37687,7	-322835634,2	5,13E-08
Ecart-type	89,6	98,4	843152,4	9,19E-10

Tableau 37 : Coefficients de diffusion de l'antimoine (solution d) déterminés dans des pores de 120 nm.

Ici aussi nous pouvons constater que la méthode n'est pas applicable à tous les chronoampérogrammes réalisés même si globalement la reproductibilité est tout de même meilleure qu'avec la méthode précédente (Cottrell).

Cette approche a donc été appliquée aux autres diamètres pour la solution d et aux autres éléments déposés avec les solutions a et f dans les différents diamètres. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 38 et sont représentés graphiquement sur la Figure 61.

Élément	Diamètre (nm)	D (cm ² /s)	Ecart-type (cm ² /s)
Bi	30	1,33E-8	-
	60	4,27E-8	1,99E-9
	90	1,38E-7	-
	120	1,80E-7	-
Sb	30	2,15E-8	1,50E-10
	60	3,60E-8	7,81E-10
	90	4,45E-8	1,53E-10
	120	5,13E-8	9,19E-10
Te	30	1,67E-8	5,66E-10
	60	2,32E-8	6,22E-9
	90	5,77E-8	1,63E-9
	120	1,09E-7	-

Tableau 38 : Coefficients de diffusion de chacun des éléments (solutions a, d et f) dans des pores de 30 à 120 nm mesurés selon le modèle de Szabo.

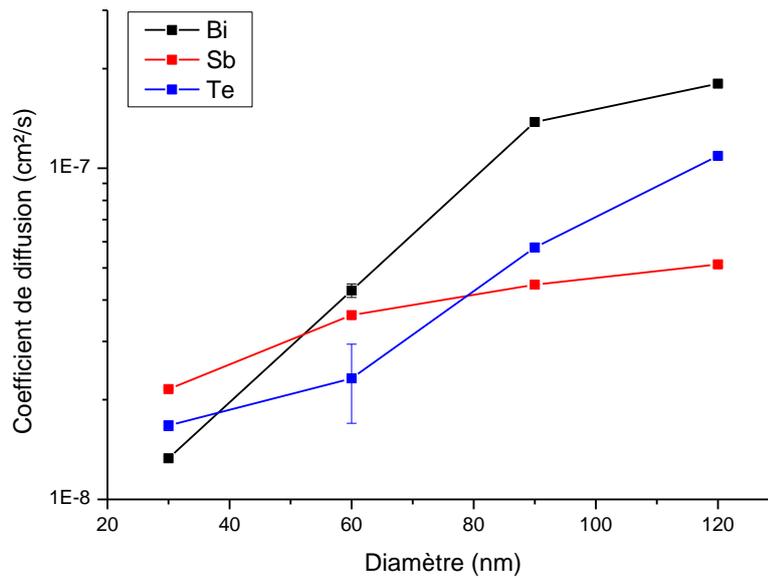


Figure 61 : Représentation graphique des coefficients de diffusion mesurés selon le modèle de Szabo.

Les coefficients de diffusion mesurés, par cette méthode, sont du même ordre de grandeur que ceux de la méthode précédente (Cottrell) avec un écart-type faible quand la reproductibilité des résultats a été possible. Nous observons, d'après ces résultats, une diminution de la vitesse de diffusion des différents cations avec la diminution du diamètre des pores. L'antimoine est l'élément le moins impacté par cette diminution mais il est également le plus lent pour les diamètres les plus importants (90 et 120 nm). Le bismuth est quant à lui le plus impacté, celui-ci étant le plus rapide pour les diamètres 120, 90 et 60 nm et le plus lent dans les pores de 30 nm. Le tellure est impacté de la même manière que le bismuth dans une moindre mesure.

3. Méthode alternative par la transition régime linéaire/régime hémisphérique

3.1. Principe

Cette méthode consiste en une approche basée sur la relation de Cottrell pour déterminer les coefficients de diffusion [35]. Pour cela, l'étude est faite sur les chronoampérogrammes tracés en fonction de $t^{-1/2}$. Cette approche repose sur des considérations hydrodynamiques et le sectionnement des courbes chronoampérométriques en parties distinctes comme montré sur la Figure 56.

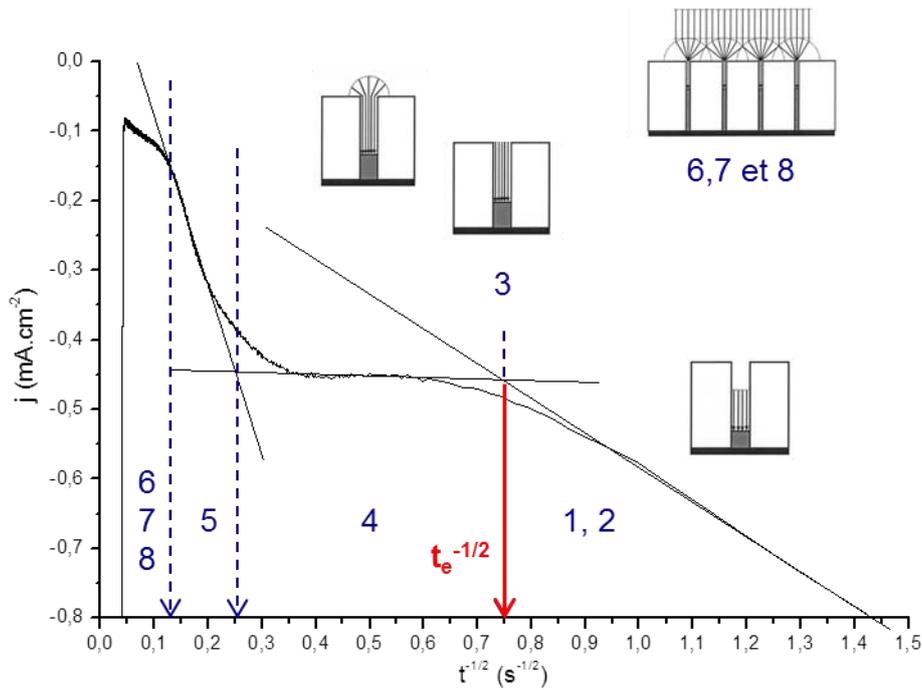


Figure 62 : Données chronoampérométriques d'une électrodéposition potentiostatique d'antimoine dans des pores de 120 nm avec l'électrolyte d (Tableau 34) représentée en fonction de $t^{-1/2}$.

Tout au long de la première partie (représentée par les schémas 1 et 2), les couches de diffusion s'étendent à l'intérieur de pores. La diffusion est alors linéaire et l'épaisseur des couches de diffusion est définie par $\delta = (\pi Dt)^{1/2}$. La limite de ce domaine, notée $t_e^{-1/2}$, va nous intéresser en particulier car elle indique le temps nécessaire pour que la couche de diffusion occupe toute la longueur du pore encore disponible. A ce moment-là, l'épaisseur de la couche de diffusion équivaut à l'épaisseur de la membrane moins l'épaisseur du dépôt obtenu jusqu'à t_e . D'après l'Équation 50, il en découle l'expression suivante :

$$\text{Équation 63 : } D = \frac{(L - e_d)^2}{\pi t_e}$$

où l'épaisseur e_d est évaluée à partir de la quantité de Coulombs intégrée de $t = 0$ à $t = t_e$.

$$\text{Équation 64 : } e_d = \frac{Q(t_e)M}{N(n_e \pi r^2 S_{imm} \rho F)}$$

3.2. Exploitation et résultats

Cette méthode est appliquée aux courbes chronoampérométriques de chacun des cations dans des pores de diamètres de 30 à 120 nm et le Tableau 39 montre en détails la façon dont sont déterminés les coefficients de diffusion de l'antimoine dans des pores de 120 nm.

E (mV/Ag/AgCl)	$t_e^{-1/2}$ (s)	t_e (s)	Q (C)	e_d (cm)	D (cm ² /s)
-300	1,17	0,73	-5,880E-04	4,17E-06	3,91E-06
-300	1,37	0,53	-7,710E-04	5,47E-06	5,36E-06
-300	1,09	0,84	-5,880E-04	4,17E-06	3,39E-06
-300	1,14	0,77	-8,650E-04	6,14E-06	3,71E-06
Moyenne	1,193	0,72	-7,030E-04	4,99E-06	4,09E-06
Ecart-type	0,123	0,13	1,382E-04	9,80E-07	8,70E-07

Tableau 39 : Coefficients de diffusion de l'antimoine dans des pores de 120 nm déterminés pour la solution d.

Les valeurs obtenues sont inférieures à celles mesurées sur substrat planaire et nous constatons, comme avec les précédentes méthodes, une diminution de la vitesse de diffusion avec la diminution des diamètres de pores. Malgré tout, cette méthode a montré ses limites puisque, dans le Tableau 40, nous pouvons observer que, pour des diamètres de pores de 60 et 30 nm, les coefficients de diffusion de l'antimoine n'ont pas pu être déterminés car les transitions ne sont pas assez marquées et visibles et mènent à une reproductibilité insatisfaisante.

Cette méthode a également été appliquée aux données chronoampérométriques réalisées à différents diamètres avec les solutions a et f. Tous les résultats obtenus par cette méthode sont donnés dans le Tableau 40. Nous pouvons ainsi voir qu'avec cette méthode c'est le tellure qui est l'élément le plus lent pour les diamètres de 30 à 90 nm alors qu'il est le plus rapide dans les pores de 120 nm. L'antimoine se positionne alors comme l'élément le plus rapide ce qui est en désaccord avec les autres méthodes. Le bismuth subit, comme dans les autres cas, une diminution de sa vitesse de diffusion avec le diamètre des pores hormis pour 120 nm où le coefficient de diffusion mesuré est inférieur à celui obtenu dans les pores de 90 nm.

Elément	Diamètre (nm)	D (cm ² /s)	Ecart-type (cm ² /s)
Bi	30	2,75E-7	-
	60	1,05E-6	-
	90	1,79E-6	-
	120	1,10E-6	-
Sb	30	-	-
	60	-	-
	90	2,95E-6	1,15E-6
	120	4,09E-6	8,70E-7
Te	30	9,55E-8	-
	60	5,68E-7	-
	90	6,80E-7	-
	120	1,15E-5	-

Tableau 40 : Coefficients de diffusion de chacun des éléments (solutions a, d et f) dans des pores de 30 à 120 nm mesurés par la méthode alternative développée par Frantz.

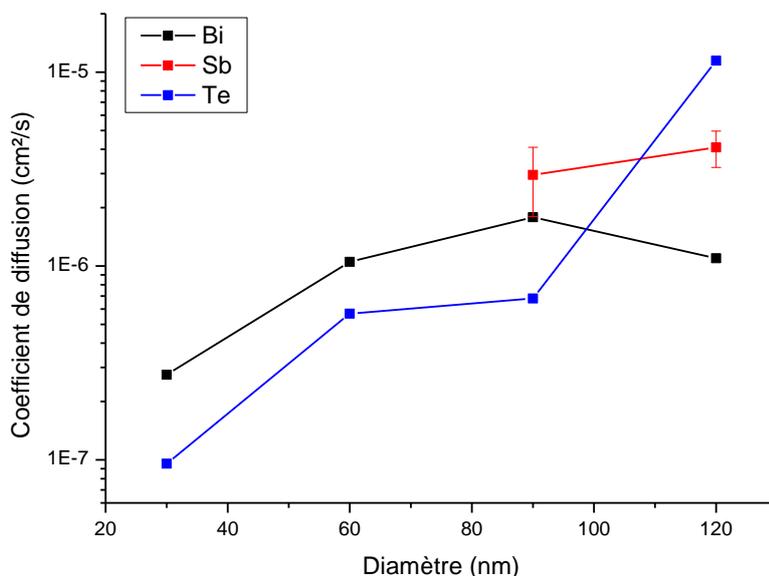


Figure 63 : Représentation graphique des coefficients de diffusion mesurés par la méthode alternative développée par Frantz.

Cette méthode repose sur les variations d'intensité au cours du processus d'électrodéposition. Or, des phénomènes annexes peuvent contribuer à l'évolution de l'intensité comme, par exemple, la réponse électrochimique liée à la membrane ou encore la modification de la surface de l'électrode. Ainsi, cette méthode de détermination demanderait à être vérifiée par des mesures supplémentaires dans différentes conditions : pour différentes membranes de différents diamètres et/ou longueur de pores pour des substrats de nature et topographie différentes.

4. Bilan

D'après les études réalisées, il est certain que les coefficients de diffusion sont affectés dans les pores ce qui peut être argumenté notamment par le confinement de l'électrolyte entraînant un changement local de viscosité ou par l'existence d'interactions entre les cations métalliques et la surface du polymère. En se basant sur les différentes méthodes décrites auparavant, nous avons pu évaluer, de différentes manières, les coefficients de diffusion au sein de réseaux d'ultramicro-électrodes encastrées. Les résultats obtenus, donnés dans le Tableau 41, montrent des valeurs allant de $1,15 \times 10^{-5}$ à $1,09 \times 10^{-11}$ cm^2/s et montrent donc un panel très répandu de résultats.

Elément	Diamètre (nm)	D (cm^2/s) Cottrell	D (cm^2/s) Szabo	D (cm^2/s) Alternative
Bi	30	-	1,33E-8	2,75E-7
	60	1,09E-11	4,27E-8	1,05E-6
	90	3,55E-10	1,38E-7	1,79E-6
	120	1,41E-8	1,80E-7	1,10E-6
Sb	30	2,01E-9	2,15E-8	-
	60	1,52E-9	3,60E-8	-
	90	2,33E-8	4,45E-8	2,95E-6
	120	5,07E-8	5,13E-8	4,09E-6
Te	30	1,88E-9	1,67E-8	9,55E-8
	60	4,17E-8	2,32E-8	5,68E-7
	90	9,49E-8	5,77E-8	6,80E-7
	120	-	1,09E-7	1,15E-5

Tableau 41 : Tableau récapitulatif des coefficients de diffusion mesurés pour chacun des éléments dans des diamètres de 30 à 120 nm avec les trois méthodes décrites.

4.1. Bismuth

Si l'on regarde de plus près les résultats obtenus pour le bismuth, nous pouvons voir que la méthode alternative donne les valeurs les plus importantes tandis que la méthode de Cottrell nous donne les plus faibles. La tendance générale de ces données fait état d'une diminution des coefficients de diffusion avec le rétrécissement de la taille des pores (hormis à 120 nm avec la méthode alternative). A noter qu'avec la méthode de Cottrell, les valeurs obtenues chute très rapidement jusqu'à des valeurs vraiment très faibles.

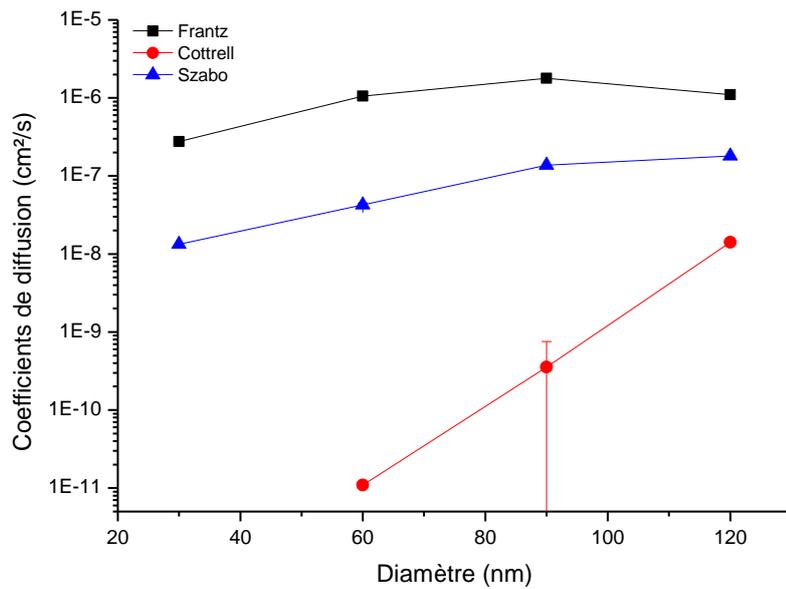


Figure 64 : Comparatif des coefficients de diffusion du bismuth mesurés avec chacune des méthodes.

4.2. Antimoine

Concernant l'antimoine, la méthode alternative mène à des résultats bien plus élevés que les autres méthodes. Le modèle de Szabo fait, quant à lui, état d'une très légère diminution des coefficients de diffusion avec la diminution des diamètres de pores. Diminution bien plus marquée dans les pores de 30 et 60 nm avec la méthode de Cottrell malgré une reproductibilité d'exploitation peu convaincante.

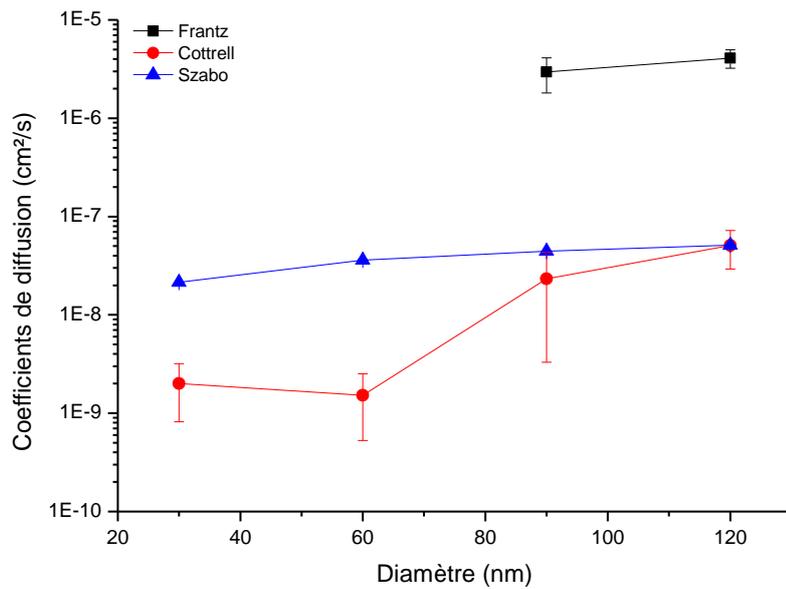


Figure 65 : Comparatif des coefficients de diffusion de l'antimoine mesurés avec chacune des méthodes.

4.3. Tellure

Pour le tellure, les tendances sont clairement définies par la diminution des coefficients de diffusion avec la taille des pores. La méthode alternative donne une nouvelle fois les résultats les plus importants avec toutefois une diminution plus prononcée vers les diamètres les plus faibles par rapport aux autres éléments. La méthode de Cottrell et le modèle de Szabo donnent des valeurs proches à 90 et 60 nm alors que la méthode de Cottrell montre une nouvelle fois par une reproductibilité insuffisante des exploitations.

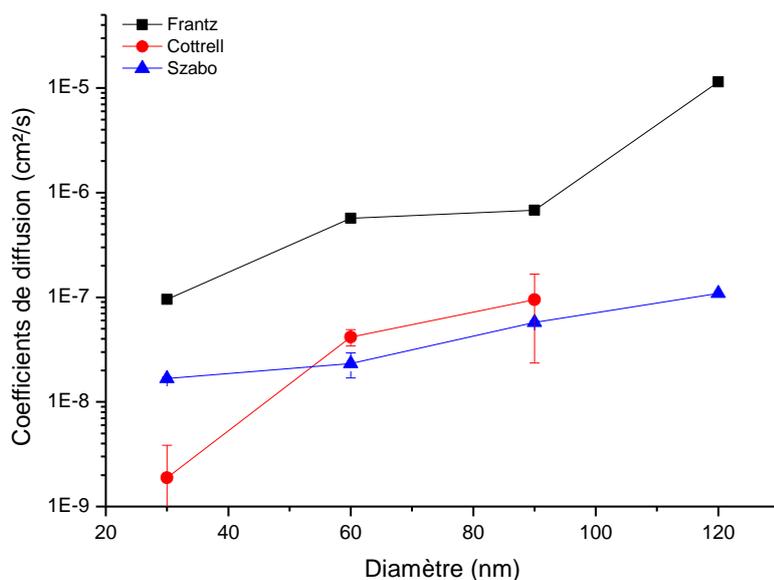


Figure 66 : Comparatif des coefficients de diffusion du tellure mesurés avec chacune des méthodes.

4.4. Conclusion

Quelle que soit la méthode utilisée pour exploiter les chronoampérogrammes réalisés, chacun des éléments étudiés est impacté par la diminution de la taille des pores et voit globalement sa vitesse de diffusion diminuer. La méthode de Cottrell se positionne comme étant la méthode la moins fiable avec une reproductibilité insuffisante sur le nombre d'exploitations réalisées. La méthode alternative développée par Frantz montre également des limites car la transition entre les états de diffusion linéaire et hémisphérique n'est pas toujours assez marquée pour pouvoir définir les coefficients de diffusion correspondants. Les résultats obtenus à partir du modèle de Szabo seront retenus car d'une part ils présentent une meilleure reproductibilité et d'autre part ils correspondent au régime de diffusion majoritaire au cours de l'électrodéposition et ils sont plus représentatifs de la réalité.

Il s'agit maintenant de déduire de ces résultats, comme dans le chapitre précédent, les rapports de concentrations optimaux dans nos électrolytes pour déposer des nanofils de composé binaire et ternaire de stœchiométrie contrôlée.

5. Des coefficients de diffusion à la composition chimique des composés électrodéposés

5.1. Bi₂Te₃

Pour la préparation de solutions destinées à l'électrodéposition du composé stœchiométrique Bi₂Te₃, nous avons besoin de déterminer le rapport de concentration $|Bi^{III}|/|Te^{IV}|$ le plus avantageux. Pour cela, nous avons utilisé l'Équation 42 définie dans le chapitre précédent :

$$\text{Équation 42 : } \frac{C_{Bi^{III}}}{C_{Te^{IV}}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{D_{Te^{IV}}}{D_{Bi^{III}}}}$$

Les calculs sont réalisés à partir des coefficients de diffusion déterminés par la méthode de Szabo pour chacun des éléments dans les différents diamètres de pores étudiés et les résultats obtenus apparaissent dans le Tableau 42.

Méthode	d (nm)	D(Te)/D(Bi)	$ Bi^{III} / Te^{IV} $
Szabo	30	1,26	0,75
	60	0,54	0,49
	90	0,42	0,43
	120	0,61	0,52

Tableau 42 : Rapports de concentration $|Bi^{III}|/|Te^{IV}|$ définis pour le composé Bi₂Te₃ à l'aide des coefficients de diffusion mesurés par le modèle de Szabo.

Il apparait de ces résultats que la méthode basée sur le modèle de Szabo donne des rapports de concentration $|Bi^{III}|/|Te^{IV}|$ compris entre 0,43 et 0,75. Si l'on en croit ces résultats, un excès de tellure par rapport au bismuth doit être appliqué dans les électrolytes pour déposer des nanofils de Bi₂Te₃ dans les membranes de recherche en polycarbonate. Dans les pores de 30 nm, cet excès de tellure doit être moins important que pour les autres diamètres (0,75 contre 0,48 de moyenne) car le bismuth est l'élément qui subit la plus forte variation avec la diminution du diamètre.

Si on compare ces valeurs avec les rapports de concentration que l'on peut trouver dans des articles récents de la littérature (Tableau 43), nous nous apercevons que, dans ces articles, le bismuth n'est jamais ajouté en excès pour la synthèse du composé stœchiométrique Bi₂Te₃.

Membrane	d (nm)	Bi ^{III} (mM)	Te ^{IV} (mM)	Bi ^{III} Te ^{IV}	Référence
PC	200	10	10	1	Pinisetty [194]
PC	10 à 130	5	7,5	0,67	Picht [188]

Tableau 43 : Données bibliographiques de composition des électrolytes utilisés lors de l'électrodéposition de nanofils de Bi₂Te₃ dans des membranes en polycarbonate.

Les valeurs obtenues sont donc cohérentes avec les différentes données que l'on peut trouver dans la littérature et l'utilisation d'un rapport |Bi^{III}||Te^{IV}| inférieur ou égal à 1 dans un électrolyte d'acide nitrique seul semble être idéal. A noter que comme pour les films, il y a une forte dépendance du potentiel appliqué.

5.2. Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃

Pour le composé ternaire stœchiométrique Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃, nous avons réutilisé l'approche développée au chapitre précédent via les Équation 47 et Équation 48 pour déterminer les rapports de concentration |Sb^{III}||Bi^{III}| et |Bi^{III}+Sb^{III}||Te^{IV}|.

$$\text{Équation 47 : } \frac{C_{Bi^{III}}}{C_{Te^{IV}}} + \frac{C_{Sb^{III}}}{C_{Te^{IV}}} = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{D_{Te^{IV}}}{D_{Bi^{III}}}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{Te^{IV}}}{D_{Sb^{III}}}}$$

$$\text{Équation 48 : } \frac{C_{Sb^{III}}}{C_{Bi^{III}}} = 3 \sqrt{\frac{D_{Bi^{III}}}{D_{Sb^{III}}}}$$

Les résultats des calculs réalisés à partir de ces équations pour les données obtenues par le modèle de Szabo sont donnés dans le Tableau 44. Nous pouvons voir que les rapports de concentration à fixer, dans nos électrolytes pour électrodéposer le composé stœchiométrique, sont un rapport |Sb^{III}||Bi^{III}| compris entre 2 et 6 et un rapport |Bi^{III}+Sb^{III}||Te^{IV}| proche de 1. Si nous nous concentrons sur le rapport |Sb^{III}||Bi^{III}|, le diamètre de pores de 30 nm se distingue de nouveau car le coefficient de diffusion du bismuth subit des ralentissements plus importants que celui de l'antimoine avec la diminution du diamètre. Ce rapport a donc une variation linéaire à celle de la taille des pores.

Méthode	d (nm)	D(Bi)/D(Sb)	D(Te)/D(Bi)	D(Te)/D(Sb)	Sb ^{III} Bi ^{III}	Bi ^{III} +Sb ^{III} Te ^{IV}
Szabo	30	0,62	1,26	0,78	2,36	0,63
	60	1,19	0,54	0,64	3,27	0,52
	90	3,10	0,42	1,30	5,28	0,68
	120	3,51	0,61	2,12	5,62	0,86

Tableau 44 : Rapports de concentration |Sb^{III}||Bi^{III}| et |Bi^{III}+Sb^{III}||Te^{IV}| définis pour le composé Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ à l'aide des coefficients de diffusion mesurés par le modèle de Szabo.

Si nous comparons ces valeurs aux données présentes dans la littérature (Tableau 45), nous pouvons nous apercevoir que celles-ci sont très variables et qu'à peu près tous les types de rapports de concentrations sont utilisés pour la synthèse de ce composé. Tous les articles font références à des nanofils synthétisés dans des électrolytes d'acide nitrique, acide tartrique et donnent des valeurs directement comparables à celles que nous avons obtenues. Ainsi les rapports $|Sb^{III}|/|Bi^{III}|$ varient de 2 à 16 tandis que les rapports $|Bi^{III}+Sb^{III}|/|Te^{IV}|$ varient de 0,75 à 3.

Membrane	d (nm)	Bi ^{III} (mM)	Sb ^{III} (mM)	Te ^{IV} (mM)	$ Sb^{III} / Bi^{III} $	$ Bi^{III}+Sb^{III} / Te^{IV} $	Référence
PC	30	0,1	1,6	0,7	16,00	2,43	Xiao [178]
PC	30	0,5	1,6	0,7	3,20	3,00	Xiao [178]
PC	50	2,5	5	10	2,00	0,75	Mannam [73]
PC	500	1,82	5,69	9,39	3,13	0,80	Sima [179]

Tableau 45 : Données bibliographiques de composition des électrolytes utilisés lors de l'électrodéposition de nanofils de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$.

Par comparaison de ces données avec les valeurs calculées à partir des coefficients de diffusion mesurés, nous constatons que les rapports déterminés se situent dans la gamme de rapports énoncés dans la littérature. Dans tous les cas observés jusqu'à présent, le rapport $|Sb^{III}|/|Bi^{III}|$ est toujours supérieur au rapport $|Bi^{III}+Sb^{III}|/|Te^{IV}|$ ce qui signifie qu'un excès d'antimoine dans les électrolytes est indispensable. Cette constatation est également démontrée par les résultats que nous avons obtenus. A noter que les rapports de concentration utilisés par Mannam [73] et Sima [179] confirment de manière très intéressante les ratios que nous avons obtenus.

III. Conclusion

Au cours de ces travaux, nous avons étudié la diffusion des trois éléments que sont le bismuth, l'antimoine et le tellure à l'intérieur de pores de matrices en polycarbonate de différents diamètres. Après une étude analytique permettant de définir les potentiels de dépôt de chacun des cations, des électrodépositions de nanofils à potentiel imposé ont été réalisées dans différents diamètres de pores. Les chronoampérogrammes résultant ont été étudiés suivant trois méthodes : la méthode de Cottrell, le modèle de Szabo et la méthode alternative.

Chacune des méthodes permet l'analyse des coefficients de diffusion sur une plage de temps différente. Ainsi la méthode de Cottrell est utilisée pour analyser les premiers instants du dépôt ce qui correspond à un état transitoire. Les résultats obtenus par cette méthode sont peu reproductibles et pour la plupart aberrants. La méthode basée sur le

modèle de Szabo semble la plus adaptée puisqu'elle considère la diffusion stable et majoritaire des cations lors de la croissance. La méthode alternative permet quant à elle de définir les coefficients de diffusion à partir du temps de transition entre les deux méthodes vues précédemment. Cette méthode est limitée et peu reproductible également car certains tracés ne permettent pas de définir correctement ce temps.

Avec les trois méthodes, des coefficients de diffusion ont été déterminés et sont bien inférieurs à ceux obtenus sur électrode plane ce qui prouve l'influence d'un espace confiné sur la diffusion. Les cations semblent donc bien ralentis lorsqu'ils se retrouvent dans les pores des matrices avec une diminution du coefficient de diffusion avec le diamètre des pores. Le cation Bi^{3+} est le plus affecté. Celui-ci ayant la charge électrique la plus élevée comparée à HTeO_2^+ et $\text{Sb}_2\text{L}_2^{2+}$, nous émettons l'hypothèse d'interactions de type électrostatique entre les cations et les parois des pores chargées négativement [232].

De ces résultats, comme pour les résultats sur électrode plane, nous avons pu déterminer les rapports idéaux de concentration à avoir dans nos électrolytes. Ainsi, il nous est paru intéressant de procéder, dans un premier temps, à des électrodépositions du composé ternaire avec des électrolytes de rapports de concentration $|\text{Sb}^{\text{III}}|/|\text{Bi}^{\text{III}}| = 6$ et $|\text{Bi}^{\text{III}}+\text{Sb}^{\text{III}}|/|\text{Te}^{\text{IV}}| = 1$ puis d'ajuster, si nécessaire par la suite, ces paramètres en fonction des compositions obtenues.

Chapitre 5 :

Elaboration et caractérisation de nanofils

Dans ce chapitre, la synthèse électrochimique de nanofils, au sein de matrices mésoporeuses, a été abordée ainsi que leur caractérisation par Microscope Electronique en Transmission (MET) équipé d'un système EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) que nous avons préalablement étalonné à l'aide d'analyses croisées EPMA/EDS sur des films de BiSbTe (voir Annexe). Le but de ces travaux était de réaliser des nanofils de tellure de bismuth dopés à l'antimoine de stœchiométrie contrôlée, la plus proche possible de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et de cristallinité proche du monocristal.

I. Paramètres expérimentaux

1. Montage électrochimique

Le montage électrochimique utilisé pour ces travaux est celui décrit au chapitre 2-I-3.2 avec utilisation des membranes métallisées en tant qu'électrode de travail. La surface de travail (S_{imm}) était de $0,785\text{cm}^2$. Toutes les expériences ont été menées à température ambiante sans agitation et sous atmosphère inerte. Les solutions ont été désaérées avant chaque manipulation durant 15 minutes avec de l'argon puis un débit constant de ce même gaz était maintenu à la surface de l'électrolyte durant l'expérimentation.

2. Solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée dans des électrolytes d'acide nitrique. Du tellure élémentaire Te^0 , du nitrate de bismuth pentahydraté $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ainsi que du trioxyde de diantimoine Sb_2O_3 ont été ajoutés pour réaliser les solutions. La concentration en Te^{IV} a été fixée à 10mM et les rapports de concentrations $|\text{Sb}^{\text{III}}|/|\text{Bi}^{\text{III}}|$ et $|\text{Bi}^{\text{III}}+\text{Sb}^{\text{III}}|/|\text{Te}^{\text{IV}}|$ étaient variables. Le bismuth et le tellure étaient, dans un premier temps, dissous directement dans l'acide nitrique concentré HNO_3 tandis que l'antimoine était dissout dans de l'acide tartrique concentré chauffé et agité durant quelques minutes pour favoriser sa complexation. Les solutions ont ensuite été mélangées puis diluées de sorte à avoir des concentrations finales en acides de 1M pour l'acide nitrique et de 0,6M pour l'acide tartrique. Le Tableau 46 récapitule les différents électrolytes utilisés pour cette étude.

Electrolyte	Bi^{III} (mM)	Sb^{III} (mM)	Te^{IV} (mM)	HNO_3 (M)	AcT (M)	$ \text{Sb}^{\text{III}} / \text{Bi}^{\text{III}} $	$ \text{Bi}^{\text{III}}+\text{Sb}^{\text{III}} / \text{Te}^{\text{IV}} $
(6)1	1,4	8,6	10	1	0,6	6	1
(6)2	2,9	17,1	10	1	0,6	6	2
(6)3	4,3	25,7	10	1	0,6	6	3
(6)4	5,7	34,3	10	1	0,6	6	4
(8)3	3,3	26,7	10	1	0,6	8	3

Tableau 46 : Composition des différents électrolytes utilisés pour les études d'élaboration.

A noter que dans ce chapitre, les différents électrolytes utilisés sont notés (X)Y où X est le rapport $|\text{Sb}^{\text{III}}|/|\text{Bi}^{\text{III}}|$ et Y le rapport $|\text{Bi}^{\text{III}}+\text{Sb}^{\text{III}}|/|\text{Te}^{\text{IV}}|$.

II. Etude analytique

Dans un premier temps, une étude analytique a été réalisée afin d'analyser les systèmes électrochimiques en présence et définir les potentiels d'électrodéposition à appliquer par la suite.

1. Voltampérométries cycliques

Une étude analytique avec l'électrolyte (6)1 sur les membranes Whatman a été réalisée. Cet électrolyte a été fixé d'après les conclusions déduites au chapitre précédent concernant la diffusion relative de chaque cation. La Figure 67 montre le voltampérogramme obtenu à une vitesse de balayage de 5 mV/s.

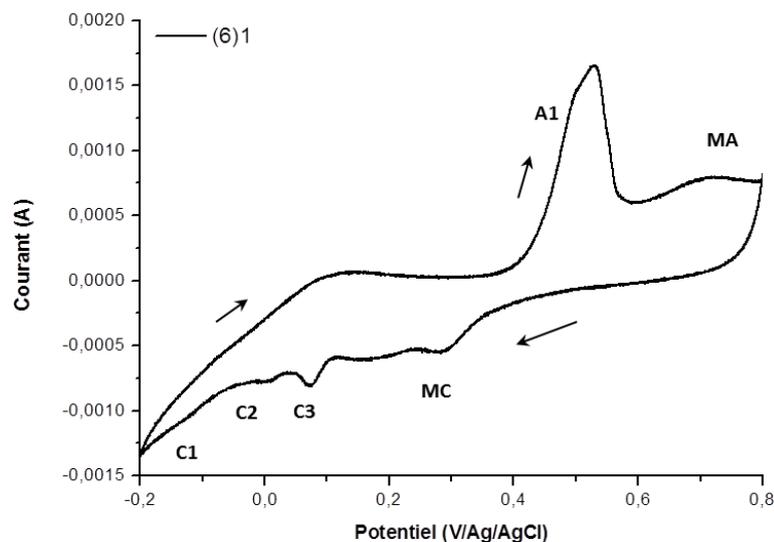
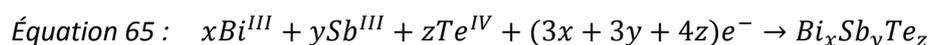


Figure 67 : Voltampérométrie cyclique réalisée à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec l'électrolyte (6)1 sur membrane W50.

La fenêtre de potentiel fixée pour cette étude est comprise entre -0,2 et 0,8 V. Trois pics cathodiques sont observables sur cette figure tandis qu'un seul pic anodique est présent. Par comparaison avec les travaux de Del Frari réalisés sur électrodes planaires [151], il est possible d'attribuer les signaux cathodiques aux réactions cathodiques suivantes. Le pic étalé noté C1, situé à -125 mV, correspond à la réduction du composé ternaire $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ selon l'Équation 65.



Le pic C2, situé à -10 mV, correspond à la réduction du composé ternaire Bi_xTe_y tandis que le pic C3, à 70 mV, est un pré-pic de réduction du tellure. Le pic anodique A1, à 530 mV, est le pic de redissolution du composé ternaire. D'autres pics sont visibles (MA, MC) et correspondent à la réactivité probable de la membrane [189] vu dans un chapitre précédent.

2. Influence des rapports de concentration

Afin d'étudier l'influence des rapports de concentration des cations, une étude comparative par voltampérométrie cyclique, toujours sur membranes W50, avec chacun des électrolytes présentés dans le Tableau 46 a été réalisée. Les voltampérogrammes correspondants sont visibles en Figure 68.

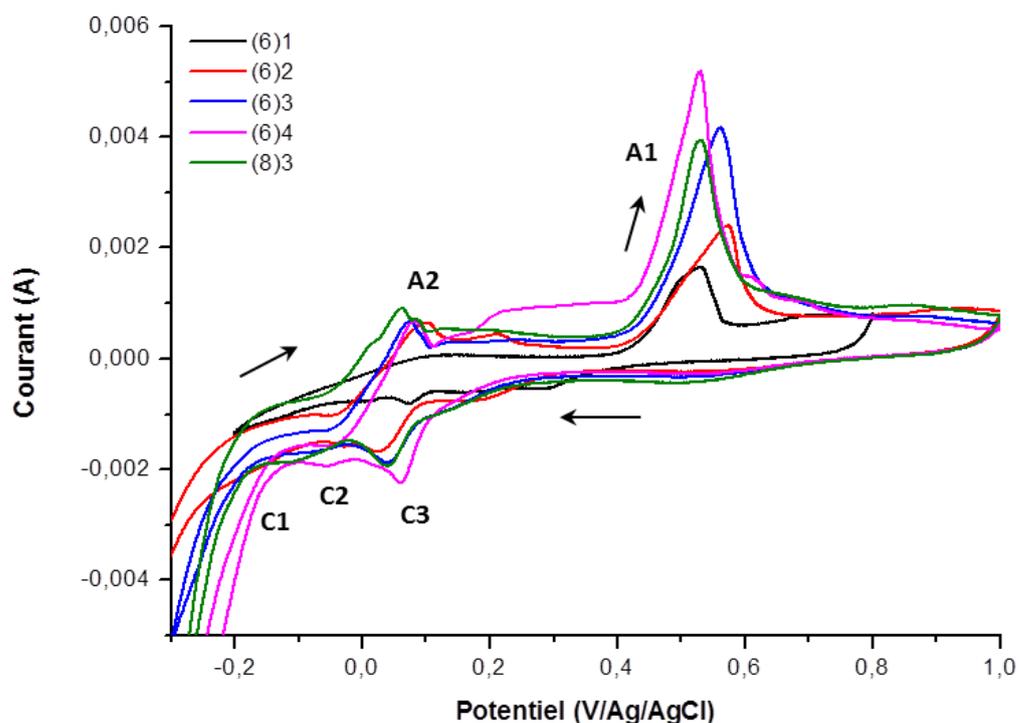


Figure 68 : Voltampérométries cycliques réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec les différents électrolytes du Tableau 46 sur membranes W50.

D'après cette figure, nous pouvons constater que les pics cathodiques et anodiques identifiés précédemment sont présents quel que soit l'électrolyte étudié mais nous pouvons également noter l'apparition du pic anodique A2, aux alentours de 80 mV, lorsque le rapport

$|Bi^{III}+Sb^{III}|/|Te^{IV}|$ augmente. Ce pic correspond certainement à la redissolution du composé BiSb du fait de la concentration plus importante de ces éléments.

L'influence du rapport $|Bi^{III}+Sb^{III}|/|Te^{IV}|$ peut être déduite de ces voltampérogrammes où l'intensité des pics dépend directement de la valeur de ce rapport (Tableau 48). Ainsi plus le rapport de concentration est important plus l'intensité des pics l'est également. Aucune tendance n'a pu être définie concernant le décalage ou non en potentiel de certains pics avec l'évolution de ce rapport (Tableau 47).

Electrolyte	E_{C1} (mV)	E_{C2} (mV)	E_{C3} (mV)	E_{A1} (mV)	E_{A2} (mV)
(6)1	-125	-10	70	530	-
(6)2	-170	-30	20	570	100
(6)3	-200	-80	40	560	75
(6)4	-180	-70	60	530	80
(8)3	-200	-130	40	530	60

Tableau 47 : Position des pics électrochimiques des différents systèmes en présence pour les différents électrolytes du Tableau 46.

Electrolyte	i_{C1} (mA)	i_{C2} (mA)	i_{C3} (mA)	i_{C1}/i_{C2}	i_{C1}/i_{C3}	i_{A1} (mA)	i_{A2} (mA)
(6)1	-1	-0,8	-0,8	1,25	1,25	1,7	-
(6)2	-2	-1,6	-1,7	1,25	1,18	2,5	0,65
(6)3	-2,3	-1,7	-1,8	1,35	1,28	4,2	0,7
(6)4	-3,2	-2	-2,3	1,60	1,39	5,2	0,7
(8)3	-2,4	-1,9	-1,9	1,26	1,26	4	0,9

Tableau 48 : Intensité des pics électrochimiques des différents systèmes en présence pour les différents électrolytes du Tableau 46.

Les rapports i_{C1}/i_{C2} et i_{C1}/i_{C3} augmentent avec le rapport $|Bi^{III}+Sb^{III}|/|Te^{IV}|$ pour les solutions 6(1) à 6(4). Ainsi, d'après cette évolution des signaux, nous pouvons envisager une diminution relative de la coréduction de tellure et de Bi_xTe_y en faveur du composé $Bi_xSb_yTe_z$. Il apparaît également un déplacement du mur de réduction vers des potentiels moins cathodiques avec l'enrichissement de l'électrolyte en cations Bi^{III} et Sb^{III} (solutions 6(1) à 6(4)).

III. Etude de la composition

1. Protocole d'élaboration des nanofils

Après l'étude analytique, des électrodépositions de nanofils avec chacun des électrolytes ont été réalisées. Pour cela, un potentiel de dépôt de -170 mV (correspondant

au pic C1) a été fixé afin de comparer les compositions des différents nanofils dans les mêmes conditions de synthèse. Le but étant de déduire de ces résultats l'électrolyte le plus adapté à la synthèse du composé stœchiométrique. Le montage électrochimique utilisé était le même que pour l'étude analytique.

Les chronoampérogrammes résultant de ces dépôts apparaissent sur la Figure 69. Les temps de déposition observés montrent une diminution du temps de remplissage avec l'augmentation du rapport $|\text{Bi}^{\text{III}}+\text{Sb}^{\text{III}}|/|\text{Te}^{\text{IV}}|$ due à une augmentation du courant stationnaire de dépôt.

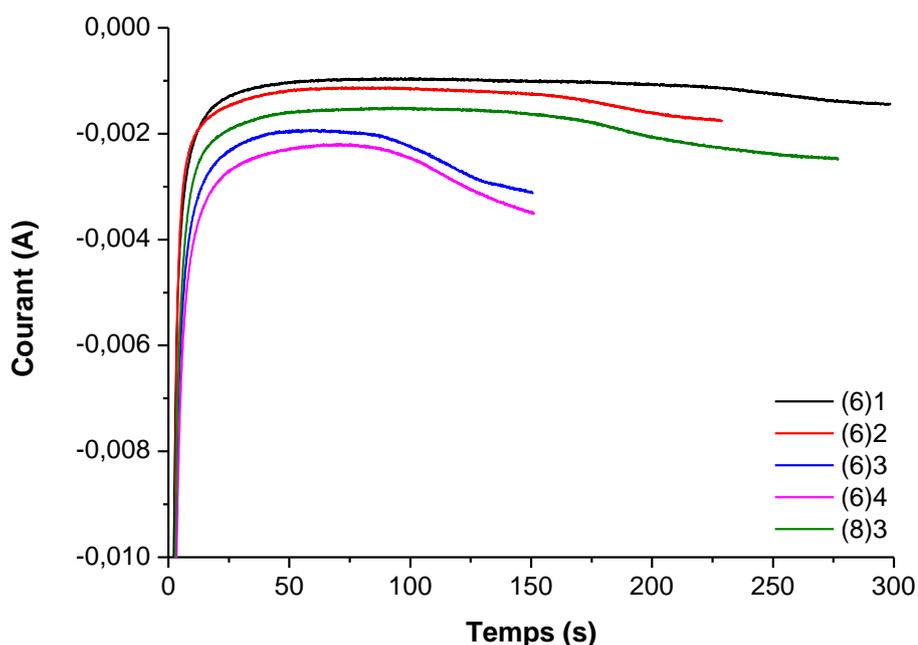


Figure 69 : Chronoampérogrammes obtenus par électrodéposition de nanofils à -170 mV dans des membranes W50 pour chacun des électrolytes du Tableau 46.

