



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

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 bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

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>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

C2MP



THESE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Science des matériaux. Chimie des matériaux

Présentée et soutenue par **KAREN AL HOKAYEM**

Jeudi 15 décembre 2022

Synthèse électrochimique de nanostructures à base de tellure pour la conversion thermoélectrique

Marie-Christine RECORD	Professeure IM2NP - Université d'Aix- Marseille - France	Rapporteuse
Thomas DONEUX	Professeur ChemSIN - Université Libre de Bruxelles - Belgique	Rapporteur
Clotilde BOULANGER	Professeure IJL - Université de Lorraine Metz - France	Présidente du jury Examinatrice
Martin BRINKMANN	Directeur de recherches - CNRS ICS - Université de Strasbourg - France	Examineur
Sophie LEGEAI	Maître de conférences IJL - Université de Lorraine Metz - France	Co-directrice de thèse
Nicolas STEIN	Maître de conférences - HDR IJL - Université de Lorraine Metz - France	Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

C2MP



INSTITUT
JEAN LAMOUR

THESE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité Chimie des matériaux

Présentée et soutenue par **KAREN AL HOKAYEM**

Jeudi 15 décembre 2022

Synthèse électrochimique de nanostructures à base de tellure pour la conversion thermoélectrique

Marie-Christine RECORD	Professeure IM2NP - Université d'Aix- Marseille - France	Rapporteuse
Thomas DONEUX	Professeur ChemSIN - Université Libre de Bruxelles - Belgique	Rapporteur
Clotilde BOULANGER	Professeure IJL - Université de Lorraine Metz - France	Présidente du jury Examinatrice
Martin BRINKMANN	Directeur de recherches - CNRS ICS - Université de Strasbourg Strasbourg - France	Examineur
Sophie LEGEAI	Maître de conférences IJL - Université de Lorraine Metz - France	Co-directrice de thèse
Nicolas STEIN	Maître de conférences - HDR IJL - Université de Lorraine Metz - France	Directeur de thèse

*"La persévérance,
c'est ce qui rend l'impossible possible,
le possible probable et le probable réalisé!"*

Léon Trotsky

Remerciements

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de Chimie et Electrochimie des Matériaux (CEM) de l'Institut Jean Lamour (IJL-Equipe 208) de l'Université de Lorraine, en collaboration avec l'Institut Charles Sadron (ICS) de l'Université de Strasbourg (Equipe Sycommor) pendant la durée Octobre 2019-Novembre 2022.

Au terme de ces travaux, je tiens à remercier mon directeur de thèse Dr. Nicolas STEIN ainsi que ma co-directrice de thèse Dr. Sophie LEGEAI de m'avoir dirigé dans mes recherches, d'avoir contribué à ma formation scientifique et consacré leur temps pour la valorisation des résultats obtenus.

J'adresse mes remerciements à Pr. Marie-Christine RECORD et Pr. Thomas DONEUX pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et de participer au jury en tant que rapporteurs.

Mes sincères remerciements vont également à Pr. Clotilde BOULANGER d'avoir accepté de présider le jury et d'examiner les résultats de mon travail.

Une grande part de ma reconnaissance va également à Dr. Martin BRINKMANN d'avoir accepté d'examiner ce mémoire, de m'avoir accueillie dans son laboratoire pour la synthèse des films polymères et de partager son savoir dans ce domaine.

Ma profonde gratitude va sûrement à Dr. Jaafar GHANBAJA pour les résultats HR-TEM, son expertise et son aide indispensable à indexer les clichés de diffraction. Je présente ma reconnaissance à Dr. Sylvie MIGOT pour m'avoir formée au MET CM200. Je tiens également à remercier Dr. Philippe PIERRAT de m'avoir procurée les quantum dots de graphène ainsi que Sandrine Rup pour sa gentillesse et ses conseils pour la synthèse des liquides ioniques.

Je remercie également tous les membres de l'équipe : Dr. Stéphanie MICHEL pour les analyses ICP-OES, Dr. Sébastien DILIBERTO pour son aide au MEB et DRX, Pr. Eric MEUX, Dr. Nathalie LECLERC, Dr. Alexandre ZIMMER pour les essais en ellipsométrie, Céline BOISOT, les post-doctorants : Dr. Diogo MOULIN CABRAL, Dr. José BARBOSA et Dr. Laura ADAM, les doctorants : Dr. Julien COMEL, Dr. Mélanie DE VOS, Charles PETIT, Calogera BERTOLONI et Marianne L'HOTE. Merci pour les stagiaires qui ont fait partie du CEM : Milan TOLEDO, Sophie LAURENT-BAEHL, Mélanie PALTZ, Aram MBOUP, Tuyen TRAN,

Remerciements

Joyce-Nelly SIMEU, Hafssa AMEZIANE, Omar SOLH, Emma CARRAY, Flore CUFFARO PISCITELLO. Un merci spécial va à José, Mélanie, Calogera « Joshette », Milane, Sophie, Joyce et Aram pour leur amitié et tous les moments et les souvenirs partagés. « Joshette » qui était là dans les moments difficiles non seulement à m'écouter mais aussi à rigoler, merci.

Je voudrais remercier aussi mes amis au Liban, en France et en Allemagne qui m'ont encouragé même à distance surtout Karina et Sarah d'être toujours prêtes à m'écouter.

Enfin, je remercie tout particulièrement mes parents, mes sœurs Carla et Candy, Pierre qui ont cru en moi, ont été toujours présents pour me soutenir et m'encourager malgré tout. Sans vous, je ne serai pas là.

Finalement, je m'adresse à Ilia, toujours présent et à l'écoute, avec qui j'ai partagé ses trois années dans les bons et mauvais moments. Ton soutien, ton encouragement et ta confiance étaient très importants.

L'expression de ma parfaite considération va à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction	7
Chapitre 1. Etat de l'art	10
1.1. Thermoélectricité.....	11
1.1.1. Effets thermoélectriques.....	11
1.1.2. Applications thermoélectriques.....	13
1.1.3. Propriétés thermoélectriques	14
1.1.4. Matériaux thermoélectriques.....	17
1.1.5. Amélioration des propriétés des matériaux thermoélectriques	20
1.2. Tellure : matériau thermoélectrique à température ambiante	23
1.2.1. Propriétés et applications du Te	24
1.2.2. Structure cristalline du Te.....	25
1.3. Nanostructuration du tellure	25
1.3.1. Influence de la nanostructuration 1D sur les propriétés thermoélectriques du Te	27
1.3.2. Synthèse de nanostructures 1D de Te.....	28
1.3.3. Electrodeposition pour la synthèse de nanostructures de Te 1D.....	32
1.3.4. Paramètres influençant les électrodépôts de nano 1D Te en milieu liquide ionique	33
1.3.5. Conclusion.....	38
1.4. Composés binaires à base de tellure	39
1.4.1. Généralités.....	39
1.4.2. Tellurure d'argent.....	41
1.4.3. Tellures de cuivre.....	45
1.4.4. Conclusion.....	49
1.5. Polymères conducteurs	49
1.5.1. Origine et mécanisme de la conductivité électronique dans les polymères conducteurs	50
1.5.2. Propriétés thermoélectriques des polymères conducteurs.....	53
1.5.3. Facteurs influençant les propriétés TE des polymères conducteurs.....	54
1.5.4. Polythiophènes	54

1.5.5.	Conclusion.....	62
1.6.	Films hybrides polymères conducteurs-nanostructures inorganiques	63
1.6.1.	Propriétés des hybrides.....	63
1.6.2.	Exigences pour un hybride performant	64
1.6.3.	Influence de l'hybridation sur les propriétés thermoélectriques	65
1.6.4.	Facteurs influençant les propriétés TE des hybrides	67
1.6.5.	Méthodes de synthèse des hybrides	68
1.7.	Films hybrides polymères conducteurs-nanostructures à base de carbone	70
1.7.1.	Nanostructures à base de carbone	71
1.7.2.	Graphène quantum dots GQDs	71
1.7.3.	Propriétés des hybrides organique-nanostructures à base de carbone.....	72
1.7.4.	Méthodes de synthèse des hybrides avec des nanostructures de carbone	73
1.8.	Conclusion	75
Chapitre 2. Optimisation des dépôts de nanostructures de Te		77
2.1.	Préparation de l'électrolyte.....	78
2.1.1.	Mode opératoire de synthèse de l'électrolyte	79
2.2.	Conditions électrochimiques expérimentales générales	79
2.3.	Etude voltampérométrique	80
2.3.1.	Cellule et électrodes	80
2.3.2.	Domaine d'électroactivité du mélange EOPipTFSI : EOPipBr	81
2.3.3.	Système électrochimique du Te	81
2.4.	Elaboration électrochimique des nanostructures de Te	82
2.4.1.	Cellule et électrodes	83
2.4.2.	Potentiel de réduction du Te(IV)	84
2.4.3.	Paramètres initiaux d'électrodéposition de nanostructures de Te	85
2.5.	Optimisation des dimensions des nanostructures Te électrodéposées.....	87
2.5.1.	Influence du taux de bromures (complexant)	87
2.5.2.	Influence de la densité de charge électrique	90
2.5.3.	Influence de la concentration de Te(IV)	93
2.5.4.	Influence du potentiel appliqué	97
2.5.5.	Influence de l'état de surface du substrat	100
2.5.6.	Bilan de l'optimisation de la taille des nanostructures Te	107
2.6.	Dépôts sur grande surface.....	109
2.6.1.	Conditions expérimentales	109
2.6.2.	Caractéristiques des dépôts obtenus	110

2.7.	Optimisation de l'utilisation des électrodes de Pt	112
2.8.	Optimisation de l'utilisation de l'électrolyte	113
2.9.	Conclusion	116
Chapitre 3. Synthèse de nanobâtonnets du composé binaire Ag ₂ Te		118
3.1.	Conditions expérimentales	119
3.1.1.	Réactifs et solvants	119
3.1.2.	Mode opératoire	120
3.2.	Voies de synthèse possibles.....	121
3.3.	Influence de la présence d'un réducteur : l'éthylène glycol.....	124
3.4.	Étude de la synthèse en l'absence de réducteur additionnel : Conditions d'étude (influence du rapport nAg(I)/nTe)	128
3.5.	Étude de la cinétique de synthèse d'Ag ₂ Te	138
3.5.1.	Influence du temps de réaction pour nAg(I)/nTe = 2.....	138
3.5.2.	Influence du temps de réaction pour nAg(I)/nTe = 772.....	144
3.6.	Discussion générale	148
3.7.	Conclusion.....	149
Chapitre 4. Synthèse de nanobâtonnets du composé binaire Cu ₂ Te		151
4.1.	Conditions expérimentales	152
4.1.1.	Réactifs et solvants.....	152
4.1.2.	Conditions générales de synthèse de Cu ₂ Te.....	153
4.2.	Choix de l'agent réducteur	154
4.2.1.	Cas de l'hydrazine en milieu ammoniacal	154
4.2.2.	Cas de l'acide ascorbique	155
4.3.	Influence du rapport molaire acide ascorbique/Cu(II)	164
4.4.	Influence du rapport molaire Cu(II)/Te	172
4.5.	Influence de la température	176
4.6.	Influence du temps de réaction.....	181
4.7.	Etude du mécanisme réactionnel	184
4.7.1.	Résultats de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).....	185
4.7.2.	Suivi de potentiel libre	186
4.8.	Discussion générale	191
4.9.	Conclusion.....	192
Chapitre 5. Synthèse de films hybrides		194
5.1.	Méthodes de synthèse et de caractérisations des films P3HT	195
5.1.1.	Réactifs et solvants	195
5.1.2.	Nettoyage des lames de verre.....	197

5.1.3.	Dépôt de couche NaPSS	197
5.1.4.	Dépôt des films P3HT par Doctor Blade	198
5.1.5.	Brossage des films P3HT	198
5.1.6.	Mesure de l'épaisseur des films brossés par spectrophotométrie UV-visible .	199
5.1.7.	Transfert des films P3HT	200
5.1.8.	Dopage des films P3HT	201
5.1.9.	Mesures électriques des films P3HT	202
5.1.10.	Caractérisation cristallographique des films polymériques par microscopie électronique en transmission	203
5.2.	Caractérisations des films polymériques P3HT dopés par Magic Blue	204
5.2.1.	Caractérisations électriques.....	204
5.2.2.	Caractérisations structurales des films en fonction du dopage	206
5.3.	Synthèse et caractérisation de films hybrides P3HT-Te.....	208
5.3.1.	Réactifs et solvants	209
5.3.2.	Films hybrides P3HT-Te électrodéposés	209
5.3.3.	Films hybrides P3HT-Te commercial.....	220
5.4.	Synthèse et caractérisation de films hybrides P3HT-GQDs.....	228
5.4.1.	Description des quantum dots de graphène (GQDs).....	228
5.4.2.	Mise en suspension des GQDs.....	230
5.4.3.	Synthèse des films hybrides P3HT-GQDs.....	230
5.4.4.	Caractérisations des films hybrides P3HT-GQDs non dopés	231
5.4.5.	Dopage des films hybrides P3HT-GQDs.....	235
5.5.	Conclusion	243
Conclusion.....		245
Annexe 1. Synthèse des liquides ioniques		248
Annexe 2. Caractérisation des liquides ioniques et de l'électrolyte.....		253
Annexe 3. Caractérisation des nanostructures de Te.....		256
Annexe 4. Dépôt de nanostructures Te sous atmosphère ambiante		261
Annexe 5. Calcul du taux d'appauvrissement du Te(IV) (TA).....		262
Annexe 6. Mesure de l'épaisseur des dépôts Te		263
Annexe 7. Caractérisation optique par spectrophotométrie UV-vis des nanofils de Te		264
Annexe 8. Influence du taux d'appauvrissement (TA) de Te(IV) sur les dimensions des nanobâtonnets Te.....		265

Table des matières

Annexe 9. Caractérisation des nanostructures Ag_2Te	267
Annexe 10. Résultat MET et STEM d' Ag_2Te synthétisé avec $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$	269
Annexe 11. Autres essais réalisés visant à diminuer la durée de synthèse d' Ag_2Te	270
Annexe 12. Caractérisation des nanobâtonnets $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$	271
Annexe 13. Analyse DRX de la conversion du Te en Cu_xTe en milieu EG	273
Annexe 14. Résultat DRX du précipité $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	274
Annexe 15. Influence du temps de réaction pour $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$	275
Annexe 16. Complément des essais de transfert des nanobâtonnets Te	277
Annexe 17. Essais de mise en suspension du Te commercial.....	278
Annexe 18. Absorbance des films hybrides P3HT-GQDs	280
Glossaire.....	282
Liste des figures	295
Liste des tableaux	308
Bibliographie.....	312

Introduction

Au cours du temps, les sources d'énergie ont évolué de la combustion de biomasse à l'énergie mécanique et à la combustion des énergies fossiles, puis à l'énergie nucléaire. Les dernières décennies ont été marquées par une transition vers les énergies renouvelables (géothermique, solaire et éolienne). Quelle que soit la source d'énergie utilisée, une partie de la conversion est perdue sous forme de chaleur. Dans le contexte actuel de crise énergétique, la thermoélectricité apparaît comme une énergie renouvelable alternative particulièrement intéressante puisqu'elle permet de transformer cette chaleur perdue en énergie électrique. Jusqu'à aujourd'hui, les dispositifs thermoélectriques montrent des rendements limités destinés à des marchés de niche, comme par exemple les générateurs dans les sondes spatiales. Récemment des micro-dispositifs sont développés mettant à profit la chaleur corporelle pour générer des puissances de l'ordre de μW - mW . Afin d'envisager des dispositifs thermoélectriques plus performants, il est nécessaire d'optimiser la conversion et d'améliorer les propriétés des matériaux thermoélectriques.

La grande majorité des matériaux thermoélectriques étudiés sont des semi-conducteurs de nature inorganique, qui possèdent des propriétés spécifiques à des gammes de température données. Leurs efficacités thermoélectriques peuvent s'améliorer notamment par le passage à l'échelle nanométrique, où le confinement quantique permet d'augmenter le coefficient Seebeck et de réduire la conductivité thermique. Cette dernière peut ainsi être modulée par la diffusion des phonons dans des nanostructures uni-dimensionnelles (nanofils, nanotubes, cœur-coquilles 1D). Leur inconvénient majeur est qu'ils sont composés d'éléments peu abondants, lourds, difficiles à synthétiser, toxiques et coûteux comme Te, Bi, Sb...

Les matériaux thermoélectriques organiques ont été découverts plus récemment. Il s'agit de polymères conducteurs conjugués faciles à synthétiser, peu coûteux et basés sur une matière première abondante. Leur principal avantage est leur faible conductivité thermique par rapport aux matériaux inorganiques, ainsi que leur flexibilité, ouvrant des perspectives nouvelles en termes d'applications. Cependant leur conductivité électrique est plus faible que celle des matériaux inorganiques avec des valeurs de thermo-tension modestes. Ceci implique des traitements supplémentaires et des modifications structurales et cristallines. Différents travaux ont été menés pour le développement de matériaux thermoélectriques plus performants à base de polymères conducteurs. Ainsi des matériaux hybrides organique-inorganique (polymère conducteur-nanostructures inorganiques) ou organique-organique (polymère conducteur-

nanostructures organiques à base carbone) permettent de combiner les propriétés des deux composants. Cette approche doit permettre de limiter les inconvénients de disponibilité et de toxicité des composés inorganiques.

Ce travail s'inscrit dans une démarche générale visant à synthétiser des matériaux thermoélectriques de faibles dimensions innovants par des procédés de chimie douce. Il se déroule dans le cadre du projet NanoHyb supporté par la région Grand Est. Il vise à proposer des films thermoélectriques nanostructurés à base de Tellure, un matériau thermoélectrique performant à température ambiante. Différents axes de développement sont proposés :

- La nanostructuration 1D et le contrôle des dimensions du Te par électrodéposition en milieu liquide ionique.
- La synthèse de composés binaires (Ag_2Te et Cu_2Te) à partir de ces nanostructures de Te par réaction de réduction chimique en phase aqueuse à température ambiante.
- L'incorporation des nanostructures de Te dans des matrices organiques thermoélectriques de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) pour obtenir des films minces hybrides organique-inorganique. Cette partie du travail a été menée en collaboration avec l'Institut Charles Sadron de l'Université de Strasbourg.
- La synthèse d'hybrides organique-organique (P3HT-quantum dots de graphène GQDs). Ces GQDs ont été fournis par les laboratoires LCP-A2MC et L2CM de l'Université de Lorraine.

Le présent manuscrit est divisé en cinq chapitres :

- Le premier correspond à une étude bibliographique du principe de la thermoélectricité, une description des principaux matériaux thermoélectriques dont le Tellure et les polymères conducteurs, leurs méthodes de synthèse et les techniques d'amélioration de leurs propriétés.
- Le deuxième chapitre concerne la synthèse par électrodéposition des nanostructures de Te dans un mélange de liquides ioniques, afin d'optimiser leurs dimensions et leurs qualités.
- Le troisième et le quatrième chapitre comprennent la transformation par conversion chimique des nanostructures de Te en tellure d'argent Ag_2Te et tellure de cuivre Cu_2Te respectivement.
- La synthèse des films hybrides organique-inorganique P3HT/nano-Te et organique-organique P3HT/quantum dots de graphène est présentée dans le cinquième et dernier chapitre.

Chapitre 1. Etat de l'art

Ce premier chapitre comporte quatre parties et englobe les différents aspects de notre travail : la thermoélectricité, le tellure (Te) en tant que matériau thermoélectrique et sa synthèse à l'échelle nanométrique, les composés binaires à base de Te et enfin les matériaux hybrides polymère-nanostructures (base Te et quantum dots de graphène). Ainsi, la première partie du chapitre décrit le principe de la thermoélectricité et ses applications. Les matériaux thermoélectriques et les voies d'amélioration de leurs performances y sont évoqués. Ensuite les caractéristiques du Te sont présentées dans une deuxième partie ainsi que l'effet de la nanostructuration et sa synthèse par électrodéposition dans un milieu liquide ionique. La troisième partie traite des propriétés des composés binaires à base de Te avec les éléments Ag et Cu et leurs différentes méthodes de préparation. Enfin, la dernière partie décrit les méthodes de préparation de films hybrides à base de polymères conducteurs, en particulier le poly(3-hexylthiophène) P3HT, contenant des nanoparticules de Te ou des quantum dots de graphène.

1.1. Thermoélectricité

La thermoélectricité (TE) est la discipline scientifique qui étudie les relations entre les flux thermiques et électriques au sein d'un matériau.

1.1.1. Effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont au nombre de trois :

- L'effet Seebeck qui traduit la conversion de la chaleur en électricité et découvert en 1821 par Thomas Johann Seebeck. Le principe est le suivant : lorsque les deux extrémités d'un matériau thermoélectrique sont soumises à un gradient de température ΔT , les porteurs de charge majoritaires diffusent vers le côté froid. En conséquence, un champ électrique s'établit avec l'apparition d'une différence de tension ΔV proportionnelle à ΔT [1], selon l'Équation 1.1 :

Équation 1.1

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

S : Coefficient Seebeck (V/K)

ΔV : Différence de tension (V)

ΔT : Différence de température (K)

Ainsi, il s'établit un coefficient Seebeck négatif pour les métaux et semiconducteurs de type n et un coefficient Seebeck positif pour les semiconducteurs de type p. Cet effet permet alors la récupération de l'énergie perdue sous forme de chaleur pour produire de l'électricité [1].

- En 1834, le physicien Jean-Charles Peltier montre que l'effet Seebeck est réversible et que le passage d'un courant électrique dans un matériau thermoélectrique génère un flux de chaleur (**Équation 1.2**) [2].

Équation 1.2

$$\pi = \frac{Q_T}{I}$$

π : Coefficient Peltier (V)

Q_T : Flux de chaleur (W)

I : Intensité de courant (A)

- Lord Thomson établit en 1851 la relation entre les deux effets : un matériau traversé à la fois par un gradient de température et un courant électrique échange de l'énergie thermique avec le milieu extérieur (**Équation 1.3**) :

Équation 1.3

$$Q_T = -\tau I \Delta T$$

Q_T : Flux de chaleur (W)

τ : Coefficient Thomson (V/K)

I : Intensité du courant (A)

ΔT : Différence de température (K)

Tous ces phénomènes peuvent être mis à profit dans des dispositifs thermoélectriques, de génération électrique ou de refroidissement, ne nécessitant aucune réaction chimique, pièce mobile et ne générant ni gaz, résidus toxiques ou encore bruit. Les dispositifs thermoélectriques se caractérisent ainsi par une longue durée de vie et un fonctionnement fiable [2]. La **Figure 1.1** montre un générateur thermoélectrique utilisant la différence entre la température du corps et celle du milieu ambiant et permettant de faire fonctionner une montre.

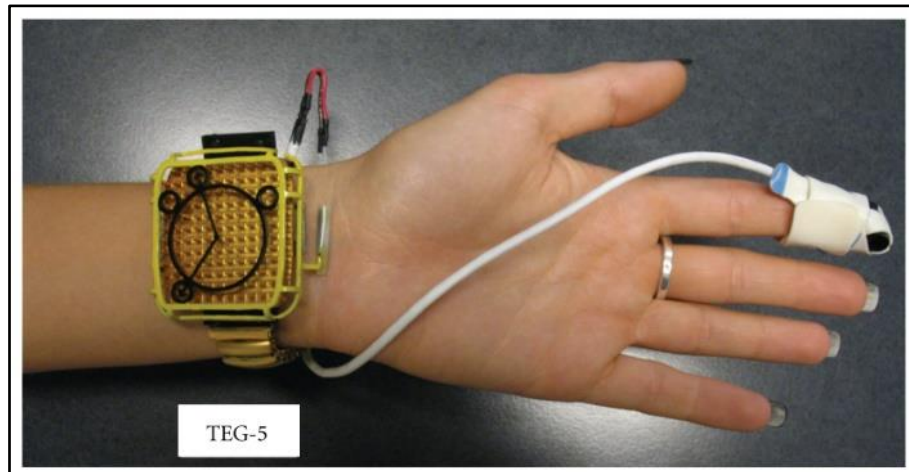


Figure 1.1 : Exemple de générateur thermoélectrique fonctionnant à partir de la chaleur corporelle [3].

Par conséquent, la thermoélectricité peut être considérée comme une alternative technologique et environnementale pour la génération de courant et la réfrigération [2], [4], [5].

1.1.2. Applications thermoélectriques

Les applications de la thermoélectricité présentées dans le **Tableau 1.1** ci-dessous sont divisées en deux grandes parties : la génération d'électricité et la réfrigération. Ces applications couvrent plusieurs domaines [2], [4]. Les générateurs thermoélectriques peuvent même être miniaturisés et intégrés dans des accessoires portables comme les montres, les bijoux ou encore les vêtements [3].

Tableau 1.1 : Domaines d'application de la thermoélectricité.

	Domaine d'application	Puissance	Exemple	Réf	
Génération d'électricité	A faible énergie	1-10 μ W	Electronique portables (Montre)	[4]	
		5 μ W-1 W	iPods, lecteurs MP3	[4]	
	Biomédical	100 μ W	Batteries bio-thermiques pour stimulateurs cardiaques Appareils auditifs	[2]	
	Aérospatial	10 mW-1 W	Générateurs radioactifs TE	[2]	
	Transport	1 KW-10 KW	Capteurs de chaleur perdue des gaz d'échappement	[2]	
	Capteurs d'énergie thermique		Générateurs solaires TE d'électricité Capteurs d'ultrasons, IR, flux de fluide et thermique DéTECTEURS de condensation de l'eau	[2] [4] [4]	
	Refroidissement	Alimentaire	10-100 W	Cave à vin	[4]
		Microélectronique	100 W- 1 KW	Refroidisseur d'unité centrale	[4]
		Transport		Refroidissement de sièges automobiles	[1]

1.1.3. Propriétés thermoélectriques

Les propriétés physiques impliquées dans les phénomènes thermoélectriques sont la conductivité électrique σ , la conductivité thermique k et le coefficient Seebeck S , qui sont interdépendants. L'efficacité thermoélectrique d'un matériau est évaluée soit par le facteur de puissance PF soit par le facteur de mérite adimensionnel ZT qui tient compte également des propriétés thermiques.

1.1.3.1. Conductivité électrique

La conductivité électrique σ est le produit de la densité de porteurs de charge (électrons, trous), de leur mobilité et de leur charge (**Équation 1.4**) [6] :

Équation 1.4

$$\sigma = n e \mu$$

σ : Conductivité électrique (S/cm)

n : Densité de porteurs de charge (cm⁻³)

e : Charge (C)

μ : Mobilité (cm²/(V.s))

Elle doit être élevée et est influencée par la mobilité des porteurs de charge [2] et limitée par la diffusion thermique et l'effet des impuretés [4].

1.1.3.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique k est la capacité d'un matériau à conduire la chaleur (**Équation 1.5**) :

Équation 1.5

$$Q_T = -k \Delta T$$

Q_T : Flux de chaleur (W/m²)

k : Conductivité thermique (W/(m.K))

ΔT : Gradient de température (K)

Elle doit donc être faible pour pouvoir maintenir une différence de température au sein d'un matériau thermoélectrique [4].

La conductivité thermique possède deux origines différentes : le transport de chaleur par la diffusion des électrons (k_e) et la vibration du réseau (k_l) (**Équation 1.6**) [1] :

Équation 1.6

$$k = k_e + k_l$$

k_e : Conductivité thermique électronique (W/(m.K))

k_l : Conductivité thermique du réseau (W/(m.K))

k_e est liée au transport électronique et augmente avec la conductivité électrique (**Équation 1.7**) [4], [6] :

Équation 1.7

$$k_e = L \sigma T$$

L : Nombre de Lorentz ($W.\Omega/K^2$)

σ : Conductivité électrique (S/m)

T : Température (K)

La deuxième contribution, k_l , dépend de la structure, de la rigidité et des masses atomiques des éléments chimiques du réseau. k_l peut être aussi influencée par la diffusion des phonons aux interfaces (joints de grain, rugosité de surface, interfaces, ...) (**Équation 1.8**) [7] :

Équation 1.8

$$k_l = \frac{1}{3} c_v v_s l_g$$

c_v : Chaleur spécifique volumique ($J/(K.m^3)$)

v_s : Vitesse du son (m/s)

l_g : Libre parcours moyen des phonons (m)

Ce phénomène intervient lorsqu'une des dimensions du matériau est notamment inférieure au libre parcours moyen des phonons. Ainsi pour les matériaux ayant une composante k_l non négligeable devant k_e , comme certains semiconducteurs, il est possible d'ajuster k par sa microstructure via k_l sans perturber le transport électronique.

1.1.3.3. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck S est une propriété intrinsèque de transport électronique, faible pour les métaux (quelques $\mu V/K$) et plus importante pour les semi-conducteurs (quelques centaines de $\mu V/K$) [2].

Le signe de S est un indicateur du type du matériau : négatif s'il est n (les électrons comme porteurs de charge majoritaire) et positif s'il est p (trous majoritaires) [8].

Pour avoir une valeur de S élevée, il faut avoir notamment une faible concentration de porteurs de charge mais cela résulte en une faible conductivité électrique [1].

1.1.3.4. Facteur de mérite

L'efficacité thermoélectrique est représentée par le facteur de mérite (ZT) (**Équation 1.9**). C'est un facteur adimensionnel [2].

Équation 1.9

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T = \frac{PF}{k} T$$

ZT : Facteur de mérite

S : Coefficient Seebeck (V/K)

σ : Conductivité électrique (S/m)

k : Conductivité thermique (W/(m.K))

T : Température (K)

PF : Facteur de puissance (W/(m.K²))

1.1.3.5. Facteur de puissance

Le facteur de puissance (PF) est un autre moyen permettant de comparer les matériaux thermoélectriques. Il a été calculé la première fois en 1911 par Altenkirch. La valeur de PF permet d'évaluer la performance des différents matériaux thermoélectriques lorsque la mesure de k s'avère difficile [8].

Équation 1.10

$$PF = S^2 \sigma$$

PF : Facteur de puissance (W/(m.K²))

S : Coefficient Seebeck (V/K)

σ : Conductivité électrique (S/m)

Les valeurs de S et σ évoluent en sens contraire l'un de l'autre, ce qui rend difficile l'optimisation de PF [2].

1.1.4. Matériaux thermoélectriques

Globalement un matériau thermoélectrique idéal doit posséder les propriétés électriques d'un matériau cristallin (σ et S élevés) et les propriétés thermiques d'un matériau amorphe ou vitreux

(faible k) [1]. De plus ces matériaux doivent être stables thermiquement dans leur gamme d'utilisation. Selon leur nature, ils possèdent différentes températures d'application dont la performance, notamment ZT , dépend (Figure 1.2). En effet, les matériaux inorganiques peuvent être utilisés à des températures élevées. Quant au tellure, ses propriétés étant optimales autour de la température ambiante, convient aux températures d'application des polymères conducteurs.

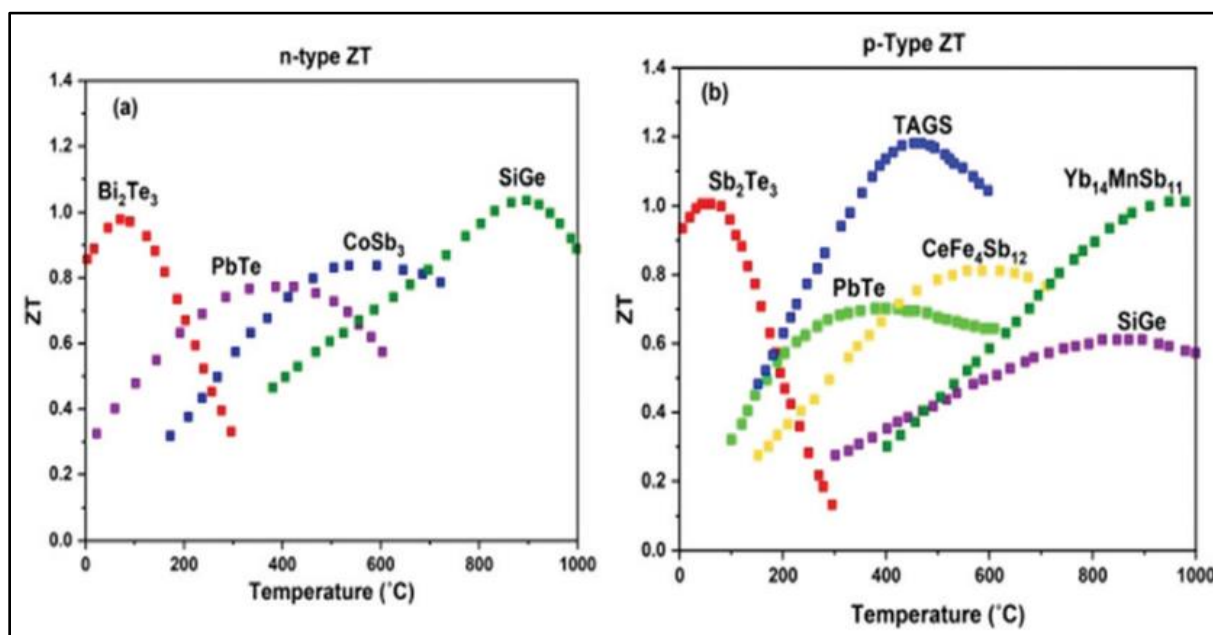


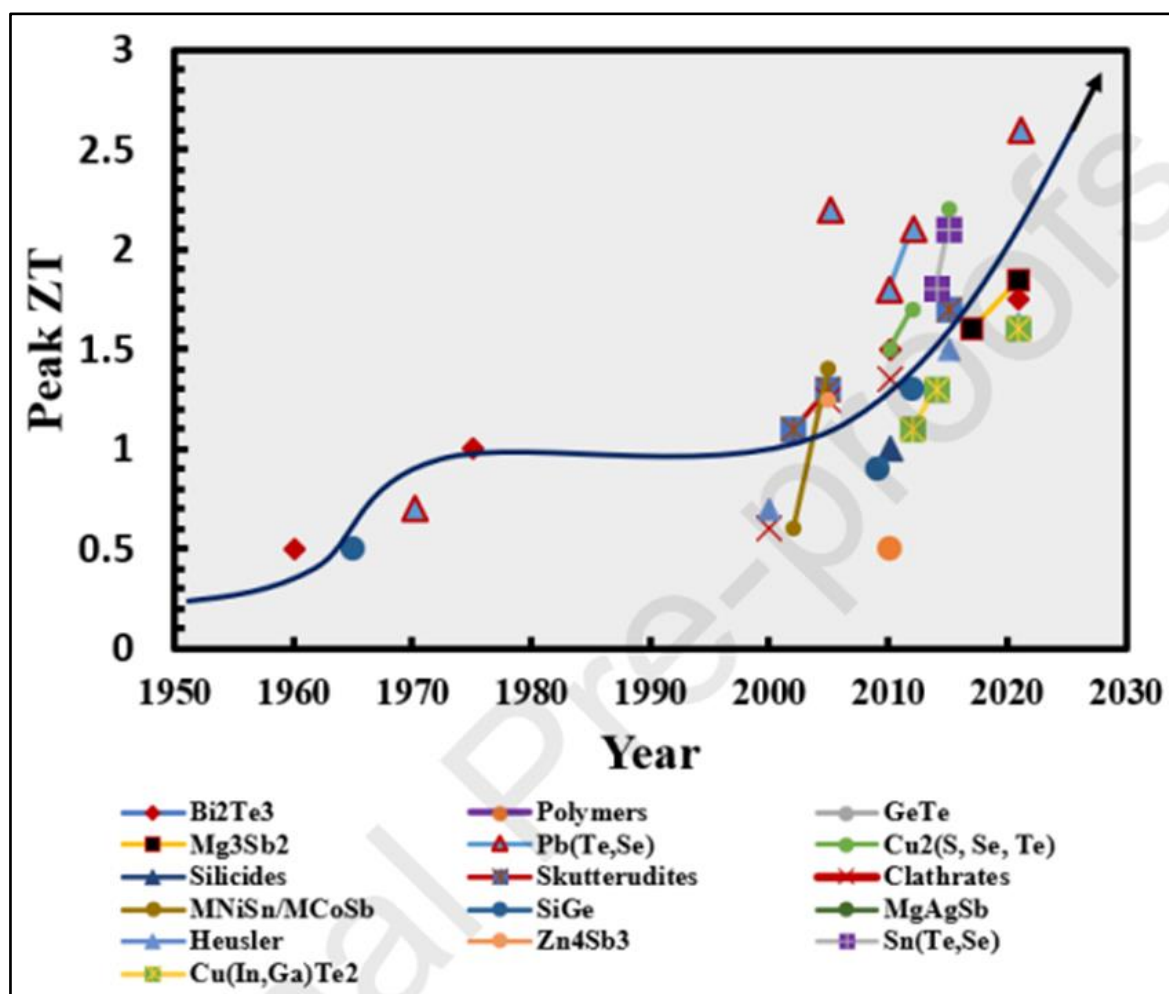
Figure 1.2 : Valeurs de ZT de différents matériaux inorganiques suivant leurs plages de température de fonctionnement pour les matériaux de type : a) n ; b) p [5].

Les matériaux thermoélectriques actuels répondant globalement à ces exigences sont divisés en deux grandes catégories selon leur nature :

- Les matériaux inorganiques, qui possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes notamment une conductivité électrique et un coefficient Seebeck élevés. Les meilleurs candidats sont les semi-conducteurs ayant une conductivité thermique minimale ($k < 2 \text{ W}/(\text{m.K})$) associée à des valeurs maximales de conductivité électrique σ ($10^6 \text{ S}/\text{cm}$) et de coefficient Seebeck ($S > 150\text{-}250 \mu\text{V}/\text{K}$) [2]. Cette conductivité électrique élevée est due soit à une bande interdite étroite soit à une mobilité des porteurs de charge élevée ($2000 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$). Les porteurs de charges dans ces matériaux sont libres de se déplacer et transportent à la fois

les charges et la chaleur [1]. En revanche, ces matériaux inorganiques ont souvent des compositions chimiques à plusieurs éléments (de masses molaires élevées) et cristallisent dans des structures cristallographiques complexes avec des synthèses difficiles et des coûts élevés.

- Les matériaux organiques (polymères et structures à base de carbone) sont peu coûteux, non toxiques, recyclables, flexibles avec une faible conductivité thermique (de 0,2 à 0,34 W/(m.K)). Par contre, les polymères conducteurs ont généralement une faible valeur de conductivité électrique (de 10^{-8} à 10^4 S/cm) et un coefficient Seebeck de valeur modérée (de 10 à 10^3 μ V/K) [9].



Il apparaît que les rendements de conversion thermoélectrique dépendent également de la température de fonctionnement. La Figure 1.3 ci-dessus représente les valeurs ZT des grandes familles de matériaux thermoélectriques suivant leurs plages de températures optimales. A

température ambiante, les matériaux à base Te notamment $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ possèdent jusqu'à présent les meilleures performances. Un des enjeux actuels est de remplacer ce type de matériaux par d'autres ayant des éléments plus abondants, moins coûteux et de toxicité plus faible. Dans cette approche, les films à base de polymères organiques conducteurs sont une alternative intéressante.

1.1.5. Amélioration des propriétés des matériaux thermoélectriques

Le rendement de conversion des générateurs thermoélectriques est faible et ne dépasse pas à ce jour 10 à 20 % d'où la nécessité d'améliorer les propriétés associées [2], [4], [5]. Cela nécessite une diminution de la conductivité thermique k et une augmentation de la conductivité électrique σ et du coefficient Seebeck S .

La difficulté est que σ , S et k sont dépendants les uns des autres. La conductivité électrique et le coefficient Seebeck sont notamment inversement reliés d'où la difficulté d'optimisation (Figure 1.4). Seule la conductivité thermique de réseau est indépendante des propriétés de transport électronique.

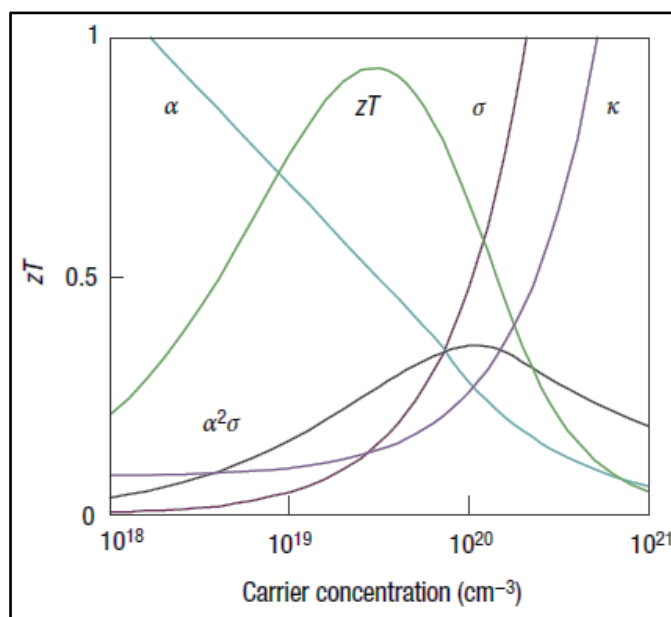


Figure 1.4 : Optimisation du facteur de mérite ZT (α est le symbole du coefficient Seebeck dans ce cas) [1].

Pour les matériaux inorganiques, la diminution de la conductivité thermique a été prédite à partir des années 1990 par la transition des matériaux massifs vers les nanomatériaux [1], [2], [7]. L'augmentation du nombre d'interfaces dans les matériaux à faible dimensionnalité permet

de diminuer le libre parcours moyen des phonons par l'augmentation de la fréquence de leurs réflexions diffuses. La conductivité thermique de réseau k_l se trouve ainsi diminuée [4], [11]. L'incorporation d'impuretés et d'atomes lourds faiblement liés permet aussi une diminution de k_l [4].

Quant à la conductivité électrique, elle peut être augmentée par dopage et par synthèse de composés aux structures cristallines complexes (alliages binaires, ternaires) comportant des sites vacants et des défauts par remplissage de lacunes aléatoires. Ceci s'accompagne d'une distorsion de réseau, d'un ajustement de la concentration de porteurs de charge et de la diffusion des atomes mobiles et de défauts ponctuels [1], [2], [6]. Ce dopage, s'il permet d'augmenter σ , entraîne généralement également une diminution de S [7], [12]. En revanche, le désordre atomique lié à la création de défauts ou de sites vacants par dopage permet une diminution de la conductivité thermique de réseau [1]. La vibration des atomes de dopant permet également de diminuer le nombre de phonons et leur vitesse donc de limiter le transport thermique [4]. σ peut également être augmentée par la synthèse de matériaux composites [13].

Pour de faibles dimensions, lorsqu'au moins une dimension du monocristal est inférieure au diamètre de Bohr de l'exciton, la valeur du coefficient Seebeck S peut être augmentée, en valeur absolue, par rapport à celle du matériau massif [7]. En effet les propriétés électroniques des semi-conducteurs évoluent suite à la perturbation de la structure de bande, avec l'élargissement de la bande interdite et l'apparition de niveaux d'énergie discrets. En conséquence, une augmentation du coefficient Seebeck est attendue suivant la relation de Mott (Équation 1.11).

Équation 1.11

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left[\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right]_{E_F}$$

S : Coefficient Seebeck (V/K)

k_B : Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

T : Température (K)

e : Charge élémentaire

σ : Conductivité électrique (S/m)

E : Conductivité en fonction de l'énergie

A titre illustratif, une augmentation significative du coefficient Seebeck de nanofils de silicium a été mesurée pour des diamètres de 10 nm et 20 nm [14], confirmant les prédictions théoriques

de Dresselhaus [15]. La monocristallinité des nanostructures est aussi avantageuse : la mobilité des électrons étant très élevée, S augmente [7].

Concernant les matériaux organiques, plus précisément les polymères conducteurs caractérisés par une faible conductivité thermique contrairement aux matériaux inorganiques, la conception moléculaire et la structuration des films permettent d'améliorer leurs propriétés thermoélectriques. Des traitements de dopage chimique ou électrochimique par de petites molécules peuvent être appliqués pour augmenter le transport de charge et la concentration des porteurs [12]. La conductivité thermique de réseau est réduite par alternance de zones amorphes, où les structures en désordre et les dopants sont insérés et les zones cristallines qui assurent la mobilité des porteurs de charge (Figure 1.5) [4].

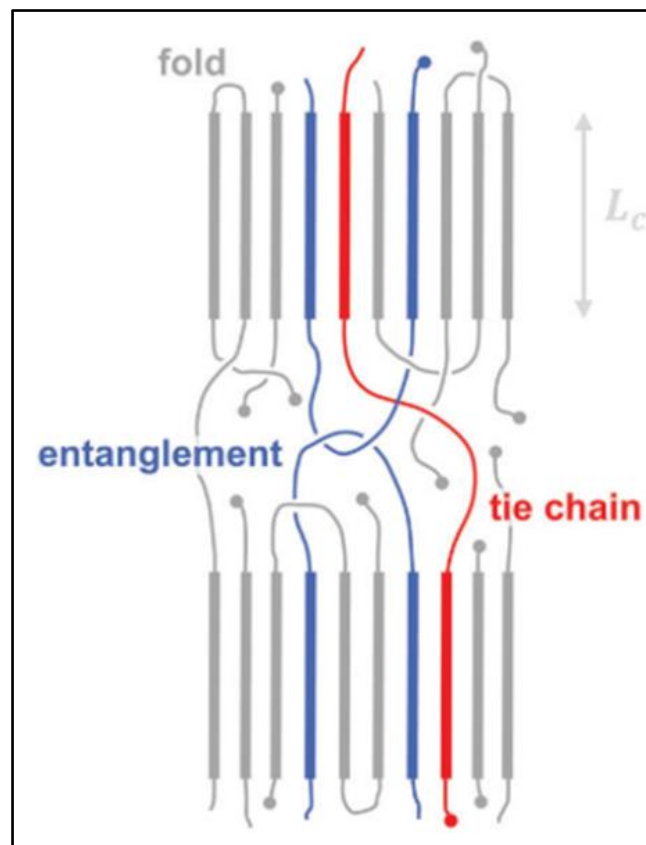


Figure 1.5 : Structure d'un polymère semi-cristallin, indiquant un pli de chaîne qui réintègre le même cristallite, une chaîne de liaison qui relie deux cristallites adjacents et un enchevêtrement de chaînes qui est piégé dans la région amorphe entre deux cristallites [16].

Pour améliorer la conductivité électrique σ des polymères conducteurs, plusieurs traitements sont possibles :

- L'orientation et l'alignement des chaînes polymériques [17].
- Le dopage uniforme résultant de l'oxydation des chaînes par intercalation des molécules de dopant sans affecter l'alignement.
- La conservation de l'organisation percolante des chaînes [18].

Pour améliorer davantage les performances TE de ces deux types de matériaux organiques et inorganiques, ces derniers sous forme de nanostructures peuvent être incorporés dans des films minces de polymères conducteurs. Ceci résulte en une addition des propriétés intéressantes de chacun des composés (σ et S élevés des nanostructures, faible k du polymère), pour l'amélioration globale des propriétés TE des films hybrides. A cela s'ajoute la diminution de k_f par la diffusion des phonons aux interfaces nanostructures-film [1], [7]. De plus, cette approche a l'avantage de s'affranchir des problèmes de disponibilité et de toxicité des matériaux inorganiques, qui sont alors présents sous de faibles quantités par rapport à leurs homologues massifs.

1.2. Tellure : matériau thermoélectrique à température ambiante

Parmi les matériaux thermoélectriques inorganiques, nous avons choisi de travailler avec le tellure (Te), qui possède de bonnes propriétés thermoélectriques au voisinage de la température ambiante. C'est un métalloïde rare découvert en 1782 par Müller. Récemment, il est devenu une matière première demandée après l'augmentation de son utilisation notamment dans les panneaux solaires, les appareils thermoélectriques, les batteries, les nanomatériaux (Figure 1.6) [19].

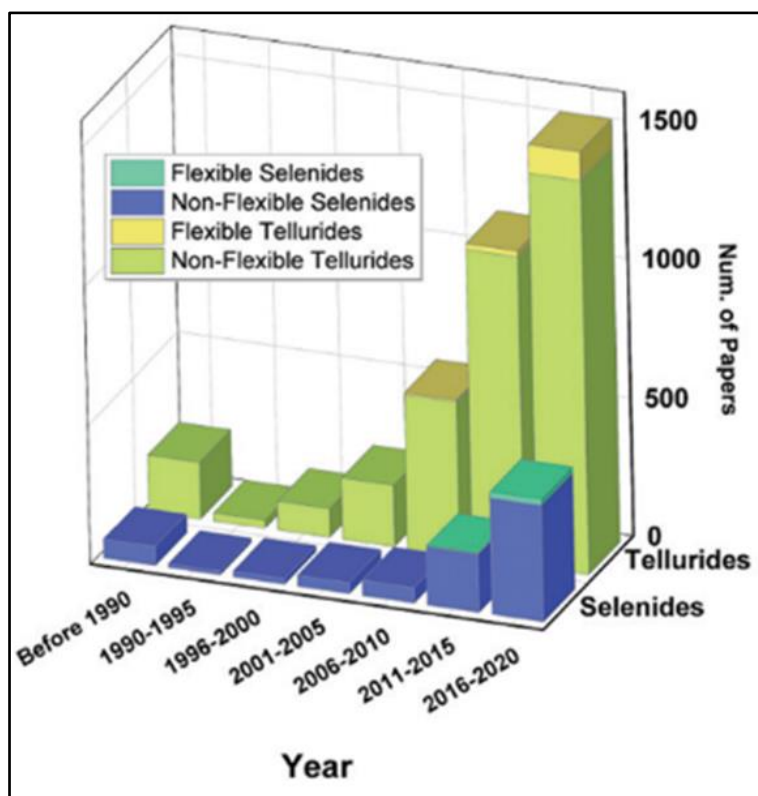


Figure 1.6 : Tendence de la recherche sur les matériaux thermoélectriques à base de tellure et de sélénium [20].

1.2.1. Propriétés et applications du Te

Le tellure est un chalcogène de numéro atomique 52 possédant 39 isotopes dont 8 naturels, une configuration électronique de valence $5s^25p^4$ et quatre degrés d'oxydation (-II, +II, +IV, +VI) [21], [22].

Il est un semi-conducteur type p à bande interdite étroite (0,35 eV à température ambiante). Il est connu pour ses propriétés thermoélectriques, catalytiques, photoélectriques, photoconductrices, piézorésistives ou encore optiques [23], [24]. Le libre parcours moyen des phonons est faible impliquant une relative faible valeur de conductivité thermique comme l'ensemble des chalcogénures [7]. Sa valeur de κ reste toutefois élevée pour des applications thermoélectriques (3 W/(m.K)) [25]. Son coefficient Seebeck est élevé à température ambiante (500 μ V/K) [26] mais il possède une conductivité électrique modérée à température ambiante (2-3,8 S/cm) [27], [28]. En conséquence sa valeur de ZT à température ambiante se situe aux alentours de 5 à $9,5 \times 10^{-3}$ (valeurs calculées à 300 K à partir des données de la littérature).

Le composé Te résiste bien à l'oxydation à température et pression normales. Son oxydation est possible à 60 °C mais la couche d'oxyde formée est généralement très fine [24].

Le tellure est utilisé dans les diodes, les détecteurs IR et UV, les détecteurs chimiques de gaz l'imagerie médicale [29], les batteries, la récupération d'énergie piézoélectrique et surtout les dispositifs thermoélectriques [22].

1.2.2. Structure cristalline du Te

Chaque atome de Te est fortement lié par des liaisons covalentes à deux autres atomes (un atome supérieur et un autre inférieur) faisant un angle de 120° entraînant la formation de chaînes hélicoïdales orientées selon la direction [001] de l'axe c (Figure 1.7).

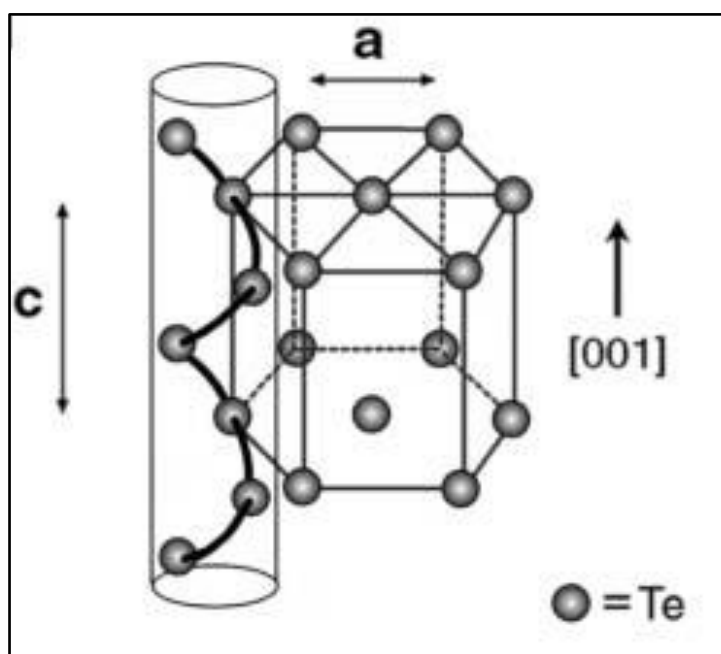


Figure 1.7 : Structure cristalline hexagonale du Te [30].

De faibles interactions de type Van der Waals existent entre les chaînes hélicoïdales et sont responsables de la structure hexagonale (groupe spatial $P3_121$ avec $a = 4,46 \text{ \AA}$ et $c = 5,92 \text{ \AA}$). La présence de fortes liaisons covalentes entre les atomes de la même chaîne hélicoïdale et les faibles interactions entre les chaînes confèrent au Te une chiralité et une anisotropie particulière, responsable de sa tendance à croître de manière unidimensionnelle [19], [22].

1.3. Nanostructuration du tellure

Le terme « nanostructure » désigne des systèmes possédant au moins une dimension inférieure à une grandeur physique caractéristique du matériau considéré ; la valeur de 100 nm est

généralement admise. Les nanostructures peuvent être de différents types et formes (**Figure 1.8**) :

- Des nanocristaux, des nanoparticules et des quantum dots 0D.
- Des nanobâtonnets, des nanofils et des nanotubes 1D.
- Des nanofeuillets 2D.
- Des films et des dendrites 3D.

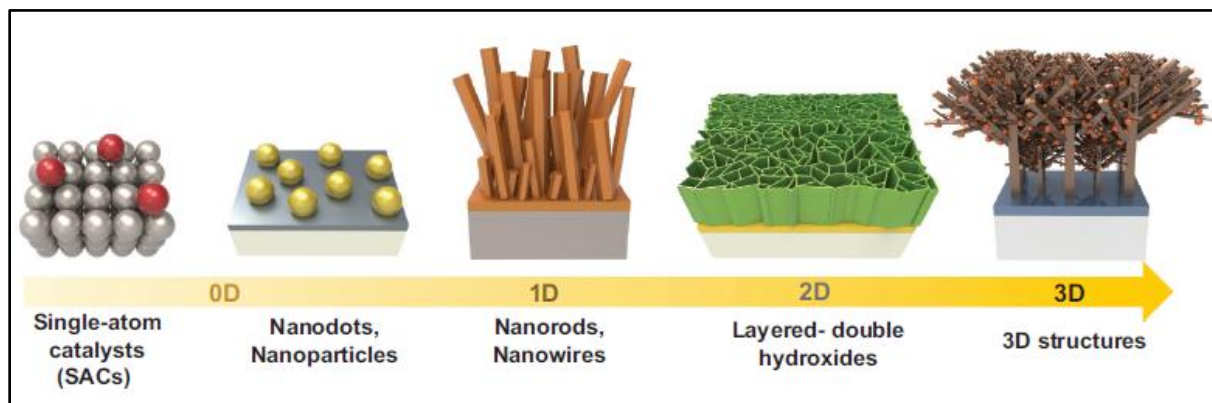


Figure 1.8 : Différents types de nanostructures [31].

Dans le cas du Te, différents types de nanostructures ont été obtenus par des méthodes de synthèse variées. La plupart d'entre elles sont réalisées à des températures très élevées et rarement à température ambiante [24].

Voici quelques exemples :

- Nanoflocons par décomposition thermique.
- Nanofils par réaction chimique hydrothermale en milieu aqueux, solvothermale sur substrat en verre.
- Nanotubes par déplacement galvanique.
- Nanocages et nanorouleaux par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sans surfactant ni catalyseur [19].
- Nanobâtonnets monocristallins par micro-ondes dans un milieu liquide ionique [32].
- Nanofaisceaux par réaction hydrothermale dans un milieu liquide ionique [33].

Outre l'amélioration des propriétés physiques, la transition du matériau massif vers les nanostructures augmente considérablement le rapport surface/volume [24] et donc la surface spécifique et le rapport entre le nombre d'atomes de surface et d'atomes du massif [22]. Cela a pour conséquence d'améliorer la réactivité chimique surtout pour les nanostructures anisotropes

[24]. La forme des nanostructures, déterminée par l'énergie superficielle spécifique relative de chaque facette du cristal, influence également leur réactivité chimique [24]. Dans le cas d'une nanostructure monocristalline, la forme reflète généralement la symétrie intrinsèque du réseau cristallin [32]. Le contrôle de la forme permet le contrôle des facettes, de la structure du monocristal et de la proportion d'atomes situés aux coins et aux bords de la structure [22] ce qui peut influencer les propriétés physiques [33].

1.3.1. Influence de la nanostructuration 1D sur les propriétés thermoélectriques du Te

Il s'avère que parmi les nanostructures possibles, ce sont les formes unidimensionnelles de Te qui ont été étudiées majoritairement jusqu'à présent. Cela peut s'expliquer par probablement leur facilité de synthèse et de caractérisation.

Les nanofils et les nanobâtonnets 1D sont des nanostructures de 1 à 100 nm de diamètre. Ils diffèrent par leur facteur de forme (rapport longueur/diamètre). Pour les nanobâtonnets, il est compris entre 1 et 20. En revanche, pour les nanofils, il est supérieur à 20 [32]. La caractéristique la plus avantageuse des nanostructures 1D est la conductivité des électrons dans une seule direction [24], l'augmentation de la diffusion des phonons dans le réseau et donc la diminution de la conductivité thermique [34].

Plus le diamètre des nanofils diminue, plus le rapport surface/volume augmente. Le libre parcours moyen des phonons est ainsi diminué par leur diffusion accrue en surface, donc k_l décroît [4], [7], [35]. Par contre, la faible concentration de porteurs de charge des nanostructures obtenues peut entraîner la diminution du coefficient Seebeck [23].

Le **Tableau 1.2** regroupe les propriétés TE du Te sous forme massive, de films ou nanostructures [4]. En passant du matériau massif aux nanostructures, la conductivité thermique diminue. Par contre, la conductivité électrique diminue aussi ce qui fait que le facteur de mérite devient plus petit. Le coefficient Seebeck reste constant.

Tableau 1.2 : Propriétés TE du Te massif et nanostructures.

Structure	σ (S/cm)	k (W/(m.K))	S (μ V/K)	ZT	PF (μ W/(m.K ²))	Réf
Massif	2-3,8 (// -1 à l'axe c) [28]	3 [25]	500 [26]	$(5-9,5) \times 10^{-3}$ (300 K)*	50-95*	[25], [26], [28]
Nanofil isolé	10					[36]
Nanofils	0,0129	0,16	551	$0,72 \times 10^{-3}$ (294 K)	0,39*	[23]
Film de nanofils	0,26		568		8,44	[37]
Nanobâtonnets	0,22	1,94	404	$55,53 \times 10^{-3}$ (300 K)*	3,59*	[35]
Nanobâtonnets	0,08	2	408	$0,4 \times 10^{-3}$ (300 K)	2,7	[38]

(* : Valeur calculée)

1.3.2. Synthèse de nanostructures 1D de Te

Les nanofils et les nanobâtonnets de Te peuvent être synthétisés par différentes méthodes présentées dans le **Tableau 1.3**. Des nanostructures 1D sont généralement obtenues en raison de sa structure cristalline anisotrope [24].

Nous distinguons les méthodes de dépôt sous vide en phase vapeur (dépôt physique PVD [39], dépôt chimique CVD [40], évaporation thermique [41]) et les méthodes de synthèse chimique en solution, qui seront plus particulièrement détaillées ci-dessous. Les techniques en phase vapeur permettent d'obtenir des nanofils monocristallins à maille hexagonale à température élevée avec un rendement de dépôt élevé [41], [42]. L'inconvénient est leur coût élevé et les conditions de synthèse contraignantes.

Les méthodes de synthèse chimique en solution impliquent l'utilisation d'un réducteur chimique et d'un précurseur de Te (IV ou VI). L'ajout de tensioactifs ou d'agents stabilisants est souvent utilisé pour faciliter l'obtention de structures 1D, par adsorption sélective à la surface et pour leur effet d'encombrement stérique [36]. Les dimensions des nanostructures 1D peuvent être modulées par variation des conditions de synthèse (température, temps de réaction,

concentration des réactifs, ajout de tensioactifs, d'agents dispersants ...). Des nanobâtonnets sont généralement obtenus aux faibles concentrations et aux temps de réaction courts [43].

Parmi ces méthodes, on distingue :

- La réduction chimique à température ambiante : ces synthèses ont lieu en présence d'hydrazine comme solvant et réducteur [24], [44], [45] et parfois de tensioactif (sulfate de dodécyle de sodium SDS). Ces tensioactifs ont pour rôle d'arrêter la réaction et de stabiliser les structures formées [24]. La quantité de réducteur fait augmenter le diamètre et diminuer la longueur des nanostructures [44]. Nous pouvons souligner que la synthèse peut être améliorée par micro-ondes [46].

- Les réactions de déplacement galvanique à partir de réducteur sous forme solide comme le nickel ou l'aluminium : selon la température, le temps et la concentration des précurseurs, les dimensions des nanofils augmentent. Wu et al. utilisent Al et TeO_3^{2-} en milieu basique [47] alors que Elazem et al. utilisent Ni avec HTeO_2^+ [48].

- Les réactions solvo/hydrothermales : ces méthodes sont également des réductions chimiques mais se caractérisent notamment par l'utilisation de températures élevées (90-200 °C). La réactivité et la solubilité des réactifs varient à haute température, ce qui permet d'obtenir des nanoparticules variées de haute qualité. Le contrôle de la température, la pression, le système précurseur-produit et le temps de réaction permettent une modulation du taux de nucléation et une distribution granulométrique homogène. Cette voie de synthèse est avantageuse pour plusieurs raisons telles que l'utilisation d'équipement simple, le faible coût, le respect de l'environnement, une production uniforme avec de bons rendements. Différentes nanostructures sont obtenues : nanoparticules, nanofeuillets, nanobâtonnets, nanofils, nanoplaquettes. Ces réactions ont lieu sans recours à des matrices poreuses (template) et génèrent des nanofils ou des nanotubes monocristallins. Dans le cas de la synthèse de nanoparticules de Te, les précurseurs les plus utilisés sont Te(OH)_6 [37], Na_2TeO_3 [49]–[53], TeO_2 [35], [52], [54], [55] et TeCl_4 [56]. L'acide ascorbique [37], [51]–[53], l'éthylène glycol (EG) [50], ou l'hydrazine [35], [52], [54], [55] jouent le rôle de réducteur du précurseur de Te. L'EG est un réducteur faible mais est souvent utilisé car il peut à la fois jouer le rôle de solvant, réducteur et dispersant. La polyvinylpyrrolidone (PVP) est parfois ajoutée pour ses propriétés dispersantes [35], [50], [52]. Des agents tensioactifs comme le bromure de céthyltriméthylammonium (CTAB) [51]–[53] ou le sulfate de dodécyle de sodium (SDS) [45] sont également utilisés. La concentration du tensioactif, le temps de réaction et la nature du

réducteur influencent la cristallinité et la morphologie du produit final [51]. La viscosité du milieu réactionnel affecte également la nucléation [55].

- Des méthodes de chimie verte assistées par des biomolécules sont aussi en cours de développement. Des nanofils monocristallins de Te (Longueur = 10 μm ; Diamètre = 25 nm) peuvent être obtenus en présence d'amidon en tant que réducteur de H_2TeO_4 et contrôleur de morphologie [57]. L'acide alginique peut aussi mener à ce type de résultat [58].

Toutes ces méthodes de synthèse impliquent des processus complexes et/ou une température relativement élevée d'après le **Tableau 1.3** [59]. Les méthodes chimiques sont moins coûteuses, plus simples à mettre en œuvre qu'en phase vapeur et permettent une production à grande échelle mais il est difficile de contrôler la morphologie en l'absence de matrice poreuse [30].

Les méthodes solvo/hydrothermales sont intéressantes pour obtenir les plus faibles diamètres (jusqu'à 7 nm). Néanmoins, une méthode de synthèse alternative est la déposition électrochimique, qui présente l'avantage de conditions expérimentales douces, permet un contrôle de la croissance des nanostructures et l'obtention d'une très bonne qualité cristalline sans utilisation de surfactants ni de catalyseurs [60]–[62]. Cette méthode d'élaboration qui sera utilisée dans ce travail de thèse, est détaillée dans le paragraphe suivant.

Tableau 1.3 : Différentes conditions de synthèse de nano-1D de Te et leurs dimensions.

Méthode de synthèse	T (°C)	Temps (h)	Ø (nm)	L (µm)	Réf
Evaporation thermique	150-280		20-3000	1-22	[42]
	300		100-300	Plusieurs µm	[41]
PVD	150-200	0,4-0,6	50 nm-2 µm	-	[39]
CVD	650	0,5	200	10-50	[40]
Réaction solvo/hydrothermale	105	20	30-140	Plusieurs µm	[37]
	120	1,5	600	0,015	[35]
	100	12	30-100		[49]
			(milieu acide)		
			1000-2000		[49]
			(milieu basique)		
		12-48	25		[49]
			(milieu basique + PVP)		
		170		18-20	[54]
		200	0,08	100-200	Plusieurs µm
	90	20	7	10-300	[51]
	90	20	7	Dizaine de µm	[53]
	90	20	10-20	1-3	[52]
	120		10-20	1-3	[52]
	160	1	56,9	4,2	[55]
Méthodes de chimie verte assistées par des biomolécules	203	0,05	30-100	Plusieurs µm	[56]
	160	15	25	10	[57]
	150	15	80	Dizaine de µm	[58]
Réaction chimique	T amb	1	15-25	0,6	[24]
		0,67-2	8-19	0,251-0,879	[44]
		3	12	Plusieurs µm	[45]

Méthode de synthèse	T (°C)	Temps (h)	Ø (nm)	L (µm)	Réf
Réaction de déplacement galvanique			121-573	0,7-8,3	[47]
	Tamb	12	70-900	1-3,6	[48]
Dépôt électrochimique	85	0,5	50-500	Plusieurs µm- Dizaines de µm	[60]
	25		25-35	Plusieurs µm	[63]
	60- 100		30-200		[61]
	100		100-180	0,05-70	[62]
	40	0,25	60-80	2,5-4,5	[64]
	Tamb	24	60	40	[65]

1.3.3. Electrodeposition pour la synthèse de nanostructures de Te 1D

Contrairement aux autres techniques de synthèse de nanostructures, l'électrodeposition se caractérise par son apparente simplicité expérimentale, son rendement, son intégration possible à l'échelle industrielle, sa grande sélectivité, l'utilisation de conditions expérimentales douces (faible température, pression atmosphérique). Elle permet de faire croître divers composés directement sur un substrat conducteur électronique de forme variable. Par la maîtrise des conditions électriques et des paramètres chimiques, il est possible de contrôler les réactions électrochimiques permettant de moduler les compositions, les dimensions et les morphologies des électrodépôts [59], [64].

Il existe deux modes différents d'électrodeposition :

- Le mode simple : le courant ou le potentiel appliqué est constant au cours de la synthèse.
- Le mode impulsionnel : unipolaire (impulsions directes) ou bipolaire (impulsions anodiques et cathodiques).

L'électrodeposition de nanostructures est réalisée soit par croissance dans une membrane nanoporeuse (polycarbonate, polyacrylamide, alumine) [65], soit directement sur une électrode plane dans le cas des matériaux à structure anisotropique comme par exemple Te ou ZnO [59]. Le potentiel appliqué et la diffusion des espèces électroactives contrôlent la vitesse de croissance et affecte directement la qualité des dépôts en termes d'homogénéité et de

cristallinité. Ainsi des dépôts plus homogènes sont obtenus à faible vitesse tout en améliorant leur cristallinité [46].

Des nanostructures 1D de Te ont pu être obtenues par électrodéposition dans diverses conditions expérimentales. L'électrolyte utilisé est soit une solution aqueuse [65] soit un liquide ionique [61]–[63], [66]. Généralement, dans les liquides ioniques, les réactions ont lieu sous atmosphère inerte dans une boîte à gants [66]. Des dépôts peuvent être obtenus sur des électrodes de Ni [66], Cu, Al ou carbone vitreux [63], de Pt [61], [62], ITO [60]. Le précurseur de Te le plus utilisé est Te(IV) soit sous forme TeO_2 [60], [65], [67] soit TeCl_4 [61]–[63], [66].

1.3.4. Paramètres influençant les électrodépôts de nano 1D Te en milieu liquide ionique

Les paramètres d'électrodéposition, l'état de surface du substrat, la composition de l'électrolyte, la concentration des agents nucléants sont différents facteurs influençant la forme et la taille des nanostructures [31], [59], qui seront présentés ci-dessous. La stratégie de synthèse utilisée dans ce travail est l'utilisation de liquides ioniques, solvants structurants permettant de synthétiser des nanostructures 1D de Te de haute qualité cristalline (travaux de thèse de Jonathan Szymzak et Laura Thiebaud [68], [69]).

1.3.4.1. Liquides ioniques : des électrolytes structurants

Les liquides ioniques, découverts en 1914 par Paul Walden, sont des sels fondus à basse température de fusion ($< 100\text{ °C}$) constitués d'un cation et d'un anion dont au moins l'un est de nature organique et volumineux. Ils représentent une alternative aux solvants organiques conventionnels : basse température de fusion et plage de température étendue à l'état liquide, stabilité thermique, à l'air et à l'eau, faible toxicité, faible inflammabilité, haute conductivité ionique, capacité à dissoudre une grande variété de matériaux, absence de pression de vapeur mesurable [32], haute densité de charge, grande polarité, constante diélectrique élevée [70]. Ils sont pour la plupart visqueux et coûteux (5-20 fois plus cher que les solvants organiques) par contre ils peuvent être recyclés jusqu'à 50 fois [71]. La variation de l'association cation/anion permet de moduler les propriétés de ces solvants [70], [71]. De nombreux liquides ioniques sont liquides à température ambiante du fait de la grande taille et de la flexibilité conformationnelle des ions [70].

Les liquides ioniques possèdent des propriétés intéressantes pour la synthèse de nanoparticules. Ils présentent en effet une nanostructuration intrinsèque liée aux différentes interactions non

covalentes entre les ions qui les constituent (interactions électrostatiques, de van der Waals et des liaisons hydrogène) [70]. Ils peuvent ainsi être considérés comme des nano-réacteurs auto-assemblés en réseau supramoléculaire 3D constituant une matrice (soft template) pour la synthèse de nanostructures (nanofils, nanotubes, nanofeuillets et films polymères semi-conducteurs), que ce soit par voie chimique ou électrochimique [33], [72], [73]. En effet, les fortes interactions entre les ions des liquides ioniques et les particules synthétisées permettent d'obtenir des dispersions stables [72] : leurs propriétés stériques et électrostatiques permettent la stabilisation de nanoparticules sans ajout de tensioactifs, de stabilisateurs ou de ligands (Figure 1.9).

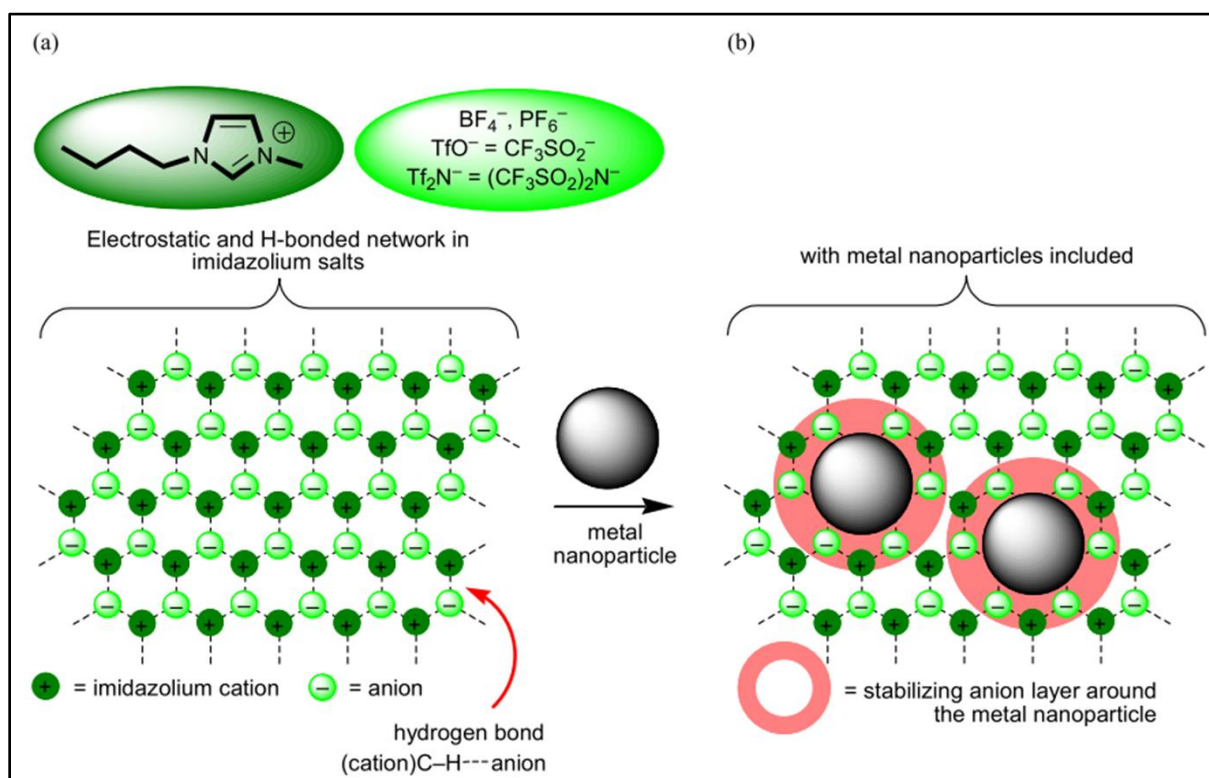


Figure 1.9 : a) Structure de réseau schématique dans les liquides ioniques à base de 1,3-dialkylimidazolium projetée dans deux dimensions ; b) Inclusion de nanoparticules métalliques (M-NPs) dans le réseau supramoléculaire de LI avec une stabilisation électrostatique et stérique (électrostérique) indiquée par la formation de la couche d'anions primaires suggérée autour des M-NPs [70].

En effet, les nanoparticules ayant un rapport surface/volume élevé, tendent à s'agglomérer selon le modèle de maturation d'Ostwald. Ce phénomène est d'autant plus marqué que leur taille diminue. L'introduction de nanoparticules dans le réseau supramoléculaire du liquide ionique

perturbe les liaisons hydrogène et crée des régions polaires et apolaires et des couches d'ions protectrices autour des nanoparticules. La première couche est généralement anionique. Ceci permet de les stabiliser par effets stériques et électrostatiques et empêcher ainsi leur agrégation. Les liquides ioniques fonctionnalisés offrent une meilleure stabilité des particules grâce à l'atome donneur d'électrons du groupe fonctionnel du cation rendant les nanoparticules plus petites [70].

La nucléation et la croissance des particules dans le liquide ionique se font dans les domaines apolaires donc la taille des nanoparticules dépend du degré de structuration interne de ce domaine [72]. Ce réseau supramoléculaire formé par les paires d'ions limite la croissance du diamètre des particules et facilite la synthèse de faisceaux de nanofils [33].

La viscosité élevée génère une faible vitesse de réaction, qui permet un meilleur contrôle de la cristallinité et de la topologie des particules [72]. Enfin, l'absence de réaction secondaire, notamment de dégagement d'hydrogène souvent présent en milieu aqueux, garantit un rendement faradique élevé de synthèse. De plus la grande stabilité thermique permet de réaliser les synthèses à température plus élevée que dans l'eau et donc de favoriser la cristallisation et le transport de matière [66].

En conclusion, la synthèse électrochimique de nanostructures en milieu liquide ionique permet un contrôle de la taille, de la forme et de la cristallinité des nanostructures [72]. Cette voie de synthèse est une voie de chimie douce, utilisant des solvants à faible impact environnemental [70].

Parmi le large choix de liquides ioniques possibles, ceux avec des anions à base de trifluorométhanesulfonate présentent des propriétés avantageuses : faible réactivité vis-à-vis de l'eau, faible viscosité et large fenêtre électrochimique. Les travaux de thèse de Jonathan Szymczak et Laura Thiebaud ont conduit à la sélection du liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium EOPipTFSI (**Figure 1.10**) et ont permis d'établir l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la morphologie des nanostructures de Te obtenues dans ce liquide ionique [68], [69].

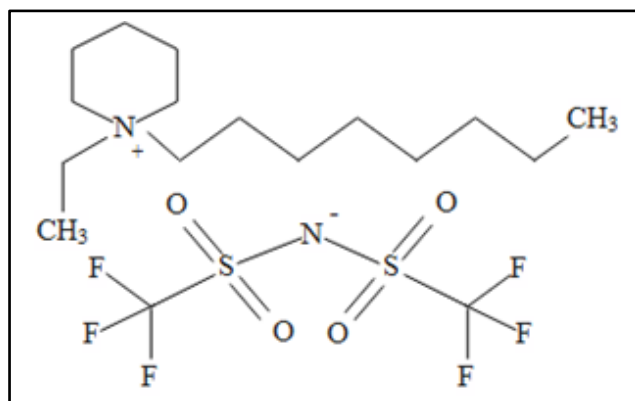


Figure 1.10 : Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium (EOPipTFSI).

1.3.4.2. Effet de la concentration du précurseur de Te

La variation de la concentration de tellure dans l'électrolyte n'influence pas la nature monodimensionnelle monocristalline des nanostructures, la croissance ayant toujours lieu le long de l'axe *c* de la maille hexagonale caractéristique du Te.

Seules les dimensions, l'état de surface et la densité des dépôts varient : le diamètre augmente tandis que la longueur diminue lorsque la concentration de Te(IV) augmente. La surface devient rugueuse et les dépôts plus denses avec une orientation préférentielle à 20 et 25 mM Te(IV) [69].

La faible concentration de précurseurs aboutit à un approvisionnement insuffisant des espèces donc une densité de germes plus faible par nucléation progressive et des dépôts moins denses. Les concentrations élevées conduisent à des dépôts plus épais mais ceci nécessite en parallèle un additif pour améliorer la solubilité. Dans le cas de Te, le mode de nucléation dépend de la concentration. Plus la concentration augmente, plus la nucléation est instantanée donc les dépôts sont alors denses et homogènes [68].

Afin notamment d'augmenter la concentration en Te(IV), l'ajout de bromure a été étudié avec l'introduction de bromure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium EOPipBr, dont l'impact est résumé dans la section suivante.

1.3.4.3. Effet des halogénures

La présence d'impuretés et d'ions affecte la croissance par adsorption préférentielle et donc la cristallinité et la forme cristalline [31]. Dans le cas du Te en milieu LI, la présence des halogénures mène à des réactions de complexation du Te(IV). Le type des complexes varie

selon la teneur de ces halogénures : de TeX_4 , TeX_5^- à TeX_6^{2-} pour les milieux les plus concentrés (0,5-20 % mol Br^-) [69]. De plus, ils favorisent une croissance monodimensionnelle suite à leur adsorption préférentielle sur les cristaux.

Pour Szymczak et al. aucune influence sur la morphologie ni le diamètre n'est détectée pour des teneurs supérieures à 5 % mol [68]. Dans les travaux de Thiebaud et al., pour des teneurs inférieures à 5 % mol, le diamètre des nanostructures de Te augmente avec la concentration de Br^- . Concernant la longueur, celle-ci est élevée en absence d'halogénures, diminue aux faibles concentrations (0,5 % mol) puis réaugmente de nouveau à partir de 1 % mol. Avec des concentrations en Br^- élevées, la qualité cristalline des nanostructures est améliorée par l'apparition de facettes [69].

1.3.4.4. Effet du potentiel appliqué en mode potentiostatique

Jusqu'à présent seul le mode continu a été étudié dans la littérature avec l'application d'un potentiel fixe (mode potentiostatique), dont les principales conclusions sont résumées dans ce paragraphe.