2. Préparation des échantillons pour analyses MET

Les nanofils électrodéposés ont été analysés individuellement par Microscope Electronique en Transmission (MET) équipé d'un système EDS pour effectuer des analyses chimiques de la composition. La préparation de grilles spécifiques à ce microscope a toujours été réalisée de la même manière suivant le mode opératoire suivant.

2.1. Dissolution des membranes

Les membranes remplies de nanofils ont été dissoutes afin de libérer les nanofils emprisonnés dans les pores. Pour attaquer le polymère, ces membranes ont été plongées dans un solvant organique : la diméthylformamide DMF.

2.2. Evaporation sur grille MET

Après dissolution totale du polymère (2-3 h), les nanofils étaient dispersés dans le solvant. Celui-ci a ensuite été prélevé avec une pipette Pasteur afin d'en disposer et d'en évaporer quelques gouttes sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone (Cu-mesh 200, Agar Scientific).

3. Images et compositions

Les grilles ont ensuite été placées dans le microscope électronique en transmission et plusieurs nanofils présents sur celles-ci ont été analysés. La morphologie, la cristallinité ainsi que la composition de ceux-ci ont été analysées de manière systématique.

3.1. Images

La Figure 70 présente les images en champ clair réalisées sur des nanofils synthétisés à -170 mV dans des membranes Whatman avec chacun des électrolytes du Tableau 46.

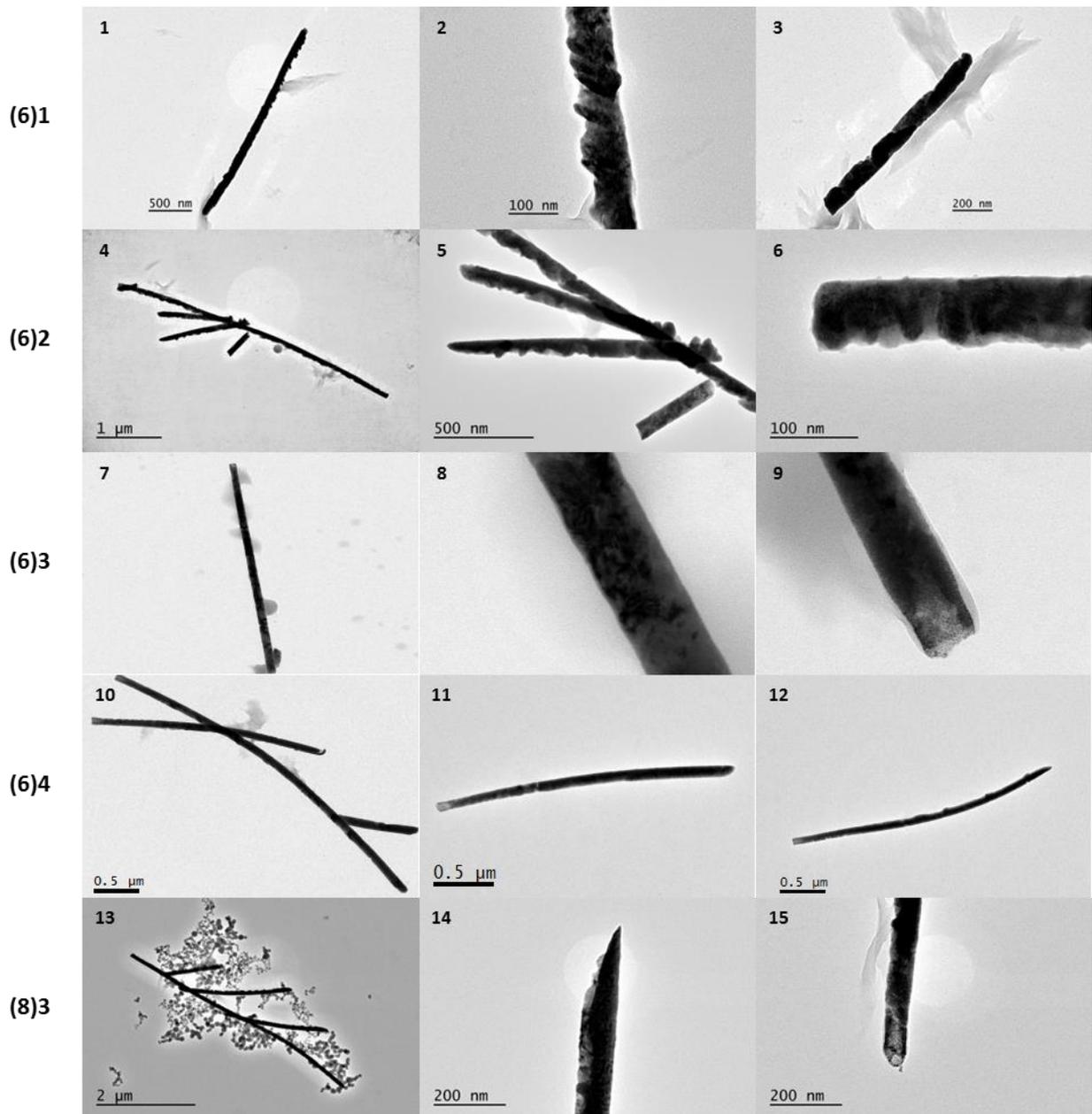


Figure 70 : Images en champ clair de nanofils électrodéposés à -170 mV dans des membranes W50 avec chacun des électrolytes du Tableau 46.

Ces images révèlent le plus souvent des nanofils courbés et cassés. Ces déformations peuvent résulter de la relaxation de contraintes au sein de la microstructure après dissolution de la matrice. Les images à plus fort grossissement montrent généralement des nanofils de surfaces lisses et homogènes pour les solutions (6)3, (6)4 et (8)3, tandis que pour les ratios inférieurs (6)1 et (6)2 les parois des structures sont accidentées avec la visualisation de grains individuels. Ces observations ne sont corrélées ni avec l'évolution de co-réduction des protons ni par la vitesse de croissance, qui sont moins importantes pour les solutions (6)1 et (6)2. Il est à noter que la morphologie observée pour les images 1 à 6 est

similaire à celle des nanofils obtenus par Bassler [74], dans des matrices poreuses d'alumine, en régime impulsionnel.

Certaines extrémités des nanofils sont moins contrastées (9, 11, 12, 15) et peuvent être attribuées aux « pieds » des structures (zone où démarre la croissance). En effet ces zones laissent également apparaître des nanograins se révélant être, après analyse chimique, du platine issus du substrat.

3.2. Compositions

Le Tableau 49 donne les compositions moyennes mesurées par EDS de ces nanofils. Ces compositions sont des moyennes issues de l'analyse de plusieurs nanofils pour lesquels 5 à 10 points sont mesurés le long de chaque échantillon.

Electrolyte	Bi (% at.)	Sb (% at.)	Te (% at.)	Composition
(6)1	6,1 ± 0,6	31,3 ± 2,5	62,7 ± 2,3	Bi _{0,30} Sb _{1,56} Te _{3,14}
(6)2	9,8 ± 1,0	36,1 ± 1,9	54,1 ± 2,0	Bi _{0,49} Sb _{1,81} Te _{2,70}
(6)3	14,1 ± 2,3	40,6 ± 2,3	45,4 ± 3,0	Bi _{0,7} Sb _{2,03} Te _{2,27}
(6)4	15,2 ± 2,4	43,7 ± 2,8	41,1 ± 3,0	Bi _{0,76} Sb _{2,18} Te _{2,06}
(8)3	11,4 ± 1,2	37,6 ± 3,9	51,0 ± 3,8	Bi _{0,57} Sb _{1,88} Te _{2,55}

Tableau 49 : Compositions moyennes des nanofils électrodéposés à -170 mV dans des membranes W50 avec chacun des électrolytes du Tableau 46.

Ces résultats montrent une évolution homogène de la concentration avec l'évolution des rapports de concentration. En effet, plus le rapport $|Bi^{III}+Sb^{III}|/|Te^{IV}|$ augmente plus l'antimoine et le bismuth, en excès dans la solution, voient leur teneur incrémentée dans les nanofils. La tendance est inverse pour le tellure dont le pourcentage atomique diminue logiquement. La Figure 71 représente graphiquement les pourcentages atomiques de chacun des éléments en fonction du rapport de concentration de l'électrolyte et montre de façon plus claire les tendances observées dans le Tableau 49.

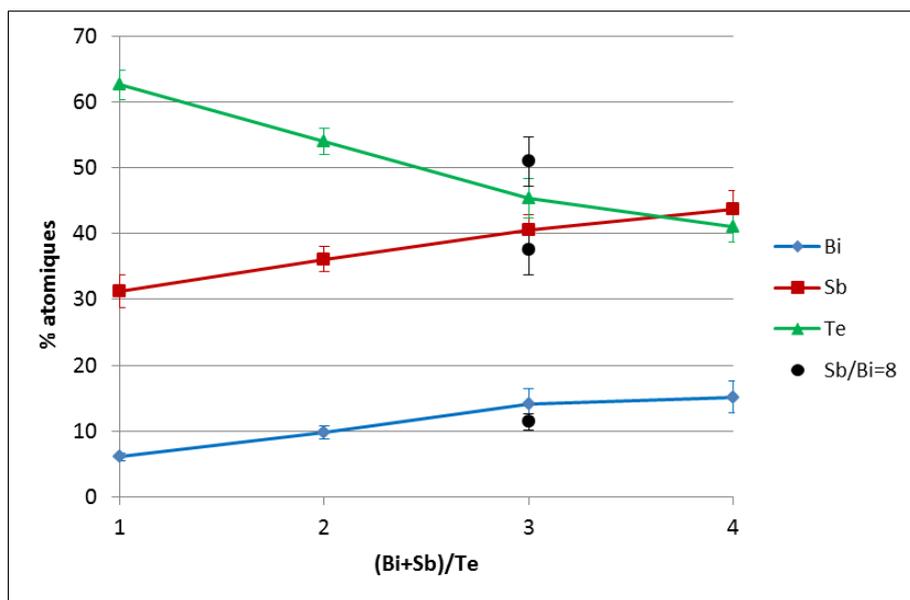


Figure 71 : Représentation graphique des compositions moyennes calculées dans le Tableau 49.

4. Conclusion

En conclusion de ces premiers travaux d'électrodéposition de nanofils, nous avons pu constater que les nanofils ayant la composition la plus proche de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, soit 10/30/60 % at., sont les nanofils électrodéposés avec l'électrolyte (6)1. Cet électrolyte semble donc le plus adapté pour atteindre l'objectif de ce travail.

IV. Etude de l'influence du potentiel d'électrodéposition sur la composition

Pour la suite de ces travaux, une étude de l'influence du potentiel d'électrodéposition sur la composition a été réalisée et cela pour différents types de membranes. Pour cela, des voltampérogrammes ont été réalisés puis des nanofils ont été déposés à différents potentiels fixés en fonction de la courbe obtenue. Des analyses ont ensuite été réalisées par MET et EDS pour définir la morphologie et la composition des nanofils synthétisés à chacun de ces potentiels. L'électrolyte (6)1 étant le plus adapté pour avoir le composé stœchiométrique, celui-ci a été conservé pour cette étude.

1. Application aux membranes Whatman

La première étude a été réalisée sur les mêmes membranes que celles utilisées dans la section précédente, c'est-à-dire les membranes Whatman.

1.1. Voltampérométrie cyclique

Une étude par voltampérométrie cyclique a tout d'abord été réalisée pour avoir une idée plus précise des potentiels à fixer. Seule la partie cathodique de la courbe, à des courants de dépositions négatifs, est montrée sur la Figure 72.

Les pics C1, C2 et C3, respectivement à -150, 0 et +50 mV, des différents systèmes observés jusqu'à maintenant, sont clairement visibles sur cette courbe et des potentiels de dépôt, allant de +75 à -170 mV, ont donc été définis selon ces pics pour électrodéposer les nanofils.

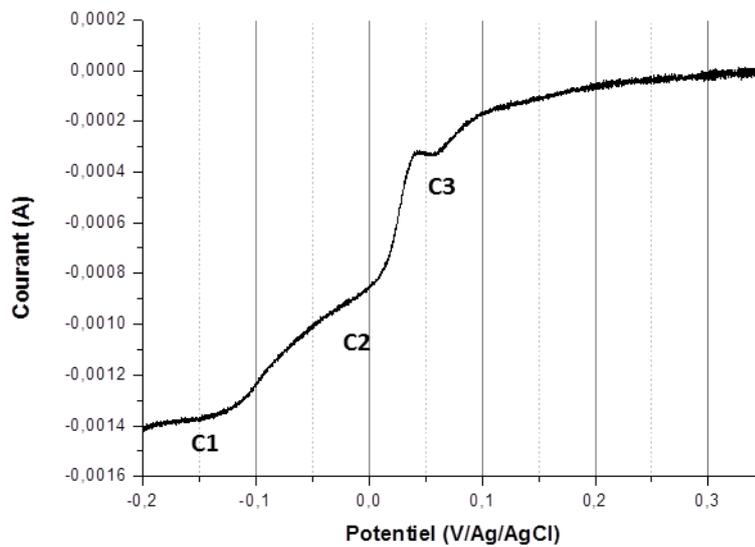


Figure 72 : Partie cathodique d'un voltampérogramme réalisé à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec l'électrolyte (6)1 sur membrane W50.

1.2. Chronopotentiométries

Des chronopotentiométries à des potentiels de +75 à -170 mV ont donc été réalisées et les courbes résultantes sont données en Figure 73.

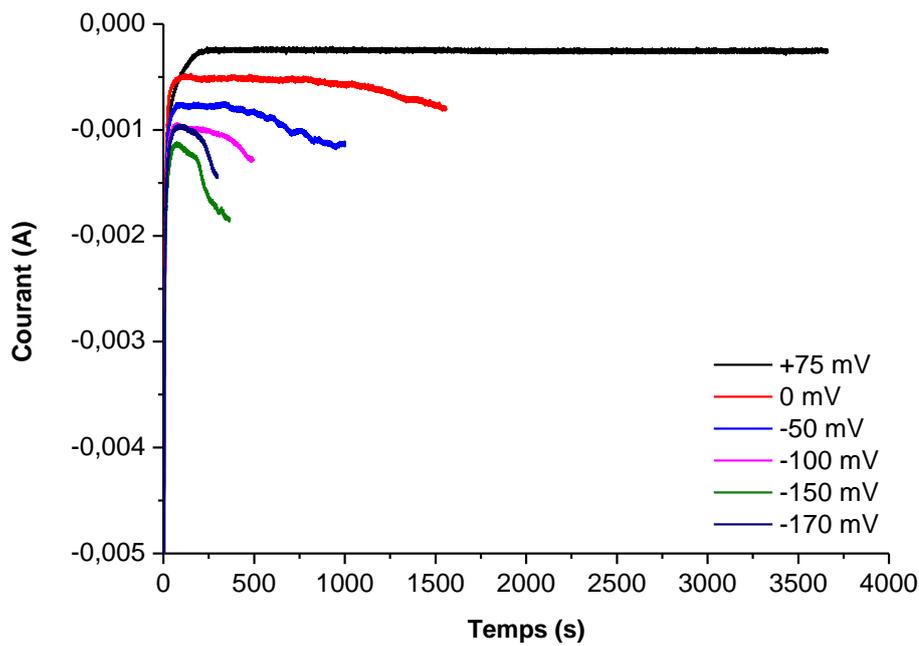


Figure 73 : Chronoampérogrammes réalisés à des potentiels de +75 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 sur membranes W50.

La figure ci-dessus montre que globalement plus le potentiel de dépôt est cathodique, plus le temps de remplissage est court et plus le courant stationnaire de déposition est important. L'évolution de ce dernier est en accord avec la zone cathodique du voltampérogramme (Figure 72).

1.3. Analyses MET et EDS

1.3.1. Images

Tous les échantillons ont ensuite été dissous puis déposés sur des grilles MET. L'influence du potentiel sur la morphologie des nanofils peut être observée sur les images de la Figure 74.

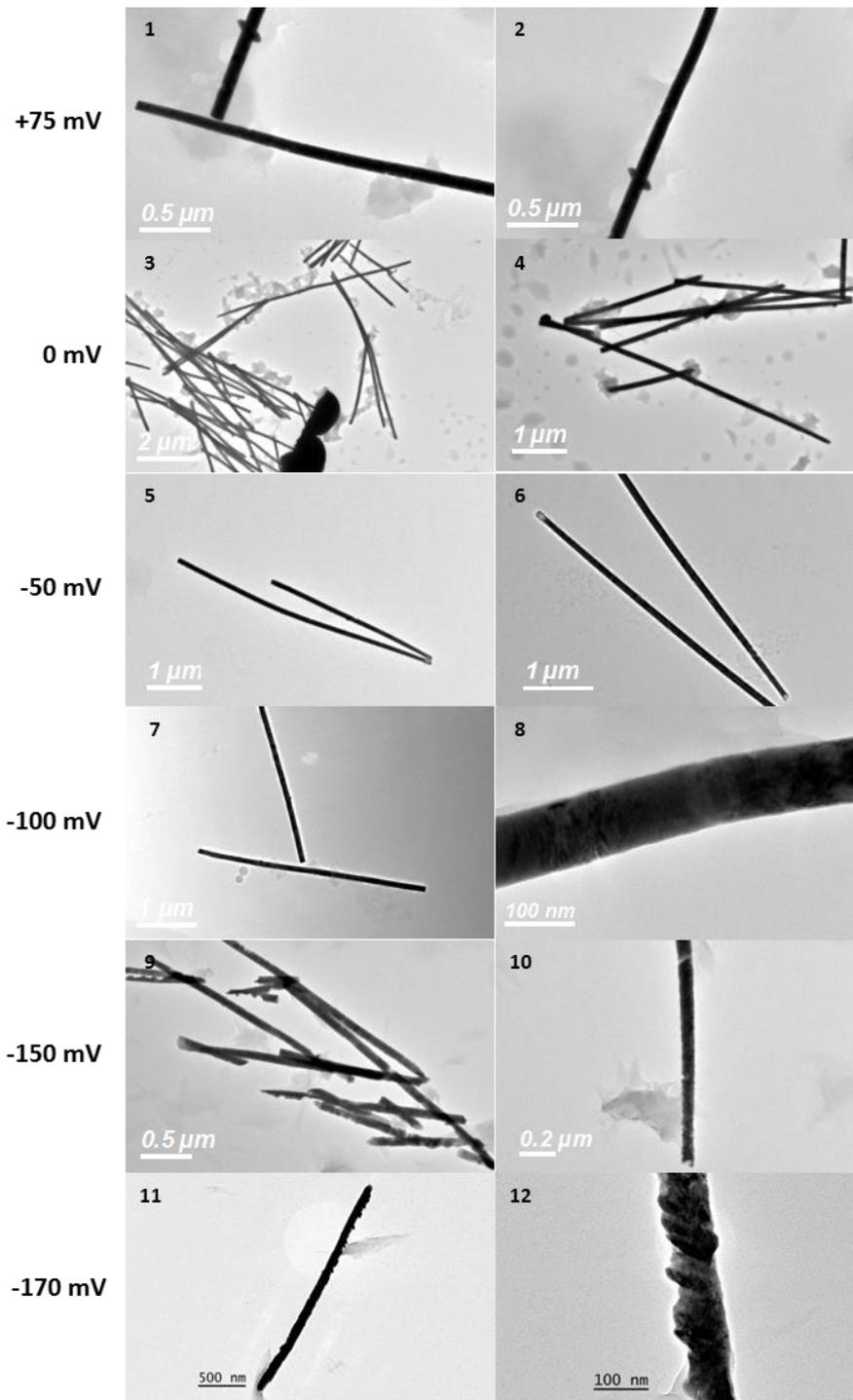


Figure 74 : Images en champ clair de nanofils électrodéposés à des potentiels de +75 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes W50.

Ces images montrent des nanofils de longueurs assez courtes (quelques micromètres) et de diamètre compris entre 80 et 100 nm ce qui est bien supérieur au diamètre moyen mesuré par imagerie MEB pour ces membranes (55 nm). Ceux-ci ont un aspect lisse et homogène de +75 à -100 mV puis un aspect plus rugueux et inhomogène à -

150 et -170 mV. De plus, sur ces derniers le contraste d'absorption est beaucoup moins apparent ce qui pourrait indiquer un comportement monocristallin. Une étude cristallographique devrait confirmer ou affirmer cette observation et nous renseigner sur la cristallinité des nanofils.

1.3.2. Compositions

Les compositions des nanofils ont ensuite été mesurées par EDS et les moyennes de composition de différents nanofils ont été calculées pour chaque échantillon. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 50 et représentés graphiquement sur la Figure 75.

E (mV/Ag/AgCl)	Bi (% at.)	Sb (% at.)	Te (% at.)	Composition
+75	17,1 ± 1,6	0,1 ± 0,1	82,8 ± 1,4	Bi _{0,85} Sb _{0,01} Te _{4,14}
0	13,3 ± 2,2	0,2 ± 0,2	86,6 ± 2,2	Bi _{0,66} Sb _{0,01} Te _{4,33}
-50	9,1 ± 3,0	4,1 ± 1,8	86,8 ± 1,4	Bi _{0,46} Sb _{0,2} Te _{4,34}
-100	7,7 ± 0,3	22,6 ± 1,2	69,7 ± 1,1	Bi _{0,39} Sb _{1,13} Te _{3,48}
-150	6,7 ± 0,3	26,2 ± 3,3	67,1 ± 3,0	Bi _{0,34} Sb _{1,31} Te _{3,35}
-170	5,8 ± 0,8	32,1 ± 2,9	62,1 ± 2,5	Bi _{0,29} Sb _{1,61} Te _{3,10}

Tableau 50 : Compositions moyennes de nanofils électrodéposés à des potentiels de +75 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes W50.

Les résultats ci-dessus montrent l'évolution de la composition en fonction du potentiel de dépôt appliqué. Pour les potentiels les plus anodiques, +75 et 0 mV, les nanofils synthétisés sont de type Bi_xTe_y car l'antimoine est très peu ou pas du tout déposé à ces potentiels contrairement au tellure, très présent. Une concentration notable d'antimoine commence à apparaître en très faible quantité dans les nanofils à partir de -50 mV puis sa concentration devient intéressante à partir de -100 mV. En parallèle, la concentration en bismuth diminue avec l'imposition de potentiels de plus en plus cathodiques tout comme la concentration de tellure.

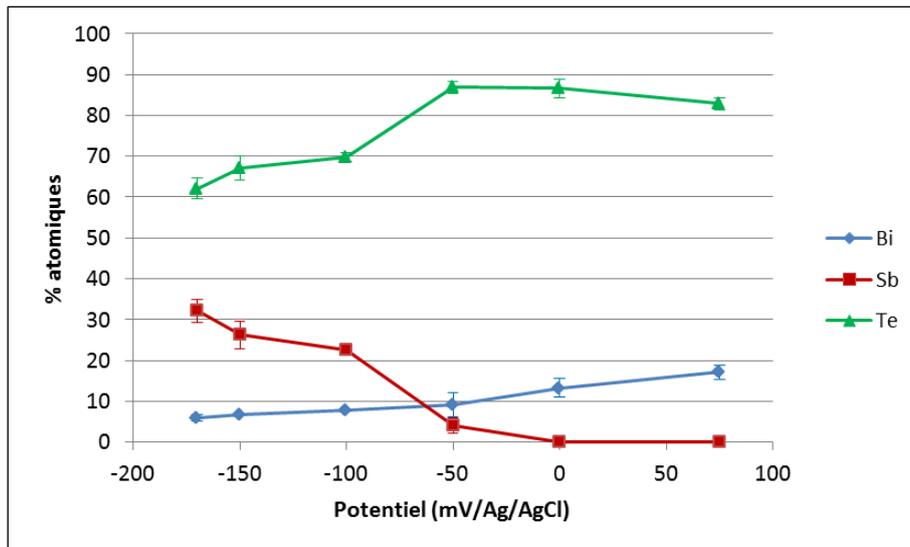


Figure 75 : Représentation graphique des compositions moyennes calculées dans le Tableau 50.

1.4. Bilan

De ces résultats, il apparaît que l'obtention du composé ternaire $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$, de composition correcte, n'est possible que pour des potentiels assez cathodiques, soit à partir de -100 mV. La composition continue d'évoluer vers une composition plus proche de la stœchiométrie pour des potentiels de plus en plus cathodiques malgré une diminution conséquente du bismuth présent. Cependant, les images ont montré que la morphologie et l'aspect des nanofils se dégradait à -150 et -170 mV par rapport aux nanofils synthétisés à -100 mV. Ainsi une étude structurale de ces nanofils, en comparaison à ceux déposés à -100 mV, devrait permettre de voir quelles sont les conséquences de cette dégradation pour déterminer le meilleur compromis composition/morphologie/cristallinité.

La Figure 76 représente les compositions moyennes calculées, rapportées au voltampérogramme en Figure 72, en fonction des potentiels électrochimiques de déposition appliqués. Les résultats confirment l'attribution des pics C1 et C2 respectivement aux systèmes $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ et Bi_xTe_y en accord avec l'évolution observée sur les films électrodéposés [151]. De même, à C3, les nanofils comportent une grande majorité de tellure avec une fraction non négligeable de bismuth de manière similaire aux travaux de Del Frari.

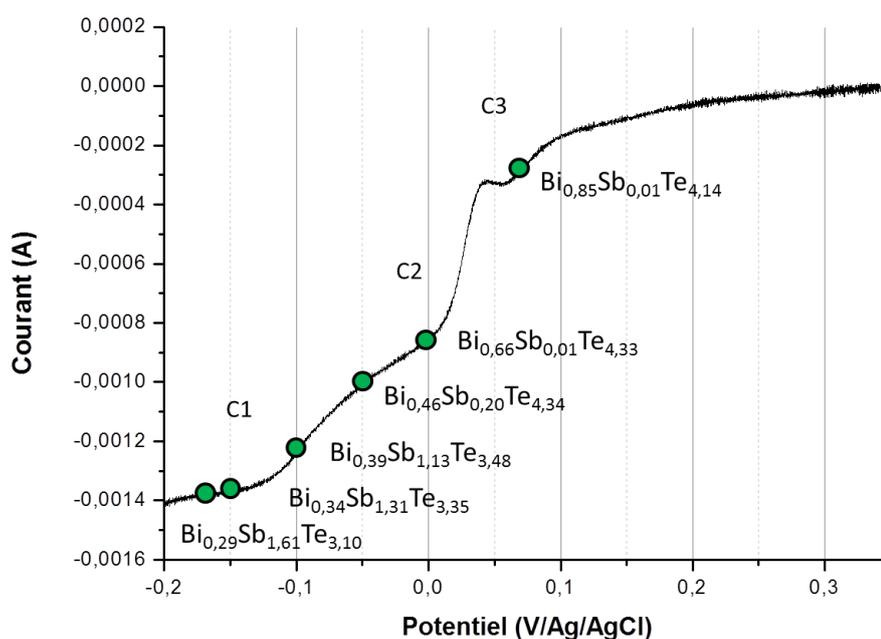


Figure 76 : Bilan des compositions moyennes calculées, sur membranes W50, replacées sur le voltampérogramme aux potentiels électrochimiques de dépôt appliqués.

2. Extension aux membranes commerciales de densité de pores plus importante (it4ip)

Une étude similaire a ensuite été réalisée sur les autres membranes commerciales en polycarbonate (I50PC) en notre possession dont l'épaisseur (28,68 μm) et la densité de pores ($3,73 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) sont plus importantes que celles des W50.

2.1. Voltampérométrie cyclique

Dans un premier temps, une étude par voltampérométrie cyclique a été réalisée afin de déterminer les potentiels d'électrodéposition adaptés. Comme pour l'étude sur membranes W50, seule la partie cathodique de la courbe obtenue est donnée en Figure 77.

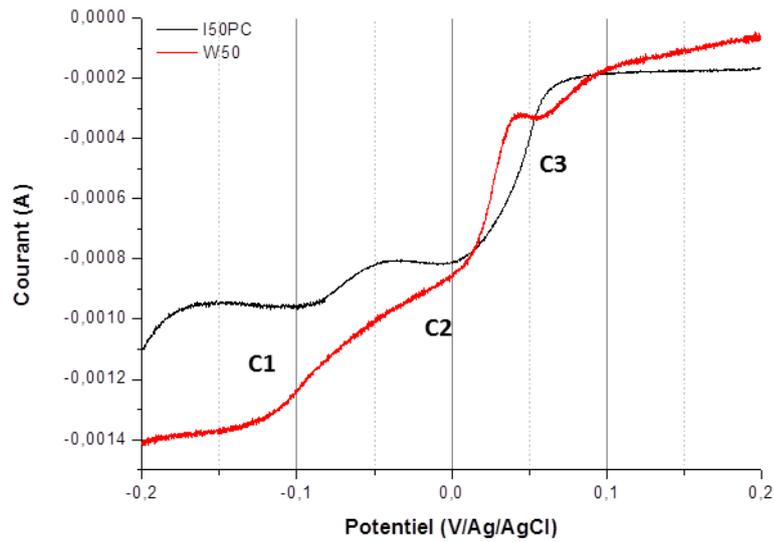


Figure 77 : Partie cathodique d'un voltampérogramme réalisé à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec l'électrolyte (6)1 sur membrane I50PC et comparaison avec celui effectué sur membranes W50.

Par comparaison avec la courbe obtenue sur membranes W50, nous constatons qu'il y a toujours présence des pics C1 et C2, à -100 et 0 mV, mais que le signal C3 a disparu. Un léger décalage du pic C1 vers un potentiel moins cathodique est également observable tout comme le rapprochement du mur de réduction. Afin d'avoir une comparaison directe entre ces deux types de membranes de même propriétés, les potentiels d'électrodéposition fixés pour ces membranes ont été les mêmes que pour les dépôts en membranes W50.

2.2. Chronopotentiométries

Les chronoampérogrammes réalisés à des potentiels de +75 à -170 mV sont donnés en Figure 78. Tout comme dans les membranes W50, le temps de remplissage est d'autant plus court et le courant stationnaire d'autant plus important que les potentiels appliqués sont incrémentés cathodiquement.

A noter ici qu'à +75 mV il n'y a pas de déposition ce qui est en accord avec la disparition du pic C3 sur le voltampérogramme en Figure 77 et le faible courant à ce potentiel.

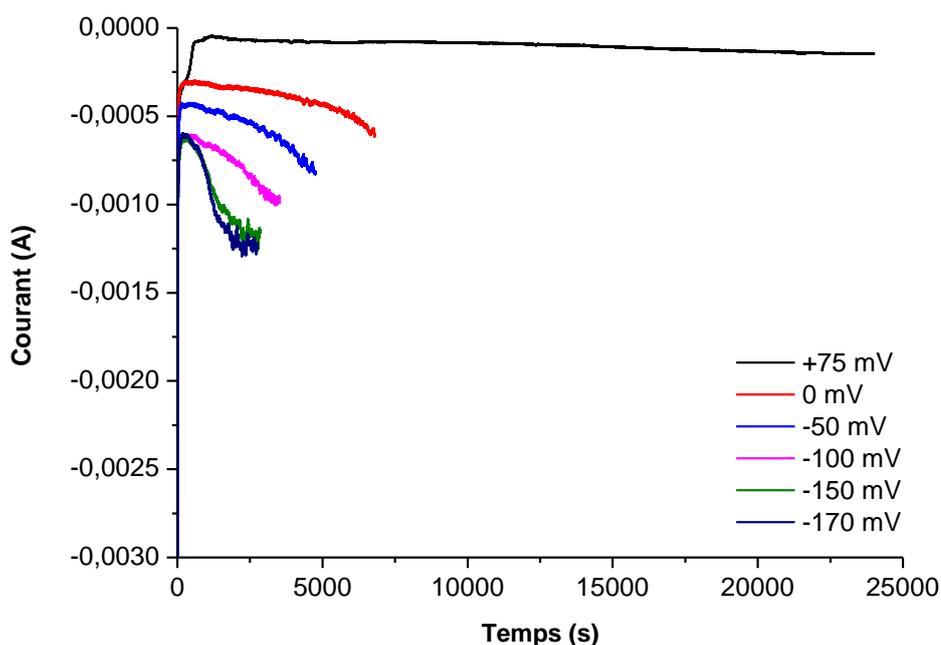


Figure 78 : Chronoampérogrammes réalisés à des potentiels de +75 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 sur membranes I50PC.

2.3. Analyses MET et EDS

2.3.1. Images

Des images des analyses réalisées sont visibles en Figure 79. Les nanofils observés possèdent des morphologies lisses et homogènes quel que soit le potentiel de dépôt appliqué. De plus, ceux-ci sont probablement cassants car seuls des morceaux de nanofils de quelques microns ont été observés. Aucun nanofil d'une taille correspondant à l'épaisseur de la membrane n'a été observé et les diamètres mesurés sont inférieurs à 50 nm ce qui est en accord avec le diamètre moyen des pores mesuré par imagerie MEB pour ces membranes. De nombreux contrastes d'absorption sont également visibles sur ces images et il semblerait donc que les nanofils soient polycristallins, principalement constitués de gros grains dont les jointures apparaissent clairement. Une étude plus précise de la cristallinité sera réalisée dans une section dédiée.

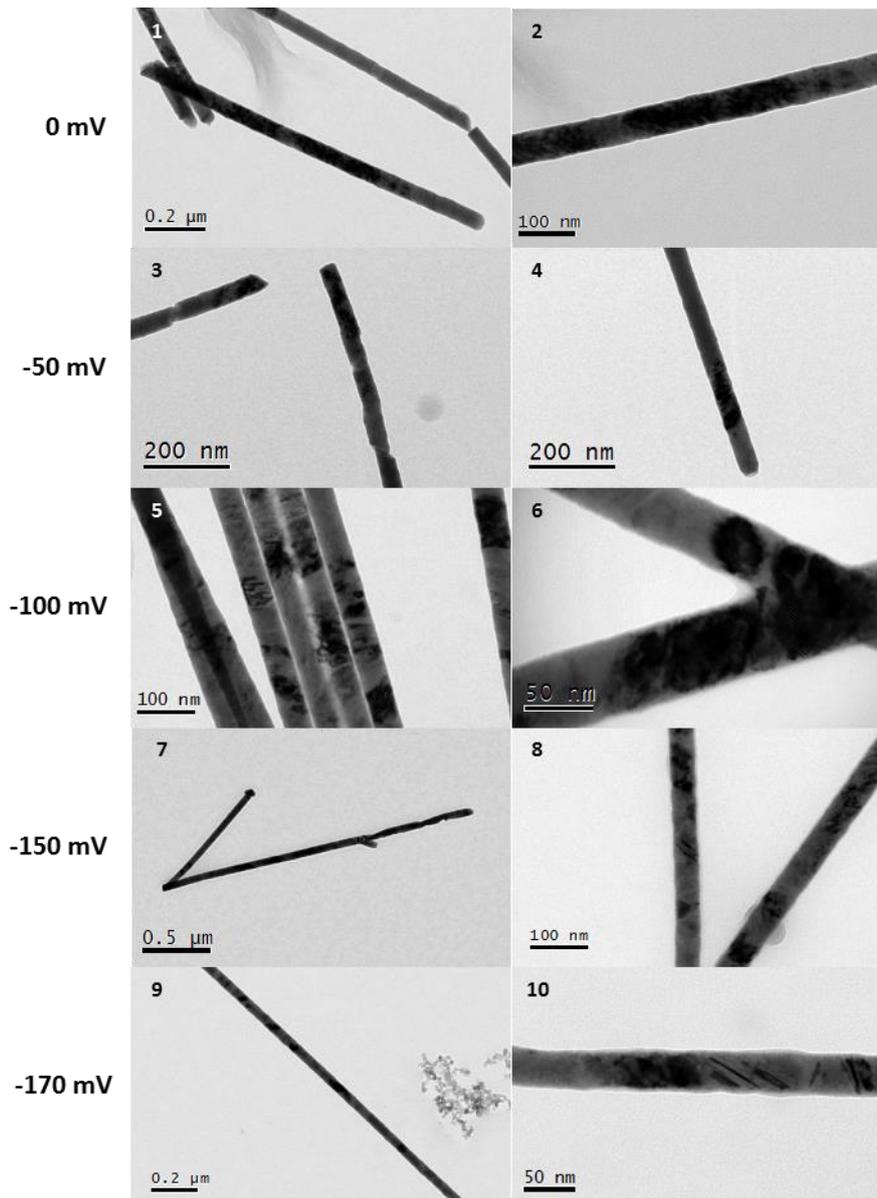


Figure 79 : Images en champ clair de nanofils électrodéposés à des potentiels de 0 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes I50PC.

2.3.2. Compositions

Les compositions chimiques de ces nanofils ont ensuite été mesurées par EDS et les moyennes de composition de nanofils de chaque échantillon apparaissent dans le Tableau 51. L'évolution des pourcentages atomiques de chacun des éléments en fonction du potentiel appliqué est représentée sur la Figure 80.

Les résultats obtenus avec ces membranes, du même type que les membranes W50 mais plus épaisses et possédant plus de pores, sont similaires à ceux acquis sur membranes W50. En effet, pour un potentiel de 0 mV, la teneur en antimoine est très faible et c'est

majoritairement le composé binaire qui est déposé à partir de ce potentiel et à des potentiels plus anodiques. Au contraire, à partir de -50 mV, la concentration en antimoine dans les nanofils augmente et atteint une valeur satisfaisante à -100 mV et pour les potentiels plus cathodiques. Tout comme lors de l'étude précédente, le bismuth et le tellure voient leurs concentrations diminuer en faveur de l'antimoine lorsque les potentiels sont de plus en plus cathodiques.

E (mV/Ag/AgCl)	Bi (% at.)	Sb (% at.)	Te (% at.)	Composition
0	12,0 ± 0,5	5,6 ± 2,0	82,4 ± 2,0	Bi _{0,60} Sb _{0,28} Te _{4,12}
-50	9,8 ± 0,8	10,3 ± 1,1	79,9 ± 0,9	Bi _{0,49} Sb _{0,51} Te _{4,00}
-100	7,6 ± 0,7	26,8 ± 1,8	65,6 ± 1,5	Bi _{0,38} Sb _{1,34} Te _{3,28}
-150	6,4 ± 1,0	29,2 ± 0,8	64,4 ± 1,2	Bi _{0,32} Sb _{1,46} Te _{3,22}
-170	6,4 ± 0,3	30,3 ± 1,4	63,3 ± 1,6	Bi _{0,32} Sb _{1,52} Te _{3,16}

Tableau 51 : Compositions moyennes de nanofils électrodéposés à des potentiels de 0 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes I50PC.

Toutefois, avec ces membranes, la composition des nanofils, pour des potentiels de -100 mV et moins, semble se stabiliser et les variations sont inférieures à celles observées sur membranes W50. Des compositions très proches sont donc obtenues à -100, -150 et -170 mV.

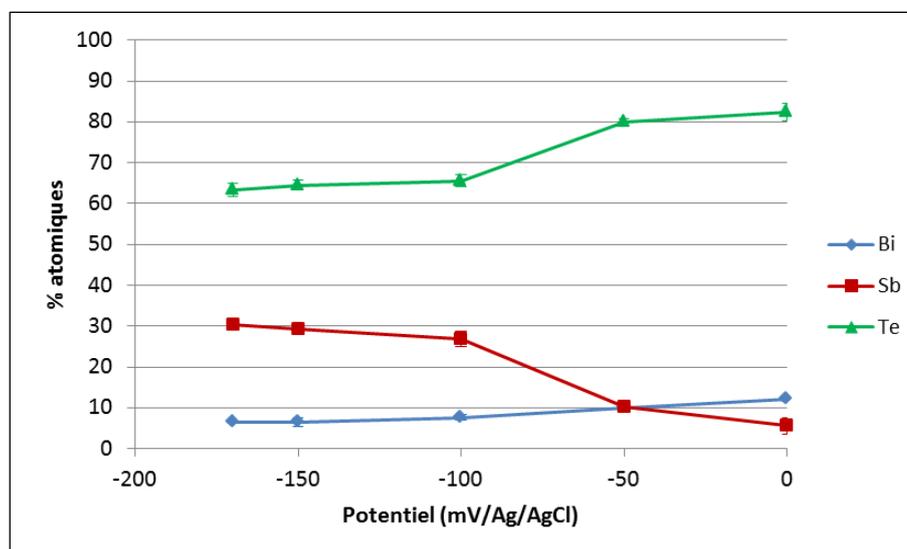


Figure 80 : Représentation graphique des compositions moyennes calculées dans le Tableau 51.

2.4. Bilan

De cette étude, il apparaît que le composé ternaire Bi_xSb_yTe_z peut être synthétisé, dans ces membranes, à des potentiels égaux ou inférieurs à -100 mV. La composition se

stabilise à une composition proche de la stœchiométrie à partir de ce potentiel même si la teneur en bismuth diminue progressivement. Les images en champ clair réalisées ont montré que la morphologie et l'aspect des nanofils ne se dégradait pas à -150 et -170 mV comme cela pouvait être le cas avec les membranes W50. Ceci pourrait expliquer le fait que la concentration varie faiblement à ces potentiels contrairement à ce qui été observé auparavant. Une étude de la structure permettrait d'expliquer l'observation de nombreux contrastes d'absorption et donnerait des informations complémentaires pour valider ou non les hypothèses formulées.

La Figure 81 donne les compositions moyennes calculées, à chaque potentiel appliqué, replacées sur le voltampérogramme en Figure 77.

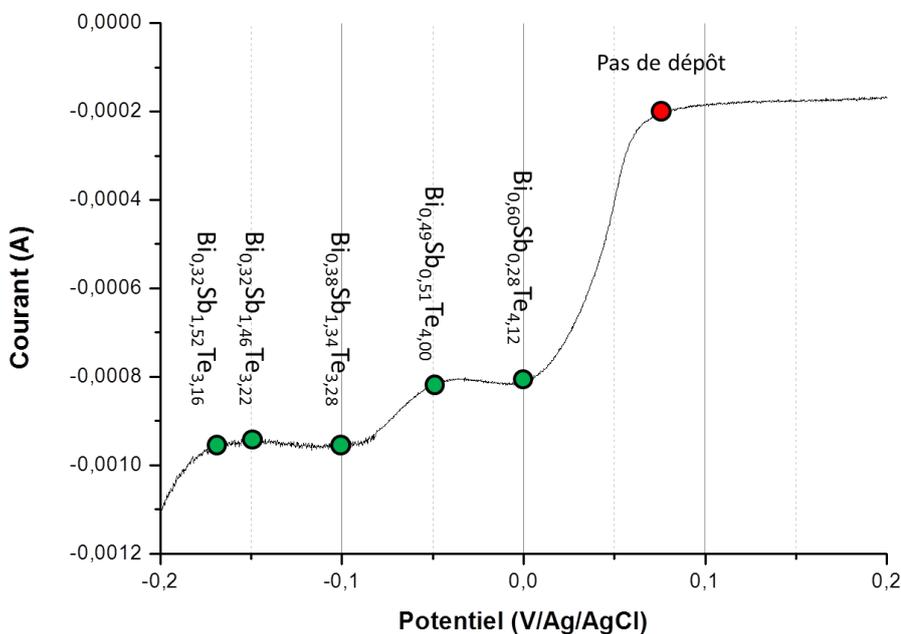


Figure 81 : Bilan des compositions moyennes calculées, sur membranes I50PC, replacées sur le voltampérogrammes aux potentiels électrochimiques de dépôt.

3. Extension aux membranes de recherche (GSI)

Enfin, une dernière étude a été réalisée sur l'autre type de membrane en polycarbonate que sont les membranes de recherche GX fournies par GSI. Celles-ci ont des densités de pores bien inférieures ($1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) et n'ont pas subi de traitement hydrophile mais sont de bien meilleure qualité que les membranes de filtration en terme de géométrie.

3.1. Voltampérométrie cyclique

Une voltampérométrie cyclique a été réalisée sur une membrane G120 et la partie cathodique du voltampérogramme résultant est observable sur la Figure 82.

Celle-ci ne laisse apparaître qu'un seul signal contrairement aux voltampérogrammes réalisés sur les membranes commerciales en polycarbonate. En effet, des pics C1, C2 et C3 seul un pic, dont le potentiel se situe entre C1 et C2 pour les autres membranes, est présent. Ce pic, situé à -25 mV, devrait logiquement correspondre à l'électrodéposition du composé ternaire mais seule une étude de la composition des nanofils synthétisés à différents potentiels le long de cette courbe devrait permettre de s'en assurer.

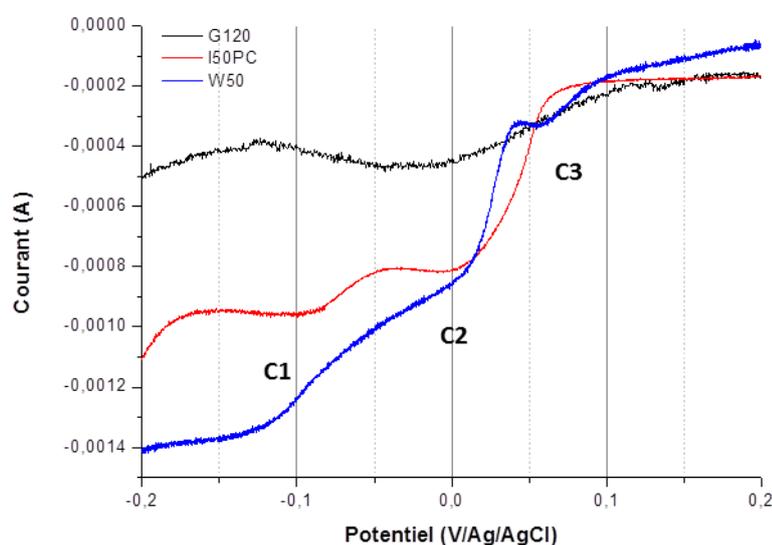


Figure 82 : Partie cathodique d'un voltampérogramme réalisé à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec l'électrolyte (6)1 sur membrane G120 et comparaison avec ceux effectués sur membranes W50 et I50PC.