La surtension est la différence entre le potentiel libre et le potentiel appliqué lors de la croissance des cristaux. C'est donc la force motrice pour une nucléation hétérogène. Elle influence la nucléation et la croissance des cristaux et donc leur morphologie et leur densité [31], [74]. Selon Ochi et al., la vitesse de nucléation axiale est supérieure à la vitesse de croissance radiale lorsque la surtension augmente ce qui aboutit à la diminution de la taille des grains [75]. Selon Wang et al., par application d'une surtension, la vitesse globale de la réaction électrochimique augmente. Ceci produit un équilibre dynamique entre la réaction faradique et la diffusion ce qui permet de contrôler la croissance des nanofils. Ils observent alors également que le diamètre de nanofils diminue lorsque la surtension augmente [74]. Ce résultat est en cohérence avec le fait que le rayon moyen des nuclei est inversement proportionnel à la surtension appliquée [27]. Quant à la densité des nuclei, elle est proportionnelle à la surtension [31].

Les travaux de Laura Thiebaud ont confirmé ces tendances pour la synthèse du Te : le diamètre des grains diminue avec la surtension, et la densité de nanostructures augmente. Des structures creuses sont obtenues à forte surtension et pour des densités de charge élevées par manque d'approvisionnement en Te(IV) [69]. En revanche, le mode de nucléation ne semble pas varier en fonction du potentiel [68].

1.3.4.5. Effet de la densité de charge

L'augmentation de la densité de charge appliquée Q permet également de changer la morphologie des dépôts [31]. La quantité de matière déposée augmente ainsi que les dimensions (diamètre et longueur) des nanostructures avec la densité de charge Q . Pour les faibles valeurs, le dépôt n'est pas couvrant [76]. Il est à noter que pour de fortes valeurs de densité de charge ; c'est à dire pour $|Q| > 2 \text{ C/cm}^2$, un courant anodique est observé au potentiel de dépôt appliqué entraînant la re-dissolution partielle du dépôt. Cela peut être attribué à l'appauvrissement en Te(IV) près de l'électrode de travail, qui entraîne un déplacement du potentiel de dépôt vers des potentiels plus cathodiques [69].

1.3.4.6. Effet de la surface du substrat

La préparation de la surface des substrats a également une influence sur la qualité des dépôts obtenus. Les surfaces des substrats de dépôt doivent être soigneusement nettoyées (eau et solvant organique, sous ultrasons généralement) et peuvent être chimiquement ou électrochimiquement activées.

L'activation chimique repose sur un effet de chimisorption de certaines molécules sur le substrat pouvant influencer la qualité de dépôt. Lors de l'activation chimique, différents groupes fonctionnels s'adsorbent à la surface du substrat entraînant la formation de sites de nucléation préférentiels. Ces groupes fonctionnels doivent posséder une affinité spécifique pour les atomes ou les ions constitutifs du dépôt. Par conséquent, la nucléation se produit de façon préférentielle et sera suivie par une croissance uniforme menant à des dépôts homogènes [77]. Santoro et al. expliquent que l'acide nitrique permet d'augmenter la surface spécifique des cathodes à base de nanofibres de carbone et la concentration des groupes fonctionnels (azote et oxygène) [78]. L'activation électrochimique du Pt par cyclage en potentiel dans H_2SO_4 entraîne une reconstruction de ses plans cristallins. Cela est possible par adsorption et désorption répétées d'atomes d'oxygène et d'hydrogène permettant d'avoir une surface réarrangée, homogène et exempte de contamination surfacique [79], [80]. Ceci aboutit à une nucléation préférentielle et un contrôle de la croissance des nanostructures ainsi qu'à des dépôts homogènes [77].

1.3.5. Conclusion

D'après tout ce qui précède, le tellure est un matériau thermoélectrique intéressant en considérant la valeur de son coefficient Seebeck élevé à température ambiante ($500 \mu\text{V/K}$). Sa

conductivité thermique peut être avantageusement diminuée en réduisant sa dimension. Du fait de son anisotropie, des nanostructures 1D sont obtenues par différentes voies de synthèse. Parmi elles, l'électrodéposition en milieu liquide ionique s'avère intéressante du fait du grand nombre de paramètres permettant d'ajuster finement les dimensions. L'état de l'art montre que des nanofils monocristallins peuvent être obtenus. Ce type de nanomatériau avec un rapport surface/volume élevé et une grande réactivité peut alors servir pour l'obtention de composés binaires à base de tellure. Cette approche est décrite dans la section suivante.

1.4. Composés binaires à base de tellure

Les composés binaires à base Te sont des tellures de métaux où le Te est associé à différents éléments électropositifs (Ag, Cu, Pb, Co, Sb, Bi, Cd, Ge ...) [46]. Il s'agit d'une classe de matériaux avec différentes compositions possibles [22]. Ces composés présentant des propriétés thermoélectriques intéressantes, ils sont décrits ci-après [23].

1.4.1. Généralités

Ces composés possèdent des applications identiques à celles du tellure. Ce sont des semi-conducteurs aux domaines d'utilisation assez variés tel que la conversion d'énergie solaire, la photocatalyse, la thermoélectricité, les effets magnétiques, l'électronique, la bio-imagerie, la bio-détection... [46].

Nous pouvons citer quelques exemples dans le cas de la conversion thermoélectrique :

- Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 à température ambiante.
- PbTe , GeTe , SnTe , AgSbTe_2 entre 500 et 900 K [1].

Les tellures associés à des éléments métalliques comme le cuivre, le bismuth ou encore le plomb ont une conductivité électrique plus élevée que le Te mais des coefficients Seebeck plus faibles comme le montre le **Tableau 1.4** ci-dessous [35] :

Tableau 1.4 : Propriétés thermoélectriques des composés massifs binaires à base Te.

Composé	σ (S/cm)	k (W/(m.K))	S (μ V/K)	ZT	PF (μ W/(m.K ²))	Réf
Te massif	2-3,8 (// \perp à l'axe c) [28]	3 [25]	500 [26]	$(5-9,5) \times 10^{-3}$ (300 K)*	50-95*	[25], [26], [28]
PbTe Massif nanostructuré		0,75	200	0,8 (580 K)		[81]
Film mince Bi ₂ Te ₃	220		170		1600 (673 K)	[82]
Film mince Sb ₂ Te ₃			165		2500 (673 K)	[82]
Ag ₂ Te	200		90		130* (300 K)	[35]
Ag ₂ Te	500	0,93 (Tamb)	130	0,27 (370 K)	599 (340 K)	[83]
Cu ₂ Te	400	4	75	0,3 (900 K)	225*	[84]
Film Cu _{2-x} Te	59,9 (300 K) 71,9 (450 K)					[50]

(* : Valeur calculée)

Différentes méthodes de synthèse de nanostructures binaires à base de Te sont répertoriées dans la littérature [46] : la synthèse hydro-solvothermale [85], l'électrodéposition [86], la méthode de synthèse par micro-ondes [87], la synthèse biologique [58], l'ablation laser [88], la méthode sonochimique [89], la méthode sol-gel [90]. Les méthodes solvo/hydrothermales sont les plus fréquemment utilisées pour obtenir des nanocristaux de composés binaires à base de Te et peuvent être divisées en deux voies :

1- Les méthodes à une étape : tous les précurseurs métalliques sont introduits avec un réducteur pour donner les nanostructures finales.

2- Les méthodes à deux étapes : en premier lieu, les nanostructures 1D de Te sont préparées. Dans une deuxième étape, elles servent de support pour la fabrication des composés binaires (Cu_2Te , Ag_2Te , Bi_2Te_3 , ZnTe , CdTe , PbTe) par réaction entre des métaux ayant des potentiels de réduction favorables (Cu, Ag, Bi, Zn, Cd, Pb ...) et un réducteur ajouté [30]. Les nanostructures de Te peuvent également servir de réducteur chimique [24]. Leur synthèse est possible surtout quand les éléments ont une structure cristalline et une configuration électronique proche permettant une croissance épitaxiale [22].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de composés de tellure d'argent et de tellure de cuivre à partir de nanostructures de Te préalablement électrodéposées.

1.4.2. Tellure d'argent

Les différentes phases du tellure d'argent sont des semi-conducteurs d'un grand intérêt en tant que matériaux thermoélectriques, en particulier Ag_2Te [91]. Ces composés sont également utilisés dans des dispositifs de stockage de données [92], des matériaux optiques [93] ou encore, pour des mesures magnétiques [94].

1.4.2.1. Propriétés de l'hessite Ag_2Te

Ag_2Te existe sous trois formes différentes (Figure 1.11) :

- Monoclinique α : observée pour des températures inférieures à 418 K.
- Cubique β : stable entre 418 et 962 K.
- γ : entre 962 et 1233 K [95].

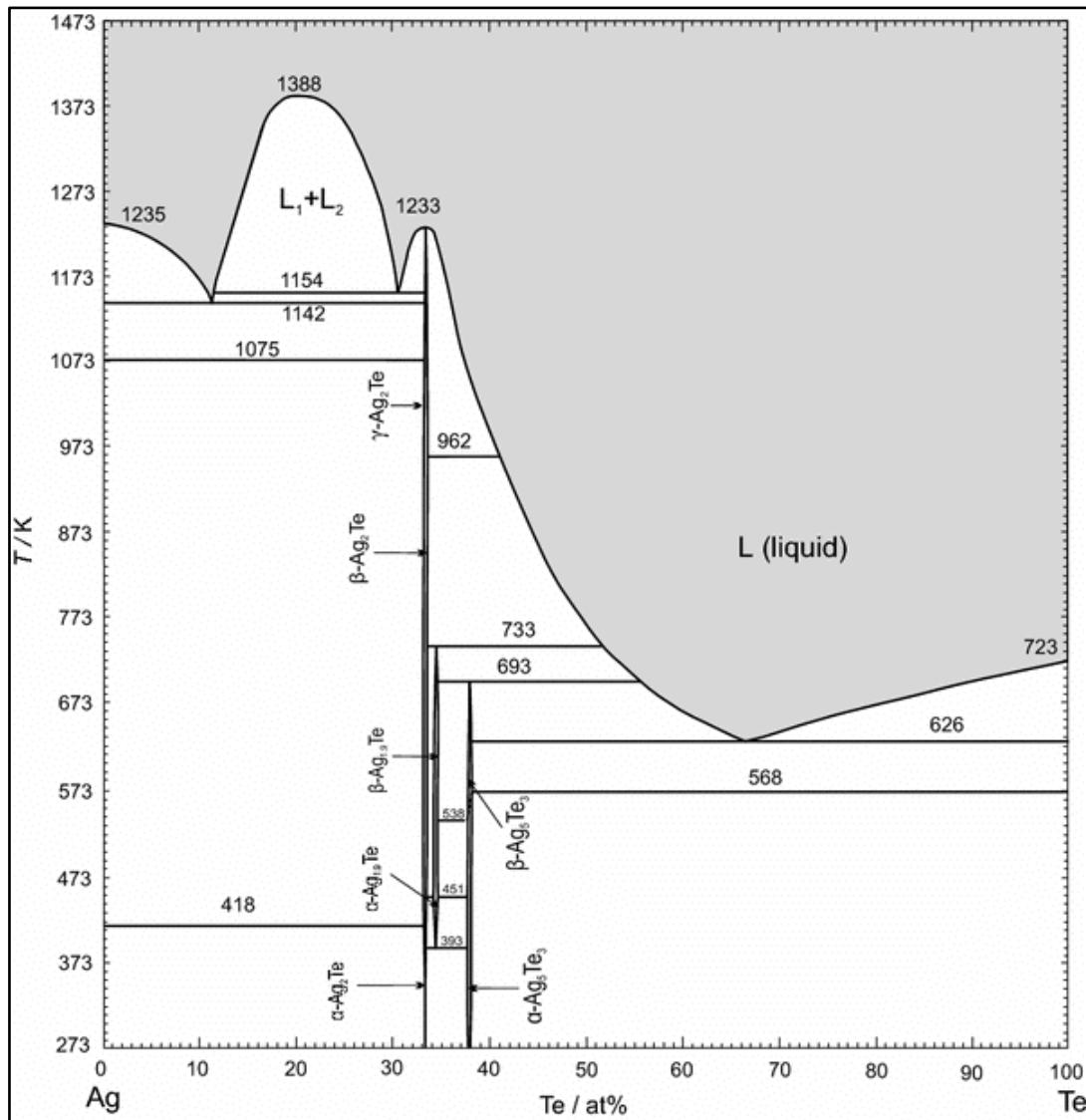


Figure 1.11 : Diagramme de phases du système binaire Ag-Te [95].

La liaison Ag-Te est covalente forte en raison de la faible différence d'électronégativité entre les deux éléments [21].

Parmi les composés Ag-Te, Ag_2Te monoclinique présente les meilleures propriétés thermoélectriques [83]. Ce composé se comporte comme un semi-conducteur avec une bande interdite étroite (de 0,04 à 0,17 eV à T_{amb}) [96], [97] qui est adaptée aux applications thermoélectriques à basse température [20]. Sa composition chimique peut être modifiée afin de contrôler la nature des porteurs de charge pour obtenir des structures riches en Te (type p) ou en Ag (type n) [98], [99]. Ag_2Te a un facteur de puissance élevé en raison de la mobilité élevée des porteurs de charge (mobilité de Hall $\mu_H = 6000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}$ à 300 K) et une conductivité électrique élevée ($\sigma = 0,25 \text{ S/cm}$ à 300 K) [97]. Il possède également une faible conductivité

thermique de réseau ($k = 1 \text{ W/m.K}$), qui est diminuée par nanostructuration : Park et al. ont mesuré une conductivité thermique de $0,35 \text{ W/m.K}$ pour des nanobâtonnets [35].

Le **Tableau 1.5** présente les propriétés thermoélectriques des composés Ag_2Te comparées à celles du Te. Pour les matériaux massifs comme pour les nanostructures, la conductivité thermique d' Ag_2Te est inférieure à celle du Te et la conductivité électrique est plus importante alors que le coefficient Seebeck est plus petit que pour Te.

Tableau 1.5 : Propriétés thermoélectriques des composés binaires à base Ag-Te.

Composé	σ (S/cm)	k (W/(m.K))	S ($\mu\text{V/K}$)	ZT	PF ($\mu\text{W}/(\text{m.K}^2)$)	Réf
Te massif	2-3,8 (// -1 à l'axe c) [28]	3 [25]	500 [26]	$(5-9,5) \times 10^{-3}$ $(300 \text{ K})^*$	50-95*	[25], [26], [28]
Nanobâtonnets Te	0,22	1,94	404	$55,53 \times 10^{-3}$ $(300 \text{ K})^*$	3,59*	[35]
Nanobâtonnets Te	0,08	2	408	$0,4 \times 10^{-3}$ $(300 \text{ K})^*$	2,7*	[38]
Nanofils Te	0,0129	0,16	551	$0,72 \times 10^{-3}$ (294 K)	0,39*	[23]
Ag_2Te massif	500	0,93 (T_{amb})	130	0,27 (370 K)	599 (340 K)	[83]
Ag_2Te massif	200		90		130 $(300 \text{ K})^*$	[35]
Film de nanofils Ag_2Te	1	0,12	-130	$4,23 \times 10^{-3}$ $(300 \text{ K})^*$	1,69 $(300 \text{ K})^*$	[100]
Film de NPs Ag_2Te	11,2	0,792	213	$19,3 \times 10^{-3}$ $(300 \text{ K})^*$	51 $(300 \text{ K})^*$	[100]
Film de NPs Ag_2Te	0,112	0,792	213	$0,19 \times 10^{-3}$ $(300 \text{ K})^*$	0,51 $(300 \text{ K})^*$	[101]

(* : Valeur calculée)

1.4.2.2. Méthodes de synthèse des nanostructures Ag_2Te

Les nanostructures Ag_2Te peuvent être obtenues par différentes méthodes : réduction solvothermale [91], [98], [100], [102]–[104] ou hydrothermale [101], [105]–[110], électrodéposition [93], [96], irradiation par ultrasons de haute intensité dans des solvants organiques [111], évaporation thermique [112], [113] ou frittage par plasma d'étincelles [91].

Les méthodes de synthèse les plus courantes sont les voies hydrothermales et solvothermales, qui peuvent être divisées en deux approches principales :

Une synthèse en une seule étape [91], [101], [103], [105]–[107], [110] consiste à mélanger le Te(IV) et l'Ag(I) en tant que précurseurs métalliques, en présence d'un agent réducteur (éthylène glycol (EG), acide ascorbique, hydrazine, KBH_4 ...). Les précurseurs de Te sont habituellement TeO_2 , TeCl_4 et Na_2TeO_3 , dissous dans une solution aqueuse [106] ou dans un solvant organique tel que l'EG qui peut également agir comme un agent réducteur [107]. Avec ces méthodes, la cinétique de la réaction est lente et nécessite entre 24 et 48 h pour se terminer. De plus, il est difficile d'éviter les impuretés telles que les particules d'argent en surface et les nanostructures riches en Te. En effet, la réaction est très sensible au pH qui doit être ajusté à des valeurs basiques afin d'éviter la formation de Ag_7Te_4 et de particules d'argent à la surface des nanostructures d' Ag_2Te [103]. La présence de particules d' $\text{Ag}(0)$ est due à une quantité relative insuffisante de Te(0) réduit, ce qui entraîne la réduction des cations d'argent en Ag élémentaire [105]. Parfois, des agents complexants comme le sel disodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique $\text{Na}_2(\text{EDTA})$ [103] ou l'acide 3-mercaptopropionique MPA [101] sont ajoutés pour contrôler la cinétique et pour éviter l'apparition d'impuretés d'argent. Le tensioactif bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) influence la morphologie des nanostructures [110]. Enfin, un autre inconvénient de la synthèse en une seule étape est la difficulté de contrôler la taille et la cristallinité des nanostructures obtenues.

Une synthèse en deux étapes [98], [100], [102], [104], [108], [109], [114] peut également être réalisée, dans laquelle soit le Te soit l'Ag (nanostructures ou films) est d'abord obtenu puis converti en Ag_2Te par une réaction redox [102] dont le mécanisme n'est pas bien connu à ce jour. Cette méthode en deux étapes permet de préserver la cristallinité et la pureté des nanostructures de Te. De plus, elle évite la formation de particules d'Ag à la surface d' Ag_2Te et de sous-produits ($\text{Ag}_{4,5}\text{Te}_3$, Ag_5Te_3 , Ag_7Te_4 ...) [104].

Différents paramètres influencent la composition, la qualité cristalline et la morphologie de Ag_2Te tels que la température, le temps de réaction, le rapport molaire $\text{Ag(I)} : \text{Te}$, l'addition d'un agent réducteur (AR) et le rapport molaire $\text{AR} : \text{Ag(I)}$. Dans la plupart des cas, l'EG est utilisé, jouant les deux rôles de solvant et d'agent réducteur de l'Ag(I) et évitant la formation de sous-produits [109]. Moon et al. et Kim et al. expliquent la transformation du Te en Ag_2Te par une réaction topotactique [104], [109]. Ag(I) réduit par l'EG en Ag élémentaire s'insère dans la maille du Te. Cette insertion s'accompagne d'une expansion de volume pouvant atteindre 100 % et aboutit à la courbure et la dissociation des nanofils initiaux de Te.

Seuls Jao et al. [102] et Samal et al. [108] ont synthétisé des nanofils d' Ag_2Te sans aucun ajout d'agent réducteur. Dans ce cas, le Te agit à la fois comme substrat et agent réducteur de l'Ag(I) mais des structures polycristallines ont été obtenues même si les nanofils de Te initiaux étaient monocristallins [108].

1.4.3. Tellures de cuivre

Les chalcogénures de cuivre sont des semi-conducteurs qui possèdent des propriétés optiques et électriques variables selon leur composition chimique, la taille et la morphologie des grains [115]. Faiblement toxiques, ils représentent une alternative « verte » aux chalcogénures de Cd et de Pb [116]. Parmi les chalcogénures de cuivre, les tellures possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes.

1.4.3.1. Propriétés des tellures de cuivre Cu_xTe

Les tellures de cuivre sont caractérisés par des structures cristallines qui diffèrent selon le rapport $\text{Cu} : \text{Te}$ (Figure 1.12) :

- Cu_2Te weissite hexagonale (groupe d'espace : $P3m1$ ou $P6/mmm$).
- Cu_7Te_4 et Cu_5Te_3 trigonaux (groupe d'espace : $P3m1$ ou $P-3m1$).
- Cu_4Te_3 et Cu_3Te_2 rikardite tétragonaux (groupe d'espace : $Pmmn$ ou $P4/nmm$).
- CuTe vulcanite orthorhombique (groupe d'espace : $Pmmm$).
- CuTe_2 pyrite hexagonale (groupe d'espace : $Pa3$) [117], [118].

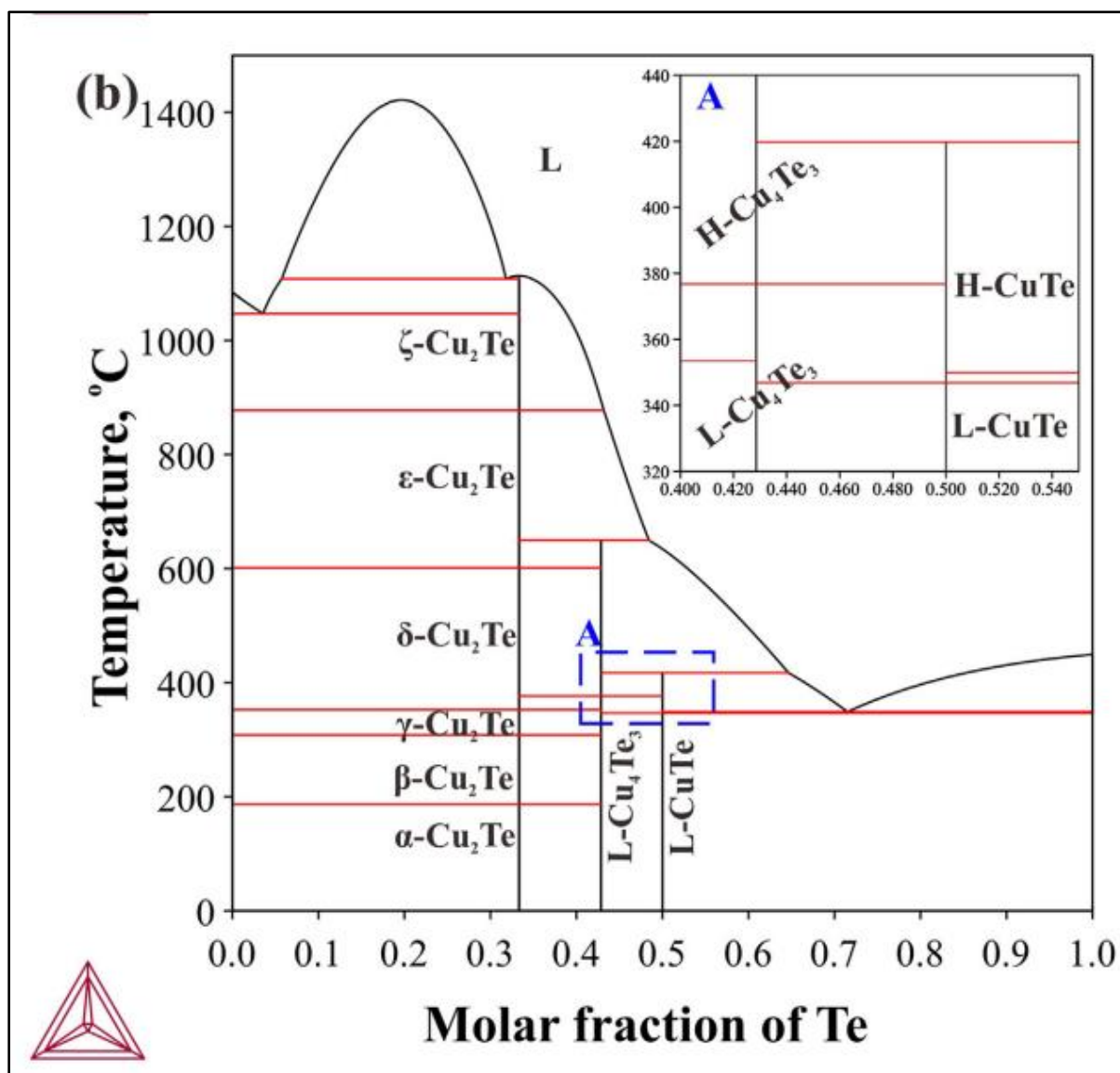


Figure 1.12 : Diagramme de phases du système binaire Cu-Te [119].

Dans le cas de Cu₂Te, des transitions de phases réversibles surviennent par chauffage. Ces transitions sont plus difficiles et plus nombreuses dans les nanofils monocristallins par manque de joints de grains et de défauts de structures [118], [120]. 5 types de phase ont été observées pour les nanocristaux : phases hexagonales à sites vacants en Cu (α < 275 °C, β à 320 °C, γ à 365 °C, δ à 575 °C) et ϵ cubique [121].

Le **Tableau 1.6** présente les propriétés thermoélectriques des composés Cu_xTe comparées à celles du Te. Les composés binaires Cu_xTe, qu'ils soient des matériaux massifs ou nanostructures, possèdent des conductivités électriques largement supérieures à celle du Te. Par contre, une diminution du Seebeck est remarquée en passant du Te au Cu_xTe.

Tableau 1.6 : Propriétés thermoélectriques des composés binaires à base Cu-Te.

Composé	σ (S/cm)	k (W/(m.K))	S (μ V/K)	ZT	PF (μ W/(m.K ²))	Réf
Te massif	2-3,8 (// \perp à l'axe c) [28]	3 [25]	500 [26]	(5-9,5) \times 10^{-3} (300 K)*	50-95*	[25], [26], [28]
Nanobâtonnets Te	0,22	1,94	404	55,53 \times 10^{-3} (300 K)*	3,59*	[35]
Nanobâtonnets Te	0,08	2	408	0,4 $\times 10^{-3}$ (300 K)*	2,7*	[38]
Nanofils Te	0,0129	0,16	551	0,72 $\times 10^{-3}$ (294 K)	0,39*	[23]
Cu ₂ Te massif	400	4	75	0,3 (900 K)	225	[84]
Nanobâtonnets Cu ₂ Te	454	0,67	25	12,7 $\times 10^{-3}$ (300 K)*	28*	[35]
Film Cu _{2-x} Te	59,9 (300K) 71,9 (450K)					[50]
Film Cu _{1,75} Te	6500		6		23,4 (Tamb)	[122]

(* : Valeur calculée)

Pour $1 < x < 2$, les composés Cu_xTe sont des semi-conducteurs de type p se caractérisant par une bande interdite de 1,1 eV. Ils possèdent une faible conductivité thermique et une superconductivité ionique [118]. Cette conductivité est attribuée à la migration du cation Cu⁺ dans les sites interstitiels comme le cas des cations Ag⁺ dans Ag₂Te [120]. K₁ est faible en raison notamment des structures cristallines complexes [121].

En cas de déficit de Cu ($x < 2$), des valeurs de ZT inférieures à 0,1 sont obtenues. Ce facteur de mérite augmente avec la concentration en Cu [118].

1.4.3.2. Méthodes de synthèse des tellurures de cuivre

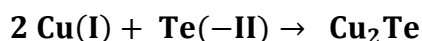
Il existe plusieurs méthodes de synthèse de nanostructures de type Cu_xTe , dont l'échange d'anion Se^{2-} , O^{2-} ou S^{2-} par Te^{2-} dans des nanoparticules de Cu_2Se , Cu_2O et Cu_2S respectivement et ce en présence d'un réducteur [123], l'évaporation thermique [124] ou encore la méthode SILAL (Successive ionic layer adsorption and reaction) [125], [126] avec adsorptions successives à température ambiante de monocouches de Cu^{2+} et Te^{2-} qui réagissent ensemble pour former Cu_2Te .

Parmi les méthodes les plus utilisées, nous retrouvons comme dans le cas de Ag_2Te la synthèse solvo/hydrothermale et la réduction chimique [35], [51], [110], [115], [118], [120], [122], [127]–[129], [130]–[133], assistée par micro-ondes [50], [134] ou ultrasons [51], [135]. La différence principale avec la synthèse de Ag_2Te est que dans le cas de Cu_xTe , l'utilisation d'un agent réducteur en solution est nécessaire, le Te ne pouvant a priori pas remplir ce rôle. La synthèse peut être mise en œuvre en milieu aqueux ou organique (EG, éthylènediamine EDA, acide oléique) [50], [115], [120], [127].

Le mécanisme réactionnel n'est pas établi clairement à ce jour mais il semblerait que la présence de Cu(I) en solution soit nécessaire pour former le composé visé. Le Cu(I) peut être soit introduit initialement dans le milieu (stabilisé par complexation) [120], soit généré en solution par réaction du Cu(II) avec un agent réducteur (NaBH_4 [50], hydrazine [130], acide ascorbique [35], [122]). Plusieurs mécanismes ont été proposés impliquant le Cu(I) :

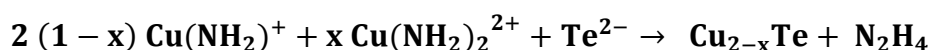
- Le Cu(I) provoque la dismutation du Te en Te(-II) et Te(IV) et réagit avec Te(-II) pour former Cu_2Te [35], [122] :

Réaction 1.1



- Le précurseur de Te est réduit en Te(-II) qui réagit avec Cu(I) complexé par l'hydrazine [128] :

Réaction 1.2



- Une autre hypothèse mécanistique a été avancée par Wang et al. impliquant une réaction topotactique avec diffusion des atomes de Cu(0) formés à la surface du Te [51] :

Réaction 1.3



Nous trouvons également dans la littérature des travaux de synthèse par voie électrochimique sur différents substrats [59], [136]–[142], avec ou sans membrane nanoporeuse. Cette méthode permet le contrôle au niveau atomique de la composition et des propriétés du matériau.

Que ce soit par voie chimique ou électrochimique, la synthèse peut être mise en œuvre en une seule étape avec co-réduction des précurseurs de Cu et de Te [110], [115], [118], [120], [127], [129], [136], [138], [141], ou en 2 étapes [35], [50], [51], [122], [128], [130], [131], [134] avec une première étape correspondant à la synthèse de nanostructures de Te, comme dans le cas de Ag_2Te .

Lorsque la synthèse a lieu en 2 étapes, la cristallinité des nanostructures de Te est généralement conservée. Ainsi, Dong et al., qui ont utilisé des nanotubes de Te 1D hexagonaux synthétisés dans une première étape ont obtenu des nanofils de Cu_{2-x}Te monocristallins hexagonaux par réduction chimique sous irradiation micro-ondes [50]. De même, par synthèse hydrothermale en 2 étapes à 200 °C, Wan et al. ont obtenu des nanofils 1D monocristallins hexagonaux sans défauts d'empilement ou de dislocation [130].

Lorsque la synthèse a lieu en 1 seule étape par voie chimique, elle nécessite généralement l'utilisation d'un tensioactif (CTAB [110]) et parfois aussi d'un stabilisant (thiol [115]), menant à des nanostructures monocristallines dans certains cas [110].

1.4.4. Conclusion

Il apparaît que les composés à base de tellure peuvent avoir des performances de conversion thermoélectriques supérieures à leurs homologues tellure, notamment en ce qui concerne la conductivité électrique. Les composés Ag_2Te et Cu_2Te ont un intérêt particulier du fait de leur non toxicité. La nanostructuration permet de diminuer significativement leur conductivité thermique. Différents moyens de synthèse sont possibles mais la voie d'obtention en 2 étapes à partir de nanostructures initiales de tellure semble être prometteuse en termes de qualité cristalline résultante.

1.5. Polymères conducteurs

Les polymères conducteurs possèdent de nombreux avantages par rapport aux matériaux thermoélectriques inorganiques : ils sont légers, flexibles et faciles à mettre en forme et à synthétiser, ce qui permet de les utiliser dans des dispositifs de géométrie variée. Constitués principalement d'hydrogène, de carbone et d'azote, éléments abondants et faiblement toxiques, ils représentent une alternative « verte » aux matériaux inorganiques pour certaines applications.

1.5.1. Origine et mécanisme de la conductivité électronique dans les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués ayant une structure alternée de liaisons simples et doubles [16]. Ces polymères possèdent des liaisons chimiques π délocalisées responsables de leur conductivité électrique. Contrairement à leurs homologues saturés isolants, où les carbones sont hybridés sp^3 , les polymères conjugués sont conducteurs par délocalisation des électrons sp^2 . 3 électrons sur 4 de la couche de valence du carbone constituent 3 liaisons σ formant une chaîne polymère planaire. Un électron 2p est délocalisé dans l'orbitale π ce qui augmente la densité électronique dans le plan perpendiculaire à la chaîne planaire. Plus la chaîne polymère est longue, plus l'écart entre les niveaux π et π^* diminue. La différence d'énergie entre les niveaux HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) diminue ainsi jusqu'à former une bande d'énergie [9] (Figure 1.13).

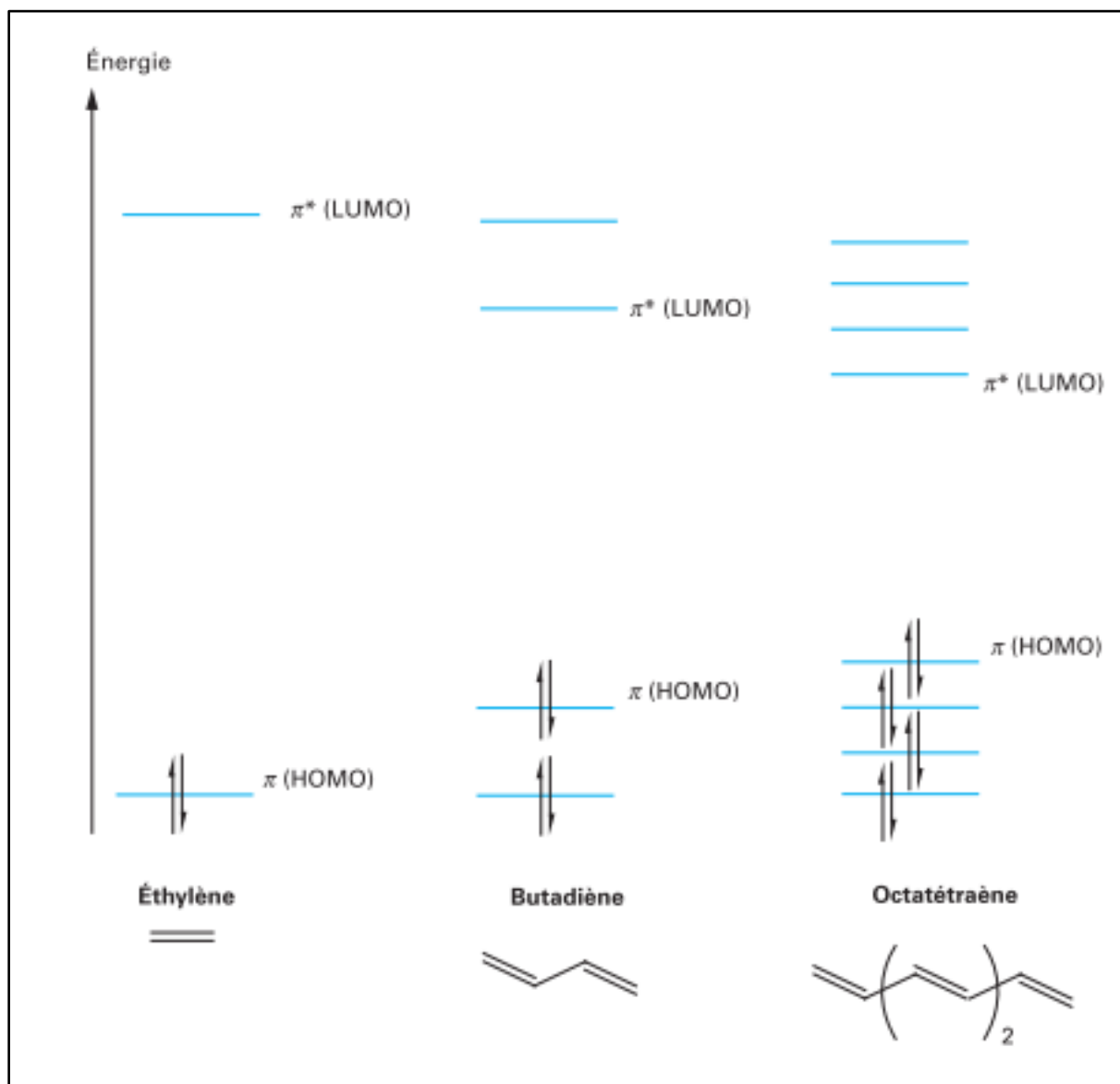


Figure 1.13 : Evolution des orbitales moléculaires avec la longueur de chaîne des polymères conjugués [143].

Les polymères conjugués peuvent être considérés des semi-conducteurs, qui deviennent conducteurs électriques après dopage par des molécules accepteuses (dopage p) ou donneuses (dopage n) d'électrons. Ces molécules s'insèrent entre les chaînes de polymères, et le dopage entraîne un transfert de charge entre l'agent dopant et le matériau polymère (processus redox). A noter que les polymères dopés p sont les plus couramment rencontrés, leurs homologues dopés n étant généralement instables à l'air (oxydation). Cela revêt une importance capitale pour leur application en thermoélectricité, puisque le type de dopage n ou p influence

directement le signe du coefficient Seebeck, négatif ou positif respectivement. L'introduction de charges lors du dopage localise les porteurs de charge sur la chaîne polymère. Ces porteurs de charge électriques sont des polarons et des bipolarons [6] (Figure 1.14). Le polaron est une quasi-particule composée d'un électron localisé couplé avec un champ de polarisation et est formé par extraction d'un électron de la bande de valence. Les bipolarons sont formés par association de deux polarons et portent donc deux charges [9].

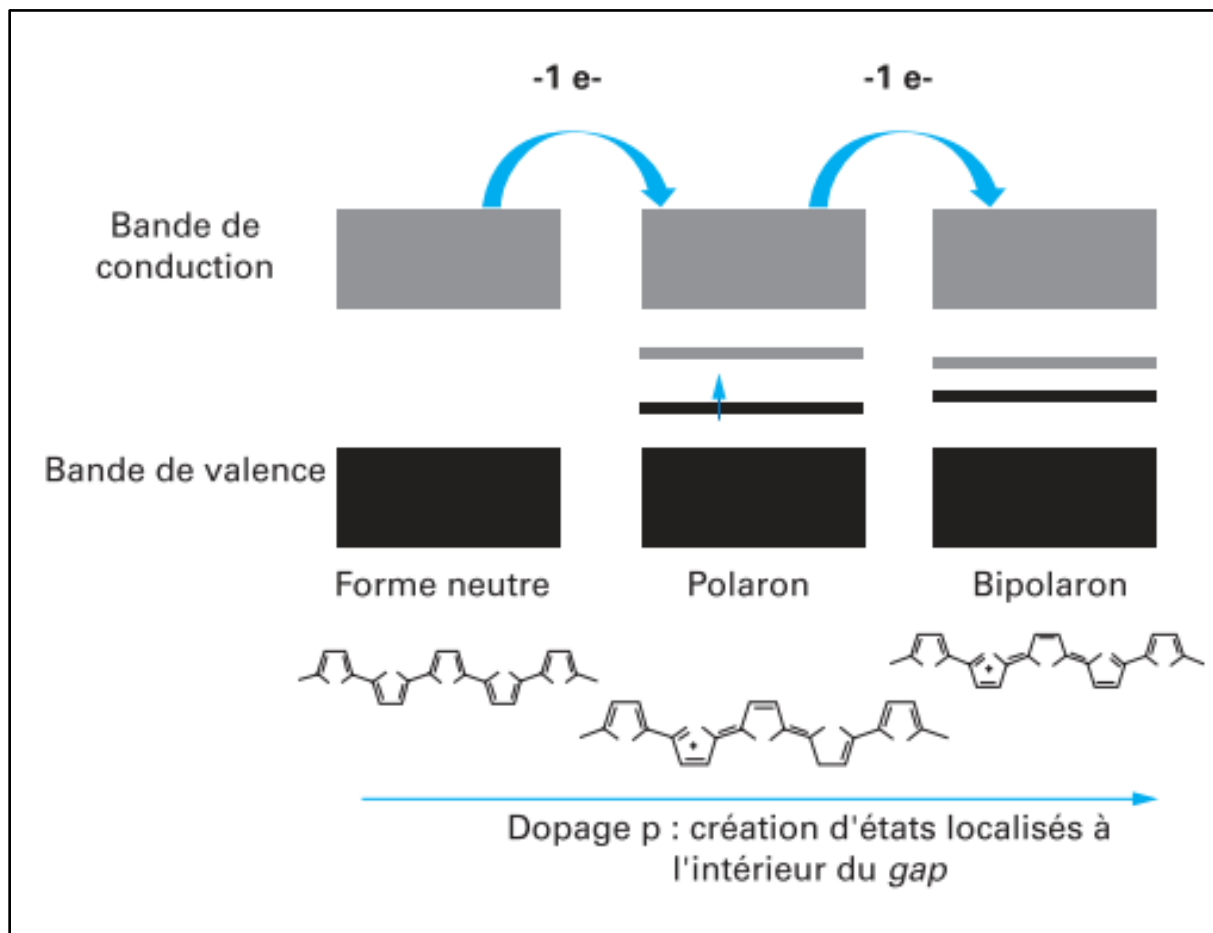


Figure 1.14 : Évolution de la structure de bande en fonction du taux de dopage du polymère [9].

La conductivité dans les polymères conjugués est différente de celle des matériaux inorganiques. Pour les matériaux inorganiques, la conductivité est déterminée par l'énergie de gap et le niveau de Fermi (Figure 1.15).

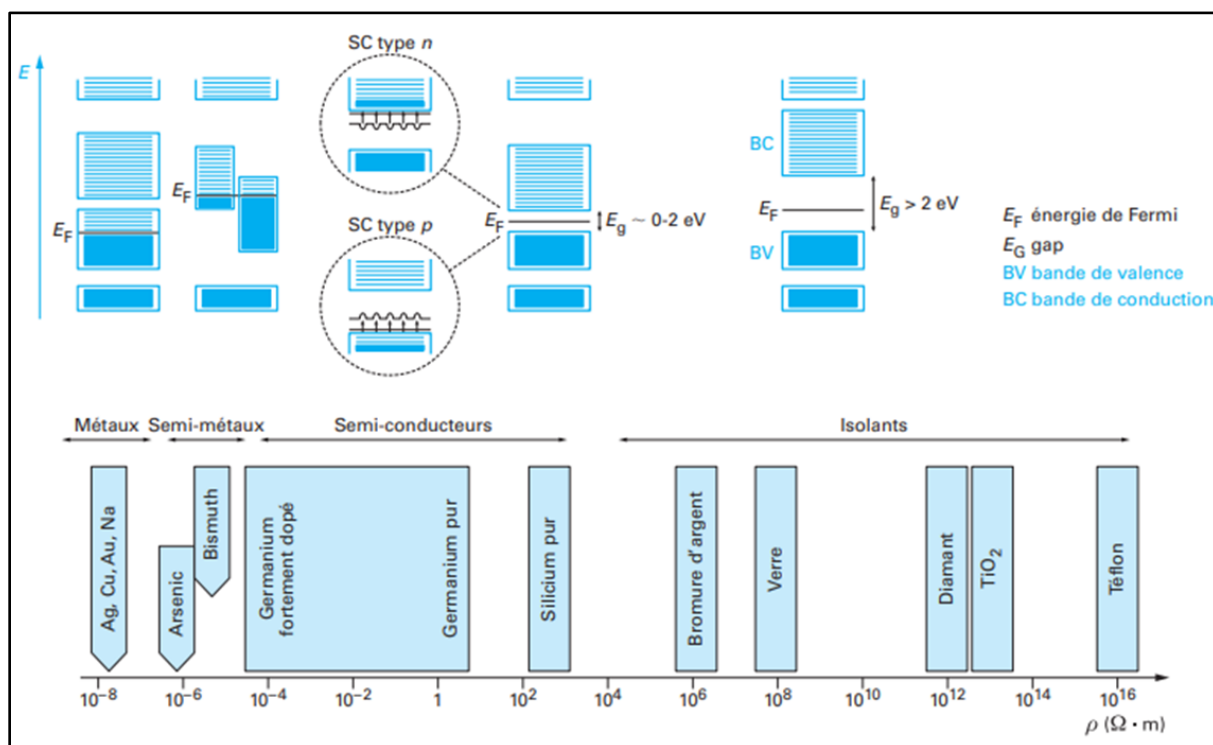


Figure 1.15 : Structure de bandes des matériaux inorganiques [144].

Pour les polymères, les porteurs de charges se déplacent majoritairement par sauts [145]. Le transport de charge a lieu :

- Intra et inter chaînes des domaines cristallins.
- Par connexion entre les domaines cristallins et amorphes.
- Dans les plis de certaines chaînes [146].

1.5.2. Propriétés thermoélectriques des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes à température ambiante. En comparaison avec les matériaux inorganiques, leur conductivité thermique est faible : 0,1 à 0,7 W/m.K.

Non dopés, leur coefficient Seebeck est élevé (10^{-3} à 10^3 μ V/K) [9] pour deux raisons :

- La diffusion des électrons-phonons dans la partie cristalline.
- Le couplage électrons-phonons dans la partie amorphe.

Par contre la concentration des porteurs de charge reste très faible pour le transport donc ces composés possèdent une faible conductivité électrique (10^{-8} - 10^{-4} S/cm) et un faible facteur de puissance (< 1 μ W/(m.K²)) [147]. En revanche, une fois dopés, ils peuvent atteindre des valeurs

de conductivité électrique de l'ordre de 10^2 à 10^3 S/cm et un facteur de puissance de quelques dizaines de $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$.

1.5.3. Facteurs influençant les propriétés TE des polymères conducteurs

Comme dit plus haut, la conductivité électrique peut être améliorée par dopage réversible (insertion de contre-ions) soit par réaction redox (transfert d'électrons) chimique ou électrochimique soit par réaction acido-basique (insertion de protons) [6], [148].

La méthode de synthèse de ces polymères conducteurs influence également leurs propriétés thermoélectriques par contrôle de leur morphologie, de leur taux de substitution et de la taille des substituants. En effet, la conductivité électrique des polymères conducteurs dépend de la concentration des porteurs de charge et du degré de dopage, mais également de l'empilement des molécules, de la structure chimique des monomères et de la longueur des substituants [6]. La conductivité thermique quant à elle, est liée à la cristallinité, l'alignement des chaînes et la nature des porteurs de charge [6]. Le contrôle de la régiorégularité et l'alignement des chaînes polymères permet d'augmenter l'ordre et la mobilité des charges [18]. L'utilisation d'un solvant polaire tel que l'EG ou le sulfoxyde de diméthyle DMSO aide au changement structural, à l'élongation des chaînes de polymère et à l'augmentation de la quantité de porteurs. Cet effet est comparable au dopage [149]. Le facteur de puissance peut-être aussi ajusté par dopage [145].

1.5.4. Polythiophènes

Parmi les polymères conducteurs, les plus utilisés sont les polythiophènes (PTH) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) PEDOT : PSS. Le PEDOT : PSS malgré ses propriétés TE intéressantes n'est pas adapté pour la formation de films minces (fissuration) [45]. De plus, sa synthèse est difficile à contrôler [55] et les chaînes ne peuvent être alignées en raison de fortes interactions électrostatiques [150].

Les polythiophènes sont particulièrement intéressants pour leur coefficient Seebeck et leur conductivité élevés. Généralement le coefficient Seebeck pour les types p et n faiblement dopés est compris entre 100 et 140 $\mu\text{V}/\text{K}$ à 300 K. La longueur de leurs chaînes alkyles fait augmenter ZT et σ . La structure de leurs bandes d'énergie implique une bande interdite de 0,9 eV [151]. De plus, les chaînes alkyles latérales des polythiophènes facilitent leur traitement. Ils possèdent des structures stratifiées auto-assemblées : empilement π des chaînes du squelette en alternance avec des chaînes alkyles latérales plus ou moins ordonnées [146]. Ils présentent une réversibilité et une large gamme de dopage appropriée aux applications thermoélectriques [152].

1.5.4.1. Poly(3-hexylthiophène)

Le poly(3-hexylthiophène) P3HT est un dérivé alkylé régiorégulier du polythiophène, anisotrope de type p [8]. Le P3HT possède une solubilité élevée dans les solvants organiques facilitant la synthèse des films [8]. De plus, sa structure et son poids moléculaire sont ajustables [152]. Il est par ailleurs plus flexible que le PEDOT : PSS [45]. Le contrôle de sa cristallinité et de sa morphologie est facile et l'orientation des cristallites ainsi que l'alignement des chaînes sont possibles [18]. L'épaisseur des films de P3HT impacte l'orientation des cristallites : plus elle augmente, plus l'orientation est aléatoire d'où la nécessité de diminuer l'épaisseur des films [146].

C'est un semi-conducteur ayant une conductivité électrique intrinsèque. Ses propriétés thermoélectriques dépendent de la régiorégularité qui augmente le nombre de porteurs de charge et leur mobilité (*Tableau 1.7*). Elles peuvent être ajustées par traitement physique, mécanique ou chimique [153].

Tableau 1.7 : Propriétés TE du P3HT.

Polymère	σ (S/cm)	S (μ V/K)	PF (μ W/(m.K ²))	Réf
P3HT	9,30	24	0,5	[154]
	320	269	62,4	[152]

1.5.4.1.1. Structure semi-cristalline du P3HT

Le P3HT possède une structure lamellaire périodique semi-cristalline orthorhombique (*Figure 1.16*). Sa cellule unitaire comprend deux chaînes de polymère. Cette structure lamellaire présente une alternance de domaines cristallins et amorphes. La période lamellaire du P3HT est de 1,55-1,70 nm (a_{P3HT}) dépendant de la masse moléculaire M_w et de la capacité des chaînes à se replier. Dans la partie cristalline, les chaînes sont alignées face à face (face-on) et bord à bord (edge-on). Ces domaines sont très ordonnés avec présence d'un empilement π (π stacking), qui

provoque l'alignement // des chaînes, séparés par des couches de chaînes alkyles latérales [18]. L'empilement π du squelette a comme périodicité 0,38-0,39 nm (d_{020}) [146], [150].

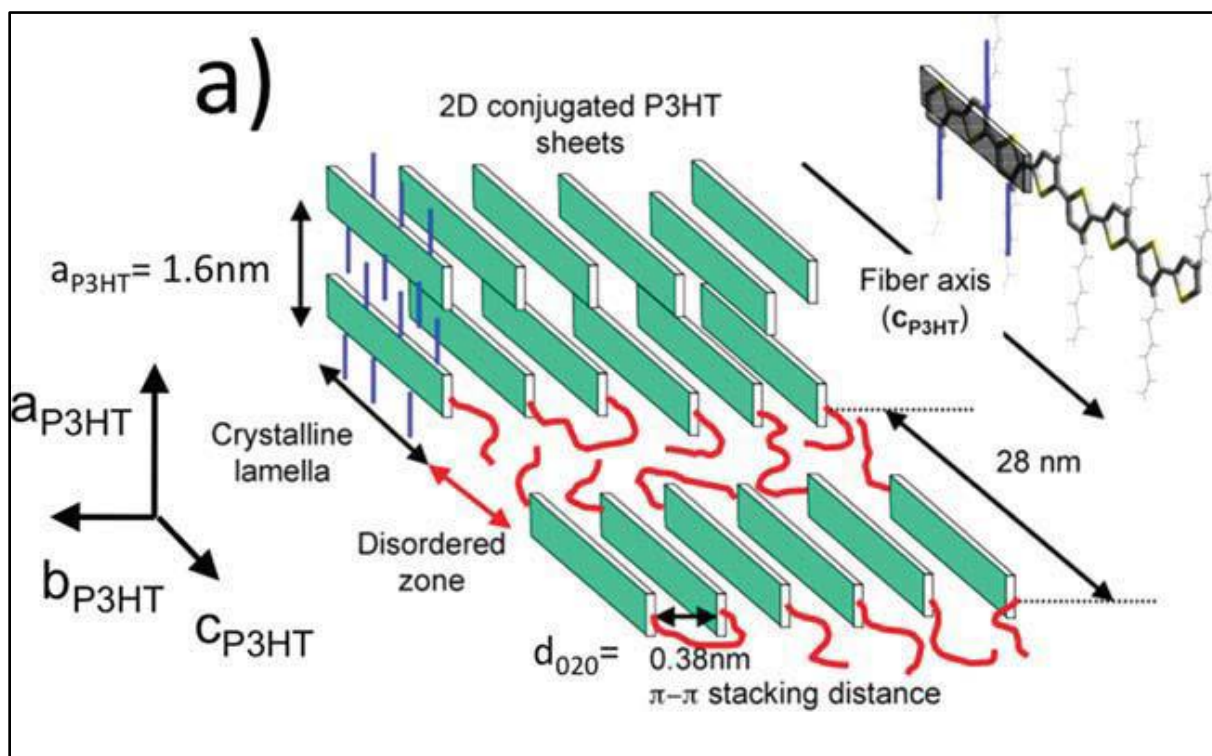


Figure 1.16 : Structure cristalline du P3HT [146].

Le type de nanomorphologie (nanofibrilles cristallines, sphérulites, fibres nanostructurées ...) et la cristallinité des films minces de P3HT influencent le transport de charge et dépendent de la méthode de synthèse, du substrat utilisé ou encore des propriétés macromoléculaires du polymère. Le coefficient Seebeck dépend des propriétés des régions cristallines et la conductivité électrique des jonctions amorphes [155].

Le transport intra-chaînes est plus rapide que dans les empilements π et l'alignement des chaînes favorise le transport de charges dans les domaines cristallins. Par contre, les chaînes hexyles latérales étant flexibles, elles peuvent s'enchevêtrer et diminuer le transport de charges [152]. La grande quantité de joints de grains entre les domaines fibreux limite le transport de charges dans la direction perpendiculaire aux chaînes.

1.5.4.1.2. Méthodes de synthèse des films minces P3HT

Différentes techniques permettent d'obtenir les films P3HT :

- Doctor Blade [17], [18], [156] : des films minces de 30 à 60 nm d'épaisseur sont obtenus par la méthode Doctor Blade. Il s'agit d'étaler avec une raclette des solutions chauffées de polymère sur des lames de verre puis d'évaporer le solvant (orthodichlorobenzène ODCB). L'épaisseur des films est contrôlée par la hauteur de la raclette à partir du substrat de dépôt de la solution.
- Spin-coating : dans l'orthodichlorobenzène [150] ou dans le xylène [157]. Les films minces sont obtenus suite au dépôt de la solution polymère suivie de séchage à la surface d'un substrat en rotation à vitesse élevée.
- Drop-casting : dans le toluène [152], [155]. Cette méthode consiste à déposer goutte par goutte la solution polymère à la surface du substrat. Ensuite, le solvant s'évapore suite au chauffage et les films séchés sont obtenus.

Une cristallisation lente par Doctor Blade et drop-casting favorise la formation des domaines cristallins au contraire du spin-coating [146]. Le traitement ultrasons des solutions P3HT permet également d'augmenter la cristallinité et les interactions π - π et de diminuer la longueur des cristallites. Le solvant choisi (généralement le dichlorobenzène DCB ou le toluène dans le cas du P3HT) permet de diminuer le désordre [157].

1.5.4.1.3. Alignement des chaînes P3HT

Les propriétés de transport des films de P3HT peuvent être améliorées par alignement des chaînes après synthèse. L'alignement fait notamment augmenter la conductivité électrique, de 63 à 570 S/cm [18], [147]. De plus, une forte orientation aboutit à une anisotropie optique, électronique et optoélectronique des films minces et une direction de transport de charge dominante. Ceci entraîne une mobilité élevée des porteurs de charge [152].

Le P3HT possède une grande capacité d'orientation de ses chaînes par rapport aux autres polymères, qui dépend du poids moléculaire, de la cristallinité initiale, des chaînes alkyles latérales et de la température [158]. L'enchevêtrement de chaînes, qui augmente avec la masse moléculaire, et les chaînes de liaison reliant les domaines cristallins et amorphes inhibent l'orientation des chaînes. Les températures élevées permettent d'aligner les fractions de masse moléculaire élevée par augmentation de mobilité des chaînes latérales [17].

Lors de l'alignement, les plans de contact des domaines cristallins changent de edge-on à face-on (**Figure 1.17**), les chaînes sont alignées dans la direction du frottement avec des empilements π [17].

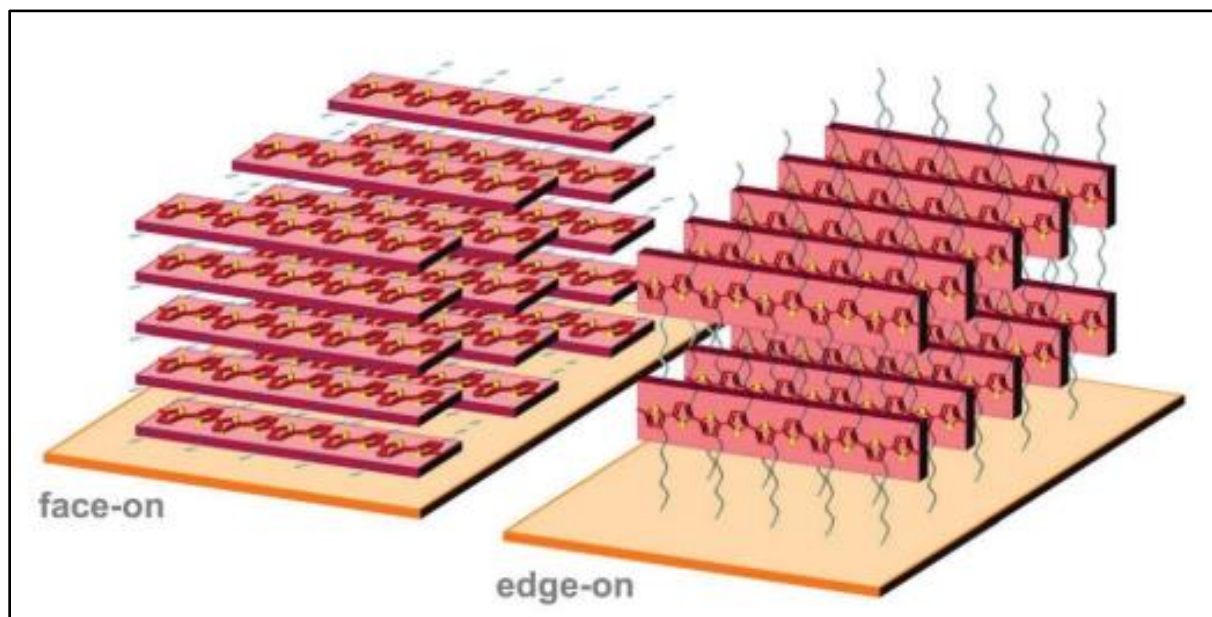


Figure 1.17 : Orientation des plans de contact des domaines cristallins de P3HT [16].

L'alignement et l'orientation des chaînes peut avoir lieu par différentes techniques tel que :

- L'application d'un champ électrique ou magnétique.
- L'évaporation contrôlée du solvant.
- Le frottement mécanique : méthode simple et efficace pour les grandes surfaces.
- L'utilisation d'un substrat avec empreintes.
- L'étirement du polymère.
- La croissance épitaxiale : sur 1,3,5-trichlorobenzène (TCB) [152].
- Le transfert par friction.
- La coulée en zone directionnelle [17], [158].

Toutes permettent l'orientation des chaînes et le contrôle de la cristallinité mais elles sont lentes et les surfaces obtenues sont rugueuses à l'exception de la technique de frottement mécanique. Le frottement mécanique à haute température à l'aide d'un cylindre recouvert d'un tissu microfibre permet un alignement rapide des chaînes polymères du P3HT et ainsi l'amélioration de sa cristallinité [17]. La température doit être bien inférieure à la température de fusion (238 °C). Cette méthode permet de fixer la périodicité des lamelles cristallines et d'alterner ces lamelles avec les zones amorphes [156].

1.5.4.1.4. Dopage du P3HT

Le dopage d'un polymère modifie sa structure électronique [6]. Il permet d'introduire de nouveaux niveaux électroniques dans la bande interdite, et donc de créer de nouvelles possibilités de transition, par échange d'électrons ou d'ions entre le polymère et le dopant [16]. Il se manifeste par un ajustement de la position du niveau de la HOMO du polymère avec la LUMO du dopant : le niveau d'énergie de la HOMO du P3HT diminue. En créant des polarons et des bipolarons délocalisés par extraction ou injection d'un ou deux électrons de la bande de valence [9], [147], le dopage entraîne une augmentation de la densité des porteurs de charge et donc de la conductivité électrique [18], mais le coefficient Seebeck diminue [150]. En parallèle, des contre-ions dopants sont introduits pour assurer l'électroneutralité [143], [159].

L'effet du dopage dépend de l'affinité électronique du dopant avec le polymère, de la méthode de dopage (séquencée ou directe, en solution ou en phase vapeur), de la structure du polymère, de la structure des couches latérales, de la quantité de dopant et de sa localisation dans la matrice polymère [156]. Lorsque le dopage est séquencé (dopage successif par des solutions de dopant à concentrations croissantes), σ est davantage améliorée [8] et l'oxydation est contrôlée [18]. Ce traitement contrôle également la cristallinité [8] et conduit à un changement morphologique de la matrice polymérique [12].

Le dopage d'un polymère peut être réalisé par voie chimique, électrochimique, photochimique ou injection, en phase vapeur ou en solution [143], [159] et il est réversible [6]. Si le dopage se fait par réaction redox, un transfert d'électrons de la HOMO du polymère vers la LUMO du dopant a lieu. Si le dopage se fait par réaction acido-basique un H^+ est transféré au polymère [16].

- Le dopage du P3HT se fait par oxydation séquencée, car son état oxydé est plus stable et qu'il possède un niveau HOMO bas [6]. Le P3HT peut être dopé par $NOPF_6$, $(CF_3SO_2)_2N$ (anion TFSI⁻), $FeCl_3$, F_4TCNQ , F_6TCNNQ , $Mo(tdf-COCF_3)_3$. Selon la nature du dopant, les zones cristallines et/ou amorphes sont dopées (Figure 1.18). Les dopants diffèrent par leur pouvoir oxydant : le $FeCl_3$ est plus oxydant que F_4TCNQ et est capable de doper les zones amorphes en plus des zones cristallines. La facilité de dopage dépend de la forme du dopant (sphérique comme $FeCl_3$, en bâtonnet comme F_4TCNQ) [18]. Le type de dopant utilisé et la quantité introduite influencent la mobilité des porteurs de charges et donc le coefficient Seebeck du P3HT [12]. Le contrôle du dopage dans un polymère orienté permet de conserver l'anisotropie. Le dopage est sensible aux conditions environnementales et aux chaînes alkyles latérales [18].

- Le F₄TCNQ est un accepteur d'électrons puissant [6]. C'est une petite molécule [12] qui peut doper les zones cristallines [160] dont les paramètres cristallins du polymère varient avec la concentration du dopant. Il conduit au changement d'ordre structural et cristallin avec une augmentation des domaines ordonnés et à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges. L'alignement n'est pas affecté dans le cas des films orientés. Après dopage avec 1 mg/mL F₄TCNQ, la conductivité électrique augmente de $\sigma_{//} = 0,1-2$ à 22 S/cm (valeur maximale) et le coefficient Seebeck atteint $S_{//} = 60 \mu\text{V/K}$ [150]. Le dopage par F₄TCNQ est réalisé soit par ajout du dopant en solution [150] à la surface du film déjà préparé [161] (éventuellement par spin coating) soit en phase vapeur où le dopant est évaporé thermiquement sur le P3HT dans une chambre d'évaporation. La méthode en phase vapeur est meilleure en termes de quantité de polarons et de bipolarons formés, faisant croître la mobilité [153].

- Le dopage de P3HT par FeCl₃ est réalisé par imprégnation en solution. Lorsqu'il est réalisé sur des films dont les chaînes ont été alignées par frottement, l'orientation des chaînes est conservée et les films obtenus sont bien cristallisés. Les zones cristallines et amorphes sont dopées. Les molécules s'insèrent facilement dans les couches des chaînes latérales alkyles de la phase cristalline et par conséquent augmentent la distance entre les couches de 19,7 Å à 23,6 Å. Ceci est associé à une réorganisation structurale par inclinaison des chaînes. L'expansion du réseau se fait le long des chaînes latérales et le changement de volume est faible. Lorsque la concentration du dopant augmente, les paramètres de maille sont modifiés : la distance entre les chaînes liées par empilement π diminue. Quand la concentration devient très élevée, une perte de cristallinité et d'alignement est détectée [18], [156].

- L'hexachloroantimoniate de tris(4-bromophényl) ammonium (Magic Blue, MB) est un oxydant fort qui entraîne le dopage des zones amorphes des films P3HT. Les électrons sont transférés du P3HT au cation du MB et SbCl_6^- , anion du dopant MB, est incorporé progressivement dans la matrice comme contre ion. La structure cristalline ainsi que l'alignement et l'empilement π ne sont pas modifiés. Pour des films de P3HT orientés, on atteint des valeurs de conductivité $\sigma_{//} = 3460$ S/cm et un $\text{PF}_{//} = 170 \mu\text{W}/(\text{m.K}^2)$ pour 0,2 g/L MB [156]. La mobilité des porteurs de charge est élevée en raison de l'augmentation de la délocalisation des polarons.

Parmi les autres dopants du P3HT, nous pouvons également mentionner :

- I₂, qui conduit à des changements structuraux [160].
- F₆TCNNQ, qui est capable de doper les zones cristallines [156].

- $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$, qui dope les domaines cristallins et amorphes conduisant à une conductivité électrique supérieure [156].

Tous ces dopants provoquent l'expansion de la matrice par intercalation et la diminution de la distance entre les chaînes empilées [156].

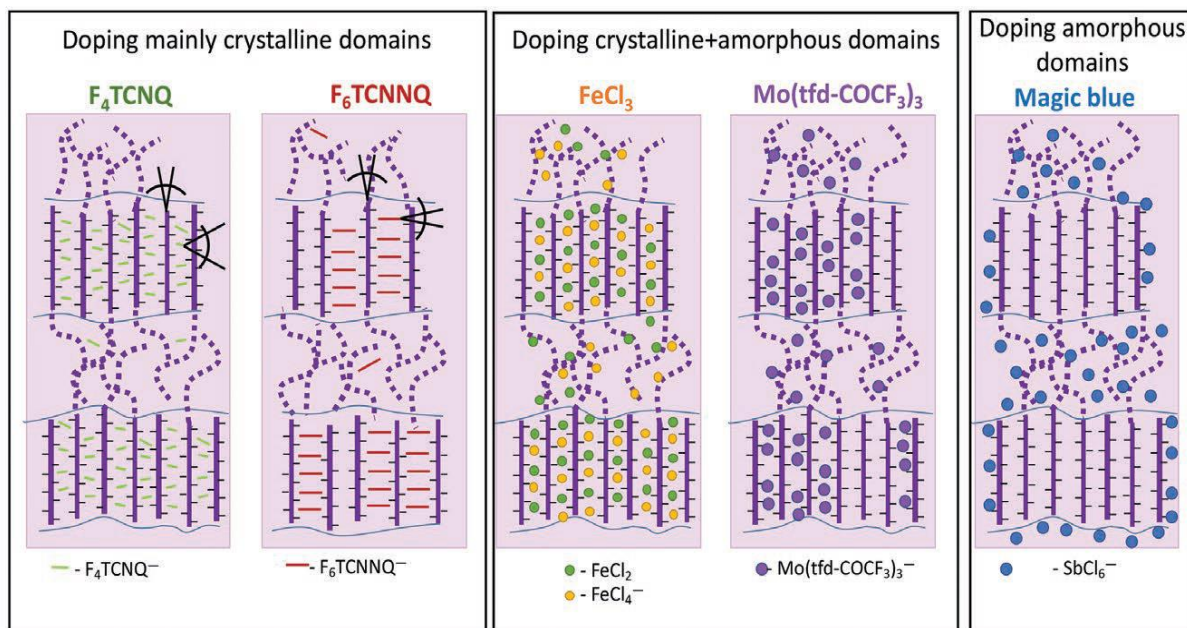


Figure 1.18 : Dopage de P3HT par différents dopants [156].

Le **Tableau 1.8** ci-dessous montre l'augmentation de la conductivité électrique et du PF suite au dopage et à l'alignement des chaînes polymères sur les propriétés TE du P3HT :

Tableau 1.8 : Effet du dopage et de l'orientation des chaînes P3HT sur les propriétés TE du P3HT.

Dopage	Alignement des chaînes	σ (S/cm)	k (W/(m.K))	S (μ V/K)	ZT	PF (μ W/(m.K ²))	Réf
x	x	9,3		24		0,5	[154]
FeCl ₃	x	18	0,54	200	0,04 (300 K)*	13,6	[154]
	x	0,0361		172,6		0,11*	[52]
TFSI ⁻	x	90		50		22,5	[6]
	x		0,2		0,04 (340 K)	20	[155]
x	✓	570					[156]
MB	✓	3460				170	[156]
FeCl ₃	✓	200000					[18]
F ₄ TCNQ	✓	22		60			[150]

(* : Valeur calculée)

1.5.5. Conclusion

P3HT est donc un polymère conducteur à propriétés thermoélectriques intéressantes pouvant être améliorées par alignement des chaînes polymériques. Ce traitement permet d'avoir une meilleure conductivité électrique mais fortement anisotrope dans le sens du broyage. Le dopage du P3HT permet aussi d'augmenter la conductivité électrique mais provoque des modifications dans sa structure cristalline et peut altérer l'orientation des chaînes alignées. Par contre, lors du dopage par MB, la structuration ainsi que l'alignement des chaînes sont conservés.

1.6. Films hybrides polymères conducteurs-nanostructures inorganiques

Une des voies d'amélioration des films polymériques conducteurs est l'incorporation de nanostructures. Un film hybride est donc une hétérostructure comprenant deux éléments : une matrice organique polymérique conductrice d'une part et d'autre part des nanostructures inorganiques ou organiques [6], [162] (Figure 1.19). Il existe trois types différents d'hybrides : polymère-polymère, polymère-inorganique, polymère-organique [161].

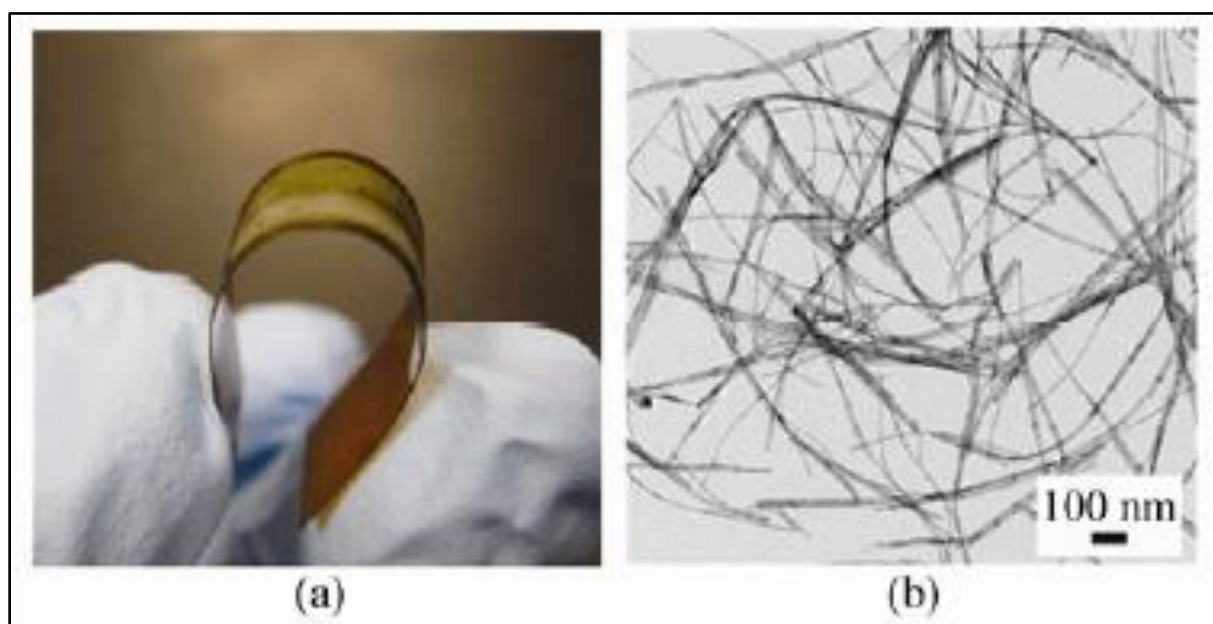


Figure 1.19 : a) Hybride P3HT-nanofils Te sur un substrat Kapton flexible ; b) Nanofils Te [45].

La synthèse d'hétérostructures hybrides permet de s'affranchir des problèmes de disponibilité, de coût élevé, de gagner en flexibilité, et de baisser la conductivité thermique des matériaux inorganiques thermoélectriques. Elles permettent d'envisager des applications à températures ambiantes telles que des dispositifs thermoélectriques portables et bio-intégrés [6], [122], [162].

1.6.1. Propriétés des hybrides

Les propriétés des hybrides dépendent fortement de l'interaction entre les deux composants et de leurs valeurs de pourcentage volumique respectifs [145].

En ce qui concerne les hybrides avec des nano-inclusions inorganiques, les hétérostructures présentent une gamme de conductivité électrique entre 10^{-7} - 10^4 S/cm, des valeurs de conductivité thermique relativement faibles (0,02-1,2 W/(m.K)) et un Seebeck élevé (-4088-1283 μ V/K) [4]. La conductivité thermique d'un composé hybride se situe entre celle du polymère et celle de la nanostructure inorganique [11]. Les nanocharges inorganiques (Te, SnSe, Bi₂Te₃ ...) permettent d'augmenter les valeurs de coefficient Seebeck S et de facteur de puissance PF [147], [148] (Tableau 1.9). L'ajout de nanoparticules inorganiques permet également d'augmenter l'ordre de structure des chaînes polymères et la concentration des porteurs de charge [152].

Les hybrides polymère-nano-inclusions en carbone possèdent une conductivité électrique et une force mécanique élevée [145]. Les nanotubes de carbone (CNTs) et le graphène sont utilisés pour leur σ élevée (> 100 S/cm) et leur fortes interactions π - π avec le polymère [147], [148].

Tableau 1.9 : Comparaison des propriétés thermoélectriques des polymères et des hybrides polymère-inorganique.

	σ (S/cm)	k (W/(m.K))	S (μ V/K)	ZT (300 K)	PF (μ W/(m.K ²))	Ré f
Polymères	10^{-8} - 10^4	0,1-0,7	10 - 10^3	3×10^{-13} -429	10^{-10} - 10^6	[9]
Hybrides : polymère- inorganique	10^{-7} - 10^4	0,02-1,2	-4088-1283	$2,5 \times 10^{-6}$ -412,5	$1,67 \times 10^{-4}$ - $1,65 \times 10^6$	[4]

1.6.2. Exigences pour un hybride performant

Les propriétés de transport des charges des composés hybrides dépendent de :

- La distribution en taille des nanoparticules.
- La cristallinité des particules inorganiques.
- L'interface polymère/inorganique [152].

Les problèmes pouvant être rencontrés dans les hybrides sont la limite de concentration et du risque d'agglomération des nanostructures et l'incompatibilité des bandes électroniques entre la matrice polymérique et les nano-inclusions [153].

Les exigences pour un bon hybride TE sont alors :

- Une correspondance des niveaux de Fermi des deux composants : ceci évite d'avoir une barrière d'énergie [145]. σ et S augmentent quand les niveaux d'énergie des deux matériaux sont alignés [163].
- Une bonne dispersion des particules inorganiques ou organiques dans la matrice polymère et l'homogénéité en taille : ce sont deux critères importants. De grandes quantités de particules introduites peut avoir un effet inverse sur les propriétés de transport [12]. Il faut nécessairement éviter tout risque d'agglomération et de groupement local [115]. La dispersion des nanostructures dans le polymère permet d'augmenter la miscibilité entre les composés.
- Un bon contact entre les nanostructures et le polymère : il permet des échanges électroniques au niveau nanométrique et le transport de charge aux interfaces [115]. Ceci est possible par polymérisation in-situ par exemple [11]. Si le transport de charge est dominé par la matrice organique, les propriétés thermoélectriques s'améliorent par augmentation de l'interaction du polymère avec la surface des charges [55].
- L'atteinte du seuil de percolation : la quantité de nanocharges est aussi un facteur primordial. Lorsque le seuil de percolation est dépassé, σ augmente dans le réseau conducteur créé [148]. Les liaisons entre les nanostructures créent alors une voie de transport [115].

1.6.3. Influence de l'hybridation sur les propriétés thermoélectriques

Les structures hybrides idéales associent les bonnes propriétés thermoélectriques des deux composants : σ et S élevé des particules introduites [12] et bénéficient de la faible conductivité thermique de la phase organique ($\sim 0,1-1$ W/(m.K)) [6]. L'ajout de nanocharges permet de créer un transport interfacial découplant S et σ et ainsi d'augmenter PF [148]. Le polymère assure le transport électronique [11]. De plus, les nanocharges dispersées assurent la diffusion des phonons d'où la diminution de la conductivité thermique. Les phonons et les porteurs de charge sont dispersés aux interfaces. Ces interfaces sont comme des barrières énergétiques permettant aux porteurs de faible énergie de diffuser préférentiellement (effet de filtration de l'énergie aux interfaces) [162]. Le coefficient Seebeck augmente [11] mais reste faible en raison de cette filtration énergétique des électrons. L'hybride apparaît comme un réseau 3D de nanostructures connectées qui fait augmenter σ [11], [122]. Il s'agit alors d'un mécanisme de transport interfacial et les propriétés globales des hybrides résultent plus que d'une simple accumulation des propriétés thermoélectriques. Ils sont ainsi une solution pour découpler k_l et k_e [161].

Des valeurs des propriétés TE des hybrides PEDOT : PSS-Te sont présentées dans le **Tableau 1.10**. Il apparaît que l'ajout de Te aboutit à l'augmentation de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck donc du PF.

Tableau 1.10 : Propriétés TE des hybrides PEDOT : PSS-Te.

	σ (S/cm)	k (W/(m.K))	S (μ V/K)	ZT	PF (μ W/(m.K ²))	Réf
PEDOT : PSS	1,32	0,24-0,29	18,9	6 x 10 ⁻⁵	0,05	[38]
	1		20		0,04	[153]
PEDOT : PSS- Nanobâtonnets Te (enrobage)	19,30	0,22-0,3	163	0,1 (300 K)	70,9	[38]
PEDOT : PSS- Nanobâtonnets Te traité par H ₂ SO ₄	334,68			0,39	284	[164]
PEDOT : PSS-Nanofils Te (0,5 % vol)	10,5		175		34	[163]
PEDOT : PSS-Nanofils Te (enrobage)	16		275		130	[55]
PEDOT : PSS- Nanobâtonnets Ag ₂ Te (enrobage)	369,30		-62,3		143,3 (Tamb) 221,7 (373 K)	[165]
PEDOT : PSS-Nanofils Ag _x Te (0,5 %)	12		220		44 (type n pour x > 2) 72 (type p)	[99]

Des valeurs des propriétés TE des hybrides P3HT-Te sont présentées dans le **Tableau 1.11** de manière similaire à PEDOT : PSS ; l'ajout de Te aboutit à l'augmentation de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck donc du PF.

Tableau 1.11 : Propriétés TE des hybrides P3HT-Te.

	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V/K}$)	PF ($\mu\text{W}/(\text{m.K}^2)$)	Réf
P3HT	9,30	24	0,5	[154]
P3HT dopé FeCl ₃ 5 %	0,0361	172,6	0,11	[52]
P3HT-Nanofils Te (3:1 % wt)		285		[45]
P3HT (dopé FeCl ₃ 5 %)-Nanofils Te (50 % vol)	0,0164	758 (100 % vol)		[52]
P3HT (dopé FeCl ₃ 30 %)-Nanofils Te (50 % vol)	66,61	758 (100 % vol)		[52]

1.6.4. Facteurs influençant les propriétés TE des hybrides

La forme, la taille, la quantité des nanoparticules insérées ainsi que le dopage et le traitement chimique du polymère et le contact entre les composés déterminent les propriétés thermoélectriques des hybrides [4], [11], [149] :

- La forme des nanocharges : elles sont choisies suivant leur faculté de dispersion et leur synthèse facile [147], [148]. Les nanofils offrent une surface spécifique plus grande que celle des nanoparticules permettant d'aboutir à de meilleures performances [11].
- La taille des nanocharges : elle affecte le transport dans les hybrides. Ainsi plus les dimensions des nanostructures sont faibles, plus le rapport surface/volume augmente [149]. Plus de sites de diffusion sélective de porteurs de charge à faible énergie sont créés, plus σ augmente [11], [55]. Lorsque le libre parcours moyen des phonons correspond à la taille des nanoparticules, la diffusion des phonons augmente aux interfaces et la conductivité thermique diminue [11]. Gordon et al. utilisent du polyvinylpyrrolidone PVP pour contrôler les dimensions des nanofils de Te afin d'optimiser le transport de charges [55].
- La quantité des nanocharges : le pourcentage massique de particules influence S et σ [12].
- Le contact entre les composés d'insertion : la création d'un réseau 3D entre les nanostructures permet d'augmenter la mobilité des porteurs de charge donc S mais également de diminuer σ par diffusion [153].
- Le dopage du polymère : dans les composites, le transport des charges évolue d'un mécanisme par sauts inter et intra-chaînes dans le cas des polymères conducteurs à celui d'un

mécanisme de diffusion dans les hybrides. Le dopage du polymère permet aussi d'optimiser le facteur de puissance PF décorrélant σ et S [149].

- Le traitement chimique et thermique du film polymère : le traitement par H_2SO_4 de la matrice polymérique PEDOT : PSS et son recuit permet d'améliorer les propriétés thermoélectriques. On observe une augmentation de σ et du facteur de puissance par réarrangement structural du PEDOT : PSS, élimination du PSS résiduel, augmentation de la cristallinité et du nombre de porteurs de charge [164].

1.6.5. Méthodes de synthèse des hybrides

Plusieurs voies de synthèse de composites polymères existent telle que le mélange physique, le mélange en solution, la polymérisation in situ, la pulvérisation et l'électrodéposition [151]. Les méthodes les plus courantes pour obtenir des films minces utilisent des techniques par voie humide : le spin-coating, le drop-casting, la méthode Doctor Blade [148] :

- Doctor Blade : des films minces de 30 à 60 nm d'épaisseur sont obtenus par la méthode Doctor Blade. Il s'agit d'étaler avec une raclette des solutions chauffées de polymère et de nanostructures sur des lames Si puis évaporer le solvant [158].

- Drop-casting : des films minces de quelques micromètres (15 μm [154], 4 à 8 μm [52]) sont préparés goutte par goutte sur substrat en oxyde d'indium-étain ITO [115], sur verre [52], [154] ou sur substrat flexible en Kapton [45] par drop-casting puis évaporation contrôlée du solvant [45], [52], [115], [122], [154]. Des traitements ultrasons sont parfois appliqués aux solutions pour les homogénéiser et améliorer le contact entre les nanostructures et le polymère [154]. Des tensioactifs comme CTAB dont l'énergie est proche de celle du P3HT sont utilisés pour moduler la barrière d'énergie entre HOMO du P3HT et la bande de valence des nanofils du Te [52].

- Méthode chimique suivie de filtration sous vide, spin-coating ou drop-casting : des hybrides sont obtenus par réaction entre le précurseur des nanostructures (Te ou Ag_2Te) et le polymère. Les nanostructures synthétisées en même temps que l'hybride sont entourées d'une couche de polymère empêchant leur oxydation de surface [38]. Il s'agit de structures cœur à base Te avec une coquille polymère [55]. Les films sont formés par la suite par filtration sous vide puis pressage [165] ou par spin-coating et recuit [99] ou encore par drop-casting [38], [149], [164]. L'épaisseur des films est de quelques micromètres (1,1 μm [164] ; 2,5 μm [149]) ou nanomètres (10-20 nm [55]). Elle augmente avec le pourcentage massique de nanostructures [163].

- Electrodeposition : Ni et al. ont synthétisé une couche de nanofils de Te sur du PEDOT à température ambiante et potentiel constant. L'électrode de travail est alors un film de PEDOT et l'électrolyte contient du H₂SO₄. La quantité de nanofils 1D de Te et l'épaisseur du film augmentent avec le temps : la nucléation du tellure est suivie d'une croissance des nanofils. Une épaisseur de 11,3 μm a été obtenue au bout de 7 h de croissance [166].

Les nanocharges introduites dans les films polymères sont généralement des nano-bâtonnets ou des nanofils de quelques dizaines de nanomètres de diamètre avec différentes teneurs massiques (Tableau 1.12) :

Tableau 1.12 : Dimensions et teneurs massiques des nanostructures introduites dans les hybrides.

Nanostructure	Ø (nm)	L (μm)	Polymère	Méthode de synthèse	Rapport massique nanostructures : polymère	Réf
Nanobâtonnets Te	-	-	PEDOT : PSS	Synthèse in- situ	6 : 1	[38]
Nanobâtonnets Te	20-30	0,8	PEDOT : PSS	Spin-coating	-	[164]
Nanofils Te	-	-	PEDOT : PSS	Synthèse in- situ	1 : 8 – 32 : 1	[163]
Nanofils Te	57-110	4-6	PEDOT : PSS	Synthèse in- situ	-	[55]
Nanofils Te	-	300-900	PEDOT : PSS	Synthèse in- situ	-	[149]
Nanofils Te	10-20	1-3	P3HT	Drop-casting	4 : 1	[52]
Nanofils Te	12	Plusieurs μm	P3HT	Drop-casting	3 : 1	[45]
Nanodisques Cu ₂ Te	10	-	P3HT	Drop-casting	1, 2 et 5 %vol	[115]

Les solvants utilisés dans le cas des hybrides P3HT sont le chlorobenzène dans le cas du spin-coating [158], le dichlorobenzène [115], C_6H_5Cl [45], $CHCl_3$ [154] et le chloroforme [52] dans le cas de synthèse par drop-casting.

Afin d'améliorer davantage les propriétés, les films hybrides à base de P3HT peuvent subir un frottement mécanique par tissu microfibre pour aligner les chaînes. Avec ce traitement, la dispersion est améliorée et les nanostructures sont redistribuées du côté du substrat. Elles sont aussi orientées parallèlement au frottement suite à l'interaction avec le P3HT. La longueur des chaînes alkyles améliore l'alignement et la dispersion. Pour des teneurs massiques élevées, les nanostructures risquent de s'agglomérer par interaction Van der Waals et affecter l'alignement des chaînes [158]. La matrice polymérique peut être également dopée. La différence d'énergie aux interfaces varie en fonction du degré de dopage [148].

1.7. Films hybrides polymères conducteurs-nanostructures à base de carbone

Les hybrides polymères conducteurs-nanostructures à base de carbone sont composés d'une matrice polymère conductrice dans laquelle sont incorporées des nanostructures à base carbone. Ils sont intéressants pour leur conductivité électrique élevée dépassant celle des hybrides polymères-particules inorganiques (Figure 1.20) et leur faible poids [148].

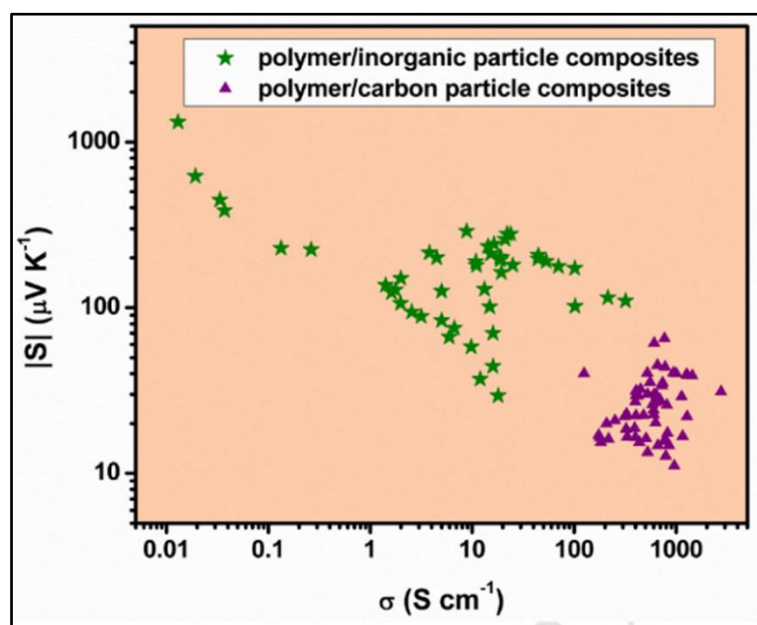


Figure 1.20 : Comparaison des propriétés TE des hybrides polymère-particules inorganiques et polymère-particules à base de carbone [148].

1.7.1. Nanostructures à base de carbone

Il existe plusieurs types de nanostructures de carbone : les nanotubes de carbone (CNTs) 1D, les fullerènes, les graphènes (GN) 2D (nanofeuillets et nanoplaquettes), les oxydes de graphène non réduits (GO) et réduits (rGO) (**Figure 1.21**). Les GO sont moins coûteux et plus faciles à disperser que les GN [167]. Lorsque la taille du graphène est inférieure à 100 nm, les nanoparticules sont nommées graphène quantum dots (GQDs) [168].

Par comparaison avec les inorganiques, les nanostructures de carbone sont plus légères, capables de créer de fortes interactions aux interfaces et possèdent des σ élevées. Par contre leur S est plus petit avec une conductivité k plus élevée que les matrices polymériques [148]. Elles possèdent une grande surface spécifique et donc une grande interface avec le polymère dans les hybrides. De plus, elles sont flexibles, peu coûteuses, non toxiques et résistantes [12].

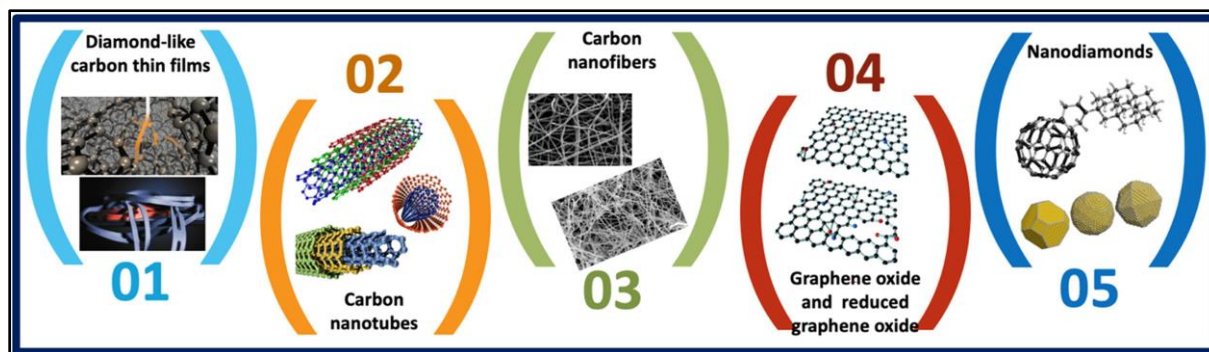


Figure 1.21 : Différentes nanostructures de carbone [169].

1.7.2. Graphène quantum dots GQDs

Les GQDs sont des nanostructures base carbone dérivées du graphène, 0D, monocristallines [170]. Elles sont formées d'un ou peu de feuillets de graphène de dimensions inférieures à 30 nm avec une maille en nid d'abeille π conjuguée [171], [172]. La plupart sont plus petites que 10 nm avec un nombre de feuillets compris entre 1 et 10 [173].

Selon la méthode de synthèse et les précurseurs, ces GQDs peuvent avoir une grande variété de groupes fonctionnels (carbonyl, carboxyl, hydroxyl, époxy, amine, amide), d'hétéroatomes (B, N, O, S, Se, K, Na, Cl) et de défauts de structure [171].

1.7.2.1. Propriétés des GQDs

Les GQDs possèdent des tailles et des formes hétérogènes. Ils sont fortement dispersés dans les solvants polaires surtout l'éthanol et l'eau et sont anisotropes [168], [174]. Ils sont caractérisés par le fait d'être semi-conducteurs avec des propriétés modulables, biocompatibles, stables chimiquement, non toxiques. De plus, ils sont distingués pour leur confinement quantique important, leur effet de bord et leur large surface spécifique ce qui leur confère des propriétés uniques [171], [174]. Les graphène quantum dots sont intéressants aussi pour la mobilité des porteurs de charge élevée et donc leur conductivité électrique élevée, l'aspect non polluant, la flexibilité [173], [175].

1.7.2.2. Applications des GQDs

Les GQDs sont utilisés dans plusieurs domaines tel que la photovoltaïque, la bio-imagerie, les bio-capteurs, les diodes ... [176], [177]. Les principales applications sont les cellules solaires [172], [174], [178]–[181] et les dispositifs thermoélectriques [167], [182].

1.7.2.3. Méthodes de synthèse des GQDs

Les GQDs peuvent être préparés par découpe électrochimique [183], micro-ondes [174], [184], réaction hydrothermale [185], solvothermale [172], synthèse organique en étapes [176], synthèse avec matrice souple [186], réaction photochimique (photon-fenton) [175], découpe ox-red hydro/solvothermale [187], [188], découpe micro-ondes [189], découpe ultrasons [190], ablation laser [191], [192].

La méthode par micro-ondes est la plus avantageuse : simple, rapide et peu coûteuse [174].

Ils sont obtenus par la réduction de GO ou la désintégration des CNTs dans la plupart des cas [170], [193]. De plus, ils sont parfois fonctionnalisés pour améliorer leurs propriétés [175].

1.7.3. Propriétés des hybrides polymères conducteurs-nanostructures à base de carbone

Les valeurs de PF des hybrides organique-nanostructures à base de carbone dépendent de la concentration en nanostructures de carbone, du solvant utilisé et de la régiorégularité du P3HT [153]. Il est difficile de disperser le graphène dans la matrice polymérique. Aussi les nanostructures sont prétraitées par un acide ou un oxydant pour les fonctionnaliser ou bien un

tensioactif est ajouté [167]. Les propriétés sont améliorées et les interactions π - π fortes augmentent avec le polymère [12].

Dans le cas des hybrides P3HT-GQDs, HOMO et LUMO du polymère correspondent à l'énergie de la bande de conduction E_c et l'énergie de la bande de valence E_v des GQDs. Pour cette raison, ils possèdent des propriétés intéressantes [174]. D'après le **Tableau 1.13** ci-dessous, les valeurs σ des hybrides organique-organique ainsi que le coefficient Seebeck sont supérieures à ceux du polymère seul.

Tableau 1.13 : Propriétés TE des hybrides organique-nanostructures à base de carbone.

	σ (S/cm)	S (μ V/K)	ZT	PF (μ W/(m.K ²))	Réf
PEDOT : PSS	453	23,1		21,173	[182]
rGO	4,73	0,52		0,00013	[182]
PEDOT : PSS-rGO (3 %wt)	637	26,778		45,7	[182]
rGO	9	12,5		0,14	[167]
PEDOT : PSS-rGO (3 %wt)	1160	16,75	0,03 (T amb)	32,6	[167]
PEDOT : PSS-GO-Nanofils Te	34,96	202		143	[194]

Il est à relever que des hybrides peuvent contenir à la fois des charges inorganiques et des charges à base de carbone. Ceci conduit à une double diffusion et filtration des porteurs aux interfaces. Des films de GO-PEDOT : PSS-nanofils Te d'épaisseur 20 μ m possèdent un PF 15 fois plus important que l'hybride binaire correspondant. Ils sont préparés par filtration sous vide de deux solutions aqueuses de Te-PEDOT : PSS et de GO [194].

1.7.4. Méthodes de synthèse des hybrides avec des nanostructures de carbone

Les composites base carbone sont obtenus par différentes méthodes : le mélange direct, la polymérisation in-situ [188], la méthode sol-gel, l'intercalation à l'état fondu, la synthèse avec matrice, le spin-coating [172], [174], [175], [178], [180], [181], [193], [195], la pulvérisation, le drop-casting [167], [192], l'assemblage couche par couche [12]. Des traitements chimiques (acide sulfurique, peroxyde d'hydrogène, polyéthylène glycol) sont appliqués pour améliorer

la dispersion des nanostructures [167], [195]. Un barbotage d'azote est parfois nécessaire pour éviter l'oxydation [182]. Généralement les solutions sont soumises aux ultrasons 30 min [182] ou 1 h [167], [174].

Le pourcentage massique des nanostructures base carbone dans les hybrides ainsi que leurs tailles et le polymère utilisé sont regroupés dans le **Tableau 1.14** suivant :

Tableau 1.14 : Caractéristiques des hybrides avec des nanostructures de carbone.

Nanostructure	Taille (nm)	Polymère	Méthode de synthèse	Quantité de nano-C (%wt)	Réf
GQDs	2-4	P3HT	Spin-coating	0,1	[180]
	-	P3HT	Spin-coating	0,1	[172]
	-	P3HT	Spin-coating	0,25-4 (opt = 1)	[175]
	5	P3HT	Spin-coating	0,02	[181]
	2-8	P3HT	Spin-coating	-	[174]
	3,5-6	P3HT	Drop-casting	-	[192]
	3-5	P3HT	Spin-coating	0,5	[193]
	3-10	P3HT	-	-	[170]
GQDs fonctionnalisés	-	P3HT	Spin-coating	-	[195]
rGO	-	PEDOT : PSS	Polymérisation in-situ	1-5 (opt = 3)	[182]
GO	-	P3HT	Drop-casting	0-5	[167]

Le polymère utilisé comme matrice est soit le PEDOT : PSS dans l'eau [167], [182], soit le P3HT. Dans ce cas, différents solvants sont utilisés : l'ODCB avec dopage FeCl₃ [196], le chlorobenzène DCB [170], [181], [193], [195], le méthylbenzène [192] ou encore le dichlorobenzène [172], [174], [180].

1.8. Conclusion

D'après tout ce qui précède, nous pouvons conclure que le tellure est un bon matériau thermoélectrique à température ambiante (coefficient Seebeck élevé = 500 $\mu\text{V/K}$). Les autres propriétés peuvent être améliorées par différentes techniques :

- La nanostructuration pour diminuer la conductivité thermique,
 - La transformation en composés binaires Ag_2Te , Cu_2Te pour augmenter la conductivité électrique,
 - L'incorporation dans des films minces de P3HT polymère conducteur pour obtenir des hybrides organique-inorganique flexibles à conductivité électrique élevée et thermique faible.
- Notons que cette méthode permet de régler également le problème de rareté du Te, celui-ci étant utilisé en plus faibles quantités.

Par conséquent, nos travaux vont se focaliser en premier lieu sur la synthèse de nanostructures de Te par électrodéposition dans un milieu liquide ionique. Les dimensions de ces nanostructures étant un facteur primordial pour l'amélioration des propriétés thermoélectriques ainsi que pour la dispersion dans les films P3HT, elles sont optimisées par modification des paramètres de synthèse. Cette optimisation intervient suite aux travaux de thèse de Laura Thiebaud qui avait pour objectif le contraire à ce travail c'est à dire d'obtenir des nanofils de Te avec le facteur de forme (longueur/diamètre) le plus élevé.

En deuxième lieu, nous chercherons à transformer ces nanostructures de Te par des réactions de cémentation chimique pour obtenir des composés Ag_2Te et Cu_2Te .

Enfin, l'incorporation des nanostructures Te à dimensions optimisées dans des films minces de P3HT dopé et brossé sera tentée. Cette démarche sera étendue à la fabrication de films hybrides P3HT-GQDs avec une démarche expérimentale similaire.

Chapitre 2. Optimisation des dépôts de nanostructures de Te

L'objectif principal de ce travail est la valorisation des nanostructures de Te électrodéposées, notamment par l'incorporation dans des films minces de polymère pour la réalisation de matériaux hybrides. Cela impose des quantités suffisantes de nanostructures électrodéposées et des dimensions bien précises à respecter.

En effet, les nanostructures de Te doivent avoir un diamètre moyen proche de 50 nm correspondant à l'épaisseur des films polymériques préparés selon la méthode développée à l'Institut Charles Sadron (ICS)-Université de Strasbourg. Quant à la longueur, il faut qu'elle soit inférieure à 1 μm pour que les nanostructures puissent être dispersées au sein de la matrice P3HT tout en présentant des propriétés thermoélectriques satisfaisantes. En effet, un rapport surface/volume interfacial élevé entraîne une meilleure conductivité électrique ainsi qu'une plus faible conductivité thermique [11]. Ces dimensions demandées ne correspondent pas à celles obtenues précédemment dans les travaux de thèse de Laura Thiebaud, dont l'objectif était d'augmenter le facteur de forme des nanostructures et donc d'avoir une longueur de nanofils maximale [197].

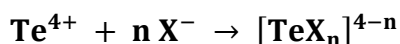
De plus, selon Liang et al., les meilleures performances ont été enregistrées pour un hybride P3HT-Te à 80 % en masse de nanofils de Te [52]. Donc, pour préparer 1 mL d'une solution hybride de P3HT 20 mg/mL, selon le protocole de synthèse de films minces développé à l'ICS, il faut 80 mg de Te, la quantité de nanofils synthétisés n'ayant alors jamais été précédemment un objectif défini.

Par conséquent, l'optimisation des dimensions des nanostructures Te ainsi que l'homogénéité des dépôts est abordée dans ce chapitre afin de définir des conditions expérimentales spécifiques répondant aux exigences évoquées ci-dessus.

2.1. Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte utilisé pour l'électrodépôt de nanostructures de tellure est un mélange de deux liquides ioniques EOPipTFSI et EOPipBr synthétisés au laboratoire (**Annexe 1**) ainsi que du précurseur de tellure TeCl_4 (Alfa Aesar, 99,9 %).

L'ajout d'EOPipBr dans l'électrolyte permet d'augmenter la solubilité de TeCl_4 , précurseur de tellure peu soluble dans EOPipTFSI. Ceci est possible grâce aux différentes réactions de complexation possibles du Te(IV) avec les halogénures X^- (Cl^- ou Br^-) de l'électrolyte (**Réaction 2.1**) [68], [69] :



avec $n = 4, 5$ ou 6 .

2.1.1. Mode opératoire de synthèse de l'électrolyte

La solution électrolytique a été préparée à l'intérieur de la boîte à gants sous atmosphère d'Ar (Jacomex, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} < 0,5$ ppm), à 80 °C sous agitation.

Le mélange de LIs a été tout d'abord préparé par pesée, en dissolvant l'EOPipBr solide dans l'EOPipTFSI de densité égale à $1,21$ à 25 °C.

Une fois l'EOPipBr dissous, la densité du mélange LIs a été mesurée. La densité de EOPipTFSI : EOPipBr $95 : 5$ % mol est égale à $1,27$ à 25 °C.

La masse de TeCl_4 nécessaire a ensuite été introduite, en se basant sur la valeur de densité du mélange de LIs. La solution devenue jaune a été agitée à 80 °C pendant une nuit.

2.2. Conditions électrochimiques expérimentales générales

Toutes les expériences électrochimiques ont été effectuées dans l'électrolyte EOPipTFSI-EOPipBr- TeCl_4 sous atmosphère inerte d'Ar en boîte à gants (MBraun Labstar, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} < 0,5$ ppm), à l'aide du potentiostat BIOLOGIC VSP 300 piloté par le logiciel EC-Lab.

L'atmosphère inerte permet d'éviter la présence d'eau qui altère la morphologie des nanostructures. Les dépôts de Te sous atmosphère ambiante ont en effet résulté en des structures de morphologie noduleuse et de taille inhomogène (**Annexe 4**).

La température a été fixée à 100 °C, température pour laquelle la viscosité de l'électrolyte est relativement faible et qui permet de favoriser le transport de matière des espèces électroactives. En effet, la viscosité des liquides ioniques diminue de manière exponentielle en augmentant la température. Celle d'EOPipTFSI est de 317 mPa.s à 25 °C et diminue en dessous de 20 mPa.s à 100 °C [68]. A cette même température, la viscosité du mélange EOPipTFSI : EOPipBr est supérieure à celle d'EOPipTFSI seul. Ainsi pour le mélange EOPipTFSI : EOPipBr $95 : 5$ % mol, la viscosité à 100 °C est de 25 mPa.s [68]. La température permet aussi le contrôle de la morphologie des dépôts et leur nanostructuration. La meilleure qualité cristalline des nanostructures est obtenue à 100 °C [68].

Des cellules et des électrodes spécifiques ont été utilisées pour les différentes expériences électrochimiques et seront décrites dans les sections suivantes.

2.3. Etude voltampérométrique

Une étude voltampérométrique préliminaire du domaine d'électroactivité du milieu LIs EOPipTFSI-EOPipBr et du système électrochimique du Te a été réalisée. Les courbes de voltampérométrie cyclique sont tracées en partant du potentiel libre avec une vitesse de balayage de 5 mV/s.

2.3.1. Cellule et électrodes

La cellule de forme conique à 3 électrodes utilisée est représentée sur la **Figure 2.1**.

Un disque de Pt de 0,3 cm de diamètre (surface = 0,07 cm²) a été utilisé comme électrode de travail et un fil de Pt comme électrode auxiliaire. L'électrode de référence Ag⁺/Ag choisie a été un fil d'Ag plongeant dans une allonge AL120 (Radiometer Analytical) contenant 10 mM de trifluorométhyle sulfonate d'Ag (CF₃SO₃Ag) dissout dans EOPipTFSI.

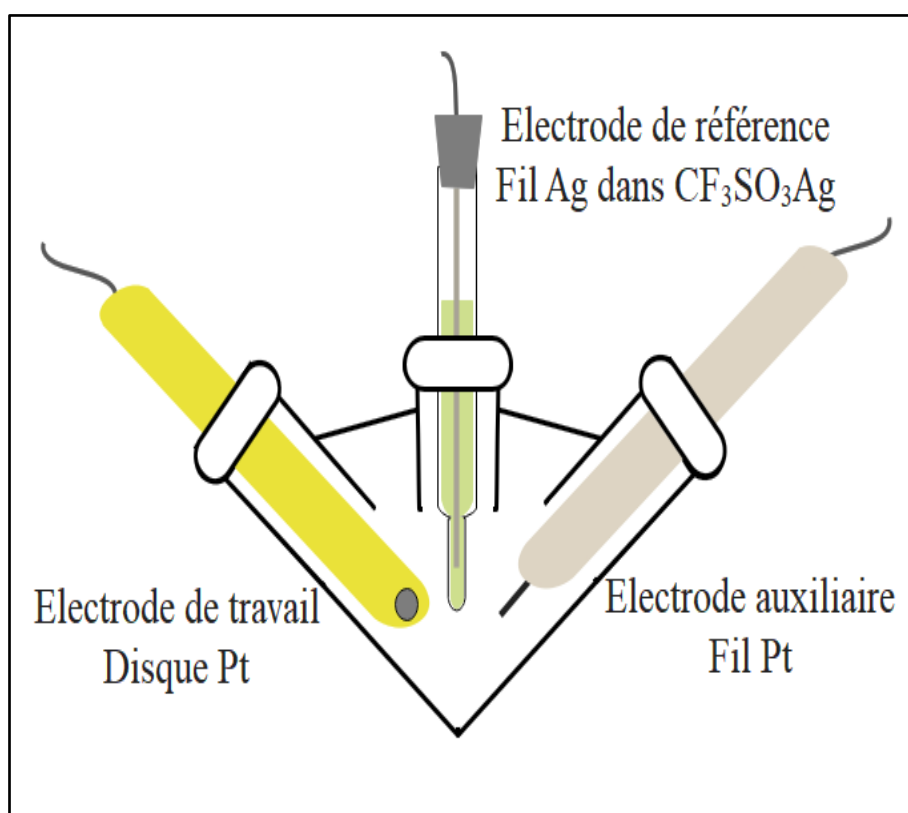


Figure 2.1 : Montage électrochimique utilisé pour l'étude voltampérométrique.

2.3.2. Domaine d'électroactivité du mélange EOPIpTFSI : EOPIpBr

Une voltampérométrie linéaire entre -2,6 et 2,5 V vs Ag⁺/Ag dans EOPIpTFSI : EOPIpBr 95 : 5 % mol a été réalisée pour déterminer le domaine d'électroactivité (DEA) du mélange.

D'après le voltampérogramme (**Figure 2.2**), le DEA du milieu LI_s EOPIpTFSI : EOPIpBr 95 : 5 % mol est égal à 2,9 V et se situe dans la gamme de potentiels [-2,6 ; 0,3] V à 20 μA/cm². L'oxydation des bromures en deux étapes selon la **Réaction 2.2** puis la **Réaction 2.3** est observée à E = 0,3 et 0,71 V vs Ag⁺/Ag respectivement [69], [198].

Réaction 2.2



Réaction 2.3

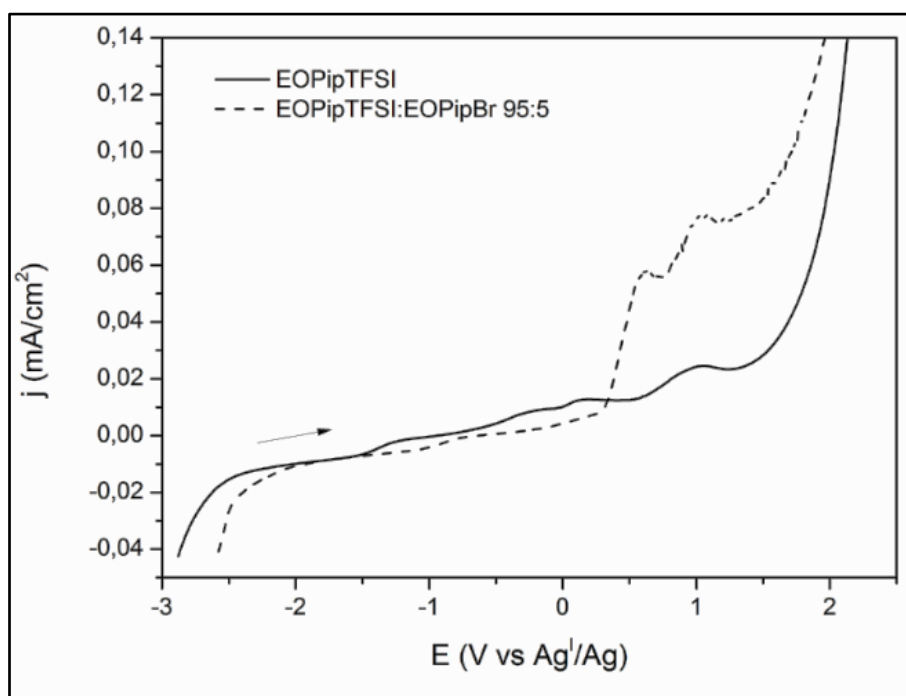
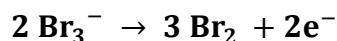


Figure 2.2 : Domaine d'électroactivité d'EOPIpTFSI : EOPIpBr 95: 5 % mol à 100 °C et 5 mV/s, électrode de travail de Pt. Sens de balayage de -3 V vers +2,5 V [69].

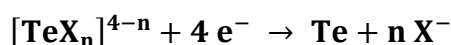
2.3.3. Système électrochimique du Te

Une voltampérométrie cyclique (CV) dans le DEA de EOPIpTFSI : EOPIpBr 95 : 5 % mol + 20 mM Te(IV) a été réalisée pour étudier le système électrochimique du Te.

La partie cathodique du voltampérogramme montre 2 pics de réduction (**Figure 2.3**) :

- à -0,2 V vs Ag^+/Ag , le pic correspond à la réduction de Te(IV) complexé en Te(0) (**Réaction 2.4**) [66], [199]. X^- correspond aux halogénures Br^- et ou Cl^- présents dans l'électrolyte.

Réaction 2.4



- à -1,2 V vs Ag^+/Ag , il s'agit de la réduction de Te(0) en Te(-II) (**Réaction 2.5**) [199].

Réaction 2.5

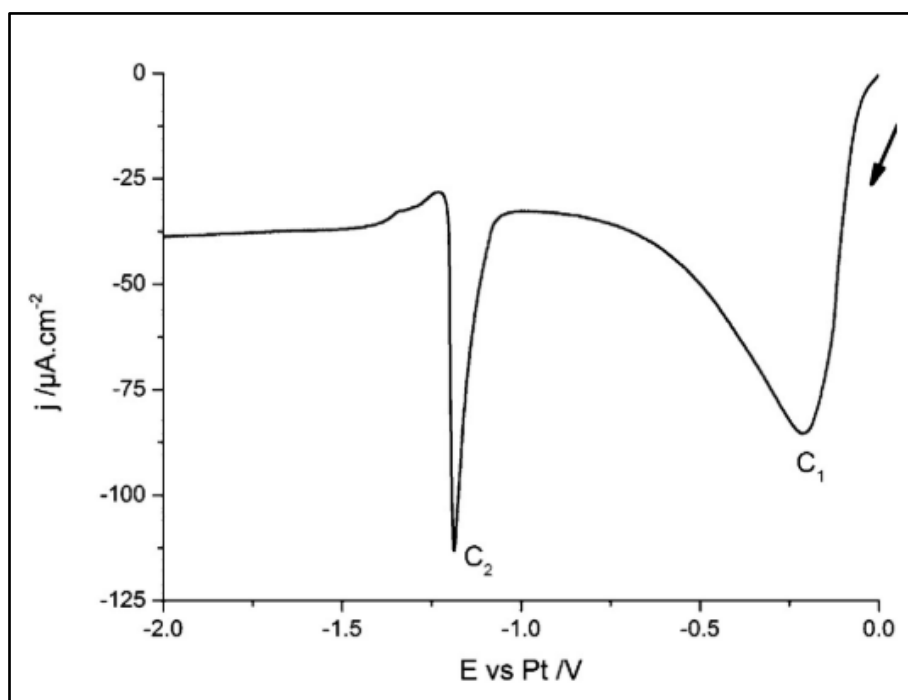
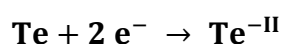


Figure 2.3 : Etude du système électrochimique du Te dans EOPIpTFSI : EOPIpBr 95 : 5 % mol à 100 °C et 5 mV/s, électrode de travail de Pt. Sens de balayage de 0 V vers -2 V [197].

2.4. Elaboration électrochimique des nanostructures de Te

L'électrodéposition des nanostructures de Te est décrite ci-dessous.

2.4.1. Cellule et électrodes

Les dépôts de nanostructures de Te ont eu lieu dans une cellule rectangulaire en verre, dont les dimensions sont présentées dans la **Figure 2.4**. Cette cellule a été remplie de 5 mL d'électrolyte (correspondant à 6,35 g).

Des lames de verre platiné (Applications Couches Minces (ACM)) ont été utilisées comme électrode de travail et contre électrode. La couche de Pt est de 300 nm d'épaisseur (données du fournisseur). Les électrodes ont été découpées avec une pointe en diamant pour obtenir des plaques de 2,5 cm de hauteur et 1 cm de largeur. Les surfaces de platine des électrodes de travail et auxiliaire ont été dégraissées sous ultrasons : 2 x 20 min dans l'acétone puis 1 x 20 min dans l'éthanol avant utilisation. La surface de dépôt a été délimitée par du scotch Kapton à 0,5 cm² (**Figure 2.4**). Les électrodes de travail et auxiliaire sont placées parallèlement l'une à l'autre afin d'avoir des lignes de champ et une densité de courant homogène sur toute la surface de l'électrode de travail.

Un fil de Pt a été utilisé comme électrode de pseudo-référence pour limiter l'encombrement dans la cellule. Il est placé au plus proche de l'électrode de travail. Le fil de Pt servant de pseudo-référence a été poli puis rincé avant utilisation.

La position des différentes électrodes est maintenue fixe dans un couvercle en polyétheréthercétone (PEEK) afin de conserver une chute ohmique constante entre les différentes expériences.

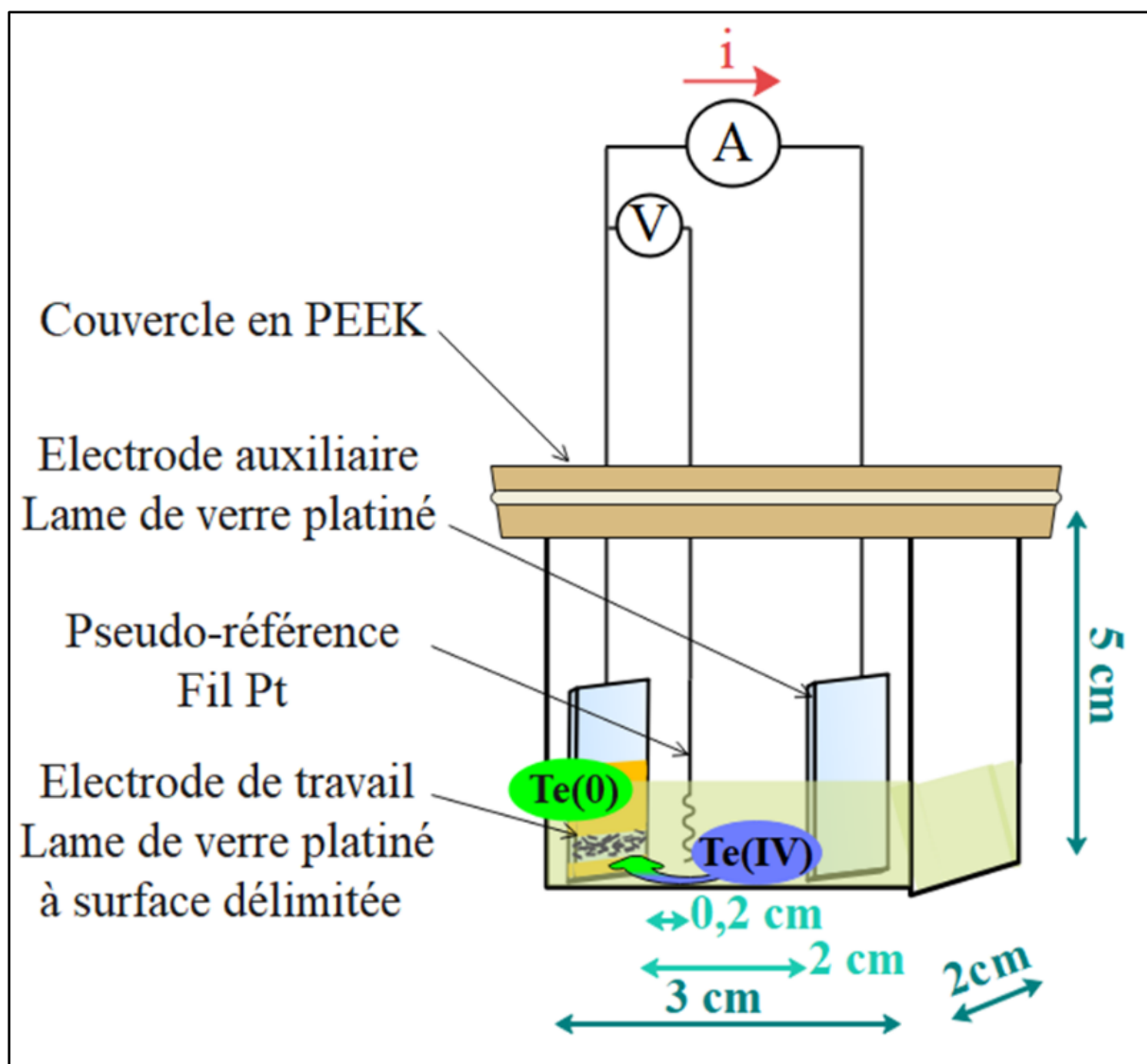


Figure 2.4 : Montage d'électrodéposition des nanostructures de Te.

2.4.2. Potentiel de réduction du Te(IV) par voltampérométrie linéaire

Chaque dépôt de Te a été précédé d'une voltampérométrie linéaire réalisée sur le substrat de dépôt dans la cellule d'électrodéposition (**Figure 2.4**), après stabilisation du potentiel libre durant 30 minutes dans le mélange de liquides ioniques contenant TeCl_4 (**Figure 2.5**). Cette étape permet de déterminer le potentiel du pic de réduction du Te(IV) par rapport à l'électrode de pseudo-référence de Pt.

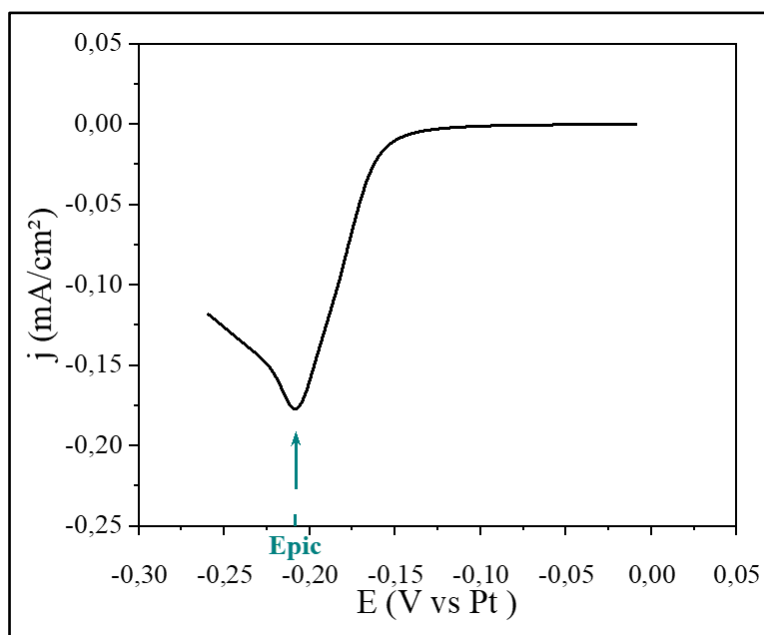


Figure 2.5 : Détermination du potentiel de réduction du Te(IV) par voltampérométrie linéaire : Voltampérogramme type obtenu avec EOPIP/TFPI : EOPIP/Br 5 %mol, à 100 °C, 5 mV/s, électrode de travail de Pt, [Te(IV)] = 5 mM.

2.4.3. Paramètres initiaux d'électrodéposition de nanostructures de Te

Une fois le potentiel du pic de réduction déterminé, le dépôt des nanostructures de Te a été effectué sans changer l'électrolyte en mode potentiostatique, avec une densité de charge électrique Q (C/cm²) imposée.

Les premiers dépôts ont été réalisés en se basant sur les travaux de thèse de Laura Thiebaud. Les paramètres choisis (**Tableau 2.1**) sont ceux ayant conduit au cours de sa thèse aux nanostructures de morphologie la plus proche de celle recherchée ici.

Tableau 2.1 : Paramètres initiaux de dépôt des nanostructures de Te.

Surface (cm ²)	[Br ⁻] (%mol)	[Te(IV)] (mM)	E appliqué (V vs Pt)	Q (C/cm ²)	Volume/masse d'électrolyte (mL/g)
0,5	5	5	Epic	0,2	5/6,35

Les nanostructures de Te électrodéposées ont été caractérisées selon les méthodes décrites dans l'**Annexe 3**. Des nanofils de Te 1D monocristallins ont été obtenus (**Figure 2.6**). Ces

observations sont en accord avec celles obtenues dans les travaux de J. Szymczak et L. Thiebaud [68], [69]. Cette unidimensionnalité est due à la structure hexagonale anisotrope du Te avec une croissance selon l'axe \vec{c} (direction [001]) [22]. La nanostructuration est obtenue grâce aux effets stériques et électrostatiques structurants, dispersants et stabilisants des LIs [70].

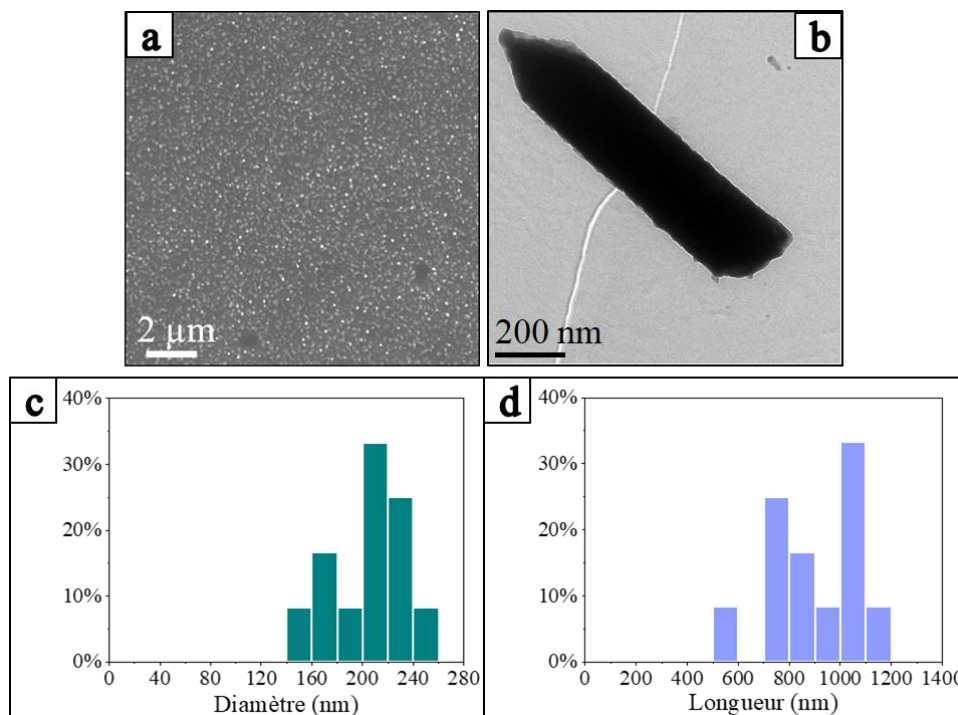


Figure 2.6 : Dépôt de nanofils de Te au potentiel du pic de réduction de Te(IV) et $0,2 \text{ C/cm}^2$ dans un électrolyte contenant 5 mM Te et 5 \% mol Br^- : a) Cliché MEB ; b) Image MET de nanofils individuels ; c) Diamètre des nanofils* ; d) Longueur des nanofils*.

(* : $n =$ Nombre de nanostructures analysées = 12).

Avec ces conditions expérimentales, les nanofils d'un même dépôt ont un diamètre moyen de $205 \pm 28 \text{ nm}$ et une longueur moyenne de $914 \pm 187 \text{ nm}$. Ces premières dimensions dépassent largement celles voulues.

Conclusion :

- Les dimensions des nanofils obtenus dans ces conditions sont plus grandes que celles demandées pour la synthèse ultérieure d'hybrides.
- Les paramètres chimiques ($[\text{Br}^-]$, $[\text{Te(IV)}]$) et électrochimiques (E , Q) de dépôt doivent être modifiés.

2.5. Optimisation des dimensions des nanostructures Te électrodéposées

Différents paramètres expérimentaux influencent les dimensions et la morphologie des nanostructures Te. Les travaux de thèse de Laura Thiebaud ont montré que le diamètre des nanofils Te diminue et que leur longueur augmente lorsque :

- [Te(IV)] diminue
- [Br⁻] diminue
- La densité de charge électrique diminue
- La surtension appliquée est plus élevée [69].

Par la suite, nous avons donc fait varier chacun de ces paramètres afin de réduire les dimensions des nanofils. La surface des dépôts est toujours égale à 0,5 cm². Ces développements sont détaillés dans les sections suivantes.

Les dimensions ainsi que les écarts-types ont été mesurés par MET pour plusieurs nanostructures individuelles (dont le nombre n est indiqué) issues d'un seul et même échantillon (sauf indication contraire).

2.5.1. Influence du taux de bromures (complexant)

D'après les travaux de thèse de Laura Thiebaud, en absence de complexant bromure, les nanofils obtenus présentent une inhomogénéité de dimensions [69]. Ce résultat suggère l'importance de la complexation du Te(IV), qui permet une amélioration de la solubilisation du Te et peut-être un meilleur contrôle de leur libération et diffusion.

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence du taux de bromures dans l'électrolyte : 0,2 ou 5 % en rapport molaire. L'ensemble des paramètres expérimentaux est donné dans le **Tableau 2.2**.

Tableau 2.2 : Paramètres de dépôt de Te : étude de l'influence du taux de bromure.

[Br ⁻] (% mol)	Surface (cm ²)	[Te(IV)] (mM)	E appliqué (V vs Pt)	Q (C/cm ²)
0,2	0,5	5	E _{2ème pic} = -0,62	0,2
5	0,5	5	E _{1er pic} = -0,2	0,2

Les voltampérogrammes linéaires tracés selon le protocole décrit dans la **section 2.4.2. Potentiel de réduction du Te(IV) par voltampérométrie linéaire** montrent que les potentiels et les intensités des pics de réduction varient en fonction du taux de Br⁻ dans l'électrolyte (**Figure 2.7**).

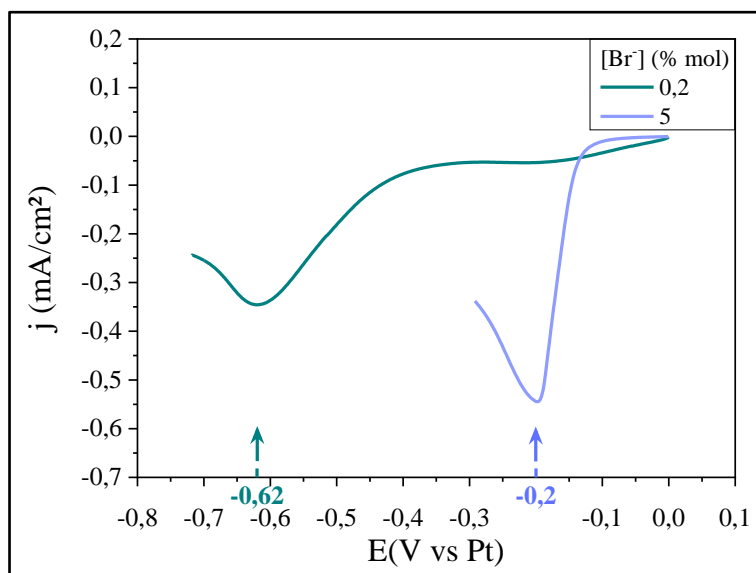


Figure 2.7 : Voltampérogrammes linéaires de Te(IV) obtenus pour des électrolytes EOPipTFSI : EOPipBr 95 : 5 % mol, à 100 °C, 5 mV/s, électrode de travail de Pt, ([Te(IV)] = 5 mM) à différentes concentrations en Br⁻ précisant les potentiels appliqués dans chaque cas pour l'électrodéposition de Te.

Cela s'explique par la différence de spéciation du Te(IV), l'ion Br⁻ étant un complexant du Te(IV). Le Te peut ainsi exister sous différentes formes de type TeX_n⁴⁻ⁿ (TeX₄, TeX₅⁻, TeX₆²⁻). Par ailleurs la relation de Nernst (**Équation 2.6**) implique que le potentiel d'équilibre du système TeX_n⁴⁻ⁿ/Te⁰, X⁻ diminue avec la teneur en Br⁻ :

Équation 2.6

$$E_{\text{TeX}_n^{4-n}/\text{Te}^0} = E^0_{\text{TeX}_n^{4-n}/\text{Te}^0} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{TeX}_n^{4-n}}}{a_{\text{X}^-}^n}$$

E : Potentiel de réduction (V)

E⁰ : Potentiel de réduction standard (V)

R : Constante des gaz parfaits = 8,314 J/(mol.K)

T : Température (K)

F : Constante de Faraday = 96 485 C/mol

a : Activité

Nous observons notamment dans l'électrolyte contenant 0,2 % molaire d'EOPipBr deux signaux de réduction (-0,2 et -0,62 V vs Pt) qui correspondent à la réduction de deux complexes différents du Te, comme montré par Laura Thiebaud [200].

Les dépôts résultants confirment l'influence des halogénures sur le diamètre et la cristallinité des nanofils de Te (**Figure 2.8**) :

- A 0,2 % mol, le dépôt est plus homogène et le diamètre obtenu se rapproche de la valeur visée de 60 nm, mais les nanofils présentent une rugosité de surface importante traduisant une possible dégradation de la qualité cristalline (**Figure 2.8 a, b, c**).
- L'augmentation de la concentration en Br⁻ de 0,2 à 5 % molaire aboutit à des nanofils facettés donc bien cristallisés (**Figure 2.8 d, e, f**). Leurs diamètres sont toutefois supérieurs à ceux obtenus avec 0,2 % mol. Par contre, la longueur n'est que légèrement influencée (~ 1 μm).

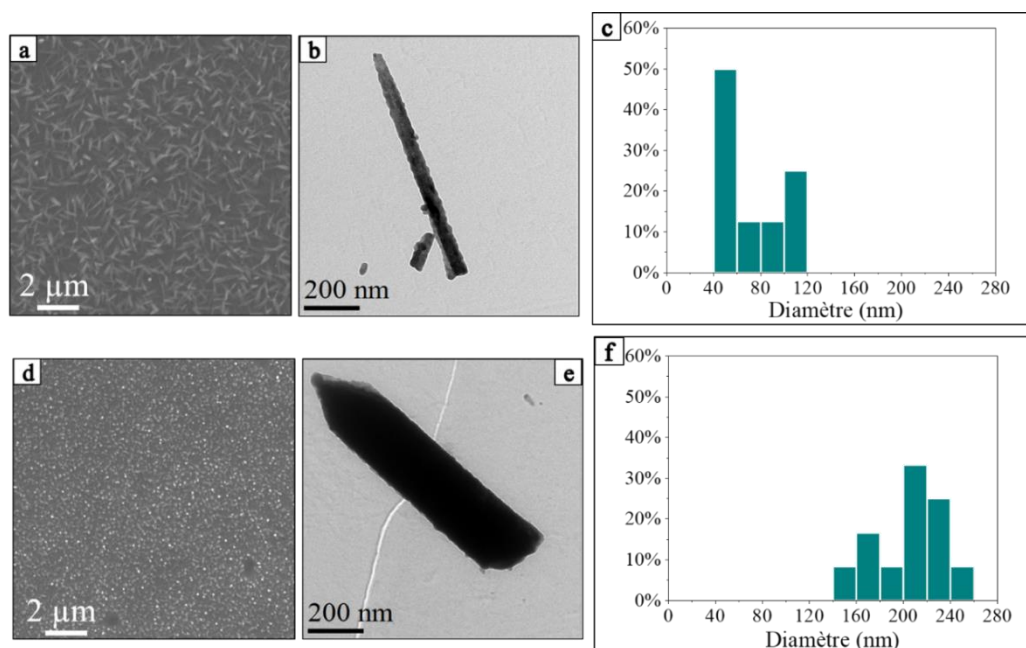


Figure 2.8 : Clichés MEB, images MET et diamètres correspondants avec : a) b) et c) 0,2 % mol* ; d) e) et f) 5 % mol**.

(* : n = Nombre de nanostructures analysées = 8 ; ** : n = 12).

L'ensemble de ces observations est résumé dans le **Tableau 2.3** :

Tableau 2.3 : Influence du taux de Br⁻ sur la taille des nanostructures de Te.

Concentration d'EOPipBr dans l'électrolyte (%mol)	Diamètre (nm)	Longueur (nm)
0,2	71 ± 29 (n = 8)	> 1000 (n = 8)
5	204 ± 28 (n = 12)	913 ± 187 (n = 12)

(n : Nombre de nanostructures analysées)

Conclusion :

- La concentration de Br⁻ dans l'électrolyte a été fixée par la suite à 5 % molaire.
- Cette valeur de paramètre permet d'obtenir des nanofils de diamètres homogènes d'environ 200 nm, cette valeur étant toutefois supérieure à celle visée.

2.5.2. Influence de la densité de charge électrique

Le taux de Br⁻ optimal étant fixé à 5 % mol, la densité de charge appliquée a été modifiée afin de diminuer les dimensions des nanofils déposés.

L'ensemble des conditions expérimentales est résumé dans le **Tableau 2.4**. Le taux d'appauvrissement (TA) du bain en Te(IV) à l'issue du dépôt est précisé, car il varie selon la densité de charge appliquée (voir calcul de TA en **Annexe 5**). Les travaux de thèse de Laura Thiebaud avaient en effet montré qu'un appauvrissement important en Te(IV) freinait la croissance des nanofils [69].

Tableau 2.4 : Paramètres de dépôt de Te : Etude de l'influence de la densité de charge électrique.

Q (C/cm ²)	Surface (cm ²)	[Br ⁻] (% mol)	[Te(IV)] (mM)	E appliqué (V vs Pt)	TA (%)
0,05	0,5	5	5	Epic	0,25
0,1	0,5	5	5	Epic	0,5
0,2	0,5	5	5	Epic	1
1	0,5	5	5	Epic	5

D'après le **Tableau 2.5**, on peut remarquer que le diamètre augmente de 67 nm pour $Q = 0,05$ C/cm² jusqu'à 204 nm pour $Q = 0,2$ C/cm².

Plus particulièrement, entre 0,05 et 0,1 C/cm², la variation du diamètre n'est pas significative, au vu de l'écart-type mesuré, mais le dépôt est plus couvrant à 0,1 C/cm² (**Figure 2.9 e**). Ceci est en accord avec les observations de Seejeng et al. qui expliquent que la couverture de surface est favorisée par l'augmentation de Q . Dans leurs travaux, ils proposent un mécanisme, dans lequel la croissance des cristaux commence une fois la surface totalement recouverte [76].

A 1 C/cm², une plus grande dispersion des valeurs de diamètres (de 80 à 220 nm) est observée (**Figure 2.9 o**).

En ce qui concerne la longueur, elle est multipliée par un facteur 10 entre 0,05 et 1 C/cm² dépassant 1 µm au-delà de 0,2 C/cm². Le facteur de forme (longueur/diamètre) augmente donc avec la densité de charge, ce qui pourrait être un effet de l'appauvrissement en Te(IV) au voisinage de l'électrode de travail, entraînant possiblement une augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion, qui est plus important lorsque Q augmente.

Tableau 2.5 : Influence de la densité de charge appliquée sur la taille des nanostructures de Te.

Q (C/cm²)	Diamètre (nm)	Longueur (nm)
0,05	67 ± 10 (n = 51)	126 ± 23 (n = 51)
0,1	71 ± 25 (n = 30)	322 ± 34 (n = 9)
0,2	204 ± 28 (n = 12)	914 ± 187 (n = 12)
1	147 ± 36 (n = 139)	1441 ± 424 (n = 78)

(n = Nombre de nanostructures analysées)

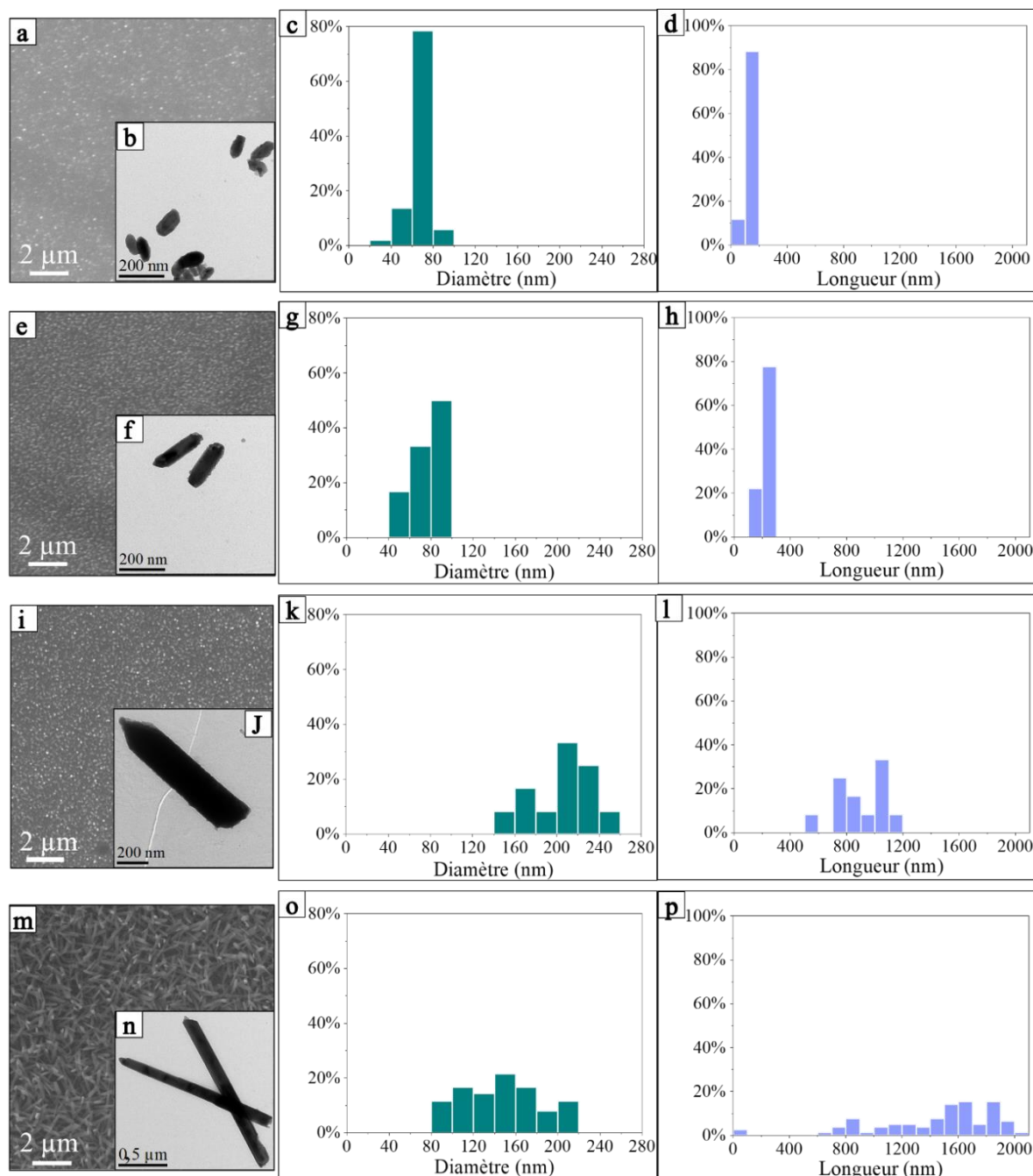


Figure 2.9 : Clichés MEB, images MET, diamètre* et longueur* correspondant aux dépôts de Te avec : a) b) c) d) 0,05 C/cm² ; e) f) g) h) 0,1 C/cm² ; i) j) k) l) 0,2 C/cm² ; m) n) o) p) 1 C/cm².

(* : n = Nombre de nanostructures analysées dans le **Tableau 2.5**)

Conclusion :

- La densité de charge électrique est fixée par la suite à $0,1 \text{ C/cm}^2$.
- A $Q = 0,1 \text{ C/cm}^2$, les longueurs des nanostructures sont comprises entre 150 et 250 nm avec des diamètres réduits entre 40 et 100 nm.

2.5.3. Influence de la concentration de Te(IV)

Par la suite, la concentration de TeCl_4 dissous dans une solution de EOPIpTFSI : EOPIpBr 95 : 5 % mol a été variée de 0,5 à 10 mM, avec une densité de charge électrique Q de $0,1 \text{ C/cm}^2$.

Les voltampérogrammes de la **Figure 2.10** montrent que l'intensité des pics de réduction du Te(IV) augmente avec sa concentration dans l'électrolyte avec un dédoublement de pic. Cela pourrait être lié à la présence de différents complexes, comme lors de l'étude de l'influence de la teneur en Br^- (**Figure 2.7** et [69]). En effet, le rapport $[\text{Te(IV)}]/[\text{Br}^-]$ change lorsque la concentration en Te(IV) varie. Par la suite, le potentiel choisi pour le dépôt correspond systématiquement au potentiel de pic le plus intense.

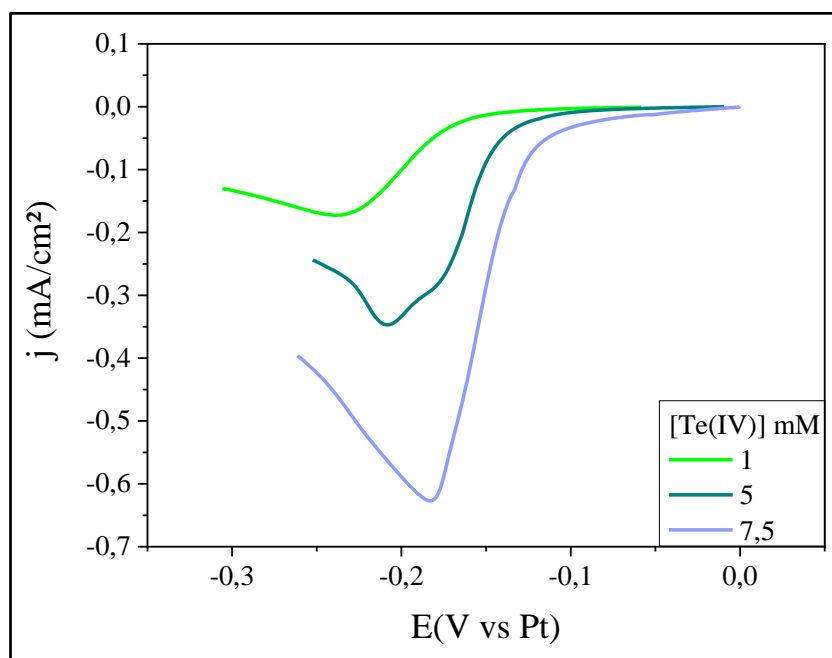


Figure 2.10 : Voltampérogrammes linéaires obtenus pour des électrolytes EOPIpTFSI : EOPIpBr 95 : 5 % mol, à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 mV/s , électrode de travail Pt et à différentes concentrations en Te(IV).

Les paramètres de dépôt électrochimique sont résumés dans le **Tableau 2.6**. La surface de dépôt a cette fois été ajustée afin que le taux d'appauvrissement de la solution en fin de dépôt soit identique (0,5 %) quelle que soit la concentration en Te(IV). Toutefois, dans le cas de $[Te(IV)] = 0,5 \text{ mM}$, pour des raisons techniques (surface minimale délimitable = $0,1 \text{ cm}^2$), le volume d'électrolyte a également été ajusté pour avoir $TA = 0,5 \%$.

Tableau 2.6 : Paramètres de dépôt de Te : étude de l'influence de la concentration en Te(IV).

[Te(IV)] (mM)	Surface (cm²)	Volume d'électrolyte (mL)	[Br⁻] (% mol)	Q (C/cm²)	E appliqué (V vs Pt)	TA (%)
0,5	0,1	10	5	0,1	Epic	0,5
1	0,1	5	5	0,1	Epic	0,5
5	0,5	5	5	0,1	Epic	0,5
7,5	0,75	5	5	0,1	Epic	0,5
10	1	5	5	0,1	Epic	0,5

Pour les faibles concentrations, notamment $0,5 \text{ mM}$, nous avons observé des dépôts non couvrants voire une absence de dépôt. Cela pourrait s'expliquer par la réaction secondaire de réduction de l'eau résiduelle, entrant en compétition avec la réduction du Te(IV). Pour cela, le taux d'eau dans l'électrolyte a été mesuré par la méthode Karl Fischer : la concentration d'eau (114 ppm équivalent 6 mM) est largement supérieure à celle du Te(IV) ($0,5 \text{ mM}$). Il convient néanmoins de modérer cette hypothèse car pour les concentrations supérieures des dépôts couvrants ont été observés, malgré une concentration en Te(IV) du même ordre de grandeur que celle de l'eau. Il est à ajouter qu'en cas de dépôt observable à $0,5 \text{ mM}$ de Te(IV), les dimensions ne sont pas homogènes. Le diamètre est proche de 160 nm avec une longueur supérieure à $1 \mu\text{m}$ (**Figure 2.11**).

D'après le **Tableau 2.7**, entre 1 et 5 mM on observe une diminution du diamètre moyen des nanostructures (82 à 71 nm , respectivement), puis entre 5 et 10 mM , l'évolution n'est plus significative au vu des écart-types calculés. La longueur des nanofils évolue de manière assez aléatoire entre 175 et 322 nm quand la concentration varie de 1 à 10 mM . Ces résultats sont en accord avec les observations de Thiebaud et al. et Szymczak et al. [68], [69].

Tableau 2.7 : Influence de la concentration de Te(IV) dans l'électrolyte sur la taille des nanostructures de Te.

Concentration du Te dans l'électrolyte (mM)	Diamètre (nm)	Longueur (nm)
0,5	167 ± 44 (n = 27)	1222 ± 403 (n = 9)
1	82 ± 10 (n = 10)	175 ± 24 (n = 10)
5	71 ± 25 (n = 30)	322 ± 345 (n = 9)
7,5	68 ± 15 (n = 53)	208 ± 40 (n = 53)
10	65 ± 15 (n = 14)	175 ± 44 (n = 14)

(n = Nombre de nanostructures analysées)

L'augmentation de la concentration de Te a aussi une influence sur la qualité des dépôts : les dépôts sont plus denses et les dimensions plus homogènes avec l'augmentation de la teneur en tellure dans la solution (**Figure 2.11**). Ceci s'explique par le fait que la nucléation tend à être instantanée lorsque la teneur en Te(IV) augmente, ceci se traduisant par l'augmentation de la densité de nanofils et l'homogénéité des dépôts [68].

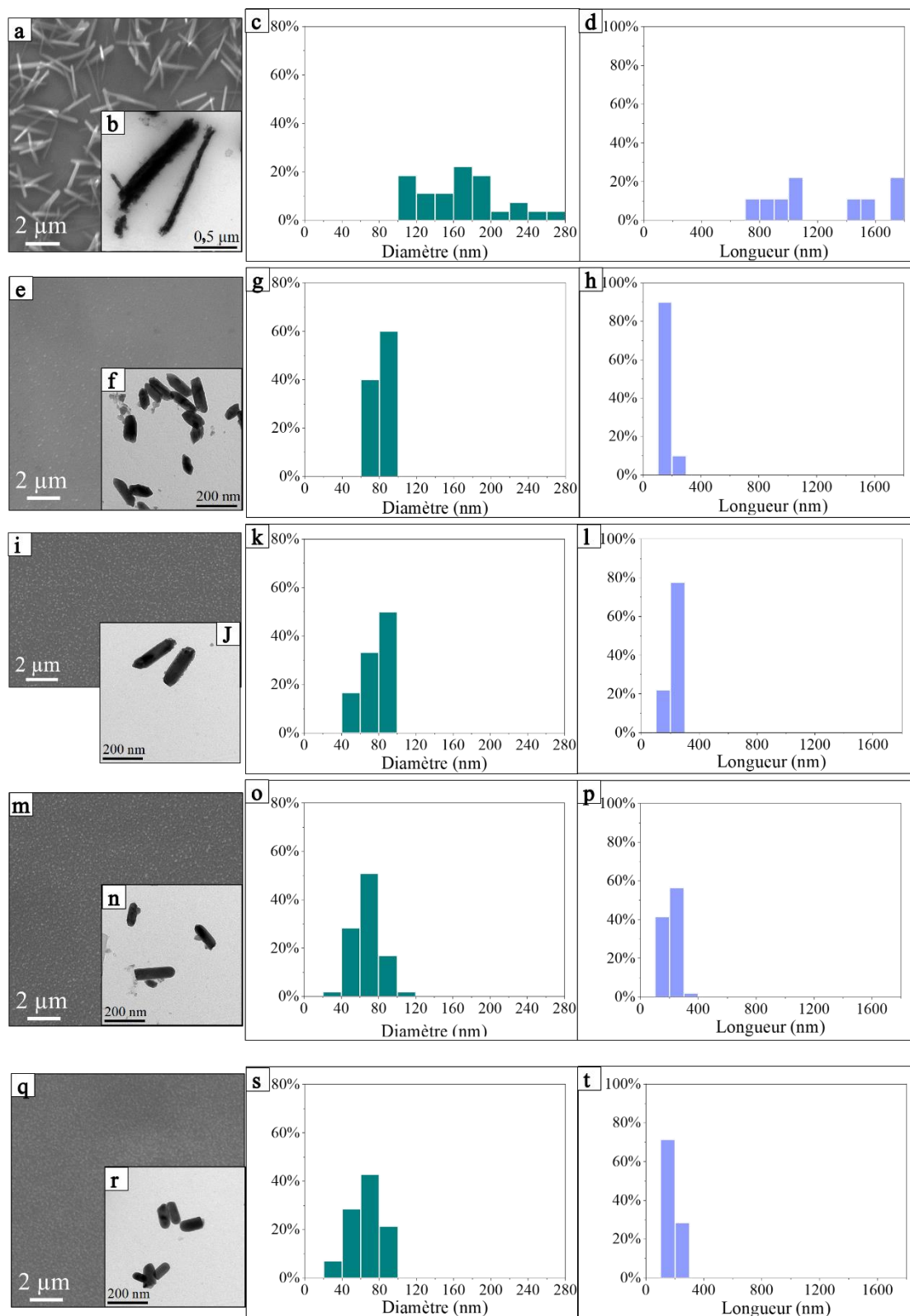


Figure 2.11 : Clichés MEB, images MET, diamètre* et longueur* correspondants des dépôts de Te avec : a) b) c) d) [Te] = 0,5 mM ; e) f) g) h) [Te] = 1 mM ; i) j) k) l) [Te] = 5 mM ; m) n) o) p) [Te] = 7,5 mM ; q) r) s) t) [Te] = 10 mM.

(* : n = Nombre de nanostructures analysées dans le **Tableau 2.7**)

La formation d'un précipité blanc a été observée dans les solutions contenant 7,5 mM et 10 mM de Te(IV). Les concentrations de Te dissous mesurées par ICP-OES correspondent toutefois aux concentrations théoriques de TeCl₄ dissous (**Tableau 2.8**). Le Te ne semble donc pas impliqué dans ces précipités dont la nature n'a pas été déterminée. Ces précipités pouvant jouer le rôle d'obstacle pour le transport de matière et entraîner une inhomogénéité des dépôts, la concentration en Te(IV) a été prise égale à 5 mM dans la suite de l'étude.

Tableau 2.8 : Concentration du Te dans les électrolytes déterminés par ICP-OES

Concentration calculée à partir de la masse de TeCl ₄ pesée (mM)	Concentration ICP (mM)	
	Avant dépôt	Après dépôt
0,50	0,51	0,47
1,28	–	1,25
5,38	–	5,37
7,58	7,82	7,41
10,05	9,82	–

Conclusion :

- La concentration idéale de Te dans l'électrolyte est fixée par la suite à 5 mM.
- Cette concentration permet d'obtenir des dépôts denses et homogènes de nanostructures de dimensions proches de ce qui est attendu.

2.5.4. Influence du potentiel appliqué

Nous avons étudié l'influence du potentiel appliqué pour des conditions expérimentales de synthèse qui sont résumées dans le **Tableau 2.9** ci-dessous.

Tableau 2.9 : Paramètres de dépôt de Te : étude de l'influence du potentiel appliqué.

E appliqué (V vs Pt)	Surface (cm ²)	[Br⁻] (% mol)	Q (C/cm ²)	[Te(IV)] (mM)	TA (%)
E_{pic}	0,5	5	0,1	5	0,5
E_{pic} - 0,15	0,5	5	0,1	5	0,5
E_{pic} - 0,3	0,5	5	0,1	5	0,5

Les analyses MET (**Figure 2.12**) permettent de mettre en avant plusieurs observations.

- La densité de nanostructures augmente avec la surtension, en accord avec les travaux de Lee [31].
- Au potentiel E_{pic} vs Pt, la longueur de ≈ 200 nm a été confirmée par mesure de l'épaisseur de dépôt par AFM (**Annexe 6**).
- En appliquant un E_{pic} - 0,15 V vs Pt au lieu de E_{pic}, le diamètre reste constant (77 nm) et la longueur diminue légèrement de 222 à 180 nm (**Tableau 2.10**).
- Par application d'un potentiel plus cathodique (E_{pic} - 0,30 V vs Pt), le diamètre diminue pour atteindre 58 nm en corrélation avec les observations de Thiebaud et al. pour des valeurs de densités de charge plus importantes [69]. Par contre la longueur s'approche de 500 nm pour ces valeurs les plus négatives de potentiel appliqué. En effet, le rayon moyen des nuclei est inversement proportionnel à la surtension appliquée [27] et la densité des nuclei est proportionnelle à la surtension [31].

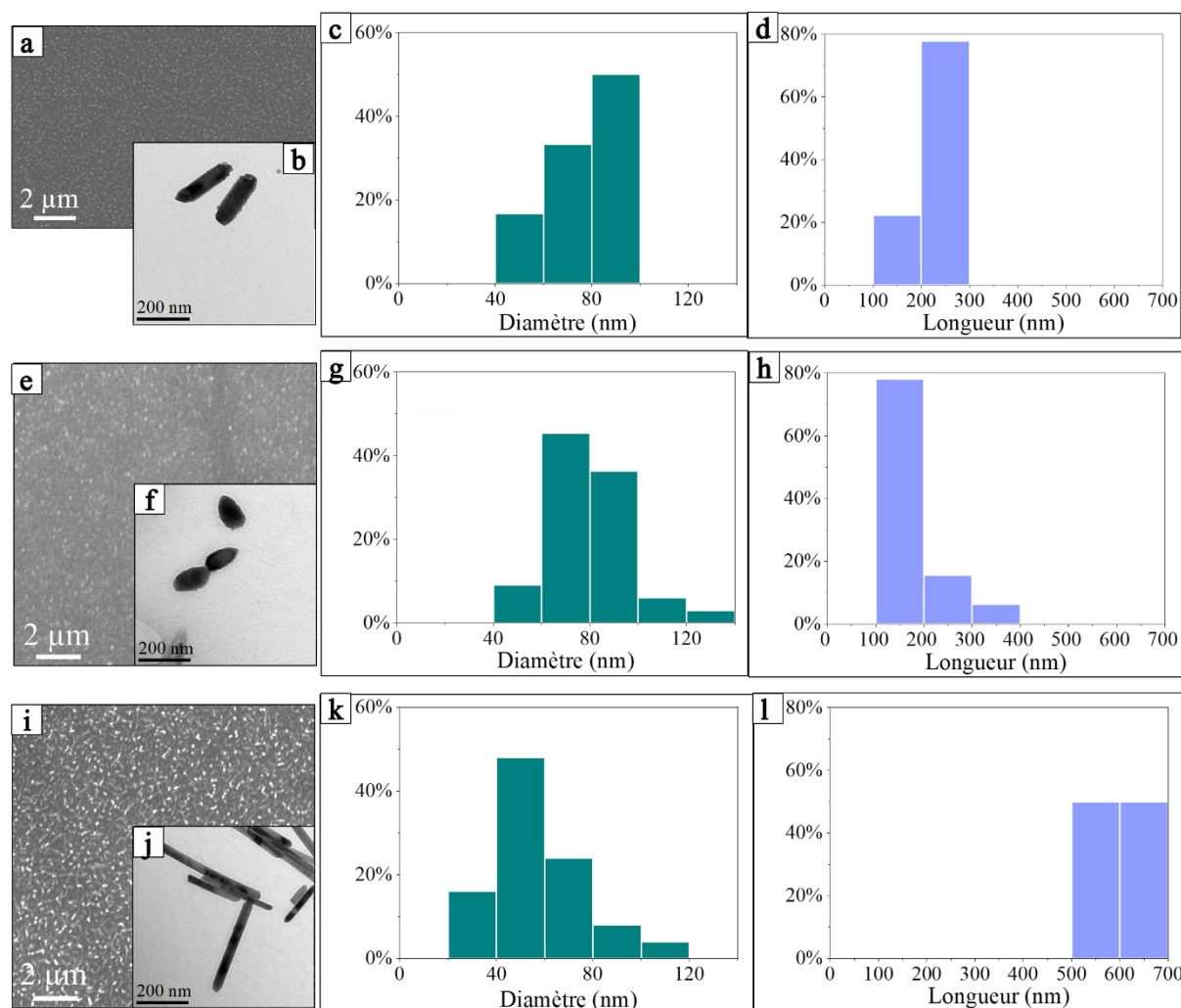


Figure 2.12 : Clichés MEB, images MET, diamètre* et longueur* correspondants des dépôts de Te à différents potentiels vs Pt : a) b) c) d) Epic ; e) f) g) h) Epic – 0,15 V ; i) j) k) l) Epic – 0,30 V.

(* : n = Nombre de nanostructures analysées dans le **Tableau 2.10**)

Tableau 2.10 : Influence du potentiel du dépôt sur les dimensions des nanostructures de Te.

Potentiel de dépôt (V vs Pt)	Diamètre (nm)	Longueur (nm)
Epic	77 ± 13 (n = 30)	222 ± 34 (n = 9)
Epic - 0,15	77 ± 16 (n = 33)	180 ± 51 (n = 32)
Epic - 0,30	58 ± 17 (n = 25)	~ 550 (n = 2)

(n = Nombre de nanostructures analysées)

- Un manque de reproductibilité est observé lors de l'application de potentiel $E_{pic} - 0,15$ V vs Pt pour plusieurs dépôts. Un manque d'homogénéité de taille est aussi observé pour les nanostructures d'un seul et même dépôt (**Figure 2.13**), tandis qu'à $E_{pic} - 0,3$ V vs Pt les longueurs sont bien plus importantes.