3.2. Chronopotentiométries

Plusieurs chronoampérométries ont été réalisées à des potentiels compris entre +200 et -150 mV et les courbes obtenues durant ces dépôts sont présentées sur la Figure 83. A noter que pour cette étude, les synthèses ont été menées dans des membranes G60 ou G120 car il a été démontré, par Frantz durant sa thèse, qu'avec ce type de membrane la composition des nanofils n'était pas dépendante du diamètre des pores.

Une tendance similaire à celle notée pour les membranes commerciales est observée. En effet, plus le potentiel appliqué est cathodique plus le temps de remplissage est court et plus le courant stationnaire est important. Malgré tout, les temps de déposition constatés pour ces membranes sont relativement plus longs que pour les autres

membranes. Cette différence de vitesse de remplissage pourrait s'expliquer par le traitement hydrophile au PVP, subit par les membranes commerciales et non par les membranes de recherche, qui faciliterait l'imprégnation de l'électrolyte dans les pores et augmenterait la vitesse de croissance.

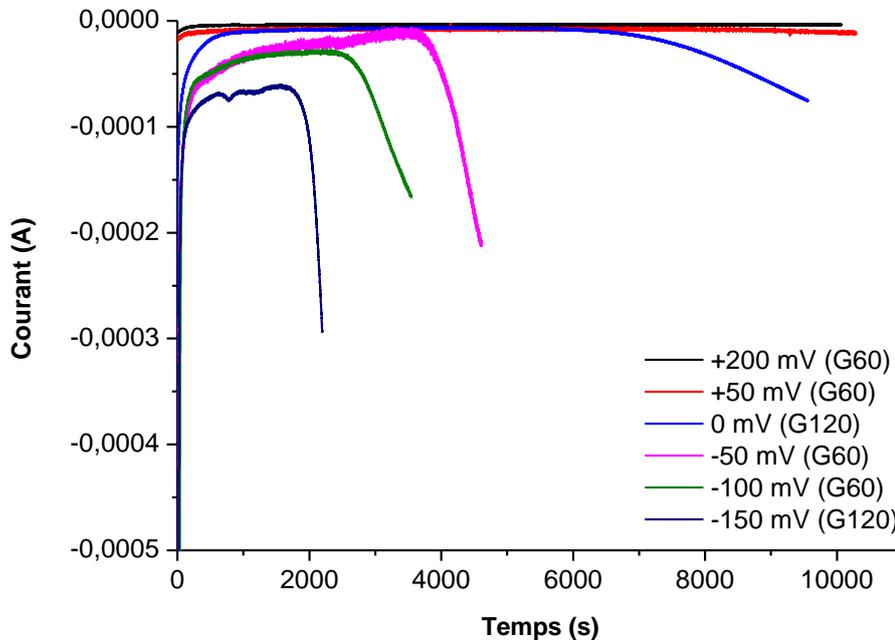


Figure 83 : Chronoampérogrammes réalisés à des potentiels de +200 à -150 mV avec l'électrolyte (6)1 sur membranes G60 et G120.

3.3. Analyses MET et EDS

3.3.1. Images

Des images en champ clair réalisées durant ces analyses sont visibles sur la Figure 84. Ces images montrent des nanofils de morphologie légèrement rugueuse et homogène et de longueurs importantes se rapprochant de l'épaisseur des membranes GX, soit 30 μm . L'image 9 montre un exemple de nanofil entier d'environ 26 μm de long électrodéposé à -50 mV. Ceci est une preuve importante de la résistance mécanique de ces nanofils. Une couche restante de polymère, autour de certains nanofils, a pu également être observée fréquemment avec ce type de membranes comme c'est le cas, par exemple, sur l'image 2. Des contrastes d'absorption beaucoup plus nombreux et plus petits que ceux des nanofils déposés en membranes commerciales ont été observés ce qui laisse penser que les grains les constituants sont de plus petites tailles mais en plus grand nombre ce qui pourrait expliquer également la résistance plus importante des nanofils. Tout comme pour les autres

échantillons, une étude structurale par diffraction devrait permettre d'obtenir des réponses quant aux hypothèses émises sur les grains présents.

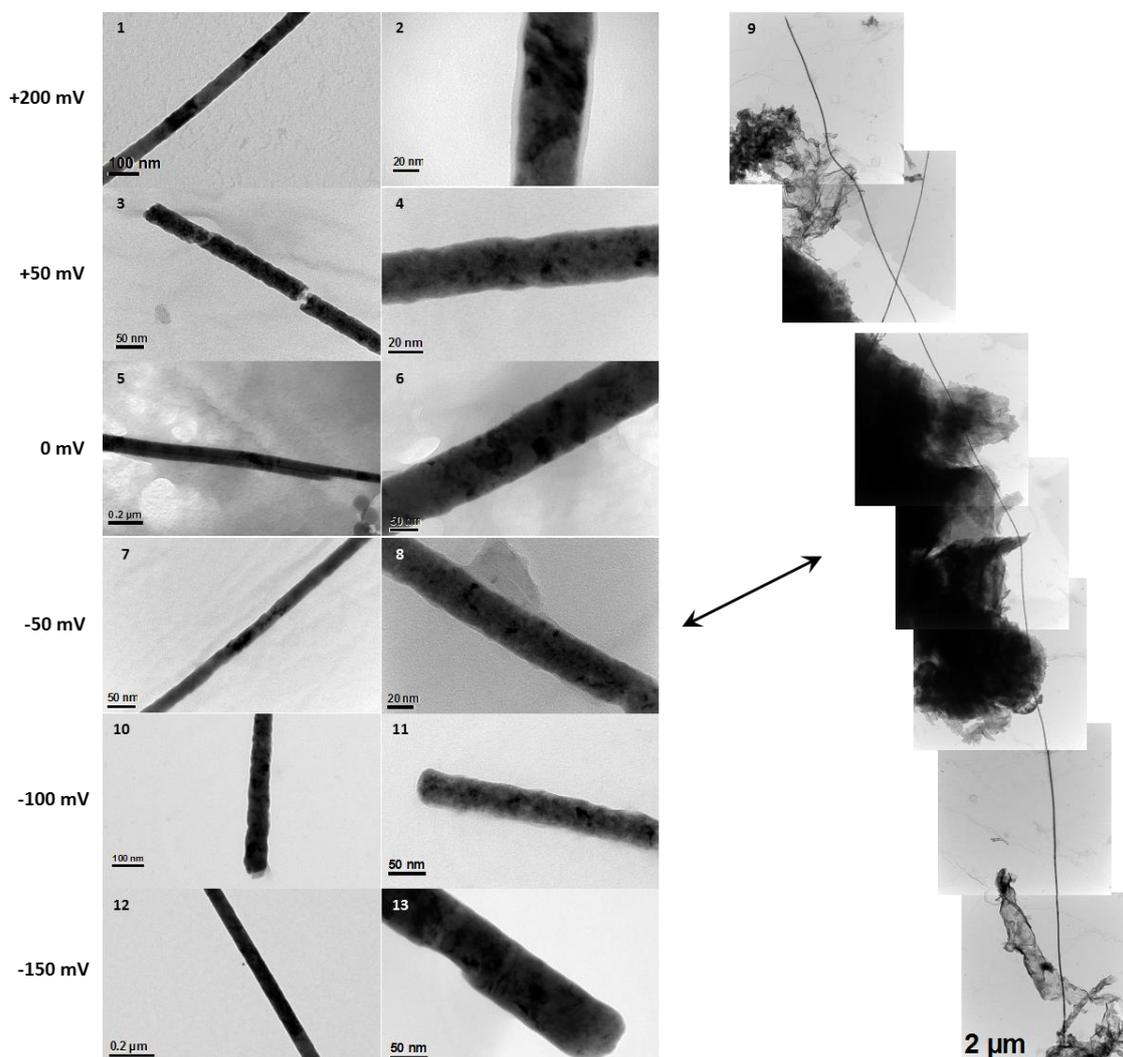


Figure 84 : Images en champ clair de nanofils électrodéposés à des potentiels de +200 à -150 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes G60 et G120.

3.3.2. Compositions

Après acquisition des images, les compositions en différents points le long des nanofils ont été analysées par EDS. Les moyennes de compositions des nanofils pour chaque échantillon sont données dans le Tableau 52 et les pourcentages atomiques correspondants sont représentés graphiquement sur la Figure 85.

E (mV/Ag/AgCl)	Membrane	Bi (% at.)	Sb (% at.)	Te (% at.)	Composition
+200	G60	10,0 ± 0,4	5,9 ± 0,5	84,1 ± 0,9	Bi _{0,50} Sb _{0,30} Te _{4,20}
+50	G60	20,2 ± 4,2	4,0 ± 0,7	75,8 ± 3,8	Bi _{1,01} Sb _{0,20} Te _{3,79}
0	G120	16,6 ± 2,4	4,1 ± 0,6	79,3 ± 2,1	Bi _{0,83} Sb _{0,21} Te _{3,96}
-50	G60	10,9 ± 6,6	8,3 ± 3,6	80,8 ± 5,0	Bi _{0,54} Sb _{0,42} Te _{4,04}
-100	G60	6,4 ± 1,9	18,5 ± 4,4	75,1 ± 3,0	Bi _{0,32} Sb _{0,93} Te _{3,75}
-150	G120	6,9 ± 0,9	29,1 ± 1,4	64,0 ± 1,4	Bi _{0,34} Sb _{1,46} Te _{3,20}

Tableau 52 : Compositions moyennes de nanofils électrodéposés à des potentiels de +200 à -150 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes G60 et G120.

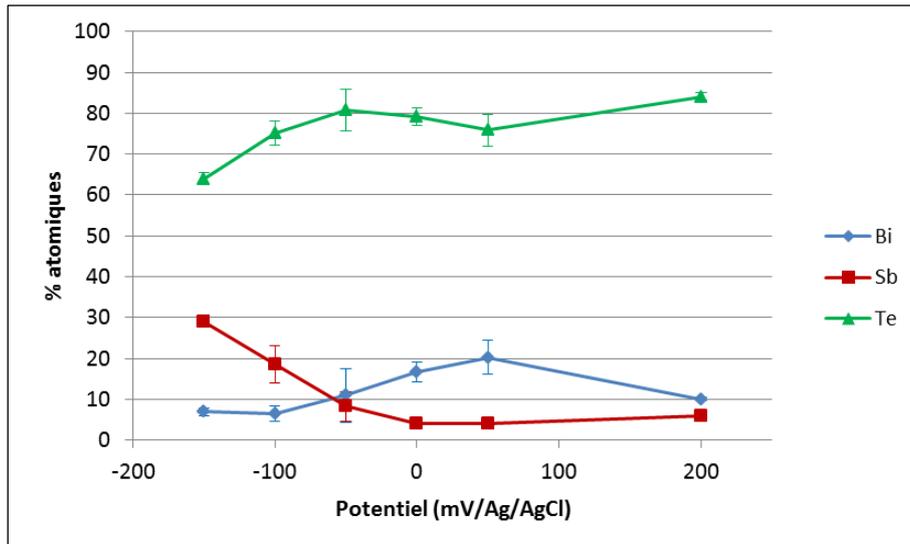


Figure 85 : Représentation graphique des compositions moyennes calculées dans le Tableau 52.

La spécificité des dépôts dans ces matrices réside dans la possibilité de déposer des nanofils à +200 mV correspondant presque uniquement à du tellure. De ces données, il apparaît une tendance similaire à celle observée avec les autres types de membranes. En effet, pour des potentiels de 0 mV et plus, l'antimoine est présent en très faible quantité et c'est un composé quasi-binaire, riche en tellure, qui est déposé, ce qui est en accord avec les études analytiques réalisées jusque-là. A des potentiels plus cathodiques, la teneur en antimoine augmente progressivement et un composé ternaire, avec une teneur grandissante en antimoine, est déposé à partir de -50 mV, pour ainsi obtenir un composé proche de la stœchiométrie à -150 mV malgré une concentration déficitaire en bismuth.

3.4. Bilan

La Figure 86 donne les compositions moyennes des nanofils replacées par rapport aux potentiels électrochimiques appliqués d'après le voltampérogramme de la Figure 82.

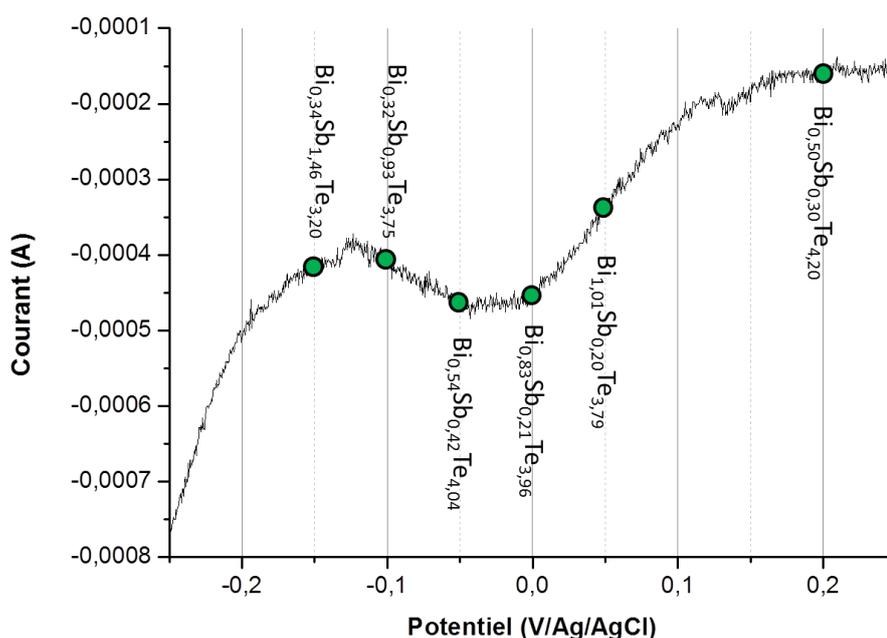


Figure 86 : Bilan des compositions moyennes calculées, sur membranes G60 et G120, replacées sur le voltampérogrammes aux potentiels électrochimiques de dépôt.

4. Conclusion

Ces études ont permis de voir la dépendance qui existe entre le type de membrane utilisé et les nanofils électrodéposés malgré des paramètres expérimentaux identiques. En effet, pour un même électrolyte, les études analytiques réalisées ont donné des voltampérogrammes bien différents où les signaux relatifs aux différents systèmes présents ne sont pas parfaitement identiques. Ainsi, les potentiels fixés pour les chronopotentiométries ont dû être adaptés et les résultats qui en découlent montrent que la réponse électrochimique de chaque type de membrane est différente. Le Tableau 53 récapitule les résultats obtenus pour chaque matrice aux potentiels imposés. Les différences apparaissent plus clairement lorsque les données sont représentées graphiquement par élément dans chaque type de membrane en polycarbonate (Figure 87).

Entre les membranes W50 et I50PC, dont les procédés de fabrication sont identiques, les mêmes potentiels électrochimiques ont été appliqués. A +75 mV, le composé ternaire Bi_xTe_y est déposé dans les membranes W50 tandis qu'il n'y a pas de dépôt dans les membranes I50PC. C'est également le composé binaire qui est obtenu à 0 mV dans les W50 alors qu'un composé ternaire avec une faible teneur en antimoine est synthétisé dans les I50PC. Ensuite la concentration en antimoine dans les nanofils augmente avec la diminution du potentiel jusqu'à -100 mV où elle commence à devenir intéressante, bien qu'encore

insuffisante dans les W50. Un décalage d'environ 50 mV est alors observable entre ces membranes puisque la composition de nanofils obtenue à -150 mV dans les membranes W50 est moins proche de la stœchiométrie que celle obtenue à -100 mV dans I50PC. Ce décalage est amoindri pour des potentiels plus cathodiques où la composition se stabilise.

E(mV/Ag/AgCl)	Compositions moyennes		
	W50	I50PC	GX
+200	-	-	Bi _{0,50} Sb _{0,30} Te _{4,20}
+75	Bi _{0,85} Sb _{0,01} Te _{4,14}	Pas de dépôt	-
+50	-	-	Bi _{1,01} Sb _{0,20} Te _{3,79}
0	Bi _{0,66} Sb _{0,01} Te _{4,33}	Bi _{0,60} Sb _{0,28} Te _{4,12}	Bi _{0,83} Sb _{0,21} Te _{3,96}
-50	Bi _{0,46} Sb _{0,20} Te _{4,34}	Bi _{0,49} Sb _{0,51} Te _{4,00}	Bi _{0,54} Sb _{0,42} Te _{4,04}
-100	Bi _{0,39} Sb _{1,13} Te _{3,48}	Bi _{0,38} Sb _{1,34} Te _{3,28}	Bi _{0,32} Sb _{0,93} Te _{3,75}
-150	Bi _{0,34} Sb _{1,31} Te _{3,35}	Bi _{0,32} Sb _{1,46} Te _{3,22}	Bi _{0,34} Sb _{1,46} Te _{3,20}
-170	Bi _{0,29} Sb _{1,61} Te _{3,10}	Bi _{0,32} Sb _{1,52} Te _{3,16}	-

Tableau 53 : Tableau récapitulatif des compositions moyennes, de nanofils électrodéposés avec l'électrolyte (6)1, calculées pour différents potentiels imposés dans les membranes W50, I50PC et GX.

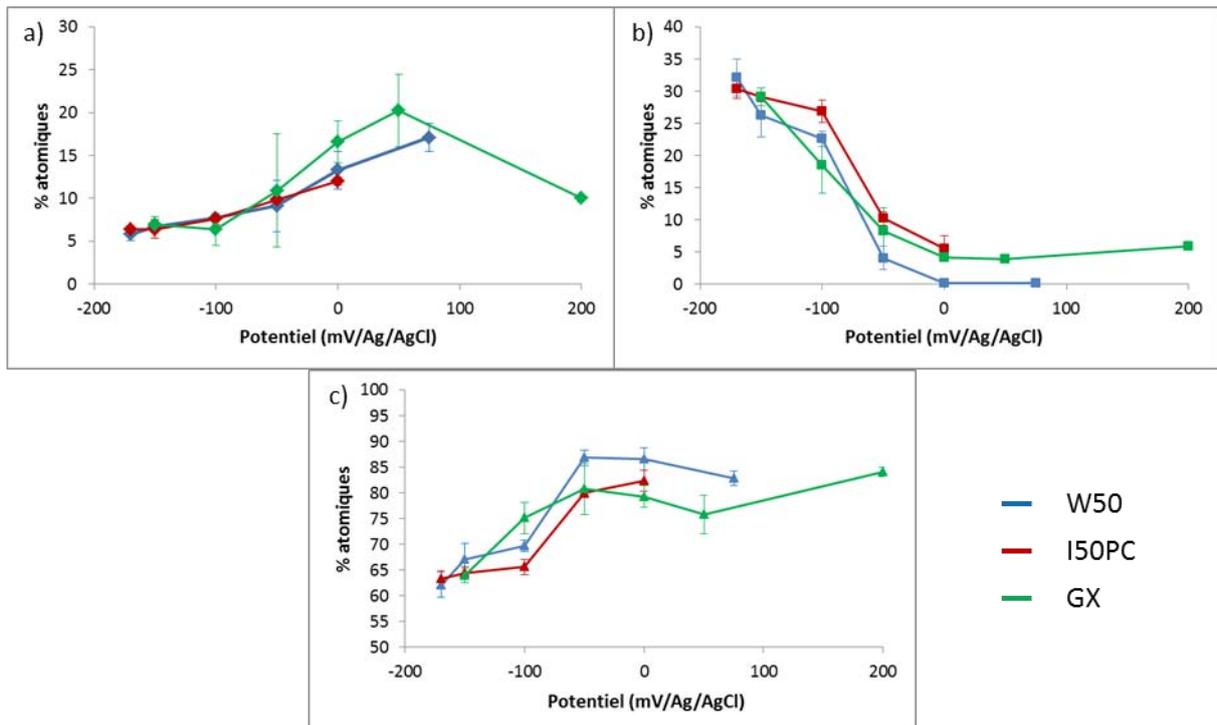


Figure 87 : Représentations graphiques des pourcentages atomiques de bismuth (a), d'antimoine (b) et de tellure (c) en fonction des potentiels de dépôts des nanofils électrodéposés dans des membranes W50, I50PC et GX.

Entre les membranes de recherche GX et les membranes commerciales les différences sont bien plus importantes. Celles-ci doivent en partie être dues aux propriétés

hydrophiles des membranes commerciales. Ainsi, pour des potentiels de +200 mV à 0 mV, l'antimoine est présent en faible quantité tandis que ce n'est pas le cas sur les autres membranes. La teneur en bismuth est également supérieure ce qui donne des nanofils moins riches en tellure. A partir de -50 mV, les concentrations en bismuth et tellure chutent tandis que l'antimoine est de plus en plus présent. Un composé proche de la stœchiométrie est obtenu à un potentiel de -150 mV alors qu'une composition similaire peut être obtenue sur une gamme plus large de potentiels dans les membranes commerciales (-100 à -170 mV).

En conclusion de ces études, l'influence du potentiel d'électrodéposition sur la composition des nanofils a été démontrée et un paramètre supplémentaire, qui est celui du choix de la matrice hôte, a également été prouvé. Ainsi, pour chaque type de membranes en polycarbonate dans lesquelles sont réalisées les synthèses de nanofils, un potentiel spécifique mènera à une composition proche de la stœchiométrique. Les origines de cette dépendance sont probablement liées aux interactions cations/parois des pores.

A noter que des études ont également été entreprises dans les membranes commerciales en polyimide, malheureusement nous n'avons pas réussi à établir de protocole de préparation des échantillons pour des analyses MET. Aucune caractérisation ayant pu être réalisée sur des nanofils issus de ces membranes, cette piste reste à approfondir car ces membranes offrent la possibilité de procéder à des recuits thermiques post-synthèse.

V. Etude de la cristallinité

Les données cristallographiques des nanofils sont des paramètres aussi importants que la composition puisque les propriétés de transport des matériaux thermoélectriques dépendent des tailles de grains, de leur densité de joint de grains [192] ainsi que de la rugosité surfacique [66]. De plus, l'orientation cristallographique des dépôts est primordiale puisque le composé BiSbTe possède des propriétés thermoélectriques hautement anisotropes. Ainsi, le but de ces synthèses est d'obtenir le meilleur compromis entre la composition des nanofils et leur structure cristalline pour optimiser leurs performances.

Afin de définir de façon plus précise le potentiel adapté à la synthèse de nanofils stœchiométriques ou proches de la stœchiométrie pour chaque type de membrane, des études de la cristallinité ont également été réalisées sur tous les échantillons présentés précédemment. Cependant, seuls les résultats des nanofils possédant une teneur en antimoine satisfaisante ont été étudiés. La cristallinité des nanofils électrodéposés à -100 et à -170 mV dans les membranes W50 et I50PC ainsi que celle des nanofils électrodéposés à -100 et -150 mV dans les membranes GX a été observée. Pour cela, différentes méthodes ont été utilisées.

1. Par Diffraction des Rayons X (DRX)

Dans le but d'étudier l'orientation cristallographique des nanofils, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur des membranes W50 et I50PC remplies de nanofils de tellure de bismuth dopé à l'antimoine électrodéposés dans les conditions suivantes : à -100 mV dans des membranes W50 et I50PC et à -170 mV dans une membrane I50PC. Aucune mesure n'a été réalisée sur membrane GX remplie car la plus faible densité de pores de ces membranes ne permet pas d'avoir une quantité de matière suffisante.

L'analyse DRX consiste à étudier la diffraction de rayons X sur un solide en fonction de l'angle d'incidence du faisceau monochromatique :

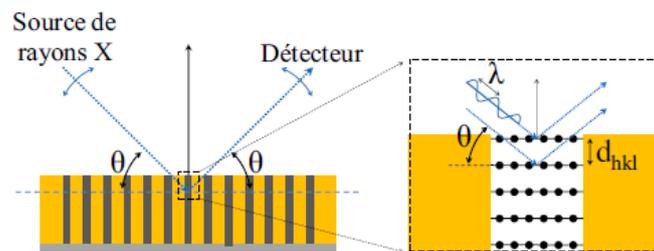


Figure 88 : Schéma de principe de l'analyse par DRX en mode 2θ [35].

L'angle θ , formé entre l'onde incidente et le plan diffractant, est directement lié à la distance inter-réticulaire par la loi de Bragg :

$$\text{Équation 66 : } 2d_{hkl} \sin \theta_d = n_d \lambda$$

Un diffractomètre Bruker D8 Advance a été utilisé pour les caractérisations. La source de rayons X était une anode α -Cu. Afin d'obtenir une information statistique sur un grand nombre de nanofils, des membranes de diamètre 47 mm ont été utilisées. L'électrodéposition a été réalisée au-delà du remplissage des premiers pores pour avoir un remplissage optimal des pores. Le dépôt émergeant ainsi que le substrat ont ensuite été retirés par polissage mécanique afin d'éviter d'avoir des informations supplémentaires qui ne seraient pas issues des nanofils. Les échantillons ont été fixés à plat sur des lames de verre de sorte à ce que le plan de la membrane soit perpendiculaire à l'axe de diffraction. Ainsi, seuls les plans perpendiculaires à l'axe de croissance des nanofils peuvent se trouver en position de diffraction.

1.1. Electrodepositions à -100 mV

Les clichés de DRX enregistrés sur les nanofils électrodéposés à -100 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes W50 et I50PC, de 47 mm de diamètre, sont présentés en Figure 89. Sur la base de la fiche JCPDS de $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$ (JCPDS 1-072-1836), seules les

raies correspondantes aux plans (015) et (10.10) apparaissent avec des intensités significatives sur W50 tandis que les raies (110), (205), (02.10), (11.15) apparaissent en supplément, à moindres intensités, sur I50PC. Ces observations indiquent que les plans perpendiculaires à l'axe de diffraction sont majoritairement les plans de la famille (015). A noter également que les intensités relatives des pics sont plus importantes avec la membrane I50PC du fait de sa densité de pores et de son épaisseur plus élevées et donc d'une quantité de matière plus importante.

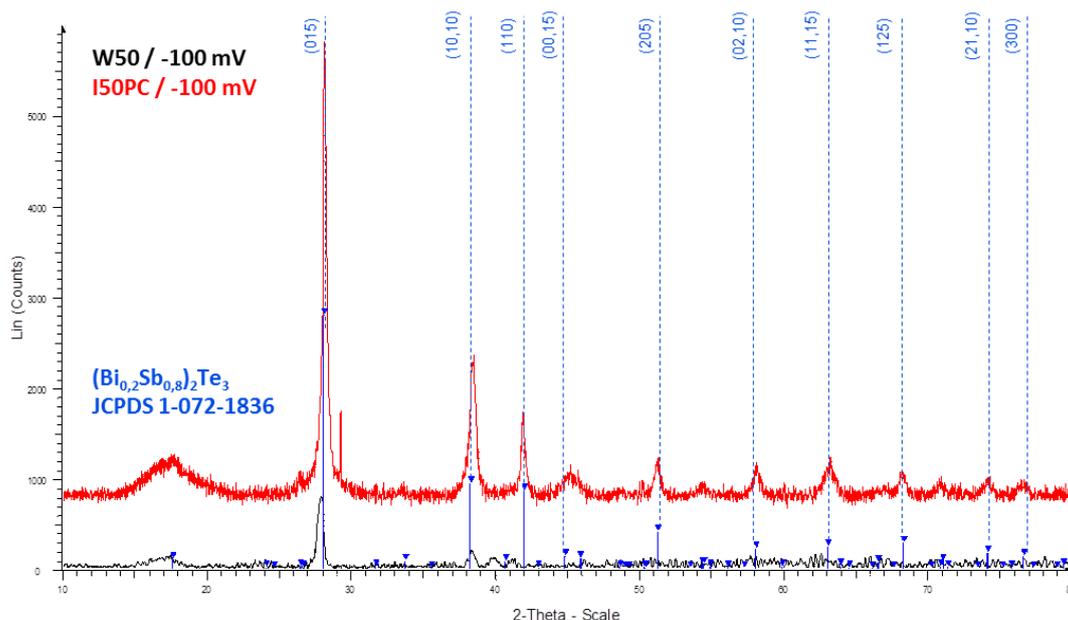


Figure 89 : Clichés de diffraction des rayons X de membranes W50 et I50PC remplies de nanofils électrodéposés à -100 mV avec l'électrolyte (6)1.

1.2. Electrodeposition à -170 mV

Le cliché de DRX enregistré sur les nanofils électrodéposés à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 dans une membrane I50PC, de 47 mm de diamètre, est présenté en Figure 90.

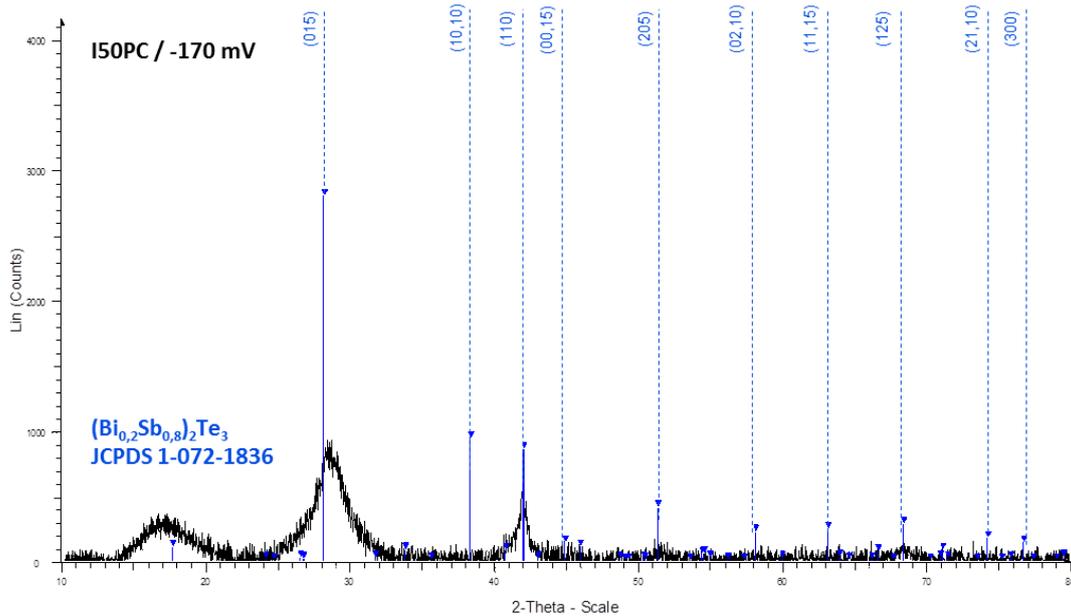


Figure 90 : Cliché de diffraction des rayons X de membranes I50PC remplie de nanofils électrodéposés à -170 mV avec l'électrolyte (6)1.

En comparaison avec le cliché DRX obtenu à -100 mV dans ce même type de membrane, nous notons la présence des raies correspondant aux plans (015) et (110) auparavant mais la raie correspondant au plan (10.10) a quant à elle disparu. Ces observations indiquent, comme précédemment, que les plans perpendiculaires à l'axe de diffraction sont majoritairement les plans (015). Concernant les intensités relatives de ces pics, celles-ci sont beaucoup moins importantes à -170 mV par rapport à -100 mV ce qui indique un désordre plus important dans la cristallinité des nanofils électrodéposés à -170 mV avec certainement une cristallinité moins prononcée.

1.3. Bilan

De ces analyses par DRX, il ressort que, quels que soient les nanofils électrodéposés, ceux-ci présentent une orientation préférentielle majoritaire selon les plans (015). Cependant, les nanofils électrodéposés à -100 mV dans des membranes I50PC semblent présenter une meilleure cristallinité avec les intensités relatives de pics les plus élevées ce qui permet également de révéler des pics supplémentaires par rapport aux autres échantillons où le bruit de fond prédomine.

2. Par diffraction électronique en transmission

Des analyses par diffraction électronique en transmission ont ensuite été réalisées pour corroborer les premiers résultats obtenus par DRX.

2.1. Electrodeposition à -100 mV

La cristallinité des nanofils électrodéposés à -100 mV dans les trois types de membranes en polycarbonate a été analysée.

2.1.1. Membranes W50

Dans un premier temps, les nanofils synthétisés dans les membranes W50 à -100 mV ont été analysés. La Figure 91 montre une image en champ clair (a) sur laquelle est définie la zone où le cliché SAED (Selected Area Electron Diffraction) (b) a été réalisé. Ce nanofil, comme tous les nanofils analysés sur cet échantillon, est polycristallin comme l'indique le cliché SAED. En effet, plusieurs taches de diffraction positionnées sur des anneaux de diffraction sont observables. Aucune direction de croissance préférentielle ne peut donc être déterminée ce qui indique que le nanofil est constitué de nombreux grains. Ceci est également visible sur l'image en champ clair où des contrastes d'absorption indiquent la présence de ces grains.

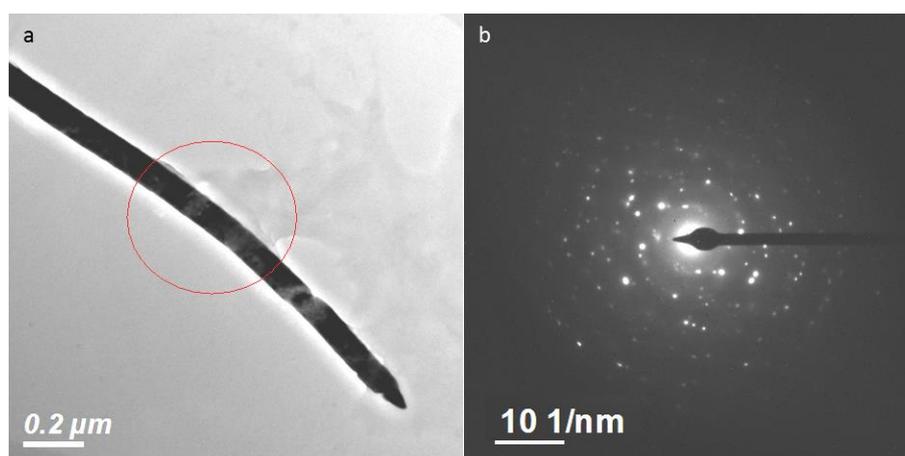


Figure 91 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -100 mV dans une membrane W50, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché SAED (b).

2.1.2. Membranes I50PC

La cristallinité des nanofils électrodéposés dans des membranes I50PC a ensuite été étudiée et des clichés de ces analyses sont visibles sur les Figure 92 et Figure 93. La première figure montre une image en champ clair (Figure 92a) à partir de laquelle une zone de diffraction permettant d'obtenir le cliché SAED (Figure 92b) a été définie. Un anneau de diffraction correspondant au plan diffractant (009) a pu être indexé même si cela ne correspond pas pour autant à une orientation préférentielle car de nombreuses autres taches de diffraction apparaissent également.

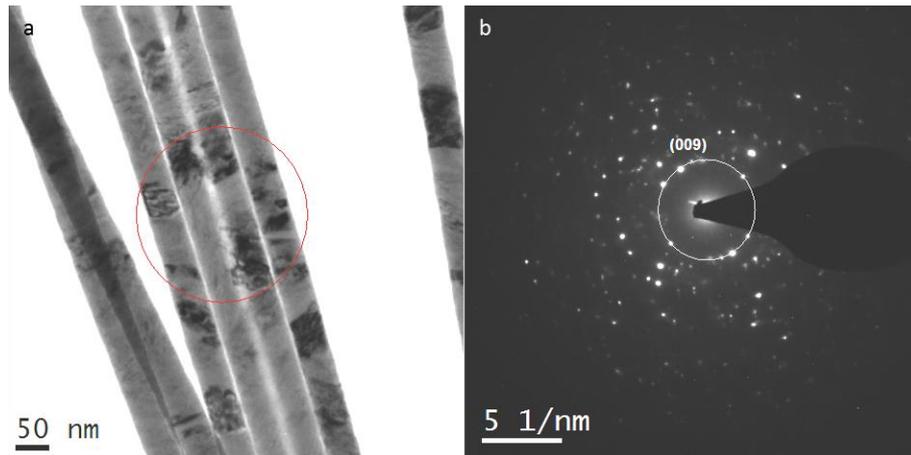


Figure 92 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -100 mV dans une membrane 150PC, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché SAED (b).

Comme précédemment, nous sommes en présence de nanofils polycristallins dont les contrastes d'absorption apparaissent clairement sur l'image en champ clair. Les grains observés sont toutefois plus gros que précédemment et la Figure 93b montre un cliché de micro-diffraction réalisé sur un grain d'un nanofil au niveau d'un fort contraste d'absorption (Figure 93a). La monocristallinité ponctuelle de ce fil est mise en évidence par la présence d'un réseau de taches de diffraction. Ces taches ont été indexées, à l'aide de la fiche JCPDS 1-072-1836 et l'axe de zone correspondant [100], en accord avec un axe du nanofil perpendiculaire à l'axe \vec{c} , a pu être déterminé.

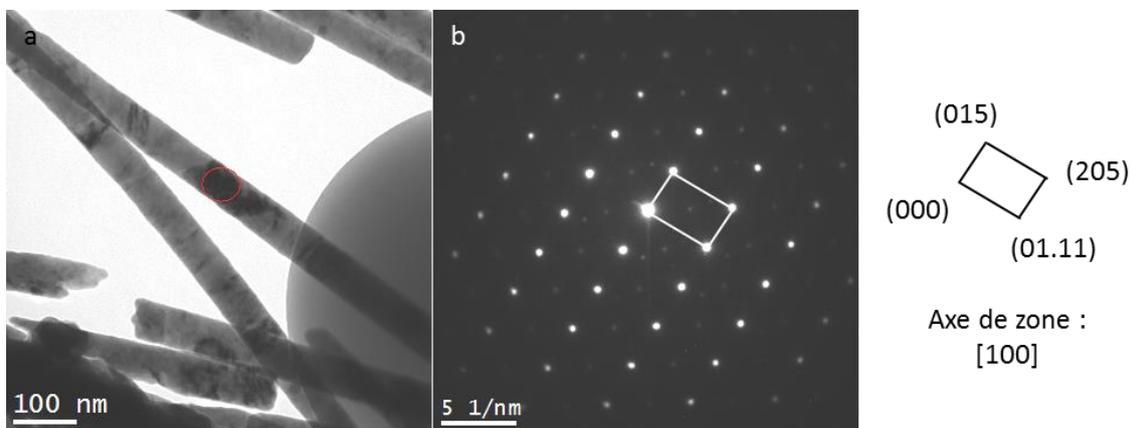


Figure 93 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -100 mV dans une membrane 150PC, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché de micro-diffraction (b) indexé suivant la fiche JCPDS 1-072-1836 du composé $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$.

2.1.3. Membranes GX

Enfin, une analyse de la cristallinité des nanofils électrodéposés dans des membranes GX à -100 mV a été réalisée. Une image en champ clair (a), un cliché SAED (b) ainsi qu'une image en champ sombre (c) d'un nanofil de cet échantillon sont observables sur la Figure 94.

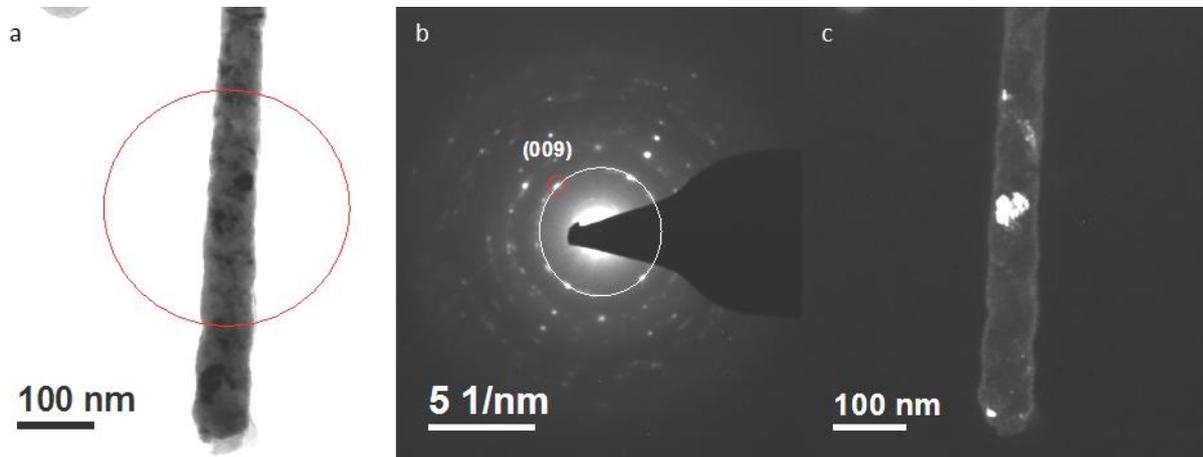


Figure 94 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -100 mV dans une membrane G60, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché SAED (b). Une image en champ sombre (c) est ensuite obtenue d'après la tache de diffraction encerclée en rouge sur le cliché SAED.

L'image en champ clair définit la zone où a été pris le cliché SAED. Ce cliché montre que le nanofil est polycristallin avec des petits grains (anneau de diffraction correspondant au plan (009) également) et quelques grains plus gros marqués par des taches de diffraction de plus forte intensité. Le cliché en champ sombre est obtenu à partir d'une de ces taches de diffraction de façon à pouvoir observer les grains diffractant dans cette position. Le plan diffractant sur cette tache est le plan (009) et nous observons un grain d'environ 50 nm de diamètre orienté dans ce plan.

2.2. Electrodeposition à -170 mV / -150 mV

Des analyses cristallographiques ont également été réalisées sur des nanofils électrodéposés à -170 mV dans des membranes W50 et I50PC et à -150 mV dans des membranes GX.

2.2.1. Membranes W50

Comme nous l'avons vu auparavant dans l'étude de la composition, les nanofils électrodéposés à -170 mV dans des membranes W50 présentent une morphologie rugueuse avec de nombreux contrastes d'absorption justifiant d'une surface accidentée. Une étude de la cristallinité de ces nanofils a donc été réalisée pour mieux comprendre ce phénomène. Une image en champ clair (a) ainsi qu'un cliché SAED (b) de la zone définie sur l'image sont

visibles sur la Figure 95. Comme à 100 mV, nous sommes en présence de nanofils polycristallins avec toutefois des grains plus gros du fait d'anneaux de diffraction moins prononcés et de taches plus intenses. La morphologie n'étant pas celle recherchée et la cristallinité n'étant pas meilleure que celle des nanofils synthétisés à -100 mV, ces derniers seront privilégiés pour la synthèse dans ces membranes.

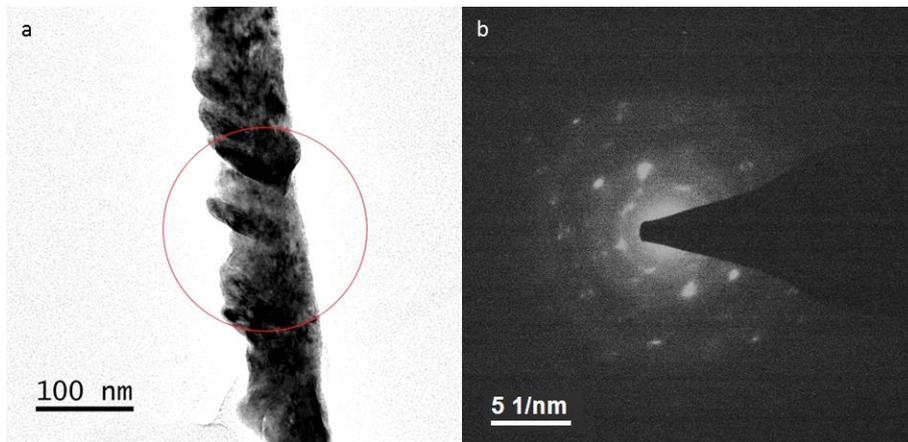


Figure 95 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -170 mV dans une membrane W50, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché SAED (b).

2.2.2. Membranes I50PC

Des caractérisations de nanofils électrodéposés à -170 mV dans des membranes I50PC ont ensuite été réalisées. Les nanofils de cet échantillon sont globalement polycristallins avec des gros grains comme à -100 mV. La Figure 96 montre une image en champ clair (a) sur laquelle est définie la zone où un cliché de micro-diffraction (b) a été réalisé. La zone étudiée est plus restreinte et nous nous sommes donc positionnés sur l'un des grains du nanofil facilement repérables grâce aux contrastes d'absorption. Différentes taches de diffraction bien définies ont alors été observées, gage de la monocristallinité ponctuelle du fil, et chacune d'entre elles a été indexée de sorte à pouvoir définir l'axe de zone [010] correspondant cohérent avec un axe du nanofil perpendiculaire à l'axe \vec{c} .