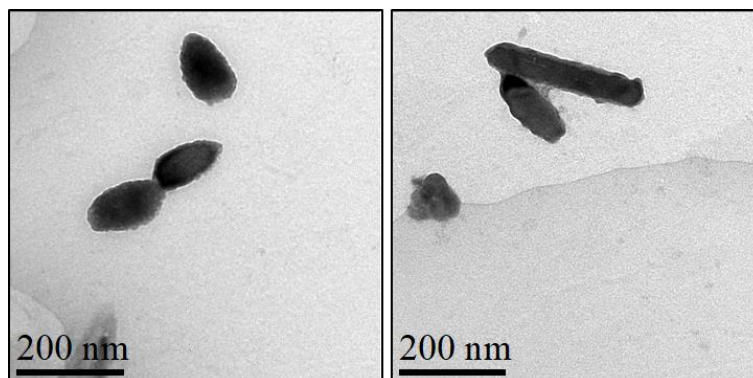


Figure 2.13 : Images MET du dépôt de Te à $E_{pic} - 0,15$ V vs Pt montrant l'inhomogénéité des tailles des nanostructures.

Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que lorsque le potentiel est plus cathodique, la vitesse de nucléation devient supérieure à la vitesse de croissance. La croissance est donc inhibée et la taille des nanostructures diminue [74], [201].

Conclusion :

- Le potentiel idéal pour l'électrodépôt est celui du pic réduction de Te : E_{pic} vs Pt.
- Ce potentiel correspond à un bon compromis entre dimensions réduites des nanostructures et homogénéité.

2.5.5. Influence de l'état de surface du substrat

Après avoir optimisé les conditions de synthèse des nanostructures en termes de paramètres chimiques et électrochimiques, nous nous sommes intéressés à la préparation de l'état de surface initial de l'électrode de platine avant dépôt. En effet l'interface électrochimique joue un rôle dans la cinétique électrochimique via le transfert électronique et ainsi sur l'électro-cristallisation et l'homogénéité du dépôt. Pour cette raison, les surfaces Pt des électrodes de travail ont été traitées chimiquement puis électrochimiquement.

2.5.5.1. Activation chimique et électrochimique du Pt

Les plaques de verre platiné ont subi deux traitements successifs :

Tout d'abord elles ont été imprégnées 30 minutes dans 10 mL HNO₃ 7 M (activation chimique). Afin d'optimiser davantage la qualité des dépôts, le traitement chimique des surfaces de Pt (0,5 cm²) a été suivi par une activation électrochimique dans 25 mL de H₂SO₄ 0,5 M à température ambiante dans une cellule cylindrique. Cette étape a été effectuée par voltampérométrie cyclique (50 cycles) à 100 mV/s dans la gamme de potentiel [-0,17 ; 1,2] V vs Ag/AgCl. La contre électrode utilisée est une plaque de verre platiné. Un voltampérogramme typique est donné sur la **Figure 2.14**.

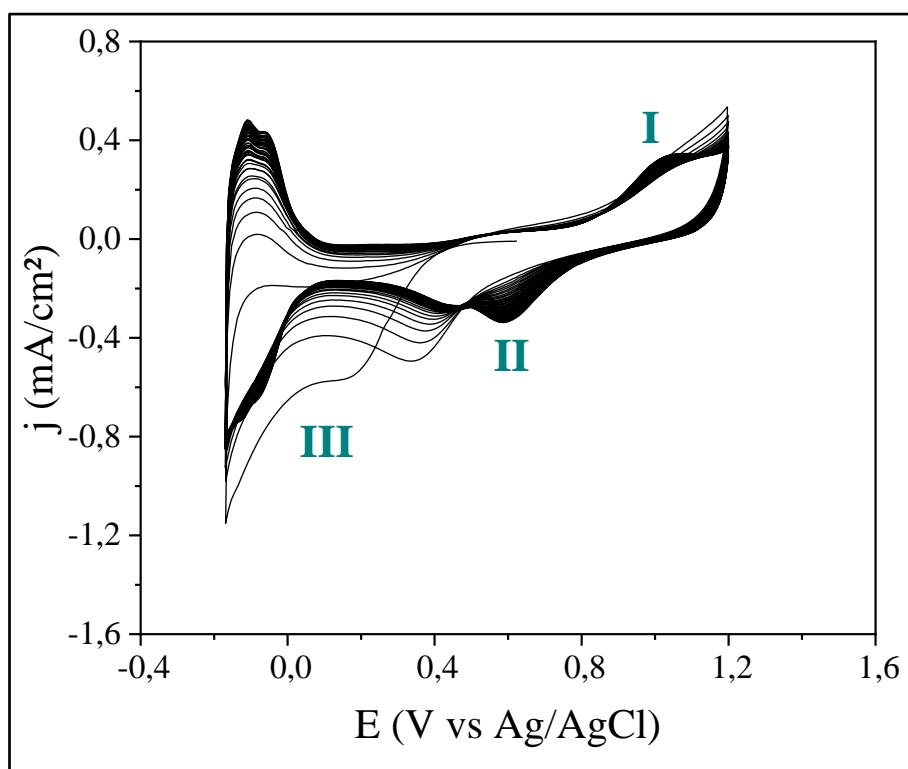
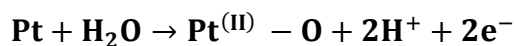


Figure 2.14 : Voltampérogramme cyclique de l'activation du Pt dans 25 mL H₂SO₄ 0,5 M, à température ambiante, 100 mV/s, surface de l'électrode Pt = 0,5 cm².

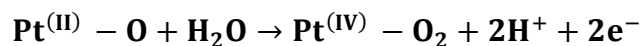
Ce procédé électrochimique permet une reconstitution des plans cristallins du platine. Cela est possible par adsorption et désorption répétées d'atomes d'oxygène et d'hydrogène permettant d'avoir une surface réarrangée, propre et homogène [79]. Trois zones sont observées (**Figure 2.14**) :

- Zone I : zone anodique où l'adsorption progressive d'O et la formation des oxydes de Pt ont lieu (**Réaction 2.7 ; Réaction 2.8**) :

Réaction 2.7

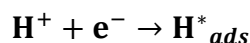


Réaction 2.8

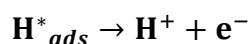


- Zone II : réduction des oxydes formés.
- Zone III : correspond à l'électrosorption d'hydrogène en 2 étapes avant la réduction des protons [79] (**Réaction 2.9 ; Réaction 2.10**) :

Réaction 2.9



Réaction 2.10



2.5.5.2. Dépôts sur surfaces de Pt activées

Les dépôts de Te obtenus sur ces surfaces doublement activées sont homogènes et semblent plus denses (**Figure 2.15**). Le diamètre, dont les valeurs sont moins dispersées, diminue légèrement alors que la longueur ne varie pas (**Tableau 2.11**).

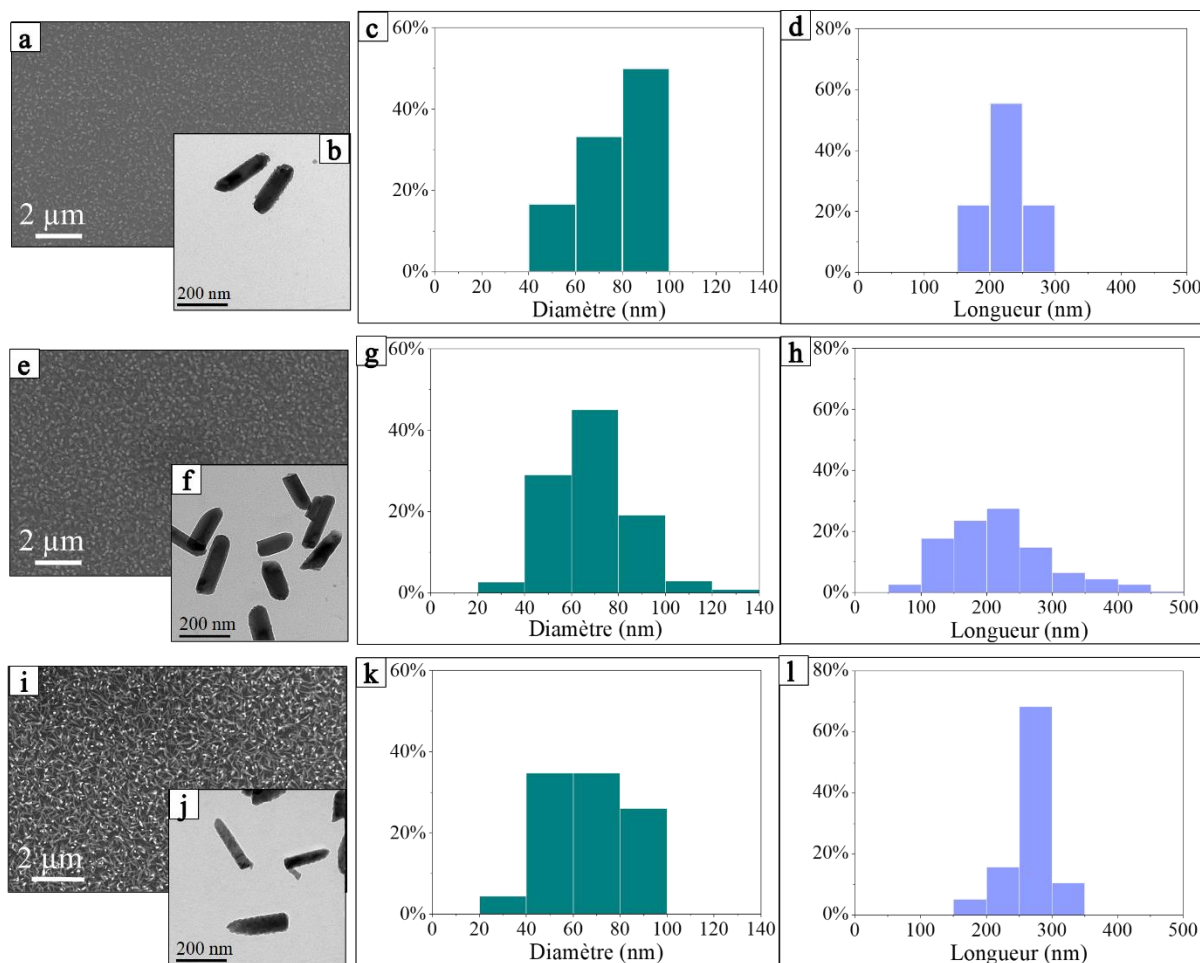


Figure 2.15 : Clichés MEB, images MET, diamètre* et longueur* correspondants des dépôts de Te sur : a) b) c) d) Pt non activé ; e) f) g) h) Pt activé électrochimiquement dans H₂SO₄ ; i) j) k) l) Pt activé chimiquement par HNO₃ et électrochimiquement par H₂SO₄.

(* n = Nombre de nanostructures analysées : dans le **Tableau 2.11**)

Tableau 2.11 : Dimensions des nanobâtonnets Te avec et sans activation du Pt.

Traitement de surface Pt	Diamètre (nm)	Longueur (nm)
Sans activation (1 échantillon)	77 ± 13 (n = 30)	222 ± 34 (n = 9)
Activation électrochimique (15 échantillons)	77 ± 12 (n = 344)	238 ± 86 (n = 276)
Activation chimique + électrochimique (2 échantillons)	52 ± 11 (n = 20)	237 ± 33 (n = 18)

(n = Nombre de nanostructures analysées)

Les dépôts apparaissent plus sombres avec l'activation chimique et électrochimique. Par contre, la quantité de Te mesurée par ICP-OES (**Tableau 2.12**) reste constante (rendement faradique = 90 %). Ce rendement correspond à 14,85 µg de Te par dépôt de 0,5 cm² (**Réaction A5.1**).

Tableau 2.12 : Influence de l'activation du Pt sur le rendement d'électrodéposition.

Traitement de surface Pt	Rendement (%)
Sans activation	90
Activation électrochimique	92
Activation chimique + électrochimique	89

Les diffractogrammes des différents dépôts (**Figure 2.16**) montrent que les pics des plans (101) et (202) du tellure hexagonal (2 Theta = 27 et 57 ° respectivement) sont plus intenses après activation alors que le rendement faradique ne varie pas. Donc l'assombrissement des dépôts peut s'expliquer par l'orientation préférentielle du Te à la surface du Pt activé et non à l'amélioration du rendement.

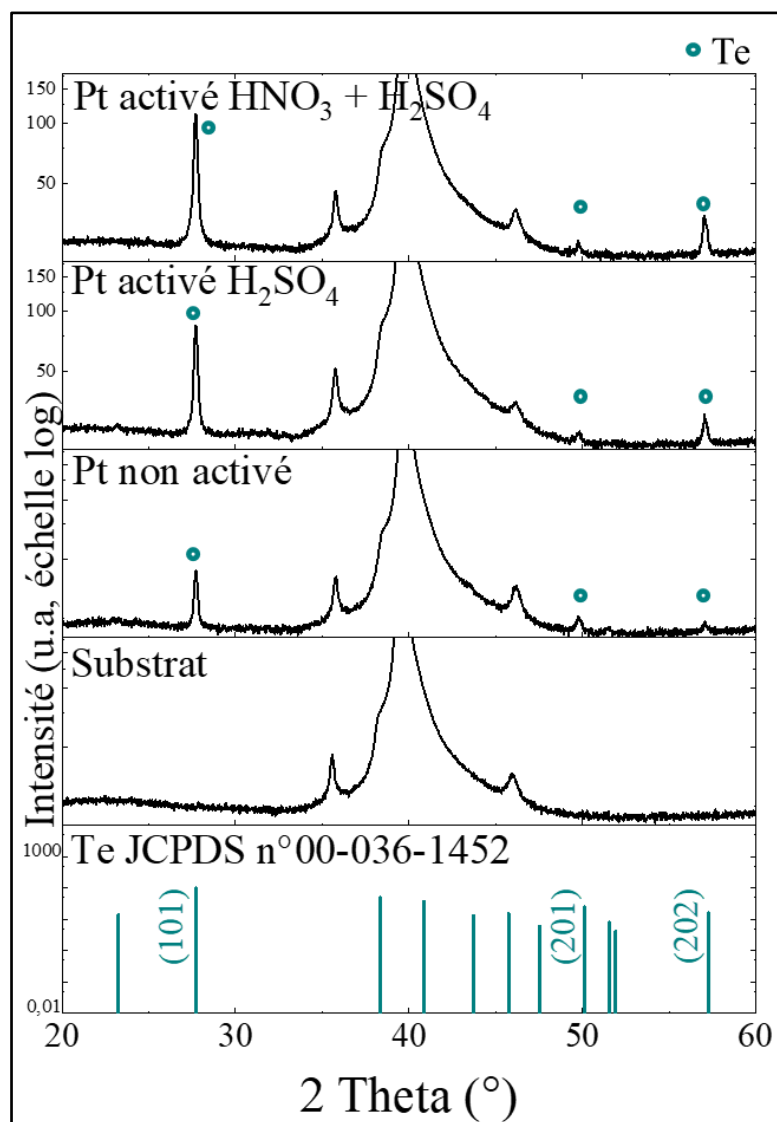


Figure 2.16 : Diffractogrammes de dépôts de Te sur surface de Pt activée et non activée.

Afin de vérifier cette hypothèse, les coefficients de texture de Harris (TC) des pics des plans diffractants de Te ont été calculés suivant l'Équation 2.4 :

Équation 2.4

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I^0_{(hkl)}}}{\frac{1}{N} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I^0_{(hkl)}}}$$

$I_{(hkl)}$: Intensité des pics mesurée par DRX

$I^0_{(hkl)}$: Intensité des pics de la fiche JCPDS n°00-036-1452

N : Nombre de pics de diffraction

La **Figure 2.17** montre que sans activation du Pt, les valeurs de TC(101) et TC(201) sont proches de 0,7 et 1 respectivement. Donc dans ce cas une croissance des nanobâtonnets Te sans direction préférentielle est probable. Par contre, après activation, le coefficient de texture TC(101) est supérieur à 1 (1,4 et 1,7) et au contraire les valeurs de TC(201) sont proches de 0,5. Nous pouvons donc en déduire que les nanostructures croissent préférentiellement perpendiculairement aux plans (101) après activation électrochimique et cela est renforcé après activation électrochimique et chimique. Ainsi l'état de surface initial du platine (contamination et reconstruction atomique surfacique) semble important sur l'orientation de la croissance des nanostructures.

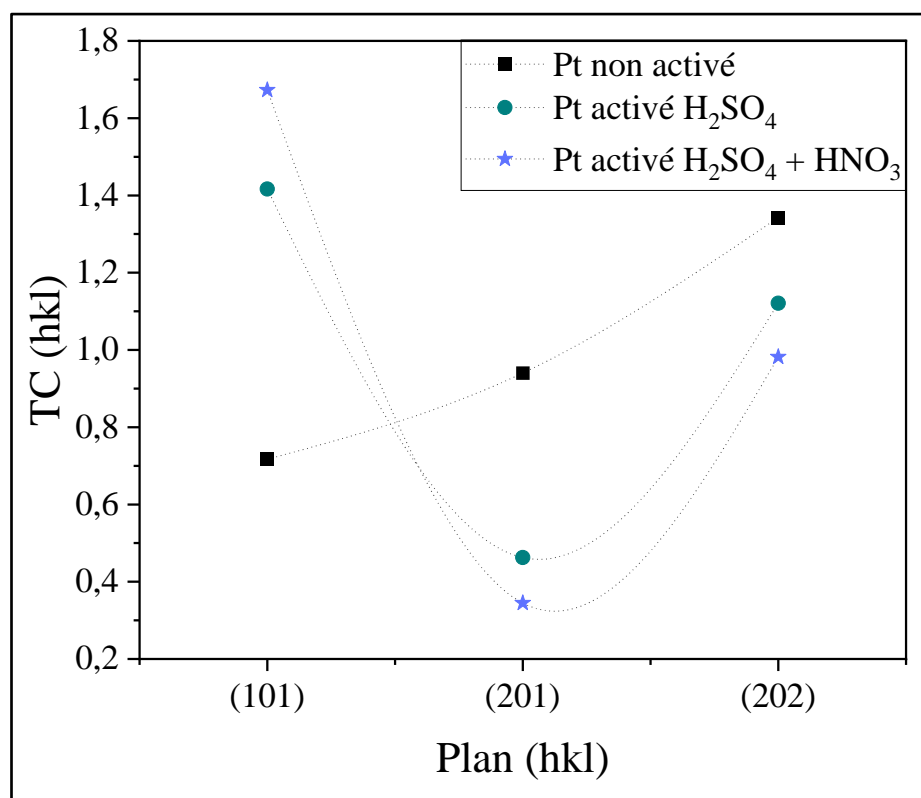


Figure 2.17 : Coefficient de texture pour les plans (101), (201) et (202) des nanobâtonnets de Te déposés sur différentes surfaces de Pt.

HNO₃ est connu pour contribuer à l'augmentation de la surface spécifique des cathodes nanofibres de carbone [78]. De même, il peut conduire à la formation de groupes fonctionnels à la surface du Pt, probablement des oxydes de Pt ayant une affinité pour le Te : liaisons O-Te dans notre cas. Ces groupes fonctionnels représentent alors des sites de nucléation préférentielle comme dans le cas des dépôts de Mg sur le carbone dopé d'O et de N [77]. Ils peuvent être

alors bénéfiques pour la nucléation préférentielle et la croissance uniforme des nanostructures de Te en favorisant la chimisorption des espèces à la surface du Pt [77]. Par ailleurs, la reconstitution des plans cristallins du Pt par H₂SO₄ lors de l'activation électrochimique par adsorption et désorption répétées d'atomes d'oxygène et d'hydrogène permet d'avoir une surface réarrangée propre et homogène [80] favorisant ainsi la croissance des nanobâtonnets de Te de manière homogène selon le plan (101). Clavilier et al. expliquent aussi que l'activation du Pt perturbe l'ordre cristallin en formant des marches et des trous bénéfiques à la nucléation [202].

Conclusion :

- L'activation chimique en milieu HNO₃ puis électrochimique en milieu H₂SO₄ des surfaces des électrodes de travail en Pt permet d'avoir une croissance préférentielle perpendiculaire aux plans (101).
- Elle permet aussi d'obtenir des diamètres réduits à environ 52 nm au lieu de 76 nm pour des longueurs équivalentes.

2.5.6. Bilan de l'optimisation de la taille des nanostructures Te

D'après tout ce qui précède, les différents paramètres d'électrodéposition permettant la synthèse des plus petites nanostructures de Te ont été définis :

Conditions de dépôts retenues
[EOPipBr] = 5 %mol
[Te(IV)] = 5 mM
Q = 0,1 C/cm ² (TA = 0,5 %)
E = Epic de réduction du Te(IV) en Te(0)
Pt activé chimiquement et électrochimiquement

Dans ces conditions retenues, les nanostructures sont des nanobâtonnets de diamètre égal à 52 ± 11 nm (proche de 50 nm l'épaisseur des films P3HT) et de longueur de 237 ± 33 nm (< 1 µm).

Au vu des dimensions obtenues, ces nanobâtonnets Te peuvent donc être par la suite incorporés dans les films P3HT.

Les résultats SAED et HR-TEM (**Figure 2.18**) montrent que les nanobâtonnets de Te électrodéposés sur Pt activé sont monocristallins, avec un réseau hexagonal et une orientation préférentielle le long de la direction [001] (JCPDS n° 00-036-1452). Cette observation est en parfait accord avec les résultats de Thiebaud et al. pour des nanostructures de Te de plus grandes dimensions [200].

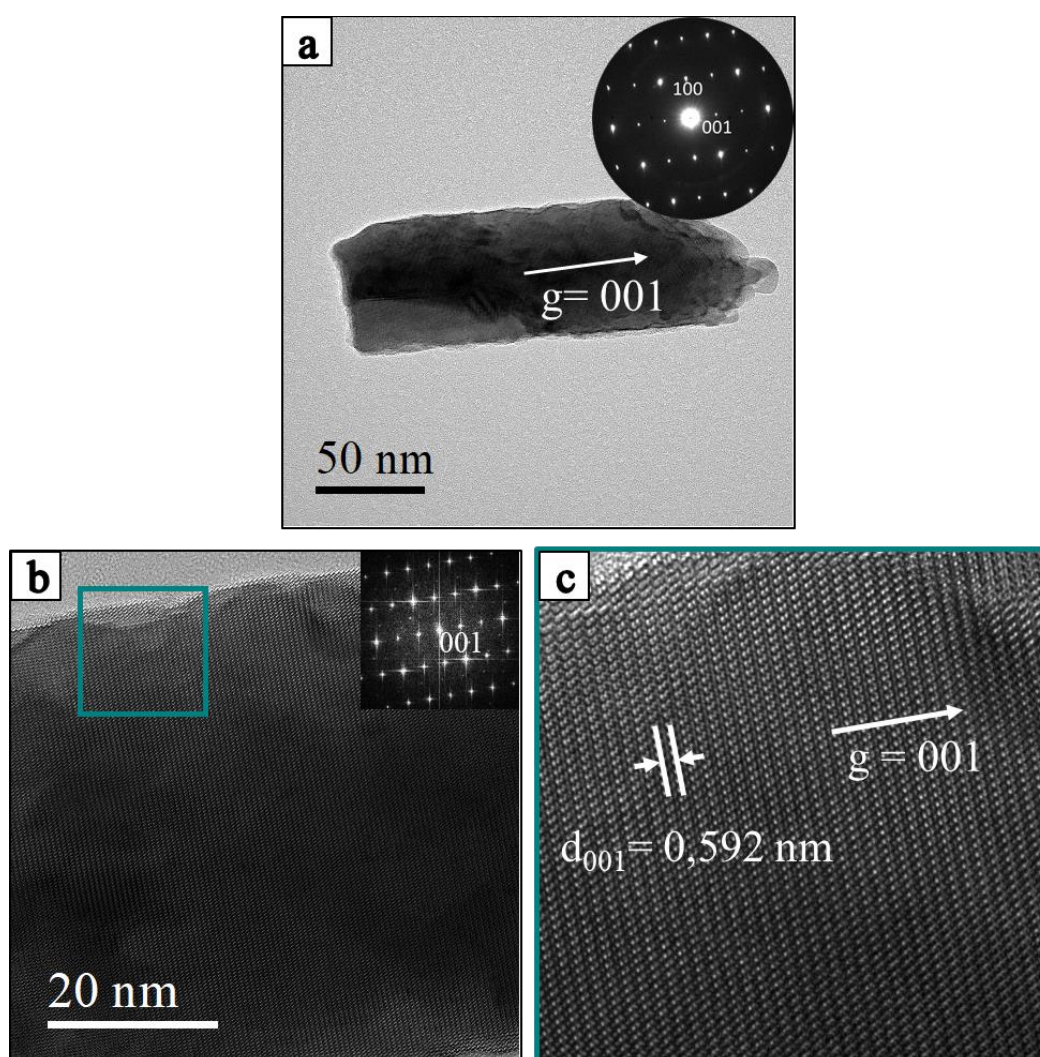


Figure 2.18 : Caractérisation MET des nanobâtonnets de Te : a) Micrographie MET et motif SAED correspondant indexé à la phase tellure le long de l'axe de zone [010] (SG : $P3_121$) ; b) Micrographie HR-TEM avec transformé de Fourier (FFT) ; c) Zoom sur le carré vert de la structure cristallographique du Te le long de l'axe de la zone [010] (JCPDS n° 00-036-1452).

2.6. Dépôts sur grande surface

Après l'optimisation de la taille des nanostructures de Te pour la synthèse de films hybrides P3HT-Te, nous sommes passés à l'augmentation de la surface de dépôt, permettant d'obtenir une quantité de nanostructures plus importante. Selon la masse de P3HT nécessaire pour un film de polymère et d'après les travaux de Liang et al., il faut à peu près 0,5 μg de Te par film pour une performance thermoélectrique optimale (P3HT : Te 1 : 4 % wt). Donc, un dépôt de 0,5 cm^2 de surface (14,85 μg Te selon la **section 2.6.3. Résultats de l'activation des surfaces Pt**) permettrait de synthétiser 30 films hybrides. Toutefois, la préparation d'un seul film de P3HT utilise environ 0,1 mL de solution contenant 20 mg/mL de P3HT. La synthèse des films hybrides nécessite donc la préparation d'une solution contenant plusieurs mg/L de nanostructures de Te en suspension, qui sera mélangée à la solution de P3HT, d'où la nécessité d'augmenter la quantité de nanostructures de Te synthétisées.

2.6.1. Conditions expérimentales

Dans le but d'obtenir des nanobâtonnets en plus grande quantité, la surface de dépôt a été multipliée par 5. La nouvelle surface de dépôt est ainsi égale à 2,5 cm^2 .

Les premiers essais de dépôt ont été effectués en conservant le même volume d'électrolyte (5 mL). Ces expériences ont mené à des réactions de dissolution du Te en cours d'expérience (densité de courant positive au bout d'un certain temps de dépôt). Cela pourrait être lié à un déplacement vers les potentiels plus négatifs du système électrochimique du Te, en raison de la diminution de la concentration en Te(IV) au voisinage immédiat de la cathode. Cela avait déjà été observé par Laura Thiebaud au cours de sa thèse [69]. Des essais de dépôt séquentiel, c'est-à-dire en plusieurs étapes séparées par un temps de repos pour réapprovisionner l'électrode, n'ont pas permis de résoudre ce problème.

Par conséquent, un plus grand volume d'électrolyte a été utilisé afin d'augmenter la quantité de Te(IV) disponible. Afin de conserver le rapport volume/surface de dépôt proche de 10 mL/ cm^2 et de limiter la consommation du liquide ionique dont la synthèse et la purification est longue (**Annexe 1**), le volume de l'électrolyte a été fixé à 20 mL (8 mL/ cm^2) (**Tableau 2.13**) sachant que le taux d'appauvrissement n'influence pas les dimensions des nanobâtonnets (**Annexe 8**). Ceci a nécessité l'utilisation d'une plus grande cellule (**Figure 2.19**). Les distances entre les électrodes ont été maintenues constantes.

Tableau 2.13 : Volume des cellules et de l'électrolyte en fonction de la surface des dépôts.

Surface de dépôt (cm ²)	Volume de la cellule (cm ³)	Volume de l'électrolyte (mL)	TA (%)
0,5	30 (3 x 2 x 5 cm)*	5	0,5
2,5	50 (4 x 2,5 x 5 cm)*	20	0,65

(* : Longueur x largeur x hauteur)

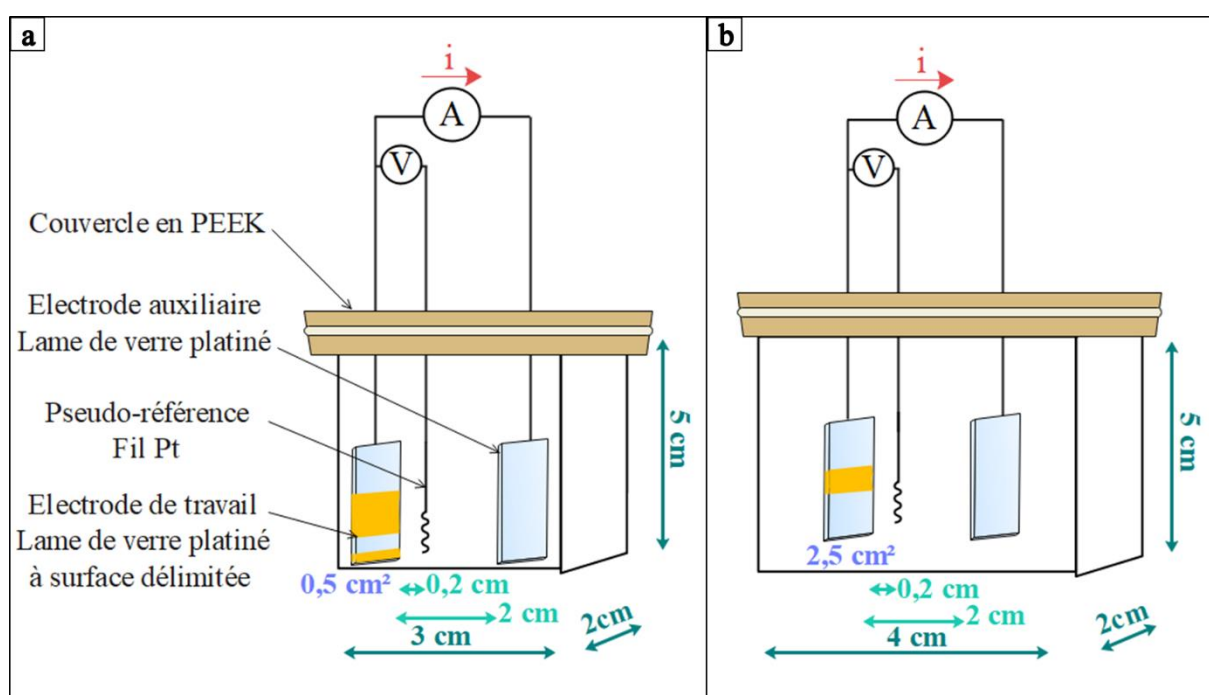


Figure 2.19 : Comparaison des dimensions des cellules utilisées pour les différentes surfaces de dépôt : a) 0,5 cm² ; b) 2,5 cm².

2.6.2. Caractéristiques des dépôts obtenus

Les mêmes dimensions des nano bâtonnets de Te sont obtenues quelle que soit la surface de dépôt (**Tableau 2.14 ; Figure 2.20**) :

Tableau 2.14 : Dimensions des nanobâtonnets Te en fonction de la surface de dépôt.

Surface de dépôt (cm ²)	Diamètre (nm)	Longueur (nm)
0,5	60 ± 13 (n = 18)	191 ± 41 (n = 19)
2,5	50 ± 12 (n = 11)	212 ± 36 (n = 9)

(n = Nombre de nanostructures analysées)

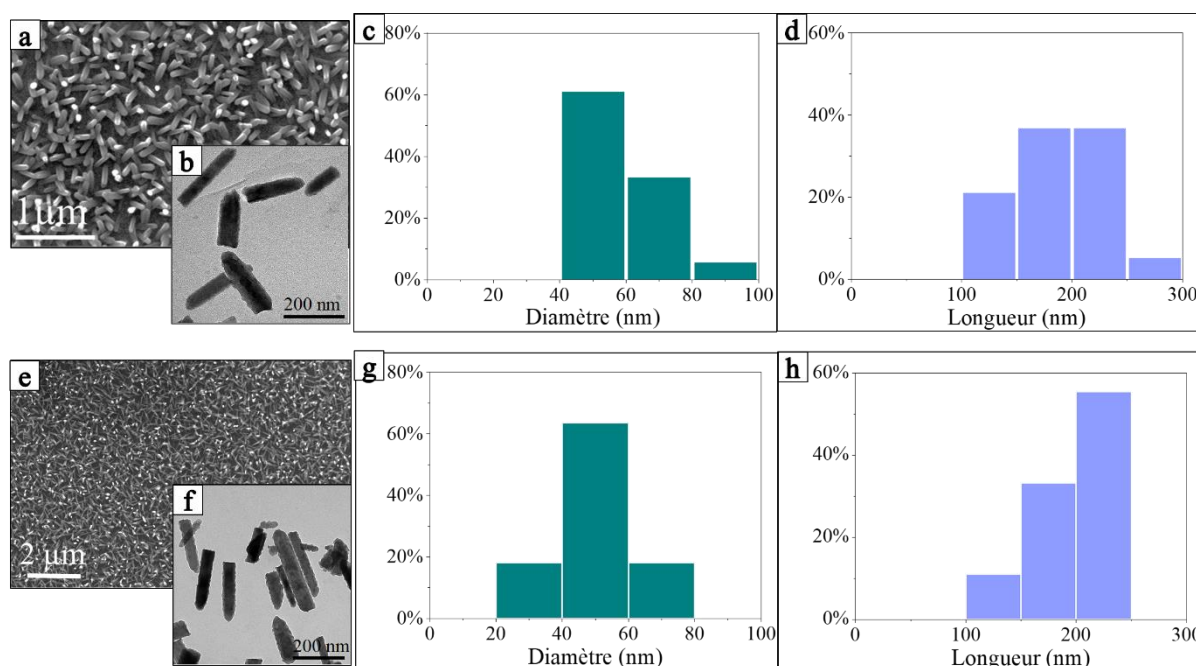


Figure 2.20 : Cliché MEB, image MET correspondante, diamètre* et longueur* de nanobâtonnets de Te électrodéposés sur : a) b) c) d) 0,5 cm² de Pt activé ; e) f) g) h) 2,5 cm² de Pt activé.

(* : n = Nombre de nanostructures analysées dans le **Tableau 2.14**)

Conclusion :

- Les dépôts de Te de mêmes dimensions peuvent être obtenus pour 0,5 et 2,5 cm² de surface mais en ajustant un volume de cellule permettant de garder un rapport identique surface/volume d'électrolyte.
- Des quantités plus importantes de nanobâtonnets de Te peuvent donc être synthétisées, soit théoriquement 74,25 µg donc 5x plus que la masse obtenue avec 0,5 cm² (14,85 µg).

2.7. Optimisation de l'utilisation des électrodes de Pt

L'étude a été effectuée sur les dépôts de $2,5 \text{ cm}^2$ pour s'assurer de la possibilité d'utilisation des électrodes de travail plusieurs fois. Le Te déposé à la surface du Pt a été dissout par l'acide nitrique HNO_3 concentré (7 M) et la surface de Pt a été donc régénérée. Par la suite, elle a été activée et réutilisée pour un deuxième dépôt. Les mêmes étapes ont été reprises trois fois et 3 dépôts ont été obtenus sur la même surface de Pt. La quantité de Pt perdue lors de ces traitements est négligeable. Le rendement de dépôt de Te, mesuré par ICP-OES, diminue dès la deuxième utilisation du Pt (**Tableau 2.15**).

Tableau 2.15 : Rendement et dimensions des nanobâtonnets de Te en fonction du nombre d'utilisations des électrodes de Pt activées.

Nombre d'utilisations du Pt	m Pt perdu (μg)	m Te déposé (μg)	Rendement de Te (%)	Diamètre (nm)	Longueur (nm)
1	0	73,5	89	54 ± 9 (n = 11)	262 ± 30 (n = 9)
2	0,65	63,5	76	-	-
3	0,98	64,1	78	50 ± 12 (n = 9)	212 ± 36 (n = 9)

(n = Nombre de nanostructures analysées)

En revanche les dimensions des nanobâtonnets ne varient pas quel que soit le nombre d'utilisations du Pt (**Figure 2.21**).

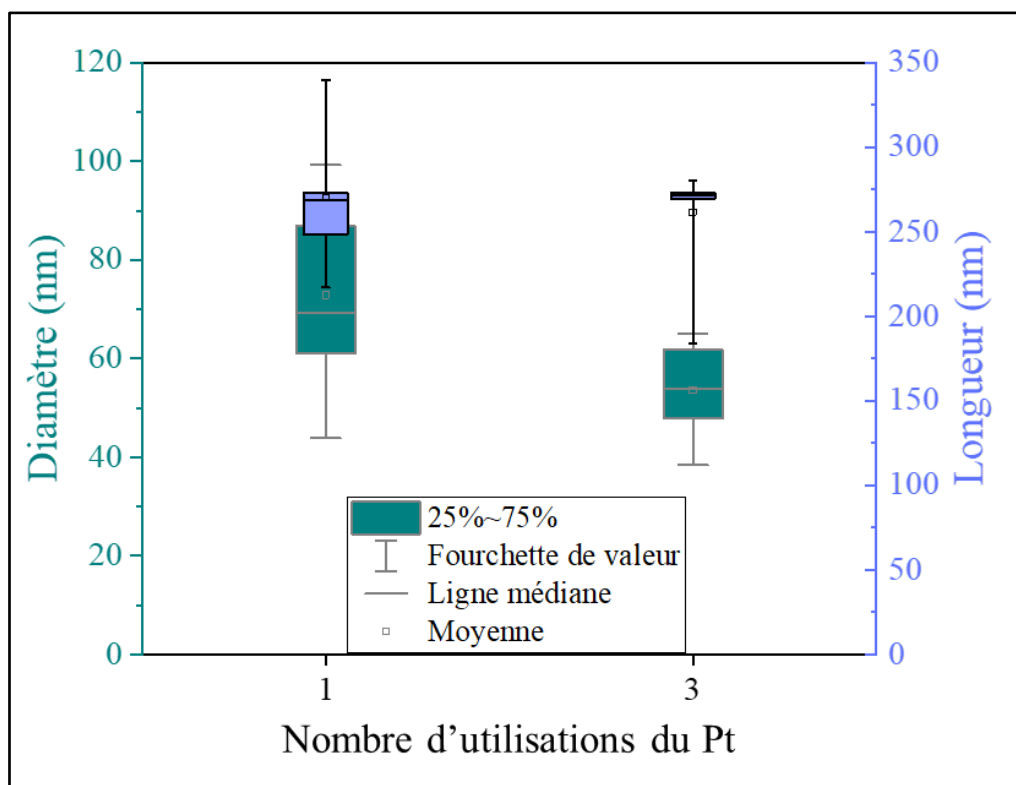


Figure 2.21 : Dimensions des nanobâtonnets en fonction du nombre d'utilisations de l'électrode de travail en Pt activé.

(* : n = Nombre de nanostructures analysées dans le **Tableau 2.15**)

Conclusion :

Les électrodes de Pt ne peuvent être utilisées qu'une seule fois car leur réutilisation engendre une baisse significative du rendement faradique et donc de la quantité de nanostructures obtenues.

2.8. Optimisation de l'utilisation de l'électrolyte

L'étude a été effectuée sur les dépôts de $0,5 \text{ cm}^2$ pour s'assurer de la possibilité d'utilisation de l'électrolyte plusieurs fois vu les difficultés de synthèse et de purification des LIs. Cette optimisation vient après avoir vérifié que la variation du taux de Te(IV) consommé de l'électrolyte n'affecte pas les dimensions des nanobâtonnets (**Annexe 8**). La stabilité de l'électrolyte a été évaluée par la reproductibilité de la morphologie et des dimensions des nanobâtonnets de Te.

Chaque dépôt a été réalisé dans les conditions optimales retenues (**section 2.5.5. Bilan de l'optimisation de la taille des nanostructures Te**) tout en conservant le taux d'appauvrissement en Te de 0,5 % à l'issue de chaque dépôt (taux relatif). Ce taux étant faible, six dépôts de Te peuvent être réalisés dans la même solution électrolyte sans modification de la morphologie des dépôts obtenus (**Figure 2.22**). La longueur des nanobâtonnets reste constante et la diminution du diamètre n'est pas significative (**Figure 2.23** et **Tableau 2.16**). Théoriquement la quantité de Te dans le même électrolyte est largement suffisante pour 193 dépôts en supposant le rendement faradique 100 % ($n_{\text{Te}} = 2,5 \times 10^{-5}$ mol et $n_{\text{consommé par dépôt Te}} = 1,295 \times 10^{-7}$ mol). Mais pour des raisons de perte du volume d'électrolyte sur les électrodes, les utilisations successives sont limitées à 6.

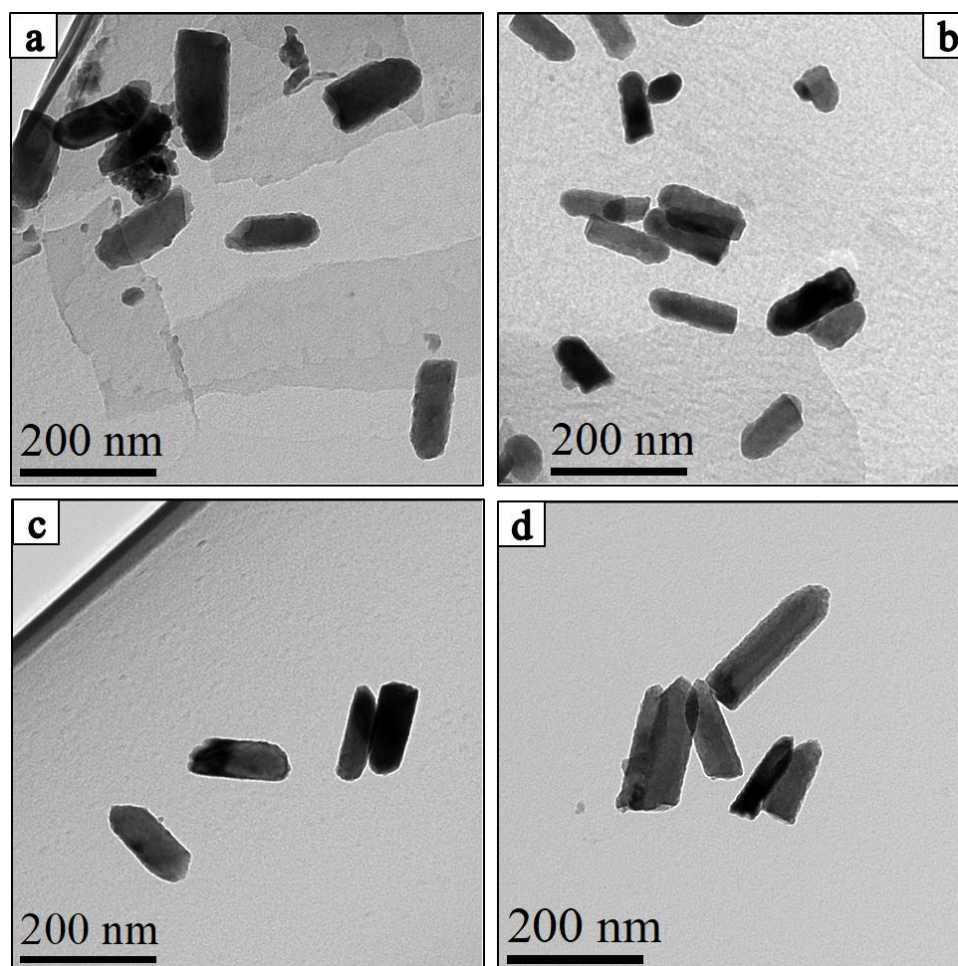


Figure 2.22 : Figures MET des dépôts dans le même électrolyte utilisé : a) 1 fois ; b) 2 fois ; c) 4 fois et d) 6 fois.

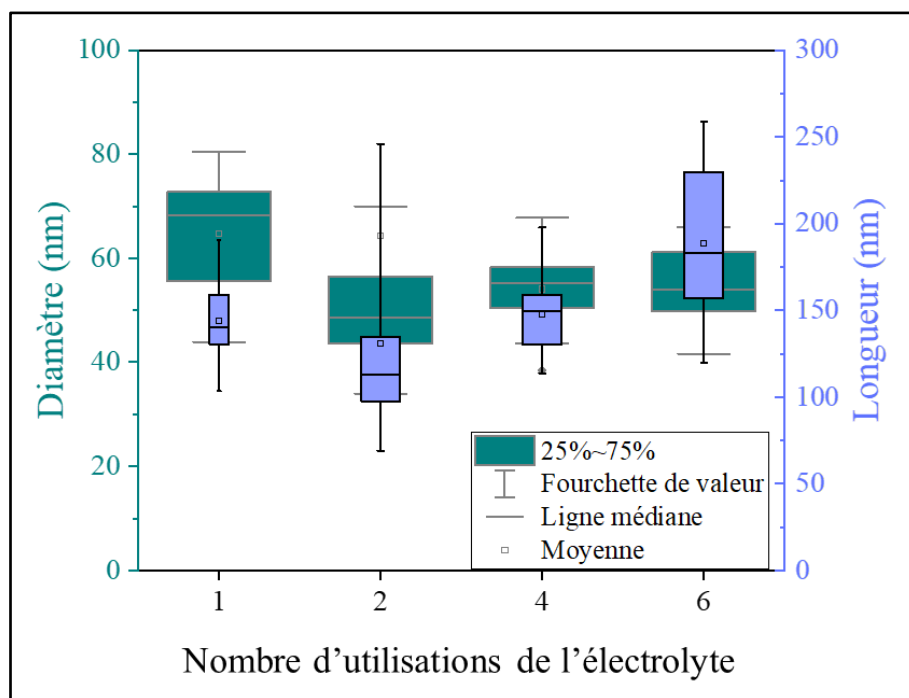


Figure 2.23 : Dimensions des nanobâtonnets en fonction du nombre d'utilisations de l'électrolyte.

(* : n = Nombre de nanostructures analysées dans le **Tableau 2.16**)

Tableau 2.16 : Dimensions des nanobâtonnets en fonction du nombre d'utilisations de l'électrolyte.

Nombre d'utilisations de l'électrolyte	TA relatif (%)	TA total (%)	Diamètre (nm)	Longueur (nm)
1	0,5	0,5	65 ± 12 (n = 13)	144 ± 25 (n = 13)
2	0,5	1	64 ± 40 (n = 17)	131 ± 55 (n = 17)
4	0,5	2	54 ± 8 (n = 12)	148 ± 24 (n = 12)
6	0,5	3	55 ± 8 (n = 14)	189 ± 42 (n = 14)

(n = Nombre de nanostructures analysées)

Conclusion :

Un même électrolyte peut être utilisé jusqu'à 6 fois sans affectation notable des dimensions des nanostructures.

2.9. Conclusion

Les nanostructures de tellure aux plus petites dimensions pouvant être obtenues par électrodéposition en milieu EOPIpTFSI correspondent à des nanobâtonnets de diamètre moyen 60 nm et de longueur inférieure à 300 nm. Ces dimensions sont conformes à celle demandées pour la synthèse de films hybrides P3HT-Te.

Ces dimensions étant affectées par les paramètres chimiques et électrochimiques appliqués lors de l'électrodéposition, des conditions expérimentales ont été retenues à cette fin :

- $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous atmosphère inerte : conditions primordiales pour la synthèse de nanostructures Te monodimensionnelles monocristallines en milieu LI visqueux et hygroscopique.

- $Q = 0,1\text{ C/cm}^2$: valeur avec laquelle les plus petits diamètres ont été enregistrés.

La qualité des dépôts ainsi que l'homogénéité s'améliorent par l'utilisation de :

- $[\text{Te(IV)}] = 5\text{ mM}$: concentration optimale évitant l'apparition de précipité dans l'électrolyte aux plus fortes concentrations et les réactions secondaires observées aux faibles concentrations.

- $[\text{EOPIpBr}] = 5\text{ \% mol}$ (complexant du Te) : nécessaire pour assurer une meilleure qualité cristalline des nanobâtonnets, une reproductibilité de morphologie et une homogénéité de dimensions.

- $E = \text{Epic de réduction de Te(IV) en Te(0)}$: pour une meilleure homogénéité des dimensions.

- Taux d'appauvrissement de Te = 0,5-0,65 % : valeur très faible n'affectant pas la taille et la morphologie lors des dépôts successifs dans le même électrolyte.

- Surface de Pt activée par HNO_3 et H_2SO_4 : procédé permettant d'augmenter le taux de nucléation et la croissance préférentielle suivant (101) des nanobâtonnets à la surface du Pt.

- Quant à la quantité de nanostructures de Te déposée nécessaire pour la préparation de films hybrides P3HT-Te, elle doit être améliorée. L'augmentation de la masse de Te déposée se fait par augmentation de la surface de dépôt (surface = $2,5\text{ cm}^2$ au lieu de $0,5\text{ cm}^2$).

Chapitre 3. Synthèse de nanobâtonnets du composé binaire Ag_2Te

Si le tellure possède un coefficient Seebeck important à température ambiante (500 $\mu\text{V/K}$) [26], sa conductivité électrique est en revanche plus limitée (2-3,8 S/cm) [28]. Le composé binaire Ag₂Te possède un facteur de puissance supérieur (PF Ag₂Te = 130-599 $\mu\text{W}/(\text{m.K}^2)$) par comparaison avec le Te (PF Te = 50-100 $\mu\text{W}/(\text{m.K}^2)$), grâce à une conductivité électronique plus élevée (σ Ag₂Te = 200-500 S/cm). Le coefficient Seebeck de Ag₂Te varie entre 90 et 130 $\mu\text{V/K}$ et son domaine de températures d'applications de Tamb à 370 K (**Tableau 1.4**).

Ce composé peut-être obtenu par conversion des nanostructures de Te, obtenues préalablement par électrodéposition dans le **Chapitre 2. Section 2.1.9. Bilan de l'optimisation de la taille des nanostructures Te**, via une réduction chimique de l'ion argent. Il s'agit d'une synthèse en deux étapes comme décrit dans le **Chapitre 1. Section 1.4.2.2. Méthodes de synthèse des nanostructures Ag₂Te**. Au cours d'essais préliminaires de synthèse visant à obtenir des structures cœur@coquille Te@Ag effectués par Laura Thiebaud au cours de sa thèse, la transformation de Te en Ag₂Te a été observée, contrairement à l'objectif visé. Ce résultat a été obtenu suite à l'imprégnation de nanofils Te électrodéposés sur Pt dans une solution d'AgNO₃ à température ambiante, soit avec l'ajout de sulfate d'hydrazine comme réducteur de l'Ag(I) soit sans ajout de réducteur en solution, le Te jouant alors ce rôle [69].

Ce chapitre a pour objet l'étude approfondie de cette conversion chimique : les différents paramètres influençant la réaction, tels que l'ajout de réducteur, le temps de réaction et les rapports molaires des réactifs sont étudiés. Une hypothèse quant au mécanisme réactionnel impliqué dans cette conversion est également proposée.

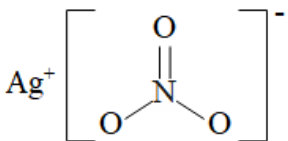

3.1. Conditions expérimentales

Les réactifs ainsi que le mode opératoire appliqué pour la synthèse de nanostructures Ag₂Te sont détaillés ci-après.

3.1.1. Réactifs et solvants

Au cours de cette étude les réactifs suivants ont été utilisés (**Tableau 3.1**) :

Tableau 3.1 : Réactifs de synthèse des nanobâtonnets Ag₂Te.

Réactif	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Nanobâtonnets de tellure	Te	Synthétisés au laboratoire (Chapitre 2. Section 2.1.9. Bilan de l'optimisation de la taille des nanostructures Te)	ND*
Nitrate d'argent	AgNO ₃ 	VWR	Grade analytique
Ethylène glycol	C ₂ H ₄ O ₂ 	Fischer Scientific	99,8 %

(* ND : Non Déterminé)

3.1.2. Mode opératoire

Des nanobâtonnets de Te ($\varnothing = 60$ nm, $L < 300$ nm) ont été préalablement obtenus par électrodéposition sur 0,5 cm² de Pt activé électrochimiquement dans H₂SO₄ avec une densité de charge électrique de 0,1 C/cm² suivant les conditions définies dans le **Chapitre 2. Section 2.1.9. Bilan de l'optimisation de la taille des nanostructures Te**. Ces nanostructures ont été immergées entre 30 min et 24 h dans 10 mL d'une solution contenant AgNO₃ sous agitation (**Figure 3.1**). La photo-réduction de Ag(I) en Ag(0) est évitée en protégeant de la lumière le flacon avec du papier aluminium.

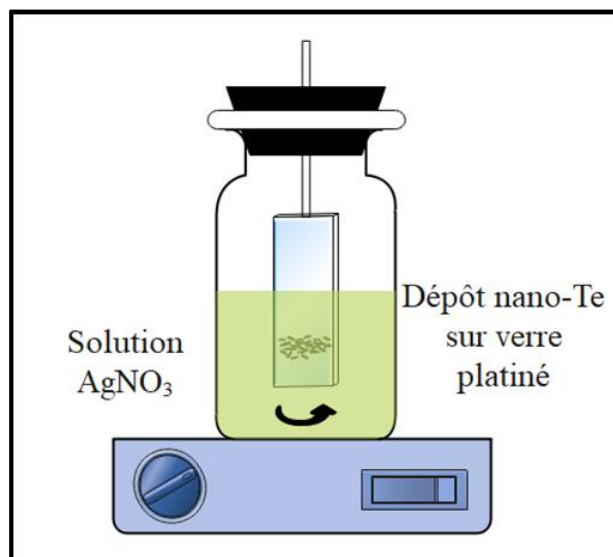


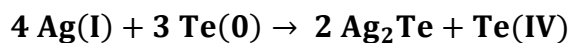
Figure 3.1 : Montage de synthèse des nanobâtonnets Ag₂Te.

3.2. Voies de synthèse possibles

A partir de la littérature, deux voies de synthèse d'Ag₂Te apparaissent possibles :

- 1^{ère} voie : en l'absence de réducteur, avec la réaction globale suivante :

Réaction 3.1



Deux mécanismes sont proposés dans la littérature :

- * La formation d'Ag₂Te a lieu en une étape par dismutation du Te(0) en Te(-II) et Te(IV) en présence de l'ion Ag⁺ [102], [108] selon l'échelle de potentiel suivante (**Figure 3.2**) :

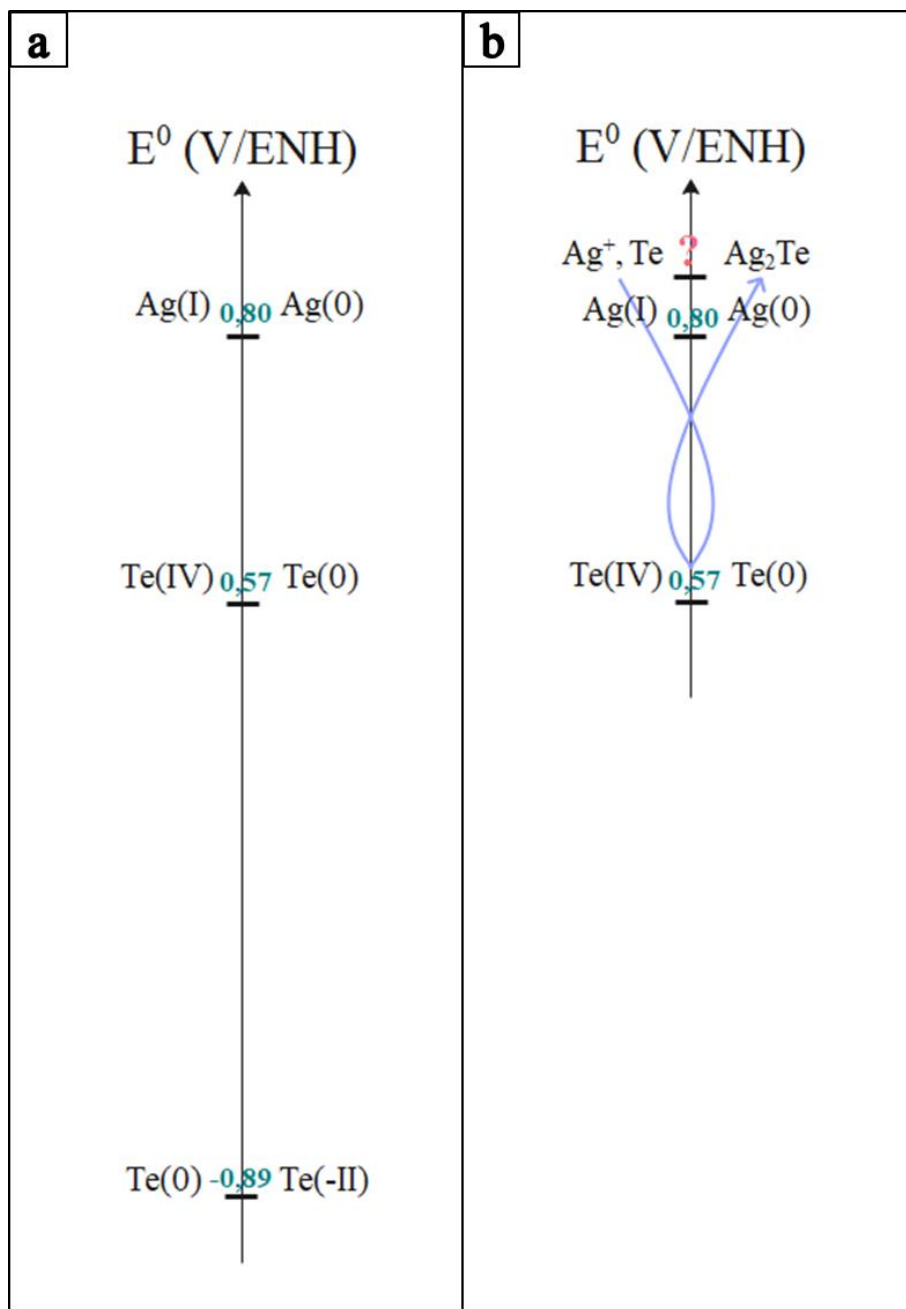
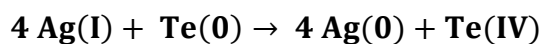


Figure 3.2 : Echelle de potentiels standards des couples redox pouvant être présents dans le milieu réactionnel sans ajout de réducteur : a) Avant réaction ; b) Durant la conversion du Te en Ag₂Te par dismutation du Te.

* Une formation en deux étapes, impliquant tout d’abord la réduction de l’ion Ag⁺ par le Te(0) :

Réaction 3.2



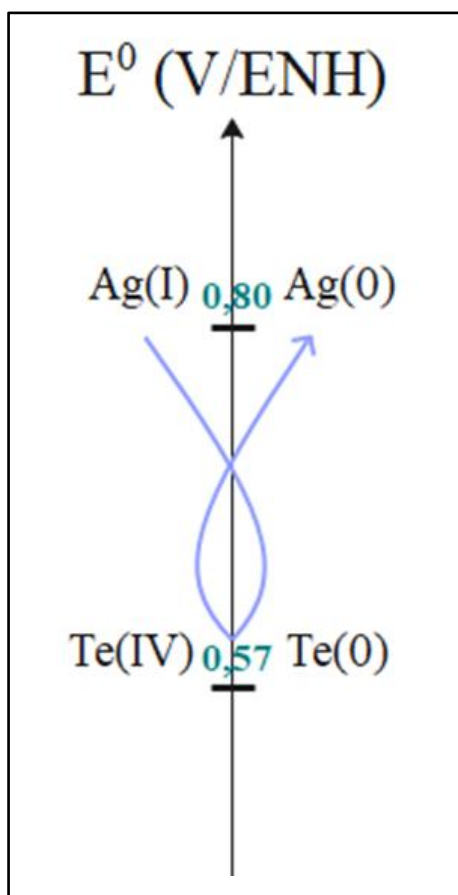
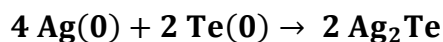


Figure 3.3 : Echelle de potentiels standards des couples redox pouvant être présents dans le milieu réactionnel durant la conversion du Te en Ag₂Te sans ajout de réducteur, par réduction de Ag(I) suivie d'une réaction topotactique.

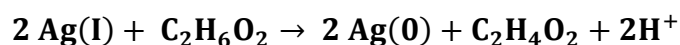
Suivie d'une réaction topotactique pour former Ag₂Te, cette réaction étant thermodynamiquement favorable [104] :

Réaction 3.3



- 2^{ème} voie : par ajout de réducteur tel que l'EG capable de réduire Ag(I) en Ag(0) :

Réaction 3.4



Ce dernier réagit ensuite avec Te(0) selon la **Réaction 3.3** [104].

A partir de ces deux hypothèses, des essais ont été réalisés afin de choisir la voie de synthèse d'Ag₂Te avec ou sans réducteur, cela tout en s'appuyant sur des conditions expérimentales initiales issues de la thèse de Laura Thiebaud [69].

3.3. Influence de la présence d'un réducteur : l'éthylène glycol

Dans la littérature, il est mentionné l'usage de l'éthylène glycol comme réducteur permettant l'obtention de nanostructures monocristallines d'Ag₂Te. Nous avons donc tenté la conversion des nanobâtonnets de Te que nous synthétisons par immersion dans une solution d'AgNO₃ de concentration 10 mM [69]. Deux types d'essais ont été menés : avec l'eau ou avec l'EG comme solvant.

Analyse des phases obtenues par DRX

La **Figure 3.4** montre les pics à 29,9 et 31,1 ° des plans (111) et (-212) correspondants à la phase hessite Ag₂Te après 24 h d'imprégnation dans une solution de 10 mM d'AgNO₃ dans l'EG. Le pic du Te ne figure plus sur le diffractogramme après 24 h de réaction dans les deux cas.

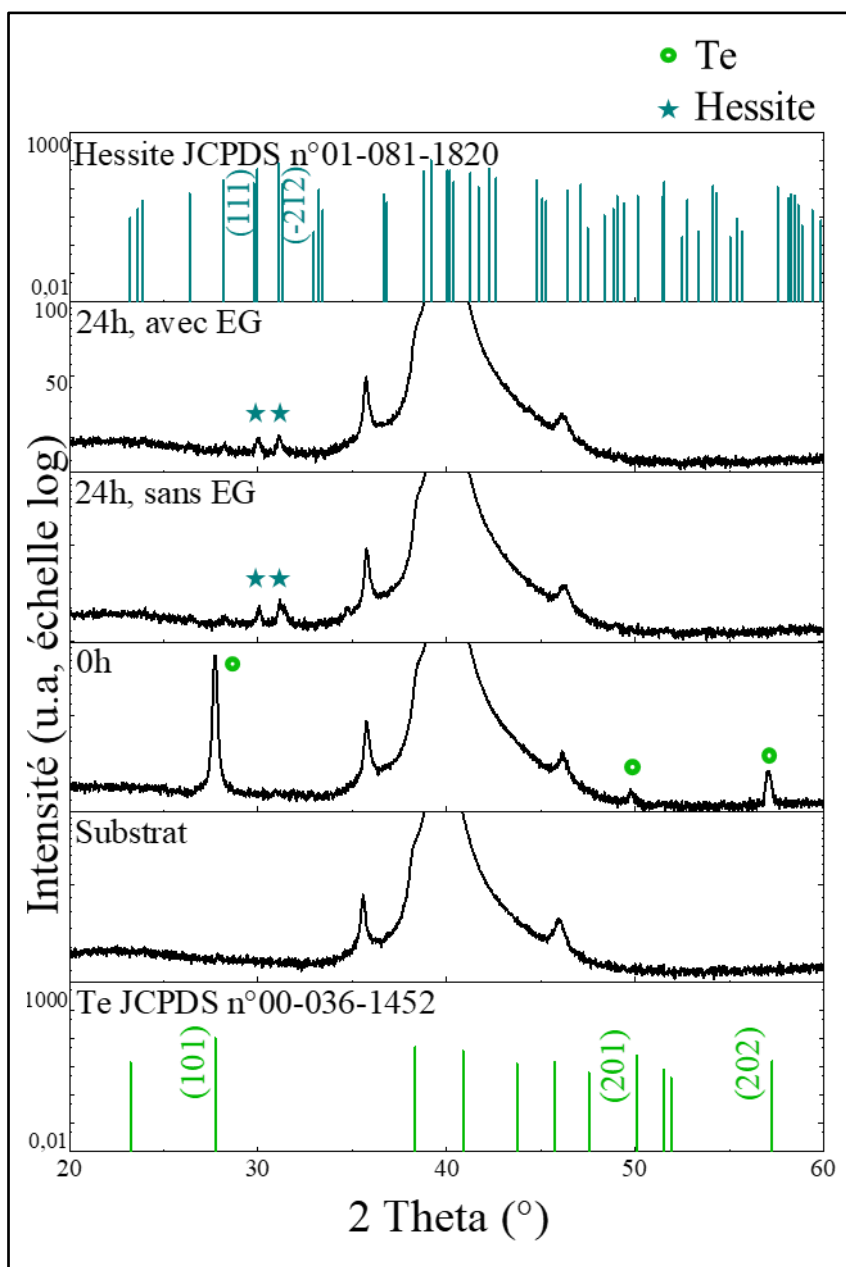


Figure 3.4 : Caractérisation DRX des films obtenus : influence de l'EG sur la conversion du Te en Ag_2Te après 24 h d'imprégnation ($n_{\text{Ag(I)}/n_{\text{Te}}} = 772$).

Analyse de la composition des films par ICP-OES

L'analyse ICP-OES de solutions d' AgNO_3 dans l'EG montre que la concentration de l' Ag(I) restant en solution est inférieure à celle mesurée dans une solution aqueuse, signe de réduction de l' Ag(I) en Ag(0) par l'EG. Cette hypothèse est appuyée par les travaux de Bonet et al. démontrant qu'il est possible de réduire l'argent à température ambiante en présence d'EG (procédé Polyol) et de synthétiser des nanoparticules individuelles d'Argent [203].

Analyse des films par MEB et EDX-MEB

Les analyses MEB montrent la présence de particules 2D en surface (**Figure 3.5**). Il est difficile d'interpréter ce résultat, le mécanisme conduisant à la formation de ces particules 2D n'étant pas encore élucidé.

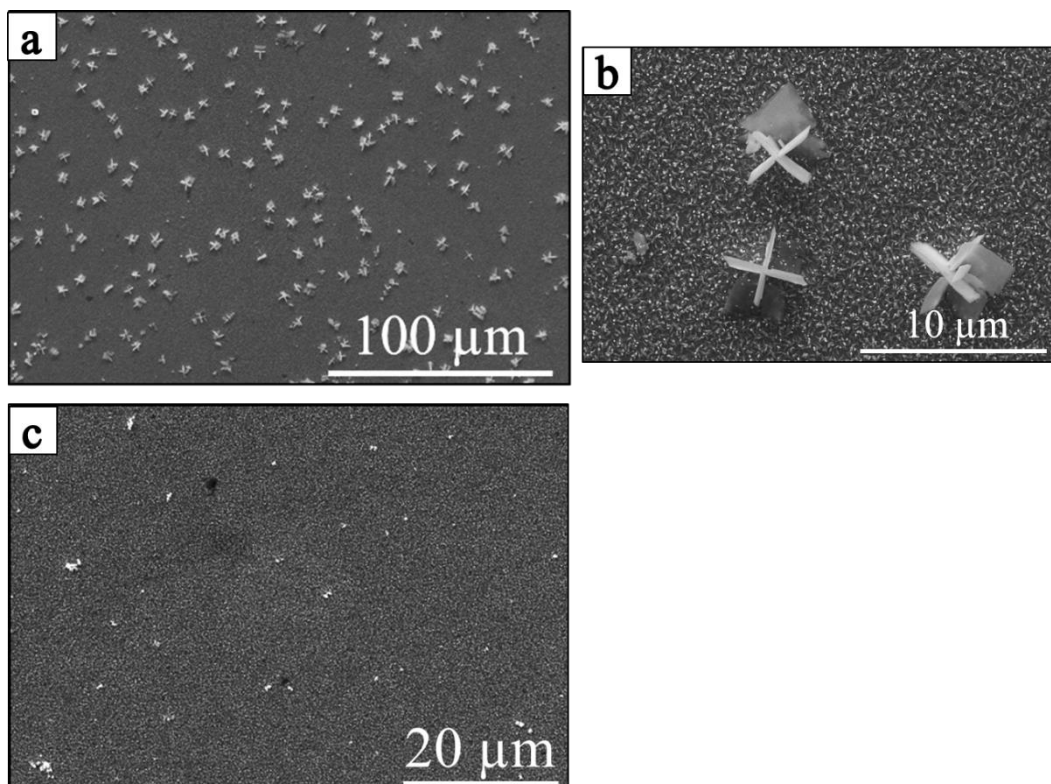


Figure 3.5 : Caractérisation MEB de la surface des nanofilms après 24 h d'imprégnation dans AgNO_3 10 mM ($n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$) : a) Sans EG ; b) Zoom sur l'image a) ; c) Avec EG.

Analyse individuelle des nanostructures par MET et SAED

Les nanobâtonnets après synthèse sont toujours monocristallins (**Figure 3.6**) et légèrement plus grands en diamètre que les nanobâtonnets initiaux de Te d'après les analyses MET (**Figure 3.7**). Le diamètre peut atteindre deux fois le diamètre des nanostructures initiales dans les données de la littérature selon Moon et al. [104], ce qui signifierait à priori que le Te n'est pas engagé dans la réaction de réduction chimique. Dans notre travail, l'augmentation des dimensions est moins importante. Des analyses supplémentaires devraient être menées pour en déterminer l'origine.

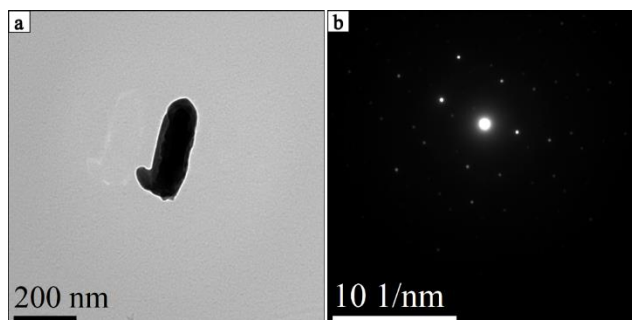


Figure 3.6 : Caractérisation MET d'un nanobâtonnet Ag_2Te obtenu après 24 h d'immersion dans l' AgNO_3 en présence d'EG : a) Image MET ; b) Cliché de diffraction.

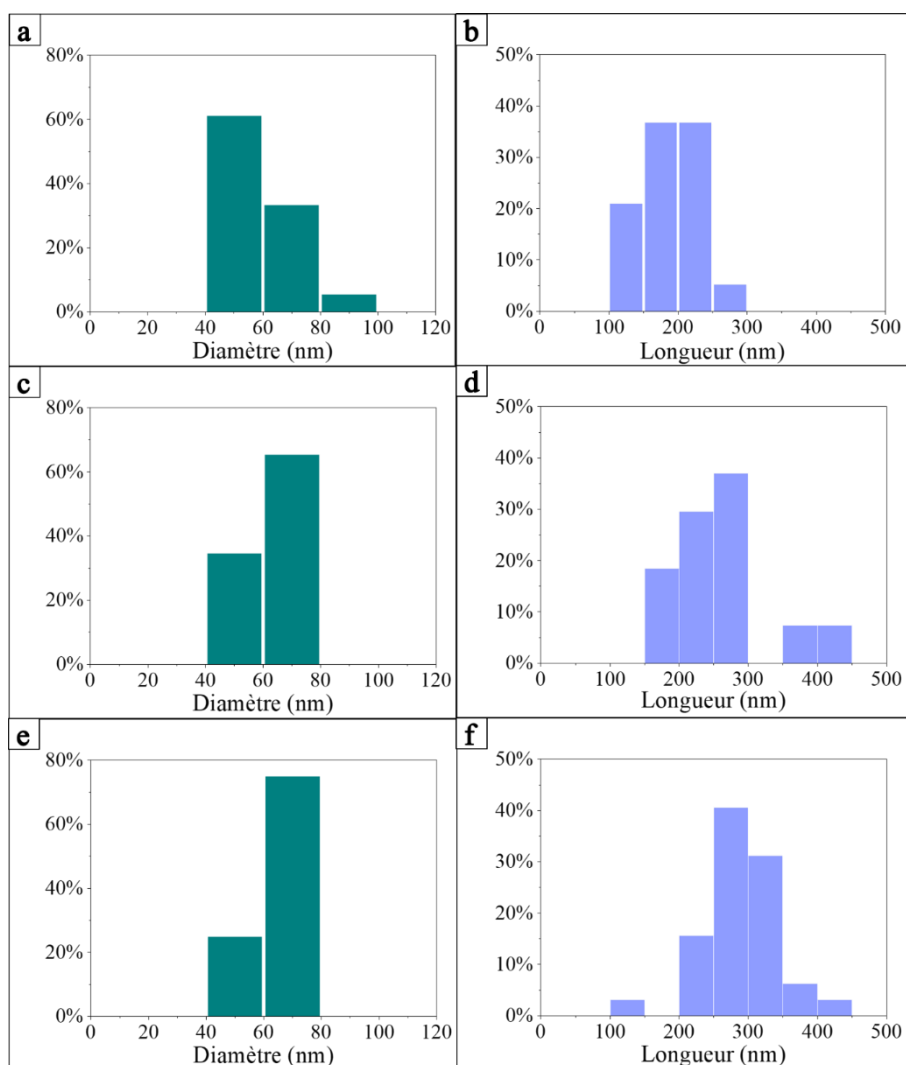


Figure 3.7 : Dimensions des nanobâtonnets : diamètre/longueur de : a)/b) Te (Nombre de nanobâtonnets analysés $n = 11/9$) ; c)/d) Après 24 h d'imprégnation dans AgNO_3 sans EG ($n = 30/27$) ; e)/f) Après 24 h d'imprégnation dans AgNO_3 avec EG ($n = 36/32$).

Conclusion :

- En présence ou en l'absence d'EG, la conversion du Te en Ag_2Te est obtenue et permet d'obtenir des nanobâtonnets monocristallins de la phase hessite mais il se forme également des particules 2D en surface.
- Il est à noter que la concentration en nitrate d'argent utilisée pour ces essais correspond à un large excès en nombre de moles par rapport à la quantité stœchiométrique de Te.
- La réaction de conversion du Te en Ag_2Te est possible sans ajout de réducteur, le Te joue le rôle de réducteur et de substrat en même temps. Nous allons donc retenir cette voie de synthèse en absence d'EG, qui permet d'être moins coûteuse en réactifs chimiques. Les conditions expérimentales de l'étude tiendront compte notamment des rapports de quantité de matière entre les réactifs.

3.4. Étude de la synthèse en l'absence de réducteur additionnel :

Conditions d'étude (influence du rapport $n\text{Ag(I)}/n\text{Te}$)

En considérant l'équation de la réaction de synthèse (**Réaction 3.1**), nous avons choisi de nous rapprocher de la stœchiométrie de la réaction. La quantité de Te est maintenue constante et le volume de la solution d'imprégnation fixé à 10 mL alors que la concentration en AgNO_3 a été variée. Sachant que la quantité moyenne de Te par dépôt est égale à $0,13 \mu\text{mol}$ (valeur théorique si nous considérons le rendement faradique de dépôt égal à 100 %) ou $0,12 \mu\text{mol}$ (valeur réelle déterminée par ICP-OES au **Chapitre 2. Section 2.1.8.2. Dépôts sur surfaces de Pt activées**), les valeurs de concentration des solutions d'argent utilisées ainsi que les rapports molaires $\text{Ag(I)}/\text{Te}$ correspondent aux valeurs données dans le **Tableau 3.2** ci-dessous :

Tableau 3.2 : Différentes concentrations de solutions AgNO₃ et les rapports molaires Ag(I)/Te correspondant utilisés lors des essais de synthèse de Ag₂Te.

Concentration d'AgNO ₃ (mM)	Rapport molaire Ag(I)/Te théorique	Rapport molaire Ag(I)//Te réel
1,30 x 10 ⁻²	1	1,11
1,73 x 10 ⁻²	1,33	1,48
2,59 x 10 ⁻²	2	2,22
10	772	858

Analyse des phases obtenues par DRX

La **Figure 3.8** présente les diffractogrammes obtenus sur les films pour les différents rapports. Nous observons qu'après 24 h de réaction :

- Avec nAg(I)/nTe = 1 : le pic du plan diffractant (101) du Te à 27,7 ° est toujours présent et aucun pic supplémentaire n'est détecté.
- Avec nAg(I)/nTe = 1,33 : le pic (101) du Te à 27,7 ° disparaît mais aucun pic supplémentaire n'est détecté.
- A partir de nAg(I)/nTe = 2 : le pic (101) du Te à 27,7 ° disparaît, mais cette fois, des pics supplémentaires de faible intensité correspondant à l'hessite Ag₂Te sont observés à 29,9 ° et 31,1 °, pour les plans diffractants (111) et (-212).

Nous pouvons remarquer que le pic du substrat de Pt masque le domaine angulaire 2-Theta 35 ° - 47 °. Il est à noter que des essais de détecturation ont été effectués pour améliorer la qualité des diffractogrammes et augmenter l'intensité des pics relatifs des films par rapport à ceux du substrat Pt, mais sans succès.

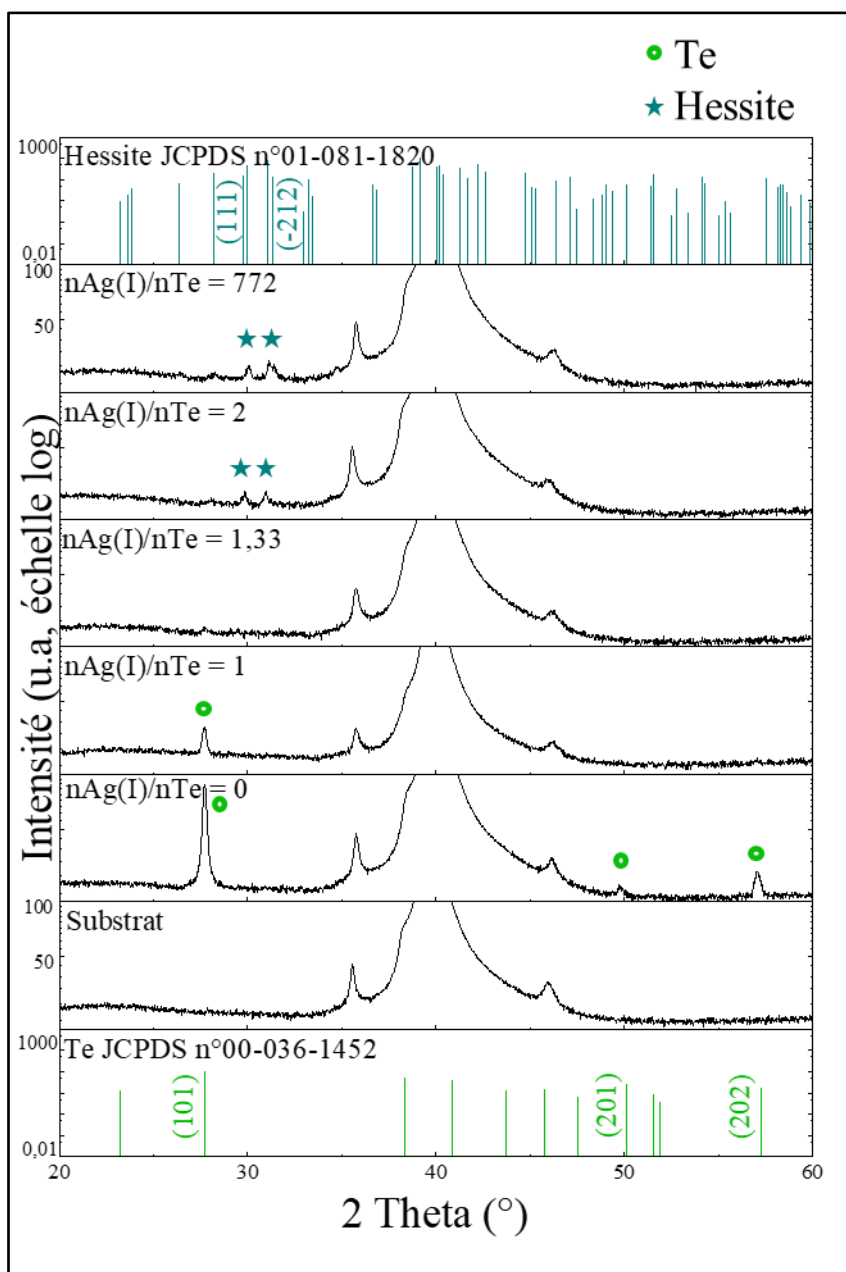


Figure 3.8 : Diffractogrammes des nanobâtonnets après 24 h d'imprégnation dans l' AgNO_3 à différents rapports molaires $n\text{Ag(I)}/n\text{Te}$.

Analyse de la composition des films par ICP-OES

Dans les deux premiers cas ($n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 1$ et $1,33$), le résultat du dosage par ICP-OES de Ag et Te après dissolution des films confirme que la réaction est incomplète : le pourcentage atomique moyen d'Ag dans le film est inférieur à celui d' Ag_2Te ($< 66,6\%$). La teneur en argent du film augmente progressivement avec le rapport $n\text{Ag(I)}/n\text{Te}$ dans le bain, jusqu'à atteindre une valeur légèrement supérieure à celle d' Ag_2Te pour un $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} \geq 2$ (**Figure 3.9**). Le

même résultat est observé dans les travaux de Yang et al., où des nanofils $\text{Ag}_{2,04}\text{Te}$ quasi stœchiométriques ont été obtenus avec $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 3$ en présence d'un agent réducteur [98]. Kim et al. ont également observé qu'un grand excès d'Ag (valeur non précisée dans leur travail) est nécessaire pour atteindre $\text{Ag}_{2,13}\text{Te}$ dans une synthèse en deux étapes en présence d'EG [109].

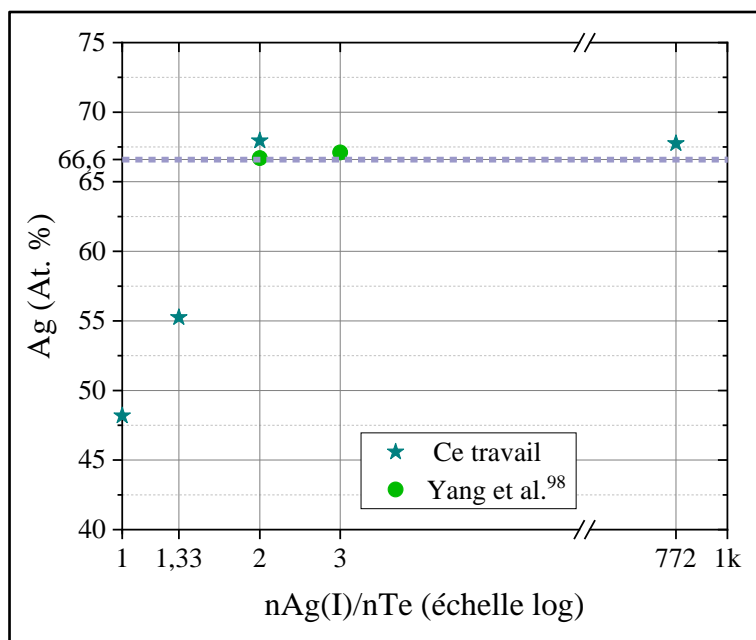


Figure 3.9 : Analyse ICP-OES de l'influence du rapport molaire $n\text{Ag(I)}/\text{Te}$ dans le bain sur la composition finale des nanobâtonnets d' Ag_2Te .

Analyse de la composition individuelle des nanofils par EDX-MET

Les résultats d'analyse EDX réalisée avec le microscope électronique en transmission sur des nanobâtonnets isolés prouvent que les films obtenus pour $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} < 2$ comportent des nanobâtonnets de composition proche de celle d' Ag_2Te , contrairement à ce que laissent supposer l'analyse des diffractogrammes de rayons X. On peut donc supposer que la conversion est inhomogène sur la surface du film, avec à la fois la présence de nanobâtonnets de Te non transformés (indiqués par DRX) et des nanobâtonnets d' Ag_2Te (selon les analyses EDX). L'inhomogénéité disparaît avec l'augmentation de la quantité d'Ag(I) dans le milieu, avec des nanobâtonnets complètement transformés en Ag_2Te riche en Ag. La variation de la moyenne du pourcentage atomique d'Ag pour plusieurs nanobâtonnets selon les différents rapports atomiques Ag(I)/Te est négligeable : la moyenne est proche de 2 (**Figure 3.10**). Les rapports molaires obtenus par ICP-OES pour l'ensemble de nanobâtonnets sont donc plus représentatifs que les analyses EDX-MET de nanobâtonnets individuels.

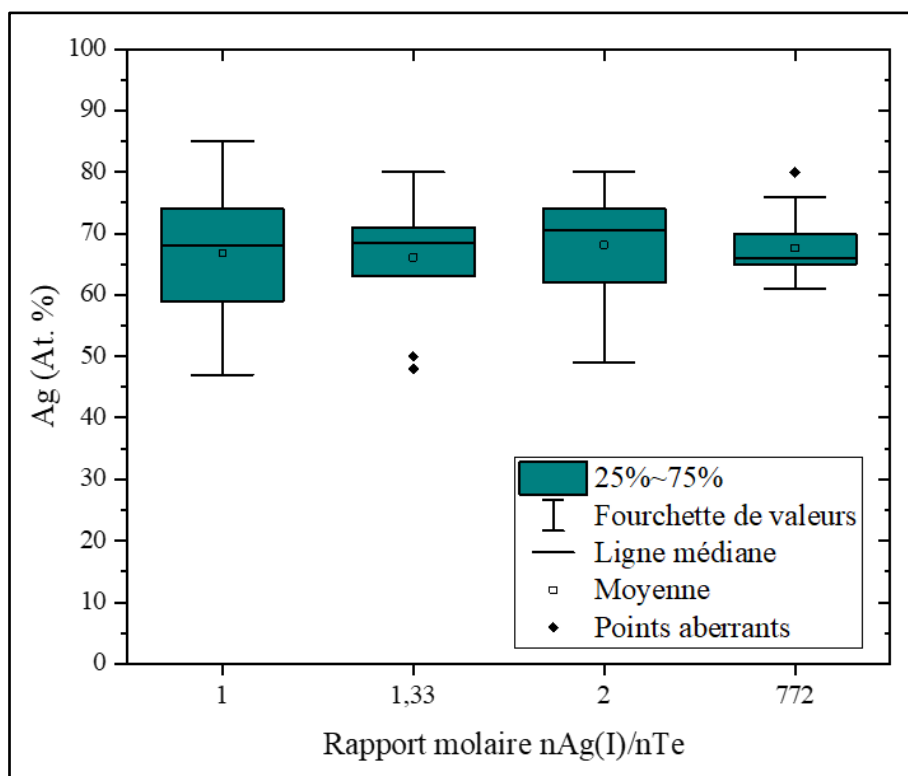


Figure 3.10 : Analyse EDX-MET de la composition des nanobâtonnets individuels selon le rapport molaire $n\text{Ag(I)}/n\text{Te}$ avec le nombre de nanobâtonnets analysés $n = 6 ; 10 ; 18 ; 21$ respectivement.

Analyse des films par MEB et EDX-MEB

Les films obtenus ont été analysés par MEB pour les rapports 2 et 772, qui présentent une conversion complète d'après les résultats d'analyse ICP-OES.

Le film nanostructuré obtenu pour le rapport $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$ semble être homogène en surface comme le montre l'image MEB (**Figure 3.11 a**). De plus, la présence d'Ag et de Te est confirmée par le spectre EDX-MEB (**Figure 3.11 b**) et est uniformément distribuée (**Figure 3.11 c**).

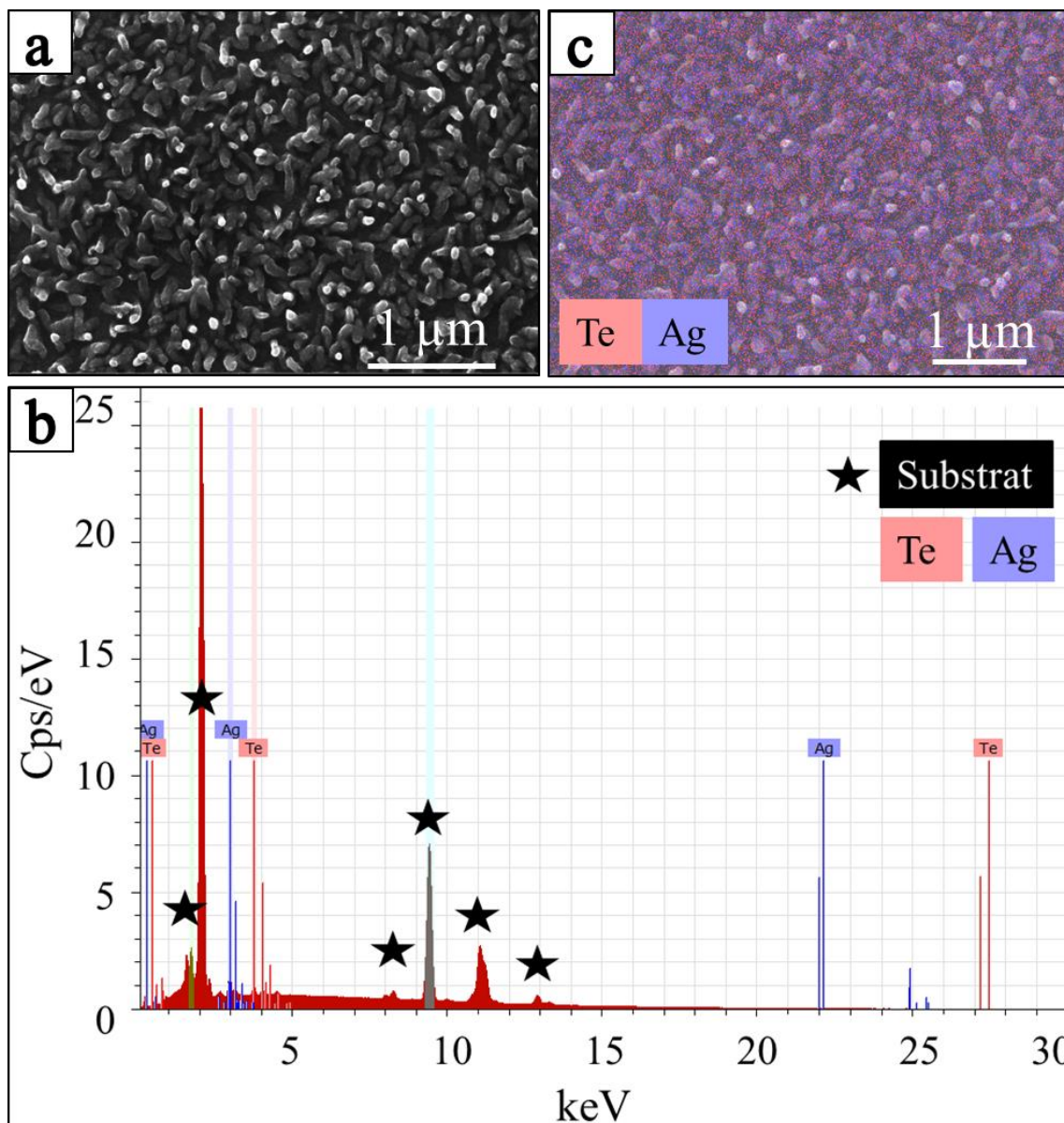


Figure 3.11 : Caractérisation MEB d'un film de nanobâtonnets d' Ag_2Te après une immersion de 24 h, $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$: a) Image MEB ; b) Spectre EDX ; c) Cartographie EDX.

En revanche, pour un large excès de sel d'argent ($n\text{Ag(I)}/n(\text{Te}) = 772$), l'analyse MEB révèle la présence de structures supplémentaires 2D Ag_2Te de taille micrométrique à la surface du film nanostructuré (**Figure 3.12**). Ces grains sont peut-être dus à la surcroissance après oxydation d'une partie du Te en Te(IV) pour réduire Ag(I) ou bien à l'agglomération de plusieurs nanobâtonnets par l'Ag excédentaire (**Figure 3.13**). Par contre, elles sont présentes en plus forte quantité qu'en présence d'EG (**Figure 3.5 c**).

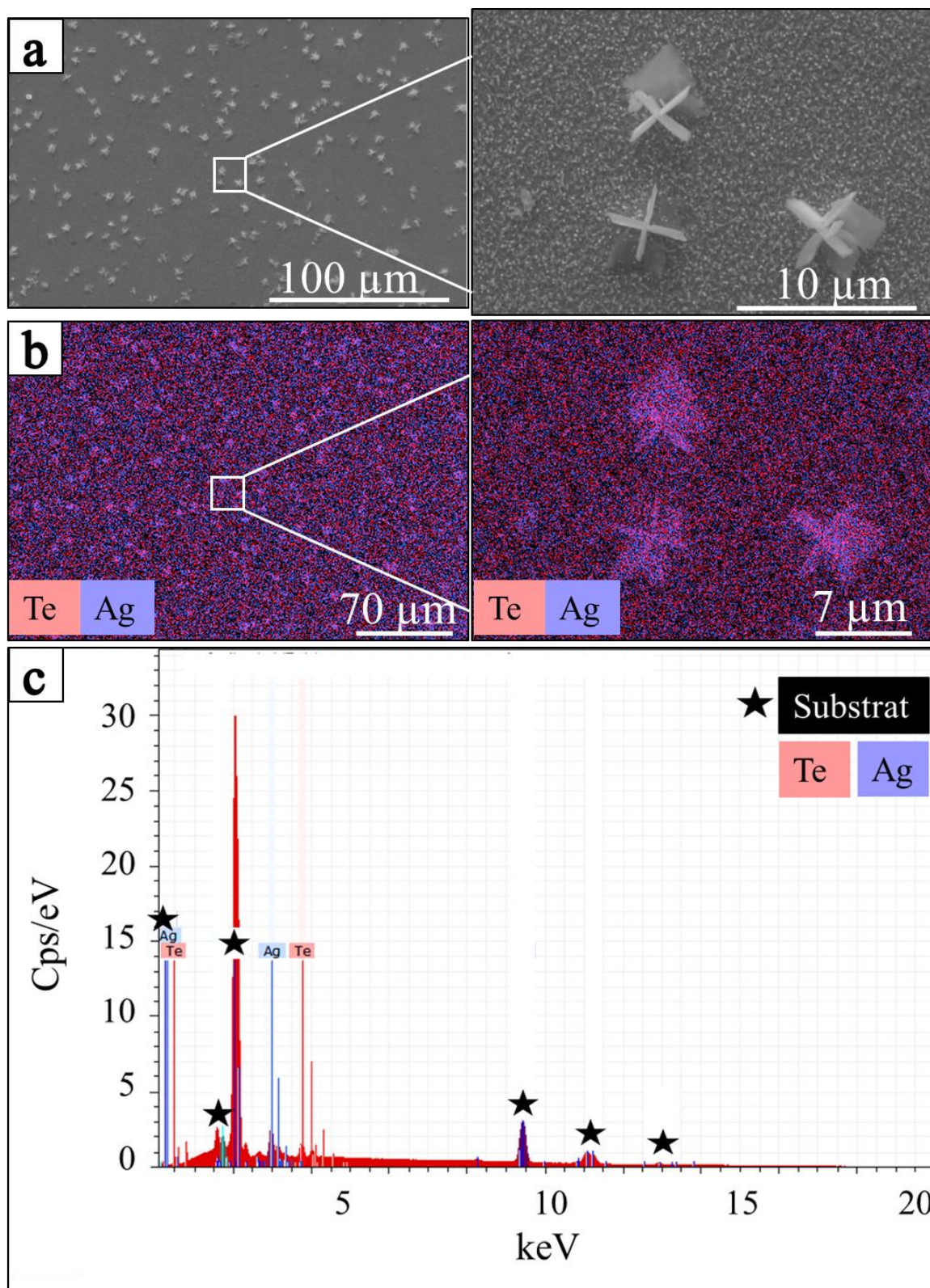


Figure 3.12 : Caractérisation MEB du film de nanobâtonnets d' Ag_2Te après une immersion de 24 h, $n_{\text{Ag(I)}}/n_{\text{Te}} = 772$: a) Image MEB ; b) Cartographie EDX ; c) Spectre EDX.

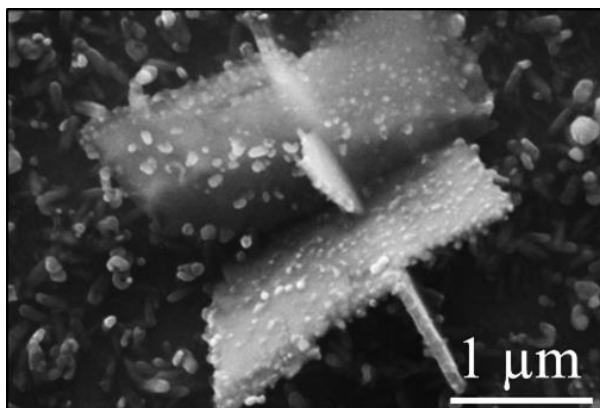


Figure 3.13 : Image MEB d'une structure Ag_2Te 2D à la surface d'un échantillon immergé 24 h dans une solution avec le rapport molaire $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$.

Analyse individuelle des nanofils par MET et SAED

Les analyses de diffraction électronique (SAED) de l'échantillon obtenu après 24h de réaction pour $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$ montrent que la réaction de transformation de Te en Ag_2Te dans ces conditions expérimentales permet de conserver la monocristallinité des nanobâtonnets. La transformation du Te hexagonal en $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ monoclinique monocristallin pur (hessite Ag_2Te JCPDS n° 01-081-1820) est en effet observée sur la **Figure 3.14 b, c, d, f**. Par rapport à la littérature, il est remarqué que les nanostructures obtenues dans ce travail conservent leur caractère monocristallin, contrairement aux résultats de Yang et al., pour lesquels ils étaient polycristallins après conversion [98].

Une légère augmentation du diamètre d'environ 5 à 30 % (~3-20 nm) est observée par rapport aux nanobâtonnets de Te initiaux (**Figure 3.15**) ainsi qu'une courbure de certains nanobâtonnets (**Figure 3.14 a**) par comparaison avec les nanobâtonnets de Te.

Les analyses MET en champ clair révèlent des marches de croissance (steps) et des rebords (Kink) sur les contours des nanobâtonnets Ag_2Te reflétant la nucléation et la croissance radiale épitaxiale à la surface des nanobâtonnets de Te (**Figure 3.14 e**). Ces marches de croissance et ces rebords résultent du remplacement de la matrice Te par Ag_2Te isotrope. La cohérence des interfaces entre Ag_2Te et Te impose la direction de croissance. Ceci est connu comme étant le mécanisme de bords (edge mechanism) [204].

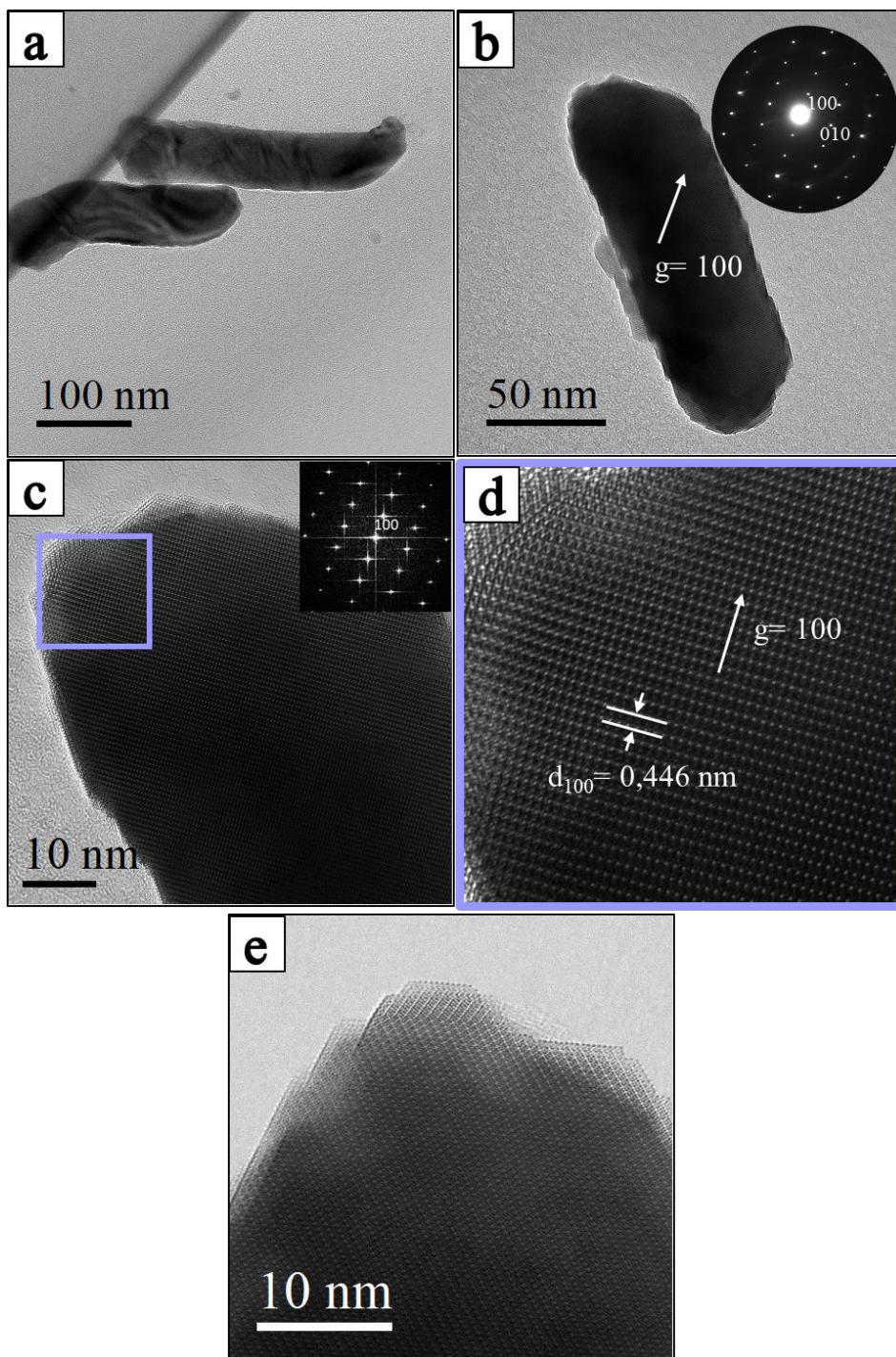


Figure 3.14 : Caractérisation MET de nanobâtonnets hessite après 24 h d’immersion, $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$: a) Image MET d’un groupe de nanobâtonnets Ag_2Te ; b) Micrographie MET et motif SAED correspondant indexé à la phase hessite le long de l’axe de zone $[001]$ (SG : $\text{P12}_1/\text{C1}$) ; c) Micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT) indexée à la phase hessite le long de l’axe de zone $[001]$; d) Zoom sur le carré violet de la structure cristallographique d’ Ag_2Te le long de l’axe de zone $[001]$ (JCPDS n° 01-081-1820) ; e) Image MET champ clair des marches de croissance.

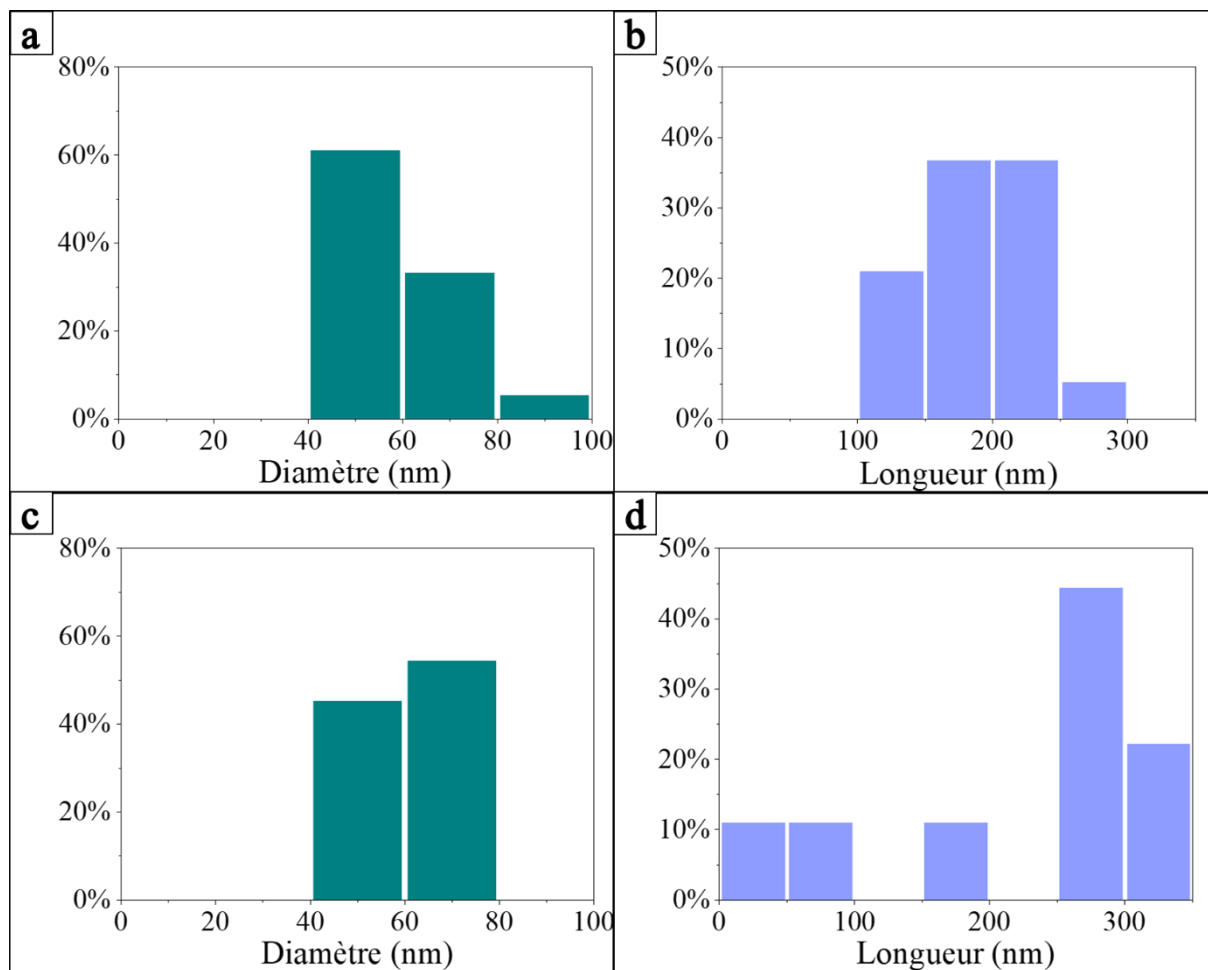


Figure 3.15 : Dimensions des nanobâtonnets obtenus après 24 h d'immersion, $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$: a) Diamètre ; b) Longueur (nombre de nanofils analysés $n = 9$) de nanobâtonnets Te ; c) Diamètre ; d) Longueur (nombre de nanofils analysés $n = 9$) de nanobâtonnets hessite.

Il est à noter que lorsqu'un large excès d'Ag(I) est utilisé ($n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$), des résultats similaires en termes de cristallinité (SAED) sont observés (**Annexe 10**).

Conclusion :

- Il faut un rapport molaire $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} \geq 2$ pour obtenir des échantillons homogènes d' Ag_2Te .
- Dans ces conditions, la monocristallinité des nanobâtonnets Te initiaux est conservée au cours de la conversion en Ag_2Te au contraire de ce qui a été observé par Samal et al. [108].

3.5. Étude de la cinétique de synthèse d' Ag_2Te

Afin de mieux comprendre le mécanisme de formation des nanobâtonnets d' Ag_2Te , une étude cinétique a été menée pour suivre la transformation du Te en Ag_2Te au cours du temps. Pour cela nous avons choisi les deux rapports molaire $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$ et 772 menant à des conversions totales en termes de composition finale des nanostructures.

3.5.1. Influence du temps de réaction pour $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$

Pour un rapport $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$, la transition cristallographique du Te hexagonal à la hessite monoclinique $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ a été suivie par analyse DRX et MET.

Analyse des phases obtenues par DRX

L'analyse DRX a été effectuée selon la procédure suivante : après un temps de réaction de 30 minutes, l'échantillon de Te a été retiré de la solution d'Ag(I), rincé, analysé par DRX puis immergé à nouveau dans la même solution. Cette séquence expérimentale a été répétée pour des temps de réaction de 1 h, 2 h, 4 h et 6 h. Les diffractogrammes correspondants sont donnés dans la **Figure 3.16**. Avant que la réaction n'ait lieu, deux pics à $27,7^\circ$ et $57,1^\circ$ attribués au Te hexagonal sont observés, comme expliqué précédemment. Ces pics diminuent d'intensité lorsque le temps de réaction augmente. Ainsi, celui à $27,7^\circ$ disparaît complètement après un temps de réaction de 4h, tandis que le pic à $57,1^\circ$ disparaît après 2h. En parallèle, deux petits pics à $29,9^\circ$ et $31,1^\circ$ qui sont attribués à la hessite Ag_2Te apparaissent après 4 h d'immersion et augmentent avec le temps de réaction (**Figure 3.16**). Ces pics sont de faible intensité malgré la cristallinité des nanobâtonnets confirmée par SAED.

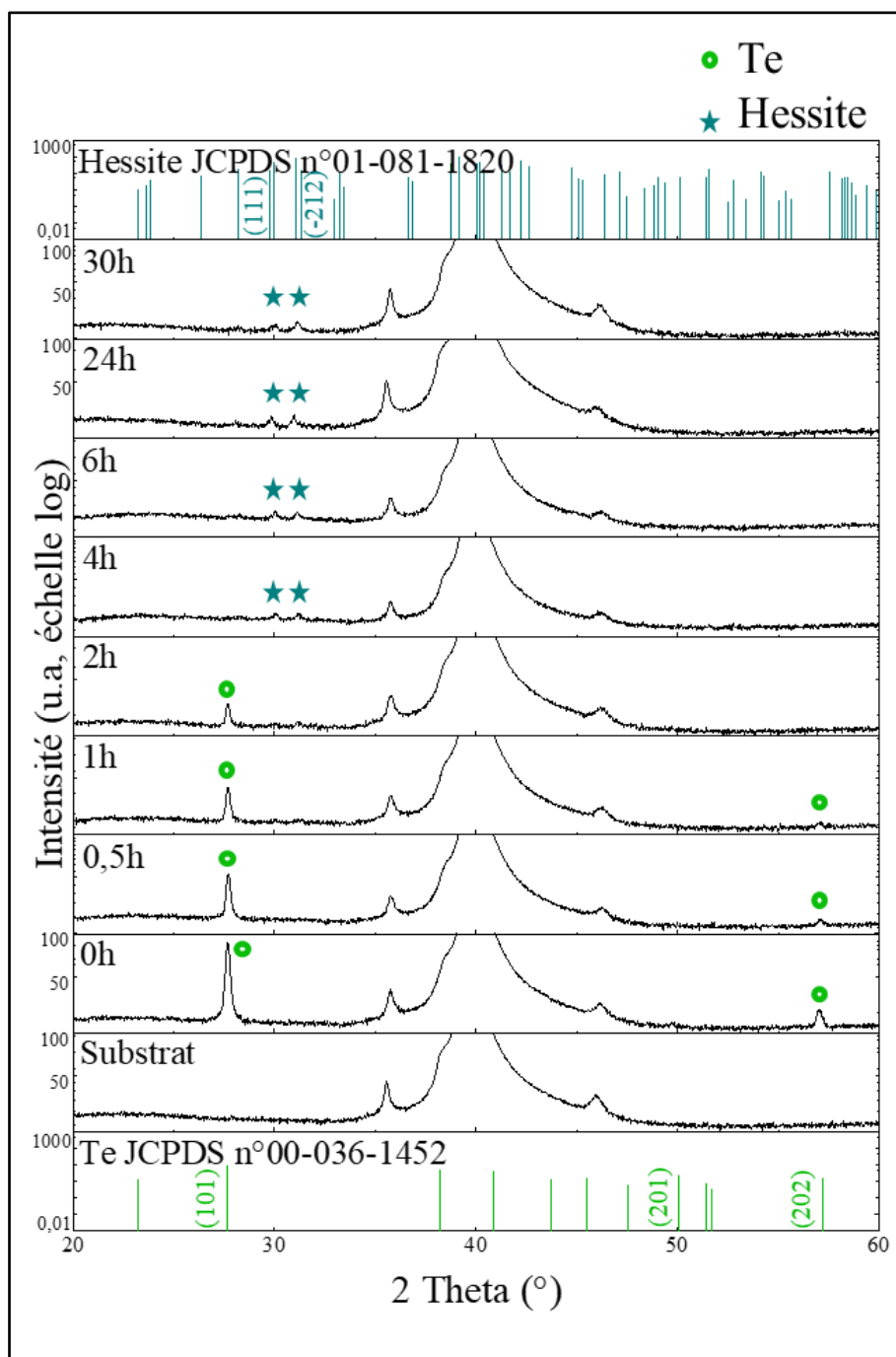


Figure 3.16 : Caractérisation DRX de la transition cristallographique du Te hexagonal à l'hessite Ag_2Te monoclinique au cours du temps d'imprégnation avec $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$.

Analyse des films par MEB

Après imprégnation dans AgNO_3 , les nanobâtonnets apparaissent courbés (**Figure 3.17 b, c**) avec un aspect de surface et de bords différent de celui des nanobâtonnets de Te, ceci peut être dû à l'augmentation du diamètre.

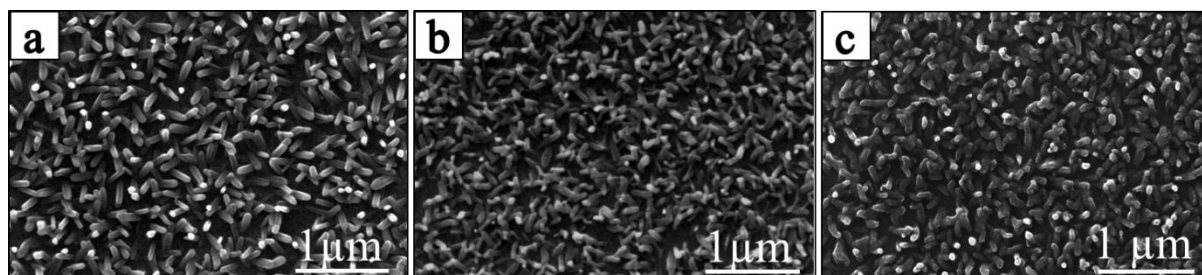


Figure 3.17 : Caractérisation MEB de la surface du film de nanobâtonnets après imprégnation dans une solution d' AgNO_3 ($n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$) : a) 0 h ; b) 6 h ; c) 24 h.

Analyse de la composition globale des films par ICP-OES

Après 6 h d'immersion, l'analyse ICP-OES après dissolution de l'échantillon révèle un rapport atomique moyen Ag/Te des nanobâtonnets égal à 2,07 correspondant à $\text{Ag}_{2,07}\text{Te}$. Ce rapport augmente légèrement lorsque le temps d'immersion augmente. Après 24 h, le rapport atomique est égal à 2,12 donc les nanobâtonnets Ag_2Te s'enrichissent en Ag. Ces résultats montrent que la composition stœchiométrique est atteinte dès 6h de réaction (**Figure 3.18**).

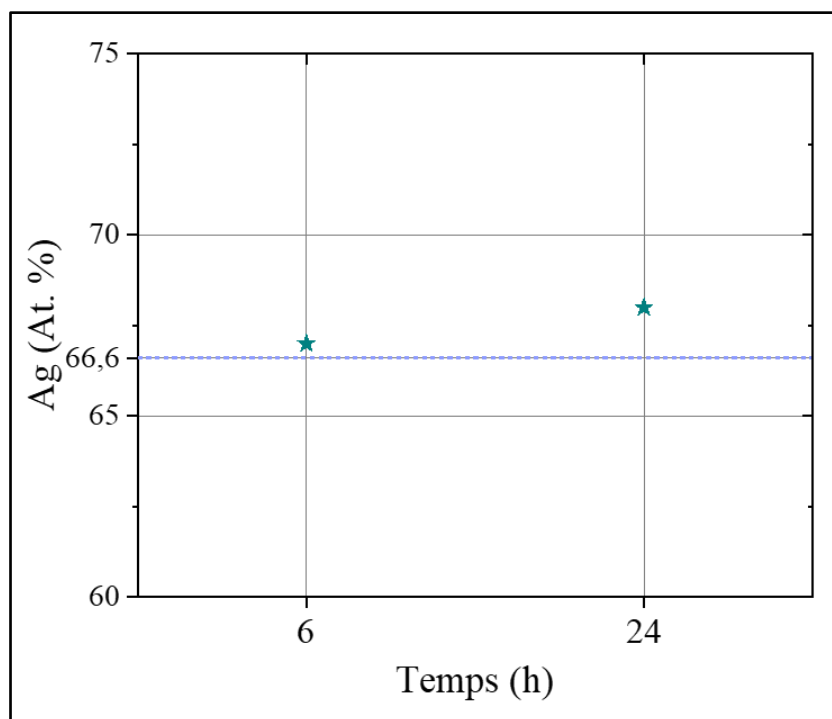


Figure 3.18 : Influence du temps d'imprégnation sur la composition finale des nanobâtonnets d' Ag_2Te obtenus avec $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$. Analyse par ICP-OES.

Analyse chimique individuelle des nanostructures par EDX-MET et STEM

Le suivi cinétique, par EDX-MET, de la composition chimique de quelques nanobâtonnets individuels révèle que certaines nanostructures ont subi une conversion complète au bout de 2h de réaction (**Figure 3.19**). Certains nanobâtonnets sont en revanche de composition inférieure à la stœchiométrie après 6 h de réaction, Ag_{1,8}Te (**Figure 3.19**). L'analyse EDX présentée **Figure 3.20** et **Figure 3.21** montre que la composition, et donc la transformation, est homogène sur toute la longueur d'un nanobâtonnet. Ces observations, ainsi que l'évolution du rapport Ag/Te moyen obtenu par ICP montrent que la transformation n'est pas totalement achevée sur toute la surface de l'échantillon après 6h d'immersion. En revanche, après 24h, la conversion est totale, le rapport atomique moyen obtenu par ICP (Ag/Te = 2,12) concorde avec la moyenne des analyses EDX de nanostructures individuelles (Ag/Te = 2,13).

Tableau 3.3 : Evolution du pourcentage atomique d'Ag dans les nanobâtonnets en fonction du temps d'imprégnation avec nAg(I)/nTe = 2. EDX-MET.

Temps d'imprégnation (h)	Pourcentage atomique d'Ag (%)	Nombre de nanobâtonnets analysés (n)
0,5	61 ± 9	6
1	76 ± 4	7
2	72 ± 2	5
4	72 ± 4	5
6	73 ± 3	19
12	73 ± 3	9
24	66 ± 15	16
30	72 ± 2	4

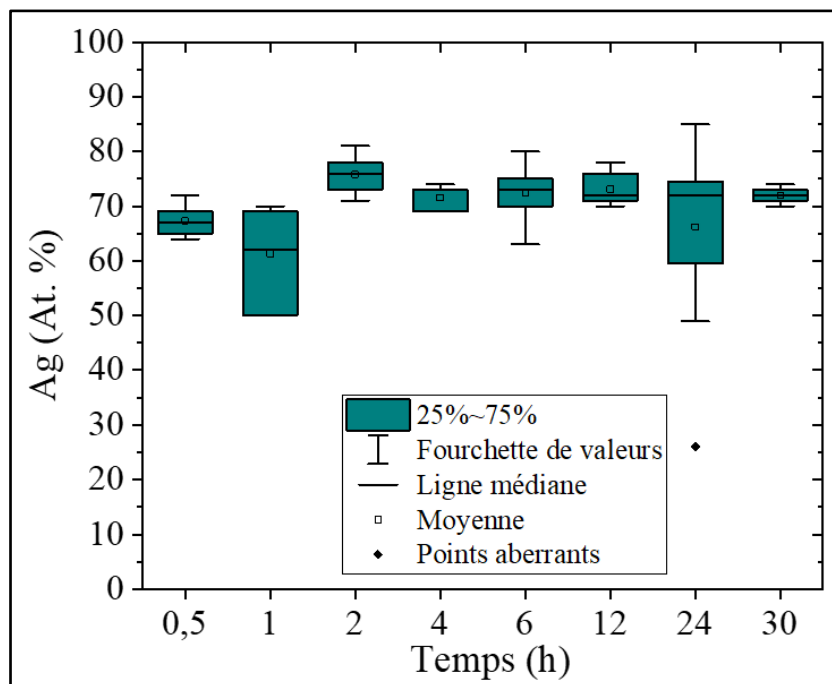


Figure 3.19 : Caractérisation EDX-MET de nanobâtonnets individuels en fonction du temps d'imprégnation avec $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$ avec le nombre de nanobâtonnets analysés $n = 6 ; 7 ; 5 ; 5 ; 19 ; 9 ; 16 ; 4$ respectivement.

Figure 3.20 : Analyse du profil en ligne de nanobâtonnets après 6 h d'immersion, $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$.

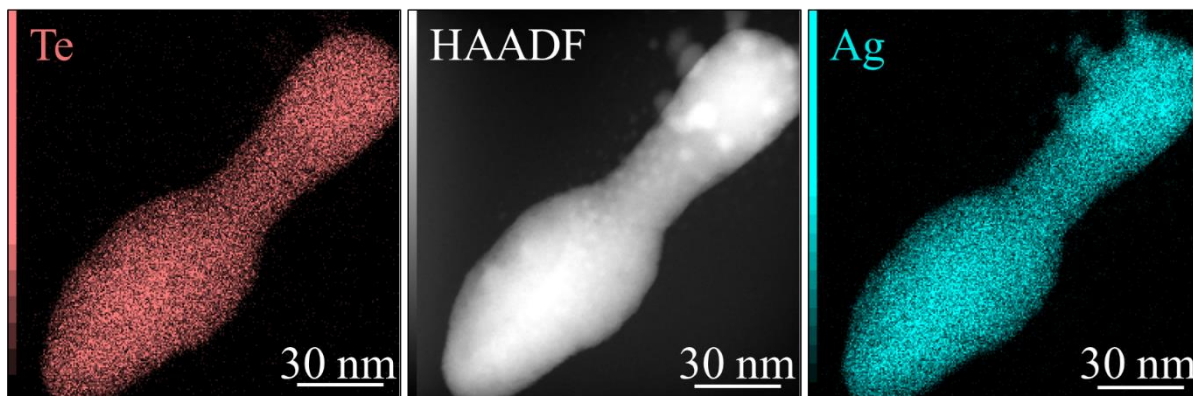


Figure 3.21 : Cartographie élémentaire X d'un nanobâtonnet après 6 h d'immersion, $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$.

Analyse structurale individuelle des nanostructures par MET et SAED

L'analyse HR-TEM réalisée après un temps de réaction de 6 h révèle la présence d'un composé intermédiaire, la phase stützite hexagonale ($\text{Ag}_{1,5}\text{Te}$ JCPDS n° 04-008-4552), avec une direction de croissance [001] (**Figure 3.22**). De légères courbures sont observées (**Figure 3.22 a**).

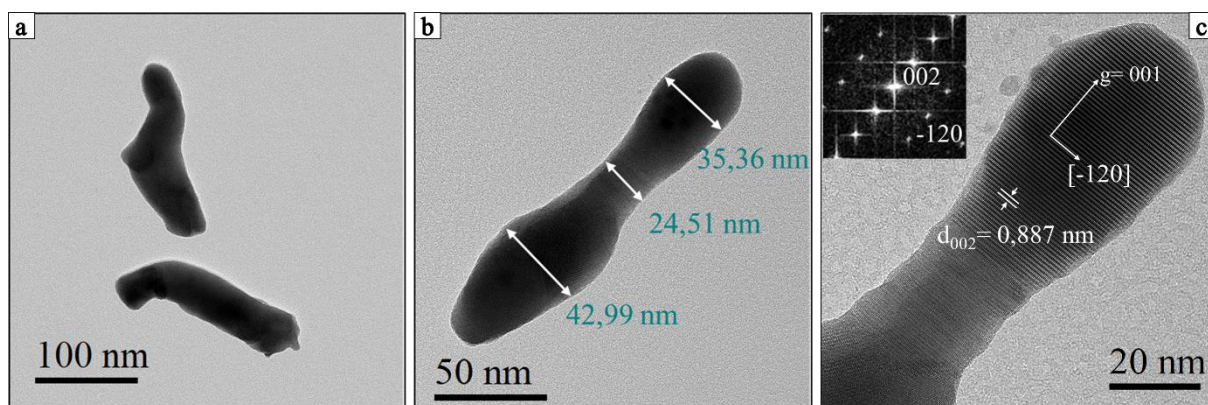


Figure 3.22 : Caractérisation MET d'un groupe de nanobâtonnets de stützite après 6 h d'immersion, $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$: a) Image MET d'un nanobâtonnet de stützite courbé ; b) Image MET représentant l'augmentation du diamètre d'un nanobâtonnet de stützite ; c) Micrographie HR-TEM et transformée de Fourier (FFT) de la structure cristallographique de la stützite le long de l'axe de zone [210] (SG : P-62m).

Après 24 h d'immersion, les résultats correspondent à la phase monoclinique hessite (Hessite Ag_2Te JCPDS n° 01-081-1820). La transition de phase du Te à Ag_2Te est donc atteinte après 24 h (voir le résultat de la [section 3.4. Étude de la synthèse en l'absence de réducteur additionnel/Analyse individuelle des nanofils par MET et SAED](#)).

3.5.2. Influence du temps de réaction pour $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$

La même étude cinétique a été réalisée en grand excès d'Ag(I) ($n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$).

Analyse des phases obtenues par DRX

De manière surprenante, la cinétique de conversion de Te en Ag_2Te n'est pas plus rapide et est même légèrement ralentie selon les résultats de la DRX ([Figure 3.23](#)) : le pic de Te à $27,7^\circ$ disparaît après un temps de réaction de 8 h au lieu de 4 h lorsque $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$. Le pic à $57,1^\circ$ disparaît après 4 h au lieu de 2 h. Les pics correspondant à l'hessite sont observés après 24 h et 30 h. Par contre, un pic pouvant être attribué à l'Ag est observé après 30 h.

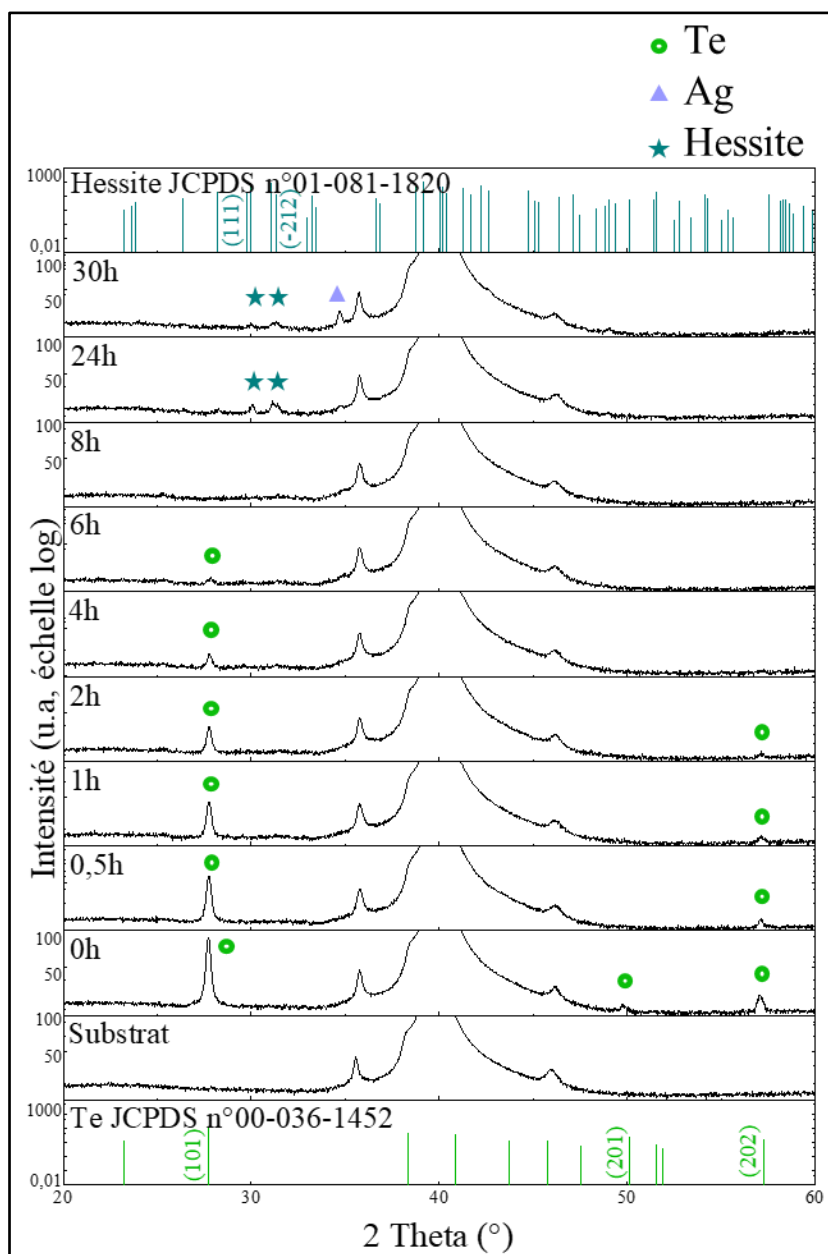


Figure 3.23 : Caractérisation DRX de la transition cristallographique du Te hexagonal à l'hessite Ag_2Te monoclinique, $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$.

Analyse des films par MEB

Lors de l'utilisation d'un rapport $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$, nous avons remarqué précédemment la formation des particules 2D d' Ag_2Te en surface. Elles commencent à apparaître dès 30 minutes d'immersion (**Figure 3.24 a**). Ces particules augmentent en nombre et en taille avec le temps (**Figure 3.24 b, c**).

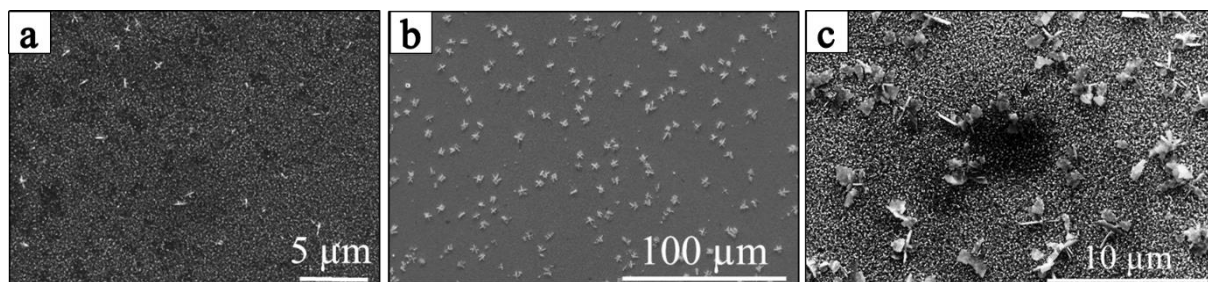


Figure 3.24 : Caractérisation MEB de la surface du film de nanobâtonnets de Te imprégné dans une solution d' AgNO_3 avec $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$: a) 30 min ; b) 24 h ; c) 30 h d'imprégnation.

Analyse de la composition des films par ICP-OES

Les résultats ICP-OES de quantification de l'Ag et du Te après dissolution des films obtenus avec $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$, montrent que la composition chimique évolue au cours du temps (**Figure 3.25**). Le pourcentage atomique d'Ag après 6 h d'immersion passe de 62 % à 68 % au bout de 24 h. Les nanobâtonnets sont donc riches en Ag après 24 h de réaction. Par contre avec $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$, le pourcentage atomique d'Ag est égal à 68 % dès 6 h de réaction (**Figure 3.18**).

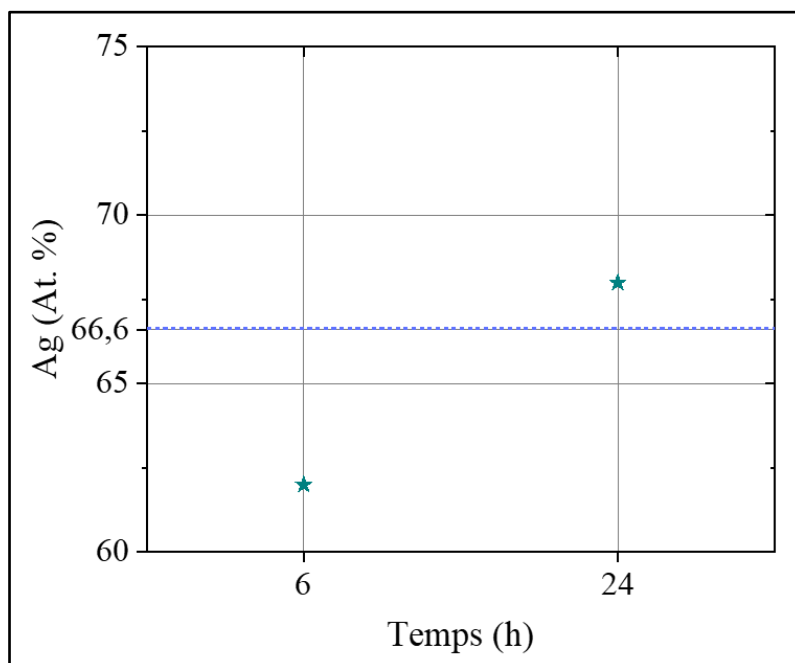


Figure 3.25 : Influence du temps d'imprégnation sur la composition finale des nanobâtonnets d' Ag_2Te avec $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$. Analyse ICP-OES.

Analyse individuelle des nanostructures par MET

Le suivi cinétique par EDX-MET, pour $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$, montre que la composition de l'échantillon est beaucoup moins homogène en cours de réaction que lorsque $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 2$. L'échantillon commence à s'homogénéiser au bout de 12 h d'immersion. Le rapport Ag/Te est égal à 2 à partir de 20 h (**Figure 3.26**).

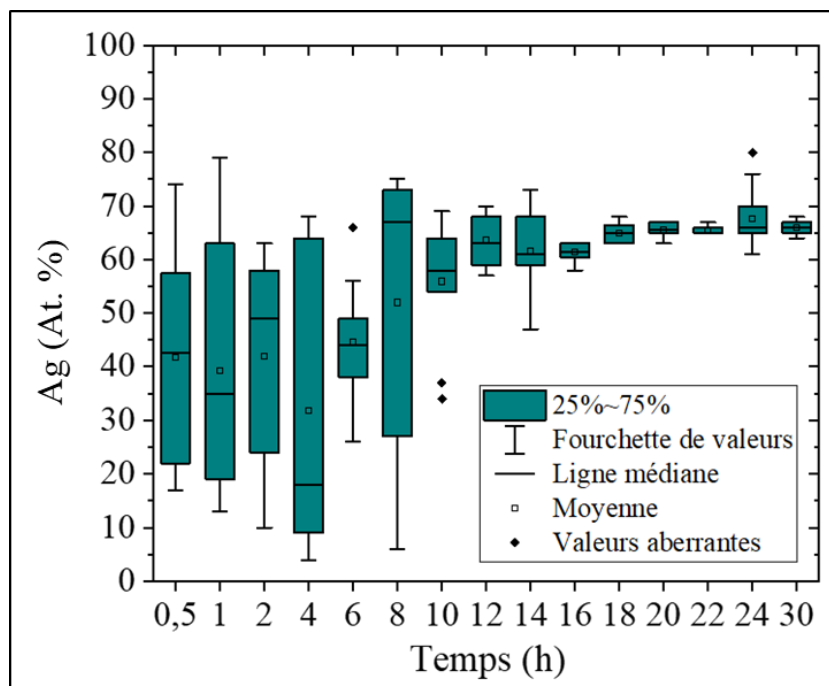


Figure 3.26 : Caractérisation EDX-MET de nanobâtonnets individuels en fonction du temps d'imprégnation, $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$.

Conclusion :

- La conversion du Te en Ag_2Te est progressive au cours du temps : la transition de phase du Te hexagonal à l'hessite Ag_2Te monoclinique passe par un intermédiaire la stützite hexagonale.
- Après 24h d'immersion, la conversion est totale quel que soit le rapport $n\text{Ag(I)}/n\text{Te}$ utilisé. La cinétique de réaction est plus lente lorsque l'Ag(I) est en large excès.
- La formation de particules 2D en surface du dépôt lorsque $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$ intervient rapidement après le début de l'imprégnation.

3.6. Discussion générale

La voie de synthèse sans réducteur permet d'obtenir des nanobâtonnets Ag_2Te à partir des nanobâtonnets de Te de dimensions optimisées dans le chapitre précédent ($\text{Ø} = 60 \pm 13$ nm, $L = 191 \pm 41$ nm). D'après nos observations, seul un léger excès d'Ag dans les nanostructures Ag_2Te est observé même si le rapport molaire des précurseurs ($n(\text{Ag(I)})/n(\text{Te})$) est supérieur au rapport stœchiométrique 4/3 selon la **Réaction 3.1**

Les résultats obtenus montrent que la transformation du Te en Ag_2Te se produit en deux étapes : tout d'abord une transformation par cémentation chimique, au cours de laquelle l'Ag(I) est réduit par le Te, qui sert donc à la fois de réducteur et de substrat (**Réaction 3.2**). En effet, l'analyse chimique par ICP-OES a révélé la présence de tellure dans les solutions d'immersion après le processus de cémentation. Ce résultat est une conséquence de l'oxydation des nanostructures de tellure sous forme de Te(IV). Cette réaction d'oxydo-réduction est suivie d'une transformation topotactique (**Réaction 3.3**) impliquant l'ajout d'atomes d'Ag dans la structure du Te [104], [109]. Une incorporation progressive de l'argent se produit dans la structure cristalline hexagonale du tellure. Après 6 h, des nanobâtonnets Ag_2Te riches en Te sont obtenus avec la phase stützite (symétrie hexagonale, P-62m). Ensuite, une transition de phase se produit avec une augmentation de la teneur en Ag dans les nanostructures. Enfin, la synthèse est considérée comme complète après 24 h de réaction, et la stœchiométrie atteint Ag_2Te avec un léger excès d'Ag. Les nanobâtonnets sont cristallisés selon la phase hessite (phase monoclinique, $P12_1/C1$). Les mailles cristallographiques correspondantes aux 3 phases successives sont présentées dans la **Figure 3.27**, mettant en évidence que la symétrie hexagonale des atomes de Te est conservée quelles que soient les phases. Une observation similaire a été rapportée lors de la transformation des nanofils trigonaux de Se en nanofils orthorhombiques d' Ag_2Se , ce qui s'explique par la correspondance topotactique du réseau entre les deux phases. Une transformation similaire de Te hexagonal en Ag_2Te a également été observée et discutée par Moon et al. en termes de changements de volume de la cellule [104]. Dans notre travail, la consommation partielle du tellure peut expliquer la faible augmentation du diamètre (5-30 %) par rapport à l'expansion volumique de 100 % observée dans la littérature lors de la synthèse en présence d'un agent réducteur [104]. Les dimensions finales des nanostructures sont proches des dimensions initiales, suggérant qu'aucune rupture des nanobâtonnets due à la libération de contraintes ne se produit au cours de la transformation.

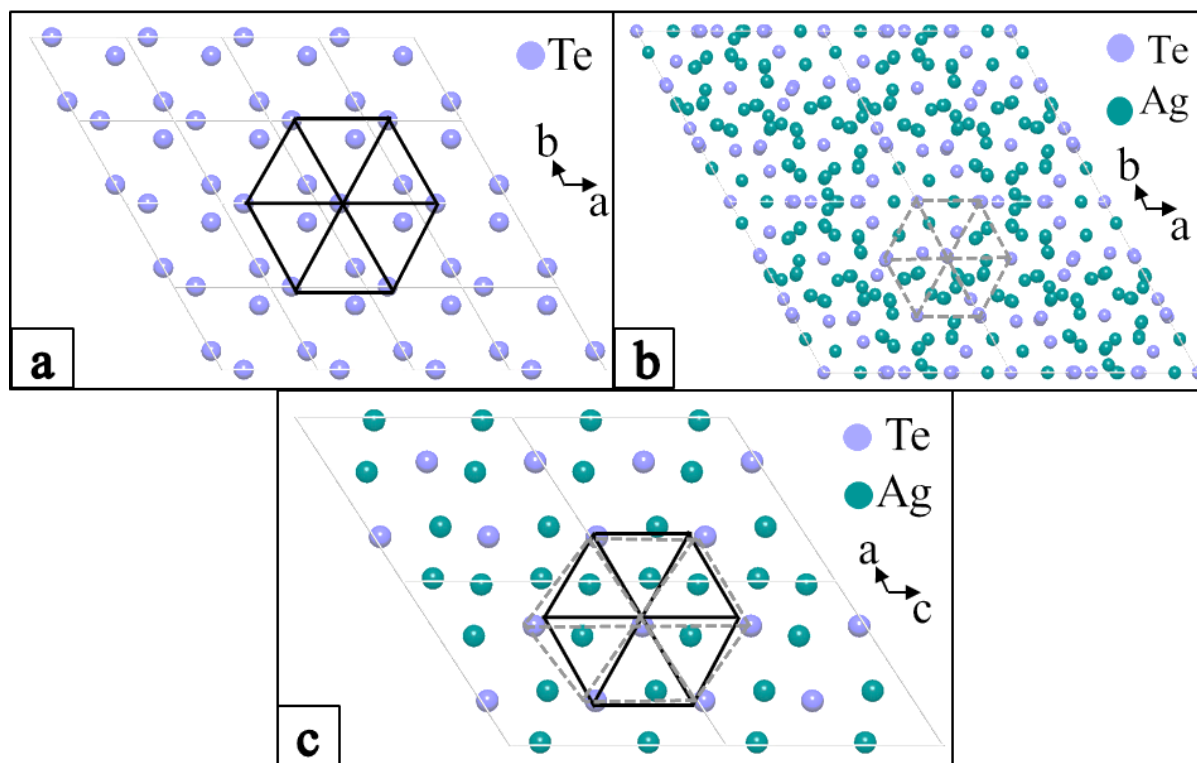


Figure 3.27 : Structure cristalline de : a) Te hexagonal ; b) Stützite hexagonal ; c) Hessite monoclinique.

3.7. Conclusion

Les nanobâtonnets de Te à dimensions optimisées dans le chapitre 2 peuvent être convertis en nanobâtonnets du composé binaire Ag_2Te en conservant la monocristallinité des nanostructures, par un procédé simple d'imprégnation dans une solution aqueuse d' AgNO_3 . La réaction a lieu à température ambiante, sous agitation pendant 24 h (temps optimal). Le Te joue le rôle de réducteur et de substrat en même temps, il n'est donc pas nécessaire d'ajouter un réducteur en solution. La transition de phase du Te hexagonal à l'hessite Ag_2Te monoclinique a lieu en passant par un intermédiaire, la stützite hexagonale. Le mécanisme de synthèse résulte donc d'une cémentation chimique suivie d'une réaction topotactique.

Chapitre 4. Synthèse de nanobâtonnets du composé binaire Cu_2Te

Les nanobâtonnets de Te peuvent être convertis en Cu₂Te, qui constitue une deuxième variété de composés binaires à base de Te autre qu'Ag₂Te pour des applications à température ambiante et jusqu'à 900 K. Cu₂Te possède, comme son homologue Ag₂Te, des propriétés TE intéressantes : une conductivité électrique élevée de 400 S/cm et un facteur de puissance PF égal à 225 μW/(m.K²) [35], [84] supérieurs à ceux du Te ($\sigma_{\text{Te}} = 2 \text{ à } 3,8 \text{ S/cm}$; $\text{PF}_{\text{Te}} = 50\text{-}95 \text{ μW/(m.K}^2\text{)}$) [25], [26], [28]. La conversion s'effectue en présence de Cu(II) et d'un agent réducteur. Les différents paramètres impactant le déroulement de cette deuxième partie ont été détaillés ci-dessous. La littérature existante est peu claire quant au mécanisme réactionnel impliqué (**Chapitre 1. Section 1.4.3.2. Méthodes de synthèse des tellures de cuivre**), ainsi que sur le degré d'oxydation des deux éléments dans le composé Cu₂Te : Cu(I) et Te(-II) ou Cu(0) et Te(0).

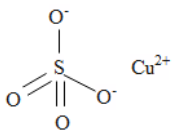
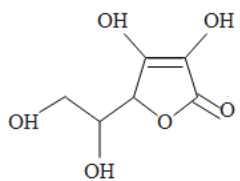

4.1. Conditions expérimentales

Les nanobâtonnets de Te électrodéposés ont été transformés en nanobâtonnets de Cu₂Te par imprégnation dans une solution aqueuse de sulfate de Cu(II) contenant un agent réducteur, selon le même montage que celui présenté sur la **Figure 3.1**. Le Te n'est en effet pas assez réducteur pour jouer ce rôle comme dans le cas de la synthèse d'Ag₂Te. Les potentiels standards des couples Cu²⁺/Cu (0,34 V/ENH), Cu⁺/Cu (0,52 V/ENH) et Cu²⁺/Cu⁺ (0,16 V/ENH) sont inférieurs à celui du couple Te(IV)/Te(0) (0,57 V/ENH) donc un mécanisme similaire à celui de la synthèse d'Ag₂Te au chapitre précédent n'est pas envisageable. Ceci a été vérifié expérimentalement : un film de nanobâtonnets de Te a été plongé dans une solution aqueuse contenant uniquement du CuSO₄. Le Te reste intact même après 15 h d'immersion (DRX, MEB-EDX). L'utilisation d'un agent réducteur tel que l'hydrazine [51], [130], l'EG [205] ou l'acide ascorbique [35], [122] est donc nécessaire pour réduire le Cu(II) et former Cu₂Te.

4.1.1. Réactifs et solvants

Dans le **Tableau 4.1** figurent les réactifs utilisés pour la synthèse de nanobâtonnets de Cu₂Te.

Tableau 4.1 : Réactifs utilisés pour la synthèse de nanobâtonnets de Cu₂Te.

Réactif	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Nanobâtonnets de Te	Te	Synthétisés au laboratoire (Chapitre 2. Section 2.1.9. Bilan de l'optimisation de la taille des nanostructures Te)	ND*
Sulfate de cuivre penta hydraté	CuSO ₄ .5 H ₂ O 	VWR	99,8 %
Acide L-ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆ 	VWR	99 %
Ethylène glycol	C ₂ H ₄ O ₂ 	Fischer Scientific	99,8 %
Hydrazine	N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	99 %
Ammoniaque	NH ₄ OH	Labosi	32 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba	ND*

(* : ND = Non Déterminé)

4.1.2. Conditions générales de synthèse de Cu₂Te

Les nanobâtonnets de Te ($\varnothing_{\text{moy}} = 52 \pm 11$ nm ; $L_{\text{moy}} = 237 \pm 33$ nm) ont été électrodéposés sur Pt activé par HNO₃ puis par H₂SO₄ dans les conditions définies dans le **Chapitre 2. Section 2.1.9. Bilan de l'optimisation de la taille des nanostructures Te**. Pour la réaction de synthèse de Cu₂Te, ils ont été immergés dans 10 mL d'une solution aqueuse de CuSO₄ contenant un

réducteur, sous agitation. Les influences de la nature de l'agent réducteur, du rapport molaire entre les différents réactifs, de la température, ainsi que du temps d'immersion ont été étudiées.

4.2. Choix de l'agent réducteur

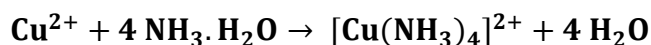
Les réducteurs du Cu(II) les plus utilisés dans la littérature pour la synthèse de Cu₂Te, à savoir l'hydrazine, l'acide ascorbique et l'EG, ont été testés.

4.2.1. Cas de l'hydrazine en milieu ammoniacal

Selon Wang et al., la formation de complexes entre NH₃ et Cu²⁺ permet de contrôler la libération de ce dernier dans le milieu réactionnel. L'ion [Cu(NH₃)₄]²⁺ est décomplexé sous l'action de de N₂H₄ pour se réduire en Cu(0) et réagir ensuite directement avec le Te(0) par réaction topotactique. Le mécanisme proposé par Wang est le suivant [51] :

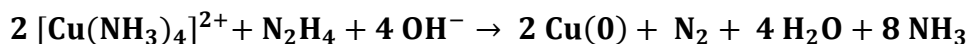
* 1^{ère} étape :

Réaction 4.1



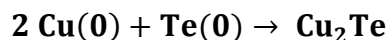
* 2^{ème} étape :

Réaction 4.2



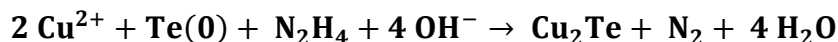
* 3^{ème} étape :

Réaction 4.3



* Réaction globale :

Réaction 4.4



Les conditions expérimentales définies par Wang et al. ont été appliquées [51]. Le dépôt de nanobâtonnets de Te a été immergé dans un mélange d'hydrazine (10 mmol/L) et d'ammoniaque (10 mmol/L) à pH = 12 (ajusté avec NaOH) avec un rapport nN₂H₄/nCu(II) = 5. La réaction a eu lieu sous ultrasons pendant 45 minutes puis 1 h sous agitation mécanique.

Malheureusement, les nanobâtonnets se sont décrochés du substrat sans possibilité de récupération et de caractérisation ultérieure au vu de leur faible quantité (entre 1,5 et 2,5 mg) et de leurs petites dimensions (échelle nanométrique). Un autre essai sans application d'ultrasons a abouti au même résultat.

Conclusion :

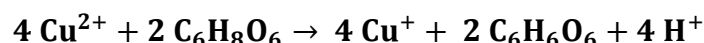
La perte de l'échantillon en solution nous a conduit à éliminer l'hydrazine et à tester un autre réducteur.

4.2.2. Cas de l'acide ascorbique

L'acide ascorbique est connu pour son pouvoir réducteur et a été utilisé comme réducteur des ions Cu²⁺ par Zhou et al. pour la synthèse de Cu₂Te [122]. Le mécanisme suivant a été proposé : l'acide ascorbique réduit Cu²⁺, adsorbé à la surface du Te(0), en Cu(I). Ce dernier provoque la dismutation du Te en Te(-II) et Te(IV) et le Te(-II) formé précipite ensuite le Cu(I) pour donner Cu₂Te [122] :

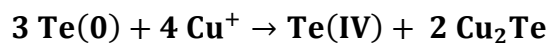
* 1^{ère} étape :

Réaction 4.5



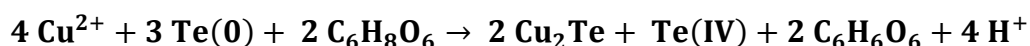
* 2^{ème} étape :

Réaction 4.6



* Réaction globale :

Réaction 4.7



Les premiers essais de conversion du Te en Cu₂Te en présence d'acide ascorbique ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales que Zhou et al. : nC₆H₈O₆/nCu(II) = 2, en utilisant soit de l'eau comme solvant, soit de l'EG comme Zhou et al [122]. L'acide ascorbique étant un réducteur du Cu(II) nous nous sommes posé la question de l'utilité de la présence de

deux réducteurs en solution. Par ailleurs, en l'absence d'EG, la présence de particules orange en suspension est observable lorsque l'on ajoute du Cu(II) dans la solution aqueuse d'acide ascorbique.

Dans les travaux de Zhou et al., le tellure est synthétisé préalablement par voie hydrothermale et aucune indication de quantité de Te utilisée pour la conversion. Nous avons donc placé le Cu(II) en large excès par rapport au Te, comme dans les essais initiaux de conversion en Ag₂Te pour favoriser la transformation, à savoir $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ avec 10 mL de la solution CuSO₄ 10 mM et un dépôt de Te de 0,5 cm².

4.2.2.1. Essais réalisés en solution aqueuse en absence d'EG

Les premiers essais ont été effectués avec une solution aqueuse de Cu(II). Les conditions expérimentales de synthèse sont regroupées dans le **Tableau 4.2** :

Tableau 4.2 : Conditions expérimentales de synthèse de Cu₂Te en l'absence d'EG.

Solution	Concentration	Volume (mL)	Rapport molaire
CuSO ₄	10 mM	10	$n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$
C ₆ H ₈ O ₆	1 M	0,2	$n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$

Le rapport $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ correspond à l'utilisation de 10 mL de la solution CuSO₄ de concentration 10 mM.

Les résultats obtenus sont détaillés ci-dessous.

Résultat DRX

L'analyse par DRX (**Figure 4.1**) montre qu'au bout de 2 h de réaction, les pics correspondant au Te à 27,7 ; 49,8 et 57,1 ° disparaissent totalement. Des pics attribués au tellure de cuivre apparaissent à 24,6 ; 27,5 ; 43,5 et 50,6 °. Ces observations confirment la conversion totale du Te. A noter que le pic du substrat Pt masque le domaine angulaire 2 Theta 35 ° - 47 ° où se situe le pic le plus intense du tellure de cuivre à 45,4 °.

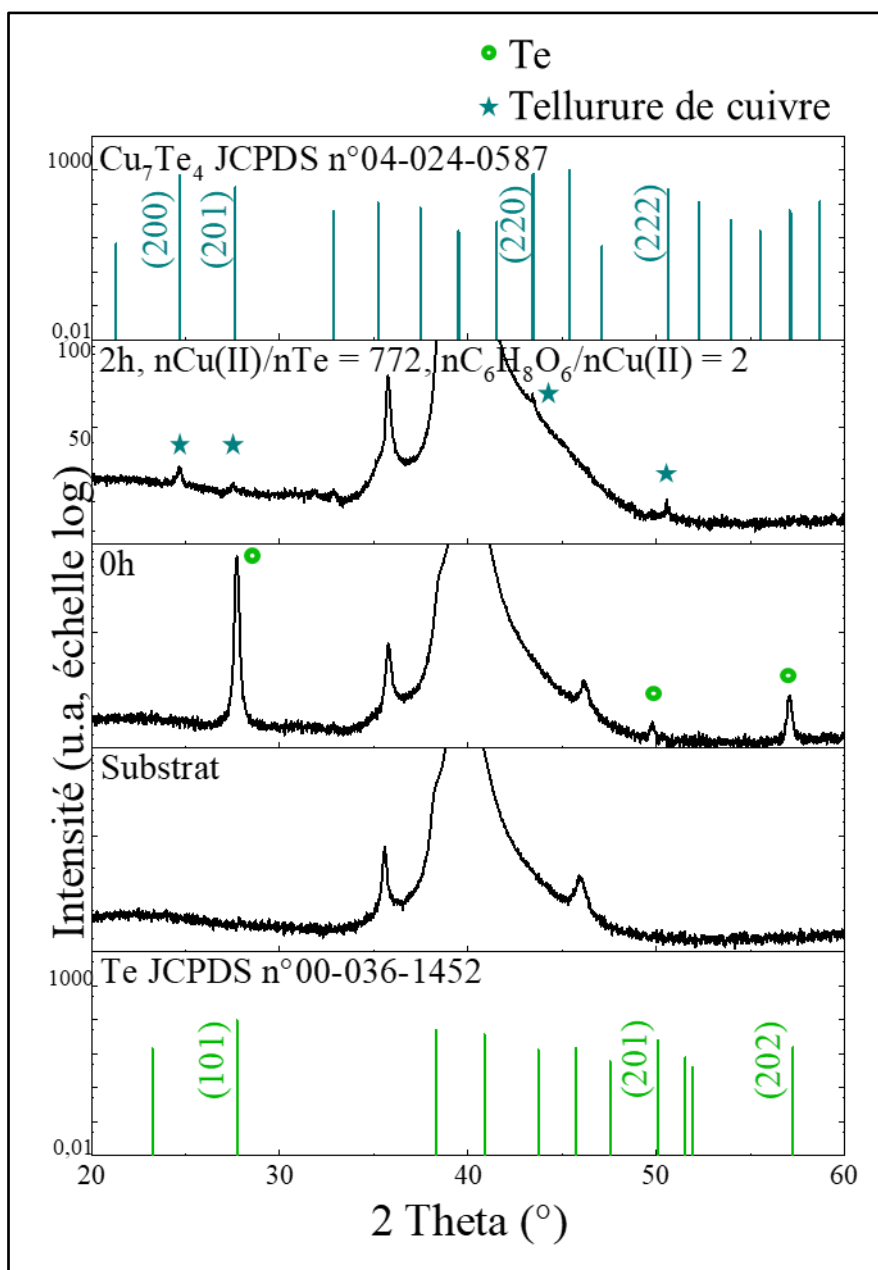


Figure 4.1 : Diffractogrammes des nanobâtonnets avant et après 2 h d’impregnation. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$.

Résultat MEB et EDX-MEB

L’analyse MEB des surfaces après conversion (**Figure 4.2**) révèle la présence de grandes particules sphériques de $\text{Cu}(0)$ en surface du film de nanobâtonnets. Cela peut s’expliquer par l’excès de réducteur par rapport à la stœchiométrie de la réaction de réduction du Cu(II) en Cu(I) . En effet, l’acide ascorbique peut réduire le Cu(II) en $\text{Cu}(0)$, comme le suggère la présence de particules oranges en suspension lors des essais. On peut donc supposer que lorsque la

totalité des nanostructures de Te a été transformée, l'excès d'acide ascorbique réduit le Cu(II) directement en Cu(0) , l'ion Cu^+ n'étant pas stable en solution. De manière complémentaire, nous avons placé des particules de Te commercial de dimensions de 80 à 100 nm (Nanoshell) dans une solution aqueuse d'acide ascorbique (2 M). Cela n'entraîne aucun changement sur les particules de tellure, l'acide ascorbique ne réduisant donc pas le Te.

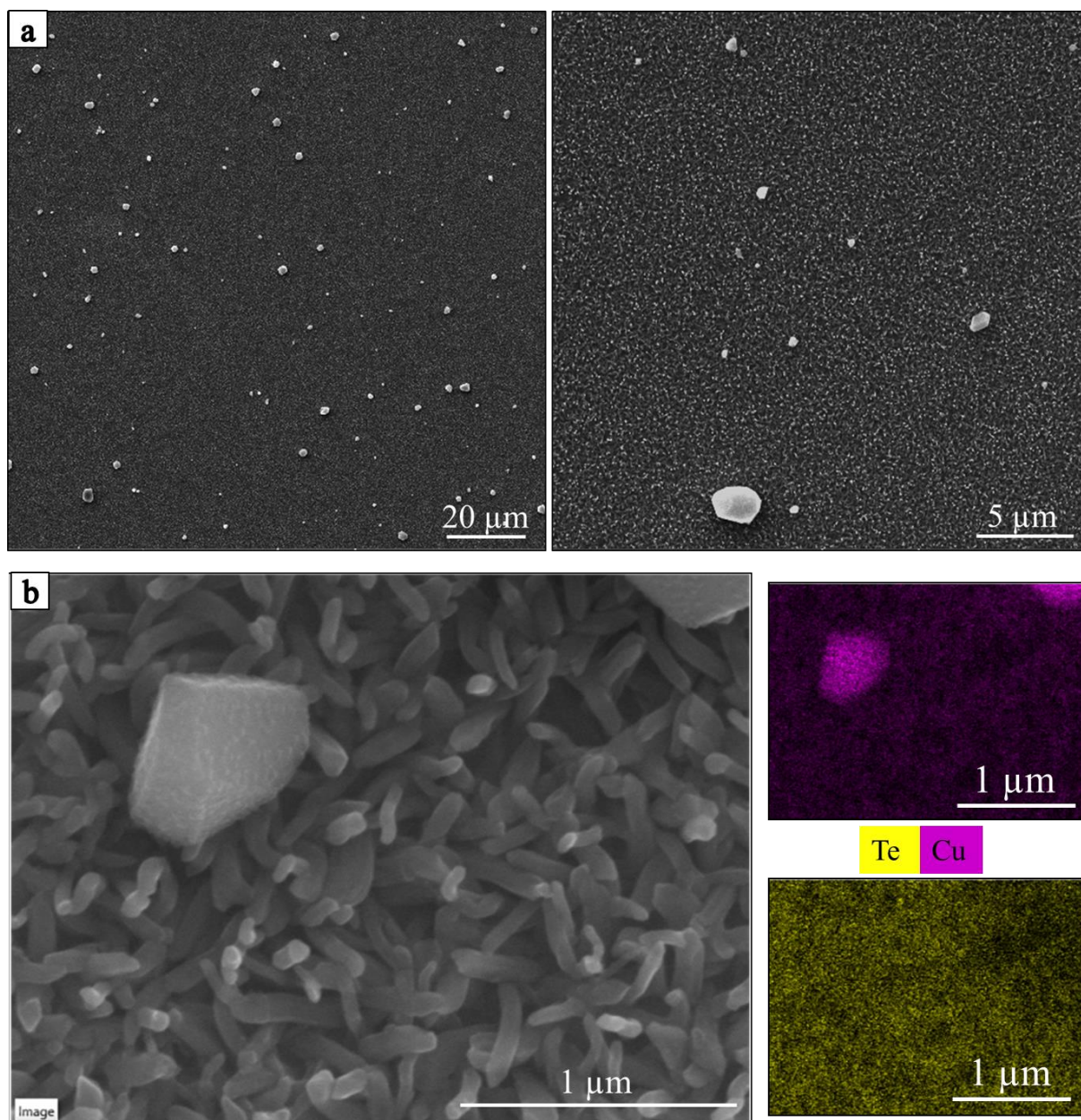


Figure 4.2 : Caractérisation MEB d'un film de nanobâtonnets de Cu_xTe après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$: a) Image MEB ; b) Spectre EDX.