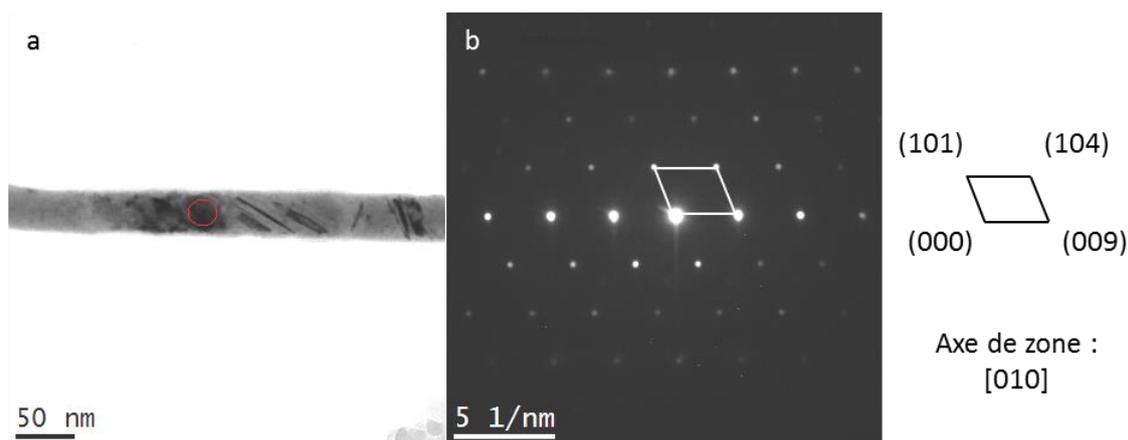


Figure 96 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -170 mV dans une membrane 150PC, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché de micro-diffraction (b) indexé suivant la fiche JCPDS 1-072-1836 du composé $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$.

2.2.3. Membranes GX

Pour finir, une étude par diffraction électronique en transmission a été réalisée sur des nanofils synthétisés à -150 mV dans des membranes G120. La Figure 97 montre une image en champ clair (a), un cliché SAED (b) ainsi qu'une image en champ sombre (c) d'un nanofil de cet échantillon.

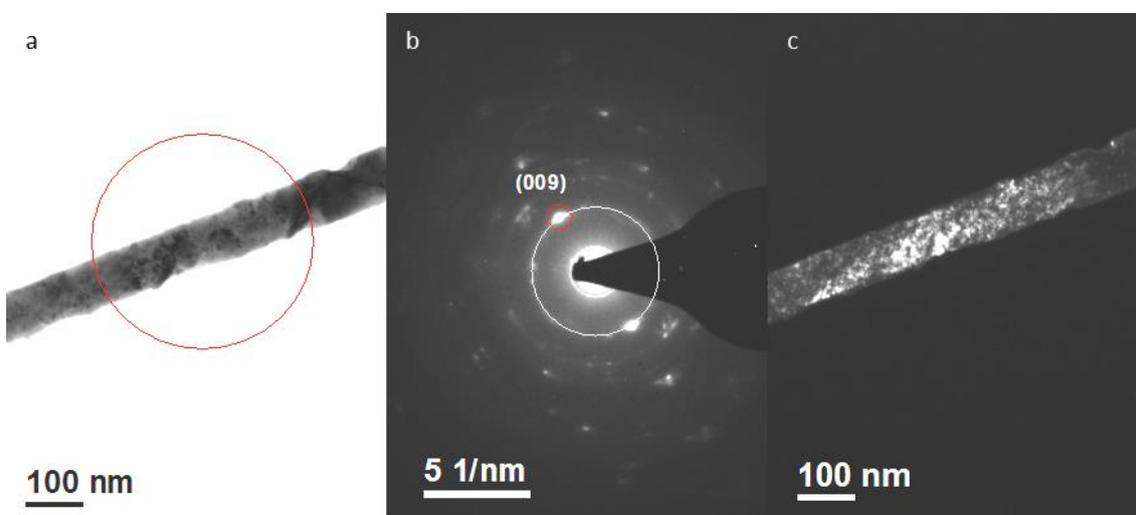


Figure 97 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -150 mV dans une membrane G120, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché SAED (b). Une image en champ sombre (c) est ensuite obtenue d'après la tache de diffraction encerclée en rouge sur le cliché SAED.

L'image en champ clair indique la zone où a été pris le cliché SAED. Ce cliché, au même titre que celui à -100 mV, montre un nanofil polycristallin avec des grains très petits (anneau de diffraction correspondant au plan (009)) et des grains légèrement plus gros

(taches plus intenses), comme pour les nanofils électrodéposés à -100 mV. Le cliché en champ sombre réalisé à partir d'une de ces taches montre une multitude de nanograins orientés dans ce plan ce qui correspond aux contrastes d'absorption observés sur l'image en champ clair.

2.3. Bilan

Avec ces différentes analyses par diffraction électronique en transmission, nous avons vu que les nanofils électrodéposés dans les membranes W50, à -100 et -170 mV, sont polycristallins avec des grains de petite taille. Les clichés de diffraction correspondants n'ont pas pu être indexés à cause des taches de diffraction dispersées. Au contraire, les nanofils synthétisés aux mêmes potentiels dans les membranes I50PC nous ont montré des grains plus gros sur lesquels des micro-diffractions ont pu être réalisées nous menant ainsi, après indexation des différentes taches à des axes de zones [100] et [010] correspondant aux plans basaux de la maille cristallographique. Concernant les échantillons électrodéposés en membranes GX, nous avons observé des nanofils polycristallins avec des nanograins. Ceux-ci sont donc moins bien cristallisés que les autres nanofils ce qui explique la légère rugosité de leur surface et les nombreux contrastes d'absorption observables.

3. Analyse détaillée des défauts par Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (HRTEM)

Afin d'analyser les défauts dans la structure cristallographique des nanofils électrodéposés, l'échantillon synthétisé à -100 mV avec l'électrolyte (6)1 dans une membrane W50 a été analysé par microscopie électronique en transmission haute résolution. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission JEOL ARM 200F permettant de balayer la surface d'un échantillon avec une sonde très fine de l'ordre du dixième de nanomètre ce qui est très intéressant pour l'analyse d'objets tels que les nanostructures.

Différentes images en champ clair (Figure 98) ont été réalisées sur un nanofil de cet échantillon. La résolution de ces images nous permet d'observer facilement les plans inter-réticulaires d_{hkl} des grains du nanofil ainsi que les éventuels défauts de structure qui pourraient exister. Ainsi l'image (a), montrant la section du nanofil analysé, nous permet d'observer un grain unique dont les plans inter-réticulaires sont presque parallèles à la surface du nanofil. La mesure de la distance entre deux plans voisins (10 Å) mène, après indexation, aux plans (003) qui forment un angle d'environ 74° avec la section du nanofil. L'angle entre les plans (003) et (205) étant égal à 72,68°, nous pouvons en déduire que le plan (205) correspond à la section du nanofil. Cette analyse est corroborée par la précédente analyse DRX (Figure 89) pour laquelle un pic de diffraction (205) avait été observé. A noter,

une nouvelle fois, que le diamètre apparent du nanofil (~ 90 nm) est supérieur au diamètre moyen des pores déterminé par imagerie MEB pour ces membranes (55 nm).

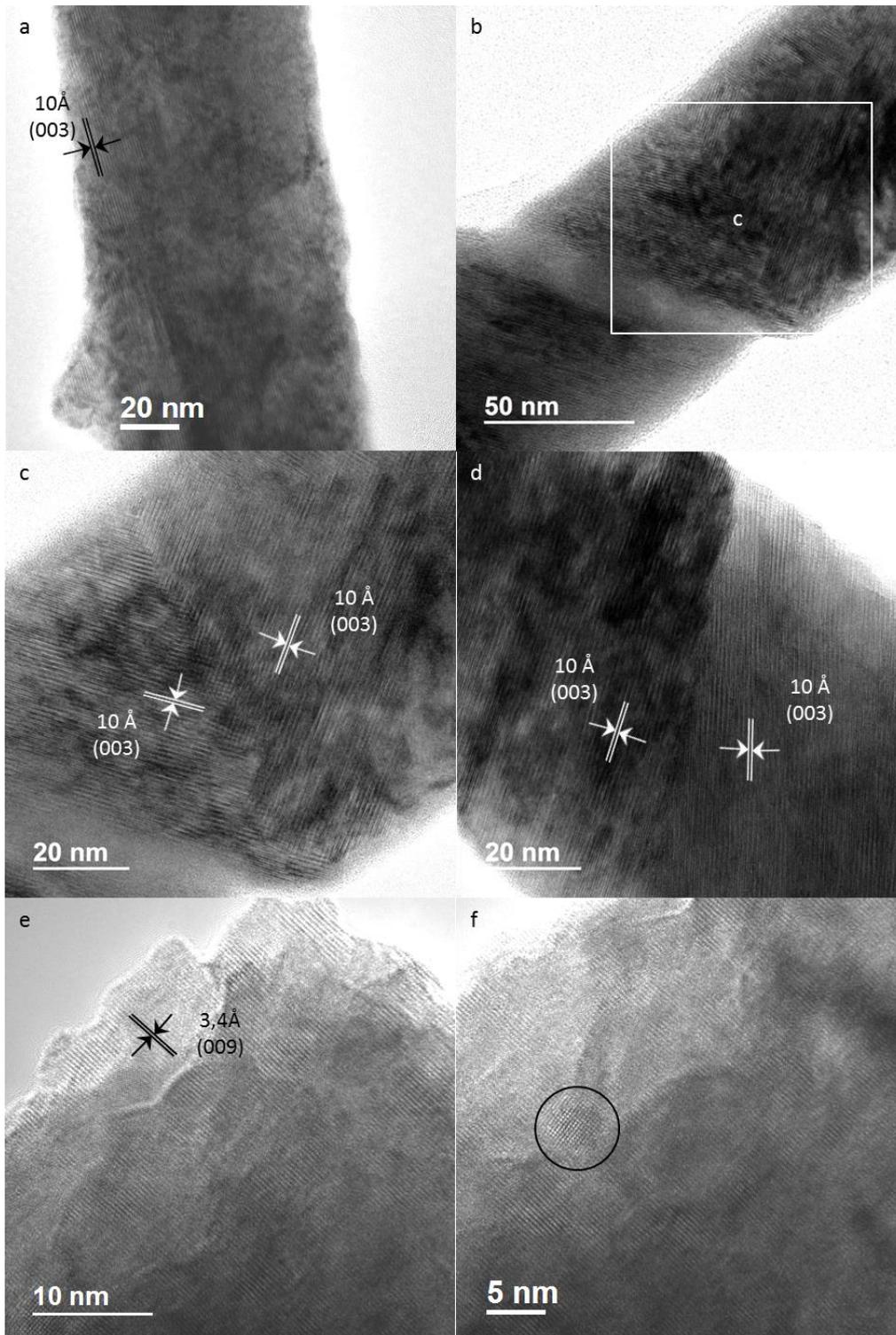
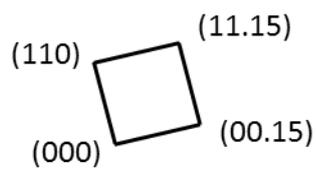
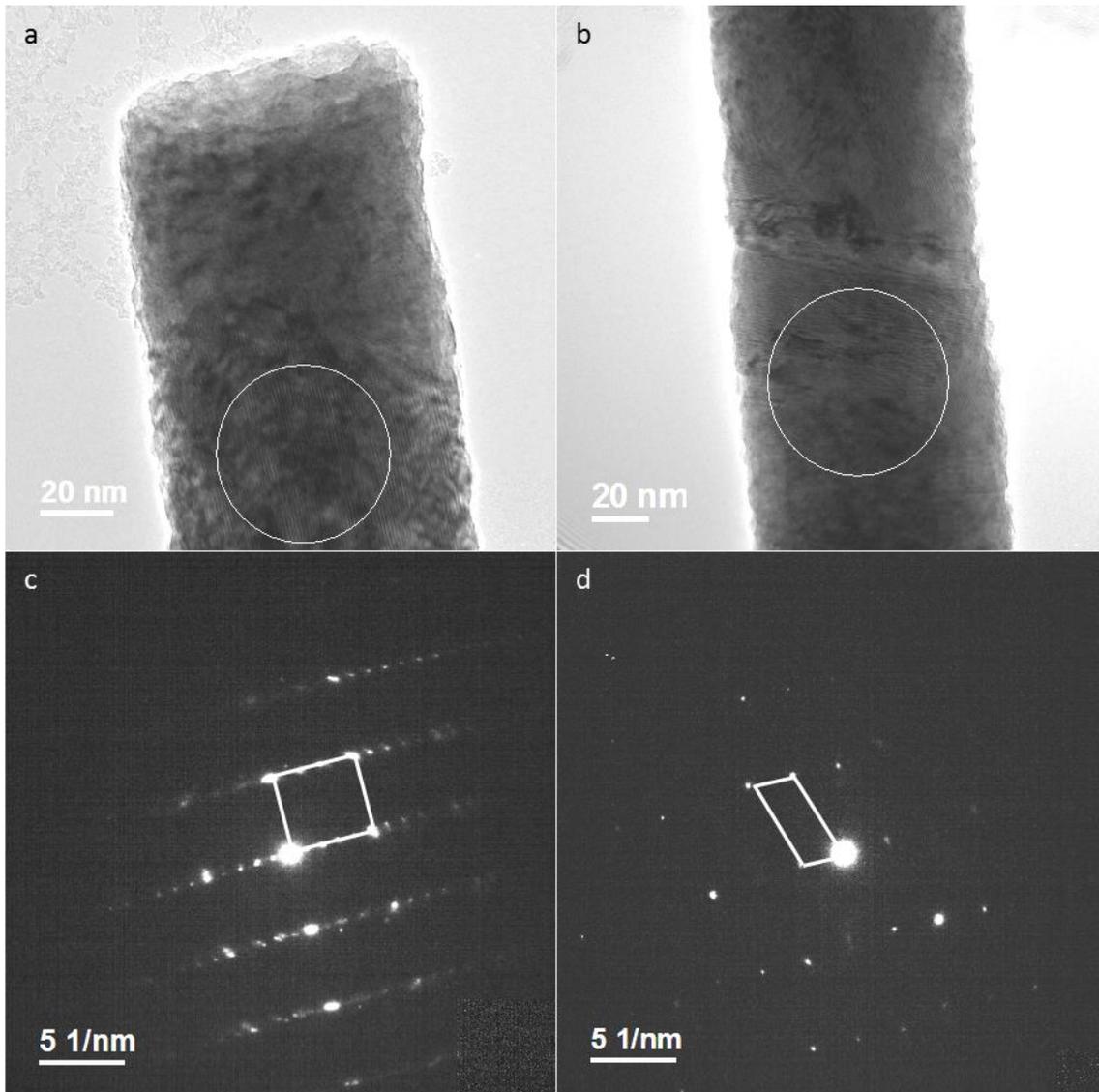


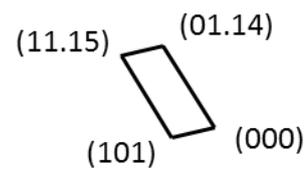
Figure 98 : Images haute résolution d'un nanofil électrodéposé à -100 mV avec l'électrolyte (6)1 dans une membrane W50.

L'image (b) est une image à moins fort grossissement de l'image (c) et celle-ci nous permet d'observer un joint de grain dans la section du nanofil créant un décalage de quelques nanomètres. L'image (c) montre de nouveau les plans (003) mais nous pouvons constater ici qu'ils sont orientés différemment par rapport à l'image (a) mais également qu'ils sont dans deux directions différentes. En effet, à cet endroit, une macule a été observée et la direction de croissance du grain change d'un angle supérieur à 90° . Les plans (003) observés forment chacun un angle d'environ 57° avec la section du nanofil. L'angle entre les plans (003) et (015) étant de $58,04^\circ$, ce dernier se positionne dans la section du nanofil. Cette observation est donc en accord avec l'orientation préférentielle définie, selon le plan (015), grâce à l'analyse par DRX. L'image (d) fait apparaître une autre macule où les plans (003) du grain de droite forment un angle d'environ 36° avec la section du nanofil ce qui correspond à l'angle entre les plans (003) et (10.10), plans également observés par DRX comme orientation préférentielle. Les plans (003) du grain de gauche forment quant à eux un angle d'environ 18° avec la section du nanofil et ceci ne correspond à aucun plan déterminé par DRX. Les images (e) et (f) sont un zoom important sur l'extrémité supérieure du nanofil. L'image (e) nous permet d'observer des plans inter-réticulaires dont la distance inter-plans équivaut à environ $3,4 \text{ \AA}$ soit aux plans (009). Ces plans (009) forment un angle droit avec la section du nanofil ce qui correspond à l'angle entre les plans (009) et (110) également observés par DRX. Cette image (e) nous donne également une idée plus précise de la manière dont croît le nanofil avec l'observation de « marches » provoquant des épaisseurs plus ou moins importantes à certains endroits. L'image (f) met quant à elle en évidence la présence de défauts ponctuels comme, par exemple, des sous-grains de quelques nanomètres orientés différemment.

La Figure 99 montre deux images en champ clair haute résolution (a et b) du nanofil observé précédemment à partir desquelles des clichés de micro-diffraction (c et d) ont été réalisés. La monocristallinité ponctuelle de ce fil est mise en évidence par la présence de réseaux de taches de diffraction. Les diagrammes de diffraction électronique relatifs ont ainsi pu être indexés pour obtenir dans un premier cas un axe de zone correspondant au plan $(1\bar{1}0)$ et dans un second cas au plan $(1.14.\bar{1})$. L'obtention d'axes de zone différents indique que le nanofil étudié ne semble pas avoir de direction de croissance privilégiée et donc que celui-ci est formé de grains d'orientations différentes.



Axe de zone $[1\bar{1}0]$



Axe de zone $[1.14.\bar{1}]$

Figure 99 : Caractérisations morphologique et structurale haute résolution d'un nanofil électrodéposé à -100 mV avec l'électrolyte (6)1 dans une membrane W50. L'indexation est réalisée suivant la fiche JCPDS 1-072-1836 du composé $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$.

A partir de ces analyses HRTEM, le caractère hétérogène de la cristallinité des nanofils a pu être démontré. En effet, des défauts ponctuels, comme des joints de grains ou des sous-grains de quelques nanomètres, ont été observés. Des macles créant des changements de direction des plans de croissance des grains sont également présentes. Les

distances inter-réticulaires entre les plans ont été indexées et les angles avec la section du nanofil ont été mesurés pour être comparés aux plans diffractant par DRX. Les analyses des résultats obtenus à partir de ces différentes techniques concordent et la grande majorité des directions de croissance observées en haute résolution ont pu être ramenées aux plans diffractant par DRX. Des clichés de micro-diffraction électronique ont également été réalisés et l'indexation des diagrammes de diffraction résultants a mené à différents axes de zone prouvant ainsi l'hétérogénéité d'orientation cristallographique des différents grains constituant le fil.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé, parmi une gamme d'électrolytes de différentes concentrations, l'électrolyte le mieux adapté à la synthèse du composé ternaire stœchiométrique. Ainsi, une étude analytique et une étude de la composition des nanofils électrodéposés au même potentiel avec ces différents électrolytes a été réalisée nous conduisant à conserver l'électrolyte (6)1 pour la suite de notre étude. Ensuite, à l'aide de cet électrolyte, des dépôts de nanofils dans les différents types de membranes, que sont W50, I50PC et GX, ont été réalisés afin d'étudier l'évolution de la composition des nanofils en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué. Il en ressort que, quel que soit le type de matrice, un enrichissement en antimoine est observé avec l'imposition de potentiels plus cathodiques. Ces évolutions sont cohérentes avec les résultats obtenus sur films dans la littérature. Une forte dépendance est également observée entre composition globale des nanofils et types de matrice, faisant apparaître l'hypothèse d'interactions importantes entre cations et parois des matrices. Enfin différentes conditions électrochimiques ont été définies (type de membrane à utiliser, potentiel à appliquer) permettant l'obtention de nanofils proches de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ avec un léger excès de tellure résiduel (de l'ordre de 3% at.).

En parallèle à cette étude, des études de la cristallinité des nanofils des différents échantillons ont été réalisées et les résultats obtenus pour les nanofils possédant une teneur correcte en antimoine (>20 % at.) ont été présentés. Les résultats ont montré, en membranes commerciales, des nanofils polycristallins avec de gros grains (~ 50nm) tandis que les nanofils électrodéposés en membranes de recherche sont polycristallins avec des nanograins. Malgré tout, des axes de zone ont pu être déterminés pour les nanofils synthétisés en membranes commerciales à l'aide de micro-diffraction électronique montrant, après indexation, une croissance préférentielle selon les plans basaux. Des analyses plus précises par microscopie électronique en transmission haute résolution ont été effectuées et ont permis d'identifier des plans en accord avec l'analyse DRX. De plus, des défauts ponctuels dans la structure des nanofils ont été mis en évidence avec la présence de joints de grains, de macles et de sous-grains isolés.

Toutes ces études nous ont permis de mieux connaître les nanofils synthétisés (composition, structure cristallographique, taille, défauts...) pour ainsi déterminer les conditions électrochimiques optimales de synthèse.

Par la suite, une étude des propriétés physiques de ces nanofils devrait nous permettre d'avoir une idée plus précise de leurs performances, nous permettant ainsi de trouver le meilleur compromis entre la composition, la cristallinité et les performances qui en résultent.

Chapitre 6 :

Caractérisation des propriétés thermoélectriques

Les caractérisations des propriétés thermoélectriques des nanofils peuvent être abordées suivant deux approches [276] : les mesures sur nanofil individuel, via notamment les méthodes basées sur l'élaboration de dispositifs micrométriques de caractérisation par lithographie, ou les mesures sur un ensemble de nanofils, approche qui va faire l'objet de ce chapitre.

Dans ce travail, des mesures de coefficients Seebeck, de résistances internes et de puissances de sortie ont été entreprises sur des ensembles de nanofils de $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ électrodéposés et analysés dans le chapitre précédent.

I. Description du montage

La détermination du coefficient Seebeck consiste à déterminer la tension produite, en circuit ouvert, d'une membrane, remplie de nanofils, soumise à un gradient thermique connu.

1. Configuration

Un dispositif permettant des mesures « cross plane », c'est-à-dire selon la direction qui traverse l'échantillon, a été utilisé de sorte à caractériser les nanofils, selon leur direction de croissance, directement après synthèse dans les pores des membranes poreuses. En effet, les mesures ont été effectuées sur des ensembles de nanofils emprisonnés dans les matrices c'est-à-dire dans la configuration dans laquelle ils peuvent être utilisés dans des modules par exemple. Avec ce montage, différents paramètres ont pu être mesurés et enregistrés à l'aide du logiciel LABVIEW.

Les mesures thermoélectriques de membranes remplies nécessitent l'établissement d'un contact électrique des deux extrémités des nanofils, c'est-à-dire sur chacune des deux faces du polymère. Le contact sur la face inférieure est assuré par le substrat de platine tandis que celui de la face supérieure est réalisé par les têtes de débordement des nanofils sortant des pores. La Figure 100 montre un schéma simplifié du montage sur lequel ont été réalisées les mesures. Celui-ci se compose de deux blocs de cuivre, dont les parties en contact avec l'échantillon (face inférieure et supérieure) sont polies et protégées d'une fine couche d'or, de deux modules Peltier, permettant de créer une différence de température et de deux blocs d'aluminium permettant d'évacuer les calories générées par les modules Peltier, afin de maintenir un flux de chaleur constant. Ces blocs d'aluminium sont perforés de sorte à faire passer de l'eau en circuit fermé, du bloc du bas vers celui du haut à l'aide d'un bain thermostaté, pour améliorer la stabilisation du flux de chaleur.

D'un point de vue électrique, les blocs de cuivre sont connectés à un multimètre Keithley 2700 pour mesurer la différence de potentiel ΔV du système et à une source de

courant de précision Keithley 6220. Pour connaître ΔT , deux thermocouples de type K, également reliés au multimètre Keithley 2700, sont positionnés dans les blocs de cuivre au niveau des parties en contact avec l'échantillon afin de mesurer la différence de température entre la partie haute et la partie basse des nanofils. Les modules Peltier sont quant à eux connectés en série à une alimentation pilotable Agilent HP E3631A.

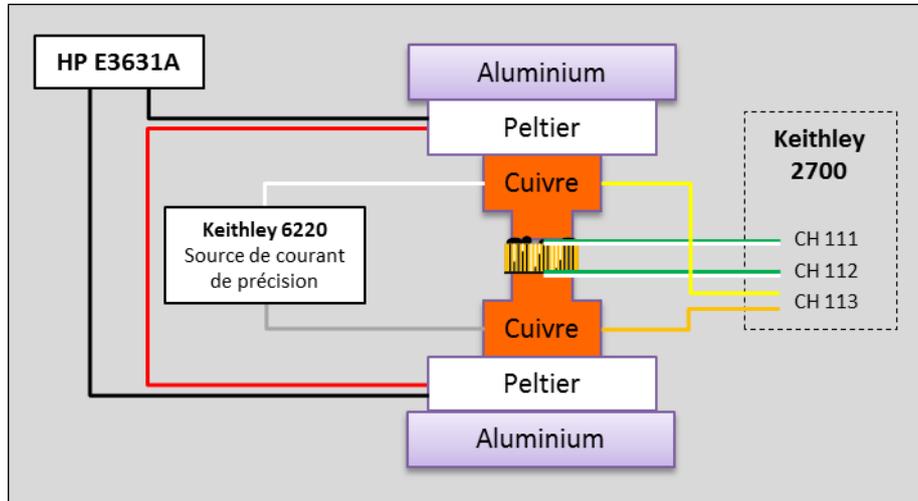


Figure 100 : Schéma global du dispositif employé pour les mesures.

2. Principe de mesure du coefficient Seebeck

D'après la définition donnée dans le chapitre 1-1-1.1, le coefficient Seebeck repose sur la détermination d'une différence de potentiel induite par une différence de température connue :

$$\text{Équation 67 : } S(T) = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_T$$

En pratique, le coefficient Seebeck, dit « absolu » S_{abs} , correspond à la somme d'un coefficient Seebeck de référence $S_{réf}$, dépendant du type de matériau utilisé pour les mesures électriques de différence de potentiel, et d'un coefficient Seebeck relatif S_{rel} mesuré par le dispositif présenté ci-dessus.

$$\text{Équation 68 : } S_{abs} = S_{réf} + S_{rel}$$

Afin de réduire les erreurs de mesures du coefficient Seebeck absolu, la différence de potentiel est mesurée entre les blocs de cuivre, dont le coefficient Seebeck de référence $S_{réf}$ est inférieur à $+2 \mu\text{V/K}$, et non entre les thermocouples de type K, en chromel, dont le coefficient Seebeck de référence est supérieur à $+20 \mu\text{V/K}$. Les thermocouples mesurent

donc les températures T_a et T_b tandis que les blocs de cuivre donnent les potentiels V_a et V_b de sorte à avoir l'Équation 69.

$$\text{Équation 69 : } S_{abs} = S_{Cu} + \frac{V_a - V_b}{T_a - T_b}$$

S_{Cu} étant négligeable devant S_{rel} , les mesures effectuées dans ce chapitre n'ont pas été corrigées. Ainsi, les coefficients Seebeck exprimés sont des coefficients relatifs et non des coefficients absolus.

II. Mesures des propriétés thermoélectriques

1. Méthode

Les mesures de coefficients Seebeck, résistances internes et puissances de sortie ont été réalisées en deux temps. Dans un premier temps, une fois l'échantillon mis en place et après vérification du bon contact électrique, un courant est appliqué aux bornes des modules Peltier à l'aide de l'alimentation Agilent HP E3631A piloté par le logiciel LABVIEW. Ce courant va permettre de créer une différence de température entre la partie haute et la partie basse du montage. En effet, le module Peltier du haut va chauffer le bloc de cuivre et refroidir le bloc d'aluminium tandis que celui du bas va fonctionner à l'inverse. Le courant imposé a toujours été fixé de façon à varier de 10 à 200 mA par paliers de 38 mA avec un temps de stabilisation de 300 secondes entre chaque palier. A chaque palier, 10 points ont été acquis et une différence de température moyenne, proportionnelle au courant imposé, est mesurée ainsi qu'une différence de potentiel résultante moyenne. Ces moyennes sont ensuite reportées sur un graphique $V_{out} = f(\Delta T)$ (Figure 101) et une régression linéaire est effectuée. La pente de cette régression correspond à l'inverse du coefficient Seebeck (-S).

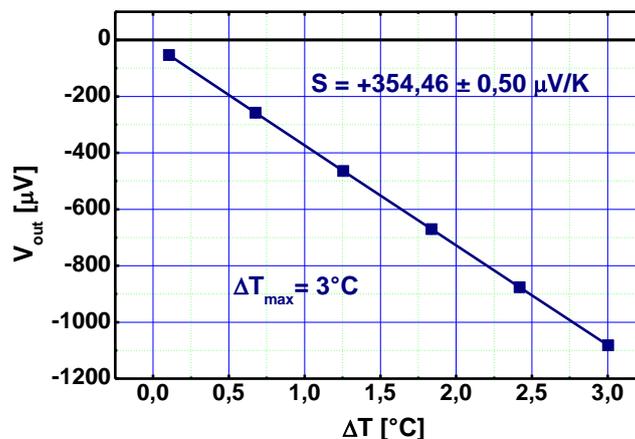


Figure 101 : Exemple de mesures de thermotension permettant d'accéder au coefficient Seebeck (échantillon BiSbTe3 (I50PC) du Tableau 56).

Dans un deuxième temps, des mesures de résistances et puissances de sortie sont réalisées de sorte à définir la résistance interne du système et à mesurer la puissance maximale offerte par la membrane remplie. Pour cela, le courant de 200 mA appliqué en fin de mesures de thermotension est conservé (ΔT alors constant) et une recherche du courant à potentiel nul ($I(V=0)$) est effectuée manuellement à l'aide de l'alimentation Keithley 6220. Un courant de charge i_c allant de $I(V=0)$ à 0 A, puis de 0 à $I(V=0)$ A, est alors appliqué, à l'aide de cette même alimentation, par paliers de 1/10 de $I(V=0)$. Un temps de stabilisation d'une seconde est fixé et, comme précédemment, 10 points par palier ont été acquis. Le potentiel sortant résultant est alors mesuré permettant d'accéder à la résistance de charge $R_c = V_{out}/i_c$. Les moyennes des points acquis à chaque palier sont tracées suivant $V_{out} = f(i_c)$. La régression linéaire résultante de ces points a alors pour pente la résistance interne R_{in} du système (Figure 102). A titre de comparaison, une résistance interne minimale du système sera évaluée dans la section 2.1 à l'aide d'un réseau de nanofils de cuivre.

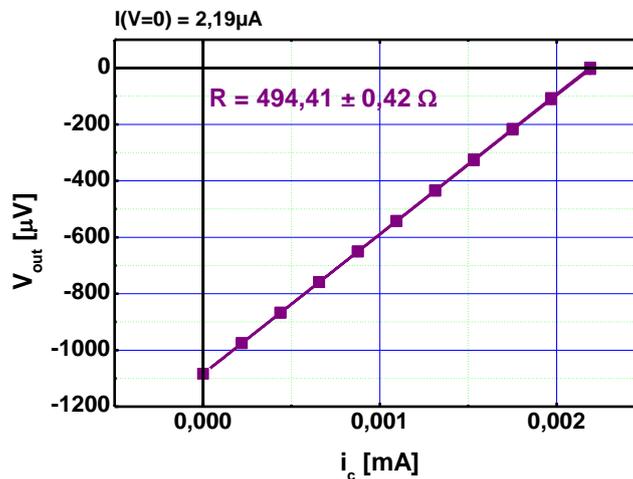


Figure 102 : Exemple de mesures de résistances de charge permettant d'accéder à la résistance interne du système (échantillon BiSbTe3 (150PC) du Tableau 56).

Le rapport de la résistance de charge mesurée et de la résistance interne calculée sur la figure précédente (R_c/R_{in}) est ensuite normalisé manuellement puis le graph $P_{out} = f(R_c/R_{in})$ est tracé (Figure 103) sachant que $P_{out} = V_{out} \times i_c$. Une puissance maximale est alors logiquement obtenue pour $R_c = R_{in}$.

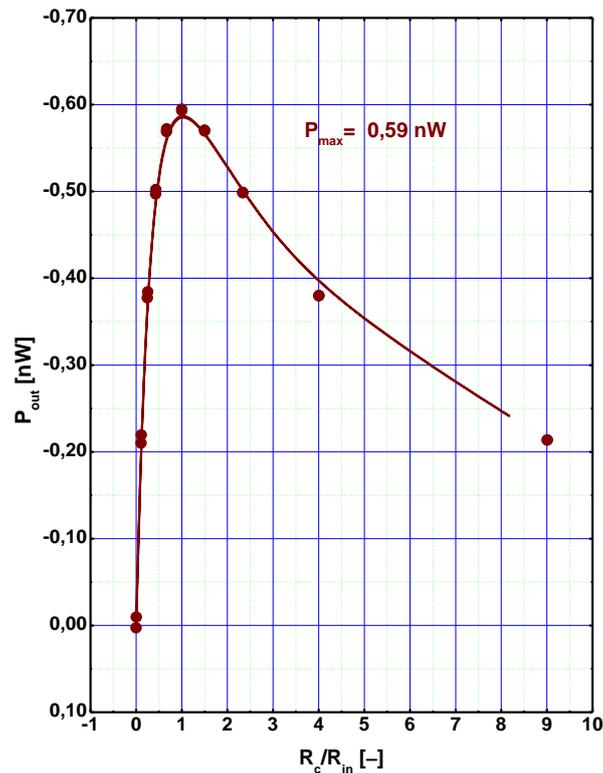


Figure 103 : Exemple de mesure de puissance permettant d'accéder à la puissance maximale de sortie (échantillon BiSbTe3 (I50PC) du Tableau 56).

2. Optimisation de la configuration de mesure

A la fin d'une synthèse de nanofils à l'intérieur des pores d'une membrane poreuse, certains d'entre eux ont largement débordé (formant des hémisphères qui coalescent) tandis que d'autres n'ont pas encore atteint la surface de la membrane. Ces observations posent certaines questions quant aux mesures de coefficients Seebeck. En effet, le fait de mesurer le coefficient Seebeck après synthèse n'entraîne-t-il pas des résistances trop élevées ? Est-ce que l'ajout d'une surcouche est possible ? Quelles en sont les conséquences ? Cette résistance joue-t-elle un rôle sur la valeur du coefficient Seebeck mesuré ? Autant de questions auxquelles nous avons essayé de répondre par différentes configurations et des mesures comparatives.

2.1. Etude d'un réseau de nanofils de cuivre

2.1.1. Evaluation de la résistance interne du générateur

Dans un premier temps, la résistance interne du système, lorsqu'une membrane remplie de nanofils métalliques ferme le circuit, a été mesurée. Pour cela, des nanofils de cuivre monocristallins [277] ont été électrodéposés, dans des membranes W50 et I50PC, de sorte à engendrer un court-circuit lorsque la membrane est placée dans le montage. Ainsi

nous devrions avoir la contribution d'une résistance globale inférieure à une configuration similaire avec des nanofils de BiSbTe, de résistivité électrique supérieure au cuivre (1×10^{-5} contre $1,725 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$).

Des mesures de coefficient Seebeck, de résistance interne et de puissance de sortie ont été réalisées sur ces échantillons et les résultats obtenus apparaissent dans le Tableau 54. Des coefficients Seebeck compris entre +1,94 et +3,13 $\mu V/K$ ont été obtenus pour des résistances internes comprises entre 6,91 et 8,79 m Ω . La résistance interne minimale du système est donc inférieure à 10 m Ω . Cette résistance a de nombreuses contributions comme les résistances de contact des faces supérieure et inférieure, les volumes d'air résiduels dans les pores, les résistances des nanofils, etc... Cependant ces valeurs de résistances peuvent être considérées comme des valeurs minimales et de référence par rapport à celles qui seront mesurées avec des nanofils thermoélectriques. Par cette méthode, il est difficilement possible d'accéder à la résistivité des nanofils car outre les nombreuses contributions de résistances, le nombre de nanofils réellement contactés est inconnu. La puissance maximale obtenue est de 195 pW pour les nanofils en membranes I50PC et 75 pW pour les nanofils en membranes W50. Ces puissances semblent cohérentes du fait de la densité et la longueur moins importante des nanofils déposés dans les membranes W50 et du court-circuit engendré par les nanofils de cuivre. Nous pouvons également noter que la différence de température maximale obtenue pour un courant de 200 mA, appliqué aux modules Peltier, est inférieure avec les membranes W50. Cette observation est probablement liée à l'épaisseur moins importante de ces membranes.

Echantillon	E (mV/Ag/AgCl)	I (A)	ΔT_{max} (°C)	S ($\mu V/K$)	ΔS ($\mu V/K$)	R_{in} (m Ω)	ΔR_{in} (m Ω)	P_{max} (nW)
Cu1 (I50PC)	-200	0,2	1,62	1,94	0,05	8,61	0,21	0,150
Cu2 (I50PC)	-200	0,2	1,43	2,38	0,05	7,78	0,27	0,130
Cu3 (I50PC)	-200	0,2	1,40	2,34	0,04	8,79	0,26	0,195
Cu1 (W50)	-300	0,2	0,70	3,13	0,10	6,91	0,41	0,041
Cu2 (W50)	-300	0,2	0,87	2,74	0,08	7,74	0,31	0,059
Cu3 (W50)	-300	0,2	1,01	2,41	0,10	7,86	0,21	0,075

Tableau 54 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de cuivre électrodéposés dans des membranes W50 et I50PC, respectivement à -300 et -200 mV.

2.1.2. Influence d'une surcouche métallique

Dans un second temps, l'étude de l'ajout par pulvérisation cathodique d'une surcouche a été étudiée. L'objectif de cette démarche est de diminuer la résistance interne en diminuant la résistance de contact de la face supérieure. Pour cela, certains échantillons utilisés pour l'étude précédente ont été recouverts d'une couche de 160 nm de platine ou de

cuivre de façon à avoir une couche d'épaisseur équivalente à celle du substrat déposé sur la face inférieure de la membrane. Les mesures obtenues sont données dans le Tableau 55.

Par comparaison avec les valeurs obtenues, pour les membranes I50PC en absence de surcouche, une légère diminution des coefficients Seebeck a été constatée avec le platine tandis que des coefficients Seebeck similaires ont été obtenus avec le cuivre. Les résistances internes ont légèrement augmenté tandis que les puissances de sortie ont été diminuées d'un facteur 10 avec le platine et d'un facteur 2 avec le cuivre. Pour les membranes W50, l'ajout de platine a eu pour conséquence de diminuer le coefficient Seebeck mais également la résistance interne et la puissance de sortie tandis que l'ajout de cuivre n'a pas eu de conséquence notable sur ces trois paramètres. Ces constatations sont sûrement dues au fait que les membranes Whatman sont peu épaisses et donc que la surcouche, bien que d'épaisseur très faible, a un impact plus important par rapport à l'épaisseur totale de l'échantillon.

Une remarque intéressante peut également être faite concernant l'ajout d'une surcouche par pulvérisation cathodique. En effet, nous avons vu dans un précédent chapitre que, par cette méthode, le métal vaporisé sur l'une des faces de la membrane pénètre de quelques microns dans les pores. Hors un risque de court-circuit est possible avec l'ajout d'une surcouche par cette méthode car les dépôts, vaporisés sur les deux faces, sont susceptibles de se rejoindre dans les pores vides ou partiellement remplis. Cette probabilité est d'autant plus importante avec les membranes W50 où nous avons vu que l'épaisseur de pénétration du métal dans les pores était supérieure à l'épaisseur de la membrane.

Echantillon	Surcouche	ΔT_{\max} (°C)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	ΔS ($\mu\text{V}/\text{K}$)	R_{in} (m Ω)	ΔR_{in} (m Ω)	P_{\max} (nW)
Cu2 (I50PC)	-	1,43	2,38	0,05	7,78	0,27	0,130
	Pt	1,25	1,48	0,07	8,67	0,36	0,016
Cu3 (I50PC)	-	1,40	2,34	0,04	8,79	0,26	0,195
	Cu	1,23	2,39	0,07	9,72	0,19	0,110
Cu2 (W50)	-	0,87	2,74	0,08	7,74	0,31	0,059
	Pt	0,87	1,85	0,14	7,65	0,62	0,016
Cu3 (W50)	-	1,01	2,41	0,10	7,86	0,21	0,075
	Cu	0,82	2,72	0,10	9,31	0,16	0,070

Tableau 55 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de cuivre électrodéposés dans des membranes W50 et I50PC, respectivement à -300 et -200 mV, avant et après avoir été recouverts d'une couche de 160 nm, de platine ou de cuivre, par pulvérisation cathodique.

En conclusion de cette étude, nous avons constaté que l'ajout d'une surcouche a un impact sur les valeurs mesurées. En effet, le matériau pulvérisé joue un rôle de par ses propriétés physiques et il est logique que celui-ci impacte les mesures. De plus, par cette

méthode, il y a contribution de la réponse thermoélectrique du film de métal déposé sur la face supérieure. L'ajout d'une surcouche métallique ne semble donc pas être une solution adéquate.

2.2. Etude d'un ensemble de nanofils $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$

2.2.1. Influence du taux de remplissage sur les mesures

Une troisième étude a été menée concernant l'influence du taux de remplissage des membranes sur le coefficient Seebeck, la résistance interne du système et la puissance de sortie. Il s'agissait de savoir si ces grandeurs étaient dépendantes de la taille des têtes de débordement et du film qui se crée à la surface des membranes après l'électrodéposition des nanofils. Pour cela, des dépôts identiques par coulométrie à -100 mV avec l'électrolyte (6)1 ont été réalisés dans des membranes I50PC avec des taux de remplissage différents. Des mesures ont ensuite été réalisées et les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 56.

La détermination de la quantité de Coulomb Q_r mise en jeu jusqu'au temps de remplissage t_r permet d'évaluer le taux de remplissage des pores c'est-à-dire le taux de remplissage du volume poreux V_p de la membrane.

$$\text{Équation 70 : } Q_r = \int_0^{t_r} i(t) \cdot dt = n_e \cdot V_p \cdot \frac{\rho}{M} \cdot F \quad \text{avec} \quad V_p = N\pi r^2 e_m S_{imm}$$

Ainsi la quantité de Coulomb Q_R nécessaire au remplissage total du volume poreux de la membrane peut être déterminée. Cette valeur est ensuite ajustée en fonction du taux de remplissage voulu et appliquée, comme valeur limite, lors de l'électrodéposition.

Echantillon	Taux de remplissage	I (A)	ΔT_{\max} (°C)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	ΔS ($\mu\text{V}/\text{K}$)	R_{in} (m Ω)	ΔR_{in} (m Ω)	P_{\max} (nW)
BiSbTe1 (I50PC)	75 %	0,2	2,39	331,67	0,66	638240	120	0,26
BiSbTe2 (I50PC)	90 %	0,2	2,58	296,29	0,46	293010	80	0,52
BiSbTe3 (I50PC)	120 %	0,2	3,00	354,46	0,50	494410	416	0,59
BiSbTe4 (I50PC)	120 %	0,2	2,60	328,15	0,26	211330	70	0,91
BiSbTe5 (I50PC)	150 %	0,2	2,70	310,95	0,47	139870	45	1,29
BiSbTe6 (I50PC)	200 %	0,2	2,84	361,17	0,50	105410	50	2,67

Tableau 56 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes I50PC à -100 mV avec l'électrolyte (6)1.

Ces données ont été tracées graphiquement sur la Figure 104 de sorte à faire apparaître clairement les tendances à observer. Ainsi, nous pouvons voir que le taux de remplissage ne joue pas de rôle significatif sur les valeurs de coefficient Seebeck alors que la résistance interne est impactée. En effet, cette dernière chute lorsque le taux de remplissage augmente ce qui peut être dû à la surcouche de BiSbTe qui se forme progressivement à la surface de la membrane lors de la coalescence des hémisphères. Bien que cette couche conduise à une réponse thermoélectrique, son épaisseur est suffisamment faible ($\sim 2 \mu\text{m}$ à 200% d'après les données coulométriques) devant celle des membranes ($\sim 29\mu\text{m}$) pour que sa contribution soit négligeable (faible gradient thermique). Ainsi celle-ci permet d'améliorer le contact électrique sans faire varier notablement les valeurs de coefficients Seebeck.

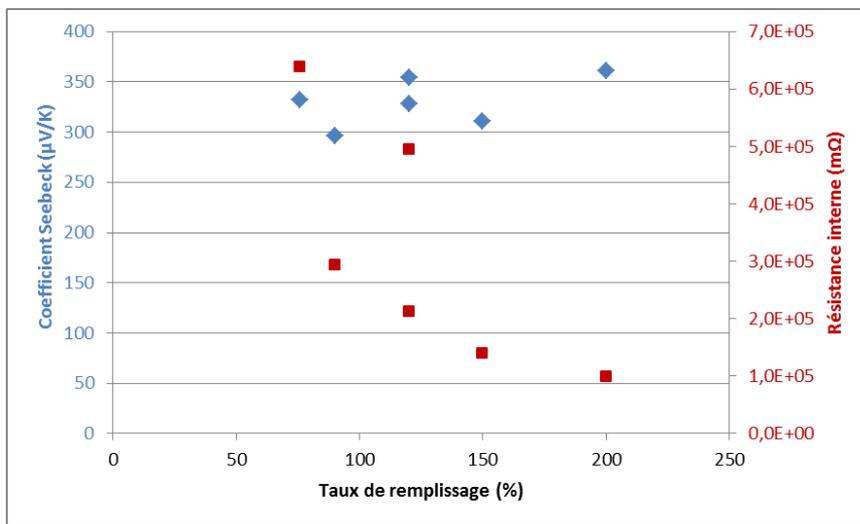


Figure 104 : Représentation graphique du coefficient Seebeck et de la résistance interne en fonction du taux de remplissage.