Un zoom (**Figure 4.3**) montre que les nanobâtonnets sont courbés après leur transformation. Par contre, l'augmentation de leurs dimensions n'est pas significative : le diamètre moyen est égal à 63 ± 11 nm et la longueur moyenne correspond à 232 ± 50 nm (mesures pour 10 nanobâtonnets). Les dimensions moyennes initiales des nanobâtonnets de Te sont $\varnothing_{\text{moy}} = 60 \pm 13$ nm ; $L_{\text{moy}} = 191 \pm 41$ nm. Cela va dans le sens d'une consommation d'une partie du Te dans la réaction de dismutation en présence de Cu(I) (**Réaction 4.6**).

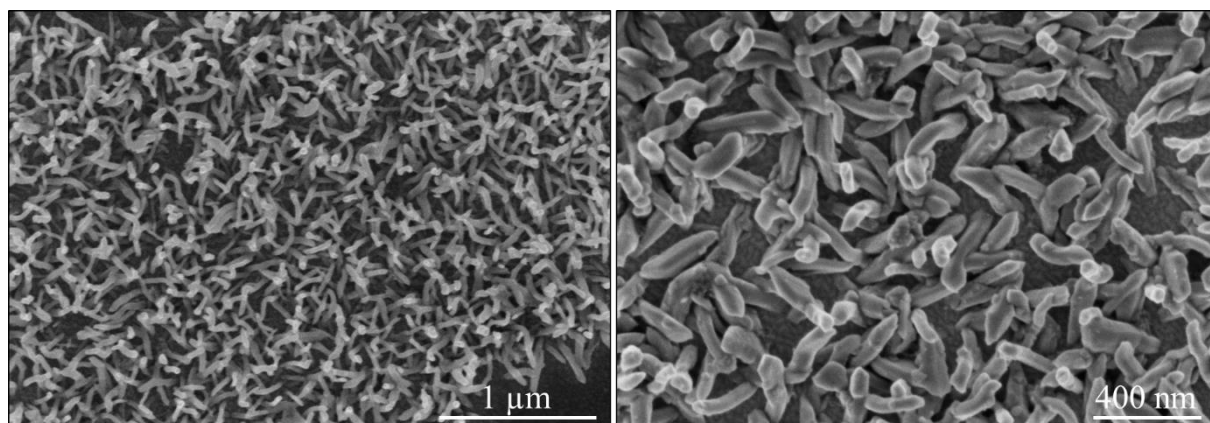


Figure 4.3 : Images MEB d'un film de nanobâtonnets de Cu_xTe après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$.

Résultat ICP-OES

L'analyse ICP-OES, après minéralisation des dépôts par HNO_3 , montre la présence de 84 % (pourcentage atomique) de cuivre. Cette valeur est supérieure à 66 % correspondant à Cu_2Te . Ceci est en accord avec la présence de grains de Cu(0) à la surface des films de Cu_2Te .

Résultat EDX-MET

L'analyse EDX par STEM de nanobâtonnets individuels montre que la composition des nanobâtonnets est homogène et confirme la conversion chimique du Te (**Figure 4.4**).

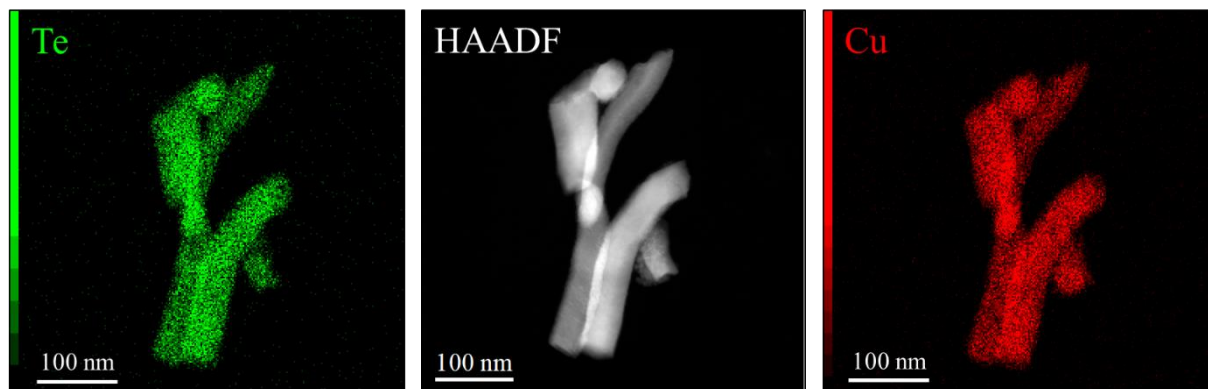


Figure 4.4 : Cartographie X de nanobâtonnets Cu_xTe après 2h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$.

Résultat MET

La **Figure 4.5 a**) ci-dessous présente une image d'un nanobâtonnet courbé. Cette courbure peut être causée par des défauts d'empilement. En effet, des défauts se manifestent par l'apparition de lignes diffuses sur la transformée de Fourier contrairement à ce qui a été observé par Wan et al. [130]. Un défaut de plan est une modification de la séquence d'empilement et peut être soit intrinsèque (retrait d'un plan) soit extrinsèque (ajout d'un plan). Une analyse HR-TEM **Figure 4.6** a permis de mettre en évidence ce type de défauts, qui sont probablement liés à la conversion rapide du Te en Cu_xTe , contrairement au cas de la conversion en Ag_2Te . Malgré la présence de ces défauts locaux, les nanobâtonnets sont toujours monophasés et la maille hexagonale est conservée. Il s'agit de nanobâtonnets indexés à la phase Cu_7Te_4 le long de l'axe de zone [001] (SG : P-3m1) (JCPDS n°04-024-0587). Nous sommes donc en présence d'un composé du type Cu_{2-x}Te .

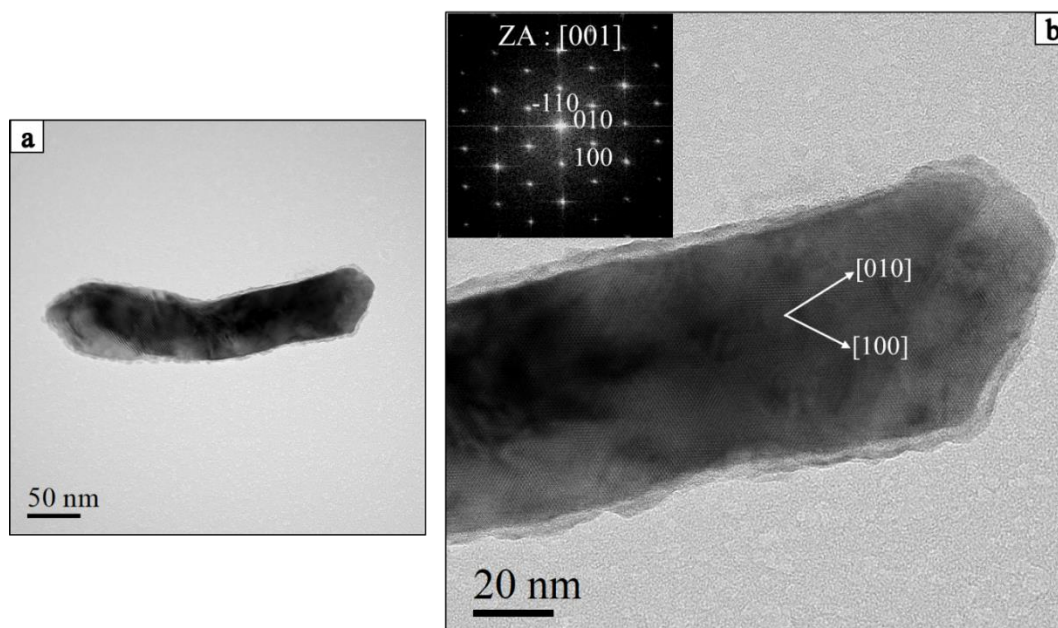


Figure 4.5 : Caractérisation MET de nanobâtonnets Cu_7Te_4 après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$: a) Image MET ; b) Micrographie MET avec transformée de Fourier (FFT) correspondante indexée à la phase Cu_7Te_4 le long de l'axe de zone [001] (SG : P-3m1) (JCPDS n°04-024-0587).

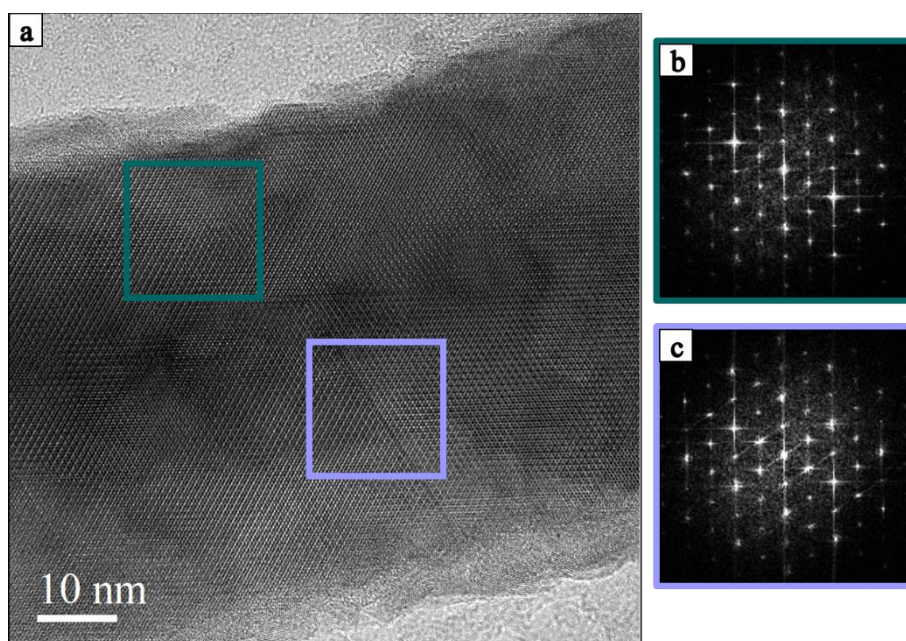


Figure 4.6 : Caractérisation MET de nanobâtonnets Cu_7Te_4 après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$: a) Micrographie HR-TEM ; b) Transformée de Fourier (FFT) correspondant à l'encart vert d'une zone sans défaut d'empilement ; c) Transformée de Fourier (FFT) correspondant à l'encart violet d'une zone avec défaut d'empilement.

4.2.2.2. Essais en solution aqueuse avec EG

Après les essais de synthèse en solution aqueuse, nous avons tenté la synthèse de Cu₂Te avec une solution de Cu(II) dans l'EG (**Tableau 4.3**).

Tableau 4.3 : Composition des solutions utilisées : synthèse de Cu₂Te dans l'EG.

Solution	Concentration	Volume (mL)	Rapport molaire
CuSO ₄ dans EG	600 mM	1,67	nCu(II)/nTe = 7720
C ₆ H ₈ O ₆	1,89 M	12	nC ₆ H ₈ O ₆ /nCu(II) = 23

Résultat

L'analyse DRX du film de nanostructures obtenu dans ces conditions révèle comme précédemment la disparition des pics du Te et l'apparition des pics de Cu₇Te₄ (**Annexe 13**). L'analyse par MEB révèle la présence de particules sphériques à la surface de l'échantillon, qui peuvent être attribuées à Cu, comme dans le cas précédent et comme le suggèrent des analyses EDX ponctuelles (**Figure 4.7**). De plus, les images MET montrent que certains nanobâtonnets sont entourés d'une couche plus claire probablement riche en Cu (**Figure 4.8**). De plus les nanobâtonnets sont courbés, comme précédemment.

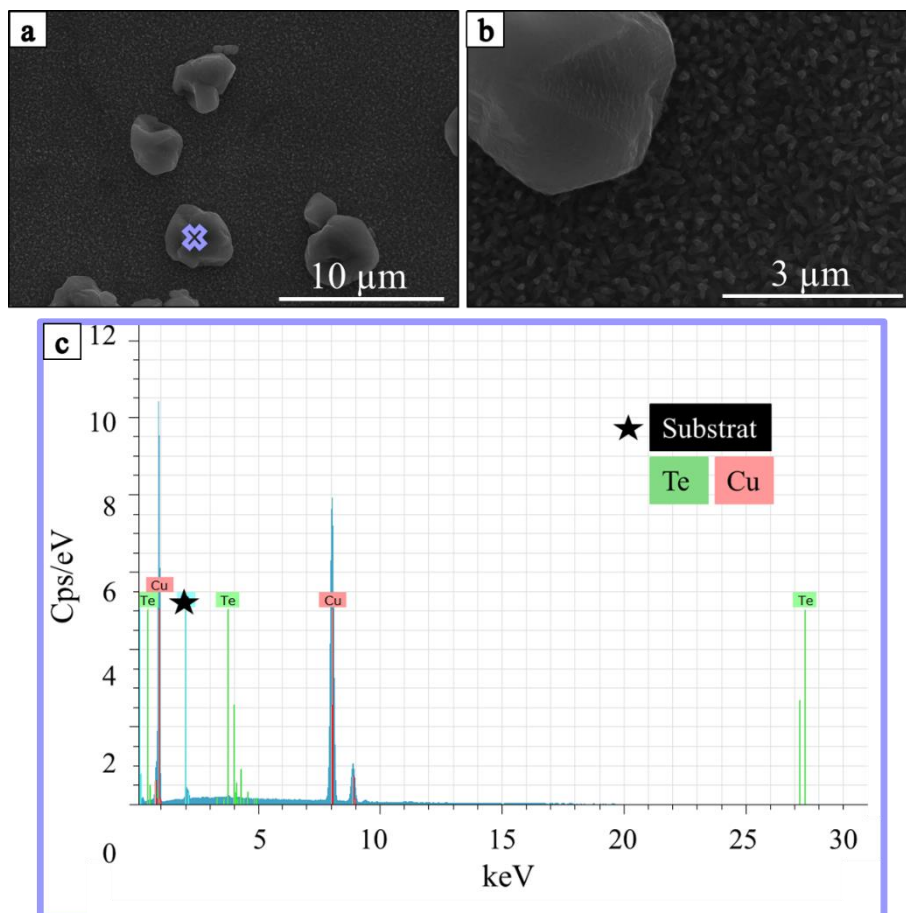


Figure 4.7 : Caractérisation MEB des nanobâtonnets après 2 h d’impregnation dans une solution de $\text{CuSO}_4\text{-EG-C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 7720 : n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 23$) : a) Particules de Cu(0) en surface ; b) Zoom sur les nanobâtonnets ; c) Spectre EDX ponctuel sur une particule de Cu .

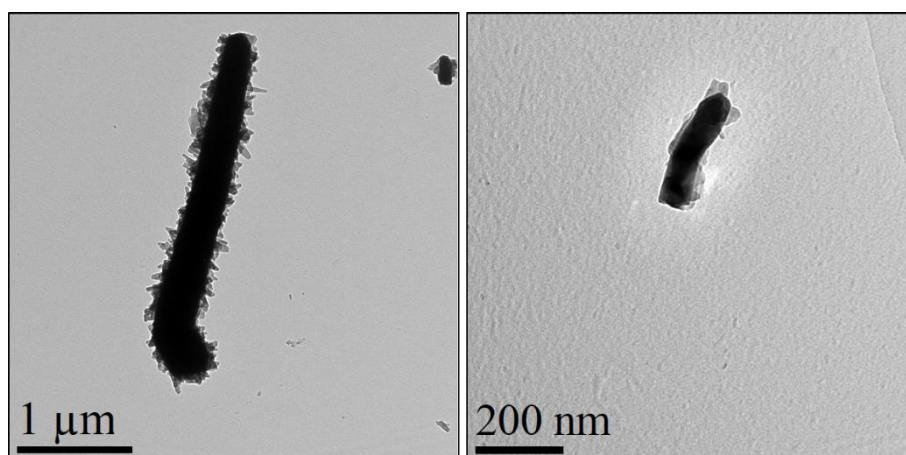


Figure 4.8 : Caractérisation MET de nanobâtonnets après 2 h d’immersion dans une solution $\text{CuSO}_4\text{-EG-C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. ($n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 7720 : n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 23$).

Bilan :

- * L'acide ascorbique, en tant que réducteur, permet la conversion du Te en Cu_xTe.
- * La réaction est possible en milieu aqueux, il n'y a donc pas d'intérêt d'utiliser le solvant organique EG.
- * La réaction de conversion du Te conduit à la formation de Cu_{1,75}Te, en conservant la monocristallinité et la maille hexagonale initiale du Te.
- * La conversion est rapide à température ambiante et 2 h sont suffisantes pour une réaction totale.
- * Les rapports molaires nCu(II)/nTe et nC₆H₈O₆/nCu(II) doivent être optimisés pour éviter la formation de Cu(0) à la surface des films de nanobâtonnets.

4.3. Influence du rapport molaire acide ascorbique/Cu(II)

D'après ce qui précède, une modification du rapport molaire C₆H₈O₆/Cu(II) est nécessaire. Pour cela, ce rapport a été varié entre 0,5 (rapport stœchiométrique, **Réaction 4.5**) et 5 pour étudier son influence sur la réaction de conversion du Te. Les autres conditions expérimentales sont identiques aux essais précédents, en milieu aqueux.

Pour mémoire, nous avons observé en l'absence de Te que l'acide ascorbique réduit le Cu(II) en Cu(0) lorsqu'il est placé en excès par rapport à la stœchiométrie de la **Réaction 4.5** (réduction du Cu(II) en Cu(I)) :

Réaction 4.8



Pour comparaison, le mélange des deux réactifs avec un rapport nC₆H₈O₆/nCu(II) = 0,5 conduit à la formation d'un précipité gris verdâtre. L'identification par DRX montre que le composé est amorphe. Une tentative de traitement thermique a mené à la phase CuSO₄·H₂O (**Annexe 14**).

Résultat DRX

Les diffractogrammes correspondant aux rapports $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5 ; 2$ et 5 (**Figure 4.9**) montrent la disparition des pics du Te ($27,7 ; 49,8$ et $57,1^\circ$) après 2 h d'imprégnation quelle que soit la quantité d'acide ascorbique dans le milieu. De même, les mêmes pics correspondant au tellure de cuivre apparaissent à $24,6$ et $27,5^\circ$ dans les trois cas. Ceci prouve la transformation complète du Te en tellure de cuivre.

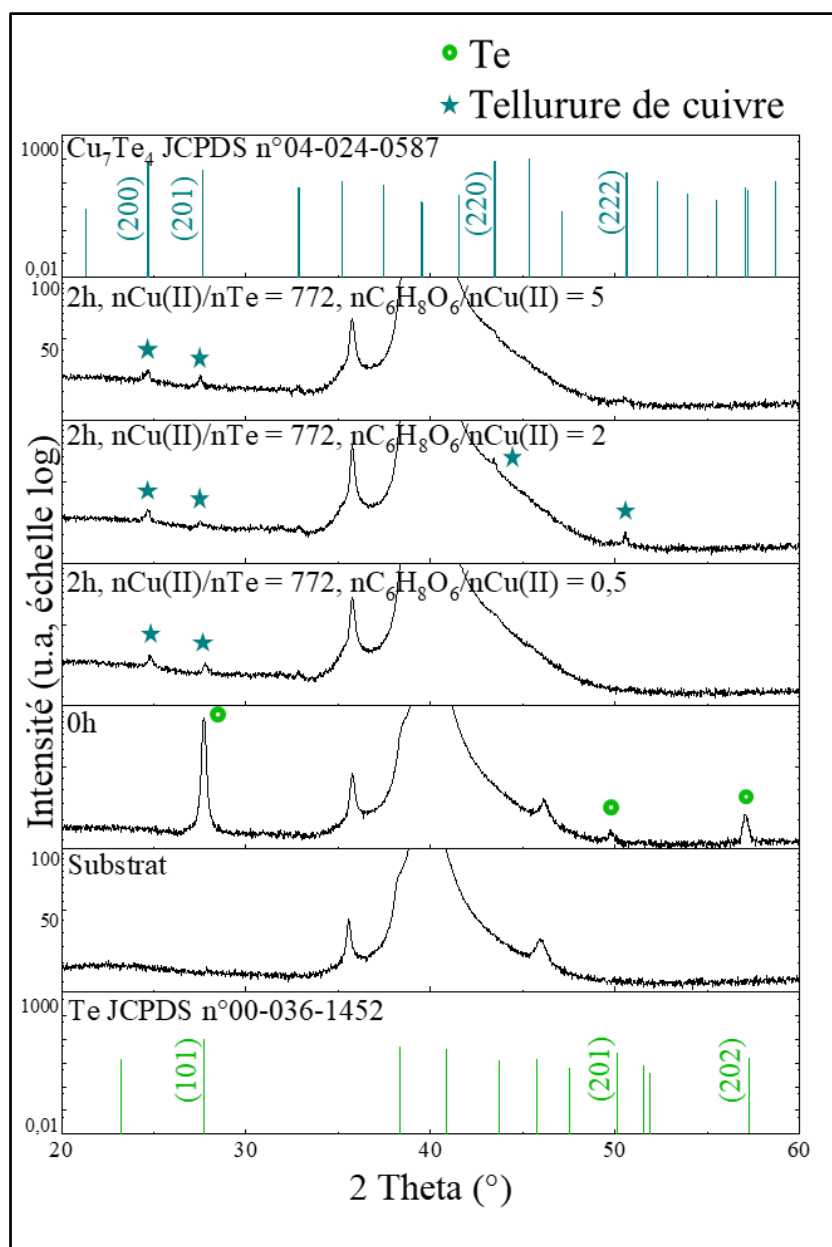


Figure 4.9 : Diffractogrammes des nanobâtonnets après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$, $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5 ; 2$ et 5 .

Résultat MEB et EDX-MEB

Les observations MEB montrent des particules de $\text{Cu}(0)$ qui se forment à la surface des films Te dès que ce rapport est supérieur à 0,5 (**Figure 4.10**). La quantité et la taille de ces particules augmentent avec la quantité d'acide ascorbique ajoutée. En revanche, lorsque le rapport est égal à 0,5, c'est-à-dire que le $\text{Cu}(\text{II})$ et l'acide ascorbique sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la **Réaction 4.8**, aucune particule de $\text{Cu}(0)$ n'est observée.

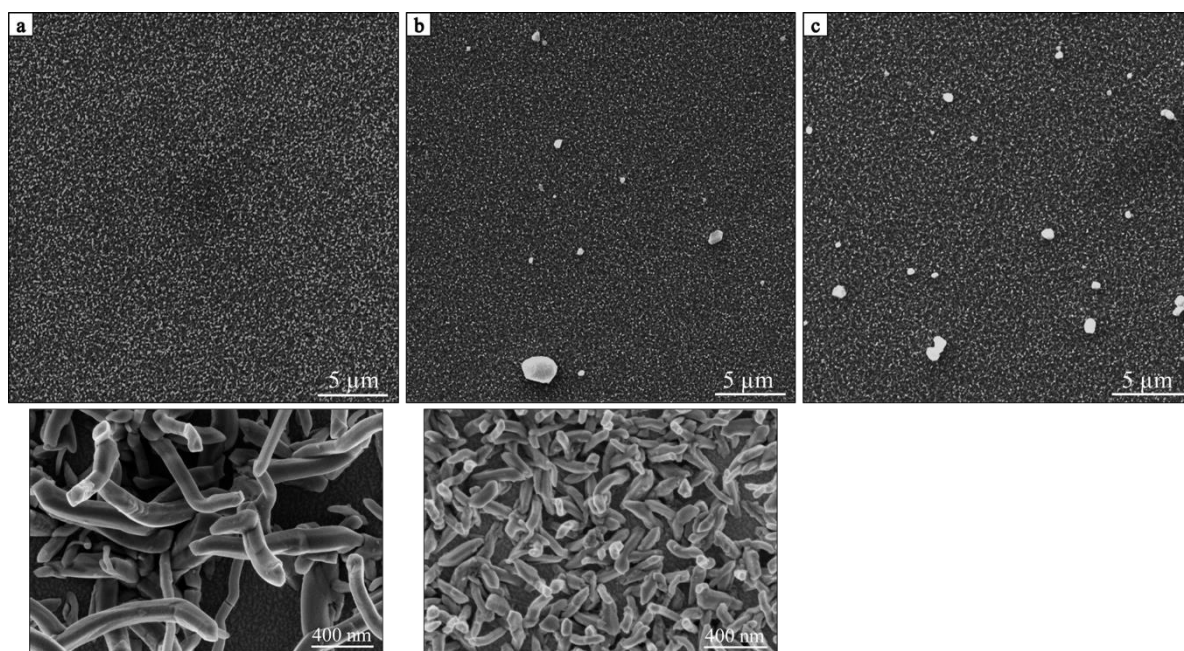


Figure 4.10 : Images MEB de films de nanobâtonnets de Cu_7Te_4 après 2 h d'immersion dans une solution de CuSO_4 ($n\text{Cu}(\text{II})/n\text{Te} = 772$) et : a) $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu}(\text{II}) = 0,5$; b) $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu}(\text{II}) = 2$; c) $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu}(\text{II}) = 5$.

L'analyse EDX (**Figure 4.11**) montre l'homogénéité de la conversion des nanobâtonnets dans le cas de $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu}(\text{II}) = 0,5$ ainsi que dans le cas de l'excès d'acide ascorbique ($n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu}(\text{II}) = 2$) à l'exception des grandes particules de $\text{Cu}(0)$ en surface.

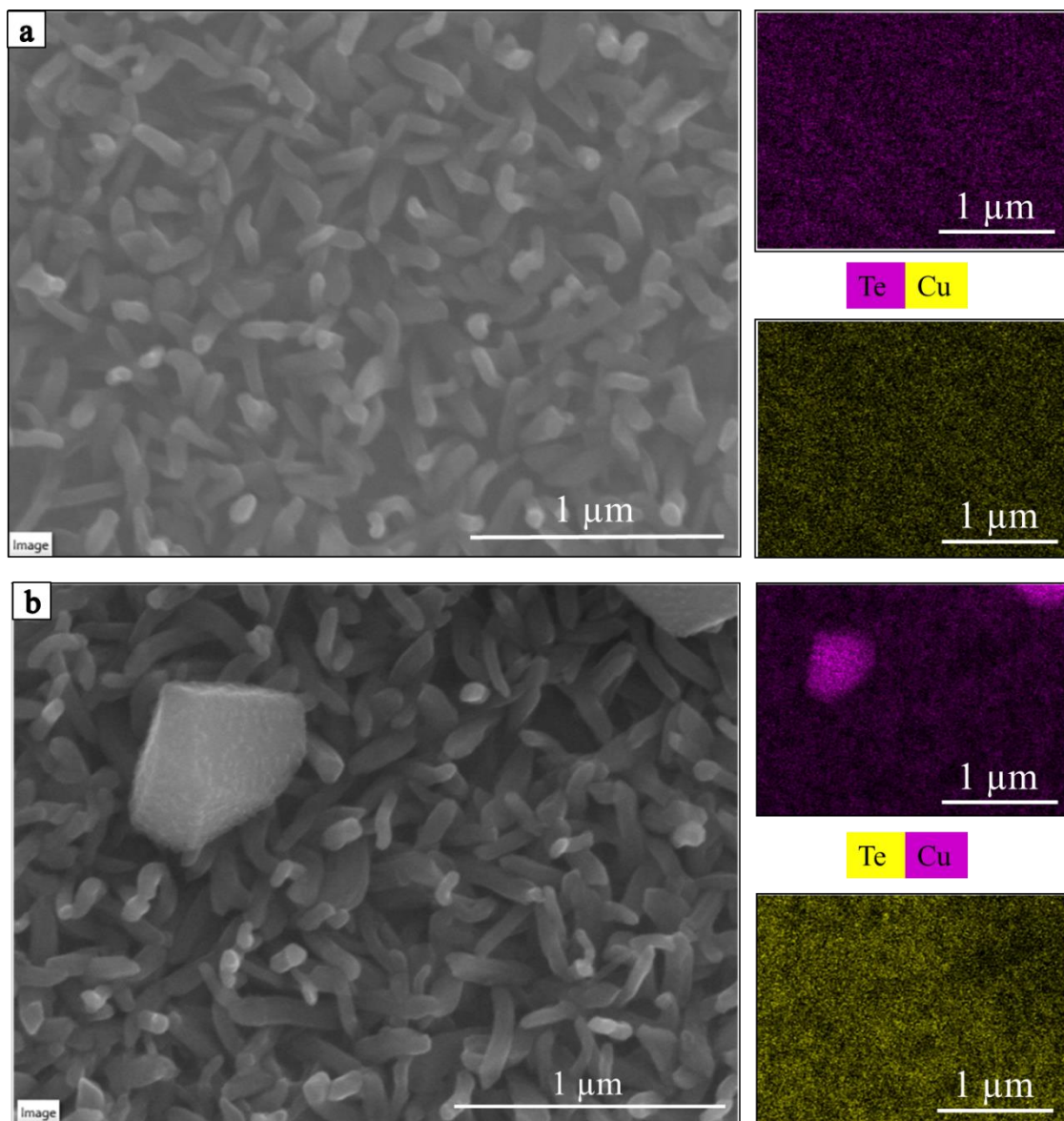


Figure 4.11 : Caractérisation EDX-MEB de films de nanobâtonnets de Cu_7Te_4 après 2 h de réaction avec $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et : a) $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$; b) $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$.

Résultat ICP-OES

L'analyse ICP-OES des films après dissolution montre que le pourcentage atomique de cuivre augmente avec le rapport $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)}$. Avec $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ il est égal à 63 % ce qui correspond à $\text{Cu}_{1,7}\text{Te}$. Le pourcentage atomique de cuivre avec $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$ est égal à 84 % ce qui correspond à un excès de cuivre concordant avec la présence des grains Cu en surface.

Résultat EDX-MET

Il apparaît donc que le rapport optimal $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)}$ soit 0,5, c'est-à-dire le rapport correspondant à la stœchiométrie de la **Réaction 4.7**. Les analyses MET ont donc été poursuivies uniquement sur l'échantillon correspondant.

L'analyse d'un nanobâtonnet individuel montre que sa composition est homogène. Le rapport atomique moyen Cu/Te correspond à $\text{Cu}_{1,78}\text{Te}$ (at % Cu/Te = 1,78) pour l'exemple présenté en **Figure 4.12**.

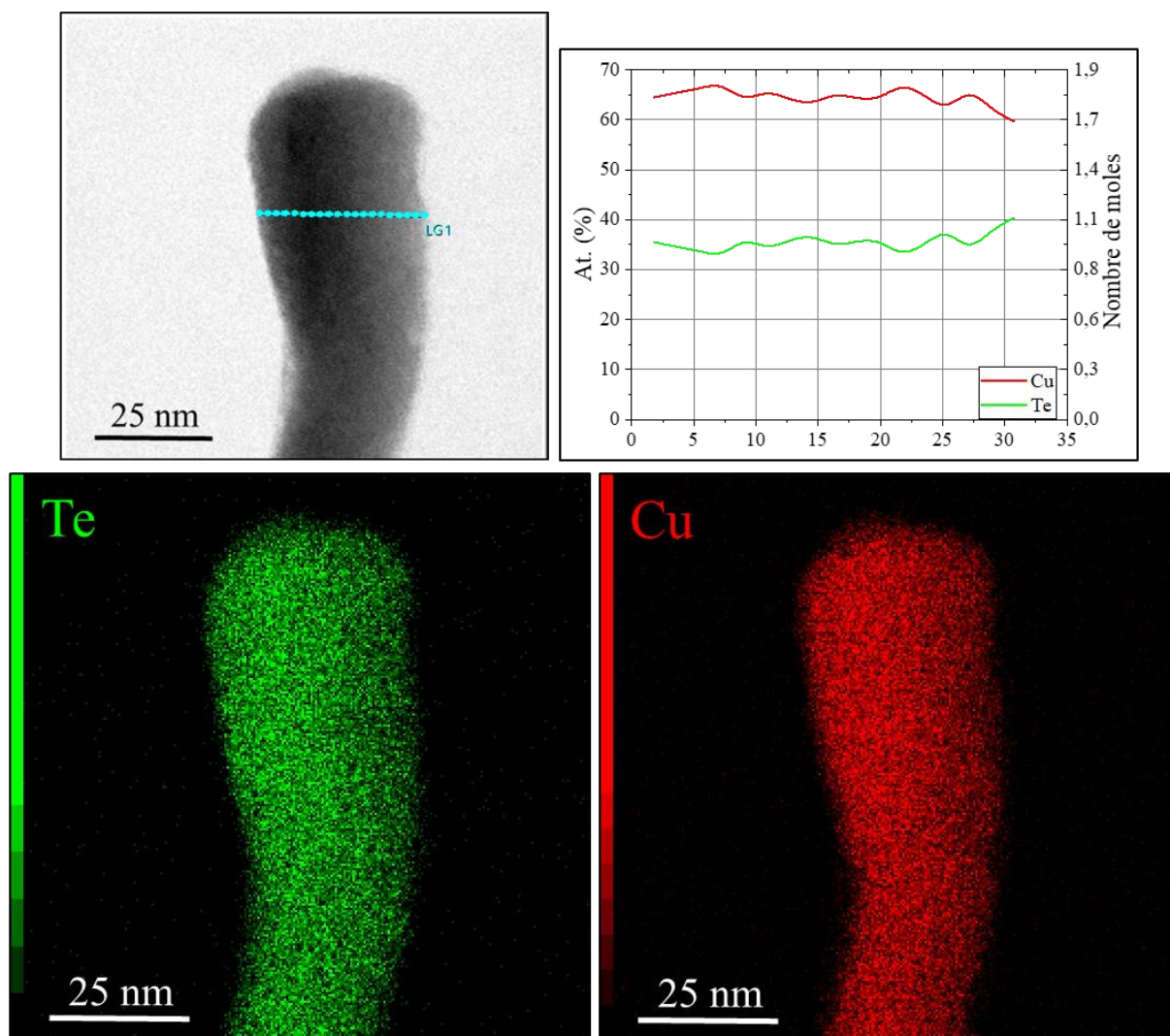


Figure 4.12 : Caractérisation EDX d'un nanobâtonnet : ligne de profil et cartographie X d'un nanobâtonnet Cu_xTe après 2 h d'immersion, $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$.

Résultat MET

Les images MET ci-dessous révèlent comme précédemment la transformation totale du Te hexagonal en des nanostructures courbées mais monocristallines et indexées selon la phase $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ rhomboédrique (**Figure 4.13**). Ce résultat est en accord avec les résultats d'ICP-OES où la composition chimique correspond à $\text{Cu}_{1,7}\text{Te}$. Les défauts d'empilement, suggérés par les lignes diffuses apparaissant sur les FFT, sont révélés par les micrographies HR-TEM (**Figure 4.14**), comme précédemment (**section 4.2.2.1. Résultat MET**). La formation de ces défauts locaux a lieu par glissement continu des plans dans une même direction. Cela explique que les nanobâtonnets apparaissent courbés. Cette observation peut s'expliquer par l'insertion des atomes de $\text{Cu}(0)$ dans la maille hexagonale du Te, dont la direction de croissance initiale est conservée. La monocristallinité est conservée, preuve de la transformation homogène des nanobâtonnets de Te.

Les marches de croissance (Kink) observées sur les bords des nanobâtonnets $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ résultent de la croissance radiale épitaxiale du tellurure de cuivre à la surface des nanobâtonnets de Te (**Figure 4.14**) [204]. L'image HAADF (**Figure 4.15**) présente la structure cristalline hexagonale de $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ le long de l'axe de zone [110]. La symétrie hexagonale est conservée comme le montre le plan de projection de la **Figure 4.15 c** avec la structure cristallographique de référence $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ le long de l'axe de zone [110].

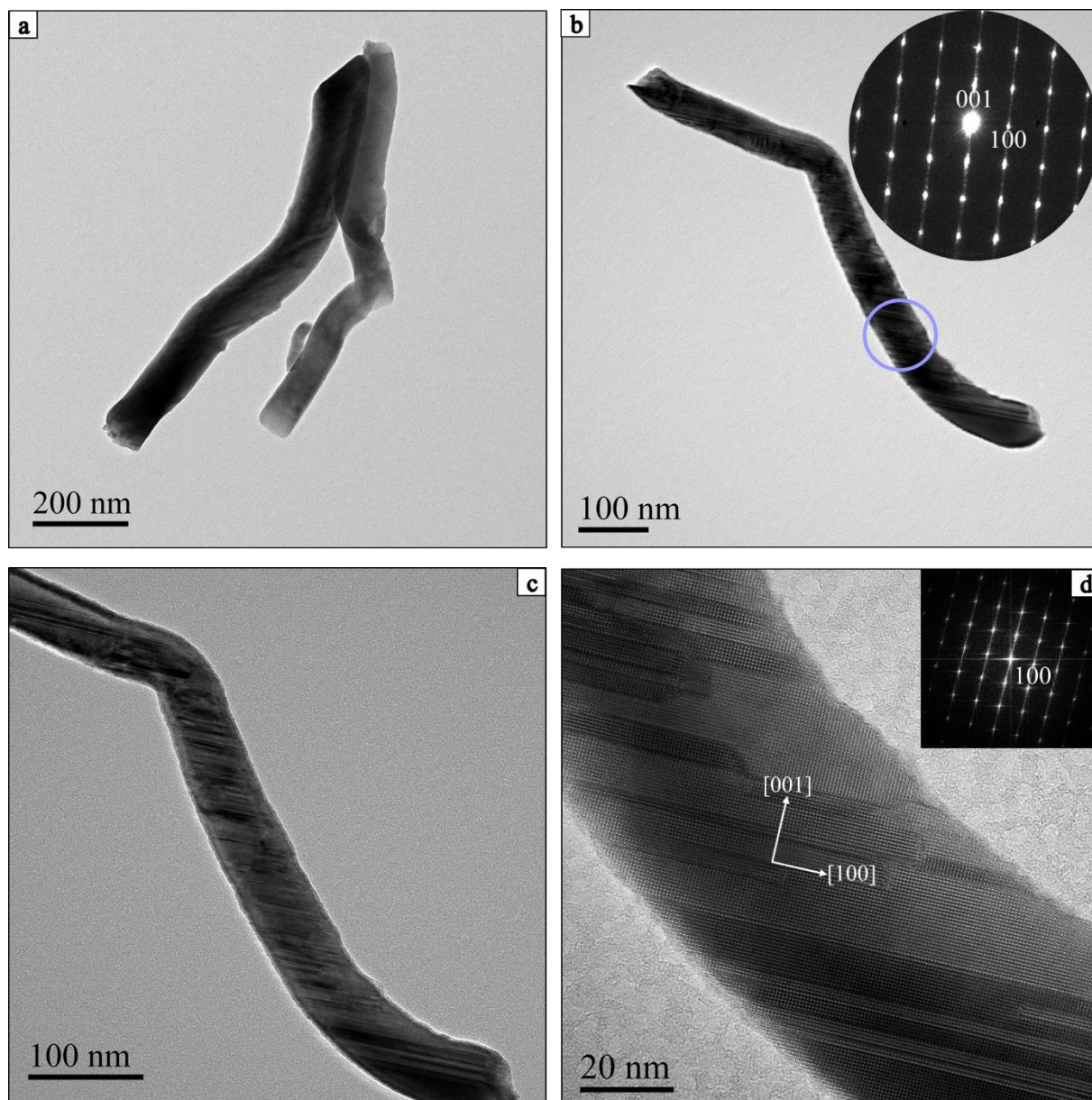


Figure 4.13 : Caractérisation MET de nanobâtonnets de tellurure de cuivre après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Image MET d'un groupe de nanobâtonnets $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, b) Micrographie MET et motif SAED correspondant indexé à la phase $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ le long de l'axe de zone $[010]$ (SG : P-3m1) (JCPDS n°04-024-0587) ; c) Micrographie HR-TEM ; d) Zoom sur la structure cristallographique de $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ le long de l'axe de zone $[010]$ avec transformée de Fourier (FFT).

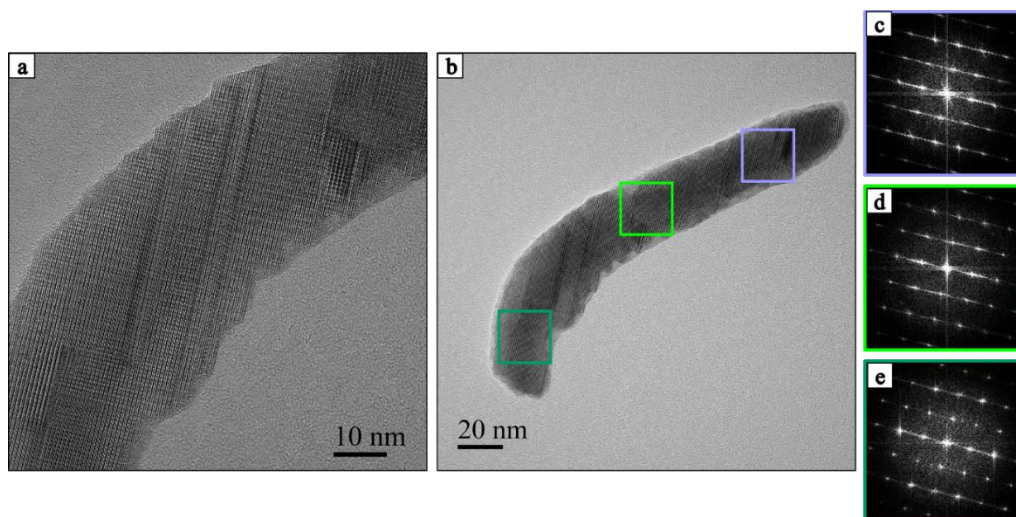


Figure 4.14 : Caractérisation MET d'un nanobâtonnet de $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ après 2 h d'immersion $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Zoom sur la micrographie HR-TEM ; b) Micrographie HR-TEM ; c) Transformée de Fourier (FFT) correspondant à l'encart violet d'une zone avec défauts d'empilement ; d) Transformée de Fourier (FFT) correspondant à l'encart vert clair d'une zone avec défauts d'empilement ; e) Transformée de Fourier (FFT) correspondant à l'encart vert foncé d'une zone sans défauts d'empilement.

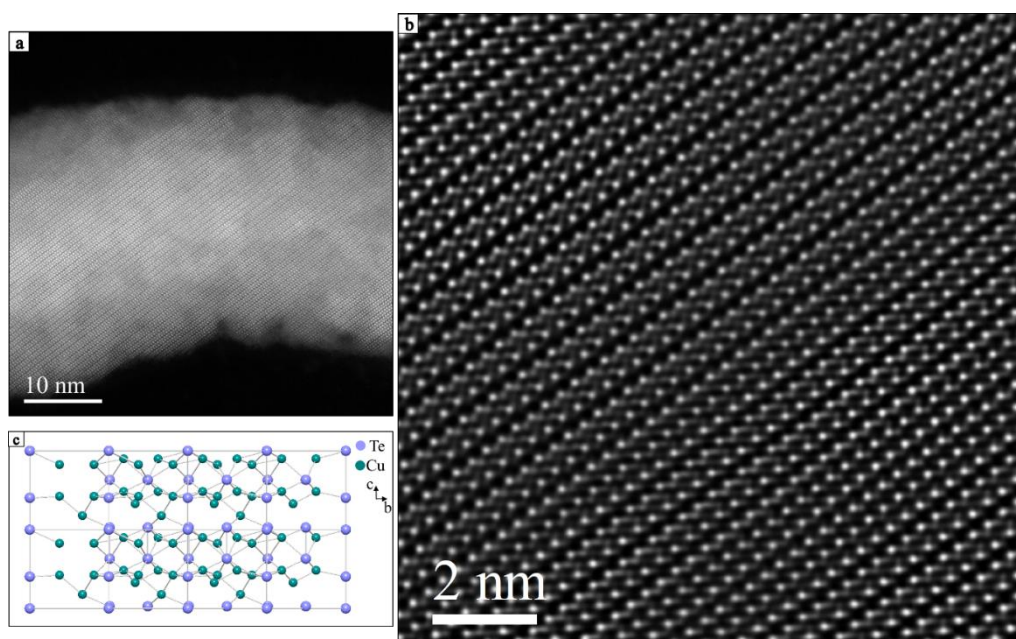


Figure 4.15 : Caractérisation HAADF d'un nanobâtonnet $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ après 2 h d'immersion $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Image HAADF ; b) Structure cristallographique de $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ le long de l'axe de zone $[110]$; Structure cristallographique de référence $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ le long de l'axe de zone $[110]$.

Conclusion :

La réaction de conversion du Te en Cu_{1,75}Te avec nCu(II)/nTe = 772 est optimale avec un rapport nC₆H₈O₆/nCu(II) = 0,5 conduisant à la synthèse de nanobâtonnets monocristallins.

4.4. Influence du rapport molaire Cu(II)/Te

Nous avons également étudié l'influence du rapport nCu(II)/nTe, en conservant nC₆H₈O₆/nCu(II) = 0,5. Pour cela, n Cu(II)/nTe a été varié entre 2 et 772. Les concentrations des solutions Cu(II) et d'acide ascorbique ont été ajustées par dilution à partir des solutions mères à 10 mM et 1 M respectivement. Selon les travaux publiés, Zhou et al. [122] et Park et al. [35] utilisent un rapport molaire égal à 2.

Résultat DRX

Les résultats DRX utilisés comme indicateur de la conversion du Te montrent que seul un très large excès de Cu(II) par rapport au Te nCu(II)/nTe = 772 permet d'avoir une transformation totale du Te après 2 h d'immersion (**Figure 4.16**). C'est le seul cas où les pics correspondants au Te à 27,7 ; 49,8 et 57,1 ° disparaissent complètement et où l'on observe l'apparition des pics correspondant au tellure de cuivre à 24,6 et 27,5 °.

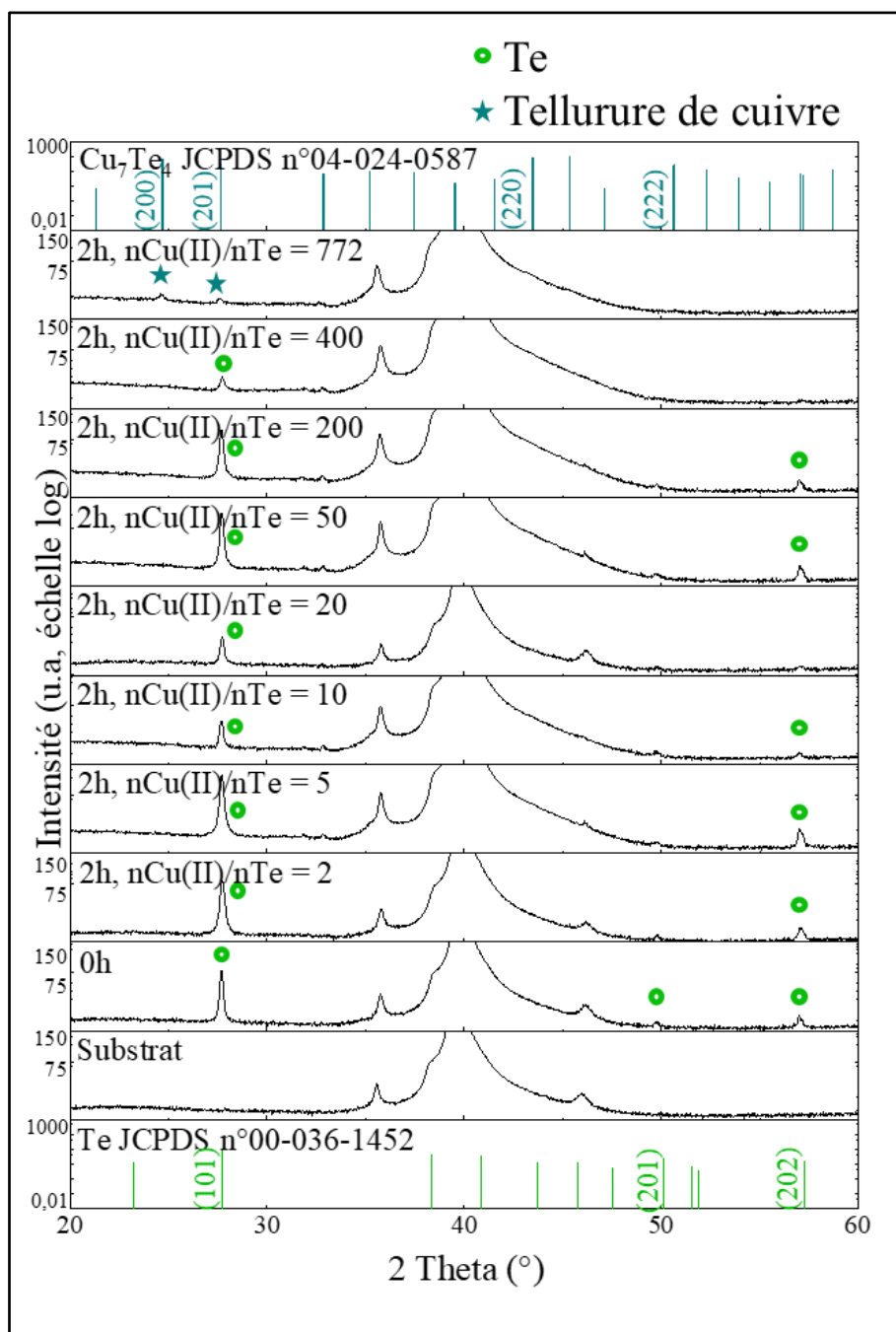


Figure 4.16 : Diffractogrammes des nanobâtonnets après 2 h de réaction. $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ et avec différents rapports molaires $n\text{Cu(II)}/n\text{Te}$.

Résultat MEB

Les nanobâtonnets apparaissent courbés avec un aspect de surface modifié après imprégnation, notamment pour les rapports 400 et 772 (**Figure 4.17**).

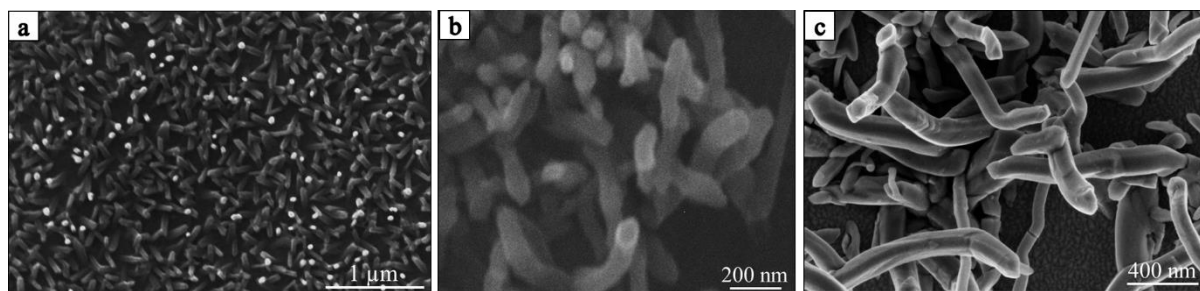


Figure 4.17 : Images MEB d'un film de nanobâtonnets après 2 h de réaction. $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ et $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} =$: a) 5 ; b) 400 ; c) 772.

Dans le cas du rapport $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$, le suivi DRX réalisé sur 24 h et les analyses EDX-MET montrent qu'aucune conversion du Te n'a eu lieu (**Annexe 15**).

Résultat ICP-OES

Le pourcentage atomique de cuivre mesuré par ICP-OES après minéralisation des nanobâtonnets obtenus avec $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 400$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ est égal à 11 %. Avec $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$, il est égal à 63 % ($\text{Cu}_{1,7}\text{Te}$). Ces résultats confirment que la conversion n'est pas complète pour des rapports molaires inférieurs à $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$.

Résultat EDX-MET

L'analyse EDX montre que pour les rapports $n\text{Cu(II)}/n\text{Te}$ inférieurs à 772, les nanobâtonnets ne sont composés que de Te, ce qui confirme l'analyse DRX. De plus, ils sont oxydés en surface (**Figure 4.18**).

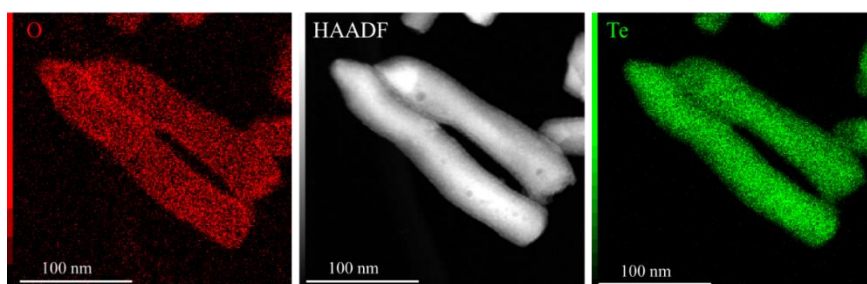


Figure 4.18 : Cartographie X de nanobâtonnets de Te après 2 h d'immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 400$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$.

Résultat MET

La **Figure 4.19** ci-dessous confirme que la conversion du Te hexagonal en $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ n'a pas eu lieu lorsque le rapport $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 400$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ sont utilisés au contraire de ce qui a été observé avec $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$. Les nanobâtonnets sont indexés avec la phase Te hexagonale le long de l'axe de zone $[010]$ (SG : P3_121) (JCPDS n°00-036-1452).

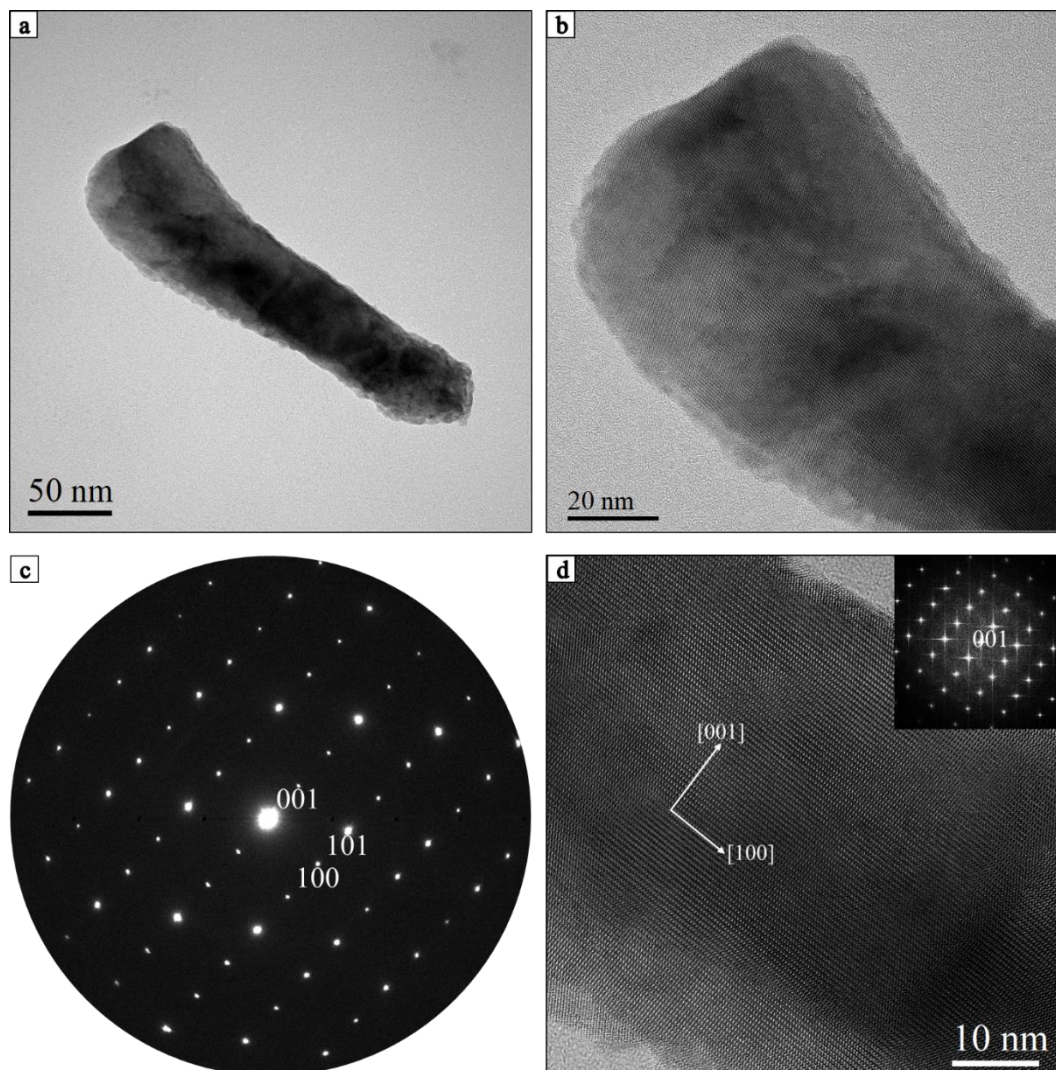


Figure 4.19 : Caractérisation MET d'un nanobâtonnet après 2 h d'immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 400$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Image MET d'un nanobâtonnet ; b) Micrographie HR-TEM ; d) motif SAED correspondant indexé à la phase Te le long de l'axe de zone $[010]$ (SG : P3_121) (JCPDS n°00-036-1452) ; c) Zoom sur la micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT).

Ces résultats ne sont pas en accord avec les travaux de Zhou et al. qui obtiennent une conversion complète pour $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$. Toutefois, dans leurs travaux, ces auteurs soulignent l'importance de l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel. En effet, Zhou et al. ajoutent l'acide ascorbique après avoir mélangé le Te et le Cu(II) [122] afin de favoriser la réaction à la surface du Te par adsorption du Cu(II), ce qui n'est pas notre cas. Nous avons donc réalisé un essai de conversion en ajoutant l'acide ascorbique 15 minutes après introduction du dépôt de Te dans la solution de Cu(II). La conversion du Te en Cu₂Te n'est cependant toujours pas complète même après 24 h. Les mêmes observations ont été obtenues en augmentant le rapport $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)}$ à 2. La différence principale avec les travaux de Zhou et al. demeure l'utilisation dans leur cas de l'EG.

Conclusion :

- La conversion du Te en Cu₂Te n'est possible qu'en présence d'un large excès de Cu(II).
- Le rapport $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ avec un rapport $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ permet d'obtenir le composé Cu_{1,75}Te sans formation de particules de Cu(0) en surface.

4.5. Influence de la température

Park et al. ont appliqué le même protocole expérimental que Zhou et al., mais à une température de 90 °C dans l'EG [35]. Pour cela, un essai à 90 °C en utilisant les rapports stœchiométriques $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ en solution aqueuse a été effectué pour étudier si l'augmentation de température permet une conversion du Te dans nos conditions expérimentales.

Résultat DRX

Après imprégnation dans le CuSO₄ à 90 °C, les pics de Te restent toujours visibles même après 6 h pour $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ (Figure 4.20). L'intensité du pic à 27,7 ° reste la même au cours du temps.

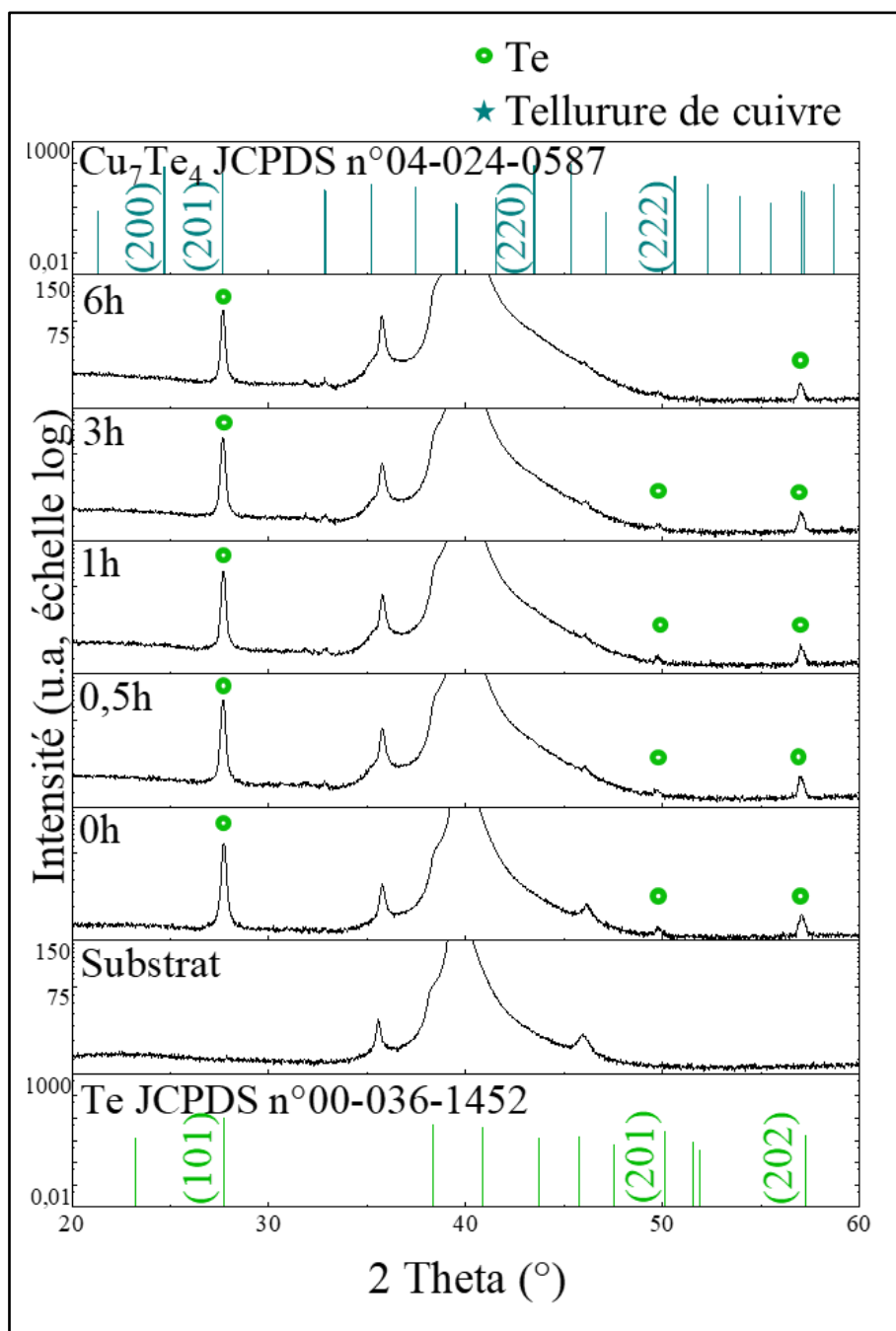


Figure 4.20 : Diffractogrammes des nanobâtonnets au cours du temps. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$. $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$.

Résultat MEB

Les images MEB ci-dessous (**Figure 4.21**) montrent que l'aspect des nanobâtonnets ne change pas : aucune courbure ni d'augmentation de diamètre ne sont observées.

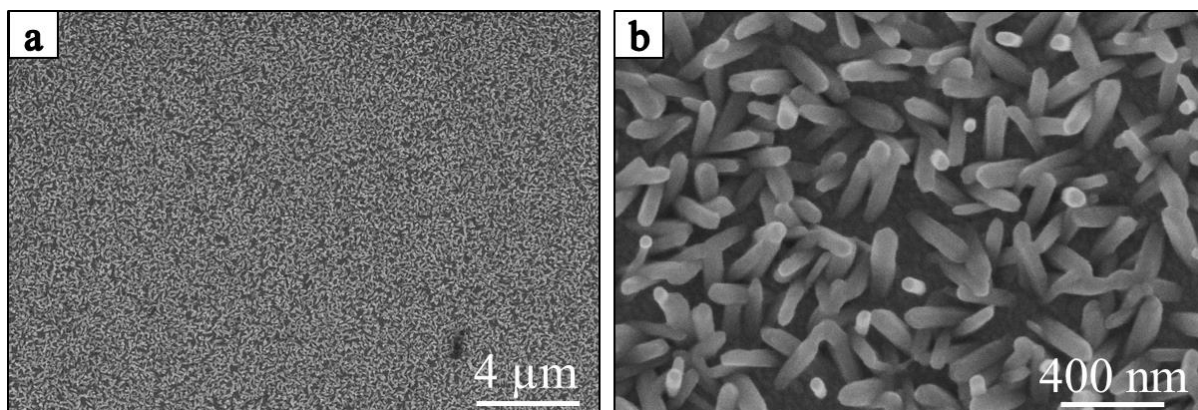


Figure 4.21 : Images MEB d'un film de nanobâtonnets après 6 h d'immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$. $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$.

Résultat ICP-OES

Le pourcentage atomique de cuivre mesuré par ICP-OES après minéralisation des dépôts obtenus avec $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ à $90\text{ }^\circ\text{C}$ est égal à 19 %. Ce résultat indique une conversion incomplète du Te.

Résultat EDX-MET

Les nanobâtonnets isolés caractérisés avec l'EDX du MET indiquent la présence d'un faible pourcentage atomique de cuivre de $30 \pm 8\%$, uniquement à la surface des nanobâtonnets (**Figure 4.22**). Il s'agit donc de structures cœur@coquille Te@Cu .

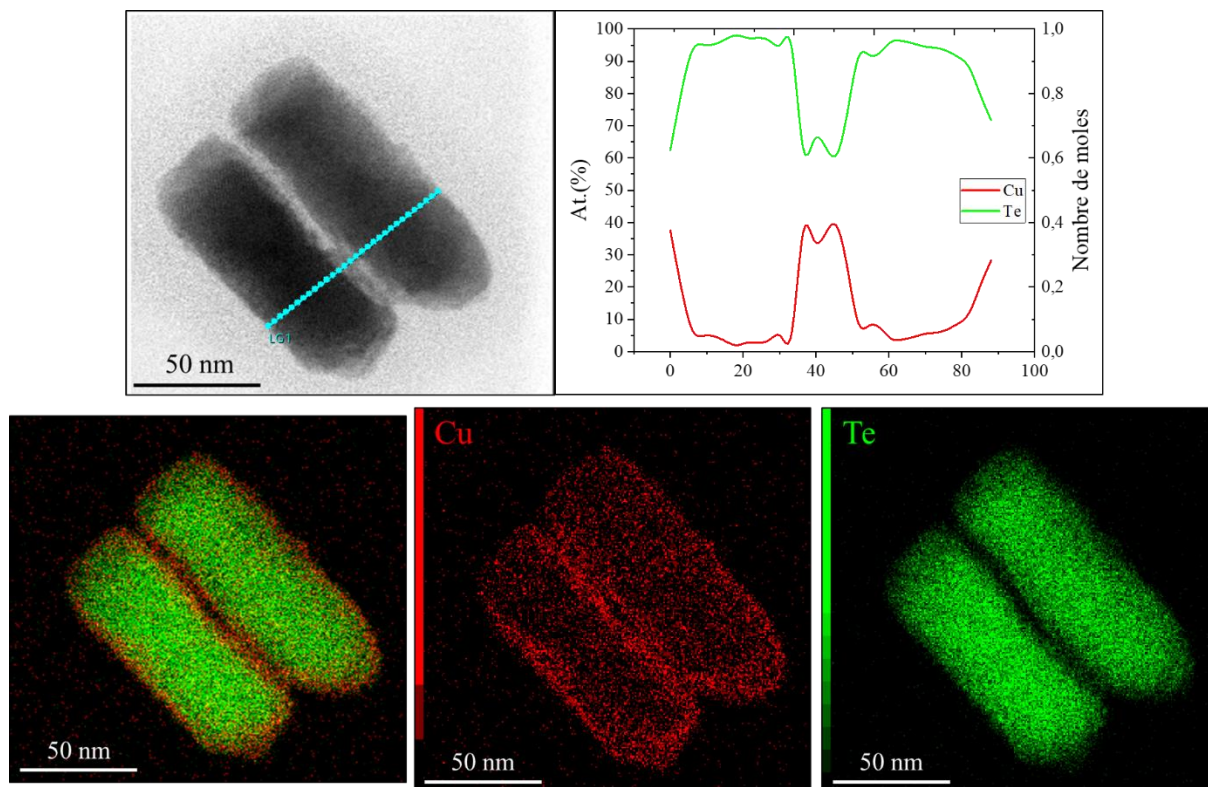


Figure 4.22 : Analyse de ligne de profil et cartographie X de nanobâtonnets Te@Cu après 6 h d’immersion. $n_{\text{Cu(II)}}/n_{\text{Te}} = 2$ et $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}/n_{\text{Cu(II)}} = 0,5$. $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$.

Résultat MET

Les analyses de diffraction électronique MET confirment la formation de structures cœur@coquille avec les nanobâtonnets Te enrobés d’une couche de Cu. Les phases du cœur sont indexées à la phase Te hexagonal le long de l’axe de zone [010] (SG : $P3_121$) (JCPDS n°00-036-1452) (**Figure 4.23** ; **Figure 4.24**).

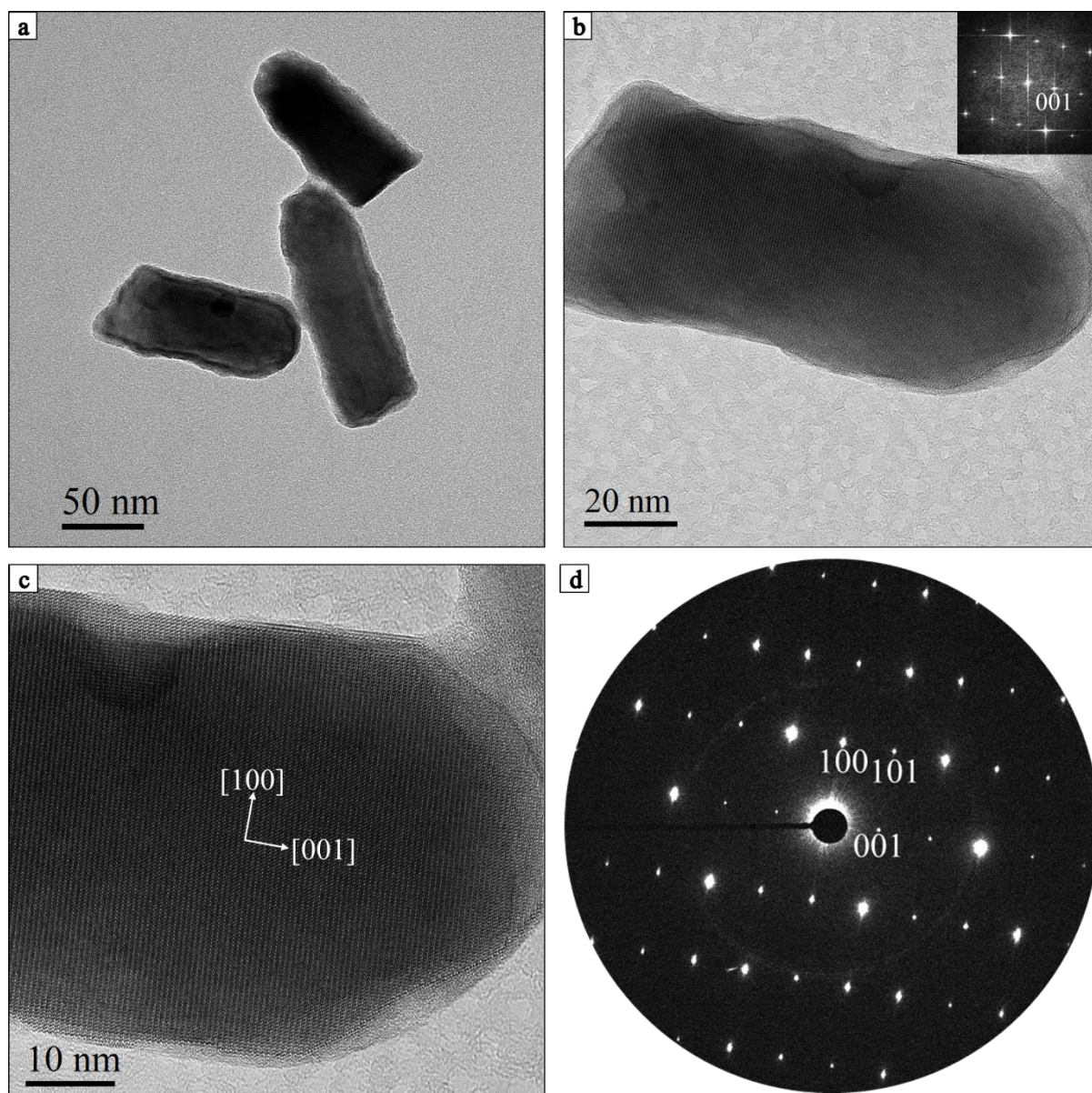


Figure 4.23 : Caractérisation MET de nanobâtonnets Te@Cu après 6 h d’immersion. $n_{\text{Cu(II)}}/n_{\text{Te}} = 2$ et $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}/n_{\text{Cu(II)}} = 0,5$. $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$. a) Image MET d’un groupe de nanobâtonnets ; b) Micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT) ; c) Zoom sur la micrographie HR-TEM ; d) Motif SAED correspondant indexé à la phase Te le long de l’axe de zone $[010]$ (SG : P3_121) (JCPDS n°00-036-1452).

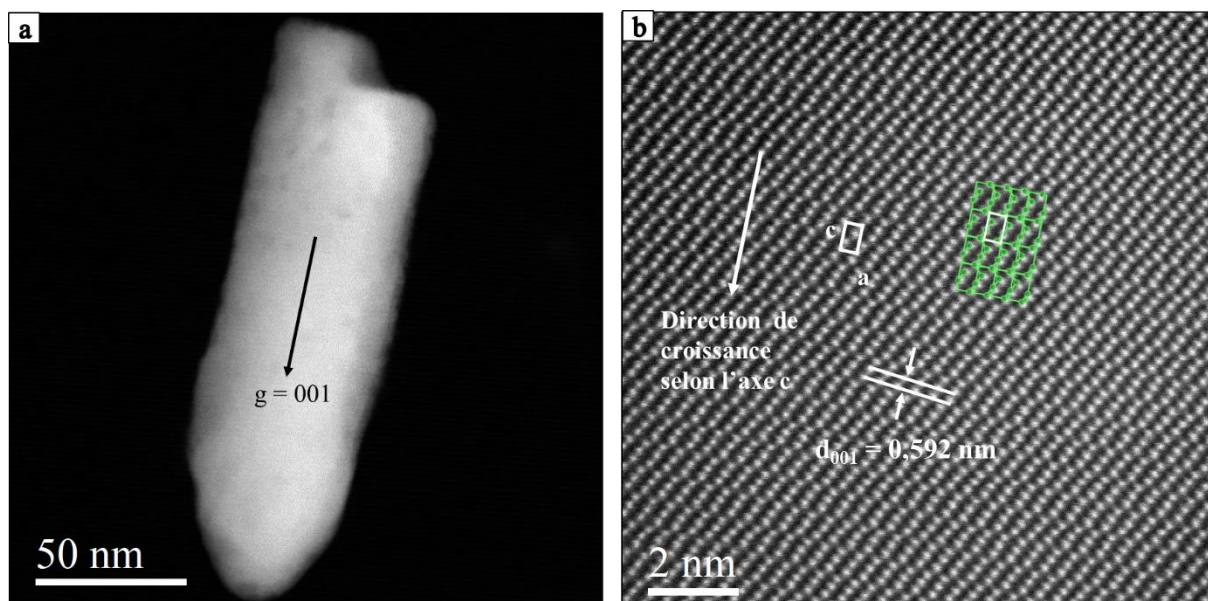


Figure 4.24 : Caractérisation HAADF d'un nanobâtonnet Te@Cu après 6 h d'immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$. $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$. a) Image HAADF ; b) Structure cristallographique du Te le long de l'axe de zone [010].

Conclusion :

- L'augmentation de la température ne permet pas d'obtenir la conversion du Te en Cu_xTe dans les proportions stœchiométriques $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$.
- En revanche, dans ces conditions, des nanobâtonnets coeur@coquille Te@Cu sont obtenus.

4.6. Influence du temps de réaction

Une fois les rapports de concentration des différents réactifs optimisés, nous avons étudié l'influence du temps de réaction sur la conversion du Te en $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ dans ces conditions optimales.

Résultat DRX

Nous observons que les pics du Te disparaissent après 15 min d'imprégnation (**Figure 4.25**). Par conséquent, la réaction de conversion du Te en $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ est une réaction rapide.

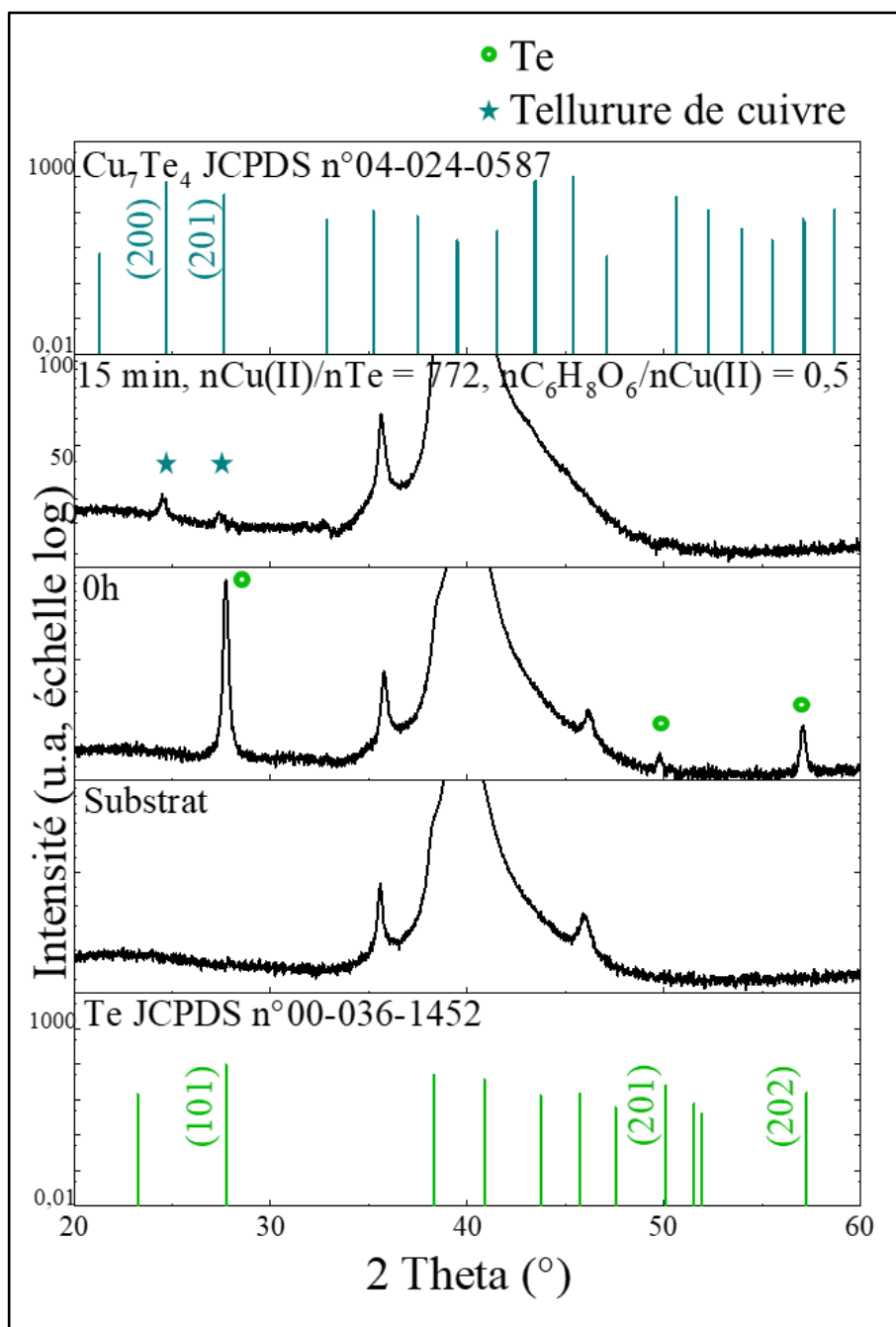


Figure 4.25 : Diffractogrammes des nanobâtonnets au cours du temps. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$.

Résultat EDX-MET

L'analyse EDX-MET confirme que les nanobâtonnets Te sont convertis au bout de 15 min (Figure 4.26).