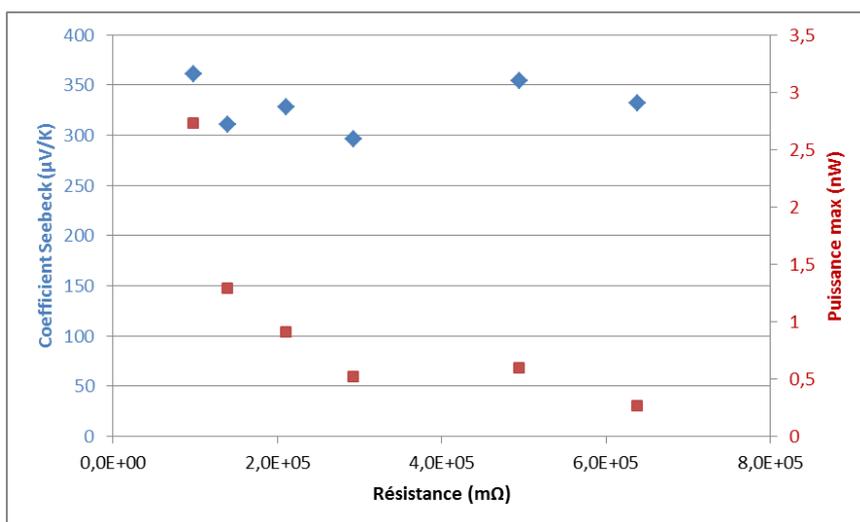


Figure 105 : Représentation graphique du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction de la résistance interne.

Une comparaison du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction de la résistance interne est également visible en Figure 105 et montre que le coefficient Seebeck est indépendant des variations de cette dernière tandis que la puissance de sortie est directement et logiquement liée à ce paramètre.

En conclusion, nous avons constaté que le taux de remplissage influait sur la résistance interne et non sur le coefficient Seebeck. Ces observations signifient que pour un même échantillon avec des taux de remplissage différents seule la résistance va varier et celle-ci étant directement liée à la puissance de sortie, cette dernière va inversement évoluer.

Ainsi, pour les mesures de coefficients Seebeck sur des ensembles de nanofils de composés, les dépôts ont été réalisés à 100 % de remplissage en quantité de Coulombs de manière à éviter toute contribution de la surcouche.

2.2.2. Influence d'une surcouche

Avant de passer à des mesures comparatives et systématiques des propriétés thermoélectriques des différents échantillons, une dernière étude, sur certains échantillons de BiSbTe précédents, a été réalisée concernant l'ajout de pâte thermique (~1mg) entre le bloc de cuivre supérieur et la face supérieure de l'échantillon. Ceci devrait améliorer la conductivité thermique du système en diminuant la résistance thermique de la face supérieure de l'échantillon. Des tests d'ajout d'une surcouche de platine ou de cuivre, de 160 nm d'épaisseur, par pulvérisation cathodique ont également été réalisés sur ces échantillons pour compléter les premiers tests réalisés avec les membranes remplies de nanofils de cuivre. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 57.

Echantillon	Surcouche	ΔT_{\max} (°C)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	ΔS ($\mu\text{V}/\text{K}$)	R_{in} (m Ω)	ΔR_{in} (m Ω)	P_{\max} (nW)
BiSbTe1 (I50PC)	-	2,39	331,67	0,66	638240	120	0,26
	Pâte thermique	1,72	321,7	0,51	10474740	41880	0,008
BiSbTe2 (I50PC)	-	2,58	296,29	0,46	293010	80	0,52
	Pâte thermique	2,07	296,98	0,30	1529930	910	0,066
BiSbTe3 (I50PC)	-	3,00	354,46	0,50	494410	416	0,59
	Pt	2,42	179,19	0,26	33760	10	1,46
BiSbTe4 (I50PC)	-	2,60	328,15	0,26	211330	70	0,91
	Cu	2,44	176,92	0,24	42150	10	1,15

Tableau 57 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes I50PC avant et après avoir été recouverts de pâte thermique manuellement ou d'une couche de 160 nm, de platine ou de cuivre, par pulvérisation cathodique.

Par comparaison avec les valeurs du Tableau 56, nous avons pu observer que la pâte thermique, ajoutée en très faible quantité sur la partie supérieure de l'échantillon placé dans le dispositif, permettait de diminuer d'un demi-degré la différence de température. Malheureusement, elle a également fait nettement augmenter la résistance interne du fait d'un contact moins bon entre le cuivre et les nanofils faisant chuter très fortement la puissance maximale de sortie. Le coefficient Seebeck résultant n'a pourtant pas été impacté.

Concernant l'ajout d'une surcouche de platine ou de cuivre par pulvérisation cathodique, les résultats ont montré que malgré une nette amélioration du contact électrique et donc de la résistance interne, le coefficient Seebeck est fortement impacté. En effet, ce dernier voit ses valeurs diminuer d'un facteur 2 pour des surcouches de 160 nm. La réponse thermoélectrique mesurée est donc un mélange entre celle des nanofils et celle du métal en surcouche (dont le coefficient Seebeck est bien inférieur) dont l'impact sur le coefficient Seebeck est défavorable. Il est à noter également que le gradient de température est diminué par l'ajout de la surcouche métallique du fait d'une résistance thermique inférieure.

En conclusion de cette dernière étude, nous avons vu que l'utilisation de pâte thermique était un bon moyen de diminuer la résistance thermique et donc le gradient de température tout en conservant la valeur de coefficient Seebeck. Malheureusement, la résistance interne est très fortement impactée et la puissance maximale de sortie chute en conséquence. Concernant la pulvérisation d'une fine couche de métal sur la surface des membranes, nous avons observé une incidence de cette dernière sur le coefficient Seebeck mesuré malgré l'amélioration de la résistance et avons donc dû abandonner ce procédé.

Finalement, pour les caractérisations, nous avons fixé, comme paramètres de dépôt, un taux de remplissage à 100 % en quantité de Coulombs. Aucune surcouche métallique supplémentaire, déposée par pulvérisation cathodique, n'est ajoutée sur les échantillons car l'impact de celle-ci sur les propriétés thermoélectriques est trop dégradant. Cette configuration apparaît comme un compromis entre les résistances électrique et thermique. Il est à remarquer que le montage permet une évaluation du coefficient Seebeck qui est peu sensible aux résistances thermiques internes.

3. Mesures

3.1. $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$

Les mesures ont été effectuées sur des nanofils de $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ électrodéposés dans les mêmes conditions que lors du chapitre précédent de sorte à connaître leurs propriétés physiques en fonction de leur potentiel de dépôt. Les échantillons sont donc préparés aux

potentiels définis selon le voltampérogramme pour chaque type de membrane et pour lesquels les compositions et cristallinités des nanofils sont connues.

3.1.1. Membranes commerciales en polycarbonate

3.1.1.1. Membranes W50

Les premiers échantillons analysés sont ceux électrodéposés dans les membranes W50 avec l'électrolyte (6)1 à différents potentiels appliqués (de +75 à -170mV). A noter qu'à +75 mV aucune mesure n'a pu être réalisée car, à 100 % de remplissage, les nanofils ne sortent pas de la membrane et ne permettent pas le contact électrique. Les résultats des mesures réalisées sur les autres échantillons sont donnés dans le Tableau 58 et représentés graphiquement sur la Figure 106.

Echantillon	E (mV/Ag/AgCl)	I (A)	ΔT_{max} (°C)	S ($\mu V/K$)	ΔS ($\mu V/K$)	R_{in} (m Ω)	ΔR_{in} (m Ω)	P_{max} (nW)
BiSbTe1 (W50)	0	0,2	1,36	20,50	0,16	383770	1520	0,0004
BiSbTe2 (W50)	-50	0,2	1,27	92,14	0,55	3891230	2500	0,001
BiSbTe3 (W50)	-100	0,2	1,73	323,62	0,43	1868000	1550	0,042
BiSbTe4 (W50)	-150	0,2	1,22	14,08	0,24	1135740	2350	0,00007
BiSbTe5 (W50)	-170	0,2	1,26	3,28	0,38	55860	950	0,00005

Tableau 58 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes W50 à différents potentiels.

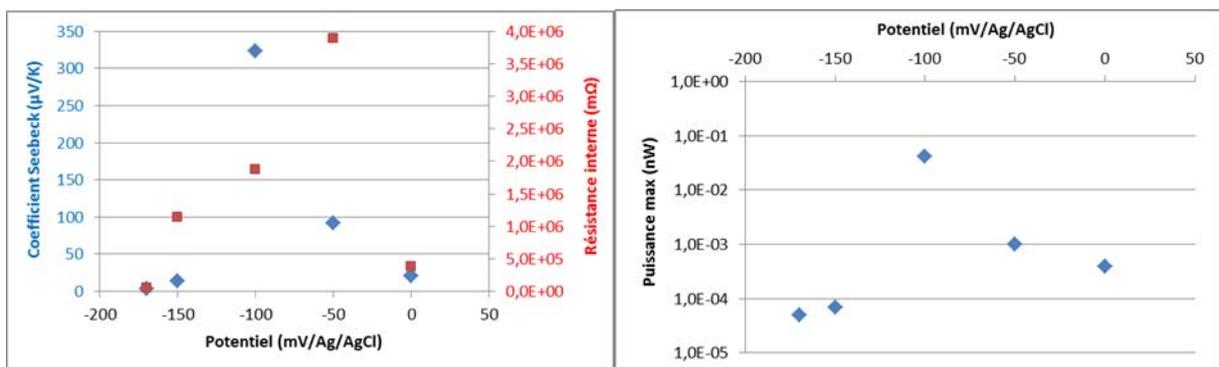


Figure 106 : Représentations graphiques du coefficient Seebeck et de la résistance interne puis de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué.

Les valeurs obtenues montrent une valeur maximale de coefficient Seebeck (+323,62 $\mu\text{V/K}$) et de puissance maximale (42 pW) pour les nanofils déposés à -100 mV. A des potentiels plus anodiques, le coefficient Seebeck chute à des valeurs de +92,14 et +20,5 $\mu\text{V/K}$, respectivement à -50 et 0 mV, pour des puissances avoisinant le picowatt. A des potentiels plus cathodiques, les valeurs sont encore plus faibles avec des coefficients Seebeck compris entre +3 et +15 $\mu\text{V/K}$ pour des puissances maximales de sortie de l'ordre du centième de picowatt. Ces faibles valeurs peuvent être expliquées par une contribution du platine déposé le long des parois des pores lors de la métallisation. Cette contribution est relativement plus importante pour ces membranes de faible épaisseur. Seul l'échantillon déposé à -100 mV est intéressant malgré une puissance de seulement quelques dizaines de picowatts. Cette faible puissance peut être expliquée par le caractère polycristallin, faiblement texturé avec des défauts locaux, des nanofils observés dans le chapitre précédent pour cet échantillon.

3.1.1.2. Membranes I50PC

Ensuite, des échantillons ont été préparés dans les membranes I50PC, à des potentiels compris entre 0 et -170 mV. Ces membranes sont d'épaisseur plus importante et possèdent un nombre de pores quatre fois plus grand ce qui permet d'avoir un nombre plus important de nanofils contactés. Les résultats des mesures effectuées apparaissent dans le Tableau 59 et une représentation graphique de ceux-ci est visible en Figure 107.

Echantillon	E (mV/Ag/AgCl)	I (A)	ΔT_{max} (°C)	S ($\mu\text{V/K}$)	ΔS ($\mu\text{V/K}$)	R_{in} (m Ω)	ΔR_{in} (m Ω)	P_{max} (nW)
BiSbTe7 (I50PC)	0	0,2	2,57	16,93	0,07	5870	6	0,075
BiSbTe8 (I50PC)	-50	0,2	2,67	257,34	0,32	285950	80	0,43
BiSbTe9 (I50PC)	-100	0,2	2,66	303,30	0,46	245470	80	0,69
BiSbTe10 (I50PC)	-150	0,2	2,69	88,18	0,12	203770	130	0,073
BiSbTe11 (I50PC)	-170	0,2	2,87	27,24	0,11	166370	160	0,009

Tableau 59 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes I50PC à différents potentiels.

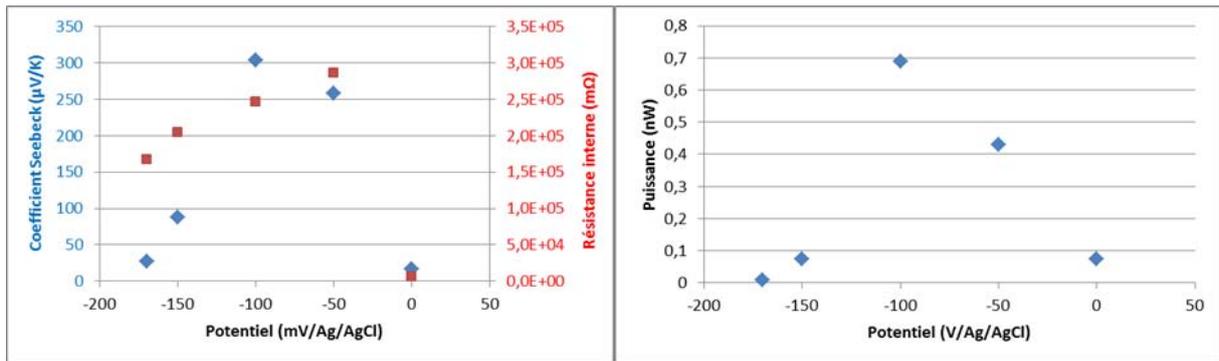


Figure 107 : Représentations graphiques du coefficient Seebeck et de la résistance interne puis de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué.

Ces résultats font apparaître une tendance similaire aux résultats mesurés pour les nanofils des membranes W50. Les coefficients Seebeck se situent entre +16 et +304 $\mu\text{V/K}$ et la valeur maximale est également atteinte pour l'échantillon déposé à -100 mV. Les résistances internes mesurées sont bien inférieures aux valeurs précédentes ainsi les puissances maximales résultantes sont bien plus importantes (0,009 à 0,69 nW). Ces constatations sont sûrement dues au fait que les nanofils soient plus nombreux dans ce type de membrane mais également de longueur plus conséquente. De plus, la cristallinité de ces nanofils étant meilleure, les propriétés thermoélectriques le sont également et ceux-ci sont donc moins résistifs ce qui leur permet de délivrer une puissance plus importante.

3.1.1.3. Comparatif et bilan

Les résultats obtenus sur les deux types de membranes commerciales de filtration en polycarbonate ont été comparés en fonction du pourcentage atomique d'antimoine contenu dans les nanofils électrodéposés aux différents potentiels (Figure 108). Il apparaît ainsi des tendances globalement identiques avec des maximums obtenus pour des pourcentages atomiques de 25-30 %. Nous constatons que les coefficients Seebeck, des nanofils dans les membranes I50PC, sont meilleurs que ceux des nanofils des membranes W50 dans cette gamme. Cette différence peut s'expliquer par une cristallinité plus homogène constatée pour les nanofils électrodéposés dans les membranes I50PC. De plus, grâce à une résistance beaucoup moins élevée sur I50PC, les puissances maximales de sortie sont nettement supérieures avec ces membranes.

Le meilleur compromis entre le coefficient Seebeck et la puissance de sortie est obtenu pour les nanofils électrodéposés à -100 mV dans les membranes I50PC (+303,3 $\mu\text{V/K}$ et 0,69 nW).

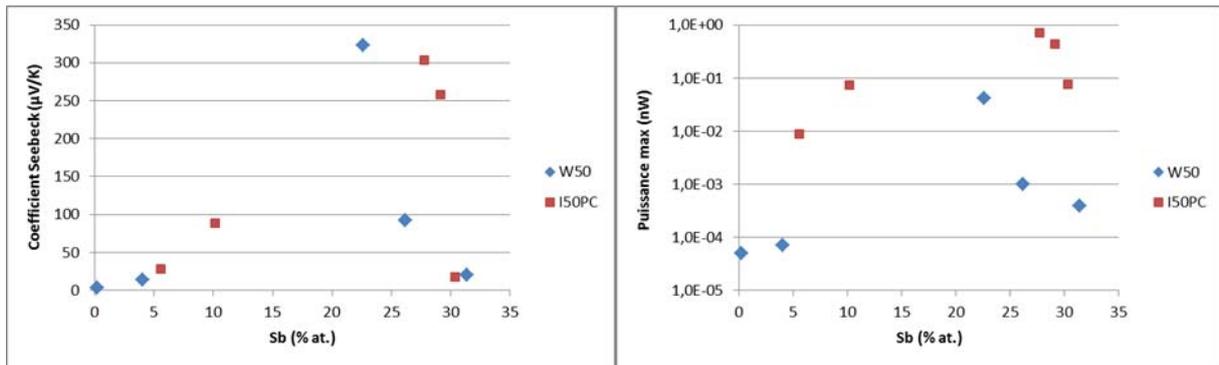


Figure 108 : Graphiques comparatifs du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction du pourcentage atomique d'antimoine dans les nanofils dans des membranes W50 et I50PC.

3.1.2. Membranes de recherche en polycarbonate

Pour la suite des mesures, nous nous sommes intéressés aux nanofils électrodéposés dans les membranes de recherche en polycarbonate dont les densités de pores sont moins importantes que celles des membranes de filtration.

3.1.2.1. Membranes G120

Dans un premier temps, des nanofils ont été synthétisés avec l'électrolyte (6)1 à différents potentiels dans les membranes G120 ayant des pores de 120 nm. Les potentiels fixés sont les mêmes qu'au chapitre précédent : de +50 à -150 mV. Les résultats des mesures réalisées sont donnés dans le Tableau 60 et représentés sur la Figure 109. A noter que pour ces membranes, du fait de la densité moins importante de pores et donc d'une quantité de matière plus faible, le contact électrique est moins stable et la reproductibilité des mesures a été plus délicate. De gros écarts-type ont ainsi été constatés pour certains types d'échantillons. De ce fait, aucune mesure stable et correcte n'a été obtenue pour les nanofils électrodéposés à 0 mV.

Echantillon	E (mV/Ag/AgCl)	I (A)	ΔT_{\max} (°C)	S (µV/K)	ΔS (µV/K)	R_{in} (mΩ)	ΔR_{in} (mΩ)	P_{\max} (nW)
BiSbTe1 (G120)	+50	0,2	2,70	-166,23	0,84	7,41E+04	2260	0,0077
BiSbTe2 (G120)	0	-	-	-	-	-	-	-
BiSbTe3 (G120)	-50	0,2	2,80	373,72	64,44	1,14E+09	7,38E+07	0,0025
BiSbTe4 (G120)	-100	0,2	2,85	542,50	0,2	7,14E+08	1,11E+08	0,0008
BiSbTe5 (G120)	-150	0,2	2,68	334,91	159,29	2,28E+09	1,02E+08	0,01

Tableau 60 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes G120 à différents potentiels.

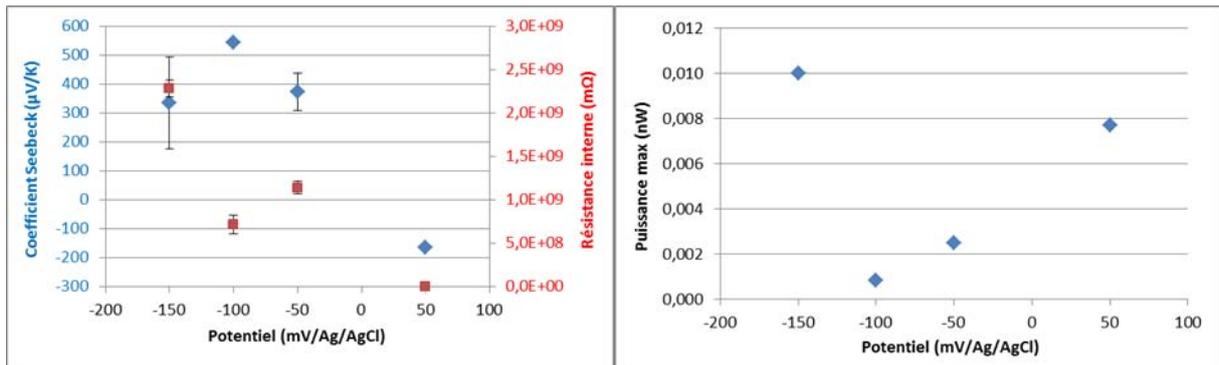


Figure 109 : Représentations graphiques du coefficient Seebeck et de la résistance interne puis de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué.

Les résultats ci-dessus montrent une évolution semblable à celles obtenues sur les membranes de filtration. En effet, un coefficient Seebeck maximal est obtenu pour les nanofils électrodéposés à -100 mV alors que des coefficients Seebeck inférieurs sont mesurés à -50 et -150 mV. Contrairement aux précédentes études, les mesures réalisées sur ces échantillons montrent une transition type p/type n entre les nanofils ayant une forte teneur en antimoine et ceux où l'antimoine est absent ou en très faible quantité. Ainsi, un coefficient Seebeck négatif (-166,23 µV/K) est obtenu pour les nanofils synthétisés à +50 mV.

Les mesures de résistance interne effectuées montrent des résistances très élevées avec ce type de membrane du fait d'une quantité moins importante de nanofils. Nous pouvons également constater que les nanofils de type p mènent à une résistance beaucoup plus importante que les nanofils de type n.

Concernant les puissances maximales de sortie, nous pouvons voir que, malgré un coefficient Seebeck maximal, l'échantillon électrodéposé à -100 mV fournit une puissance très faible et inférieure aux autres échantillons. Ceci peut s'expliquer par le caractère polycristallin quasi amorphe de ces nanofils. En effet, ces nanofils possèdent une cristallinité limitée avec des parties amorphes et d'autres parties constituées de nanograins. Ceci explique donc le fort coefficient Seebeck mesuré et la très faible puissance délivrée. Les nanofils de type n fournissent quant à eux une puissance de quelques picowatts grâce à leur faible résistance.

La Figure 110 fait apparaître la comparaison entre le coefficient Seebeck et la puissance maximale de sortie en fonction du pourcentage atomique d'antimoine dans les nanofils. Le meilleur compromis entre ces deux grandeurs est obtenu pour 30 % d'antimoine dans les nanofils ce qui correspond à la valeur de celui-ci dans le composé ternaire stœchiométrique.

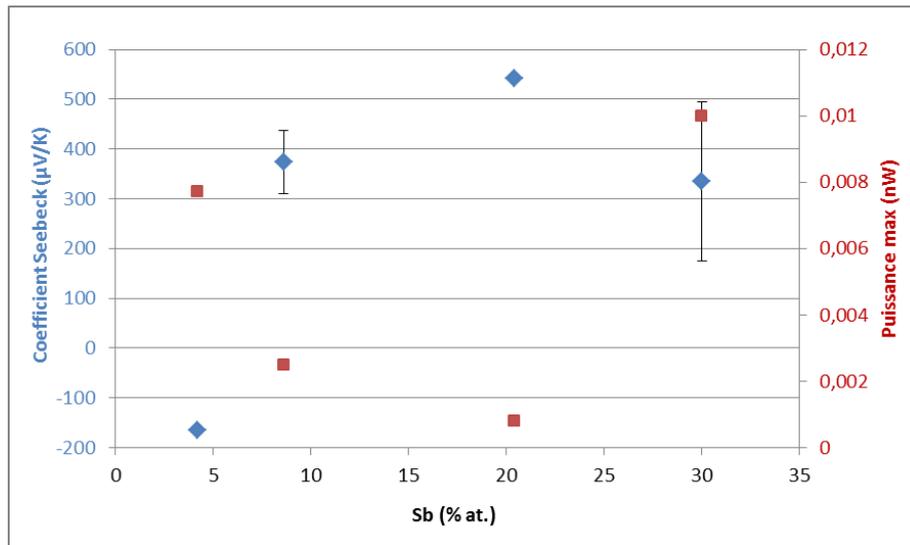


Figure 110 : Graphique comparatif du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction du pourcentage atomique d'antimoine dans les nanofils dans des membranes G120.

3.1.2.2. Membranes G120+

Des mesures équivalentes ont été réalisées dans les membranes de recherche G120+ de densité de pores plus importante afin d'améliorer le contact grâce à une plus grande quantité de nanofils. La résistance interne devrait logiquement diminuer et une meilleure puissance maximale de sortie, nécessaire pour les futures applications en modules thermoélectriques, devrait être obtenue. Le Tableau 61 donne les résultats des mesures réalisées sur les échantillons électrodéposés aux mêmes potentiels que dans les membranes G120 (de +50 à -150 mV), résultats également représentés graphiquement en Figure 111.

Echantillon	E (mV/Ag/AgCl)	I (A)	ΔT_{max} (°C)	S (μV/K)	ΔS (μV/K)	R_{in} (mΩ)	ΔR_{in} (mΩ)	P_{max} (nW)
BiSbTe1 (G120+)	+50	0,2	2,85	-211,65	0,45	39870	30	2,378
BiSbTe2 (G120+)	0	0,2	3,04	108,44	0,08	462050	80	0,062
BiSbTe3 (G120+)	-50	0,2	2,97	345,23	0,34	355630	160	0,771
BiSbTe4 (G120+)	-100	0,2	2,94	437,59	0,55	491230	220	0,888
BiSbTe5 (G120+)	-150	0,2	3,21	142,22	0,57	404520	220	0,132

Tableau 61 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes G120+ à différents potentiels.

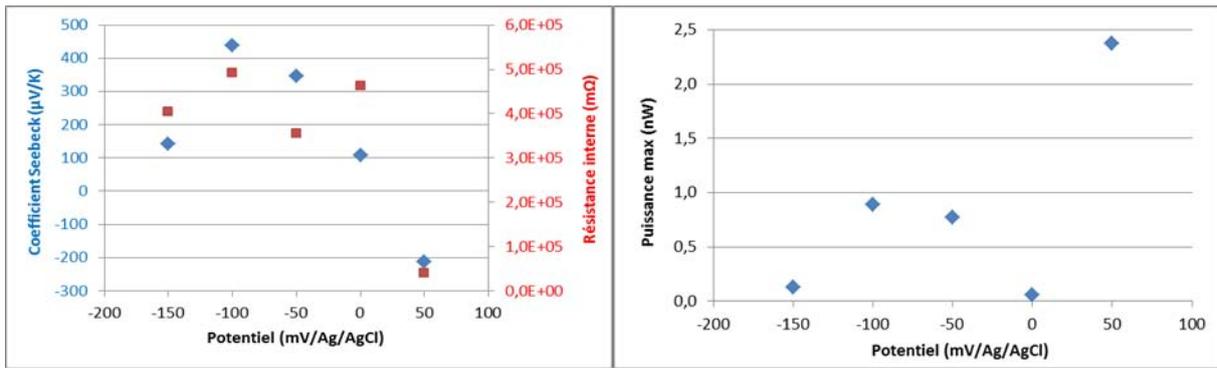


Figure 111 : Représentations graphiques du coefficient Seebeck et de la résistance interne puis de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué.

Les valeurs obtenues montrent une évolution du coefficient Seebeck similaire à celle des membranes G120 avec également la transition type p/type n observée entre 0 et +50 mV. Les résistances mesurées sont, comme prévu, beaucoup plus faibles, inférieures à 500 Ω pour le type p et à 50 Ω pour le type n, ce qui donne une puissance maximale de sortie plus conséquente avoisinant 1 nW pour le type p et 2,5 nW pour le type n. Nous pouvons donc constater que la densité de pores, seul paramètre variant avec l'étude précédente, joue un rôle important sur la résistance et inévitablement sur la puissance de sortie tout en ayant un impact amoindri sur le coefficient Seebeck. A noter que l'échantillon électrodéposé à -100 mV possède le coefficient Seebeck et la puissance de sortie les plus élevés ce qui est en accord avec les études réalisées jusque-là.

3.1.2.3. Membranes G60+

Une dernière étude sur les nanofils de composé ternaire a été réalisée dans les mêmes conditions mais pour des nanofils de 60 nm électrodéposés dans des membranes G60+ de façon à voir l'influence de la taille des pores sur les propriétés mesurées. Les dépôts ont donc été réalisés à des potentiels identiques (de +50 à -150 mV) et les mesures faites sont données dans le Tableau 62 et sur les graphiques de la Figure 112. A noter qu'à -50 mV, aucune mesure reproductible n'a été obtenue pour une raison inconnue. Tout comme pour les membranes G120, la reproductibilité des mesures s'est avérée délicate selon les échantillons.

Echantillon	E (mV/Ag/AgCl)	I (A)	ΔT_{max} (°C)	S ($\mu V/K$)	ΔS ($\mu V/K$)	R_{in} (m Ω)	ΔR_{in} (m Ω)	P_{max} (nW)
BiSbTe1 (G60+)	+50	0,2	2,67	-270,37	0,39	473270	60	0,294
BiSbTe2 (G60+)	0	0,2	2,56	151,23	0,40	1,42E+08	6,35E+06	0,0073
BiSbTe3 (G60+)	-50	0,2	-	-	-	-	-	-
BiSbTe4 (G60+)	-100	0,2	2,66	645,48	23,47	5,41E+08	2,56E+07	0,002
BiSbTe5 (G60+)	-150	0,2	2,68	183,76	0,21	1,03E+07	2910	0,0062

Tableau 62 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes G60+ à différents potentiels.

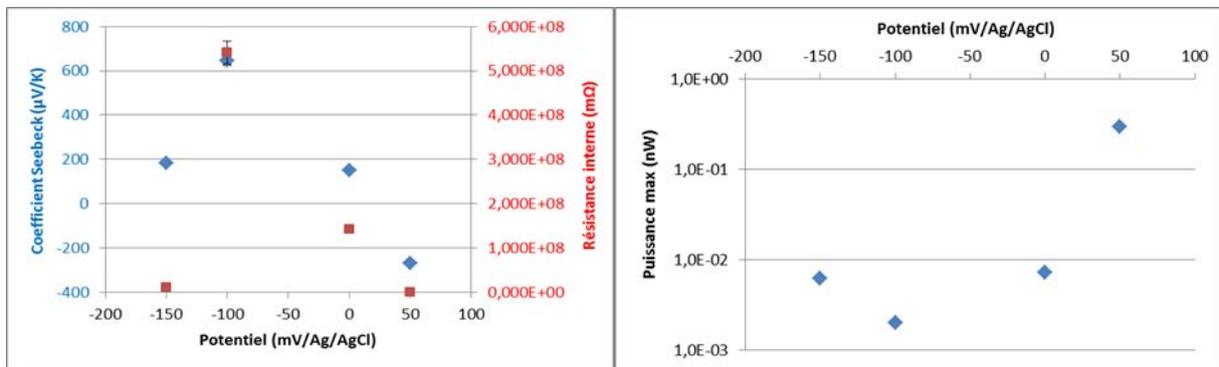


Figure 112 : Représentations graphiques du coefficient Seebeck et de la résistance interne puis de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué.

Tout comme les études précédentes sur les membranes de recherche, un coefficient Seebeck optimal est obtenu pour les nanofils électrodéposés à -100 mV tandis que la transition type p/type n est une nouvelle fois observée entre 0 et +50 mV. Les résistances mesurées ici se situent à des valeurs inférieures à celles des nanofils des membranes G120 mais sont toutefois bien supérieures à celles des nanofils des membranes G120+. Ceci prouve l'impact de la densité de pores mais également de la quantité de matière sur la résistance mesurée. Les puissances de sortie résultantes sont donc impactées de manière inverse avec une valeur bien plus importante pour les nanofils de type n du fait d'une résistance beaucoup plus faible.

3.1.2.4. Influence de la densité et du diamètre des pores

L'impact de la densité et du diamètre des pores pour les nanofils électrodéposés dans des membranes de recherche peut maintenant être déduite de ces mesures. Pour cela, des graphiques comparatifs des coefficients Seebeck et des puissances maximales de sortie en fonction du pourcentage atomique d'antimoine dans les nanofils ont été réalisés et sont

visibles en Figure 113. A noter que les compositions des nanofils de $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ synthétisés dans les membranes G120+ et G60+ n'ont pas été vérifiées par EDS mais ceux-ci ayant été réalisés avec des paramètres électrochimiques strictement identiques à ceux réalisés dans les membranes G120, nous considérons qu'ils possèdent les mêmes compositions.

Ces graphiques permettent de voir la faible influence de la densité et du diamètre des pores sur le coefficient Seebeck. En effet, les valeurs de celui-ci suivent la même tendance quels que soient le diamètre et le nombre de pores. Globalement, les valeurs obtenues pour les nanofils dans les membranes G60+ sont légèrement supérieures, en valeur absolue, à celles obtenues pour les nanofils dans les membranes G120+. Le rapport longueur/diamètre semble donc être un paramètre influent à considérer. Pour les autres nanofils, du fait d'une moins bonne reproductibilité, l'influence des paramètres sur le coefficient Seebeck est plus difficile à déduire. Cependant, l'influence sur la puissance maximale de sortie est clairement marquée. En effet, avec l'augmentation de la densité de pores (entre G120 et G120+) la puissance de sortie est nettement améliorée grâce à un nombre bien plus important de nanofils connectés. Ensuite, nous pouvons constater que la diminution du diamètre des pores (entre G120+ et G60+) conduit à une diminution notable de la puissance de sortie, malgré un coefficient Seebeck supérieur. A noter que la valeur de la quantité de Coulombs Q_R , nécessaire au remplissage total du volume poreux V_p , est identique pour les membranes G120 et G60+ ce qui signifie que la quantité de matière est également identique et ceci peut expliquer les valeurs de puissance très proches obtenues avec ces deux types de membranes. Une forte densité de nanofils alliée à des nanofils de diamètre conséquent semble donc être le meilleur compromis. A noter que les meilleures puissances sont obtenues le plus souvent pour des nanofils de type n beaucoup moins résistifs que les nanofils de type p.

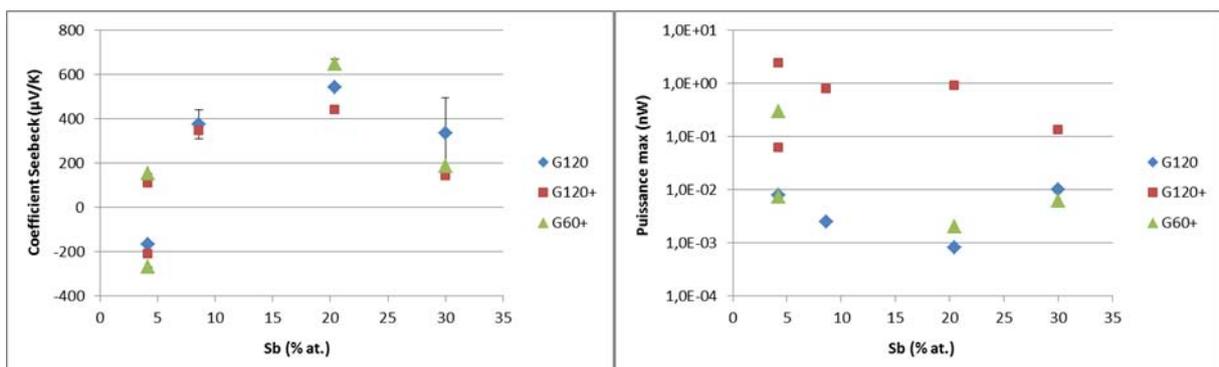


Figure 113 : Graphiques comparatifs du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition des nanofils dans des membranes G120, G120+ et G60+.

3.1.2.5. Bilan

Le meilleur compromis entre un bon coefficient Seebeck et une puissance maximale de sortie a été obtenu, dans les membranes de recherche en polycarbonate G120+, pour des nanofils de 120 nm électrodéposés à -100 mV pour des nanofils de type p (+437,59 $\mu\text{V/K}$ et 0,89 nW) et à +50 mV pour des nanofils de type n (-211,65 $\mu\text{V/K}$ et 2,38 nW). Ces deux échantillons se positionnent donc comme étant les nanofils les plus performants dans des membranes de recherche en polycarbonate.

3.1.3. Bilan général

De toutes les mesures réalisées sur des nanofils de $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$, il apparaît que la composition joue un rôle important sur les propriétés mesurées. En effet, des coefficients Seebeck positifs (type p) sont principalement mesurés mais, dans les membranes de recherche à des potentiels compris entre 0 et +50 mV, une transition type p/type n est observée et des coefficients Seebeck négatifs sont alors mesurés (type n). Ceci est en lien direct avec le pourcentage atomique d'antimoine dans les nanofils. Lorsque celui-ci est très faible le composé est de type n, car principalement BiTe , mais, lorsque la teneur en antimoine augmente, le type p est obtenu. De plus, la résistance interne est bien inférieure avec les nanofils de type n ce qui émet l'hypothèse que l'antimoine engendre des résistances lorsqu'il est présent en bonne quantité dans les nanofils. La puissance résultante est alors nettement supérieure pour les matériaux de type n.

Les meilleurs compromis entre le coefficient Seebeck et la puissance de sortie sont obtenus, quel que soit le type de membrane utilisée, pour des nanofils électrodéposés à -100 mV. Cependant, les nanofils synthétisés en membranes G120+, malgré leur densité moins importante par rapport aux membranes I50PC et une faible cristallinité, se positionnent comme étant les nanofils de type p les plus performants à température ambiante (+437,59 $\mu\text{V/K}$ et 0,89 nW). Cette conclusion est surprenante car elle montre que la cristallinité semble ici avoir un rôle limité sur les performances thermoélectriques d'un ensemble de nanofils. Le nombre de nanofils contactés électriquement étant inconnu, il serait intéressant de vérifier cette information pour voir si cette contradiction ne serait pas due à un taux de remplissage inférieur des membranes commerciales par rapport aux matrices de recherche. Cette hypothèse peut être appuyée par les travaux de Frantz [278] qui a montré que la résistance interne d'ensemble de nanofils, électrodéposés dans des conditions identiques, était nettement inférieure avec une amélioration du taux de remplissage des pores.

Des nanofils avec une faible teneur en antimoine (<5 % at.) ont également été synthétisés et les mesures ont montré qu'ils possédaient de bonnes propriétés de type n (-211,65 $\mu\text{V/K}$ et 2,38 nW). Mannam [73] a obtenu des résultats similaires (-630 $\mu\text{V/K}$) lors de

la caractérisation d'un ensemble de nanofils de $\text{Bi}_2\text{Sb}_{0,6}\text{Te}_3$ (soit 10,7 % at. en antimoine), de 50 nm de diamètre pour 6 μm de longueur, dans des membranes de polycarbonate. La prochaine étude a eu pour but de comparer le matériau Bi_xTe_y , également de type n, dans les membranes de recherche en polycarbonate, avec le matériau $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ contenant très peu d'antimoine.

3.2. Bi_xTe_y

Des mesures complémentaires ont ainsi été réalisées sur des nanofils de Bi_xTe_y synthétisés dans les membranes de recherche en polycarbonate dans les conditions de synthèse établies par Frantz durant sa thèse [35]. L'électrolyte est un électrolyte d'acide nitrique 1M contenant 50 % en volume de DMSO et les concentrations en cations sont $|\text{Bi}^{3+}| = 1,5$ $|\text{Te}^{\text{IV}}| = 15$ mM. Pour ces électrodépositions, seules les membranes de recherche GX+ ont été utilisées car la reproductibilité des mesures est très bonne en membranes G120+ du fait du nombre important de nanofils connectés et de la quantité de matière importante.

Des études de composition de nanofils de Bi_xTe_y électrodéposés à -75, -100 et -150 mV ont été réalisées auparavant par Frantz et les données obtenues sont répertoriées dans le Tableau 63.

Potentiel (mV/Ag/AgCl)	-75	-100	-150
G120 (% at. Bi)	35,4 ± 0,4	40,5 ± 0,3	43,6 ± 1,9
G60 (% at. Bi)	34,9 ± 1,9	40,1 ± 1,7	41,5 ± 1,9

Tableau 63 : Valeurs moyennes et écarts-type des pourcentages atomiques de bismuth mesurés par EDS sur des nanofils électrodéposés à -75, -100 et -150 mV dans des membranes G120 et G60 [35].

A noter que les compositions des nanofils de Bi_xTe_y synthétisés pour cette étude n'ont pas été vérifiées par EDS mais ceux-ci ayant été réalisés avec des paramètres électrochimiques strictement identiques, nous considérons qu'ils possèdent les mêmes compositions que ceux réalisés par Frantz durant sa thèse.

3.2.1. Membranes G120+

Les premières mesures ont été effectuées sur des nanofils électrodéposés dans des membranes G120+ aux potentiels définis précédemment. Les résultats des mesures sont donnés dans le Tableau 64.

Echantillon	E (mV/Ag/AgCl)	I (A)	ΔT_{\max} (°C)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	ΔS ($\mu\text{V}/\text{K}$)	R_{in} (m Ω)	ΔR_{in} (m Ω)	P_{\max} (nW)
BiTe1 (G120+)	-75	0,2	2,43	-40,87	0,11	39	0,03	67
BiTe2 (G120+)	-100	0,2	2,50	-18,44	0,11	3880	3,61	0,146
BiTe3 (G120+)	-150	0,2	2,33	-19,38	0,10	21164	45,26	0,027

Tableau 64 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de Bi_xTe_y électrodéposés dans des membranes G120+ à différents potentiels.

Les coefficients Seebeck mesurés, de -18,44 à -40,87 $\mu\text{V}/\text{K}$, indiquent que nous sommes en présence de nanofils de type n. La résistance interne augmente avec le caractère plus cathodique du potentiel de dépôt faisant ainsi diminuer proportionnellement la puissance de sortie. Une puissance de sortie de 67 nW est tout de même obtenue pour les nanofils, riches en tellure, électrodéposés à -75 mV.

3.2.2. Membranes G60+

Des mesures similaires ont été entreprises sur des nanofils électrodéposés dans les mêmes conditions dans des membranes G60+. Les données obtenues sont données dans le Tableau 65.

Echantillon	E (mV/Ag/AgCl)	I (A)	ΔT_{\max} (°C)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	ΔS ($\mu\text{V}/\text{K}$)	R_{in} (m Ω)	ΔR_{in} (m Ω)	P_{\max} (nW)
BiTe1 (G60+)	-75	0,2	2,46	-41,87	0,13	278910	240	0,01
BiTe2 (G60+)	-100	0,2	2,44	-18,09	0,12	307720	1990	0,0018
BiTe3 (G60+)	-150	0,2	-	-	-	-	-	-

Tableau 65 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de Bi_xTe_y électrodéposés dans des membranes G60+ à différents potentiels.

Comme pour les nanofils précédents, nous sommes en présence de composés de type n mais dont les résistances sont beaucoup plus importantes conduisant à des puissances de sortie bien inférieures. A noter que pour ce diamètre, aucune mesure significative n'a été obtenue pour les nanofils électrodéposés à -150 mV.

3.2.3. Influence du diamètre

L'influence du diamètre des nanofils de Bi_xTe_y sur les valeurs de coefficient Seebeck et de puissance de sortie a donc pu être étudiée. Les graphiques comparatifs sont donnés en Figure 114.

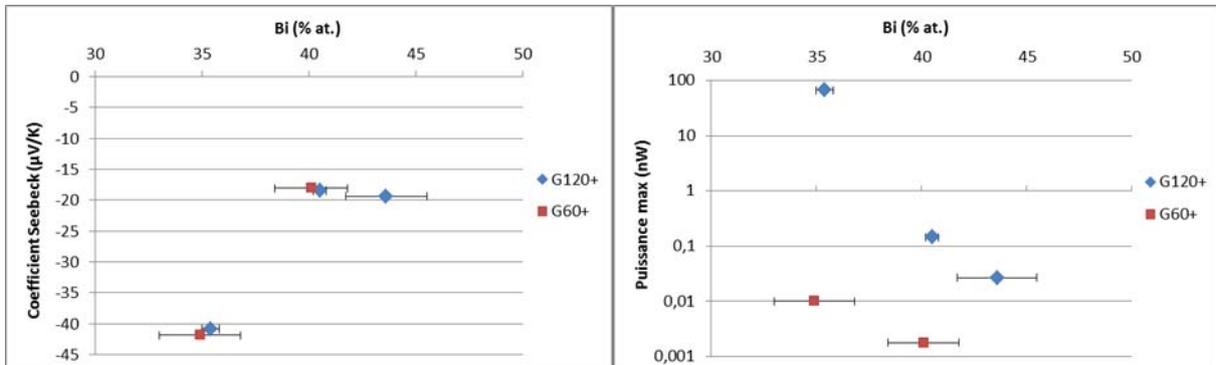


Figure 114 : Graphiques comparatifs du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction du pourcentage atomique de bismuth dans des nanofils Bi_xTe_y , dans des membranes GX+.

Le graphique de comparaison du coefficient Seebeck en fonction du pourcentage atomique de bismuth contenu dans les nanofils montre une évolution identique de celui-ci pour les deux diamètres de nanofils étudiés avec des valeurs mesurées très proches. Pour le composé binaire, il ne semble donc pas y avoir d'influence du diamètre sur les coefficients Seebeck mesurés. Ceci peut également être corrélé aux mesures réalisées par Pinisetty [194] sur des nanofils de 200 nm de diamètre dans des membranes en polycarbonate. Pour ces nanofils de $\text{Bi}_{1,85}\text{Te}_{3,15}$, riches en tellure, et de diamètre supérieur, un coefficient Seebeck de $-48 \mu\text{V/K}$ proche de nos mesures a été mesuré et confirme nos observations. Concernant la puissance maximale de sortie, les valeurs obtenues pour les nanofils de 120 nm sont plus élevées que pour les nanofils de 60 nm. Cette constatation est principalement due aux résistances moins importantes suscitées par les nanofils de 120 nm. A noter qu'une puissance de sortie avoisinant 70 nW a été obtenue pour les nanofils, électrodéposés à -75 mV, dont la composition est riche en tellure (35 % de bismuth).