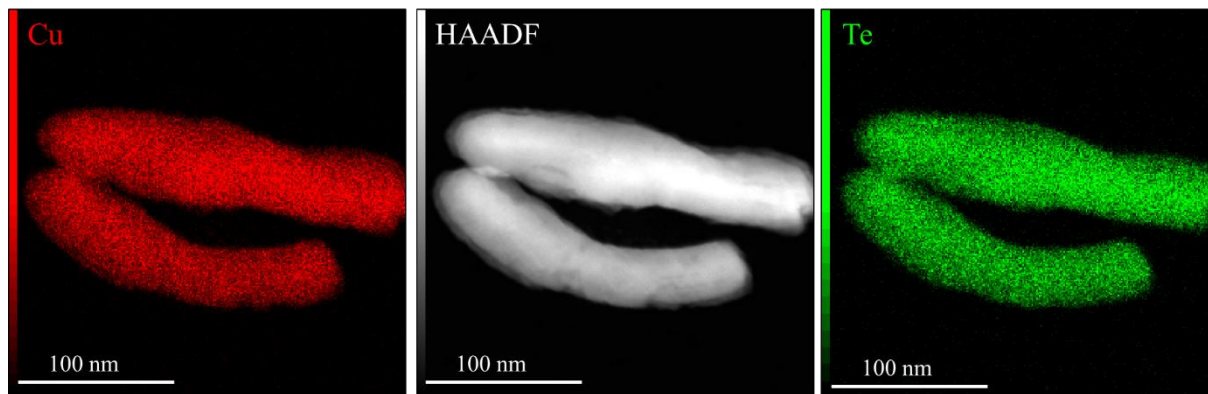


Figure 4.26 : Caractérisation EDX de nanobâtonnets après 15 min d’immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: Cartographie X.

Résultat MET

Par analyse cristallographique à l’aide du MET (**Figure 4.27**), les discussions précédentes sont confirmées avec l’indexation des nanostructures monocristallines à la phase Cu_7Te_4 . On observe comme précédemment la présence de défauts d’empilement.

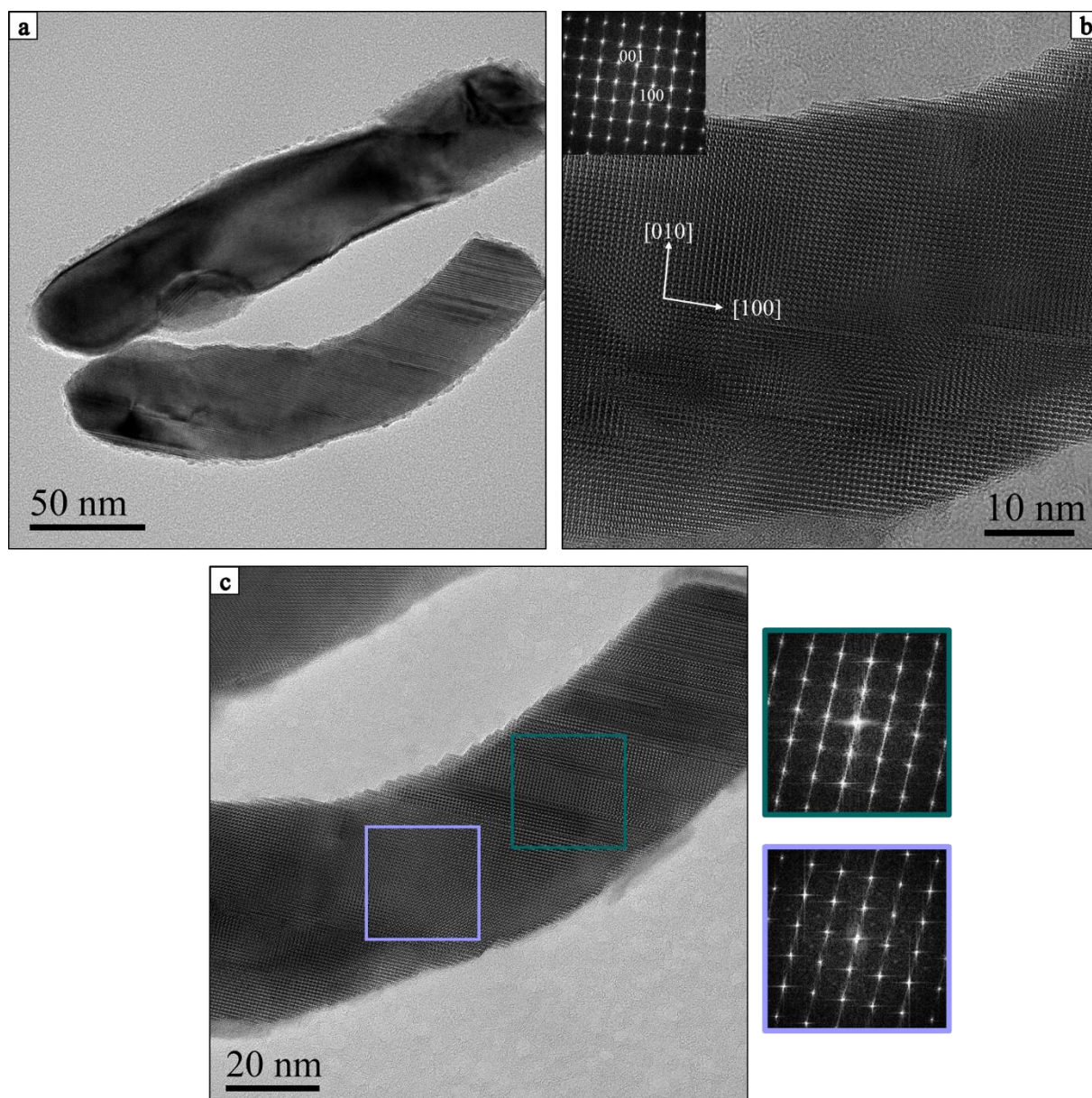


Figure 4.27 : Caractérisation MET de nanobâtonnets après 15 min d’immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Image MET d’un groupe de nanobâtonnets ; b) Micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT) indexée à la phase Cu_7Te_4 le long de l’axe de zone $[001]$ (SG : P-3m1) (JCPDS n°04-024-0587), c) Zoom sur la micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT) correspondant à l’encart violet d’une zone sans défauts d’empilement et à l’encart vert d’une zone avec défauts d’empilement.

4.7. Etude du mécanisme réactionnel

Selon la littérature, la conversion chimique du Te en $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ peut avoir lieu selon deux types de mécanisme :

- * Soit de manière similaire à Ag₂Te par réaction topotactique après réduction du Cu(II) en Cu(0) à la surface du Te,
- * Soit par réaction de dismutation du Te en présence de Cu(I) adsorbé à la surface conduisant à Cu(I)₂Te(-II), après réduction du Cu(II) en Cu(I) par l'acide ascorbique.

Dans le but de déterminer le mécanisme correspondant à nos conditions expérimentales ($n_{\text{Cu(II)}}/n_{\text{Te}} = 772$; $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}/n_{\text{Cu(II)}} = 0,5$; Temps d'imprégnation = 2 h), le degré d'oxydation du cuivre dans les nanobâtonnets a été déterminé par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS Electron Energy Loss Spectroscopy) et l'évolution du potentiel libre du Te durant la réaction a été suivie.

4.7.1. Résultats de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

L'analyse réalisée compare l'échantillon Cu_xTe avec des standards Cu, Cu₂O et CuO. Les structures fines des seuils d'ionisation sont basées sur les transitions électroniques et sont caractéristiques du degré d'oxydation des éléments. Dans le cas du cuivre, le premier pic L3 correspond à la transition 2p_{1/2}-3d_{5/2}. Le deuxième L2 correspond à la transition 2p_{1/2}-3d_{3/2}.

La **Figure 4.28** montre par comparaison que les formes des spectres sont similaires à ceux de Cu₂O. De plus, le rapport de l'intensité de L3/L2 du Cu_{1,75}Te est le plus proche de celui du Cu₂O donc du Cu(I) (**Tableau 4.5**).

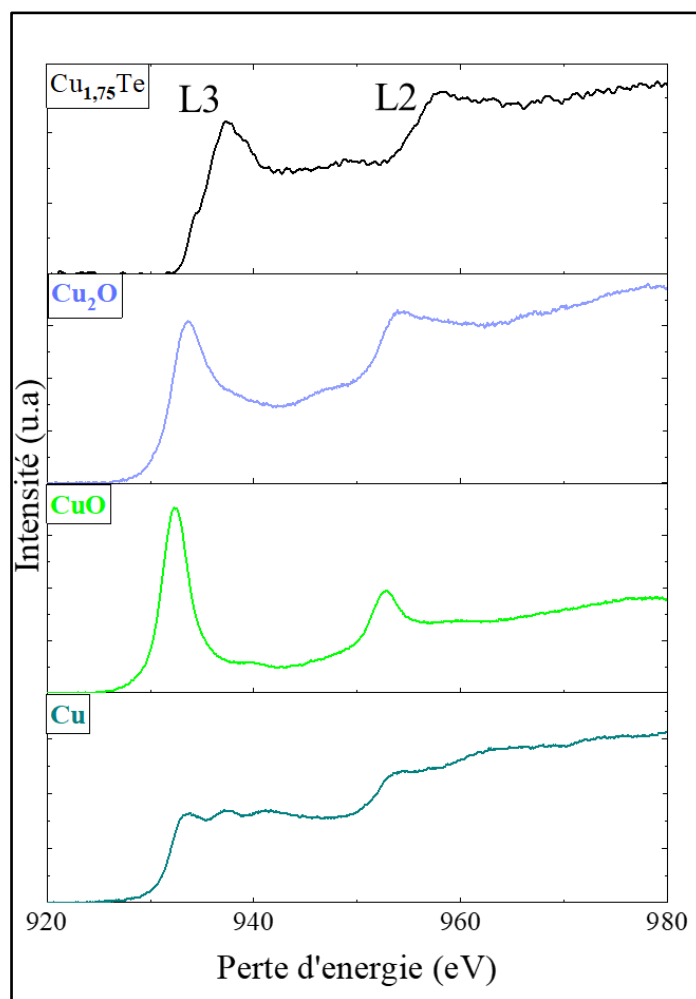


Figure 4.28 : Caractérisation EELS des nanobâtonnets Cu_{1,75}Te par comparaison avec les différents standards.

Tableau 4.5 : Rapport de l'intensité des pics L3/L2.

	L3/L2
Cu _{1,75} Te	0,83
Cu ₂ O	0,93
CuO	1,86
Cu	0,67

4.7.2. Suivi de potentiel libre

Les potentiels libres du dépôt de Te (électrode de travail) et d'une électrode de Pt (plaque de Pt, contre-électrode) ont été suivis simultanément pendant 2 h à température ambiante dans une

solution de $\text{Cu(II)-C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. L'objectif était d'étudier la réaction de conversion du Te au cours du temps. Le rapport molaire Cu(II)/Te utilisé est 772, cas de conversion complète. Le matériel est présenté dans la **Figure 4.29**. La mesure du potentiel de la contre-électrode permet de s'affranchir de la contribution du Te ou du Cu_2Te à la valeur du potentiel mesuré. La contre-électrode permet ainsi de mesurer le potentiel de la solution lié aux espèces solubles présentes au cours de la réaction.

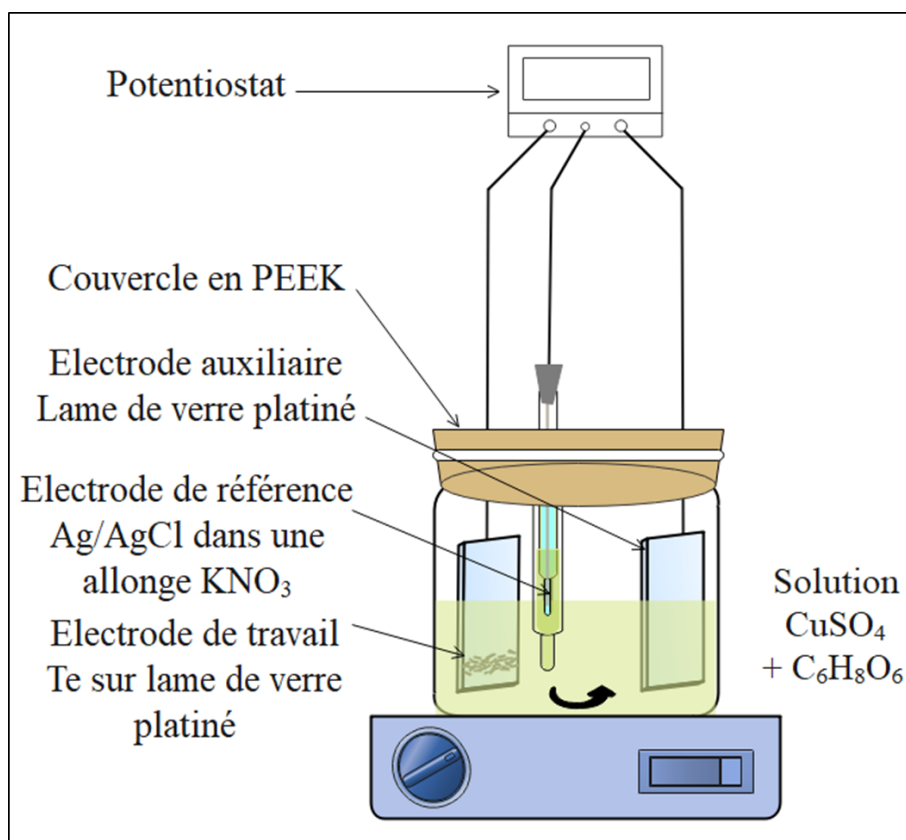


Figure 4.29 : Montage de suivi du potentiel libre.

Deux cas de figure ont été étudiés pour le rapport $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n(\text{Cu(II)})$: un excès d'acide ascorbique par rapport au Cu(II) et le rapport stœchiométrique. Les courbes obtenues sont présentées dans la **Figure 4.30**. Une échelle de potentiel sur lesquels sont placés les différents couples redox impliqués est représentée en **Figure 4.31**. Certaines valeurs de potentiel standard ne sont ni disponibles ni calculables du fait de l'absence de valeurs de pKs dans la littérature. Les couples redox correspondants ont été placés sur l'échelle d'après leur réactivité vis-à-vis des autres espèces. Le couple $\text{Cu}^+, \text{Te(0)}/\text{Cu}_2\text{Te(-II)}$ a ainsi été placé au-dessus du couple

Te(IV)/Te(0), en faisant l'hypothèse que le Te(0) subit une réaction de dismutation en présence de Cu⁺. Le couple Cu₂(I)Te/Cu(0),Te(-II) est placé en dessous du couple C₆H₆O₆/C₆H₈O₆ car Cu₂Te est stable en présence d'acide ascorbique. L'interprétation des courbes obtenues est donc très qualitative, mais permet d'estimer la cinétique des différentes réactions qui ont lieu.

- En présence d'un excès d'acide ascorbique ($n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n(\text{Cu}(\text{II}))=5$) :

Dans ce cas, le potentiel de la contre-électrode de Pt est stable tout au long de l'expérience ($E = 0,24 \text{ V vs ENH}$). Les espèces au voisinage de l'électrode de Pt sont l'acide ascorbique et sa forme oxydée, ainsi que différentes formes du cuivre : les ions Cu²⁺ (présents initialement ou issus de la dismutation du Cu⁺ formé, non engagé dans Cu₂Te) et Cu(0) car des particules de couleur orange se forment dans la solution dès le mélange des deux réactifs. Le potentiel mesuré est donc probablement un potentiel mixte, compris entre le potentiel du couple C₆H₈O₆/C₆H₆O₆ ($E^\circ = 0,13 \text{ V vs ENH}$) et celui d'un couple de potentiel supérieur, comme Cu(II)/Cu(0) ($E^\circ = 0,34 \text{ V vs ENH}$).

Lorsque le film de Te est introduit dans la solution, son potentiel, correspondant à celui de l'électrode de travail, est plus élevé (environ $0,35 \text{ V vs ENH}$) que celui de la contre-électrode (qui est compris entre $E^\circ = 0,13 \text{ V vs ENH}$ et $E^\circ = 0,34 \text{ V vs ENH}$). Le potentiel mesuré est un potentiel mixte compris entre celui du couple C₆H₈O₆/C₆H₆O₆ ($E^\circ = 0,13 \text{ V vs ENH}$) et celui d'un couple impliquant le Te, probablement Cu⁺,Te/Cu₂Te, dont le potentiel est a priori supérieur à $0,57 \text{ V vs ENH}$ (**Figure 4.31**), ce qui valide l'hypothèse de la réaction de dismutation du Te. Au bout de 5 minutes, le potentiel de l'électrode de travail chute et est alors égal à celui de la contre-électrode, ce qui traduit la fin de la transformation du Te en Cu₂Te. Le potentiel reste stable ensuite jusqu'à la fin de l'expérience.

- En présence d'un rapport stœchiométrique ($n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n(\text{Cu}(\text{II}))=0,5$) :

Dans ce cas, la chute du potentiel de l'électrode de travail se produit au bout de 10 minutes. Cela laisse à penser que la réaction est plus lente que lorsque l'acide ascorbique est placé en excès.

Nous observons ensuite pour les deux électrodes (travail et contre-électrode) un saut de potentiel de $0,24$ à $0,4 \text{ V vs ENH}$, contrairement à ce qui était observé en excès d'acide ascorbique, correspondant certainement à la fin de la réaction entre l'acide ascorbique et le Cu(II), les réactifs ayant été totalement consommés. Le Cu(I) formé au cours de la réaction, instable en solution aqueuse, dismute alors en Cu(II) et Cu(0). Dans le cas de l'électrode de

travail, sous forme Cu_2Te à ce stade de l'expérience, un palier intermédiaire est observé à 0,32 V vs ENH, pour lequel nous n'avons pas d'hypothèse à l'heure actuelle. La courbe obtenue est toutefois répétable sur plusieurs expériences menées.

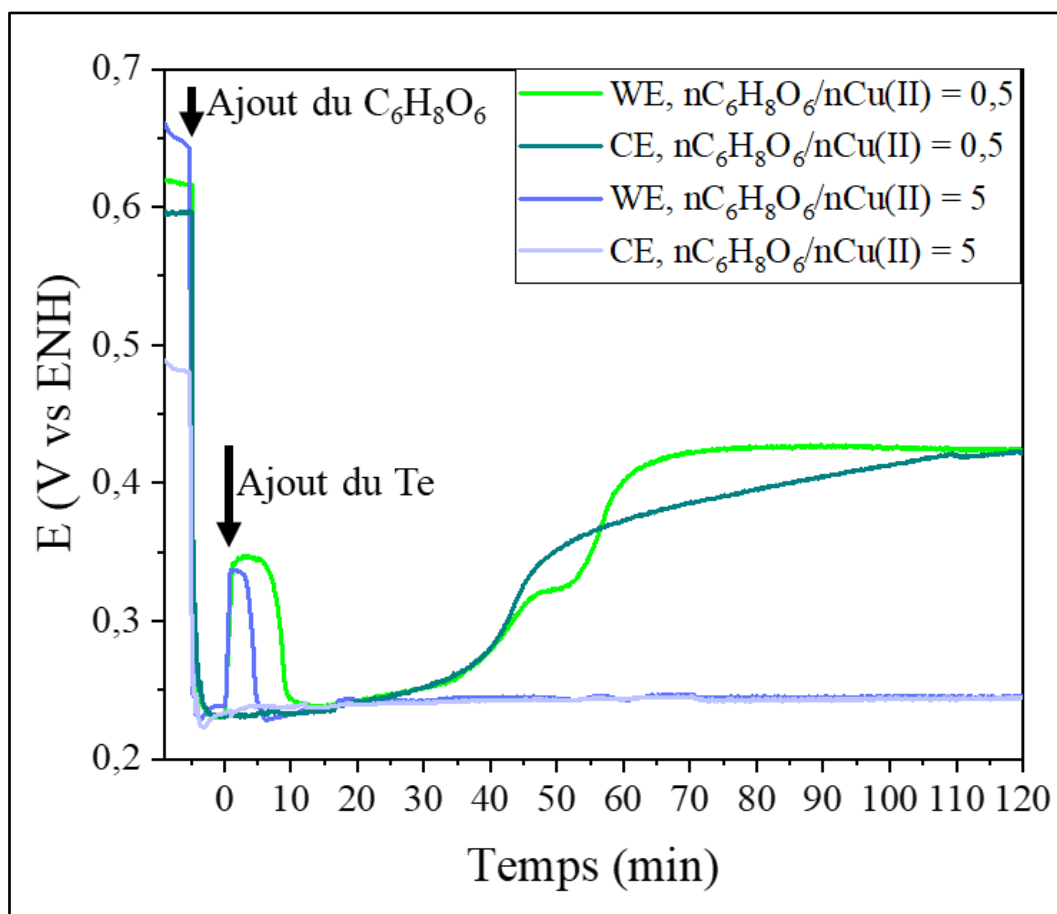


Figure 4.30 : Suivi du potentiel de l'électrode de travail Te et de la contre-électrode Pt pendant 2 h au cours de la conversion du Te en Cu_2Te , $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$.

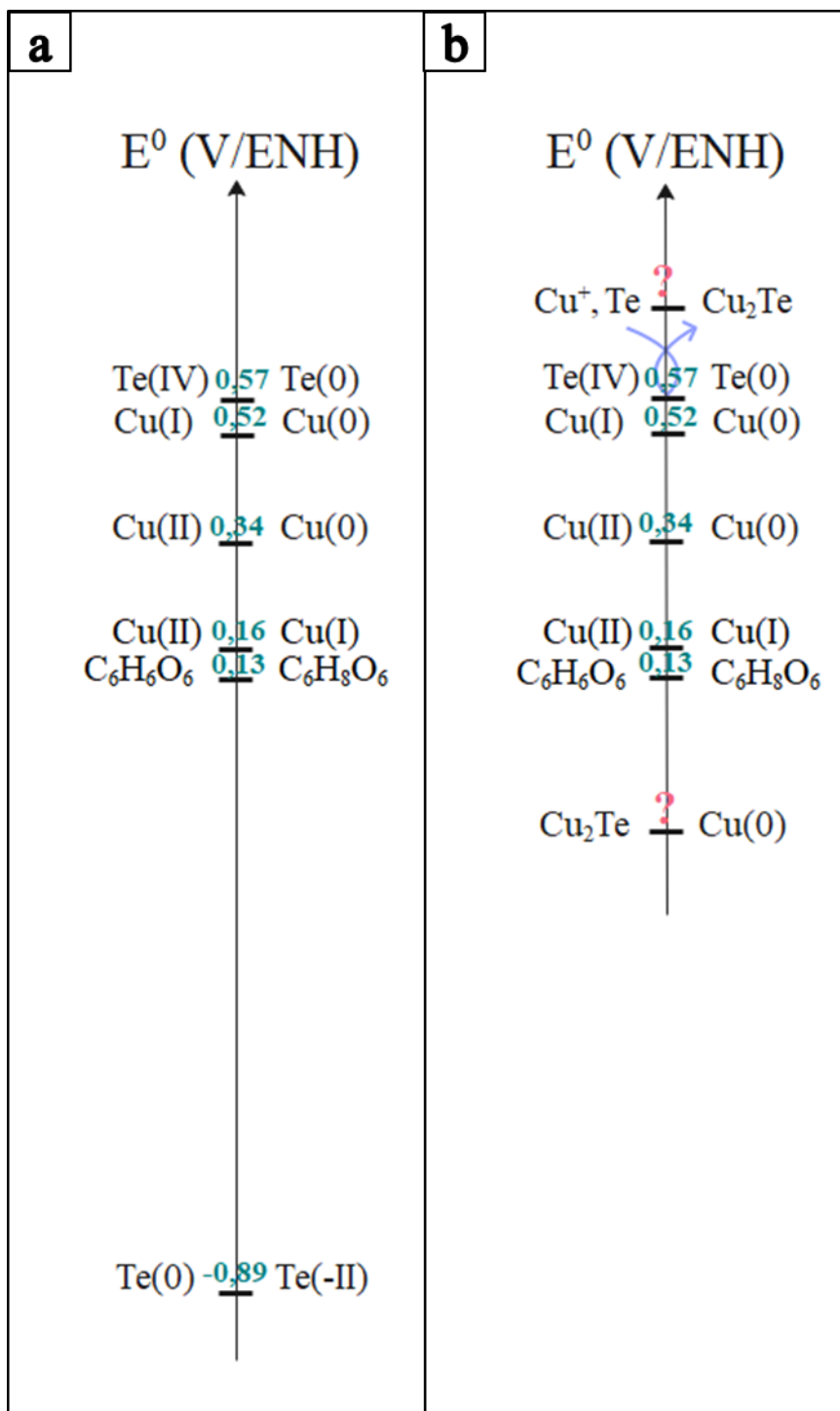


Figure 4.31 : Echelle de potentiel standard des couples redox pouvant être présents dans le milieu réactionnel durant la conversion du Te en Cu_{1,75}Te.

4.8. Discussion générale

La transformation du Te en $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ implique donc une réaction d'oxydo-réduction complexe, au cours de laquelle Cu(II) est réduit par $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ en Cu(I), ce qui provoque la dismutation du Te et ainsi la formation de Cu_2Te (**Réaction 4.7**) selon le mécanisme proposé par Zhou et al. [35], [50], [122]. Cette réaction de conversion est très sensible aux conditions chimiques. En effet, elle est possible sans réducteur supplémentaire tel que l'EG mais un large excès de Cu(II) est nécessaire. En revanche le rapport $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)}$ doit être égal à celui imposé par la stœchiométrie de la réaction ($n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$) pour éviter la formation de particules de Cu(0) macroscopiques supplémentaires. La conversion est terminée dès 15 minutes à température ambiante.

Le composé obtenu est $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, de groupe d'espace P-3m1 à réseau rhomboédrique. La réaction se produit tout en conservant la structure cristalline hexagonale du tellure. Les mailles cristallographiques correspondant aux 2 phases Te et $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ sont affichées dans la **Figure 4.32**, mettant en évidence que la symétrie hexagonale des atomes de Te est conservée après conversion, comme dans le cas d' Ag_2Te , ce qui s'explique par la correspondance du réseau entre les deux phases [104].

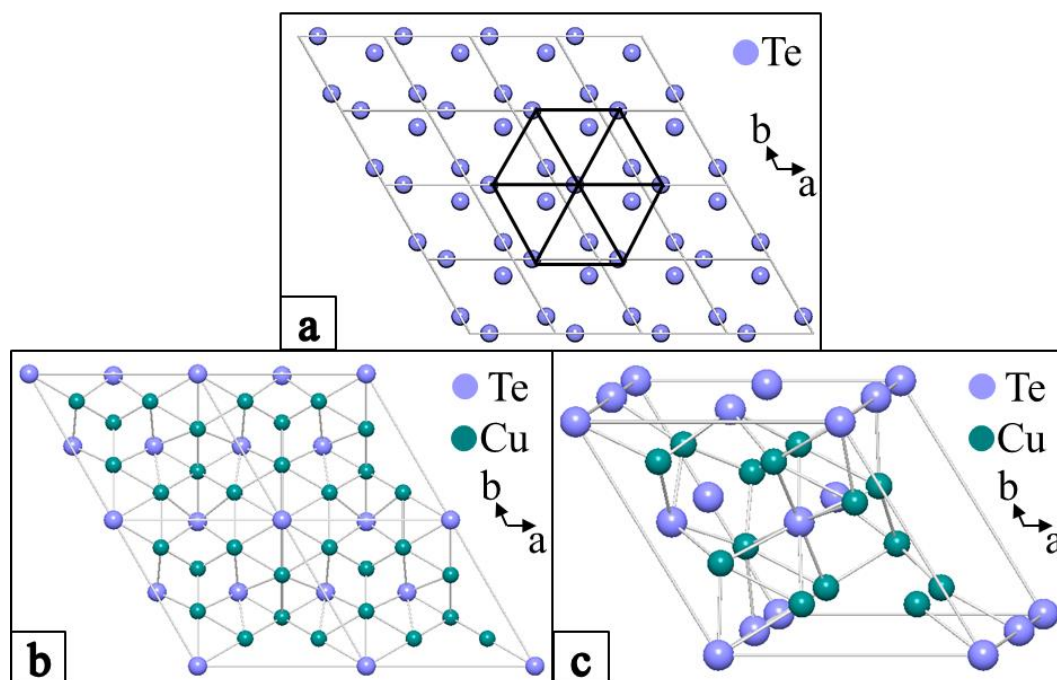


Figure 4.32 : Structure cristallographique du : a) Te hexagonal ; b) Cu_7Te_4 hexagonal et c) Structure cristallographique 3D du Cu_7Te_4 hexagonal.

Les nanobâtonnets sont monocristallins, mais présentent des défauts de plans d'empilement, contrairement aux nanobâtonnets d' Ag_2Te . Cela peut s'expliquer par la différence de mécanisme réactionnel : réaction rapide en une étape dans le cas de $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, réaction lente en deux étapes avec insertion progressive des atomes d'argent dans la maille du Te dans le cas de Ag_2Te . Toutefois, la morphologie initiale des nanobâtonnets de Te est partiellement transformée par courbure des nanobâtonnets, ce qui peut s'expliquer par la consommation d'une partie du Te dans la réaction de dismutation. Aucune rupture des nanobâtonnets due à la libération de contraintes ne se produit au cours de la transformation. Des fusions de plusieurs nanobâtonnets sont parfois remarquées.

Par ailleurs, en faisant varier les conditions expérimentales et notamment en augmentant la température, des nanobâtonnets coeur@coquille Te@Cu peuvent être obtenus, également prometteurs pour la thermoélectricité. Ces nanostructures combinent les propriétés : S élevé du Te et σ élevée du Cu. De plus, la conductivité thermique de réseau K_1 diminue par diffusion des phonons aux interfaces [206].

4.9. Conclusion

Les nanobâtonnets de Te à dimensions optimisées dans le chapitre 2 peuvent être convertis en nanobâtonnets du composé binaire $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ par un procédé simple d'imprégnation dans CuSO_4 en présence d'acide ascorbique comme agent réducteur. La réaction a lieu à température ambiante, sous agitation mécanique pendant 15 min. Le Cu(II) est réduit en Cu(I) entraînant la dismutation du Te et la formation de $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$. La transition de phase du Te hexagonal à $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ rhomboédrique est rapide sans passer par un intermédiaire.

Chapitre 5. Synthèse de films hybrides

Cette partie du travail a été réalisée lors de séjours de recherche à l'ICS sous la supervision du Dr Martin Brinckmann, précédée d'essais préliminaires au CEM. Elle décrit la synthèse et la caractérisation des films minces de polymères conducteurs (poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) P3HT) ainsi que des films hybrides à base de P3HT. Par conséquent, ce chapitre est divisé en trois grandes sections :

- Les films P3HT.
- Les films hybrides polymères conducteurs-nanoparticules inorganiques : P3HT-Te.
- Les films hybrides polymères conducteurs-nanoparticules carbone : P3HT-GQDs.

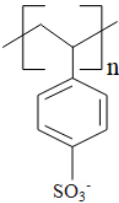
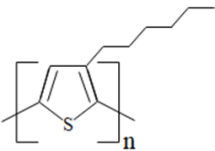
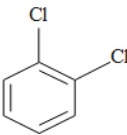
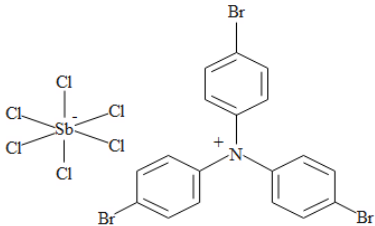
5.1. Méthodes de synthèse et de caractérisations des films P3HT

La synthèse et les propriétés des films P3HT ont été optimisées à l'ICS. L'épaisseur maximale des films est fixée à 200 nm pour de meilleures performances thermoélectriques.

5.1.1. Réactifs et solvants

Les réactifs utilisés pour la synthèse des films polymériques P3HT sont cités dans le **Tableau 5.1** ci-dessous :

Tableau 5.1 : Réactifs pour la synthèse de films P3HT.

Réactif / Solvant	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Hellmanex III (Dilué 10 %)	–	Hellma Analytics	–
Poly(4-styrène sulfonate) de sodium Mw ~1 000 000	NaPSS (C ₈ H ₇ NaO ₃ S) _n 	Sigma Aldrich	–
Poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) régiorégulier (≥ 90 %) Mw = 50 000-100 000	P3HT (C ₁₀ H ₁₄ S) _n 	Sigma Aldrich	–
1,2-dichlorobenzène ou Orthodichlorobenzène	ODCB (C ₆ H ₄ Cl ₂) 	Fischer Scientific	99 %
Hexachloroantimoniate de tris(4-bromophényl)ammoniumyle	Magic Blue (MB) (BrC ₆ H ₄) ₃ NSbCl ₆ 	Sigma Aldrich	Grade technique
Acétonitrile anhydre	C ₂ H ₃ N CH ₃ —C≡N	Alfa Aesar	99,9 %

5.1.2. Nettoyage des lames de verre

Des lames de verre pour microscope ont été utilisées pour la synthèse de films polymères. Elles sont préalablement nettoyées sous ultrasons 15 min dans de l'acétone, de l'éthanol, du hellmanex puis 3 fois dans l'eau déminéralisée respectivement. Pour une utilisation ultérieure, les lames ont été conservées dans l'eau puis séchées à l'azote comprimé juste avant dépôt de NaPSS.

5.1.3. Dépôt de couche NaPSS

Une fine couche de NaPSS (polymère hydrosoluble) a été déposée sur les surfaces de verre nettoyées et ce préalablement au dépôt des films P3HT.

Pour cela une solution aqueuse NaPSS de 10 mg/mL a été préparée entre 50 et 100 °C avec agitation. Un volume suffisant pour couvrir la surface a été prélevé avec une seringue puis étalé et séché en 60 secondes avec un spin-coater (2000 tours/min, 150 rpm/s) (**Figure 5.1**).

Cette couche hydrosoluble, une fois dissoute, permet le transfert des films P3HT synthétisés vers le dispositif de caractérisation thermoélectrique (**section 5.1.7. Transfert des films P3HT**).

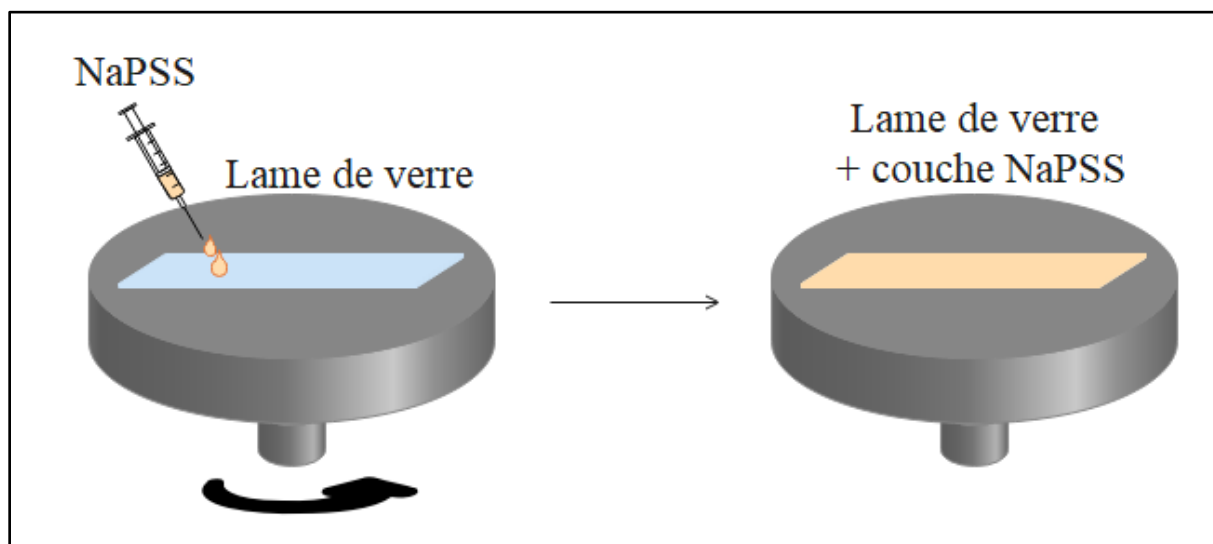


Figure 5.1 : Dépôt de couche NaPSS (polymère hydrosoluble) à la surface des lames de verre par spin-coating.

5.1.4. Dépôt des films P3HT par Doctor Blade

Les films de P3HT ont été obtenus par étalement de la solution sur les substrats en verre nettoyés et recouverts par NaPSS. Cette méthode est connue sous le nom de Doctor Blade.

Une solution de P3HT de 10 mg/mL a été préparée dans l'ODCB entre 50 et 100 °C. Un volume de 30 μL de solution P3HT-ODCB chaude a été prélevé avec une seringue en verre puis étalé avec une raclette en téflon à la surface du verre (**Figure 5.2**). Le support étant chauffé à 160 °C, l'ODCB s'est évaporé et des films minces de P3HT ont été formés. La surface des films ainsi obtenue est de 9,6 cm² (Longueur x largeur : 6 x 1,6 cm).

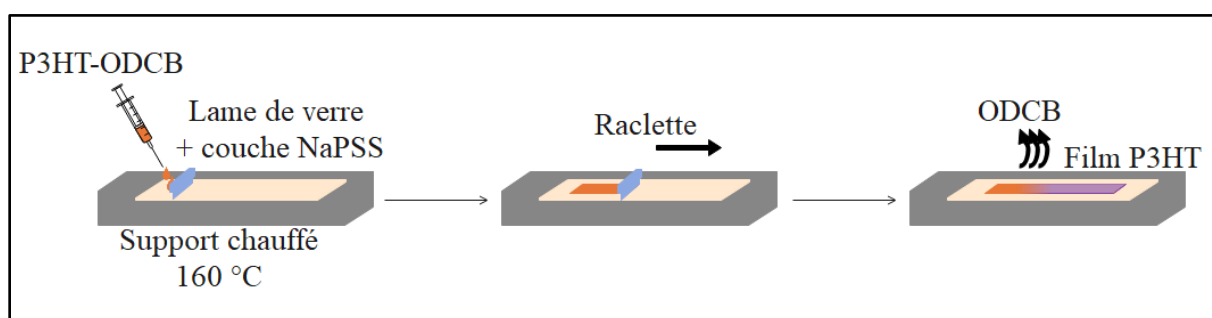


Figure 5.2 : Synthèse des films minces de P3HT par Doctor Blade.

5.1.5. Brossage des films P3HT

Pour aligner les chaînes polymériques de P3HT, le film mince obtenu par Doctor Blade subit un brossage par frottement à l'aide d'un cylindre de 4 cm de diamètre recouvert d'un tissu en microfibrilles de double épaisseur à 186 °C (198 tours/min, P = 2 à 3 bars). Le brossage a eu lieu à l'intérieur d'une boîte à gants afin d'éviter leur oxydation. Ce mécanisme a été mis en place et optimisé à l'ICS [17] (**Figure 5.3**).

Suite à cette étape de brossage, l'alignement a été vérifié à l'aide d'un polariseur et d'un microscope optique : un changement de la couleur du film du violet au transparent dans le sens du brossage a été observé. C'est le résultat de l'alternance de zones cristallines et de zones amorphes [17].

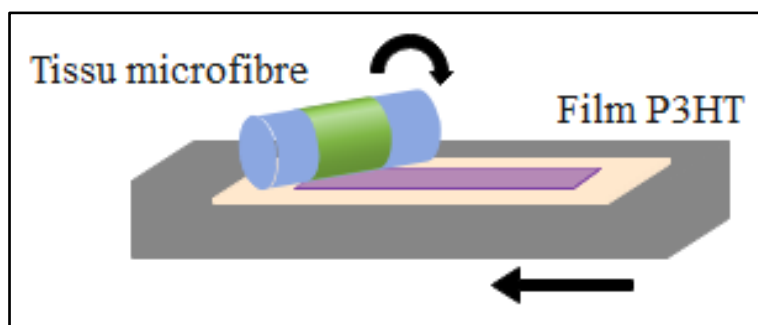


Figure 5.3 : Brossage des films polymères à 186 °C.

5.1.6. Mesure de l'épaisseur des films brossés par spectrophotométrie UV-visible

L'épaisseur des films polymères a été déterminée après brossage grâce à la spectroscopie UV-visible. Le principe de la spectroscopie UV-vis consiste à illuminer l'échantillon par une source polychromatique (**Figure 5.4**). L'intensité du rayonnement transmis est mesurée par un photodétecteur en fonction de la longueur d'onde λ .

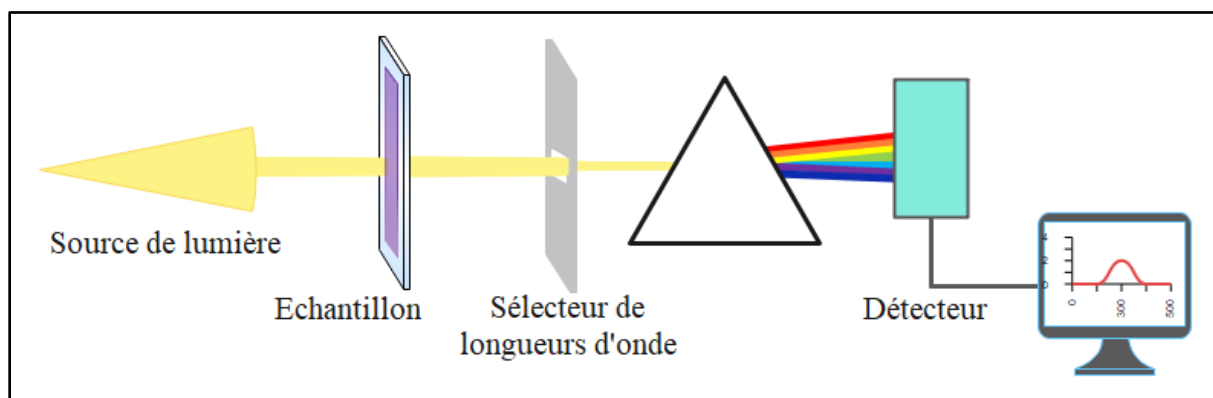


Figure 5.4 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.

Le spectrophotomètre Cary 5000 à lumière incidente polarisée et de résolution spectrale de 1 nm a été utilisé entre 350 et 800 nm pour les films non dopés et entre 350 et 2500 nm pour ceux dopés (**Figure 5.5**). L'absorbance du film déposé sur une lame de verre a été mesurée une fois dans la direction parallèle au brossage et une fois perpendiculairement à l'aide d'un polariseur. L'absorbance moyenne A_{moy} a été calculée à partir des deux absorbances maximales parallèle et perpendiculaire (**Figure 5.5**).

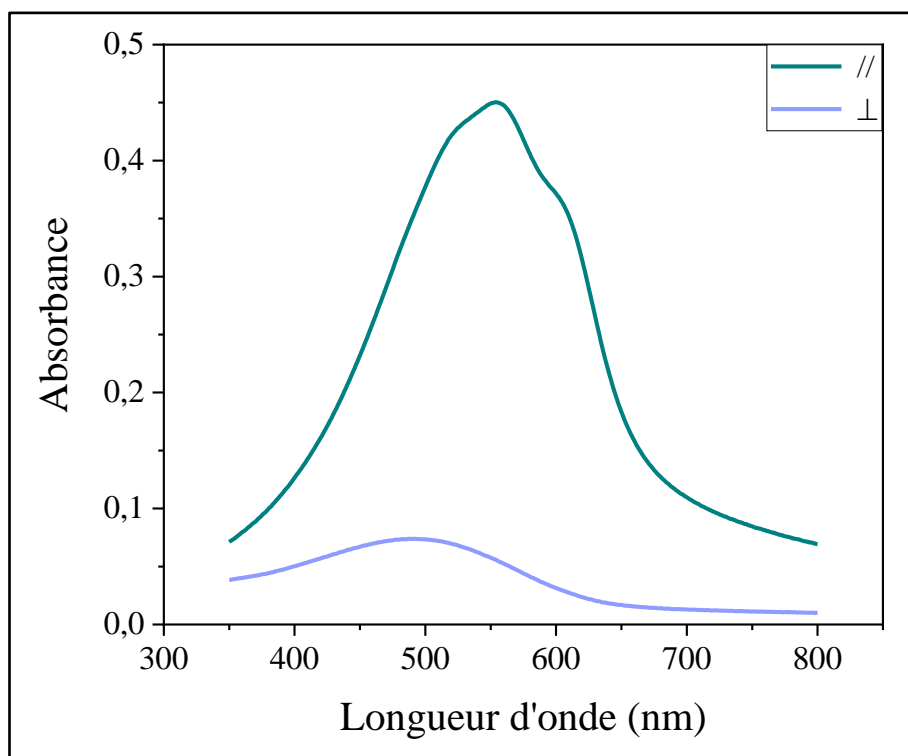


Figure 5.5 : Mesure de l'absorbance des films P3HT dans le sens // et \perp à la direction de brossage.

L'épaisseur a été calculée selon l'Équation 5.1 suivante [207] :

Équation 5.1

$$E = k \times A_{\text{moy}}$$

E : Epaisseur du film (nm)

k = 152,78 : Constante déterminée lors des travaux de thèse de Victoriia Untilova à l'ICS [207].

A_{moy} = Absorbance moyenne de l'absorbance parallèle et perpendiculaire

A l'aide de cette méthode, l'épaisseur des films P3HT brossés a été évaluée à 46 nm.

5.1.7. Transfert des films P3HT

Les films polymériques ont été transférés sur des supports en verre ayant quatre dispositifs de contacts en or (2 parallèles à la direction de brossage et 2 perpendiculaires, fabriqués à l'ICS par lithographie optique) destinés aux caractérisations électriques.

Pour cela, les supports en verre de 4 cm² (2 x 2 cm) ont été tout d'abord nettoyés 15 min aux ultrasons avec de l'isopropanol et séchés à l'air comprimé.

Ensuite, les lames de verre où sont déposés initialement les films P3HT ont été découpées afin d'avoir un film de surface égale à celle des supports de 4 cm². Les films de P3HT ont été ensuite décollés de la lame de verre par immersion dans l'eau déminéralisée avec un angle de 45 ° (**Figure 5.6**). La sous-couche NaPSS a été dissoute progressivement, décollant le film de P3HT du substrat en verre. Le film, flottant à la surface de la solution aqueuse, a été ensuite récupéré sur le support dédié aux caractérisations électriques.

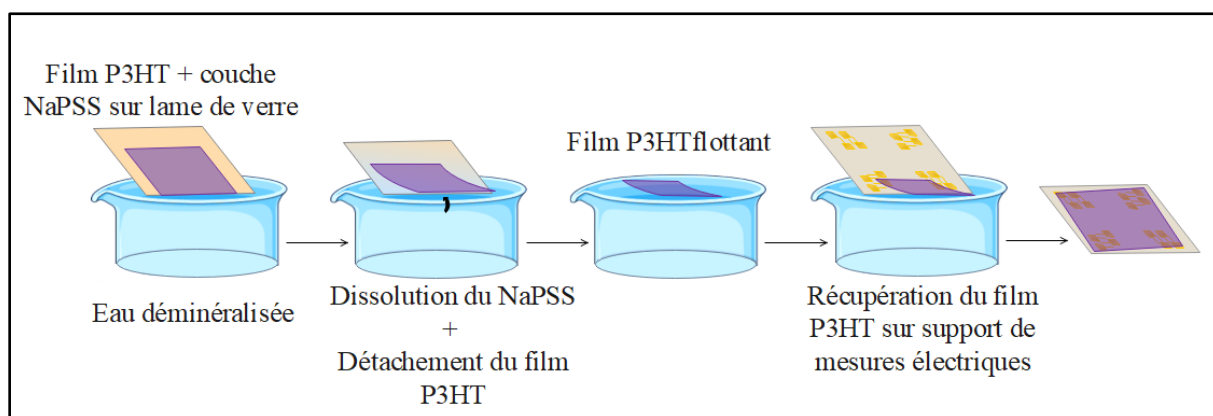


Figure 5.6 : Transfert des films sur les supports de mesures électriques.

5.1.8. Dopage des films P3HT

Le dopant Magic Blue (MB) a été choisi en se basant sur les résultats obtenus par Zhong et al. [156]. Le dopage séquentiel du film de P3HT a eu lieu à l'intérieur d'une boîte à gants Jacomex (O₂ < 3 ppm, H₂O < 1 ppm). Le film transféré a été immergé pendant 30 à 60 secondes avec agitation manuelle dans une solution de MB dans de l'acétonitrile anhydre (**Figure 5.7**). Des solutions de concentrations croissantes en MB ont été testées de 0,05 à 1 mg/mL.

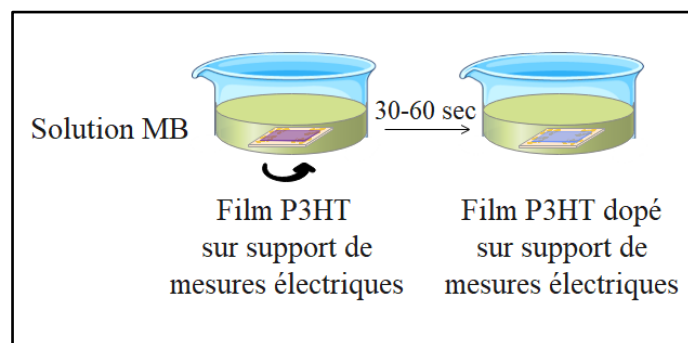


Figure 5.7 : Dopage des films polymères P3HT.

Durant le dopage, la couleur du film change progressivement de couleur du violet au bleu-transparent. Ceci est dû à la réorganisation de la structure du P3HT et au changement des paramètres de maille par intercalation des molécules du dopant [17].

5.1.9. Mesures électriques des films P3HT

Suite au dopage, les propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck et conductivité électrique) des films P3HT ont été mesurées, permettant de calculer le facteur de puissance.

5.1.9.1. Conductivité électrique

La conductivité électrique σ est obtenue par la méthode dite des quatre pointes à l'aide des supports de mesures à contact en or et ce dans le sens de l'alignement des chaînes polymères et perpendiculairement. (Figure 5.8). L'emplacement des pointes est vérifié par caméra associée à un microscope optique. Une tension est générée entre deux contacts par application d'un courant aux deux autres contacts. Les mesures permettent de déterminer la résistance (pente de la droite $U = f(I)$ (Équation 5.2) et de déduire la résistivité corrigée par un facteur géométrique et dépendant de l'épaisseur du film de l'échantillon (Équation 5.3 ; Équation 5.4).

Équation 5.2

$$U = R \times I$$

U : Tension (V)
R : Résistance (Ω)
I : Intensité (A)

Équation 5.3

$$\rho = 1,81R \times E$$

ρ : Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)
R : Résistance (Ω)
E : Epaisseur du film (cm)

Équation 5.4

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

σ : Conductivité électrique (S/cm)
 ρ : Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)

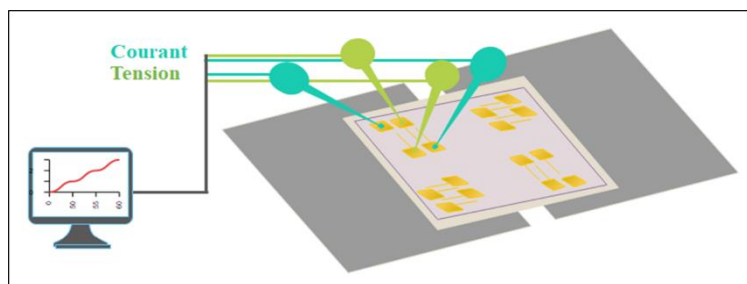


Figure 5.8 : Mesures de la conductivité électrique des films P3HT.

5.1.9.2. Coefficient Seebeck

Un gradient de température est appliqué progressivement par paliers aux deux extrémités de l'échantillon. Le gradient de température est mesuré par des capteurs infrarouge (*Figure 5.9*). Les tensions générées (U) sont mesurées et le coefficient Seebeck est calculé par la pente de la droite $U = f(\Delta T)$. De manière similaire à la conductivité, les mesures se font parallèlement et perpendiculairement aux chaînes de P3HT alignées.

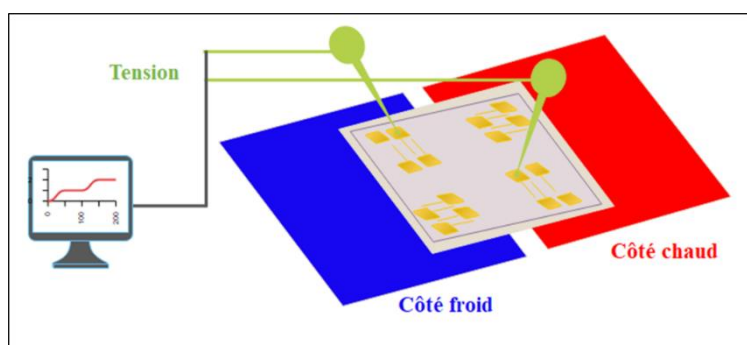


Figure 5.9 : Mesures du coefficient Seebeck des films P3HT.

5.1.10. Caractérisation cristallographique des films polymériques par microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission Philips CM12 équipé d'une caméra MVIII à dispositif à couplage de charge (Soft Imaging System) (mode normal) a été utilisé pour caractériser les films polymériques.

Des grilles Cu sans film carbone pour la caractérisation des films polymères ont été préparées selon les étapes décrites dans la [section 5.1.7. Transfert des films P3HT](#). Mais avant transfert

et récupération du film non dopé sur la grille, il a été recouvert d'une couche de carbone par vaporisation. Le dopage a lieu directement sur les grilles MET à l'intérieur de la boîte à gants Jacomex.

L'exposition au faisceau d'électrons perpendiculaire des films P3HT a été limitée afin d'éviter d'endommager le film (phénomène de « dédopage »). La diffraction au CM12 a permis de déterminer les distances monomère-monomère et monomère-chaîne alkyle des films P3HT (Figure 1.16).

5.2. Caractérisations des films polymériques P3HT dopés par Magic Blue

5.2.1. Caractérisations électriques

La conductivité électrique du film P3HT augmente après dopage. La saturation en dopant est obtenue pour une concentration en MB de 0,2 mg/mL (Figure 5.10). La conductivité dans la direction parallèle au brossage est toujours supérieure à celle perpendiculaire aux chaînes d'où le comportement anisotrope des films P3HT brossés. Une valeur maximale est atteinte avec $\sigma_{\max//} = 3676 \text{ S/cm}$ à 0,5 mg/mL MB. Ces valeurs sont comparables à celles des travaux de Zhong et al. [156].

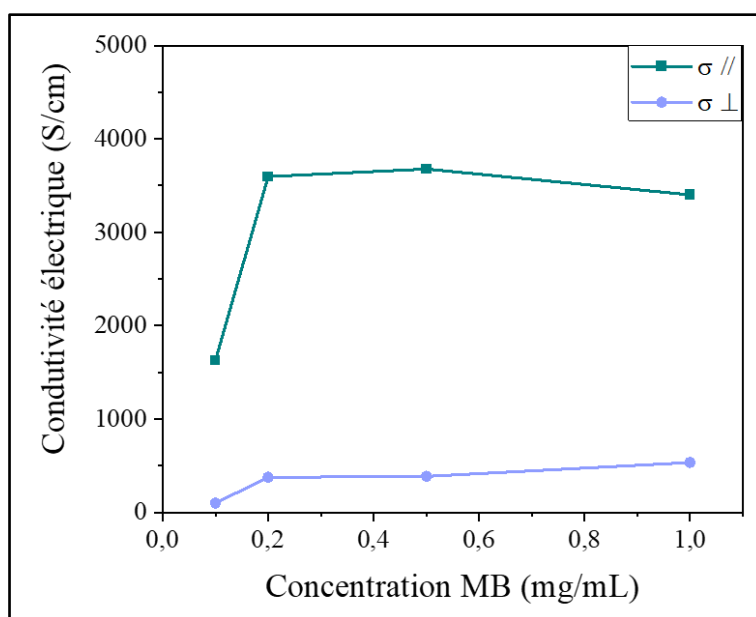


Figure 5.10 : Conductivité électrique de films P3HT brossés en fonction de la concentration de MB.

Le coefficient Seebeck // est supérieur à celui à la direction \perp au brossage (**Figure 5.11**) avec une valeur maximale $S_{\max //}$ égale $31 \mu\text{V/K}$ à $0,1 \text{ mg/mL}$ en MB. L'augmentation de la concentration en MB induit une diminution du coefficient Seebeck jusque $16 \mu\text{V/K}$ à $0,5 \text{ mg/mL}$ en MB. Une légère ré-augmentation est observée à 1 mg/mL pour atteindre $19 \mu\text{V/K}$.

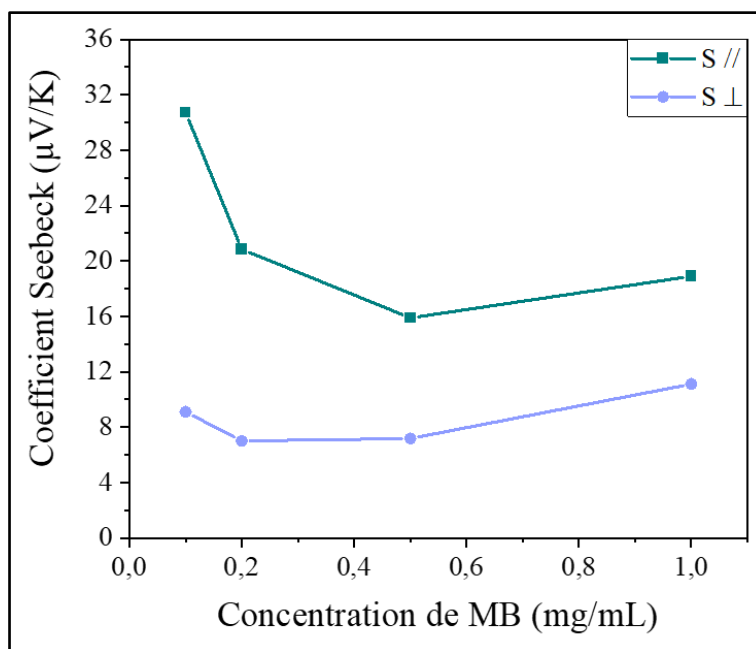


Figure 5.11 : Coefficient Seebeck de films P3HT brossés en fonction de la concentration de MB.

Le facteur de puissance (PF) a été calculé suite aux mesures de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck (**Équation 1.10**) :

Équation 1.10

$$\text{PF} = S^2 \sigma$$

A l'aide du PF, la concentration optimale de dopage par MB a été déterminée. Elle correspond à $0,2 \text{ mg/mL}$ où le PF est maximal ($156 \mu\text{W}/(\text{m.K}^2)$) dans la direction parallèle à l'alignement des chaînes P3HT (**Figure 5.12**). Cette valeur est associée à $\sigma_{\text{optimale//}} = 3597 \text{ S/cm}$ et $S_{\text{optimale//}} = 21 \mu\text{V/K}$ à $0,2 \text{ mg/mL}$ en MB. Cette valeur de concentration en dopant semble être un bon compromis pour lequel le dopage a été le plus efficace [156].

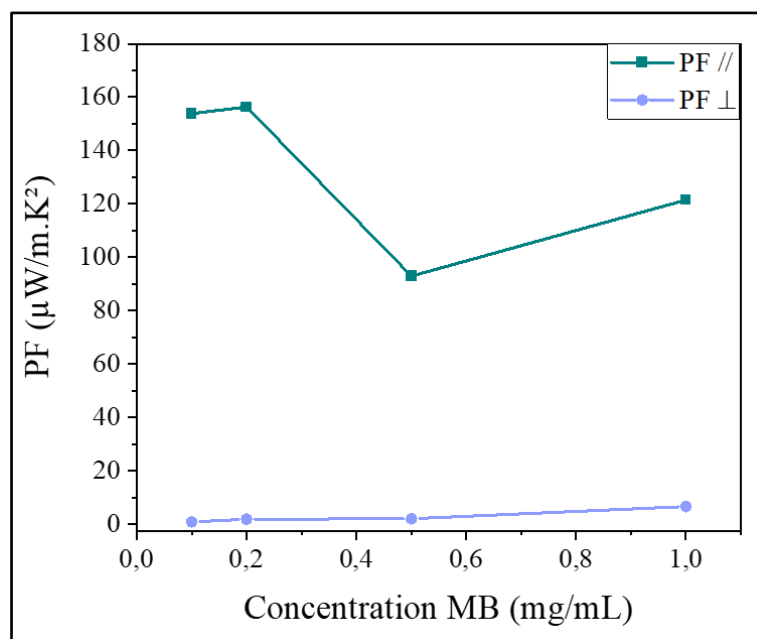


Figure 5.12 : Facteur de puissance des films P3HT brossés en fonction de la concentration MB.

5.2.2. Caractérisations structurales des films en fonction du dopage

L'influence du dopage sur la cristallinité des films polymériques a été évaluée par diffraction électronique. Les distances monomère-monomère et monomère-chaîne alkyle des films P3HT dopé ou non ont été mesurées à l'aide de la distance $d_{002} = 3,8 \text{ \AA}$, constante et qui est considérée comme référence interne (**Figure 5.13**). Quelle que soit la concentration de MB, la distance entre les chaînes latérales (d_{100}) et l'empilement π (d_{020}) (**Figure 1.16**) restent invariables (**Figure 5.14**). L'expansion et la réorganisation du réseau cristallin du P3HT n'ont donc pas eu lieu suite au dopage par MB. L'alignement n'a pas été affecté par le dopage.

Donc l'augmentation de la concentration de MB n'affecte pas les paramètres de maille. Cette observation confirme que le dopage a lieu par intercalation du MB dans les zones amorphes du réseau P3HT (dopant non volumineux) et non dans les zones cristallines, comme détaillé dans les travaux de Zhong et al [156].

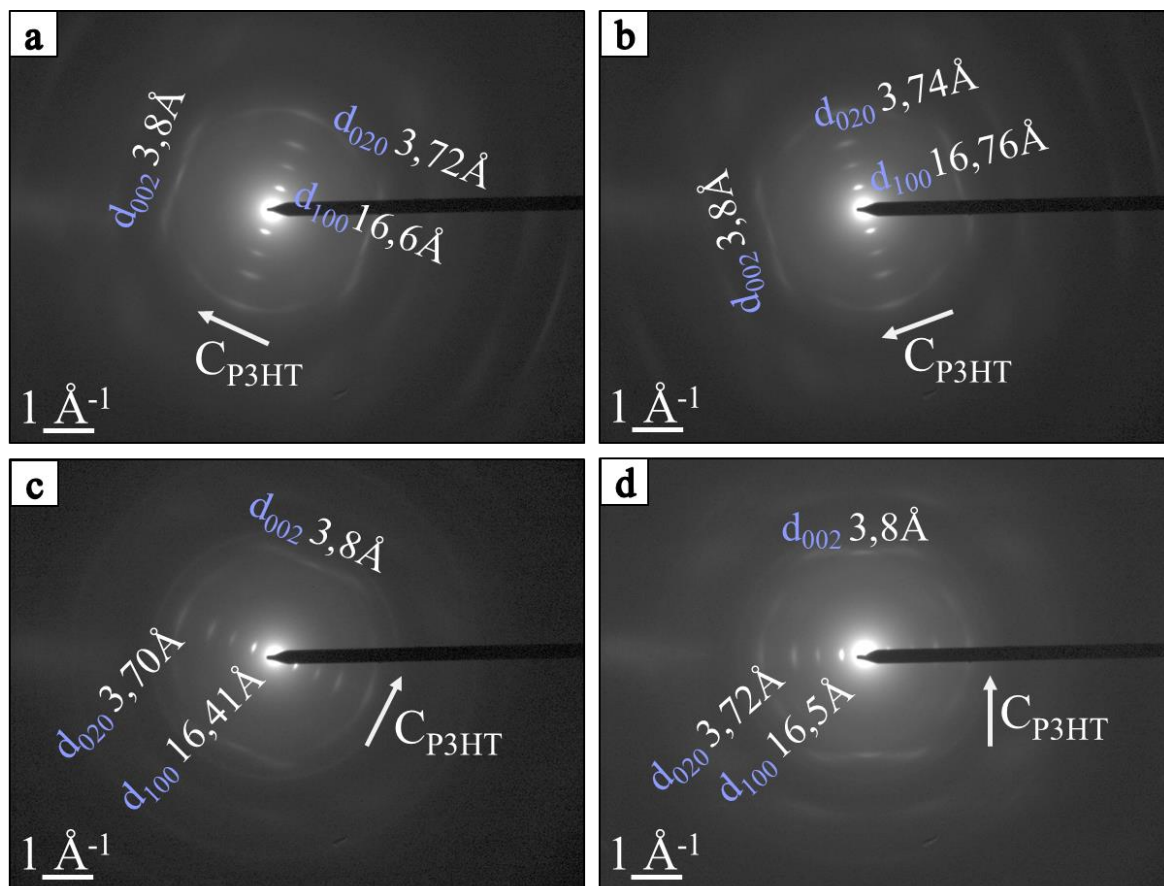


Figure 5.13 : Caractérisation SAED du film P3HT en fonction du dopage progressif par MB : a) 0 ; b) 0,2 ; c) 0,5 ; d) 1 mg/mL.

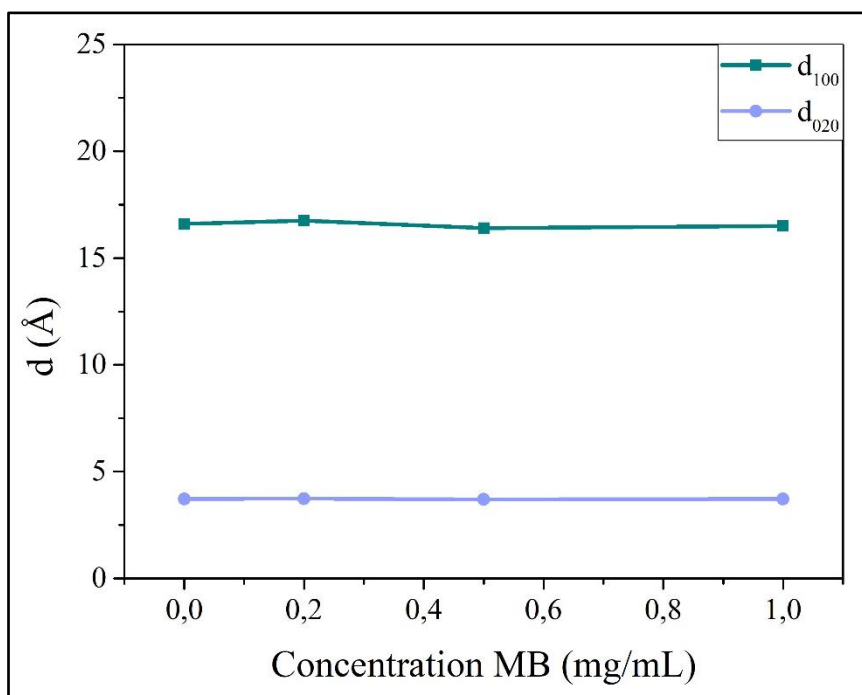


Figure 5.14 : Variation des distances interréticulaires du P3HT en fonction de la concentration de MB.

Conclusion :

- L'alignement des chaînes du polymère P3HT et le dopage par MB permettent d'améliorer ses propriétés thermoélectriques.
- La concentration optimale de dopant MB correspond à 0,2 mg/mL où des films minces P3HT de 46 nm d'épaisseur possèdent une valeur de $PF = 156 \mu W/(m.K^2)$.
- Le dopage par MB ne provoque pas des modifications structurales du P3HT et se fait dans ses zones amorphes.

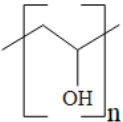
5.3. Synthèse et caractérisation de films hybrides P3HT-Te

Des essais de fabrication de films hybrides P3HT-Te ont été menés avec l'objectif d'étudier l'impact de l'incorporation de nanoparticules de Te sur les propriétés de transport électronique des matrices polymériques. Deux types de nanostructures de Te ont été testés. Tout d'abord, des essais ont été menés avec les nanostructures de Te électrodéposées puis des nanoparticules de Te commercial ont été utilisées.

5.3.1. Réactifs et solvants

En plus des réactifs utilisés pour la synthèse des films P3HT, s'ajoutent le Te et le PVA utilisés pour le transfert décrit ultérieurement (**section 5.3.2.1.3. Transfert mécanique à l'aide d'un polymère des nano bâtonnets de Te électrodéposés**) (**Tableau 5.2**).

Tableau 5.2 : Réactifs pour la synthèse de films P3HT-Te.

Réactif	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Nanobâtonnets Te ($\varnothing = 60 \pm 13$ nm ; L = 191 ± 41 nm)	Te	Synthétisés au laboratoire (Chapitre 2. Section 2.1.9. Bilan de l'optimisation de la taille des nanostructures Te)	ND*
Alcool polyvinylique Mw = 89 000-98 000	PVA (C ₂ H ₄ O) _n 	Sigma Aldrich	99 % +
Poudre Te commercial ($\varnothing_{\text{moy}} = 80-100$ nm)	Te	Nanoshell	99,9 %

(* : ND = Non Déterminé)

5.3.2. Films hybrides P3HT-Te électrodéposés

Pour incorporer les nanobâtonnets Te électrodéposés dans une matrice polymérique de P3HT, deux étapes ont été nécessaires : la première a consisté à transférer les nanostructures de Te de la surface de l'électrode dans une solution pour avoir une suspension et la deuxième a été la synthèse de films hybrides minces par Doctor Blade.

5.3.2.1. Essais de transfert des nanobâtonnets de Te électrodéposés

Les nano batônnetts de Te obtenus par électrodéposition sur verre platiné doivent être mis en solution pour préparer des films hybrides P3HT-Te. Pour cette raison, trois voies de transfert des nanobâtonnets ont été explorées : la première correspond à un transfert direct, la deuxième est un transfert à l'aide du P3HT (matrice polymérique du film hybride visé), le troisième transfert est mécanique à l'aide d'un autre type de film polymérique, soluble dans un solvant compatible avec la synthèse ultérieure du film hybride P3HT-Te.

5.3.2.1.1. Transfert direct des nanobâtonnets de Te électrodéposés

Des premiers essais de transfert du Te ont été effectués par clivage mécanique à l'aide d'une lame de rasoir. Cette méthode n'a pas été retenue vu les pertes de masse de Te et l'incertitude sur la quantité transférée.

Par la suite, le dépôt de nanobâtonnets Te obtenu sur verre platiné a été imprégné dans du 1,2-dichlorobenzène (ODCB). Ce solvant n'est autre que celui utilisé pour la synthèse de polymérisation de P3HT. 15 min d'ultrasons ont été appliqués puis l'échantillon a été laissé 3 jours dans l'ODCB. Le dépôt de Te est resté à la surface du Pt.

Ce résultat démontre une forte adhésion Pt-Te empêchant les nanostructures de Te de se détacher du substrat d'où la nécessité de développer une méthode plus efficace que le transfert direct.

5.3.2.1.2. Transfert avec P3HT des nano bâtonnets de Te électrodéposés

Le transfert par P3HT a été tenté afin d'éviter une contamination par des impuretés affectant la polymérisation ultérieure du P3HT. Une solution de P3HT dans l'ODCB (20 mg/mL) a été préparée et étalée à la surface du Te par diverses techniques à 160 °C puis des essais de décollement ont été réalisés. Le **Tableau 5.3** résume les différentes tentatives. Les résultats obtenus n'ont pas permis de retenir l'une ou l'autre des approches testées.

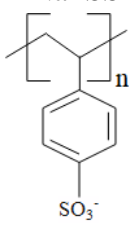
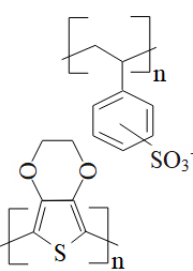
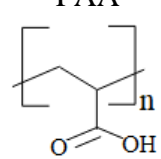
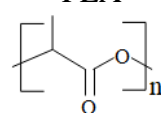
Tableau 5.3 : Différents essais de transfert de Te avec le P3HT.

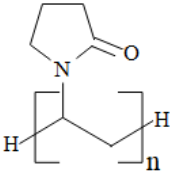
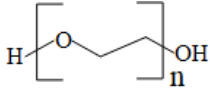
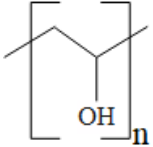
Technique de dépôt du P3HT	Technique de transfert du P3HT-Te	Rapport massique P3HT : Te	Résultat
Drop-casting, Doctor Blade ou spin-coating	Lame de rasoir	10 : 1, 1 : 1, 4 : 1	Faible épaisseur du film
	N ₂ liquide	10 : 1	P3HT-Te non transféré
	Dissolution ODCB	20 : 1	P3HT dissout sans transfert de Te

5.3.2.1.3. Transfert mécanique à l'aide d'un polymère des nano bâtonnets de Te électrodéposés

Plusieurs polymères ont été utilisés à la place du P3HT afin de décoller le film de Te. Ils sont listés dans le **Tableau 5.4**. Le choix s'est porté sur des polymères portant des fonctions sulfonate SO₃⁻, acide COOH, ester COO, aldéhyde CO ou encore alcool OH, l'atome d'oxygène pouvant former des liaisons avec le Te. Pour chaque essai, la solution polymérique a été étalée à la surface du dépôt Te. Après évaporation des solvants, les films polymère-Te sont décollés par délamination. Certains essais sont illustrés par la **Figure 5.15**. Seul le PVA a donné un résultat satisfaisant (**Figure 5.15 c**).

Tableau 5.4 : Essais de mise en solution des nanobâtonnets Te par transfert mécanique à l'aide de différents polymères.

Polymère	Solvant	Concentration (mg/mL)	V ($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)	Méthode	T ($^{\circ}\text{C}$)	Résultat
Poly(4-styrène sulfonate) de sodium NaPSS 	Eau	20	200	Drop-casting	100	Faible épaisseur du film, Transfert partiel
Poly(3,4-éthylènedioxy thiophène)-poly(styrene sulfonate) PEDOT : PSS 	Eau	20-80	200	Drop-casting	100	Epaisseur du film insuffisante pour l'étirer
Acide polyacrylique PAA 	Eau	250	200, 400, 500, 600 500 (V optimal)	Drop-casting	35 (3h)	Faible tenue mécanique du film, Transfert partiel
Polyacide lactique PLA 	-	Film commercial	-	Fusion	175	Te non transféré

Polymère	Solvant	Concentration (mg/mL)	V ($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)	Méthode	T ($^{\circ}\text{C}$)	Résultat
Polyvinyl pyrrolidone PVP 	Chloroforme	20, 40	100, 200	Drop-casting	60	Film adhérant au Pt non transférable
		80				Même résultat
		80		+ Couche PAA		Même résultat
Polyéthylène glycol PEG 	Toluène	20	160	Drop-casting		Transfert partiel
Alcool polyvinylique PVA 	Eau	20	120, 160	Drop-casting	100	Transfert réussi

Il est à noter que des méthodes transfert alternatives ont également été menées combinant le dépôt de couches successives de P3HT et d'un autre film polymérique PVA ou PAA mais aucun transfert notable n'a pu être obtenu. Dans les cas de films non transférables adhérant au Pt (PVP) ou de transfert partiel (PAA, PEG), des essais de dissolution du film restant sur le substrat Pt ont également été menés dans des solvants compatibles avec la synthèse du P3HT (ODCB, DCB et toluène), mais sans succès : ils n'ont mené qu'à la dissolution du polymère seul, les nanostructures de Te restant sur le Pt (**Annexe 16**).

Seul le PVA permet donc de récupérer les nanobâtonnets de Te.

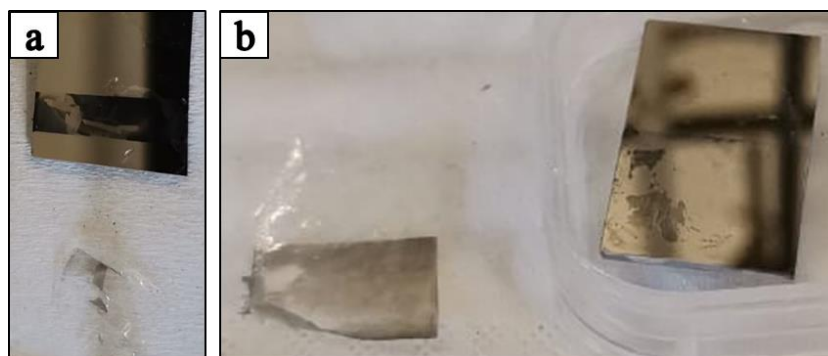


Figure 5.15 : Images d'essais de transfert du Te par : a) NaPSS : transfert partiel ; b) PVA : transfert réussi.

Conclusion :

- Seul l'essai de transfert mécanique par délamination d'un film PVA recouvrant le dépôt a permis le décollement des nanostructures de Te du substrat.
- Pour cette raison, cette voie a été retenue pour la suite de l'étude.

5.3.2.2. Mise en solution des nanobâtonnets de Te électrodéposés par transfert mécanique à l'aide du PVA

Différents essais ont été menés visant à optimiser la qualité des films transférés PVA-Te en termes d'épaisseurs et d'homogénéité puis le Te transféré par PVA a été mis en solution.

5.3.2.2.1. Optimisation du transfert PVA-Te

Le drop-casting apparait pour le dépôt de PVA plus efficace que le spin-coating et plus simple que le Doctor Blade. Le chauffage du substrat s'avère primordial pour la création de liaisons Te-PVA et donc la réussite du transfert. Enfin la rugosité surfacique finale du film polymérique de PVA a été diminuée par un séchage lent.

Le protocole suivant de transfert a été retenu (**Figure 5.16**) :

1. Préparation par chauffage entre 50 et 100 °C d'une solution aqueuse de 20 mg/mL de PVA.
2. Application d'un film de PVA par drop casting ($120 \mu\text{L} / \text{cm}^2$).
3. Chauffage du dépôt à 50 °C.
4. Décollement du film de PVA-Te à l'aide d'une pince par délamination mécanique.

5. Séchage lent du film PVA-Te.

La **Figure 5.17** montre que le transfert du Te apparaît visuellement alors total.

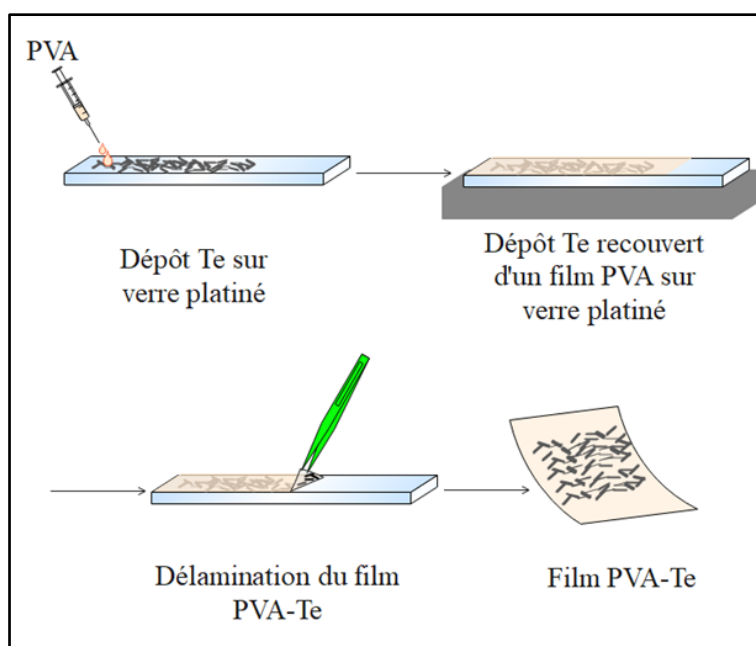


Figure 5.16 : Schéma de transfert des nanobâtonnets Te par PVA.

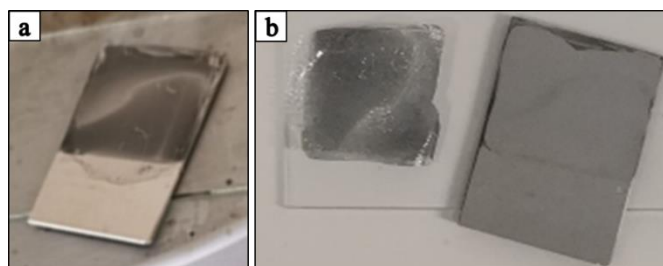


Figure 5.17 : Images de transfert des nanobâtonnets de Te par PVA : a) Film PVA à la surface du Te sur verre platiné, b) Film PVA-Te délaminié.

Des mesures de résistivité des films PVA-Te obtenus par délamination ont été effectuées par la méthode des quatre pointes. Le contact a été créé par dépôt de laque d'Ag sur les quatre bords du film (**Figure 5.18**). La conductivité électrique est obtenue suite aux mesures de la tension et de l'intensité de courant entre les bords. Il s'avère que les mesures électriques n'ont pas abouti, l'ensemble PVA-Te étant trop résistif. Ceci s'explique par le fait que le PVA n'est pas conducteur et que la teneur en Te est trop faible.