3.2.4. Bilan

Durant cette étude, nous avons déterminé les coefficients Seebeck, résistances internes et puissances maximales de sortie de nanofils de Bi_xTe_y électrodéposés à différents potentiels dans des membranes G120+ et G60+. Nous avons ainsi pu voir qu'un coefficient Seebeck maximal de $-41,87 \mu\text{V/K}$ combiné à une puissance maximale de 67 nW ont été obtenus pour un ensemble de nanofils de 120 nm, riches en tellure, déposés à -75 mV. Les nanofils de 60 nm, déposés au même potentiel et dont le coefficient Seebeck est identique à

celui des nanofils de 120 nm, sont plus résistifs. La puissance maximale de sortie résultante est donc beaucoup moins grande que celle des nanofils de 120 nm (0,01 nW).

Par comparaison de ces résultats avec les résultats obtenus pour le composé ternaire de type n, nous pouvons constater que les nanofils de composé binaire possèdent de meilleures propriétés du fait d'une résistance bien inférieure permettant ainsi d'obtenir une puissance maximale de sortie nettement supérieure. Ainsi, pour la synthèse de nanofils de type n en membranes de recherche, l'électrodéposition de nanofils de Bi_xTe_y , avec les paramètres électrochimiques définis par Frantz durant sa thèse, sera privilégiée.

4. Conclusion

En conclusion de ces études sur les propriétés de nanofils de composés binaire et ternaire, nous avons pu déterminer des conditions de synthèse pour lesquelles les nanofils électrodéposés possèdent le meilleur compromis coefficient Seebeck/puissance de sortie. En effet, ce compromis est important pour une future application en micro-module où la présence de matériaux de type n et de type p est indispensable à son bon fonctionnement. Les deux types de matériaux ont été observés pour le composé ternaire avec une transition type p/type n, entre 0 et +50 mV, dans les membranes de recherche en polycarbonate. Les meilleurs échantillons sont ceux électrodéposés à -100 mV pour le type p (+437,59 $\mu\text{V/K}$ et 0,89 nW) et à +50 mV pour le type n (-211,65 $\mu\text{V/K}$ et 2,38 nW). Les nanofils binaires synthétisés dans les conditions définies par Frantz, exclusivement de type n, possèdent de meilleures propriétés. Ces propriétés ont été obtenues pour les nanofils riches en tellure électrodéposés à -75 mV (-41,87 $\mu\text{V/K}$ et 67 nW). Le composé binaire sera donc privilégié comme matériau de type n du fait de la puissance fournie grandement supérieure malgré un coefficient Seebeck inférieur. Ceci est dû à la résistance beaucoup moins importante des nanofils de Bi_xTe_y comparée à celle des nanofils de $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ altérée par la présence d'antimoine.

III. Perspectives

Suite à ces mesures, la création de modules composés de membranes de recherche remplies de nanofils de type n et de type p connectés en série pourrait être envisagée. En effet, les mesures effectuées sur ces membranes ont montré des premiers résultats encourageants et la mise en série d'un nombre important de membranes connectées en série pourrait permettre de constituer un module pouvant fournir une puissance de quelques microwatts. Il serait intéressant, à court terme, de réaliser les mesures de propriétés thermoélectriques à des températures différentes de la température ambiante afin d'observer le rôle de la température sur ces grandeurs. Il semble également important d'étudier la composition, la morphologie et la cristallinité de nanofils électrodéposés dans

les membranes de polyimide caractérisées dans ce travail mais abandonnées car nous n'avons pas réussi à préparer des échantillons pour des analyses MET à partir de la solution de dissolution de ces membranes. Celles-ci offriraient la possibilité de procéder à des recuits thermiques et ainsi à des études de l'influence de ce recuit.

Conclusion

L'étude de nanostructures de matériaux thermoélectriques a fait l'objet de nombreux travaux, ces dernières années, aussi bien d'un point de vue théorique (simulations, conceptualisation) que d'un point de vue pratique (élaboration, caractérisation, applications). La réalisation de matériaux thermoélectriques nanostructurés a pour but de viser une augmentation du facteur de mérite.

Ce travail, inscrit dans cette thématique de recherche, a concerné l'élaboration de nanofils pour des applications en tant que générateur thermoélectriques. Il s'agissait de réaliser des nanofils dans des matrices isolantes thermiquement en vue d'une utilisation comme élément thermoélectrique dans des modules Peltier. Pour cela, des nanofils de tellure de bismuth dopé à l'antimoine ont été électrodéposés dans les pores de membranes en polycarbonate. Des membranes commerciales de filtration et des membranes de recherche ont été notamment utilisées permettant d'avoir à disposition une gamme importante de longueurs et diamètres de pores. Pour les caractériser, des mesures de surfaces effectives électrochimiques ont été notamment réalisées et ont montré qu'elles sont bien supérieures aux surfaces exposées. Ceci a permis de mettre en évidence la pénétration probable du platine de quelques microns à l'intérieur des pores modifiant ainsi l'interface substrat/électrolyte.

Préalablement à l'élaboration de nanofils, nous avons étudié la diffusion, sur électrode plane et dans les pores des membranes, des différents cations présents dans les électrolytes de synthèse afin d'ajuster les concentrations de ces cations dans les électrolytes. Sur électrodes planes, des études analytiques et par chronopotentiométries sur différentes surfaces ont permis d'accéder par la méthode de Sand corrigée aux coefficients de diffusion des cations Bi^{3+} , $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2+}$ et HTeO_2^+ . Il apparaît systématiquement que le cation $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2+}$ est le plus lent vis-à-vis des deux autres. Au sein des matrices, différentes approches ont été testées afin d'évaluer les propriétés de diffusion des cations dans les pores et l'utilisation de la méthode basée sur le modèle de Szabo a permis d'obtenir les résultats les plus probants. La diffusion des cations calculée apparaît être bien inférieure à celle sur électrode plane prouvant l'influence d'un espace confiné sur la diffusion. Le cation Bi^{3+} est le plus impacté par la diminution du diamètre des pores ce qui laisse envisager des interactions électrostatiques plus importantes entre ce cation, possédant la charge électrique la plus importante vis-à-vis des autres cations, et les parois des pores chargées négativement.

Si les résultats de diffusion obtenus corroborent le fait que l'électrodéposition de Bi_2Te_3 est contrôlée par la diffusion, cette constatation n'est pas valable concernant Sb_2Te_3 et $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Ces observations ont permis de constater que l'électrodéposition de composés à base d'antimoine n'est pas chose aisée du fait non seulement d'une diffusion plus limitée de ce dernier mais également par l'existence de systèmes cathodiques

additionnels. En conséquence, des rapports de concentration $|\text{Sb}^{\text{III}}|/|\text{Bi}^{\text{III}}| = 6$ et $|\text{Bi}^{\text{III}}+\text{Sb}^{\text{III}}|/|\text{Te}^{\text{IV}}| = 1$ ont été fixés dans les électrolytes destinés à l'élaboration de nanofils de composition visée $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.

Après une étude analytique et une étude de la composition des nanostructures déposées à potentiel identique selon différents électrolytes, nous avons confirmé que l'électrolyte (6)1, défini précédemment, s'est avéré être le plus adapté à la synthèse du composé ternaire stœchiométrique et a donc été choisi pour le reste de l'étude.

Des études de l'évolution de la composition des nanofils en fonction de leur potentiel d'électrodéposition ont ensuite été réalisées sur les différentes membranes en polycarbonate. Celles-ci ont menées à l'observation d'un enrichissement en antimoine en contrepartie des autres éléments avec l'imposition de potentiels plus cathodiques. Une forte dépendance est également observée entre composition globale des nanofils et types de matrice, renforçant l'hypothèse d'interactions importantes entre cations et parois des matrices. Des études de la cristallinité ont également été réalisées par diffractions des rayons X, sur des membranes remplies, par diffraction électronique en transmission et en haute résolution (HRTEM), sur des zones locales de nanofils isolés. Ces études ont montré, pour les nanofils électrodéposés en membranes commerciales, une croissance préférentielle selon les plans basaux. Des défauts ponctuels dans la structure des nanofils ont également été mis en évidence avec la présence de joints de grains, de macles et de sous-grains isolés.

Enfin, des mesures de propriétés thermoélectriques ont été réalisées sur des ensembles de nanofils emprisonnés dans leur matrice hôte. Des études préalables ont permis de définir la configuration idéale d'échantillon permettant d'obtenir le meilleur compromis entre le coefficient Seebeck/puissance de sortie. Ces paramètres ont ensuite été appliqués pour effectuer des mesures comparatives sur les différents types de membranes en polycarbonate. Les meilleures performances ont été mesurées sur les membranes de recherche sur lesquelles une transition type p/type n est observée entre 0 et +50 mV. Un coefficient Seebeck maximal de +437,59 $\mu\text{V}/\text{K}$ pour 0,89 nW de puissance de sortie a été obtenu pour le type p et un coefficient minimal de -211,65 $\mu\text{V}/\text{K}$ pour 2,38 nW pour le type n. A titre de comparaison, des mesures ont également été réalisées sur des nanofils de composé binaire. Un excès théorique de tellure ($\text{Bi}_{1,8}\text{Te}_{3,2}$) nous a mené à une puissance de sortie supérieure (67 nW) malgré un coefficient Seebeck inférieur (-41,87 $\mu\text{V}/\text{K}$).

Ce travail a donc montré que la diffusion des différents cations nécessaire à l'électrodéposition est impactée dans les pores des matrices et donc que leurs concentrations doivent être ajustées en conséquence. Des rapports de concentrations optimaux ont ainsi été déduits et les électrolytes ajustés ont été utilisés pour les électrodépositions. Des nanofils de BiSbTe ont été élaborés et les analyses par EDS ont montré une forte dépendance de la composition par rapport au potentiel de dépôt. Les

mesures physiques entreprises ont démontré la possibilité d'accéder aux propriétés thermoélectriques d'ensembles de nanofils. Nous avons observé que les valeurs des coefficients Seebeck mesurées apparaissent bien supérieures à celles de leurs homologues massifs. De plus, le taux de remplissage des matrices mésoporeuses influe grandement sur la résistance interne mesurée, démontrant que cette grandeur n'est pas représentative des propriétés intrinsèques des nanofils. Dès lors, il serait intéressant d'accéder à titre comparatif aux propriétés de transport de nanofils individuels. Enfin des mesures de propriétés thermiques apparaissent essentielles, en vue de valider l'intérêt premier de ce type de nanostructures thermoélectriques.

Annexe :

*Microscopie
Electronique en
Transmission
(MET)*

I. Généralités

1. Méthode

La microscopie électronique est une technique adaptée à l'analyse de nanostructures du fait de la faible longueur d'onde des électrons incidents. L'exploration de la matière à l'aide d'un faisceau électronique met en jeu différentes interactions dont l'analyse renseigne sur la microstructure, la texture ou encore la composition chimique du matériau analysé.

Les électrons incidents viennent interagir avec les atomes de la matière dans un volume appelé poire d'interaction (Figure 115a) dont la forme et les dimensions dépendent de la densité du matériau. Si l'échantillon est de faible épaisseur, bien inférieure à la profondeur de la poire d'interaction (typiquement 100 nm), une fraction des électrons incidents est transmise par la face arrière (Figure 115b). Le faisceau transmis est alors constitué d'électrons n'ayant subi aucune interaction et d'électrons diffusés élastiquement (faisceaux diffractés) et inélastiquement, c'est-à-dire ayant cédé une partie de leur quantité de mouvement aux atomes de l'échantillon. L'émission d'électrons Auger ou de la fluorescence X est due à ces échanges d'énergie qui sont mis à contribution pour déterminer la composition du volume analysé.

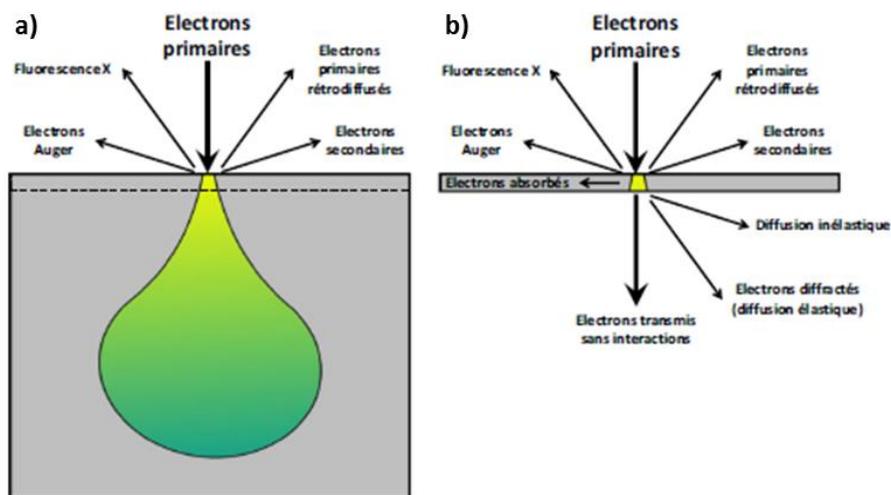


Figure 115 : Schéma de principe de la poire d'interaction et des différents rayonnements émis à la surface d'un échantillon massif (a). Analogie en transmission pour un échantillon suffisamment fin pour être transparent aux électrons (b).

2. Formation des images

Par microscopie électronique en transmission, les faisceaux électroniques sont transmis avec de faibles angles de diffusion et focalisés avec une lentille magnétique. Une

figure de diffraction apparaît alors dans le plan focal tandis qu'une image est reconstituée, dans le plan image, par l'ensemble des rayons qui y convergent (Figure 116).

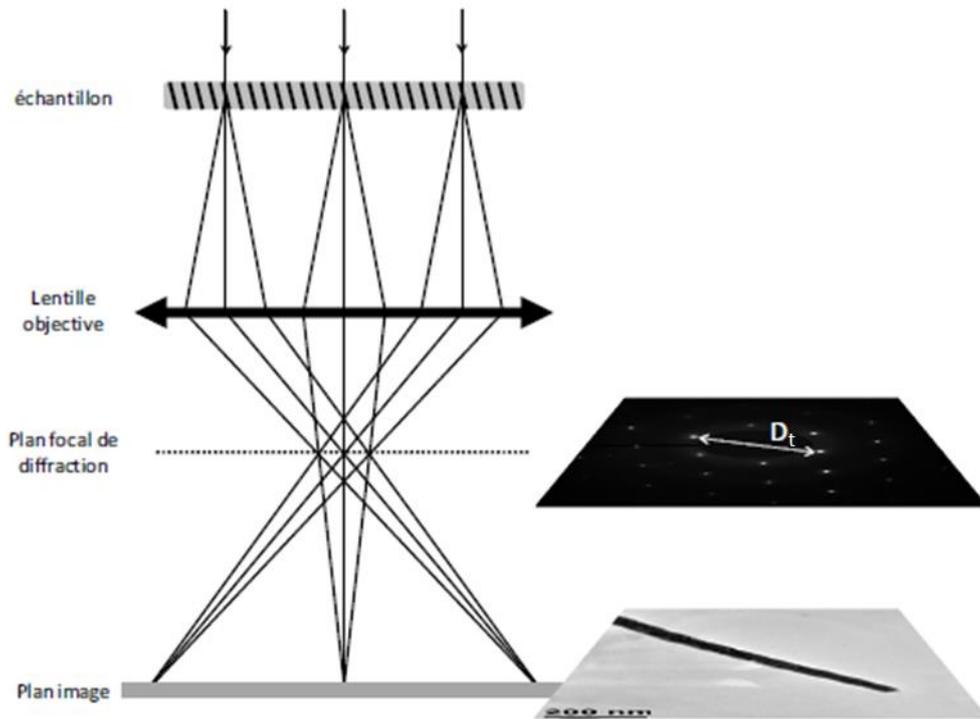


Figure 116 : Schéma de principe de formation d'un cliché de diffraction et d'une image par rapport à la lentille objectif dans le cas d'un faisceau incident en condition parallèle [35].

3. Modes d'imagerie

Trois modes d'imagerie peuvent être utilisés en microscopie électronique en transmission selon le type de faisceaux qui reconstituent l'image. En mode « image », celle-ci est formée par addition des faisceaux transmis et diffractés (Figure 116). Les contrastes sont alors majoritairement liés à l'absorption électronique et peuvent indiquer des variations de densité, de composition ou d'épaisseur.

Les deux autres modes d'imagerie sont l'imagerie en champ clair (Bright Field, BF) et l'imagerie en champ sombre (Dark Field, DF) :

- les images en champ clair sont reformées par le faisceau transmis (Figure 117a). Elles mettent en jeu des contrastes de diffractions, en plus des contrastes d'absorption, liés à la cristallinité et à l'orientation des cristaux ;
- les images en champ sombres sont reformées par un ou plusieurs faisceaux diffractés qui sont sélectionnés à l'aide du diaphragme de contraste dans le plan focal de diffraction (Figure 117b). Les zones claires correspondent aux grains en position de diffraction et permettent, idéalement, de déterminer la taille des cristallites.

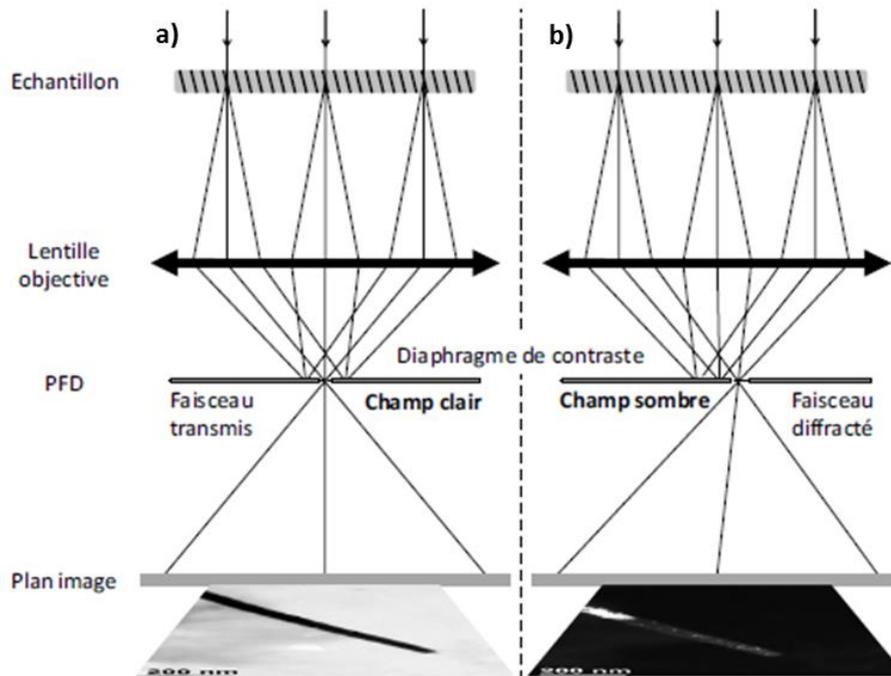


Figure 117 : Principe de disposition du diaphragme de contraste dans le plan focal de diffraction pour l'obtention d'une image en champ clair (a) ou d'une image en champ sombre (b) [35].

4. Modes de diffraction électronique

Deux modes de diffraction peuvent être utilisés pour étudier des nanofils, la micro-diffraction et la diffraction électronique à sélection d'aire (SAED) :

- la première méthode consiste à focaliser un faisceau électronique, de faible intensité, sur une zone sélectionnée de l'échantillon. Le faisceau incident converge alors vers l'échantillon. Les faisceaux diffractés décrivent donc des cônes et un diagramme de disque est obtenu. Les tâches de diffraction sont élargies ce qui rend difficile leur indexation. Cependant, cette méthode permet de réduire le volume d'analyse et de mettre en évidence des différences locales de microstructure ;
- la seconde méthode, plus usitée, est réalisée avec un faisceau incident proche des conditions parallèles et la figure de diffraction présente un diagramme de points. Dans ce cas, la zone d'analyse est déterminée par le diaphragme de sélection d'aire (300 ou 800 nm de diamètre pour Philips CM200).

La réflexion des électrons sur les plans atomiques obéit à la loi de Bragg :

$$\text{Équation 71 : } 2d_{hkl} \sin \theta_d = n_d \lambda$$

Avec le microscope électronique en transmission Philips CM200, les électrons sont accélérés sous un champ électrique de 200 kV conférant aux électrons une vitesse proche de celle de la lumière. Des corrections de la vitesse et de la longueur d'onde de ces électrons sont alors exprimées par les Équation 72 et Équation 73 :

$$\text{Équation 72 : } v_e = c_e \sqrt{1 - \left(\frac{m_e c_e^2}{eU + m_e c_e^2} \right)^2} \approx 0,695 \cdot C$$

$$\text{Équation 73 : } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_e c_e^2}}} \approx 0,0251 \text{ \AA}$$

Pour une telle longueur d'onde, les angles de diffraction (Équation 71) sont inférieurs à 1° donnant ainsi :

$$\text{Équation 74 : } 2d_{hkl}\theta_d \approx n_d \lambda$$

Ce qui amène, pour le premier ordre de diffraction, à :

$$\text{Équation 75 : } d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\theta_d} = \frac{2l_c \lambda}{D_t}$$

où l_c est la longueur de la chambre du microscope, distance séparant le centre de la sphère d'Ewald du plan de la caméra (Figure 116).

La longueur l_c possède une incertitude de 2 à 3 % ce qui induit une erreur sur la détermination des distances inter-réticulaires. De plus, la détermination de D_t n'est pas aisée et est très délicate de par les erreurs instrumentales (aberration des lentilles, faible écart aux conditions de faisceau parallèle) et la sensibilité aux défauts cristallographiques qui peuvent influencer sur les paramètres de maille et la structure des plans atomiques. Toutefois, les plans de diffraction sont parallèles au faisceau incident dont la direction correspond à l'axe de zone de la figure de diffraction c'est-à-dire à la rangée cristallographique commune aux différents plans diffractant. Les indices $[uvw]$ sont donnés par le système d'équation suivant :

$$\text{Équation 76 : } h_i u + k_i v + l_i w = 0$$

Le logiciel CARINE permet ensuite de contrôler l'indexation des plans d'un monocristal ou d'un ensemble de cristaux de même orientation par projection du réseau réciproque, perpendiculairement à cette rangée, et par détermination des angles formés entre les différents plans. Néanmoins, l'indexation des figures de diffractant peut s'avérer particulièrement ardue et complexe.

5. Analyse chimique : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

Comme indiqué précédemment, les électrons incidents peuvent subir des interactions élastiques ou inélastiques. Lors des collisions inélastiques, les électrons incidents cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes de l'échantillon. Si cette énergie est supérieure à l'énergie de l'orbitale occupée par l'électron d'un atome, alors celui-ci est éjecté de l'atome entraînant son ionisation (Figure 118.1). Cependant, l'état excité à une faible durée de vie et l'atome retrouve un état énergétiquement stable suite à des transitions électroniques des couches externes vers les couches internes déficitaires. Le passage d'un électron d'une couche de haute énergie vers une couche de faible énergie s'effectue par émission de photons X dont l'énergie correspond à la différence entre l'état excité et l'état relaxé (Figure 118.2). A noter que les différentes transitions permises respectent des règles de sélection (Figure 118.3).

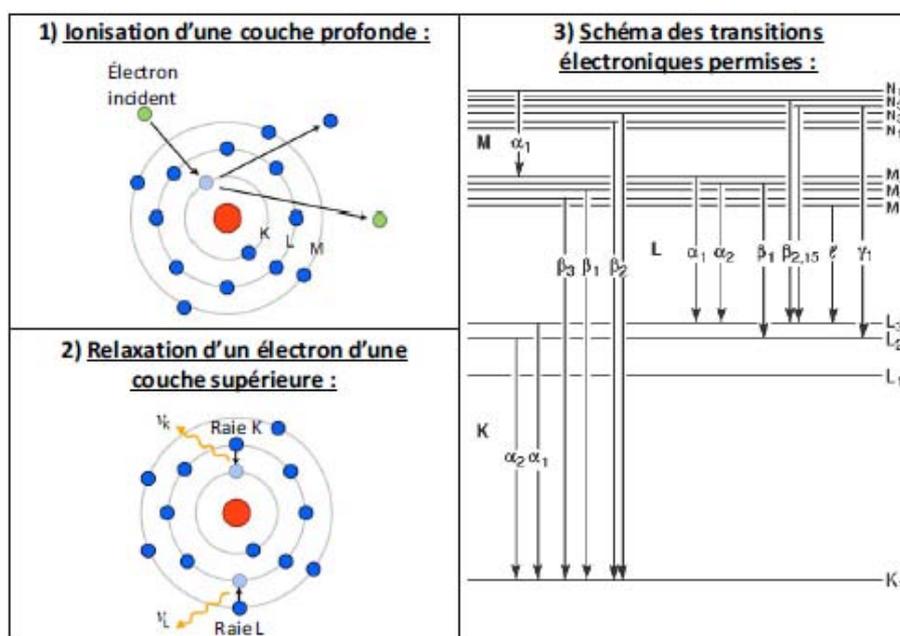


Figure 118 : Schéma du mécanisme à l'origine de l'émission des rayons X (1,2) et désignation des transitions électroniques permises (3) [35].

Les énergies correspondantes à chacune des transitions possibles pour le bismuth ($Z = 83$), l'antimoine ($Z = 51$) et le tellure ($Z = 52$) sont données dans le Tableau 66. Les énergies de raies L_{α} de chaque élément vont principalement nous intéresser et, de ces résultats, il apparaît que celles de l'antimoine et du tellure sont très proches ce qui peut poser quelques soucis d'analyse. Un étalonnage de l'EDS du MET est donc indispensable pour limiter les erreurs.

E_t (keV)	K α 1	K β 1	L α 1	L β 1	M α 1
⁸³ Bi	77,1	87,3	10,8	13	2,4
⁵¹ Sb	26,4	29,7	3,4	3,7	-
⁵² Te	27,4	31	3,8	4	-

Tableau 66 : Energies relatives à chacune des transitions électroniques du bismuth, de l'antimoine et du tellure.

II. Etalonnage de l'EDS du MET

1. Problématique

L'analyse des photons X émis à la surface de l'échantillon s'effectue avec une photodiode (Si-Li) et l'intensité de chaque raie dépend alors de l'intensité et de l'énergie du faisceau incident, de la probabilité affectant chacune des transitions, de la configuration spatiale du détecteur et de la surface de l'échantillon. Lorsque la poire d'interaction contient plusieurs éléments, le rapport d'intensité des pics caractéristiques de deux éléments permet une analyse semi-quantitative de ce volume via l'équation simplifiée suivante:

$$\text{Équation 77 : } \frac{c_1}{c_2} = k_{12} \frac{I_{n_1}}{I_{n_2}}$$

où k_{12} est le facteur de Cliff-Lorimer dont la détermination est indispensable pour la réalisation de mesures semi-quantitatives des éléments 1 et 2. Ce coefficient peut être déduit de mesures de référence effectuées sur une gamme d'échantillons étalons de composition connue.

2. Démarche

Dans le but d'étalonner l'EDS, plusieurs échantillons étalons de compositions différentes ont été élaborés. Des films de tellure de bismuth dopé à l'antimoine ont été électrodéposés sur des substrats d'inox dans différentes conditions électrochimiques. Les échantillons ont ensuite été préparés de façon à être analysés de manière comparative par microsonde de Castaing (Electron Probe Micro Analysis EPMA) et par EDS. Des schémas représentatifs de cette préparation sont donnés sur la Figure 119.

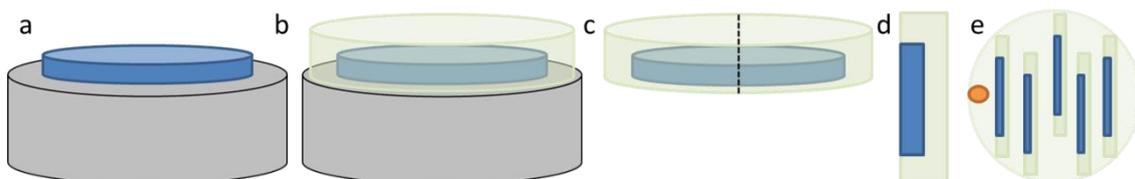


Figure 119 : Schémas de préparation des échantillons pour analyses EPMA et EDS [279].

Les films de tellurure de bismuth dopés à l'antimoine déposés sur substrat d'inox (a) ont été enrobés avec une résine epoxy (EpoFix Resin, Struers) (b). Le film enrobé a ensuite été séparé du substrat puis coupé en deux parties (c). Une partie du film enrobé a été conservée pour la découpe ultra-microtome (d) tandis que l'autre partie a de nouveau été enrobée en position verticale, par ensemble de cinq échantillons, pour être analysée par EPMA (e). La face faisant apparaître la tranche des films a ensuite été polie avec une solution colloïdale de diamant (1 μm) puis recouverte d'une fine couche de carbone de quelques nanomètres d'épaisseur.

Une partie des analyses ont donc été réalisées par microsonde de Castaing (JEOL Superprobe 8900R), technique qui consiste en l'acquisition d'un spectre de rayons X émis lors du bombardement électronique d'un échantillon. Le volume d'analyse et de l'ordre de μm^3 et dépend de la densité du matériau. L'analyse du spectre, effectuée à l'aide d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde muni d'un régulateur de courant, permet l'analyse chimique quantitative des éléments compris entre le bore et l'uranium par comparaison avec des étalons de référence.

Dix mesures, réparties sur la tranche, ont été réalisées sur chaque échantillon et l'analyse quantitative est obtenue par comparaison avec les spectres mesurés pour des standards de stibine Sb_2S_3 et de tellurure de bismuth Bi_2Te_3 . Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'analyse quantitative boucle à 100 %, indiquant une rugosité de surface négligeable et l'absence de vides dans le volume excité.

En complément, des analyses ont été faites par EDS sur des tranches, de 80 et 140 nm d'épaisseur, prélevées par ultra-microtomie (LEICA EM UC6) puis déposées sur grilles MET (Figure 120). Les mesures EDS ont été réalisées avec l'équipement du MET, à intensité constante, sur une dizaine de points comme pour les analyses EPMA.

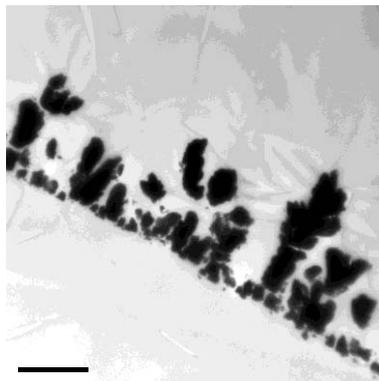


Figure 120 : Vue sur la tranche d'un film de tellurure de bismuth dopé à l'antimoine.

A noter sur cette figure que le film enrobé a une épaisseur supérieure à 5 μm due à la diffusion du film dans la résine.

3. Résultats

Les moyennes des pourcentages atomiques mesurés pour chaque échantillon par microsonde de Castaing sont données dans le Tableau 67.

Echantillon	Moyenne			Ecart-type		
	Bi (% at.)	Sb (% at.)	Te (% at.)	Bi (% at.)	Sb (% at.)	Te (% at.)
1	20,82	1,84	77,34	0,86	0,59	1,07
2	11,10	16,89	72,01	0,57	0,78	0,55
3	7,09	18,38	74,53	0,41	0,56	0,58
4	3,45	25,51	71,05	0,14	0,56	0,63
5	8,4	41,2	50,4	1,08	4,44	4,35
6	5,8	36	58	0,88	0,77	1,24
7	15,6	26	58,4	1,12	1,56	1,50
8	21	25	54	1,48	2,38	1,89
9	12	28	60	1,62	1,53	2,45
10	11,2	33	56	0,59	0,58	0,77

Tableau 67 : Pourcentages atomiques moyens et écarts-type mesurés pour chaque échantillon par microsonde de Castaing.

Les mesures EDS réalisées avec le MET se présentent sous la forme d'un spectre qui fait apparaître les raies caractéristiques de chacun des éléments présents dans le volume analysé. Ainsi, en plus du bismuth, de l'antimoine et du tellure présents dans l'échantillon, les raies de l'oxygène ou encore du carbone et du cuivre qui constituent la grille MET peuvent également être identifiées (Figure 121).

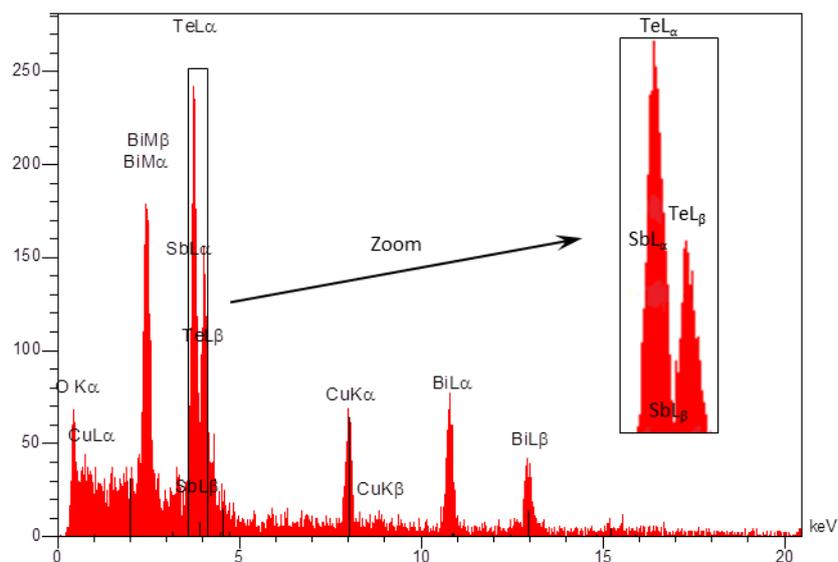


Figure 121 : Spectre EDS caractéristique de l'émission de rayons X à partir d'une zone de l'échantillon excitée par un faisceau d'électrons accélérés à 200 keV.

Les analyses semi-quantitatives ont été réalisées à l'aide du logiciel Spirit (Princeton Gamma-Tech, Inc) à partir des raies L_{α} du bismuth, de l'antimoine et du tellure. Nous pouvons noter la superposition des pics relatifs aux raies L_{α} de Sb et Te.

Les moyennes des pourcentages atomiques mesurés pour chaque échantillon par EPMA sont données dans le Tableau 68. Les résultats semblent indépendants de l'épaisseur de la tranche démontrant des valeurs moyennes et écarts-type similaires dans les deux cas.

Echantillon	Moyenne			Ecart-type		
	Bi (% at.)	Sb (% at.)	Te (% at.)	Bi (% at.)	Sb (% at.)	Te (% at.)
1	25,30	2,20	72,50	9,20	1,14	9,49
2	13,20	18,40	68,40	2,66	1,65	1,84
3	10,30	19,30	70,40	2,21	0,48	2,41
4	3,90	27,70	68,40	1,10	0,82	1,65
5	9,6	48,2	42,2	0,88	4,47	3,70
6	7,2	39,8	53	0,64	0,71	0,35
7	21,6	29,2	49,2	2,22	4,31	2,83
8	27,8	25,4	46,8	0,90	0,53	0,76
9	16,2	29	54,8	1,07	0,58	0,90
10	14,8	34,2	51	1,21	0,69	0,82

Tableau 68 : Pourcentages atomiques moyens et écarts-type mesurés pour chaque échantillon par EDS.

Les valeurs obtenues par les deux méthodes ont ensuite été comparées et les droites de calibrations résultantes sont données en Figure 122.

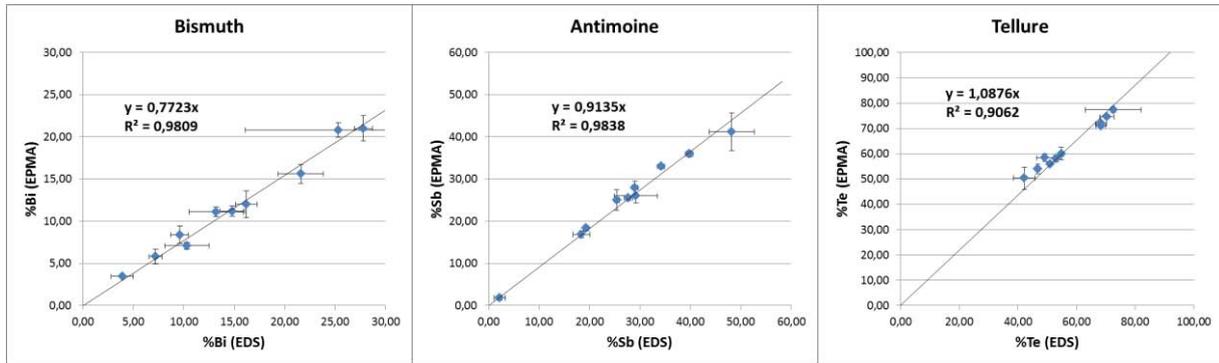


Figure 122 : Droites de calibration des données EDS du bismuth, de l'antimoine et du tellure.

Ces droites de calibrations ont été déterminées par régression linéaire des points tracés en % at. (EPMA) = % at. (EDS) et montrent que l'EDS surestime largement la concentration du bismuth et dans une moindre mesure celle de l'antimoine tandis qu'il sous-estime celle du tellure. Ainsi une composition plus proche de la réalité peut être obtenue à partir des pentes de chacune de ces droites si celles-ci sont considérées comme facteur de correction. A noter qu'une erreur peut tout de même subsister car la surface des nanofils est cylindrique alors que celle des films utilisés pour cet étalonnage est plane. Or, la distribution spatiale des rayons X émis par l'échantillon est intimement liée à la topographie de la surface émettrice.

4. Conclusion

En conclusion de ces travaux d'étalonnage de l'EDS du MET, des facteurs correctifs ont pu être déterminés grâce à des analyses croisées EPMA/EDS. Ainsi en multipliant les valeurs données par l'EDS par les facteurs correctifs mesurés à l'aide des droites de calibration, des valeurs et une composition globale plus proches de la réalité peuvent être déterminées.

Bibliographie

-
- [1] B. Lenoir, *Introduction à la thermoélectricité*, Ecole thématique de thermoélectricité (2012).
- [2] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*, Nat. Mater. **7** (2008) 105-14.
- [3] G.D. Mahan, Good thermoelectrics, in: H. Ehrenreich, F. Spaepen (Eds), Solid State Physics, Vol 51: Advances in Research and Applications, Elsevier Academic Press Inc, San Diego, 1998, pp. 81-157.
- [4] K. Biswas, J.Q. He, I.D. Blum, C.I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, *High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures*, Nature **489** (2012) 414-8.
- [5] L.D. Zhao, S.H. Lo, Y.S. Zhang, H. Sun, G.J. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, *Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals*, Nature **508** (2014) 373-+.
- [6] www.greenteq.com, **Février 2012** (2012).
- [7] *Mon corps est une pile*, 01net Magazine **Mars 2014** (2014) 32-5.
- [8] M. Telkes, *SOLAR THERMOELECTRIC GENERATORS*, Journal of Applied Physics **25** (1954) 765-77.
- [9] M. Telkes, *POWER OUTPUT OF THERMOELECTRIC GENERATORS*, Journal of Applied Physics **25** (1954) 1058-9.
- [10] J.M. Corbeau, *Le thermo-électrique révolutionne le solaire*, Les cahiers du monde des sciences **#2** (Fév/Mars/Avril 2014) 36-8.
- [11] BE Etats-Unis, Embassy de France aux Etats-Unis **341** (13-09-2013) www.bulletins-electroniques.com/actualites/73918.htm.
- [12] A.F. Ioffe, *Semiconductors, thermoelements and thermoelectric cooling*, ed. Infosearch. (1957).
- [13] H.J. Goldsmid, R.W. Douglas, *THE USE OF SEMICONDUCTORS IN THERMOELECTRIC REFRIGERATION*, British Journal of Applied Physics **5** (1954) 386-90.
- [14] C.H.L. Goodman, *THE PREDICTION OF SEMICONDUCTING PROPERTIES IN INORGANIC COMPOUNDS*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **6** (1958) 305-14.
- [15] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *EFFECT OF QUANTUM-WELL STRUCTURES ON THE THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT*, Physical Review B **47** (1993) 12727-31.
- [16] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT OF A ONE-DIMENSIONAL CONDUCTOR*, Physical Review B **47** (1993) 16631-4.
- [17] Y. Wang, N. Herron, *NANOMETER-SIZED SEMICONDUCTOR CLUSTERS - MATERIALS SYNTHESIS, QUANTUM SIZE EFFECTS, AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES*, Journal of Physical Chemistry **95** (1991) 525-32.
- [18] H.J. Goldsmid, *Thermoelectric refrigeration*, Plenum Press: New-York (1964).
- [19] A.Y. Morsy, S.S. Fouad, E. Hashem, A.A. Elshazly, *OPTICAL-PROPERTIES OF THERMALLY DEPOSITED BISMUTH TELLURIDE IN THE WAVELENGTH RANGE OF 2.5-10 MU-M*, Acta Physica Polonica A **80** (1991) 819-25.
- [20] T.W. Cornelius, M.E. Toimil-Molares, R. Neumann, G. Fahsold, R. Lovrincic, A. Pucci, S. Karim, *Quantum size effects manifest in infrared spectra of single bismuth nanowires*, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 3.
- [21] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.P. Fleurial, P. Gogna, *New directions for low-dimensional thermoelectric materials*, Advanced Materials **19** (2007) 1043-53.
-

- [22] A. Balandin, K.L. Wang, *Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells*, Journal of Applied Physics **84** (1998) 6149-53.
- [23] B. Qiu, L. Sun, X.L. Ruan, *Lattice thermal conductivity reduction in Bi₂Te₃ quantum wires with smooth and rough surfaces: A molecular dynamics study*, Physical Review B **83** (2011).
- [24] E. Donges, *UBER CHALKOGENOHALOGENIDE DES DREIWERTIGEN ANTIMONS UND WISMUTS .3. UBER TELLUROHALOGENIDE DES DREIWERTIGEN ANTIMONS UND WISMUTS UND UBER ANTIMON-TELLURID UND WISMUT(III)-TELLURID UND WISMUT(III)-SELENID*, Z. Anorg. Allg. Chem. **265** (1951) 56-61.
- [25] Greenawa.DI, G. Harbeke, *BAND STRUCTURE OF BISMUTH TELLURIDE BISMUTH SELENIDE AND THEIR RESPECTIVE ALLOYS*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **26** (1965) 1585-&.
- [26] A.V. Ioffe, A.F. Ioffe, *Thermal conductivity of semiconductor solid solutions*, Fiz. Tverd. Tela (S.-Peterburg) **2** (1960) 781-92.
- [27] J.C. Tedenac, *Les matériaux actuels de la thermoélectricité, bilan et perspectives*, Ecole thématique de thermoélectricité (2012).
- [28] P.W. Lange, *A comparison of Bi₂Te₃ with Bi₂Te₂S*, Naturwissenschaften **27** (1939) 133-4.
- [29] M.H. Francombe, *Structure-cell data and expansion coefficients of bismuth telluride*, Br. J. Appl. Phys. **9** (1958) 415-17.
- [30] J.R. Wiese, L. Muldower, *LATTICE CONSTANTS OF BI₂TE₃-BI₂SE₃ SOLID SOLUTION ALLOYS*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **15** (1960) 13-6.
- [31] R.F. Brebrick, *CHARACTERIZATION OF PHASES IN 50/60 AT PERCENT TE REGION OF BI-TE SYSTEM BY X-RAY POWDER DIFFRACTION PATTERNS*, J. Appl. Crystallogr. **1** (1968) 241-&.
- [32] J.R. Drabble, C.H.L. Goodman, *CHEMICAL BONDING IN BISMUTH TELLURIDE*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **5** (1958) 142-4.
- [33] J.O. Jenkins, R.W. Ure, J.A. Rayne, *ELASTIC-MODULI AND PHONON PROPERTIES OF BI₂TE₃*, Physical Review B **5** (1972) 3171-&.
- [34] W. Kullmann, J. Geurts, W. Richter, N. Lehner, H. Rauh, U. Steigenberger, G. Eichhorn, R. Geick, *EFFECT OF HYDROSTATIC AND UNIAXIAL PRESSURE ON STRUCTURAL-PROPERTIES AND RAMAN ACTIVE LATTICE-VIBRATIONS IN BI₂TE₃*, Phys. Status Solidi B-Basic Res. **125** (1984) 131-8.
- [35] C. Frantz, *Synthèse électrochimique de nanofils de Bi₂Te₃ dans des matrices poreuses en polycarbonate*, Thèse de l'Université Paul Verlaine, Metz (2011).
- [36] M.M. Stasova, N.K. Abrikosov, *X-ray diffraction study of a solid solution in a bismuth-antimony-tellurium system*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **6** (1970) 1090-4.
- [37] J.J. Ritter, P. Maruthamuthu, *Synthesis of Fine-Powder Polycrystalline Bi-Se-Te, Bi-Sb-Te, and Bi-Sb-Se-Te Alloys*, Inorg. Chem. **36** (1997) 260-3.
- [38] T.L. Anderson, H.B. Krause, *Refinement of the antimony telluride and diantimony ditelluride selenide structures and their relation to nonstoichiometric antimony telluride selenide (Sb₂Te₃-ySe_y) compounds*, Acta Crystallogr., Sect. B **30** (1974) 1307-10.
- [39] M. Chitroub, S. Scherrer, H. Scherrer, *Anisotropy of the selenium diffusion coefficient in bismuth telluride*, J. Phys. Chem. Solids **61** (2000) 1693-701.
- [40] S.N. Chizhevskaya, L.E. Shelimova, V.S. Zemskov, V.I. Kosyakov, D.V. Malakhov, *EXPERT ESTIMATION AND MATCHING OF DATA ON THE PHASE-DIAGRAM OF THE BI-TE SYSTEM*, Inorg. Mater. **30** (1994) 1-8.

- [41] V. P., O. H., C. K., *ASM Alloy Phase Diagrams Center*, ASM International, Materials Park, OH, USA (2006-2014).
- [42] C.B. Satterthwaite, R.W. Ure, *ELECTRICAL AND THERMAL PROPERTIES OF BI₂TE₃*, *Physical Review* **108** (1957) 1164-70.
- [43] A.A. Zhukov, V.V. Frolov, S.V. Davydov, V.R. Roshchina, N.N. Kuleshova, *ON THE MELTING-POINT OF MASTER ALLOY BI₂TE₃*, *Russ. Metall.* (1983) 153-4.
- [44] N.K. Abrikosov, L.V. Poretskaya, *The ternary system Sb-Bi-Te*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1** (1965) 503-10.
- [45] N.K. Abrikosov, V.F. Bankina, L.A. Kolomoets, N.V. Dzhaliashvili, *DEVIATION OF SOLID-SOLUTION FROM STOICHIOMETRIC CROSS-SECTION BI₂TE₃-SB₂TE₃ NEAR COMPOSITION BI_{0.5}SB_{1.5}TE₃*, *Inorg. Mater.* **13** (1977) 677-9.
- [46] T. Caillat, M. Carle, D. Perrin, H. Scherrer, S. Scherrer, *Study of the bismuth-antimony-tellurium ternary phase diagram*, *J. Phys. Chem. Solids* **53** (1992) 227-32.
- [47] T.C. Harman, B. Paris, S.E. Miller, H.L. Goering, *PREPARATION AND SOME PHYSICAL PROPERTIES OF BI₂TE₃, SB₂TE₃, AND AS₂TE₃*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2** (1957) 181-90.
- [48] J. Horak, K. Cermak, L. Koudelka, *Energy formation of antisite defects in doped Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃ crystals*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **47** (1986) 805-9.
- [49] G.R. Miller, C.Y. Li, *EVIDENCE FOR EXISTENCE OF ANTISTRUCTURE DEFECTS IN BISMUTH TELLURIDE BY DENSITY MEASUREMENTS*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **26** (1965) 173-&.
- [50] J.P. Fleurial, *Elaboration et caractérisation de monocristaux de Bi₂Te₃ de haute qualité : optimisation de leurs propriétés thermoélectriques*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (1988).
- [51] U. Birkholz, *UNTERSUCHUNG DER INTERMETALLISCHEN VERBINDUNG BI₂TE₃ SOWIE DER FESTEN LOSUNGEN BI₂-XSBXTE₃ UND BI₂TE₃-XSEX HINSICHTLICH IHRER EIGNUNG ALS MATERIAL FÜR HALBLEITER-THERMOELEMENTE*, *Zeitschrift Für Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie* **13** (1958) 780-92.
- [52] F.D. Rosi, B. Abeles, R.V. Jensen, *MATERIALS FOR THERMOELECTRIC REFRIGERATION*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **10** (1959) 191-200.
- [53] H.J. Goldsmid, *RECENT STUDIES OF BISMUTH TELLURIDE AND ITS ALLOYS*, *Journal of Applied Physics* **32** (1961) 2198-&.
- [54] G. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, SPRINGER, 2001.
- [55] G. Bardi, M.L. Cafaro, V.D. Gianfreda, V. Piacente, *VAPORIZATION BEHAVIOR AND THE VAPOR-PRESSURE OF SOLID BI₂TE₃*, *High Temperature Science* **16** (1983) 377-85.
- [56] H. Bando, K. Koizumi, Y. Oikawa, K. Daikohara, V.A. Kulbachinskii, H. Ozaki, *The time-dependent process of oxidation of the surface of Bi₂Te₃ studied by x-ray photoelectron spectroscopy*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12** (2000) 5607-16.
- [57] M.S. Sander, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *Structure of bismuth telluride nanowire arrays fabricated by electrodeposition into porous anodic alumina templates*, *Chemistry of Materials* **15** (2003) 335-9.

- [58] E.J. Menke, M.A. Brown, Q. Li, J.C. Hemminger, R.M. Penner, *Bismuth telluride (Bi₂Te₃) nanowires: Synthesis by cyclic electrodeposition/stripping, thinning by electrooxidation, and electrical power generation*, *Langmuir* **22** (2006) 10564-74.
- [59] <http://www.inrs.fr/>.
- [60] M.P. Singh, C.M. Bhandari, *Thermoelectric properties of bismuth telluride quantum wires*, *Solid State Communications* **127** (2003) 649-54.
- [61] I. Bejenari, V. Kantser, *Thermoelectric properties of bismuth telluride nanowires in the constant relaxation-time approximation*, *Physical Review B* **78** (2008) 12.
- [62] Y.A. Boikov, B.M. Gol'tsman, V.A. Kutasov, *Thermal conductivity of Bi₂(Te, Se)₃ films*, *Soviet Physics Solid State*. **20** (1978) 3002-05.
- [63] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, N. ElMasry, *MOCVD of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications*, *J. Cryst. Growth* **170** (1997) 817-21.
- [64] R. Venkatasubramanian, *Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures*, *Physical Review B* **61** (2000) 3091-7.
- [65] M.N. Touzelbaev, P. Zhou, R. Venkatasubramanian, K.E. Goodson, *Thermal characterization of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ superlattices*, *Journal of Applied Physics* **90** (2001) 763-7.
- [66] A.I. Hochbaum, R.K. Chen, R.D. Delgado, W.J. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P.D. Yang, *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*, *Nature* **451** (2008) 163-U5.
- [67] A.I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.K. Yu, W.A. Goddard, J.R. Heath, *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials*, *Nature* **451** (2008) 168-71.
- [68] D.A. Borca-Tasciuc, G. Chen, A. Prieto, M.S. Martin-Gonzalez, A. Stacy, T. Sands, M.A. Ryan, J.P. Fleurial, *Thermal properties of electrodeposited bismuth telluride nanowires embedded in amorphous alumina*, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 6001-3.
- [69] C.L. Chen, Y.Y. Chen, S.J. Lin, J.C. Ho, P.C. Lee, C.D. Chen, S.R. Harutyunyan, *Fabrication and Characterization of Electrodeposited Bismuth Telluride Films and Nanowires*, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 3385-9.
- [70] M.M. Rojo, S. Grauby, J.M. Rampnoux, O. Caballero-Calero, M. Martin-Gonzalez, S. Dilhaire, *Fabrication of Bi₂Te₃ nanowire arrays and thermal conductivity measurement by 3 omega-scanning thermal microscopy*, *Journal of Applied Physics* **113** (2013).
- [71] W. Wang, Q.H. Huang, F.L. Jia, J. Zhu, *Electrochemically assembled p-type Bi₂Te₃ nanowire arrays*, *Journal of Applied Physics* **96** (2004) 615-8.
- [72] R. Mannam, M. Agarwal, A. Roy, V. Singh, K. Varahramyan, D. Davis, *Electrodeposition and Thermoelectric Characterization of Bismuth Telluride Nanowires*, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) B871-B5.
- [73] R.S. Mannam, D. Davis, *High Seebeck Coefficient BiSbTe Nanowires*, *Electrochemical and Solid State Letters* **13** (2010) P15-P7.
- [74] S. Bassler, T. Bohnert, J. Gooth, C. Schumacher, E. Pippel, K. Nielsch, *Thermoelectric power factor of ternary single-crystalline Sb₂Te₃- and Bi₂Te₃-based nanowires*, *Nanotechnology* **24** (2013).
- [75] A.J. Moseley, J. Thompson, P. Kightley, R.H. Wallis, D.J. Stirland, *CODE - A NOVEL SINGLE STEP MOVPE TECHNIQUE FOR THE FABRICATION OF LOW-DIMENSIONAL DEVICES, QUANTUM WIRES AND QUANTUM DOTS*, *J. Cryst. Growth* **108** (1991) 203-18.

- [76] N. Koguchi, K. Ishige, S. Takahashi, *NEW SELECTIVE MOLECULAR-BEAM EPITAXIAL-GROWTH METHOD FOR DIRECT FORMATION OF GAAS QUANTUM DOTS*, J. Vac. Sci. Technol. B **11** (1993) 787-90.
- [77] T.C. Harman, M.P. Walsh, B.E. Laforge, G.W. Turner, *Nanostructured thermoelectric materials*, Journal of Electronic Materials **34** (2005) L19-L22.
- [78] Dedi, P.-C. Lee, C.-H. Chien, G.-P. Dong, W.-C. Huang, C.-L. Chen, C.-M. Tseng, S.R. Harutyunyan, C.-H. Lee, Y.-Y. Chen, *Stress-induced growth of single-crystalline lead telluride nanowires and their thermoelectric transport properties*, Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 023115/1-5.
- [79] R. Tena-Zaera, E. Alleno, S. Bastide, C. Lévy-clément, C. Godart, *Synthèse de nanoparticules de chalcogénures de bismuth a partir de H₂X (X=Te, Se) générés in-situ par voie électrochimie*, Matériaux 2006, Dijon, 2006.
- [80] T. Rajh, O.I. Micic, A.J. Nozik, *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SURFACE-MODIFIED COLLOIDAL CDTE QUANTUM DOTS*, Journal of Physical Chemistry **97** (1993) 11999-2003.
- [81] F.L.S.K.T.B.-T.G.R. A. Purkayastha, *Low-Temperature, Template-Free Synthesis of Single-Crystal Bismuth Telluride Nanorods*, Advanced Materials **18** (2006) 496-500.
- [82] W. Shim, J. Ham, K.I. Lee, W.Y. Jeung, M. Johnson, W. Lee, *On-Film Formation of Bi Nanowires with Extraordinary Electron Mobility*, Nano Letters **9** (2009) 18-22.
- [83] J. Ham, W. Shim, D.H. Kim, S. Lee, J. Roh, S.W. Sohn, K.H. Oh, P.W. Voorhees, W. Lee, *Direct Growth of Compound Semiconductor Nanowires by On-Film Formation of Nanowires: Bismuth Telluride*, Nano Letters **9** (2009) 2867-72.
- [84] J. Ham, J. Kang, J.S. Noh, W. Lee, *Self-assembled Bi interconnections produced by on-film formation of nanowires for in situ device fabrication*, Nanotechnology **21** (2010) 5.
- [85] E.J. Menke, Q. Li, R.M. Penner, *Bismuth telluride (Bi₂Te₃) nanowires synthesized by cyclic electrodeposition/stripping coupled with step edge decoration*, Nano Letters **4** (2004) 2009-14.
- [86] Y. Deng, C.W. Nan, G.D. Wei, L. Guo, Y.H. Lin, *Organic-assisted growth of bismuth telluride nanocrystals*, Chemical Physics Letters **374** (2003) 410-5.
- [87] Y. Deng, C.W. Cui, N.L. Zhang, T.H. Ji, Q.L. Yang, L. Guo, *Bi₂Te₃-Te nanocomposite formed by epitaxial growth of Bi₂Te₃ sheets on Te rod*, Journal of Solid State Chemistry **179** (2006) 1575-80.
- [88] H. Yu, P.C. Gibbons, W.E. Buhro, *Bismuth, tellurium, and bismuth telluride nanowires*, Journal of Materials Chemistry **14** (2004) 595-602.
- [89] X.A. Fan, J.Y. Yang, Z. Xie, K. Li, W. Zhu, X.K. Duan, C.J. Xiao, Q.Q. Zhang, *Bi₂Te₃ hexagonal nanoplates and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ nanocomposites*, Journal of Physics D-Applied Physics **40** (2007) 5975-9.
- [90] G.E. Possin, *A METHOD FOR FORMING VERY SMALL DIAMETER WIRES*, Review of Scientific Instruments **41** (1970) 772-&.
- [91] W.D. Williams, N. Giordano, *FABRICATION OF 80-Å METAL WIRES*, Review of Scientific Instruments **55** (1984) 410-2.
- [92] C.R. Martin, *NANOMATERIALS - A MEMBRANE-BASED SYNTHETIC APPROACH*, Science **266** (1994) 1961-6.

- [93] Z.B. Zhang, J.Y. Ying, M.S. Dresselhaus, *Bismuth quantum-wire arrays fabricated by a vacuum melting and pressure injection process*, Journal of Materials Research **13** (1998) 1745-8.
- [94] Z.B. Zhang, D. Gekhtman, M.S. Dresselhaus, J.Y. Ying, *Processing and characterization of single-crystalline ultrafine bismuth nanowires*, Chemistry of Materials **11** (1999) 1659-65.
- [95] P. Jones, T.E. Huber, J. Melngailis, J. Barry, M.H. Ervin, T.S. Zheleva, A. Nikolaeva, L. Konopko, M. Graf, *IEEE*, Electrical contact resistance of bismuth telluride nanowires, *IEEE*, New York, 2006.
- [96] W. Wang, F.L. Jia, Q.H. Huang, J.Z. Zhang, *A new type of low power thermoelectric micro-generator fabricated by nanowire array thermoelectric material*, Microelectronic Engineering **77** (2005) 223-9.
- [97] A.F. Gibson, T.S. Moss, *THE PHOTOCONDUCTIVITY OF BISMUTH SULPHIDE AND BISMUTH TELLURIDE*, Proceedings of the Physical Society of London Section A **63** (1950) 176-7.
- [98] O. T., U.T., T. T., N. N., K. T., Trans. IEEE of Japan 111-B (1991) 670.
- [99] S. S., M.I., Y. K., Proceedings of the 13th Int. Conf. On Thermoelectrics (1994).
- [100] W.R. George, R. Sharples, J.E. Thompson, *THE SINTERING OF BISMUTH TELLURIDE*, Proceedings of the Physical Society of London **74** (1959) 768-70.
- [101] T. Tokiai, T. Uesugi, K. Koumoto, *RELATIONSHIP BETWEEN THERMOELECTRIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE ON N-TYPE (Bi₂Te₃)_{0.95} (Bi₂Se₃)_{0.05} CERAMICS PREPARED FROM MIXED POWDERS*, J. Ceram. Soc. Jpn. **103** (1995) 917-22.
- [102] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y.C. Lan, A. Minnich, B. Yu, X.A. Yan, D.Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.Y. Chen, J.M. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren, *High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys*, Science **320** (2008) 634-8.
- [103] N.K. Abrikosov, T.E. Svechnikova, S.N. Chizhevskaya, *DOPING SINGLE-CRYSTALS OF SOLID-SOLUTION Bi₂Te_{2.88}Se_{0.12} WITH HALIDES OF GROUP-V ELEMENTS*, Inorg. Mater. **14** (1978) 32-4.
- [104] R.A. Laudise, W.A. Sunder, R.L. Barns, R.J. Cava, T.Y. Kometani, *CZOCHELSKI GROWTH OF DOPED SINGLE-CRYSTALS OF Bi₂Te₃*, J. Cryst. Growth **94** (1989) 53-61.
- [105] W.M. Yim, F.D. Rosi, *COMPOUND TELLURIDES AND THEIR ALLOYS FOR PELTIER COOLING - REVIEW*, Solid-State Electronics **15** (1972) 1121-&.
- [106] J. Nagao, E. Hatta, K. Mukasa, *Inelastic electron tunneling into p-Bi₂Te₃ crystals*, Journal of Applied Physics **83** (1998) 4807-9.
- [107] W.J. Xie, X.F. Tang, Y.G. Yan, Q.J. Zhang, T.M. Tritt, *High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure*, Journal of Applied Physics **105** (2009).
- [108] T. Zhang, Q.S. Zhang, J. Jiang, Z. Xiong, J.M. Chen, Y.L. Zhang, W. Li, G.J. Xu, *Enhanced thermoelectric performance in p-type BiSbTe bulk alloy with nanoinclusion of ZnAlO*, Appl. Phys. Lett. **98** (2011).
- [109] A. Dauscher, A. Thomy, H. Scherrer, *Pulsed laser deposition of Bi₂Te₃ thin films*, Thin Solid Films **280** (1996) 61-6.
- [110] R.S. Makala, K. Jagannadham, B.C. Sales, *Pulsed laser deposition of Bi₂Te₃-based thermoelectric thin films*, Journal of Applied Physics **94** (2003) 3907-18.

- [111] C. Machet, P. Lebon, A. Septier, *A THERMOELECTRIC RECEPTOR WITH THIN-LAYER SEMICONDUCTOR ELEMENTS WITH A HIGH-SENSITIVITY AND LARGE SURFACE-AREA*, Vide-Sci. Techn. Appl. **37** (1982) 125-41.
- [112] Y.H. Shing, Y. Chang, A. Mirshafii, L. Hayashi, S.S. Roberts, J.Y. Josefowicz, N. Tran, *SPUTTERED BI₂TE₃ AND PBTE THIN-FILMS*, J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films **1** (1983) 503-6.
- [113] F. Volklein, V. Baier, U. Dillner, E. Kessler, *TRANSPORT-PROPERTIES OF FLASH-EVAPORATED (BI_{1-X}SBX)₂TE₃ FILMS .1. OPTIMIZATION OF FILM PROPERTIES*, Thin Solid Films **187** (1990) 253-62.
- [114] M. Kashiwagi, S. Hirata, K. Harada, Y.Q. Zheng, K. Miyazaki, M. Yahiro, C. Adachi, *Enhanced figure of merit of a porous thin film of bismuth antimony telluride*, Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 3.
- [115] Z.W. Yu, X.L. Wang, Y. Du, C. Zhang, *Fabrication and Magneto-Transport Properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ Thin Films on Glass by Pulsed Laser Deposition*, Nanosci. Nanotechnol. Lett. **4** (2012) 656-9.
- [116] T.C. Harman, D.L. Spears, M.P. Walsh, *PbTe/Te superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit*, Journal of Electronic Materials **28** (1999) L1-L4.
- [117] T. Koga, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus, J.L. Liu, K.L. Wang, *Experimental proof-of-principle investigation of enhanced Z(3D)T in (001) oriented Si/Ge superlattices*, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1490-2.
- [118] E. Charles, E. Groubert, A. Boyer, *STRUCTURAL AND ELECTRICAL-PROPERTIES OF BISMUTH TELLURIDE FILMS GROWN BY THE MOLECULAR-BEAM TECHNIQUE*, J. Mater. Sci. Lett. **7** (1988) 575-7.
- [119] A. Boulouz, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, M. Boulouz, A. Foucaran, A. Boyer, *Preparation and characterization of MOCVD bismuth telluride thin films*, J. Cryst. Growth **194** (1998) 336-41.
- [120] A. Boulouz, S. Chakraborty, A. Giani, F.P. Delannoy, A. Boyer, J. Schumann, *Transport properties of V-VI semiconducting thermoelectric BiSbTe alloy thin films and their application to micromodule Peltier devices*, Journal of Applied Physics **89** (2001) 5009-14.
- [121] L. Scidone, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *Electroless method for Bi₂Te₃ film deposition*, Materials Letters **59** (2005) 746-8.
- [122] M. Takahashi, Y. Oda, T. Ogino, S. Furuta, *ELECTRODEPOSITION OF BI-TE ALLOY-FILMS*, J. Electrochem. Soc. **140** (1993) 2550-3.
- [123] P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films*, Journal of Materials Chemistry **6** (1996) 773-9.
- [124] J.P. Fleurial, G.J. Snyder, J. Patel, J.A. Herman, T. Caillat, B. Nasmith, E.A. Kolawa, *Miniaturized radioisotope solid state power sources*, in: M.S. ElGenk (Ed) Space Technology and Applications International Forum, Pts 1 and 2, Amer Inst Physics, Melville, 2000, pp. 1500-7.
- [125] Y. Miyazaki, T. Kajitani, *Preparation of Bi₂Te₃ films by electrodeposition*, J. Cryst. Growth **229** (2001) 542-6.
- [126] M. Martin-Gonzalez, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *Insights into the electrodeposition of Bi₂Te₃*, J. Electrochem. Soc. **149** (2002) C546-C54.
- [127] S. Golia, M. Arora, R.K. Sharma, A.C. Rastogi, Fh, *Electrochemically deposited bismuth telluride thin films*, Current Applied Physics **3** (2003) 195-7.

- [128] S. Michel, N. Stein, M. Schneider, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *Optimization of chemical and electrochemical parameters for the preparation of n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} thin films by electrodeposition*, J. Appl. Electrochem. **33** (2003) 23-7.
- [129] F.H. Li, Q.H. Huang, W. Wang, *Investigations on the electrodeposition behaviors of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ thin film from nitric acid baths*, Electrochim. Acta **54** (2009) 3745-52.
- [130] Y.-B. Zhu, W. Wang, *Microstructure and thermoelectric properties of p-type Bi-Sb-Te-Se thin films prepared by electrodeposition method*, Thin Solid Films **520** (2012) 2474-8.
- [131] D. Banga, J.L. Lensch-Falk, D.L. Medlin, V. Stavila, N.Y.C. Yang, D.B. Robinson, P.A. Sharma, *Periodic Modulation of Sb Stoichiometry in Bi₂Te₃/Bi_{2-x}Sb_xTe₃ Multilayers Using Pulsed Electrodeposition*, Cryst. Growth Des. **12** (2012) 1347-53.
- [132] J.D. Klein, R.D. Herrick, D. Palmer, M.J. Sailor, C.J. Brumlik, C.R. Martin, *ELECTROCHEMICAL FABRICATION OF CADMIUM CHALCOGENIDE MICRODIODE ARRAYS*, Chemistry of Materials **5** (1993) 902-4.
- [133] J.L. Stickney, S.D. Rosasco, D. Song, M.P. Soriaga, A.T. Hubbard, *SUPER-LATTICES FORMED BY ELECTRODEPOSITION OF SILVER ON IODINE-PRETREATED Pt(111) - STUDIES BY LEED, AUGER-SPECTROSCOPY AND ELECTROCHEMISTRY*, Surface Science **130** (1983) 326-47.
- [134] L. Piraux, J.M. George, J.F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, A. Fert, *GIANT MAGNETORESISTANCE IN MAGNETIC MULTILAYERED NANOWIRES*, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2484-6.
- [135] C.L. Hsu, S.J. Chang, H.C. Hung, Y.R. Lin, C.J. Huang, Y.K. Tseng, I.C. Chen, *Vertical single-crystal ZnO nanowires grown on ZnO : Ga/glass templates*, IEEE Trans. Nanotechnol. **4** (2005) 649-54.
- [136] B. Illy, B.A. Shollock, J.L. MacManus-Driscoll, M.P. Ryan, *Electrochemical growth of ZnO nanoplates*, Nanotechnology **16** (2005) 320-4.
- [137] Y.K. Tseng, C.T. Chia, C.Y. Tsay, L.J. Lin, H.M. Cheng, C.Y. Kwo, I.C. Chen, *Growth of epitaxial needlelike ZnO nanowires on GaN films*, J. Electrochem. Soc. **152** (2005) G95-G8.
- [138] W. Zhu, J.Y. Yang, X.H. Gao, S.Q. Bao, X.A. Fan, T.J. Zhang, K. Cui, *Effect of potential on bismuth telluride thin film growth by electrochemical atomic layer epitaxy*, Electrochim. Acta **50** (2005) 4041-7.
- [139] W. Zhu, J.Y. Yang, X.H. Gao, J. Hou, S.Q. Bao, X.A. Fan, *The underpotential deposition of bismuth and tellurium on cold rolled silver substrate by ECALE*, Electrochim. Acta **50** (2005) 5465-72.
- [140] W. Zhu, J.Y. Yang, J. Hou, X.H. Gao, S.Q. Bao, X.A. Fan, *Optimization of the formation of bismuth telluride thin film by using ECALE*, Journal of Electroanalytical Chemistry **585** (2005) 83-8.
- [141] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars & Cie - Paris (1963).
- [142] G. Jung, C.K. Rhee, *Two electrochemical processes for the deposition of Sb on Au(100) and Au(111): irreversible adsorption and underpotential deposition*, J. Electroanal. Chem. **436** (1997) 277-80.
- [143] F.H. Li, W. Wang, *Electrochemical reduction process of Sb(III) on Au substrate*, in: I. Kim (Ed) Proceedings Ict 07: Twenty-Sixth International Conference on Thermoelectrics, Ieee, New York, 2008, pp. 424-7.
- [144] M.P.R. Panicker, M. Knaster, F.A. Kroger, *CATHODIC DEPOSITION OF CDTE FROM AQUEOUS-ELECTROLYTES*, J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 566-72.

- [145] F.A. Kroger, *CATHODIC DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF METALLIC OR SEMICONDUCTING BINARY-ALLOYS OR COMPOUNDS*, J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 2028-34.
- [146] C.M. Shen, X.G. Zhang, H.L. Li, *Influence of different deposition potentials on morphology and structure of CdSe films*, Appl. Surf. Sci. **240** (2005) 34-41.
- [147] M. Takahashi, Y. Katou, K. Nagata, S. Furuta, *THE COMPOSITION AND CONDUCTIVITY OF ELECTRODEPOSITED BI-TE ALLOY-FILMS*, Thin Solid Films **240** (1994) 70-2.
- [148] M.N. Mamedov, S.A. Kuliev, A.G. Alieva, A.M. Skundin, *Polarization in electrodeposition of a bismuth-tellurium alloy from chloride-fluoride electrolytes*, Russ. J. Electrochem. **34** (1998) 1094-7.
- [149] W. Glatz, L. Durrer, E. Schwyter, C. Hierold, *Novel mixed method for the electrochemical deposition of thick layers of $Bi_{2+x}Te_{3-x}$ with controlled stoichiometry*, Electrochim. Acta **54** (2008) 755-62.
- [150] J.P. Fleurial, A. Borshchevsky, M.A. Ryan, W.M. Phillips, J.G. Snyder, T. Caillat, E.A. Kolawa, J.A. Herman, P. Mueller, M. Nicolet, *Development of thick-film thermoelectric microcoolers using electrochemical deposition*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **545** (1999) 493-500.
- [151] D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *Comparative study of the electrochemical preparation of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , and $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ films*, Thin Solid Films **483** (2005) 44-9.
- [152] D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *Pulsed electrodeposition of $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ thermoelectric thin films*, J. Appl. Electrochem. **36** (2006) 449-54.
- [153] V. Richoux, S. Diliberto, C. Boulanger, *Pulsed Electroplating: a Derivate Form of Electrodeposition for Improvement of $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ Thin Films*, Journal of Electronic Materials **39** (2010) 1914-9.
- [154] X.H. Li, E. Koukharenko, I.S. Nandhakumar, J. Tudor, S.P. Beeby, N.M. White, *High density p-type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ nanowires by electrochemical templating through ion-track lithography*, Physical Chemistry Chemical Physics **11** (2009) 3584-90.
- [155] S.K. Lim, M.Y. Kim, T.S. Oh, *Thermoelectric properties of the bismuth-antimony-telluride and the antimony-telluride films processed by electrodeposition for micro-device applications*, Thin Solid Films **517** (2009) 4199-203.
- [156] J. Kuleshova, E. Koukharenko, X.H. Li, N. Frety, I.S. Nandhakumar, J. Tudor, S.P. Beeby, N.M. White, *Optimization of the Electrodeposition Process of High-Performance Bismuth Antimony Telluride Compounds for Thermoelectric Applications*, Langmuir **26** (2010) 16980-5.
- [157] F. Li, W. Wang, *Electrodeposition of $Bi_xSb_{2-x}Te_y$ thermoelectric thin films from nitric acid and hydrochloric acid systems*, **255** (2009) 4225-31.
- [158] F.H. Li, W. Wang, J.P. Gao, *Electrodeposition of $Bi_xSb_{2-x}Te_y$ Thermoelectric Films from DMSO Solution*, Journal of Electronic Materials **39** (2010) 1562-5.
- [159] F. Golgovici, A. Cojocaru, M. Nedelcu, T. Visan, *Cathodic Deposition of Components in $BiSbTe$ Ternary Compounds as Thermoelectric Films Using Choline-Chloride-Based Ionic Liquids*, Journal of Electronic Materials **39** (2010) 2079-84.
- [160] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, B. Bolle, *Effect of electrochemical deposition conditions on the crystallographic texture of bismuth telluride alloys*, J. Cryst. Growth **296** (2006) 227-33.

- [161] S. Michel, *Contribution à l'élaboration d'électrodépôts de matériaux thermoélectriques de type Bi₂Te₃ et Bi₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃*, Thèse de l'Université de Metz (2003).
- [162] H. Scherrer, S. Scherrer, Bismuth telluride, antimony telluride, and their solid solutions, CRC, 1995, pp. 211-37.
- [163] G.Q. Zhang, W. Wang, X.G. Li, *Enhanced Thermoelectric Properties of Core/Shell Heterostructure Nanowire Composites*, *Advanced Materials* **20** (2008) 3654-+.
- [164] S.H. Kim, B.K. Park, *Effects of Te nanowire microstructure and Bi³⁺ reduction rate on Bi₂Te₃ nanotubes*, *Journal of Applied Physics* **108** (2010).
- [165] F. Xiao, B. Yoo, K.H. Lee, N.V. Myung, *Synthesis of Bi₂Te₃ nanotubes by galvanic displacement*, *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007) 10068-+.
- [166] I.U. Schuchert, M.E. Toimil-Molares, D. Dobrev, J. Vetter, R. Neumann, M. Martin, *Electrochemical copper deposition in etched ion track membranes - Experimental results and a qualitative kinetic model*, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C189-C94.
- [167] M. Rauber, J. Brotz, J.L. Duan, J. Liu, S. Muller, R. Neumann, O. Picht, M.E. Toimil-Molares, W. Ensinger, *Segmented All-Platinum Nanowires with Controlled Morphology through Manipulation of the Local Electrolyte Distribution in Fluidic Nanochannels during Electrodeposition*, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 22502-7.
- [168] L. Li, Y.W. Yang, X.H. Huang, G.H. Li, L.D. Zhang, *Fabrication and characterization of single-crystalline ZnTe nanowire arrays*, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 12394-8.
- [169] T.W. Cornelius, M.E. Toimil-Molares, R. Neumann, S. Karim, *Finite-size effects in the electrical transport properties of single bismuth nanowires*, *Journal of Applied Physics* **100** (2006) 5.
- [170] X.C. Xu, L.D. Chen, C.F. Wang, Q. Yao, C.D. Feng, *Template synthesis of heterostructured polyaniline/Bi₂Te₃ nanowires*, *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 2163-6.
- [171] X.H. Li, B. Zhou, L. Pu, J.J. Zhu, *Electrodeposition of Bi₂Te₃ and Bi₂Te₃ derived alloy nanotube Arrays*, *Crystal Growth & Design* **8** (2008) 771-5.
- [172] F.H. Xue, G.T. Fei, B. Wu, P. Cui, L.D. Zhang, *Direct electrodeposition of highly dense Bi/Sb superlattice nanowire arrays*, *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 15348-9.
- [173] F.X. B. Yoo, K. N. Bozhilov, J. Herman, M. A. Ryan, N. V. Myung,, *Electrodeposition of Thermoelectric Superlattice Nanowires*, *Advanced Materials* **19** (2007) 296-9.
- [174] W. Wang, G. Zhang, X. Li, *Manipulating Growth of Thermoelectric Bi₂Te₃/Sb Multilayered Nanowire Arrays*, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 15190-4.
- [175] S.A. Sapp, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, *Template synthesis of bismuth telluride nanowires*, *Advanced Materials* **11** (1999) 402-4.
- [176] M. Martin-Gonzalez, G.J. Snyder, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *Direct electrodeposition of highly dense 50 nm Bi₂Te₃-ySey nanowire arrays*, *Nano Letters* **3** (2003) 973-7.
- [177] M. Martin-Gonzalez, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *High-density 40 nm diameter Sb-rich Bi₂-xSbxTe₃ nanowire arrays*, *Advanced Materials* **15** (2003) 1003-+.
- [178] F. Xiao, B.Y. Yoo, K.H. Lee, N.S.V. Myung, *Electro-transport studies of electrodeposited (Bi(1-x)Sbx)₂Te₃ nanowires*, *Nanotechnology* **18** (2007).

- [179] M. Sima, E. Vasile, *Study of electrodeposition of (Bi,Sb)₂Te₃ nanowires by voltammetric methods and electrochemical impedance spectroscopy*, J. Optoelectron. Adv. Mater. **13** (2011) 1597-602.
- [180] L. Trahey, C.R. Becker, A.M. Stacy, *Electrodeposited bismuth telluride nanowire arrays with uniform growth fronts*, Nano Letters **7** (2007) 2535-9.
- [181] O. Picht, *Growth and characterization of bismuth telluride nanowires*, Thèse de l'Université de Heidelberg, Allemagne (2010).
- [182] I. Bejenari, V. Kantser, A.A. Balandin, *Thermoelectric properties of electrically gated bismuth telluride nanowires*, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **81** (2010) 075316/1-/14.
- [183] N. Peranio, E. Leister, W. Tollner, O. Eibl, K. Nielsch, *Stoichiometry Controlled, Single-Crystalline Bi₂Te₃ Nanowires for Transport in the Basal Plane*, Advanced Functional Materials **22** (2012) 151-6.
- [184] P.C. Lee, H.C. Chen, C.M. Tseng, W.C. Lai, C.H. Lee, C.S. Chang, Y.Y. Chen, *Thermoelectric Properties of an Individual Bi_{1.75}Sb_{0.25}Te_{2.02} Nanowire*, Chin. J. Phys. **51** (2013) 854-61.
- [185] S. Muller, C. Schotz, O. Picht, W. Sigle, P. Kopold, M. Rauber, I. Alber, R. Neumann, M.E. Toimil-Molares, *Electrochemical Synthesis of Bi_{1-x}Sb_x Nanowires with Simultaneous Control on Size, Composition, and Surface Roughness*, Crystal Growth & Design **12** (2012) 615-21.
- [186] W.L. Wang, C.C. Wan, Y.Y. Wang, *Investigation of Electrodeposition of Bi₂Te₃ nanowires into nanoporous alumina templates with a rotating electrode*, Journal of Physical Chemistry B **110** (2006) 12974-80.
- [187] L. Li, Y. Yang, X. Huang, G. Li, L. Zhang, *Pulsed electrodeposition of single-crystalline Bi₂Te₃ nanowire arrays*, Nanotechnology **17** (2006) 1706-12.
- [188] O. Picht, S. Muller, I. Alber, M. Rauber, J. Lensch-Falk, D.L. Medlin, R. Neumann, M.E. Toimil-Molares, *Tuning the Geometrical and Crystallographic Characteristics of Bi₂Te₃ Nanowires by Electrodeposition in Ion-Track Membranes*, J. Phys. Chem. C **116** (2012) 5367-75.
- [189] C. Frantz, N. Stein, Y. Zhang, E. Bouzy, O. Picht, M.E. Toimil-Molares, C. Boulanger, *Electrodeposition of bismuth telluride nanowires with controlled composition in polycarbonate membranes*, Electrochim. Acta **69** (2012) 30-7.
- [190] J.H. Zhou, C.G. Jin, J.H. Seol, X.G. Li, L. Shi, *Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires*, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 3.
- [191] J. Lee, S. Farhangfar, L. Cagnon, R. Scholz, U. Gosele, K. Nielsch, *Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi₂Te₃ nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition*, Nanotechnology **19** (2008) 8.
- [192] A. Mavrokefalos, A.L. Moore, M.T. Pettes, L. Shi, W. Wang, X.G. Li, *Thermoelectric and structural characterizations of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires*, Journal of Applied Physics **105** (2009) 8.
- [193] J. Lee, Y. Kim, L. Cagnon, U. Gosele, K. Nielsch, *Power factor measurements of bismuth telluride nanowires grown by pulsed electrodeposition*, Physica Status Solidi-Rapid Research Letters **4** (2010) 43-5.
- [194] D. Pinisetty, D. Davis, E.J. Podlaha-Murphy, M.C. Murphy, A.B. Karki, D.P. Young, R.V. Devireddy, *Characterization of electrodeposited bismuth-tellurium nanowires and nanotubes*, Acta Mater. **59** (2011) 2455-61.

- [195] A.L. Prieto, M.S. Sander, M.S. Martin-Gonzalez, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *Electrodeposition of Ordered Bi₂Te₃ Nanowire Arrays*, J. Am. Chem. Soc. **123** (2001) 7160-1.
- [196] M.S. Sander, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *Fabrication of high-density, high aspect ratio, large-area bismuth telluride nanowire arrays by electrodeposition into porous anodic alumina templates*, Advanced Materials **14** (2002) 665-7.
- [197] C.G. Jin, X.Q. Xiang, C. Jia, W.F. Liu, W.L. Cai, L.Z. Yao, X.G. Li, *Electrochemical fabrication of large-area, ordered Bi₂Te₃ nanowire arrays*, Journal of Physical Chemistry B **108** (2004) 1844-7.
- [198] K.G. Biswas, T.D. Sands, B.A. Cola, X.F. Xu, *Thermal conductivity of bismuth telluride nanowire array-epoxy composite*, Appl. Phys. Lett. **94** (2009).
- [199] E. Koukharenko, X. Li, I. Nandhakumar, N. Frety, S.P. Beeby, D. Cox, M.J. Tudor, B. Schiedt, C. Trautmann, A. Bertsch, N.M. White, *Towards a nanostructured thermoelectric generator using ion-track lithography*, Journal of Micromechanics and Microengineering **18** (2008) 9.
- [200] V.A. Ditlov, A.U. Gatchegov, W. Enge, F. Petersen, M. Danziger, A. Schulz, V. Trofimov, *The radial etching velocity for tracks in polymer film*, Radiat. Meas. **28** (1997) 137-44.
- [201] H. Schnell, G. Fritz, Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen faser- und filmbildenden Polycarbonaten, Deutsches Patentamt, 1958.
- [202] M. Colonna, C. Berti, E. Binassi, M. Fiorini, S. Sullalti, F. Acquasanta, S. Karanam, D.J. Brunelle, *Synthesis and characterization of sulfonated telechelic bisphenol A polycarbonate ionomers*, React. Funct. Polym. **71** (2011) 1001-7.
- [203] O. Haba, I. Itakura, M. Ueda, S. Kuze, *Synthesis of polycarbonate from dimethyl carbonate and bisphenol-A through a non-phosgene process*, J. Polym. Sci. Pol. Chem. **37** (1999) 2087-93.
- [204] B.A. Sweileh, Y.M. Al-Hiari, M.H. Kailani, H.A. Mohammad, *Synthesis and Characterization of Polycarbonates by Melt Phase Interchange Reactions of Alkylene and Arylene Diacetates with Alkylene and Arylene Diphenyl Dicarbonates*, Molecules **15** (2010) 3661-82.
- [205] A.M. Glauert, *Fixation, Dehydration and Embedding of Biological Specimens*, Practical Methods in Electron Microscopy (1975) 130-48.
- [206] C. Amatore, J.M. Saveant, D. Tessier, *KINETICS OF ELECTRON-TRANSFER TO ORGANIC-MOLECULES AT SOLID ELECTRODES IN ORGANIC MEDIA*, Journal of Electroanalytical Chemistry **146** (1983) 37-45.
- [207] E. Roy, *Elaboration électrochimique et caractérisations de nanofils d'antimoine et d'or*, Thèse de l'Université de Marne-La-Vallée (2002).
- [208] F. Dehaye, E. Balanzat, E. Ferain, R. Legras, *Chemical modifications induced in bisphenol A polycarbonate by swift heavy ions*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **209** (2003) 103-12.
- [209] Y.M. Sun, Z.Y. Zhu, Z.G. Wang, Y.F. Jin, J. Liu, M.D. Hou, Q.X. Zhang, *Swift heavy ion induced amorphisation and chemical modification in polycarbonate*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **209** (2003) 188-93.
- [210] F. Petersen, W. Enge, *ENERGY-LOSS DEPENDENT TRANSVERSAL ETCHING RATES OF HEAVY-ION TRACKS IN PLASTIC*, Radiat. Meas. **25** (1995) 43-6.

- [211] P.Y. Apel, A.P. Akimenko, I.V. Blonskaya, T. Cornelius, R. Neumann, K. Schwartz, R. Spohr, C. Trautmann, *Etching of nanopores in polycarbonate irradiated with swift heavy ions at 15 K*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **245** (2006) 284-7.
- [212] P.Y. Apel, I.V. Blonskaya, T.W. Cornelius, R. Neumann, R. Spohr, K. Schwartz, V.A. Skuratov, C. Trautmann, *Influence of temperature during irradiation on the structure of latent track in polycarbonate*, Radiat. Meas. **44** (2009) 759-62.
- [213] T.W. Cornelius, et al., *Nanopores in track-etched polymer membranes characterized by small-angle x-ray scattering*, Nanotechnology **21** (2010) 155702.
- [214] W. Desorbo, *ULTRAVIOLET EFFECTS AND AGING EFFECTS ON ETCHING CHARACTERISTICS OF FISSION TRACKS IN POLYCARBONATE FILM*, Nuclear Tracks and Radiation Measurements **3** (1979) 13-32.
- [215] Z. Zhu, Y. Maekawa, H. Koshikawa, Y. Suzuki, N. Yonezawa, M. Yoshida, *Role of UV light illumination and DMF soaking in production of PET ion track membranes*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **217** (2004) 449-56.
- [216] G. Pepy, P. Boesecke, A. Kuklin, E. Manceau, B. Schiedt, Z. Siwy, M. Toulemonde, C. Trautmann, *Cylindrical nanochannels in ion-track polycarbonate membranes studied by small-angle X-ray scattering*, J. Appl. Crystallogr. **40** (2007) S388-S92.
- [217] T.W. Cornelius, P.Y. Apel, B. Schiedt, C. Trautmann, M.E. Toimil-Molares, S. Karim, R. Neumann, *Investigation of nanopore evolution in ion track-etched polycarbonate membranes*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **265** (2007) 553-7.
- [218] A.L. Prieto, M. Martin-Gonzalez, J. Keyani, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *The electrodeposition of high-density, ordered arrays of Bi_{1-x}Sb_x nanowires*, Journal of the American Chemical Society **125** (2003) 2388-9.
- [219] M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogata, *Initial stages of electrodeposition of metal nanowires in nanoporous templates*, Electrochim. Acta **53** (2007) 205-12.
- [220] Y. Lourié, *Aide-mémoire de chimie analytique*, Editions de Moscou (1975).
- [221] P. Braun, M. Moeder, S. Schrader, P. Popp, P. Kusch, W. Engewald, *Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17 alpha-ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry*, J. Chromatogr. A **988** (2003) 41-51.
- [222] T. Artham, M. Doble, *Fouling and Degradation of Polycarbonate in Seawater: Field and Lab Studies*, J. Polym. Environ. **17** (2009) 170-80.
- [223] G. Grause, K. Sugawara, T. Mizoguchi, T. Yoshioka, *Pyrolytic hydrolysis of polycarbonate in the presence of earth-alkali oxides and hydroxides*, Polym. Degrad. Stabil. **94** (2009) 1119-24.
- [224] A.A. Pud, S.P. Rogalsky, G.S. Shapoval, V.G. Voloshchuk, *Indirect electrochemical reductive degradation of polycarbonates*, Teor. Eksp. Khimiya **34** (1998) 319-23.
- [225] A.A. Pud, S.P. Rogalsky, G.S. Shapoval, *Electrochemical properties of organic low molecular carbonates and polycarbonates at the cathode*, Teor. Eksp. Khimiya **34** (1998) 376-9.

- [226] R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor, A. Kaldor, *CORRESPONDENCE BETWEEN ELECTRON-BINDING ENERGY AND CHEMISORPTION REACTIVITY OF IRON CLUSTERS*, Physical Review Letters **54** (1985) 1494-7.
- [227] R.R. Adzic, J. Wang, B.M. Ocko, *STRUCTURE OF METAL ADLAYERS DURING THE COURSE OF ELECTROCATALYTIC REACTIONS - O-2 REDUCTION ON AU(111) WITH TL ADLAYERS IN ACID-SOLUTIONS*, Electrochim. Acta **40** (1995) 83-9.
- [228] G.K. Boschloo, A. Goossens, J. Schoonman, *Investigation of the potential distribution in porous nanocrystalline TiO₂ electrodes by electrolyte electroreflection*, Journal of Electroanalytical Chemistry **428** (1997) 25-32.
- [229] L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D'Urzo, *A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition*, International Journal of Electrochemical Science **3** (2008) 356-408.
- [230] J.M.D. Rodriguez, J.A.H. Melian, J.P. Pena, *Determination of the real surface area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry*, J. Chem. Educ. **77** (2000) 1195-7.
- [231] M. Szklarczyk, M. Strawski, M.L. Donten, M. Donten, *A study of tubular nanostructures formation in the pores of membrane electrode*, Electrochem. Commun. **6** (2004) 880-6.
- [232] M. Strawski, M. Szklarczyk, *Diffusive transport of electroactive species in sub-micron diameter pores of membrane electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry **624** (2008) 39-44.
- [233] W.J. Li, *Electrodeposition of bismuth telluride films from a nonaqueous solvent*, Electrochim. Acta **54** (2009) 7167-72.
- [234] H.P. Nguyen, M. Wu, J. Su, R.J.M. Vullers, P.M. Vereecken, J. Fransaer, *Electrodeposition of bismuth telluride thermoelectric films from a nonaqueous electrolyte using ethylene glycol*, Electrochim. Acta **68** (2012) 9-17.
- [235] W.J. Li, W.L. Yu, C.Y. Yen, *Pulsed electrodeposition of Bi₂Te₃ and Bi₂Te₃/Te nanowire arrays from a DMSO solution*, Electrochim. Acta **58** (2011) 510-5.
- [236] F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo, Y. Rheem, K.H. Lee, N.V. Myung, *Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures*, Electrochim. Acta **53** (2008) 8103-17.
- [237] C. Boulanger, *Thermoelectric material electroplating: a historical review*, Journal of Electronic Materials (2010).
- [238] K. Tittes, A. Bund, W. Plieth, A. Bentien, S. Paschen, M. Plötner, H. Gräfe, W. Fischer, *Electrochemical deposition of Bi₂Te₃ for thermoelectric microdevices*, Journal of Solid State Electrochemistry **V7** (2003) 714-23.
- [239] M. Takahashi, M. Kojima, S. Sato, N. Ohnisi, A. Nishiwaki, K. Wakita, T. Miyuki, S. Ikeda, Y. Muramatsu, *Electric and thermoelectric properties of electrodeposited bismuth telluride (Bi₂Te₃) films*, Journal of Applied Physics **96** (2004) 5582-7.
- [240] B.Y. Yoo, C.K. Huang, J.R. Lim, J. Herman, M.A. Ryan, J.P. Fleurial, N.V. Myung, *Electrochemically deposited thermoelectric n-type Bi₂Te₃ thin films*, Electrochim. Acta **50** (2005) 4371-7.
- [241] V.R. S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, *Influence of pulsed electrodeposition on stoichiometry and thermoelectric properties of bismuth telluride films*, physica status solidi (a) **205** (2008) 2340-4.
- [242] R. Rostek, V. Sklyarenko, P. Woias, *Influence of vapor annealing on the thermoelectric properties of electrodeposited Bi₂Te₃*, J. Mater. Res. **26** (2011) 1785-90.

- [243] J.L. Lensch-Falk, D. Banga, P.E. Hopkins, D.B. Robinson, V. Stavila, P.A. Sharma, D.L. Medlin, *Electrodeposition and characterization of nano-crystalline antimony telluride thin films*, *Thin Solid Films* **520** (2012) 6109-17.
- [244] K. Park, F. Xiao, B.Y. Yoo, Y. Rheem, N.V. Myung, *Electrochemical deposition of thermoelectric Sb_xTe_y thin films and nanowires*, *Journal of Alloys and Compounds* **485** (2009) 362-6.
- [245] C. Schumacher, K.G. Reinsberg, L. Akinsinde, S. Zastrow, S. Heiderich, W. Toellner, G. Rampelberg, C. Detavernier, J.A.C. Broekaert, K. Nielsch, J. Bachmann, *Optimization of electrodeposited p-doped Sb_2Te_3 thermoelectric films by millisecond potentiostatic pulses*, *Adv. Energy Mater.* **2** (2012) 345-52.
- [246] K. Tittes, W. Plieth, *Electrochemical deposition of ternary and binary systems from an alkaline electrolyte - a demanding way for manufacturing p-doped bismuth and antimony tellurides for the use in thermoelectric elements*, *Journal of Solid State Electrochemistry* **11** (2007) 155-64.
- [247] X.L. Li, K.F. Cai, H. Li, *Electrochemical Deposition and Characterization of $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ Thermoelectric Thin Film*, *Rare Metal Materials and Engineering* **39** (2010) 1302-5.
- [248] C.J.M. Pingarron, A.R. Gallego, B.P. Sanchez, *Potentiometric determination of stability constants of bismuth(III) complexes*, *Analisis* **12** (1984) 358-63.
- [249] S. Kotrly, L. Sucha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Horwood, 1985.
- [250] S.X. Wen, R.R. Corderman, F. Seker, A.P. Zhang, L. Denault, M.L. Blohm, *Kinetics and initial stages of bismuth telluride electrodeposition*, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) C595-C602.
- [251] P. Delahay, T. Berzins, *THEORY OF ELECTROLYSIS AT CONSTANT CURRENT WITH PARTIAL OR TOTAL CONTROL BY DIFFUSION - APPLICATION TO THE STUDY OF COMPLEX IONS*, *Journal of the American Chemical Society* **75** (1953) 2486-93.
- [252] P. Delahay, G. Mamantov, *VOLTAMMETRY AT CONSTANT CURRENT - REVIEW OF THEORETICAL PRINCIPLES*, *Analytical Chemistry* **27** (1955) 478-83.
- [253] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New-York **2nd ed.** (2000) 318-20.
- [254] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, J.M. Lecuire, *Galvanostatic and potentiostatic deposition of bismuth telluride films from nitric acid solution: effect of chemical and electrochemical parameters*, *J. Cryst. Growth* **277** (2005) 274-83.
- [255] P. Heo, K. Hagiwara, R. Ichino, M. Okido., *Electrodeposition and Thermoelectric Characterization of Bi_2Te_3* , *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) C213-C7.
- [256] Y. Ma, E. Ahlberg, Y. Sun, B.B. Iversen, A.E.C. Palmqvist, *Thermoelectric Characteristics of Electrochemically Deposited Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 Thin Films of Relevance to Multilayer Preparation*, *J. Electrochem. Soc.* **159** (2012) D50-D8.
- [257] Y. Cao, Z.G. Zeng, Y.L. Liu, X.P. Zhang, C. Shen, X.H. Wang, Z.X. Gan, H. Wu, Z.Y. Hu, *Electrodeposition and Thermoelectric Characterization of (00L)-Oriented Bi_2Te_3 Thin Films on Silicon with Seed Layer*, *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) D565-D9.
- [258] H. Jung, N.V. Myung, *Electrodeposition of antimony telluride thin films from acidic nitrate-tartrate baths*, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 5611-5.

- [259] M.Y. Kim, T.S. Oh, *Processing and Thermoelectric Performance Characterization of Thin-Film Devices Consisting of Electrodeposited Bismuth Telluride and Antimony Telluride Thin-Film Legs*, Journal of Electronic Materials **40** (2011) 759-64.
- [260] F.H. Li, W. Wang, *Electrodeposition of $BixSb_{2-x}Te_y$ thermoelectric thin films from nitric acid and hydrochloric acid systems*, Appl. Surf. Sci. **255** (2009) 4225-31.
- [261] C. Schonenberger, B.M.I. vanderZande, L.G.J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Kruger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, *Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: Electrochemistry and morphology*, Journal of Physical Chemistry B **101** (1997) 5497-505.
- [262] G. Tourillon, L. Pontonnier, J.P. Levy, V. Langlais, *Electrochemically synthesized Co and Fe nanowires and nanotubes*, Electrochemical and Solid State Letters **3** (2000) 20-3.
- [263] S. Valizadeh, J.M. George, P. Leisner, L. Hultman, *Electrochemical deposition of Co nanowire arrays; quantitative consideration of concentration profiles*, Electrochim. Acta **47** (2001) 865-74.
- [264] T. Ito, A.A. Audi, G.P. Dible, *Electrochemical characterization of recessed nanodisk-array electrodes prepared from track-etched membranes*, Analytical Chemistry **78** (2006) 7048-53.
- [265] A.M.T. Vanderputten, J.W.G. Debakker, *GEOMETRICAL EFFECTS IN THE ELECTROLESS METALLIZATION OF FINE METAL PATTERNS*, J. Electrochem. Soc. **140** (1993) 2221-8.
- [266] I.F. Cheng, L.D. Whiteley, C.R. Martin, *ULTRAMICROELECTRODE ENSEMBLES - COMPARISON OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL RESPONSES AND EVALUATION OF ELECTROANALYTICAL DETECTION LIMITS*, Analytical Chemistry **61** (1989) 762-6.
- [267] J.C. Hulteen, V.P. Menon, C.R. Martin, *Template preparation of nanoelectrode ensembles - Achieving the 'pure-radial' electrochemical-response limiting case*, J. Chem. Soc.-Faraday Trans. **92** (1996) 4029-32.
- [268] D. Perera, T. Ito, *Cyclic voltammetry on recessed nanodisk-array electrodes prepared from track-etched polycarbonate membranes with 10-nm diameter pores*, Analyst **135** (2010) 172-6.
- [269] M. Strawski, M. Szklarczyk, *Determination of diffusion coefficients of o-alkoxyanilines by RDE technique at platinum electrode*, Journal of Electroanalytical Chemistry **641** (2010) 23-7.
- [270] T. Gueshi, K. Tokuda, H. Matsuda, *VOLTAMMETRY AT PARTIALLY COVERED ELECTRODES .2. LINEAR POTENTIAL SWEEP AND CYCLIC VOLTAMMETRY*, Journal of Electroanalytical Chemistry **101** (1979) 29-38.
- [271] L. Sun, C.L. Chien, P.C. Searson, *Fabrication of nanoporous single crystal mica templates for electrochemical deposition of nanowire arrays*, Journal of Materials Science **35** (2000) 1097-103.
- [272] A. Szabo, D.K. Cope, D.E. Tallman, P.M. Kovach, R.M. Wightman, *Chronoamperometric current at hemicylinder and band microelectrodes. Theory and experiment*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **217** (1987) 417-23.
- [273] A. Szabo, *Theory of the current at microelectrodes: application to ring electrodes*, J. Phys. Chem. **91** (1987) 3108-11.
- [274] L. Philippe, N. Kacem, J. Michler, *Electrochemical deposition of metals inside high aspect ratio nanoelectrode array: Analytical current expression and multidimensional kinetic model for cobalt nanostructure synthesis*, J. Phys. Chem. C **111** (2007) 5229-35.

- [275] M.B. Hariri, A. Dolati, R.S. Moakhar, *The potentiostatic electrodeposition of gold nanowire/nanotube in H₂AuCl₄ solutions based on the model of recessed cylindrical ultramicroelectrode array*, J. Electrochem. Soc. **160** (2013) D279-D288.
- [276] M.M. Rojo, O.C. Calero, A.F. Lopeandia, J. Rodriguez-Viejo, M. Martin-Gonzalez, *Review on measurement techniques of transport properties of nanowires*, Nanoscale **5** (2013) 11526-44.
- [277] M.E. Toimil-Molares, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I.U. Schuchert, J. Vetter, *Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes*, Advanced Materials **13** (2001) 62-+.
- [278] C. Frantz, N. Stein, L. Gravier, S. Granville, C. Boulanger, *Electrodeposition and Characterization of Bismuth Telluride Nanowires*, Journal of Electronic Materials **39** (2010) 2043-8.
- [279] J. Schoenleber, *Synthèse de nanofils de matériaux thermoélectriques*, Institut Jean Lamour, Université Paul Verlaine, Metz (2011).

Listes des Figures

<i>Figure 1 : Pouvoir thermoélectrique associé au couple de matériaux a-b.</i>	<i>7</i>
<i>Figure 2 : Classification des matériaux selon leur coefficient Seebeck à 300 K [1].</i>	<i>8</i>
<i>Figure 3 : Classification des matériaux selon leur résistivité électrique à 300 K [1].</i>	<i>10</i>
<i>Figure 4 : Classification des matériaux selon leur conductivité thermique à 300 K [1].</i>	<i>12</i>
<i>Figure 5 : Représentation graphique des trois grandeurs physiques et du facteur de mérite en fonction de la concentration de porteurs de charge, calculé pour Bi_2Te_3 [2].</i>	<i>13</i>
<i>Figure 6 : Schémas de principe de modules thermoélectriques fonctionnant comme générateur électrique (a) ou refroidisseur (b) [6].</i>	<i>14</i>
<i>Figure 7 : Représentations, pour différentes valeurs de ZT_m, du rendement d'un générateur thermoélectrique en fonction de T_c à $T_f = 300$ K et du COP d'un réfrigérateur en fonction de T_f à $T_c = 300$ K [1].</i>	<i>16</i>
<i>Figure 8 : Classification des principaux matériaux thermoélectriques par représentation du facteur de mérite adimensionnel en fonction de la température [1].</i>	<i>18</i>
<i>Figure 9 : Evolution chronologique de la valeur maximale de ZT pour les principaux matériaux thermoélectriques à basse, moyenne et haute température [1].</i>	<i>19</i>
<i>Figure 10 : Densité d'états électroniques (DOS) en fonction de l'énergie E pour différentes dimensions de confinement [21].</i>	<i>21</i>
<i>Figure 11 : Structure cristalline de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ en maille rhomboédrique(gauche), hexagonale (centre) ou par empilement d'atomes (droite) [35].</i>	<i>24</i>
<i>Figure 12 : Diagramme de phase du système BiTe [41].</i>	<i>25</i>
<i>Figure 13 : Diagramme de phase du système BiSbTe [41].</i>	<i>26</i>
<i>Figure 14 : Graphiques montrant les compositions optimales à atteindre selon le coefficient Seebeck pour le composé binaire (a) et selon la conductivité thermique pour le composé ternaire (b) [50, 54].</i>	<i>27</i>
<i>Figure 15 : Cinétique d'oxydation surfacique du tellure de bismuth sur une période de 6000 heures (a) avec zoom sur les 300 premières heures (b) [56].</i>	<i>28</i>
<i>Figure 16 : Diagramme d'équilibres potentiel/pH du système bismuth/eau à 25°C [141].</i>	<i>34</i>
<i>Figure 17 : Diagramme d'équilibres potentiel/pH du système antimoine/eau à 25°C [141].</i>	<i>35</i>
<i>Figure 18 : Diagramme d'équilibres potentiel/pH du système tellure/eau à 25°C [141].</i>	<i>36</i>
<i>Figure 19 : Images MEB de la tranche de membranes d'alumine A20 (a) et A100 (b).</i>	<i>48</i>
<i>Figure 20 : Images MEB de la surface d'une membrane A20 (a, b) et d'une membrane A100 (c, d)....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 21 : Schématisation des vitesses d'attaque v_T et v_B sur une vue en coupe d'une zone irradiée (a) et visualisation des formes possibles de pores observables pour le polycarbonate (b-e) [181].</i>	<i>52</i>
<i>Figure 22 : Droite d'étalonnage de l'attaque chimique sélective des membranes GX.</i>	<i>54</i>
<i>Figure 23 : Images MEB de la surface des membranes GX suivant différents temps d'immersion dans la solution d'attaque de NaOH 6M à 50°C.</i>	<i>55</i>
<i>Figure 24 : Droite d'étalonnage de l'attaque chimique sélective des membranes GX+.</i>	<i>56</i>
<i>Figure 25 : Image MEB de la tranche d'une membrane GX (a) et d'une membrane GX+ (b).</i>	<i>57</i>

Figure 26 : Image MEB de la tranche de membranes W50 (a) et I50PC (b).	59
Figure 27 : Images MEB de la surface d'une membrane W50 (a, b) et d'une membrane I50PC (c, d).	60
Figure 28 : Image MEB de la tranche d'une membrane I50PI.	61
Figure 29 : Images MEB de la surface d'une membrane I50PI.	62
Figure 30 : Analyses par DRX des dépôts de platine réalisés par pulvérisation cathodique sous vide primaire et vide secondaire.	64
Figure 31 : Images MEB des deux faces d'une membrane GSI ; (a) face brillante, (b) face mate.	65
Figure 32 : Schéma d'une vue en coupe d'un pore recouvert par le substrat métallique par pulvérisation cathodique en fonction du temps de dépôt.	65
Figure 33 : Images 3D de la surface des dépôts de platine réalisés, sur plaque de verre, sous vide primaire (a) et vide secondaire (b).	66
Figure 34 : Schéma du montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour les études avec membranes en tant qu'électrode de travail.	68
Figure 35 : Voltampérogrammes réalisés sur des membranes G120 métallisées au platine, sous vide primaire et secondaire, dans un électrolyte HNO ₃ 1M, AcT 0,6M à 50 mV/s.	70
Figure 36 : Voltampérogramme réalisé sur une plaque de verre platinée de surface 1,05cm ² dans un électrolyte H ₂ SO ₄ 0,5M à 50mV/s (en gris la zone intégrée pour déterminée la surface réelle).	71
Figure 37 : Schémas, de membranes mésoporeuses, montrant (en rouge) la surface immergée (a) et la surface exposée (b) prises en compte pour les calculs de surface effective.	72
Figure 38 : Représentation graphique des surfaces réelles calculées pour les membranes de recherche.	75
Figure 39 : Schémas de profil et de face de l'électrode utilisée.	81
Figure 40 : Etudes par voltampérométrie cyclique de l'influence de la concentration en acide tartrique sur les signaux électrochimiques du système de l'antimoine.	82
Figure 41 : Voltampérométries cycliques du bismuth réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec chacun des électrolytes a, b et c (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail (0,02 cm ² (a), 0,07 cm ² (b), 1 cm ² (c)).	93
Figure 42 : Voltampérométries cycliques de l'antimoine réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec chacun des électrolytes d et e (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail (0,02 cm ² (a), 0,07 cm ² (b), 1 cm ² (c)).	95
Figure 43 : Voltampérométries cycliques du tellure réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec chacun des électrolytes f, g et h (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail (0,02 cm ² (a), 0,07 cm ² (b), 1 cm ² (c)).	97
Figure 44 : Méthode graphique pour fixer la gamme de densités de courant à appliquer dans la méthode de Sand.	99
Figure 45 : Méthode de détermination graphique des temps de transition τ .	100
Figure 46 : Réponses chronopotentiométriques de réduction de Bi ³⁺ dans chacun des électrolytes a, b et c (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail (0,02 cm ² (a), 0,07 cm ² (b), 1 cm ² (c)) à j = -1,5, -3 et -3 mA/cm ² respectivement.	102
Figure 47 : Réponses chronopotentiométriques de réduction de Sb ^{III} dans chacun des électrolytes d et e (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail (0,02 cm ² (a), 0,07 cm ² (b), 1 cm ² (c)) à j = -17,5, -2,7 et -1,6 mA/cm ² respectivement.	104

Figure 48 : Réponses chronopotentiométriques de réduction de Te^{IV} dans chacun des électrolytes f, g et h (Tableau 19) sur différentes surfaces de travail (0,02 cm ² (a), 0,07 cm ² (b), 1 cm ² (c)) à j = -3, -3,6 et -2,6 mA/cm ² respectivement.....	106
Figure 49 : Régressions linéaires $ j \tau C_0 = f\tau_0,5$ du bismuth obtenues avec les électrolytes a, b et c (Tableau 19) sur des surfaces de travail de 0,02 (a), 0,07 (b) et 1 cm ² (c).	109
Figure 50 : Régressions linéaires $ j \tau C_0 = f\tau_0,5$ de l'antimoine obtenues avec les électrolytes d et e (Tableau 19) sur des surfaces de travail de 0,02 (a), 0,07 (b) et 1 cm ² (c).	112
Figure 51 : Régressions linéaires $ j \tau C_0 = f\tau_0,5$ du tellure obtenues avec les électrolytes f, g et h (Tableau 19) sur des surfaces de travail de 0,02 (a), 0,07 (b) et 1 cm ² (c).	114
Figure 52 : Voltampérométries cycliques réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec chacun des électrolytes a (noir), d (rouge) et f (bleu) (Tableau 34) dans les pores de membranes G120.....	128
Figure 53 : Chronoampérogramme caractéristique de l'électrodéposition de nanofils en matrice mésoporeuse.	129
Figure 54 : Chronoampérogrammes d'électrodéposition de l'antimoine réalisés avec l'électrolyte d à -300 mV dans des pores de 30 à 120 nm.	130
Figure 55 : Représentation schématique des différentes étapes du remplissage d'une membrane (jaune) avec des nanofils (noir) sur un substrat de platine (gris) ainsi que l'évolution de la couche de diffusion de Nernst δ (bleu) [35].	131
Figure 56 : Courbe $j = f(t^{-1/2})$ caractéristique de l'électrodéposition de nanofils en matrices mésoporeuses.....	133
Figure 57 : Courbes $i = f(t^{1/2})$ et $Q = f(t^{1/2})$ obtenues lors de l'électrodéposition de nanofils d'antimoine avec la solution d dans des pores de 120 nm à -300 mV.....	135
Figure 58 : Représentation graphique des coefficients de diffusion mesurés par la méthode de Cottrell selon Schönenberger.	137
Figure 59 : Comparaison entre le chronoampérogramme expérimental d'électrodéposition de nanofils d'antimoine dans des pores de 120 nm (en noir) et celui théorique obtenu par régression linéaire de l'Équation 56 (en rouge) suivant le modèle de Szabo.	139
Figure 60 : Courbes $1it = f\ln 4tr^2$ de l'antimoine déposé dans des pores de 120 nm.	140
Figure 61 : Représentation graphique des coefficients de diffusion mesurés selon le modèle de Szabo.	142
Figure 62 : Données chronoampérométriques d'une électrodéposition potentiostatique d'antimoine dans des pores de 120 nm avec l'électrolyte d (Tableau 34) représentée en fonction de $t^{-1/2}$	143
Figure 63 : Représentation graphique des coefficients de diffusion mesurés par la méthode alternative développée par Frantz.....	145
Figure 64 : Comparatif des coefficients de diffusion du bismuth mesurés avec chacune des méthodes.	147
Figure 65 : Comparatif des coefficients de diffusion de l'antimoine mesurés avec chacune des méthodes.....	148
Figure 66 : Comparatif des coefficients de diffusion du tellure mesurés avec chacune des méthodes.	149
Figure 67 : Voltampérométrie cyclique réalisée à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec l'électrolyte (6)1 sur membrane W50.....	158

Figure 68 : Voltampérométries cycliques réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec les différents électrolytes du Tableau 46 sur membranes W50.....	159
Figure 69 : Chronoampérogrammes obtenus par électrodéposition de nanofils à -170 mV dans des membranes W50 pour chacun des électrolytes du Tableau 46.....	161
Figure 70 : Images en champ clair de nanofils électrodéposés à -170 mV dans des membranes W50 avec chacun des électrolytes du Tableau 46.	163
Figure 71 : Représentation graphique des compositions moyennes calculées dans le Tableau 49. ...	165
Figure 72 : Partie cathodique d'un voltampérogramme réalisé à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec l'électrolyte (6)1 sur membrane W50.	166
Figure 73 : Chronoampérogrammes réalisés à des potentiels de +75 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 sur membranes W50.	167
Figure 74 : Images en champ clair de nanofils électrodéposés à des potentiels de +75 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes W50.	168
Figure 75 : Représentation graphique des compositions moyennes calculées dans le Tableau 50. ...	170
Figure 76 : Bilan des compositions moyennes calculées, sur membranes W50, replacées sur le voltampérogrammes aux potentiels électrochimiques de dépôt appliqués.....	171
Figure 77 : Partie cathodique d'un voltampérogramme réalisé à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec l'électrolyte (6)1 sur membrane I50PC et comparaison avec celui effectué sur membranes W50.	172
Figure 78 : Chronoampérogrammes réalisés à des potentiels de +75 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 sur membranes I50PC.....	173
Figure 79 : Images en champ clair de nanofils électrodéposés à des potentiels de 0 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes I50PC.	174
Figure 80 : Représentation graphique des compositions moyennes calculées dans le Tableau 51. ...	175
Figure 81 : Bilan des compositions moyennes calculées, sur membranes I50PC, replacées sur le voltampérogrammes aux potentiels électrochimiques de dépôt.	176
Figure 82 : Partie cathodique d'un voltampérogramme réalisé à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec l'électrolyte (6)1 sur membrane G120 et comparaison avec ceux effectués sur membranes W50 et I50PC.....	177
Figure 83 : Chronoampérogrammes réalisés à des potentiels de +200 à -150 mV avec l'électrolyte (6)1 sur membranes G60 et G120.....	178
Figure 84 : Images en champ clair de nanofils électrodéposés à des potentiels de +200 à -150 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes G60 et G120.	179
Figure 85 : Représentation graphique des compositions moyennes calculées dans le Tableau 52. ...	180
Figure 86 : Bilan des compositions moyennes calculées, sur membranes G60 et G120, replacées sur le voltampérogrammes aux potentiels électrochimiques de dépôt.	181
Figure 87 : Représentations graphiques des pourcentages atomiques de bismuth (a), d'antimoine (b) et de tellure (c) en fonction des potentiels de dépôts des nanofils électrodéposés dans des membranes W50, I50PC et GX.....	182
Figure 88 : Schéma de principe de l'analyse par DRX en mode 2θ [35].	184
Figure 89 : Clichés de diffraction des rayons X de membranes W50 et I50PC remplies de nanofils électrodéposés à -100 mV avec l'électrolyte (6)1.....	185

Figure 90 : Cliché de diffraction des rayons X de membranes I50PC remplie de nanofils électrodéposés à -170 mV avec l'électrolyte (6)1.....	186
Figure 91 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -100 mV dans une membrane W50, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché SAED (b).	187
Figure 92 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -100 mV dans une membrane I50PC, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché SAED (b).	188
Figure 93 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -100 mV dans une membrane I50PC, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché de micro-diffraction (b) indexé suivant la fiche JCPDS 1-072-1836 du composé $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$	188
Figure 94 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -100 mV dans une membrane G60, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché SAED (b). Une image en champ sombre (c) est ensuite obtenue d'après la tache de diffraction encerclée en rouge sur le cliché SAED.....	189
Figure 95 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -170 mV dans une membrane W50, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché SAED (b).	190
Figure 96 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -170 mV dans une membrane I50PC, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché de micro-diffraction (b) indexé suivant la fiche JCPDS 1-072-1836 du composé $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$	191
Figure 97 : Image en champ clair (a), d'un nanofil électrodéposé à -150 mV dans une membrane G120, montrant la zone à partir de laquelle est obtenu le cliché SAED (b). Une image en champ sombre (c) est ensuite obtenue d'après la tache de diffraction encerclée en rouge sur le cliché SAED.	191
Figure 98 : Images haute résolution d'un nanofil électrodéposé à -100 mV avec l'électrolyte (6)1 dans une membrane W50.	193
Figure 99 : Caractérisations morphologique et structurale haute résolution d'un nanofil électrodéposé à -100 mV avec l'électrolyte (6)1 dans une membrane W50. L'indexation est réalisée suivant la fiche JCPDS 1-072-1836 du composé $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$	195
Figure 100 : Schéma global du dispositif employé pour les mesures.	202
Figure 101 : Exemple de mesures de thermotension permettant d'accéder au coefficient Seebeck (échantillon BiSbTe3 (I50PC) du Tableau 56).....	203
Figure 102 : Exemple de mesures de résistances de charge permettant d'accéder à la résistance interne du système (échantillon BiSbTe3 (I50PC) du Tableau 56).	204
Figure 103 : Exemple de mesure de puissance permettant d'accéder à la puissance maximale de sortie (échantillon BiSbTe3 (I50PC) du Tableau 56).....	205
Figure 104 : Représentation graphique du coefficient Seebeck et de la résistance interne en fonction du taux de remplissage.....	209
Figure 105 : Représentation graphique du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction de la résistance interne.	209
Figure 106 : Représentations graphiques du coefficient Seebeck et de la résistance interne puis de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué.	212
Figure 107 : Représentations graphiques du coefficient Seebeck et de la résistance interne puis de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué.	214

<i>Figure 108 : Graphiques comparatifs du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction du pourcentage atomique d'antimoine dans les nanofils dans des membranes W50 et I50PC.</i>	215
<i>Figure 109 : Représentations graphiques du coefficient Seebeck et de la résistance interne puis de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué.</i>	216
<i>Figure 110 : Graphique comparatif du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction du pourcentage atomique d'antimoine dans les nanofils dans des membranes G120.</i>	217
<i>Figure 111 : Représentations graphiques du coefficient Seebeck et de la résistance interne puis de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué.</i>	218
<i>Figure 112 : Représentations graphiques du coefficient Seebeck et de la résistance interne puis de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué.</i>	219
<i>Figure 113 : Graphiques comparatifs du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction du potentiel d'électrodéposition des nanofils dans des membranes G120, G120+ et G60+.</i>	220
<i>Figure 114 : Graphiques comparatifs du coefficient Seebeck et de la puissance maximale de sortie en fonction du pourcentage atomique de bismuth dans des nanofils Bi_xTe_y dans des membranes GX+.</i>	224
<i>Figure 115 : Schéma de principe de la poire d'interaction et des différents rayonnements émis à la surface d'un échantillon massif (a). Analogie en transmission pour un échantillon suffisamment fin pour être transparent aux électrons (b).</i>	235
<i>Figure 116 : Schéma de principe de formation d'un cliché de diffraction et d'une image par rapport à la lentille objectif dans le cas d'un faisceau incident en condition parallèle [35].</i>	236
<i>Figure 117 : Principe de disposition du diaphragme de contraste dans le plan focal de diffraction pour l'obtention d'une image en champ clair (a) ou d'une image en champ sombre (b) [35].</i>	237
<i>Figure 118 : Schéma du mécanisme à l'origine de l'émission des rayons X (1,2) et désignation des transitions électroniques permises (3) [35].</i>	239
<i>Figure 119 : Schémas de préparation des échantillons pour analyses EPMA et EDS [279].</i>	240
<i>Figure 120 : Vue sur la tranche d'un film de tellure de bismuth dopé à l'antimoine.</i>	241
<i>Figure 121 : Spectre EDS caractéristique de l'émission de rayons X à partir d'une zone de l'échantillon excitée par un faisceau d'électrons accélérés à 200 keV.</i>	243
<i>Figure 122 : Droites de calibration des données EDS du bismuth, de l'antimoine et du tellure.</i>	244

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Propriétés thermoélectriques de chalcogénures de bismuth à l'état monocristallin [27].	23
Tableau 2 : Données bibliographiques des paramètres de maille des alliages $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$.	24
Tableau 3 : Anisotropie des propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 où 11 est une direction parallèle au plan basal et 33 une direction perpendiculaire.	39
Tableau 4 : Etat de l'art sur le coefficient Seebeck de nanofils de chalcogénures de bismuth et sa méthode de caractérisation.	41
Tableau 5 : Calculs des distances interpores pour les membranes d'alumine A20 et A100.	50
Tableau 6 : Propriétés thermiques du polycarbonate [35].	51
Tableau 7 : Diamètres mesurés pour chaque temps d'immersion des membranes GX dans une solution de NaOH 6M à 50°C.	54
Tableau 8 : Diamètres mesurés pour chaque temps d'immersion des membranes GX+ dans une solution de NaOH 6M à 50°C.	56
Tableau 9 : Calculs des distances interpores pour les membranes GX et GX+.	58
Tableau 10 : Mesures d'épaisseurs réalisées au profilomètre sur trois membranes W50.	59
Tableau 11 : Calculs des distances interpores pour les membranes W50 et I50PC.	61
Tableau 12 : Calculs des distances interpores pour les membranes I50PI.	62
Tableau 13 : Récapitulatif des caractéristiques théoriques et réelles des membranes à disposition.	63
Tableau 14 : Calculs de surfaces effectives S_r pour chacune des électrodes planaires et membranes de filtration utilisées et comparaison avec les surfaces exposées.	73
Tableau 15 : Calculs de surfaces effectives S_r de différentes membranes de recherche et comparaison avec les surfaces exposées.	74
Tableau 16 : Calculs des surfaces géométriques pour chacune des membranes et comparaison avec les surfaces réelles mesurées.	76
Tableau 17 : Résultats expérimentaux de Strawski et al. concernant la surface réelle de membranes Whatman en polycarbonate [232] et comparaison avec nos données.	77
Tableau 18 : Position des pics électrochimiques de l'antimoine pour différentes concentrations en acide tartrique et comparaison de la largeur à mi-hauteur du pic anodique.	83
Tableau 19 : Composition des différentes solutions utilisées pour cette étude.	91
Tableau 20 : Mesures de viscosité pour chacun des électrolytes utilisés.	91
Tableau 21 : Récapitulatif des potentiels des pics anodiques et cathodiques du système du bismuth sur les différentes électrodes utilisées.	94
Tableau 22 : Récapitulatif des potentiels des pics anodiques et cathodiques du système de l'antimoine sur les différentes électrodes utilisées.	96
Tableau 23 : Récapitulatif des potentiels des pics anodiques et cathodiques du système du tellure sur les différentes électrodes utilisées.	98
Tableau 24 : Temps de transition mesurés dans les exemples du bismuth.	103
Tableau 25 : Temps de transition mesurés dans les exemples de l'antimoine.	105
Tableau 26 : Temps de transition mesurés dans les exemples du tellure.	107

Tableau 27 : Coefficients de diffusion du bismuth calculés à partir de l'équation de Sand corrigée et rayons de solvatation des ions résultants.	110
Tableau 28 : Coefficients de diffusion de l'antimoine calculés à partir de l'équation de Sand corrigée et rayons de solvatation des ions résultants.	113
Tableau 29 : Coefficients de diffusion du tellure calculés à partir de l'équation de Sand corrigée et rayons de solvatation des ions résultants.	115
Tableau 30 : Tableau récapitulatif des coefficients de diffusion calculés par la méthode de Sand-Bard pour chacun des cations Bi^{3+} , Sb^{3+} , Te^{4+} dans chacun des électrolytes réalisés (Tableau 19) sur chacune des électrodes étudiées.	115
Tableau 31 : Tableau comparatif des rapports $ Bi^{III} / Te^{IV} $ obtenus avec ceux de la littérature menant à des composés stœchiométriques.....	119
Tableau 32 : Tableau comparatif des rapports $ Sb^{III} / Te^{IV} $ obtenus avec ceux de la littérature.	120
Tableau 33 : Tableau comparatif des rapports $ Bi^{III}+Sb^{III} / Te^{IV} $ et $ Sb^{III} / Bi^{III} $ obtenus avec ceux de la littérature.....	121
Tableau 34 : Composition des différentes solutions utilisées pour cette étude.	126
Tableau 35 : Coefficients de diffusion de l'antimoine dans des pores de 120 nm déterminés pour la solution d.	136
Tableau 36 : Coefficients de diffusion de chacun des éléments (solutions a, d et f) dans des pores de 30 à 120 nm mesurés par la méthode de Cottrell selon Schönerberger.....	136
Tableau 37 : Coefficients de diffusion de l'antimoine (solution d) déterminés dans des pores de 120 nm.....	141
Tableau 38 : Coefficients de diffusion de chacun des éléments (solutions a, d et f) dans des pores de 30 à 120 nm mesurés selon le modèle de Szabo.	141
Tableau 39 : Coefficients de diffusion de l'antimoine dans des pores de 120 nm déterminés pour la solution d.	144
Tableau 40 : Coefficients de diffusion de chacun des éléments (solutions a, d et f) dans des pores de 30 à 120 nm mesurés par la méthode alternative développée par Frantz.	145
Tableau 41 : Tableau récapitulatif des coefficients de diffusion mesurés pour chacun des éléments dans des diamètres de 30 à 120 nm avec les trois méthodes décrites.....	146
Tableau 42 : Rapports de concentration $ Bi^{III} / Te^{IV} $ définis pour le composé Bi_2Te_3 à l'aide des coefficients de diffusion mesurés par le modèle de Szabo.	150
Tableau 43 : Données bibliographiques de composition des électrolytes utilisés lors de l'électrodéposition de nanofils de Bi_2Te_3 dans des membranes en polycarbonate.	151
Tableau 44 : Rapports de concentration $ Sb^{III} / Bi^{III} $ et $ Bi^{III}+Sb^{III} / Te^{IV} $ définis pour le composé $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ à l'aide des coefficients de diffusion mesurés par le modèle de Szabo.....	151
Tableau 45 : Données bibliographiques de composition des électrolytes utilisés lors de l'électrodéposition de nanofils de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$	152
Tableau 46 : Composition des différents électrolytes utilisés pour les études d'élaboration.	157
Tableau 47 : Position des pics électrochimiques des différents systèmes en présence pour les différents électrolytes du Tableau 46.	160
Tableau 48 : Intensité des pics électrochimiques des différents systèmes en présence pour les différents électrolytes du Tableau 46.	160

Tableau 49 : Compositions moyennes des nanofils électrodéposés à -170 mV dans des membranes W50 avec chacun des électrolytes du Tableau 46.....	164
Tableau 50 : Compositions moyennes de nanofils électrodéposés à des potentiels de +75 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes W50.....	169
Tableau 51 : Compositions moyennes de nanofils électrodéposés à des potentiels de 0 à -170 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes I50PC.....	175
Tableau 52 : Compositions moyennes de nanofils électrodéposés à des potentiels de +200 à -150 mV avec l'électrolyte (6)1 dans des membranes G60 et G120.....	180
Tableau 53 : Tableau récapitulatif des compositions moyennes, de nanofils électrodéposés avec l'électrolyte (6)1, calculées pour différents potentiels imposés dans les membranes W50, I50PC et GX.....	182
Tableau 54 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de cuivre électrodéposés dans des membranes W50 et I50PC, respectivement à -300 et -200 mV.....	206
Tableau 55 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de cuivre électrodéposés dans des membranes W50 et I50PC, respectivement à -300 et -200 mV, avant et après avoir été recouverts d'une couche de 160 nm, de platine ou de cuivre, par pulvérisation cathodique.....	207
Tableau 56 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes I50PC à -100 mV avec l'électrolyte (6)1.....	208
Tableau 57 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes I50PC avant et après avoir été recouverts de pâte thermique manuellement ou d'une couche de 160 nm, de platine ou de cuivre, par pulvérisation cathodique.....	210
Tableau 58 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes W50 à différents potentiels.....	212
Tableau 59 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes I50PC à différents potentiels.....	213
Tableau 60 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes G120 à différents potentiels.....	215
Tableau 61 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes G120+ à différents potentiels.....	217
Tableau 62 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de BiSbTe électrodéposés dans des membranes G60+ à différents potentiels.....	219
Tableau 63 : Valeurs moyennes et écarts-type des pourcentages atomiques de bismuth mesurés par EDS sur des nanofils électrodéposés à -75, -100 et -150 mV dans des membranes G120 et G60 [35].	222
Tableau 64 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de Bi_xTe_y électrodéposés dans des membranes G120+ à différents potentiels.....	223
Tableau 65 : Mesures des propriétés thermoélectriques de nanofils de Bi_xTe_y électrodéposés dans des membranes G60+ à différents potentiels.....	223
Tableau 66 : Energies relatives à chacune des transitions électroniques du bismuth, de l'antimoine et du tellure.....	240
Tableau 67 : Pourcentages atomiques moyens et écarts-type mesurés pour chaque échantillon par microsonde de Castaing.....	242

Tableau 68 : Pourcentages atomiques moyens et écarts-type mesurés pour chaque échantillon par EDS..... 243

Liste des Equations

Équation 1 :	$S_{ab} = \Delta V \Delta T$	8
Équation 2 :	$ST = \pi 23. k B 2. T e. \partial \ln(\sigma) \partial E E F = \lim \Delta T \rightarrow 0 \Delta V \Delta T T$	8
Équation 3 :	$\pi a b = Q j$	9
Équation 4 :	$\tau T = \lim \Delta T \rightarrow 0 \Delta Q j. \Delta T$	9
Équation 5 :	$S_{ab} = \pi a b T$	9
Équation 6 :	$\tau b - \tau a = T. d S_{a b d} T$	9
Équation 7 :	$\sigma = n. \mu. e = 1 \rho$	10
Équation 8 :	$q = -\kappa. \nabla T$	11
Équation 9 :	$\kappa g = 13. C v. V s. l g$	11
Équation 10 :	$\kappa e = L F. T. \sigma$	11
Équation 11 :	$\kappa = \kappa g + \kappa e$	11
Équation 12 :	$Z T = S^2 \sigma \kappa T$	12
Équation 13 :	$\eta = P u Q c = R c. I^2 K. \nabla T + S. T c. I - 12 R i n I^2$	15
Équation 14 :	$\eta_{max} = T c - T f T c. 1 + Z T m - 11 + Z T m + T f T c$	15
Équation 15 :	$C O P = Q f P = S. T f. I - K. \Delta T - 12 R i n I^2 R i n I^2 - S. \Delta T. I$	15
Équation 16 :	$C O P_{max} = T f T c - T f. 1 + Z T m - T c T f 1 + Z T m + 1$	16
Équation 17 :	$(B i 1 - x S b x) 2 T e 3 (s) \rightarrow y 2 T e 2 (g) + (B i 1 - x S b x) 2 T e 3 - y (s)$ avec $x \ll 127$	
Équation 18 :	$E e q = E M n + / M 0 0 + R T n e F \ln a M n +$	32
Équation 19 :	$\eta E = E - E e q$	32
Équation 20 :	$d i = d m (1 - \theta)$ avec $\theta = S i m m - S e x p S i m m$	50
Équation 21 :	$\alpha = \arctan v B v T$	53
Équation 22 :	$O_2^{(aq)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2 O_2$ $E^0 = +0,682 V / E N H$	69
Équation 23 :	$H_2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2 O$ $E^0 = +1,77 V / E N H$	69
Équation 24 :	$S r = Q m * N A F * d m = Q m e * d A$ avec $Q m = t i t f I d t$	71
Équation 25 :	$S i m m = \pi r i m m 2$	72
Équation 26 :	$S e x p = S i m m N \pi r 2$	72
Équation 27 :	$S g = S e x p + 2 \pi r L N * S i m m$	75
Équation 28 :	$[S b_2(C_4 H_4 O_6)_2]^{2+} + 6 e^- \rightarrow S b^0 + 2 C_4 H_4 O_6^{2-}$	82
Équation 29 :	$B i^{3+} + 3 e^- \rightarrow B i^0$	92
Équation 30 :	$[S b_2(C_4 H_4 O_6)_2]^{2+} + 6 e^- \rightarrow 2 S b^0 + 2 C_4 H_4 O_6^{2-}$	95
Équation 31 :	$H T e O_2^+ + 3 H^+ + 4 e^- \rightarrow T e^0 + 2 H_2 O$	96
Équation 32 :	$j \tau 0,5 = n e F (\pi D) 0,5 C 0 2$	107
Équation 33 :	$ j \tau C 0 = n e F (\pi D) 0,5 2 \tau 0,5 + B C 0$	107
Équation 34 :	$\eta V D = k B T 6 \pi r s$	108
Équation 35 :	$3 H T e O 2 + + 2 B i 3 + + 9 H + + 18 e^- \rightarrow B i 2 T e 3 + 6 H 2 O$	117
Équation 36 :	$j_{obs} = j_{Bi} + j_{Te}$	117
Équation 37 :	$j_{Bi} = -3 F D B i I I I \delta B i I I C B i I I$	117
Équation 38 :	$j_{Te} = -4 F D T e I V \delta T e I V C T e I V$	117
Équation 39 :	$n_{Bi} = -D B i I I I \delta B i I I C B i I I. t$	117

Équation 40 :	$nTe = -DTeIV\delta TeIVCTeIV . t$	118
Équation 41 :	$nBinTe = DBiIII\delta TeIVCBiIIIDTeIV\delta BiIICTeIV$	118
Équation 42 :	$CBiIICTeIV = 23DTeIVDBiIII$	118
Équation 43 :	$3HTeO2 + +[Sb2C4H4O62]2 + +9H + +18e- \rightarrow Sb2Te3 + 6H2O +$ $2(C4H4O6)2 -$	119
Équation 44 :	$jSb = -3FDSbIII\delta SbIIICSbIII$	119
Équation 45 :	$nSb = -DSbIII\delta SbIIICSbIII . t$	119
Équation 46 :	$CSbIICTeIV = 23DTeIVDSbIII$	119
Équation 47 :	$CBiIICTeIV + CSbIICTeIV = 16DTeIVDBiIII + 12DTeIVDSbIII$	120
Équation 48 :	$CSbIIICBiIII = 3DBiIIIDSbIII$	121
Équation 49 :	$ilim = neFSrDC0\delta$	131
Équation 50 :	$\delta = \pi Dt = L - ed$	132
Équation 51 :	$ilim = neFSrDC0L + \delta h$ avec $\delta h = \pi r h^4$	132
Équation 52 :	$it = neFSrDC0\pi Dt$	134
Équation 53 :	$Qt = 2neFSrDC0\pi t1/2$	134
Équation 54 :	$D = A\pi 2neFSrC0^2$	134
Équation 55 :	$it = neF\pi rimm2DC0 - Cmr2exp(-0,05\pi\tau)\pi\tau + 1ln5,2945 + 0,7493\tau$ où $\tau = 4Dtr^2$	137
Équation 56 :	$it = 2neFSfD(C0 - Cm)rln(\tau)$	138
Équation 57 :	$Sf = Seq1 - exp - ktn$	138
Équation 58 :	$1i(t) = r2neFSfD(C0 - Cm)lnD + ln4tr^2$	138
Équation 59 :	$a = r2neFSfD(C0 - Cm)$	138
Équation 60 :	$b = r2neFSf(C0 - Cm)lnDD$	138
Équation 61 :	$lnDD = b * 2neFSf(C0 - Cm)r$	138
Équation 62 :	$Sf = Sexp = N\pi r^2$	140
Équation 63 :	$D = (L - ed)2\pi te$	143
Équation 64 :	$ed = Q(te)MN(ne\pi r^2Simm\rho F)$	143
Équation 65 :	$xBiIII + ySbIII + zTeIV + (3x + 3y + 4z)e- \rightarrow BixSbyTez$	159
Équation 66 :	$2dhklsin\theta d = nd\lambda$	184
Équation 67 :	$S(T) = \Delta V \Delta T = \lim \Delta T \rightarrow 0 \Delta V \Delta T T$	202
Équation 68 :	$Sabs = Sréf + Srel$	202
Équation 69 :	$Sabs = SCu + Va - VbTa - Tb$	203
Équation 70 :	$Qr = 0trit . dt = ne . Vp . \rho M . F$ avec $Vp = N\pi r^2 emSimm$	208
Équation 71 :	$2dhklsin\theta d = nd\lambda$	237
Équation 72 :	$ve = ce1 - mece^2eU + mece^{22} \approx 0,695 . C$	238
Équation 73 :	$\lambda = \hbar 2meeU = 11 + eU2mece^2 \approx 0,0251 \text{ \AA}$	238
Équation 74 :	$2dhkl\theta d \approx nd\lambda$	238
Équation 75 :	$dhkl = \lambda 2\theta d = 2lc\lambda Dt$	238
Équation 76 :	$hiu + kiv + liw = 0$	238
Équation 77 :	$C1C2 = k12In1In2$	240