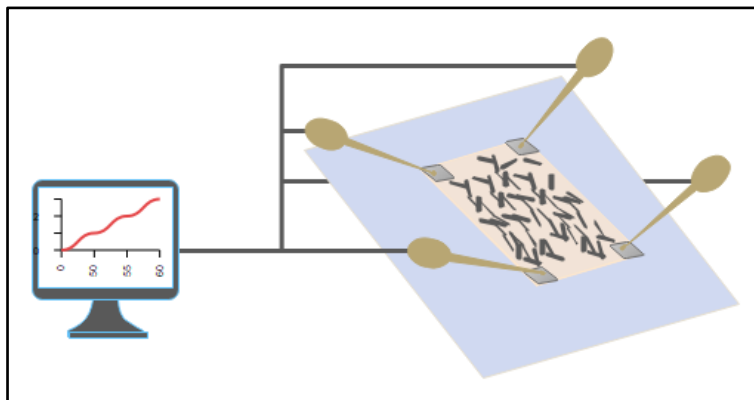


Figure 5.18 : Mesures de la conductivité électrique des films PVA-Te.

Les nanobâtonnets Te ont été analysés par MET après transfert avec le PVA, afin de vérifier que leur morphologie est conservée lors du transfert mécanique. Pour cela, le film PVA-Te est dissous dans l'éthanol et quelques gouttes sont placées sur la grille MET. Les nanobâtonnets apparaissent non déformés. Leurs dimensions moyennes (mesure pour 30 nanobâtonnets) : $\varnothing = 68 \pm 16$ nm et $L = 201 \pm 37$ nm, sont comparables aux dimensions optimisées des nanobâtonnets dans le **Chapitre 2. Section 2.1.9. Bilan de l'optimisation de la taille des nanostructures Te.** En revanche, leur surface apparaît plus rugueuse, car ils sont probablement entourés d'une fine couche de PVA résiduelle (**Figure 5.19 : Images MET de nanobâtonnets Te transféré par PVA.**) Cette couche isolante peut causer une séparation de phase lors de la préparation des films hybrides. Le PVA, non miscible avec P3HT, doit donc être éliminé. Par contre, selon Yang et al. avec PEDOT : PSS, le PVA est capable d'améliorer les performances mécaniques en présence de 10 % sans altérer les propriétés TE dans le composé ternaire PEDOT : PSS/PVA/Te [208].

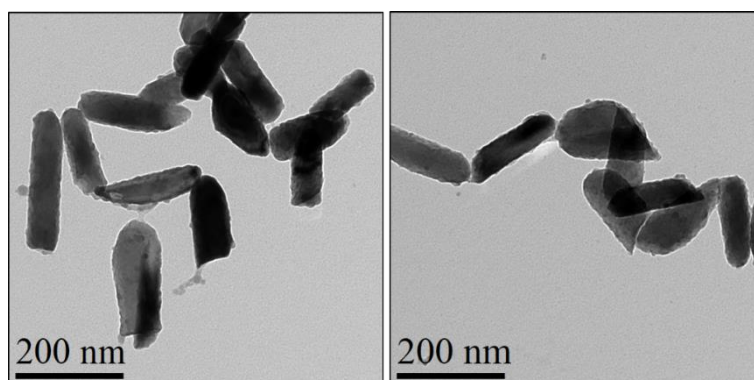


Figure 5.19 : Images MET de nanobâtonnets Te transféré par PVA.

5.3.2.2.2. Mise en solution des films transférés PVA-Te

Le PVA étant insoluble dans l'ODCB, le DCB et le toluène, le solvant choisi a été l'eau. Plusieurs films ont été par la suite dissous dans un petit volume d'eau déminéralisée (quelques mL) à 100 °C. Afin d'augmenter la concentration en nanobâtonnets de la suspension, plusieurs films ont été dissous dans l'eau (**Figure 5.21 a, b**). La teneur en Te des suspensions aqueuses est calculée à partir de la quantité déposée par électrochimie, en considérant un transfert total. Les suspensions dans l'eau apparaissent stables pendant au moins quelques heures en présence de PVA dissous.

Le PVA dissous et en très large excès par rapport au Te a ensuite été éliminé par des cycles de lavage à l'eau déminéralisée/centrifugation/décantation (5 répétitions, 5000 rpm pendant 10 min) (**Figure 5.20**). Après lavage et élimination du PVA, le Te décante plus rapidement.

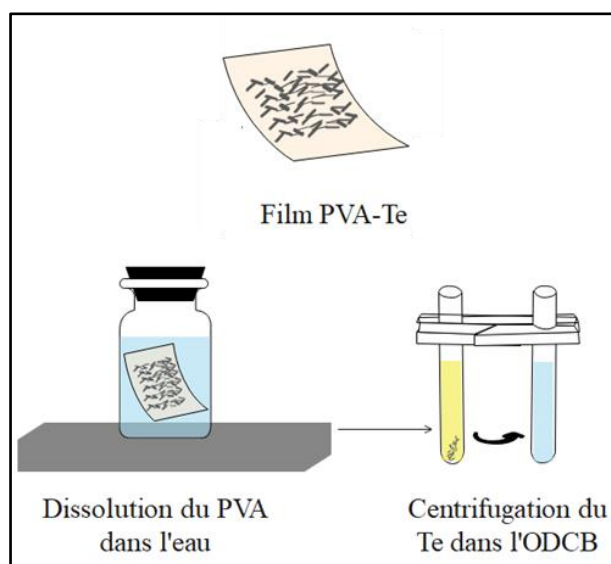


Figure 5.20 : Transfert du Te électrodéposé sur les lames de verre platiné dans l'ODCB.

Afin de pouvoir réaliser la synthèse d'un hybride P3HT-Te, 3 cycles de lavage ont été ensuite effectués dans l'ODCB (5 mL, 20 min à 5000 rpm) afin d'éliminer toute trace d'eau et obtenir une suspension Te-ODCB, solvant compatible avec la synthèse du P3HT. Malheureusement, au cours de la centrifugation dans l'ODCB, des agglomérats de Te se sont formés, probablement en raison de la présence résiduelle de PVA autour des particules de Te. Suite à l'échauffement du tube pendant la centrifugation, le PVA s'est en effet probablement réticulé de nouveau par effet thermique. Les tentatives de redissolution des agglomérats dans l'eau à 100 °C ont échoué.

De plus, des particules de Te ont adhéré sur le bord du tube de centrifugation, engendrant des pertes importantes de nanoparticules de Te en solution (**Figure 5.21 c**).

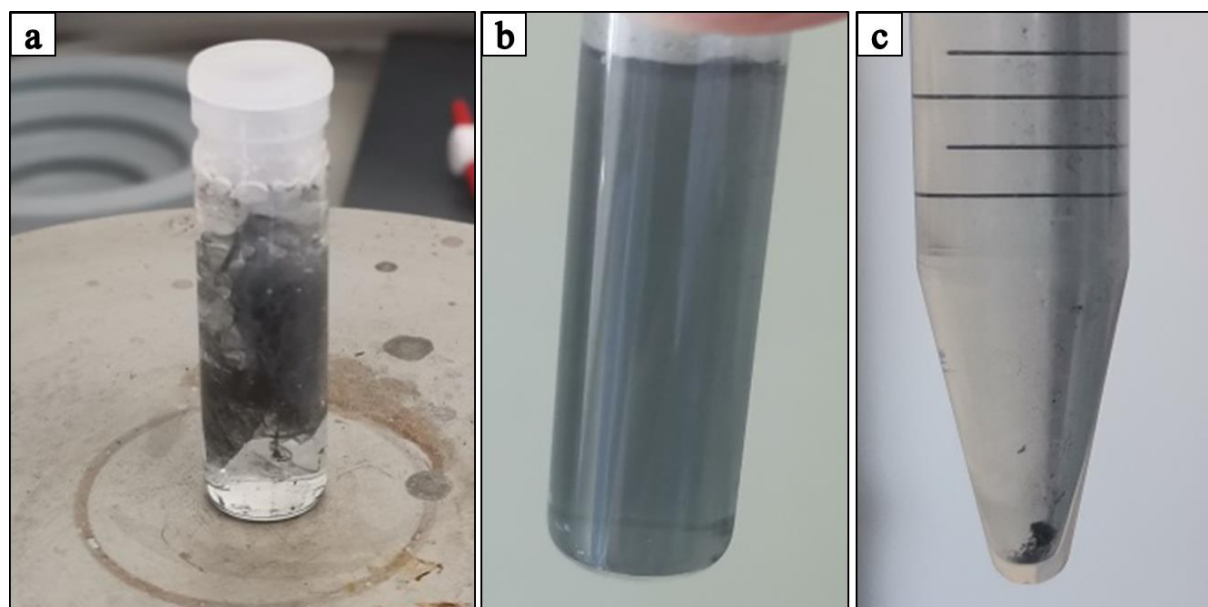


Figure 5.21 : Images de mise en solution des nanobâtonnets Te (13 dépôts Te = 0,98 mg sans pertes) : a) Dissolution des films PVA-Te dans l'eau ; b) Suspension PVA dissout-Eau-Te ; c) Agglomérats Te-PVA après centrifugation dans l'eau.

5.3.2.3. Synthèse de films hybrides P3HT-Te électrodéposé

Une suspension de nanobâtonnets Te dans l'ODCB a été préparée à partir de 3 dépôts Te de 2,5 cm² de surface. La masse de Te devrait être égale à $3 \times 75,2 = 225,6 \mu\text{g}$ avec un rendement faradique de dépôt Te à 90 % et supposant que le transfert soit total. Néanmoins la concentration finale de la solution Te-ODCB est difficile à déterminer au vu des pertes lors des lavages par centrifugation. 60 μL de la suspension finale Te-ODCB et 60 μL d'une solution P3HT-ODCB (10 mg/mL) ont été déposés à la surface d'une lame de verre (sans couche NaPSS). Les films hybrides ont été préparés selon la méthode utilisée pour les films P3HT (**section 5.1.4. Dépôt des films P3HT par Doctor Blade**). La synthèse du film a été réalisée à l'extérieur de la boîte à gants.

Le film hybride P3HT-Te électrodéposé ainsi synthétisé (non brossé et non dopé) a été métallisé avec du carbone pour caractérisation au MEB. L'analyse EDX prouve la présence de Te dans le film (**Figure 5.22**).

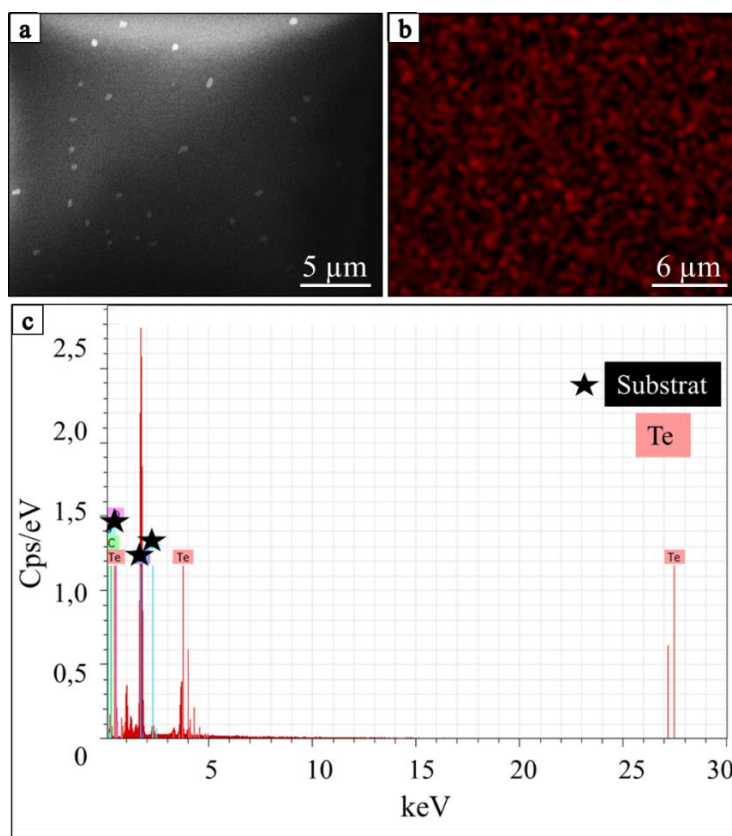


Figure 5.22 : Caractérisation MEB d'un film hybride P3HT-Te électrodéposé : a) Image MEB ; b) Cartographie EDX ; c) Spectre EDX.

Conclusion :

- Un protocole a été mis au point permettant de transférer les nanostructures de Te électrodéposées à l'aide d'un film de PVA par Drop-Casting. Les nanostructures ont été ensuite mises en solution dans l'ODCB. Cette démarche a permis de réaliser des films minces P3HT-Te.
- Néanmoins l'étude avec les nanostructures électrodéposées n'a pas été poursuivie du fait d'une trop faible quantité de Te obtenu par électrodéposition et d'autre part d'une perte non négligeable et non quantifiable de nanostructures au cours des différentes étapes du protocole transfert. Les travaux de la littérature mentionnent en effet une influence optimale sur les propriétés thermoélectriques des polymères pour une teneur en Te 80 %wt (rapport massique P3HT : Te 1 : 4) [52]. Donc, pour préparer 1 mL d'une solution hybride de P3HT 20 mg/mL, il faut 80 mg de Te, la quantité de nanobâtonnets transférés n'ayant alors jamais été quantifiée. Aussi la suite du travail a été menée à partir de poudres de nanostructures de Te commerciales.

5.3.3. Films hybrides P3HT-Te commercial

Des essais de films hybrides ont été réalisés à partir de nanostructures de Te commerciales afin de pouvoir en disposer d'une quantité définie.

5.3.3.1. Caractérisations des nanostructures de Te commerciales

Les particules de Te commerciales ont été mises en solution dans l'éthanol pour les caractériser au MET (**Figure 5.23**). Une inhomogénéité de taille et de morphologie est remarquée. Ceci peut être attribué à la méthode de synthèse (broyage probable d'un échantillon massif de Te).

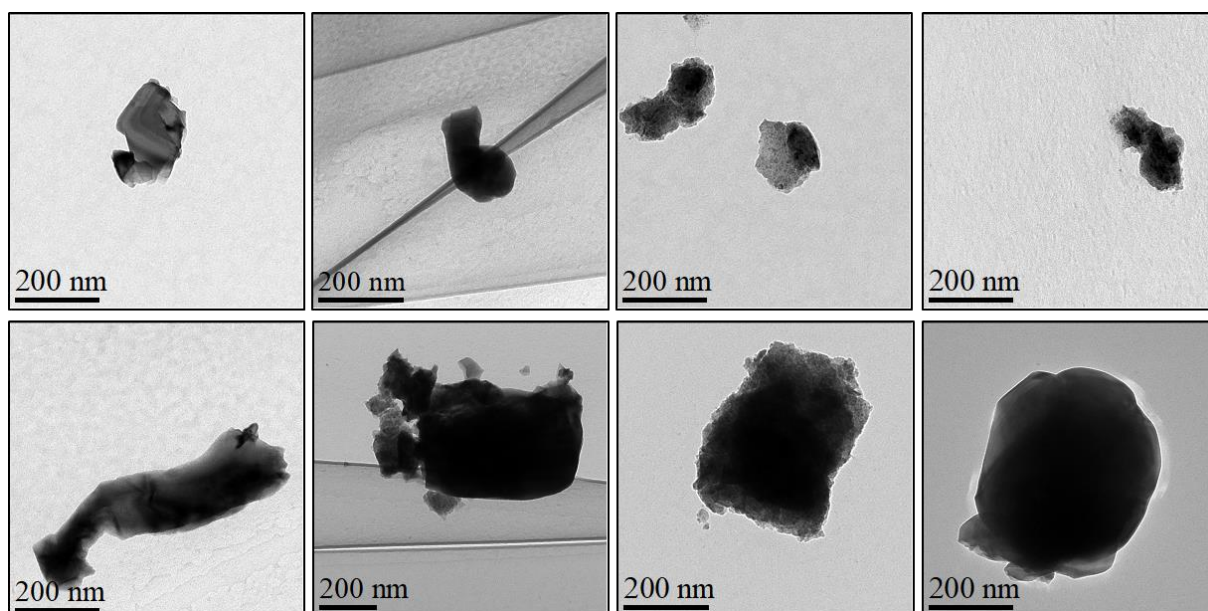


Figure 5.23 : Images MET de particules de Te commercial.

Ces particules sont beaucoup plus grandes que les nanobâtonnets électrodéposés (**Figure 5.24**) avec un diamètre moyen égal à 152 ± 97 nm et une longueur de 245 ± 149 nm (mesure pour 24 nanoparticules) contrairement aux données du fournisseur (80-100 nm).

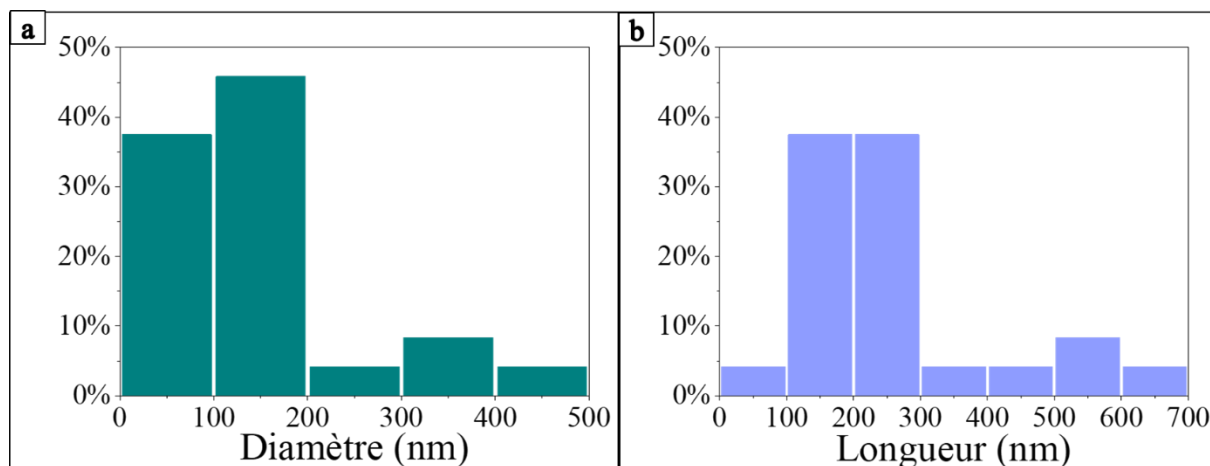


Figure 5.24 : Dimensions des particules de Te commercial : a) Diamètre ; b) Longueur.

Les particules de Te commerciales ont été soumises à ultrasons 30 min pour une éventuelle diminution de leur taille. La **Figure 5.25** ci-dessous montre que la taille de ces particules reste inchangée : $\varnothing = 207 \pm 109$ nm, $L = 332 \pm 179$ nm (mesures de 13 nanoparticules).

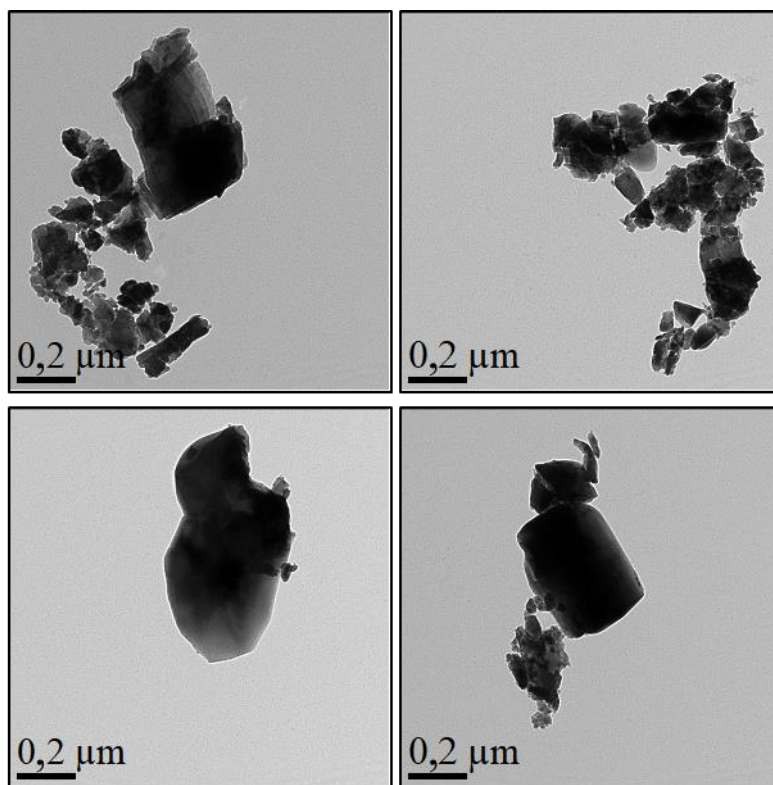


Figure 5.25 : Images MET des particules de Te commercial après traitement ultrasons.

5.3.3.2. Mise en suspension des particules de Te commercial

La mise en suspension des particules de Te commercial s'est avérée impossible, en raison de la taille des particules et de la présence d'agglomérats. Dans le meilleur des cas une suspension partielle a été observée, une partie des particules restées au fond entraînant une incertitude sur la quantité de particules en suspension. Différents solvants et tensioactifs ont été testés, ainsi que la préparation d'une solution contenant le P3HT et les particules de Te (**Annexe 17**). L'ajout de tensioactif peut toutefois engendrer une fonctionnalisation de surface du tellure, ce qui n'est pas recommandé pour la synthèse d'hybrides puisque cela pourrait nuire à l'interface polymère conducteur-particules. Nous avons finalement décidé de tenter la synthèse de l'hybride avec une suspension dans l'ODCB, même si la totalité des particules ne sont pas en suspension. La quantité de Te précise prélevée est donc inconnue.

5.3.3.3. Synthèse de films hybrides P3HT-Te commercial

Les nanoparticules ont été mélangées avec le P3HT de deux façons différentes : soit par mélange d'une solution P3HT-ODCB avec la solution Te commercial-ODCB soit par ajout direct de nanoparticules dans une solution de P3HT-ODCB.

5.3.3.3.1. Par mélange de deux solutions

Une solution de P3HT dans ODCB à 15 mg/mL a été préparée entre 50 et 100 °C, ainsi qu'une suspension à 50 % en masse de Te commercial dans l'ODCB par rapport à la masse de P3HT (rapport massique P3HT : Te 1 : 1). Les deux solutions ont été mélangées après. La concentration finale du P3HT dans le mélange est donc de 7,5 mg/mL. La solution a été chauffée après mélange entre 80 et 100 °C juste avant l'application d'un film mince par Doctor Blade. Le protocole expérimental de synthèse du film polymère est le même que précédemment, avec 40 µL de solution par film (**section 5.1.4. Dépôt des films P3HT par Doctor Blade**).

5.3.3.3.2. A partir d'une seule solution

La poudre de Te commercial a été ajoutée directement dans une solution de P3HT à 15 mg/mL dans l'ODCB entre 50 et 100 °C. La quantité de tellure a été variée pour obtenir des rapports massiques P3HT : Te 1 : 1, 1 : 2 et 1 : 10. Le Te est ajouté directement à la solution P3HT chauffée. Les films hybrides sont alors préparés de la même façon que les films P3HT par

Doctor Blade avec 40 μL de solution par film (section 5.1.4. Dépôt des films P3HT par Doctor Blade).

5.3.3.3. Observation et analyse TEM des films hybrides P3HT-Te commercial obtenus à partir d'une seule solution

La première observation est que la répartition des particules de Te n'est pas homogène dans le film polymère. En effet, la zone de l'échantillon correspondant au début du déplacement de la lame du Doctor Blade semble très chargée en Te (zone noire de la **Figure 5.26 a**). Il est à noter que les films hybrides P3HT-Te commercial n'ont donc pas été brossés. Ils ont été observés au microscope optique (**Figure 5.26**). La zone observée correspond au centre de chaque film.

Les observations au microscope optique montrent des grains de taille microscopique dont la densité augmente avec la teneur en Te. Ces résultats semblent indiquer la présence d'agglomérats de Te au sein des films et ce quel que soit le rapport massique utilisé.

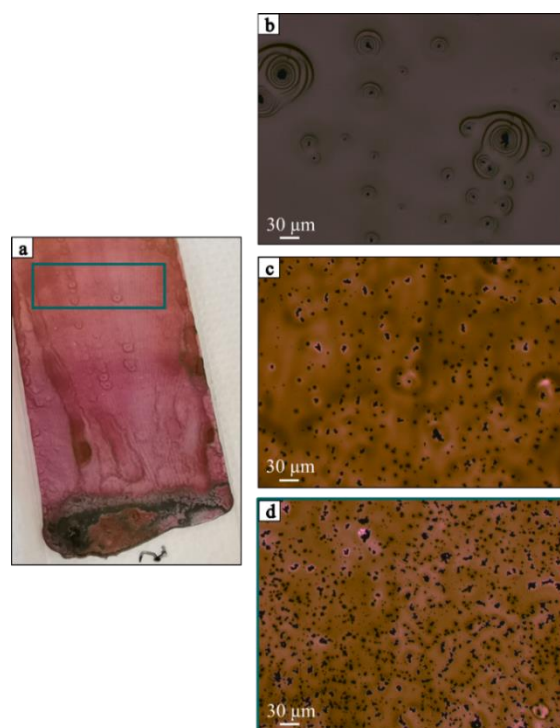


Figure 5.26 : a) Image du film hybride P3HT : Te commercial 1 : 10 (rapport massique) avec la zone observée au microscope optique encadrée en vert ; Images prises au microscope optique des films hybrides P3HT-Te commercial préparés avec différents rapports massiques Te : P3HT : b) 1 : 1, c) 1 : 2, d) 1 : 10.

La caractérisation MET montre la présence de fibrilles de P3HT cristallisé dans les 3 cas de concentration de Te (**Figure 5.27 a, b, c**). Les résultats sont comparables à ceux obtenus pour les films P3HT. Il semble qu'il n'y ait pas de nanoparticules de Te dispersées sur la portion de film analysée. Il est donc très probable que le seuil de percolation nécessaire pour la conductivité électrique ne soit pas atteint. L'analyse SAED montre que la cristallinité du P3HT n'est pas affectée par l'ajout du Te (**Figure 5.27 d, e, f**) : les cercles blancs correspondent aux plans du P3HT dont ceux des plans d_{100} des chaînes alignées face à face et d_{020} du π -stacking (section 5.2.2. Caractérisations structurales des films en fonction du dopage) et quelques-uns supplémentaires pouvant être attribués à la présence de Te.

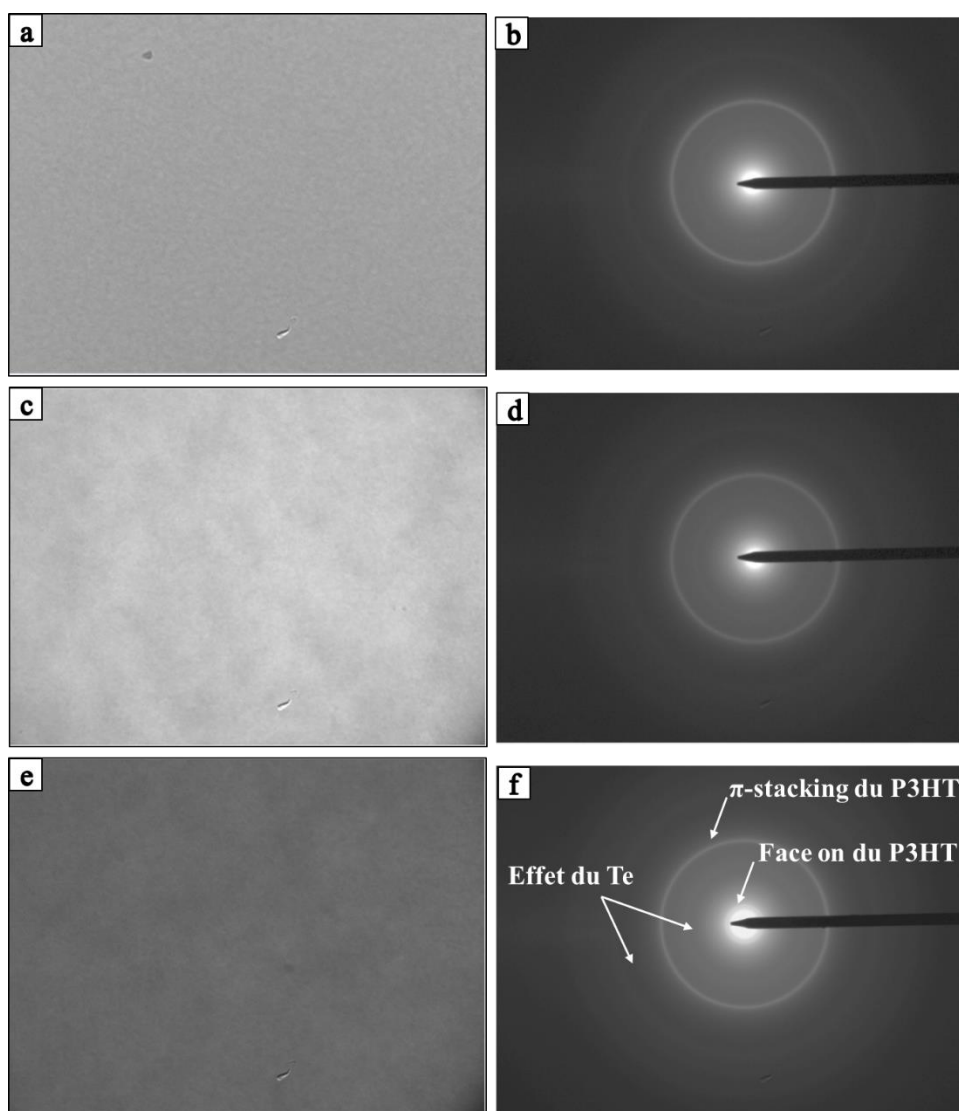


Figure 5.27 : Images MET et SAED des films hybrides contenant différents rapports massiques P3HT-Te commercial : a) et b) 1 : 1 ; c) et d) 1 : 2 ; e) et f) 1 : 10.

5.3.3.3.4. Dopage des films hybrides P3HT-Te commercial

Les films hybrides ainsi préparés ont été dopés avec le dopant MB à 0,2 mg/mL (concentration optimale vis-à-vis du facteur de puissance d'après la **section 5.2. Caractérisations des films polymériques P3HT dopés par Magic Blue**). Le processus de dopage du P3HT des films hybrides P3HT-Te commercial semble plus lent que celui des films P3HT d'après le changement de couleur observé à l'œil nu. L'augmentation de la quantité de Te dans le film semble donc ralentir le dopage. Ces observations peuvent être attribuées à l'augmentation de l'épaisseur des films et la diminution de l'accessibilité aux zones amorphes du P3HT.

Le **Tableau 5.5** montre que l'épaisseur des films (non brossés) dépend de la concentration P3HT : elle est multipliée par un facteur 2,5 lorsque la concentration de P3HT est doublée avant même l'ajout de Te (33 nm pour 7,5 mg/mL et 81 nm pour 15 mg/mL). Par incorporation de particules de Te commercial, l'épaisseur augmente aussi d'un facteur de 2 et 2,5 pour un rapport massique 1 : 2 et 1 : 1 respectivement.

Tableau 5.5 : Epaisseurs des films hybrides P3HT-Te commercial.

Méthode de synthèse	Concentration finale du P3HT (mg/mL)	Rapport massique P3HT : Te	Epaisseur (nm)
Mélange de 2 solutions (Te-ODCB + P3HT-ODCB)	7,5	1 : 0	33
		1 : 1	81
Une seule solution Te-P3HT-ODCB	15	1 : 0	81
		1 : 2	171
		1 : 10	Non mesurée estimée = 171 par rapport à 1 : 2

5.3.4.4. Propriétés thermoélectriques des films hybrides

La conductivité électrique des films dopés au MB ne varie pas significativement suite à l'ajout de Te (**Figure 5.28**). Ce résultat peut être dû à l'agglomération et le défaut de dispersion du Te dans le P3HT.

Par contre les conductivités mesurées demeurent largement supérieures à celle des films P3HT : Te dopés par FeCl_3 5 % dont les valeurs se situent entre 0,0361 et 0,0164 S/cm pour des fractions de Te entre 0 et 100 % respectivement [52].

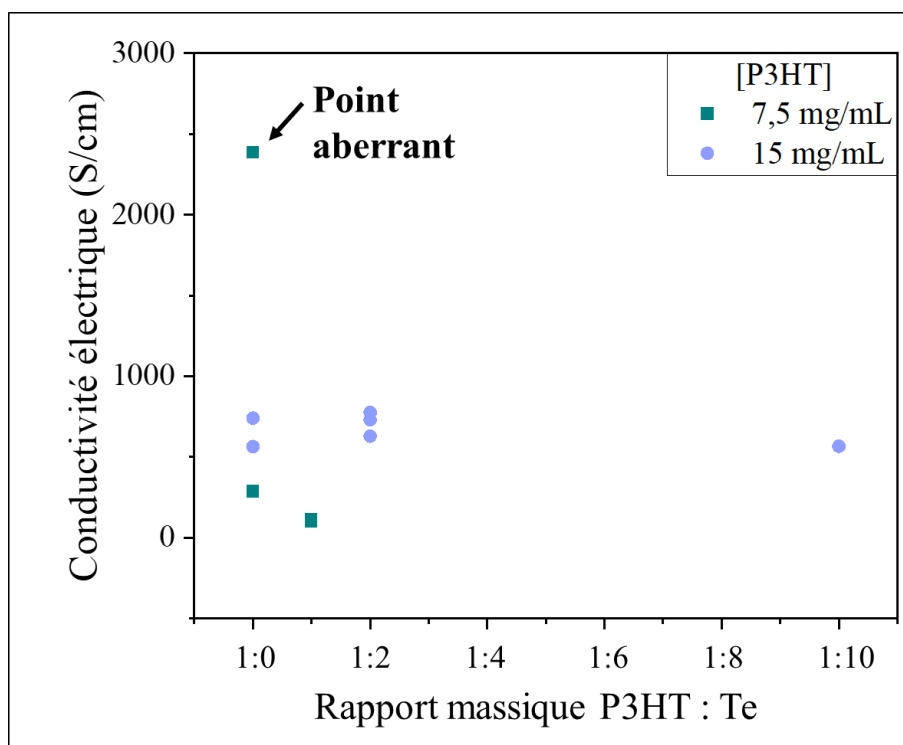


Figure 5.28 : Conductivité électrique des films hybrides P3HT-Te non brossés dopés par MB (0,2 mg/mL).

Le coefficient Seebeck de ces films augmente avec la teneur en Te (**Figure 5.29**). Par contre, ces valeurs sont beaucoup plus petites que celles obtenues dans la littérature, qui vont de 172 à 758 $\mu\text{V/K}$ pour des rapports massiques P3HT : Te de 1 : 0 à 0 : 1 respectivement (cas de P3HT dopé FeCl_3 5 %) [52].

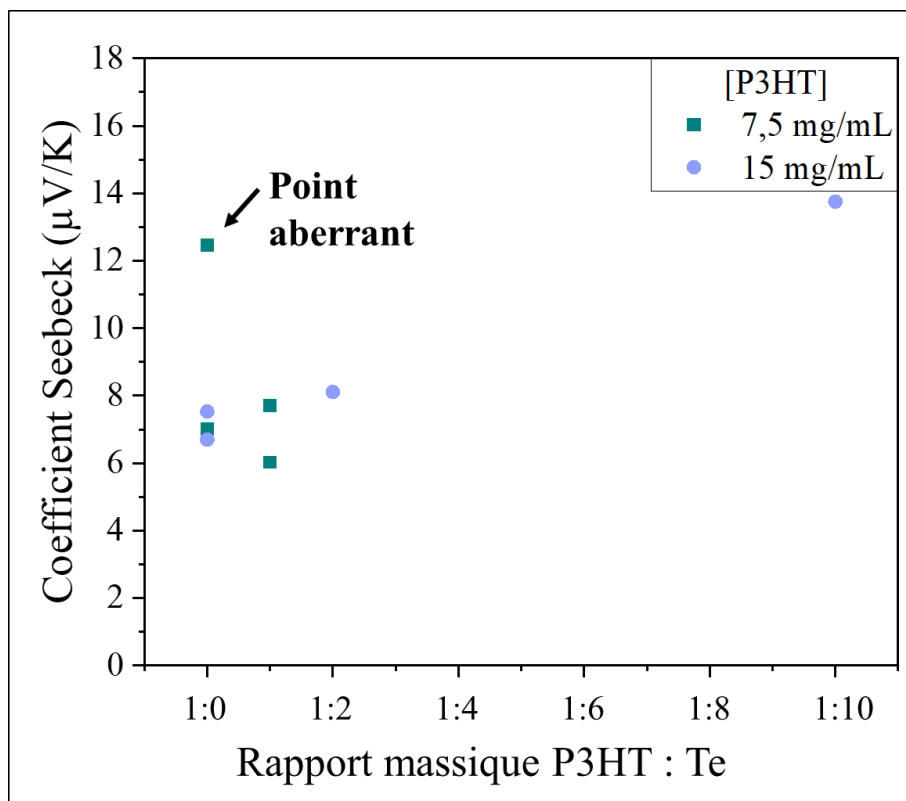


Figure 5.29 : Coefficient Seebeck des films hybrides P3HT-Te non brossés dopés par MB (0,2 mg/mL).

Ces résultats mènent à un PF croissant avec la teneur massique en Te dans le film dans le cas des films obtenus avec 15 mg/mL de P3HT (**Figure 5.30**). Les valeurs enregistrées pour les films moins épais obtenus avec 7,5 mg/mL sont probablement des valeurs aberrantes résultant soit de l'agglomération du Te soit de la faible épaisseur des films.

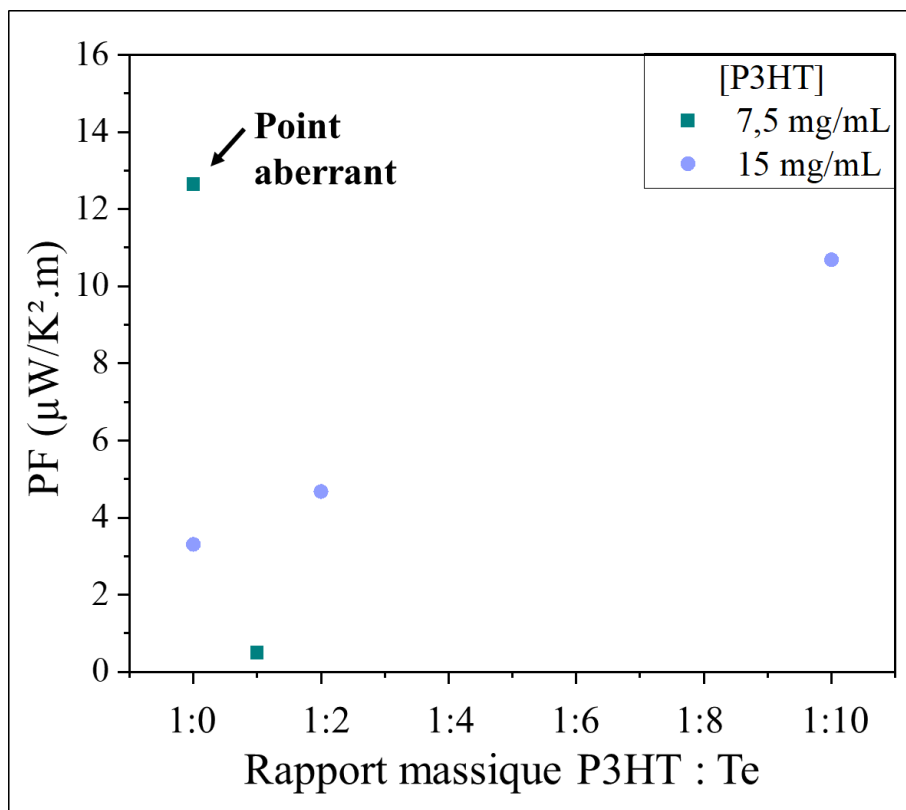


Figure 5.30 : Facteur de puissance des films hybrides P3HT-Te non broyés dopés par MB (0,2 mg/mL).

Conclusion :

- Les particules de Te commercial sont difficiles à mettre en suspension en raison de leur taille.
- Le Te commercial s'agglomère dans le P3HT lors de la synthèse de l'hybride.
- Les films P3HT-Te commercial ne sont pas homogènes.
- La conductivité électrique des films n'est pas améliorée par ajout de Te.

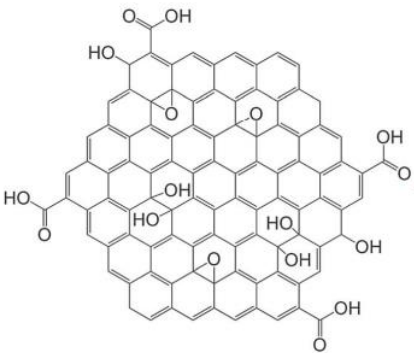
5.4. Synthèse et caractérisation de films hybrides P3HT-GQDs

5.4.1. Description des quantum dots de graphène (GQDs)

Les quantum dots de graphène (GQDs) ont été synthétisés selon une méthode brevetée et élaborée au sein des laboratoires LCP-A2MC et L2CM de l'Université de Lorraine par le Dr.

Philippe Pierrat (Philippe Pierrat; Pierre Magri; Jean-Jacques Gaumet "Quantum dots à base de graphène fluorescents à l'état solide" FR2203152), dont les caractéristiques sont données dans le **Tableau 5.6**.

Tableau 5.6 : Caractéristiques des GQDs utilisés pour la synthèse des hybrides P3HT-GQDs.

Réactif	Formule chimique	Dimensions	Fournisseur	Pureté
Quantum dots de graphène	GQDs 	1-2 nm	Laboratoires LCP-A2MC et L2CM	ND

(* : ND = Non Déterminé)

Les GQDs sont des particules mono-disperses de 1 à 2 nm de diamètre (évaluation par la technique de diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering DLS) et confirmation par HR-TEM) obtenues à partir de déchets de la biomasse et traités par micro-ondes. Il s'agit de structures planes typiques des GQDs (HR-TEM) (**Figure 5.31**). Ces nanoparticules sont composées de C (60 %), O (33 %) et N (5 %) avec la présence de fonctions chimiques périphériques (COOH, OH, C-O-C, ...). Leur intérêt réside dans le fait qu'elles soient cristallisées, contrairement aux quantum dots de carbone amorphes. Ainsi il est attendu que leur incorporation dans des films hybrides polymère conducteurs entraîne une augmentation de leur conductivité électrique.

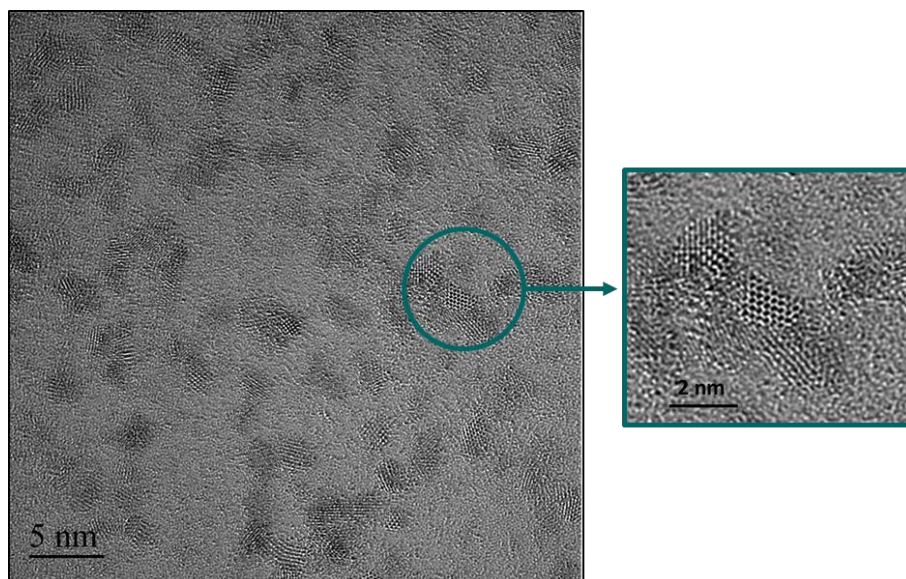


Figure 5.31 : Micrographie HR-TEM des GQDs [173].

5.4.2. Mise en suspension des GQDs

En raison de leurs fonctions de surface, les GQDs peuvent être mis en suspension facilement dans des solvants tels que l'eau et l'éthanol. Afin de les mettre en suspension dans l'ODCB (le solvant du P3HT), un prétraitement a été en revanche nécessaire. En premier lieu, les GQDs ont été dispersés dans l'éthanol. L'ODCB a ensuite été ajouté très progressivement (goutte à goutte) à la dispersion pour avoir une concentration de GQDs de 20 mg/mL d'ODCB. Enfin l'éthanol a été éliminé par évaporation sous vide et les GQDs se sont ainsi retrouvées en suspension dans l'ODCB.

5.4.3. Synthèse des films hybrides P3HT-GQDs

Après la mise en suspension des GQDs, des solutions P3HT-GQDs-ODCB ont été préparées. Deux rapports massiques P3HT-GQDs ont été étudiés (P3HT : GQDs 2 : 1 et 1 : 1) avec des concentrations finales de P3HT de 13 et 10 mg/mL respectivement. Les films hybrides ont été préparés sur des lames de verre traitées comme décrit précédemment (**section 5.1.4. Dépôt des films P3HT par Doctor Blade**).

5.4.4. Caractérisations des films hybrides P3HT-GQDs non dopés

5.4.4.1. Caractérisations par microscopie optique et MET

Les images prises au microscope optique (**Figure 5.32**) montrent des agglomérats de GQDs de tailles différentes selon la quantité de GQDs incorporées. Des agglomérats de taille uniforme (1 à 2 μm) sont observés dans l'hybride P3HT-GQDs 2 : 1. La taille des agglomérats augmente en fonction du % wt de GQDs (de 1 μm à quelques centaines de μm) pour le rapport massique 1 : 1.

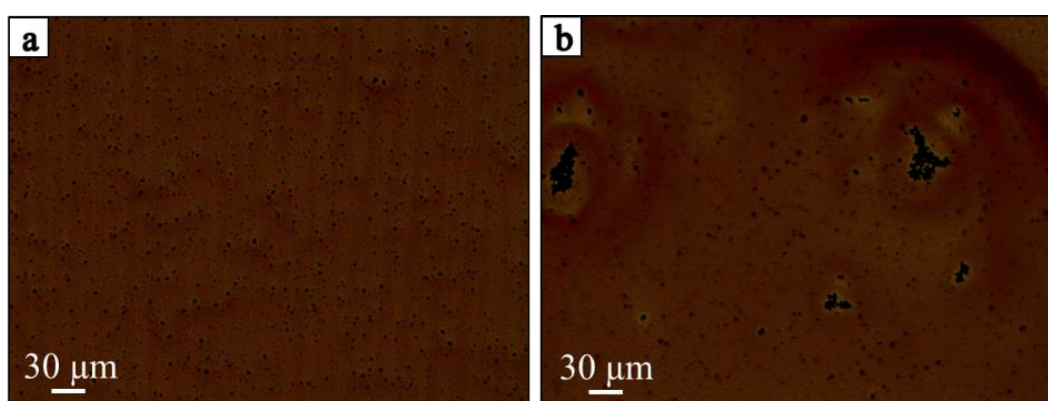


Figure 5.32 : Images de microscope optique des films hybrides P3HT-GQDs à différents rapports massiques : a) 2 : 1 ; b) 1 : 1.

A noter que les GQDs peuvent constituer des sites de nucléation pour le P3HT, comme dans le cas des nanotubes de carbone où les chaînes P3HT peuvent être orientées différemment sans modification des cristaux [180].

Les films ont été brossés à 186 °C pour aligner les chaînes de P3HT. Les images de microscopie optique prises pour les mêmes films hybrides dans un angle de 45 ° par rapport à la direction de brossage révèlent la disparition des agglomérats après brossage (**Figure 5.33**). Les GQDs sont peut-être redispersés dans la matrice P3HT suivant la direction // au brossage comme observé par Hartmann et al. dans le cas des nanoparticules CdSe [158].

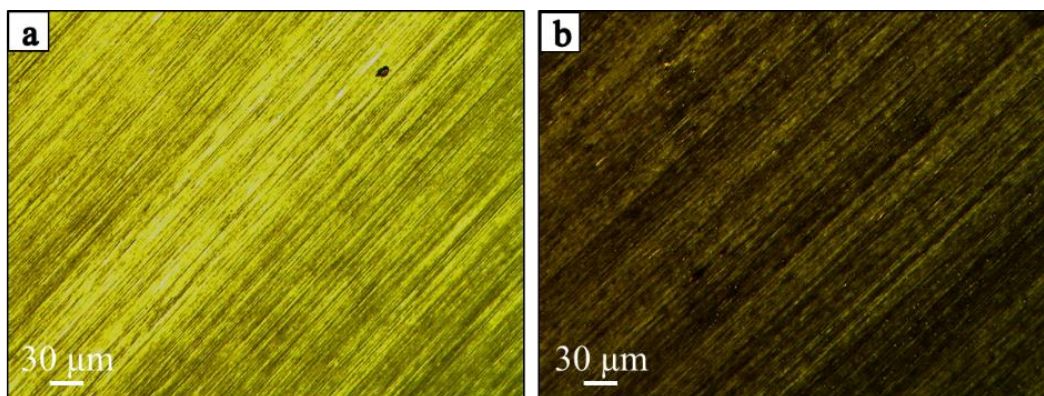


Figure 5.33 : Images de microscopie optique des films hybrides P3HT-GQDs après brossage (45° au brossage) pour différents rapports massiques P3HT : GQDs : a) 2 : 1 ; b) 1 : 1.

Par contre, le brossage peut aussi éliminer une certaine quantité d'agglomérats de GQDs comme le suggèrent les trous observés par MET (CM12) dans le cas de l'hybride P3HT : GQDs (1 : 1) (**Figure 5.34 a**). La direction de brossage ainsi que les fibrilles de P3HT peuvent être distinguées dans la **Figure 5.34 b**. Les granules peuvent probablement être attribuées aux GQDs. La texture des films hybrides brossés est semblable à celle des films P3HT purs, donc les GQDs ne modifient pas la structure cristalline du P3HT. Ils sont probablement dispersés dans les zones amorphes et/ou entre les chaînes P3HT. Les interactions sont probablement du type Van der Waals et π -stacking.

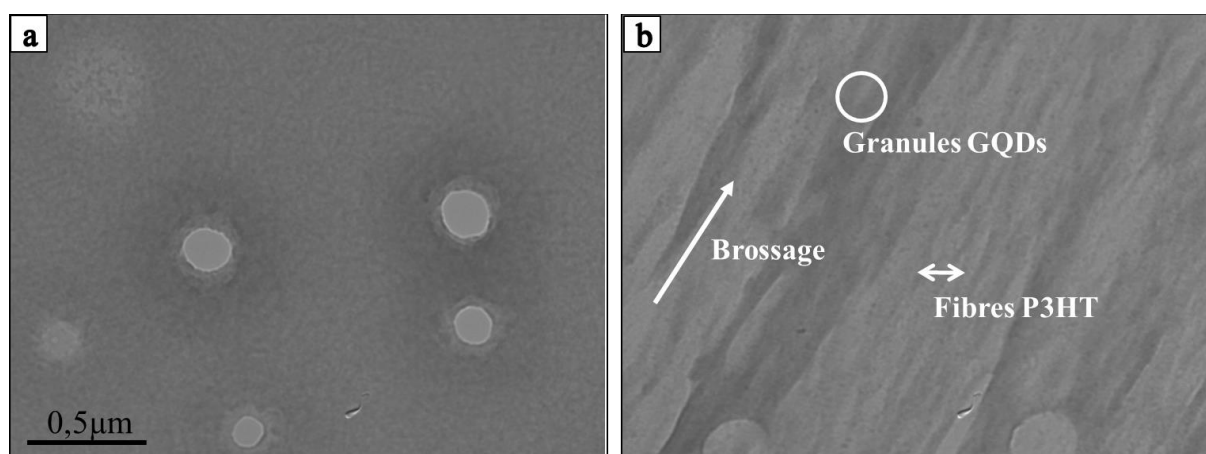


Figure 5.34 : Image MET d'un film hybride P3HT : GQDs (1 : 1 en rapport massique) après brossage.

Les analyses de diffraction électronique des films hybrides brossés et non dopés permettant de mesurer les d_{100} et d_{020} montrent en effet que les distances entre chaînes alkyles et la périodicité du π -stacking sont conservés pour le rapport massique 2 : 1. Dans le cas du rapport massique 1 : 1, une légère diminution de d_{100} est détectée (**Figure 5.35**). Néanmoins la teneur en GQD ne semble pas influencer significativement l'organisation structurale des films polymériques P3HT.

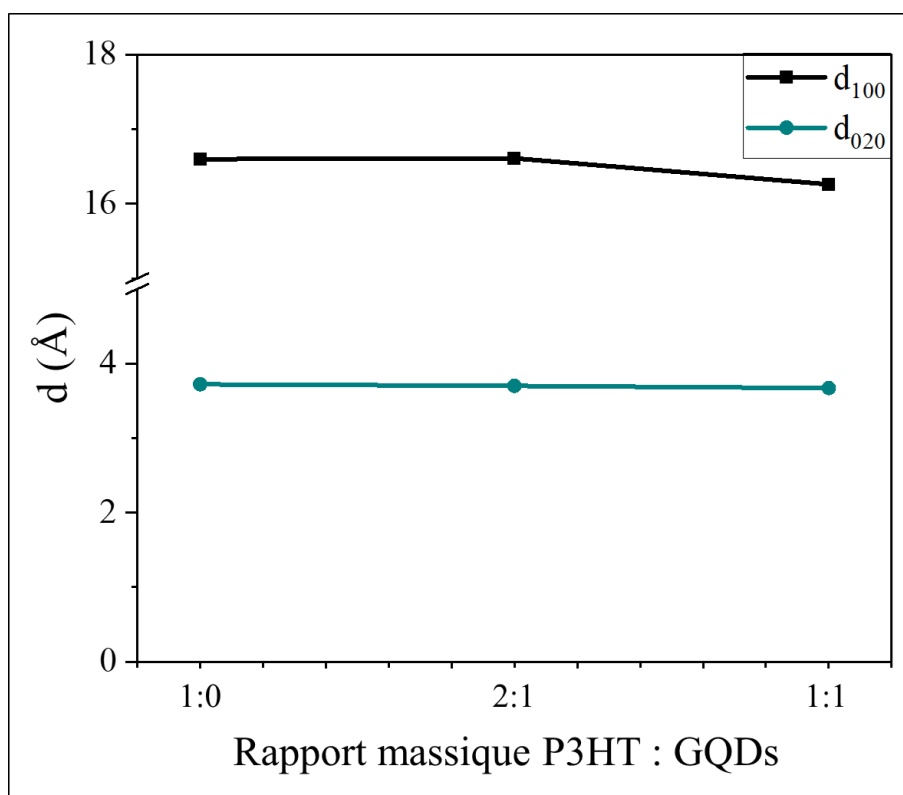


Figure 5.35 : Variation des distances interréticulaires du P3HT en fonction du rapport massique P3HT : GQDs.

5.4.4.2. Détermination de l'épaisseur des films par spectrophotométrie UV-visible

L'épaisseur des films avant et après brossage a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible et en fonction du rapport massique de GQDs (**Annexe 18**). Le **Tableau 5.7** ci-dessous ne montre pas une variation significative d'épaisseur des films en fonction de la quantité de GQDs ou du brossage. L'épaisseur moyenne est égale à 50 nm légèrement supérieure à celle des films P3HT.

Tableau 5.7 : Epaisseurs des films hybrides P3HT : GQDs mesurées par spectrophotométrie UV-visible.

Film	Brossage	Epaisseur (nm) (Spectrophotométrie UV-vis)
1 : 0	Oui	46
2 : 1	Non	-----
2 : 1	Oui	50,65
1 : 1	Non	48,26
1 : 1	Oui	52,62

5.4.4.3. Détermination de l'épaisseur des films par microscopie à force atomique

Pour s'assurer des valeurs obtenues en spectrophotométrie UV-visible, des mesures comparatives de l'épaisseur ont été effectuée par microscopie à force atomique AFM (**Annexe 3**). Ceci permet de vérifier si l'absorbance mesurée correspond à celle du P3HT et des GQDs compris. L'AFM est une technique permettant de visualiser la topographie de surface et ainsi de mesurer l'épaisseur des films déposés à la surface du verre.

Le **Tableau 5.8** montre que la différence des valeurs d'épaisseurs pour le film P3HT brossé entre les deux méthodes n'est pas significative. Cela peut être dû à la surface plus petite analysée par AFM. Par conséquent, la possibilité d'erreur des épaisseurs de films hybrides P3HT : GQDs obtenues par spectrophotométrie UV-visible par manque d'absorbance des GQDs est éliminée. Donc les épaisseurs issues des mesures spectrophotométriques peuvent être utilisées ultérieurement pour les calculs de la conductivité électrique des films hybrides.

Tableau 5.8 : Comparaison des épaisseurs des films hybrides P3HT et P3HT : GQDs mesurées par AFM et par spectrophotométrie UV-visible.

Film	Epaisseur (nm) (AFM)	Epaisseur (nm) (Spectrophotométrie UV-vis)
P3HT brossé	143	117
P3HT : GQDs non brossé (2 : 1 (rapport massique))	60	-

5.4.5. Dopage des films hybrides P3HT-GQDs

5.4.5.1. Dopage par MB

Le dopage séquencé des films hybrides s'est effectué en premier lieu avec MB pour des concentrations 0,05 ; 0,1 ; 0,2 et 0,5 mg/mL.

L'absorbance des films dopés MB a été mesurée par spectrophotométrie entre 350 et 2500 nm. La **Figure 5.36** montre que suite au dopage par MB, les chaînes des films dopés sont réorganisées et le pic d'absorption vers 500 nm disparaît dans le cas // et ⊥. Deux bandes polaroniques apparaissent vers 850 et 2500 nm dans le cas // et ⊥. Donc les zones amorphes (cas ⊥) et cristallines (cas //) ont été dopées. Le dopage s'est produit par diffusion du MB dans les zones amorphes. Les zones cristallines ont été alors dopées à l'interface entre les cristaux de P3HT et les zones amorphes sans pénétration du MB dans les cristaux, comme le montre les paramètres de réseau inchangés selon Zhong et al. [156].

Par contre aucun épaulement à 650 nm n'a été observé comme dans le cas du P3HT pur dopé [156]. Un pic à 900 nm indique l'excès de MB (comparable à celui observé à 703 nm dans le cas de P3HT pur) [156].

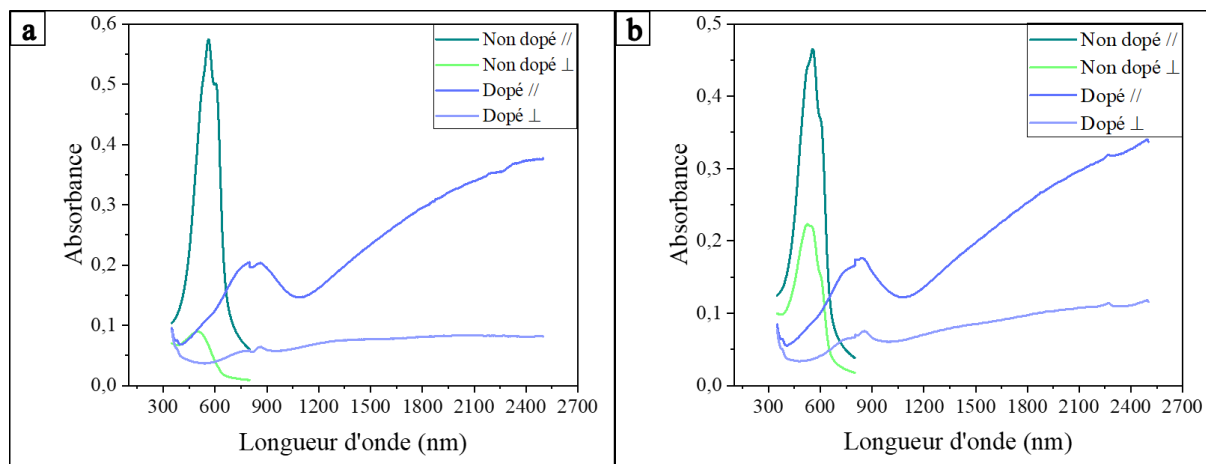


Figure 5.36 : Mesure de l'absorbance des films P3HT : GQDs dopés par MB par spectrophotométrie en fonction du rapport massique P3HT : GQDs : a) 2 : 1 ; b) 1 : 1.

Les propriétés thermoélectriques des films brossés apparaissent toujours supérieures à celles des films non brossés. Pour cette raison, les valeurs correspondant aux films non brossés ne sont pas représentées dans les figures ci-après. Les valeurs obtenues parallèlement à l'alignement des chaînes sont toujours plus importantes que celle obtenues dans la direction perpendiculaire et seront discutées par la suite.

Les mesures de la conductivité électrique // montrent que celles des films hybrides brossés est inférieure à celle des films P3HT brossés quelle que soit la concentration de MB (**Figure 5.37 a**). Il est à remarquer que les épaisseurs des films hybrides sont plus faibles (50 nm) que celles des films de P3HT (143 nm) dans cette partie. Le coefficient Seebeck des films hybrides brossés est aussi plus petit que celui des films P3HT (**Figure 5.37 b**). La **Figure 5.37 c** montre, selon les valeurs de PF, que les propriétés thermoélectriques des films P3HT n'ont pas été améliorées par introduction de GQDs.

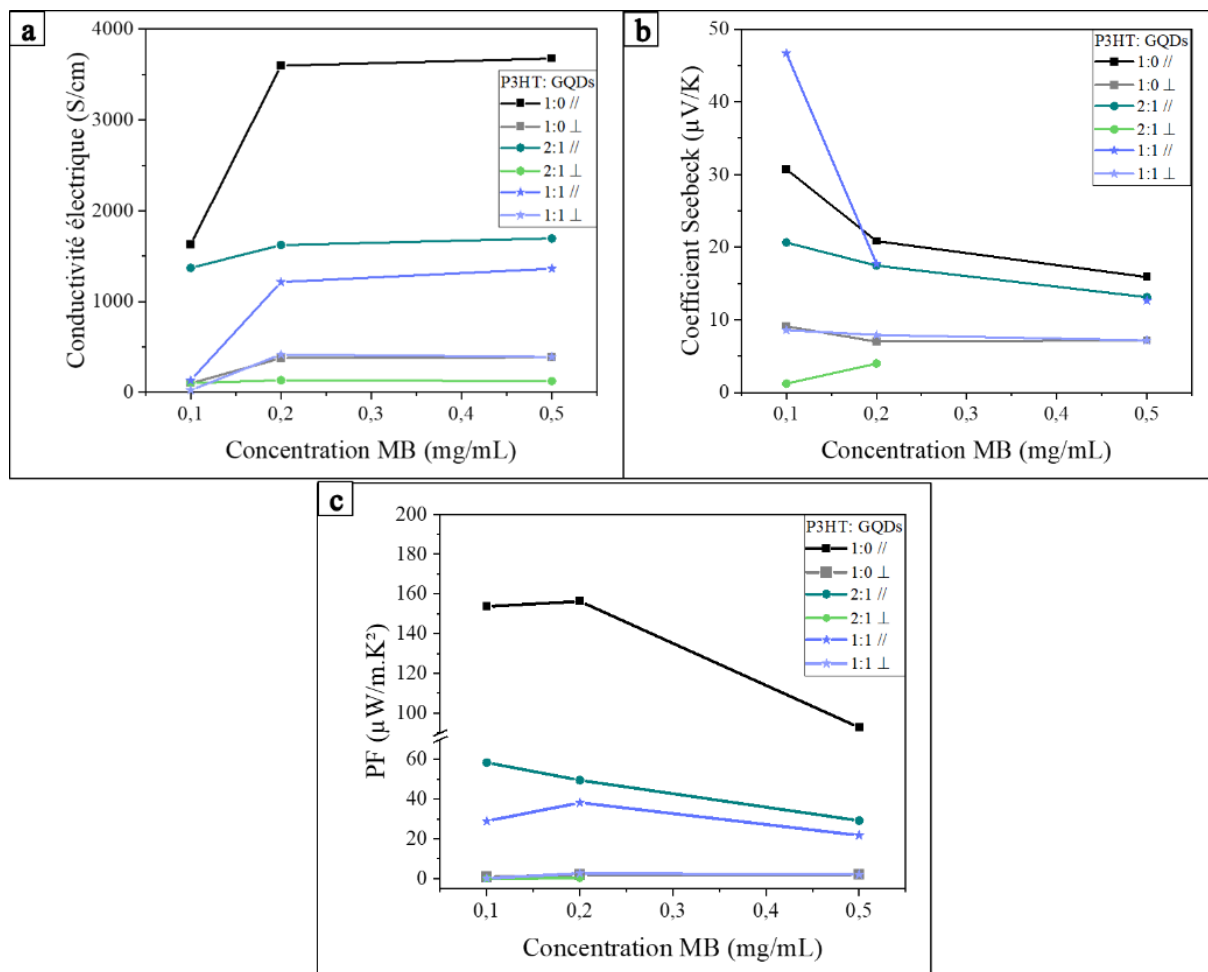


Figure 5.37 : Mesures électriques des films dopés MB : a) Conductivité électrique ; b) Coefficient Seebeck ; c) Facteur de puissance PF.

L'influence des GQDs sur l'anisotropie des films brossés a également été examinée et le rapport des mesures dans les directions // / ⊥ a été calculé (**Figure 5.38**).

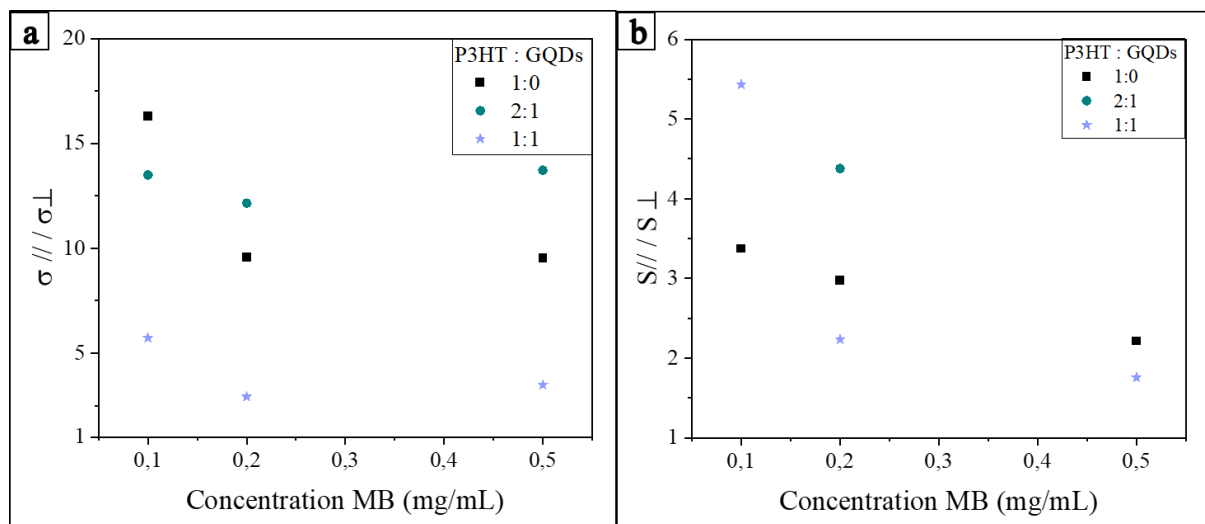


Figure 5.38 : Rapports des mesures électriques // sur \perp des films dopés par MB : a) Conductivité électrique ; b) Coefficient Seebeck.

L'anisotropie de la conductivité électrique des films hybrides 1 : 1 (rapport massique) est bien moins importante que celle des films hybrides 2 : 1, qui est comparable au film P3HT. L'anisotropie du coefficient Seebeck est semblable en revanche quel que soit le rapport P3HT : GQDs en fonction du dopage. Ces observations montrent que la présence des GQDs impacte surtout l'anisotropie de conductivité électrique pour la teneur massique la plus élevée 1 : 1. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'agrégats macroscopiques révélés par la présence de trous, perturbant le transport électronique.

Conclusion :

- Les films hybrides P3HT : GQDs dopés par MB ne possèdent pas des propriétés électriques meilleures que les films P3HT.
- Un essai de dopage par un dopant plus fort est présenté dans la suite.
- L'anisotropie des films est perdue pour le rapport massique P3HT : GQDs 1 : 1.

5.4.5.2. Dopage par FeCl₃

Le dopage des films P3HT : GQDs a été effectuée avec FeCl₃, dopant plus puissant que MB et pouvant doper les zones amorphes et cristallines du P3HT (selon la dépendance de l’affinité électronique) [156]. Ceci peut améliorer les propriétés thermoélectriques des films hybrides. De plus, il est capable d’oxyder les GQDs. Dans les travaux de Zhong et al., le dopage par FeCl₃ des zones amorphes et cristallines conduit à une saturation et une perte de cristallinité aux hautes concentrations [156].

Les mesures montrent que la conductivité de l’hybride est inférieure à celle du P3HT dopé par FeCl₃ alors que le coefficient Seebeck est plus élevé jusqu’à 1 mg/mL (Figure 5.39 a ; b). Le PF est supérieur pour le film hybride 1 : 1 avec un dopage en FeCl₃ à 1 mg/mL (Figure 5.39 c).

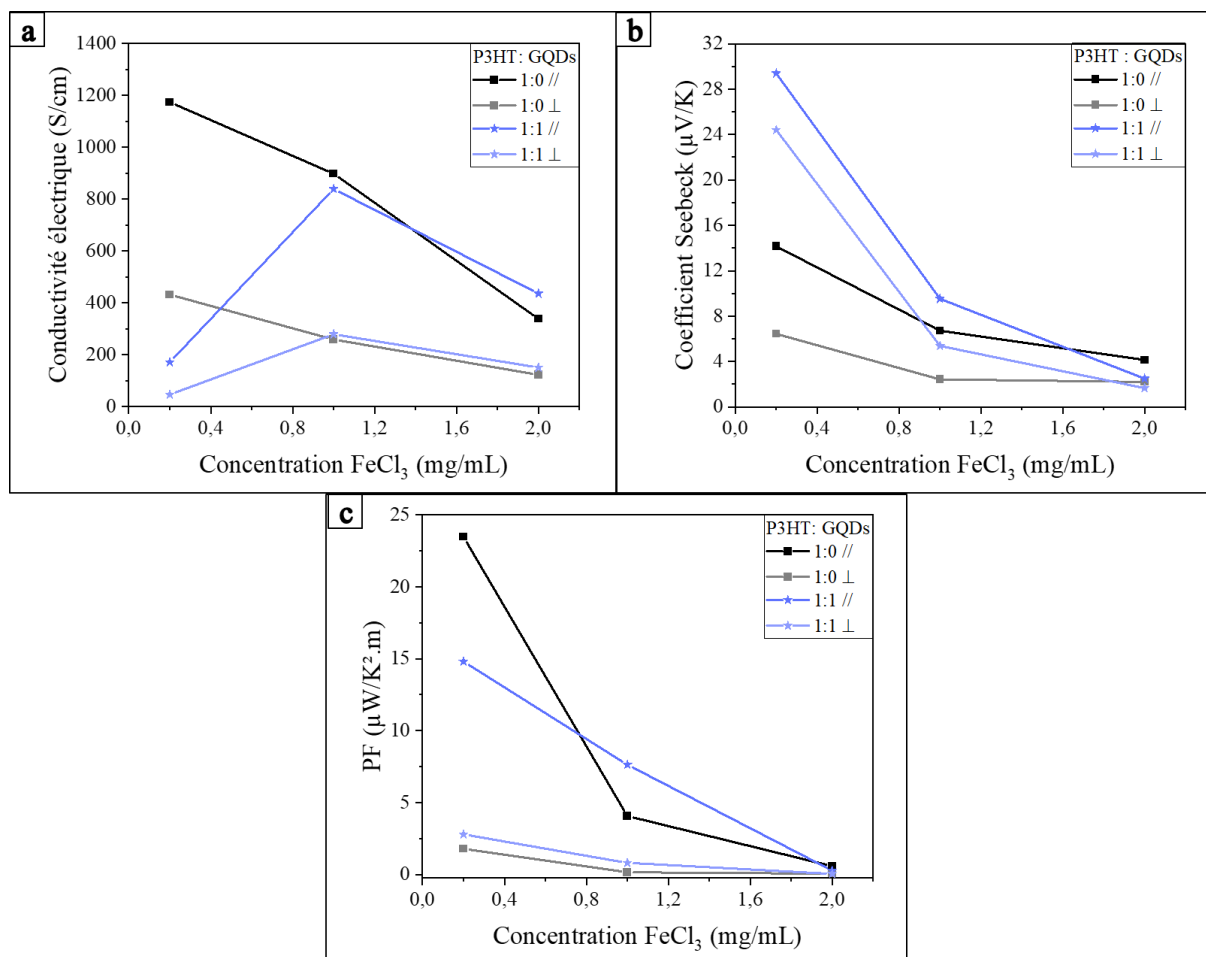


Figure 5.39 : Mesures électriques des films dopés FeCl₃ : a) Conductivité électrique ; b) Coefficient Seebeck ; c) Facteur de puissance PF.

Les rapports des grandeurs // sur \perp montrent que l'anisotropie de la conductivité électrique reste invariable après introduction des GQDs dans le P3HT dopé par FeCl_3 contrairement au dopage précédent avec MB (Figure 5.40). L'anisotropie concernant le coefficient Seebeck est plus faible que celle du P3HT pur notamment pour les faibles concentrations de FeCl_3 . Il est difficile d'interpréter ces résultats uniquement avec ces données ; des analyses structurales systématiques devraient être menées ainsi que des mesures complémentaires pour d'autres conditions de dopage.

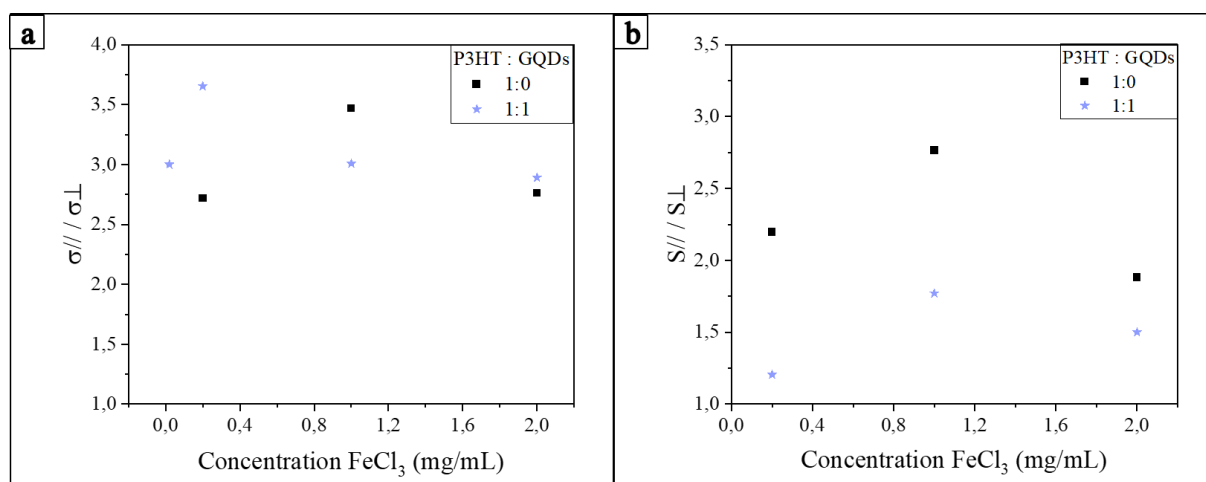


Figure 5.40 : Rapports des mesures électriques // sur \perp des films dopés par FeCl_3 : a) Conductivité électrique ; b) Coefficient Seebeck.

Conclusion :

Les films hybrides P3HT : GQDs dopés par FeCl_3 ne possèdent pas des propriétés électriques meilleures que les films P3HT. Au mieux les performances sont comparables en considérant les valeurs de PF pour le rapport massique 1 : 1. Le dopage des zones cristallines en plus des zones amorphes ainsi que l'oxydation possible des GQDs par FeCl_3 ne semble pas influencer le transport de charges dans les films hybrides P3HT-GQDs.

5.4.5.3. Analyse globale des propriétés de transport des films hybrides

Afin d'avoir une meilleure compréhension de l'influence des GQDs sur les propriétés de transport des films hybrides, une représentation logarithmique du coefficient Seebeck en

fonction de la conductivité électrique a été construite en fonction de la nature et de la teneur en dopants (**Figure 5.41**).

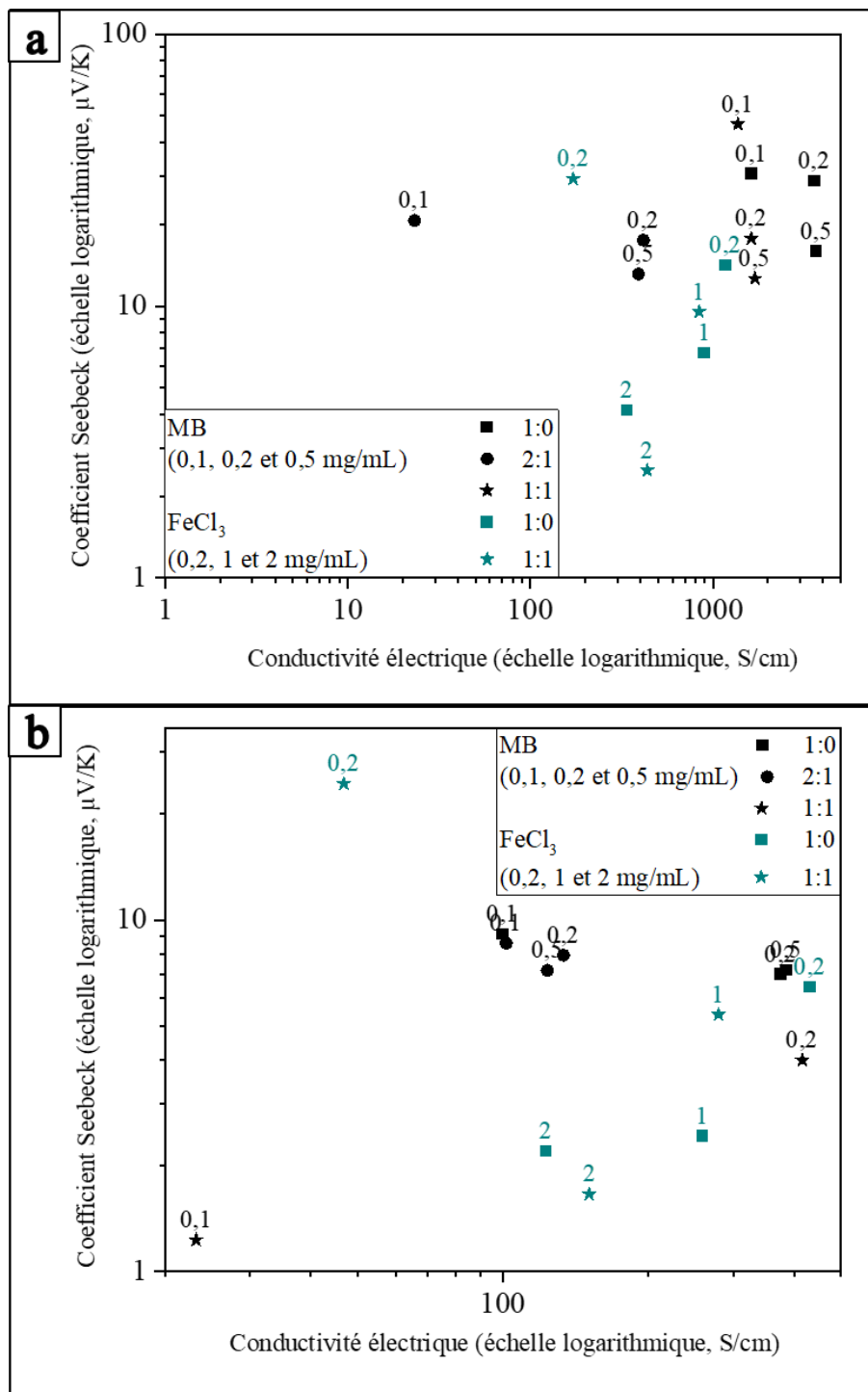


Figure 5.41 : Variation du coefficient Seebeck en fonction de la conductivité électrique des films P3HT : GQDs dopés MB et FeCl₃ avec le rapport massique 1 : 0 ; 2 : 1 et 1 : 1 dans la direction : a) // au broyage ; b) \perp au broyage.

Les graphiques montrent que, par comparaison avec les résultats de P3HT brosse et dopé avec différents dopants obtenus par Zhong et al. (**Figure 5.42**), en présence de GQDs il n'y a pas de corrélation avec les lois proposées par Zhong et al. ni dans le cas parallèle ni perpendiculaire. En effet pour le P3HT dopé, dans le cas // au brosse, il s'agit d'un transport par diffusion d'impuretés chargées et la présence d'états délocalisés. Dans le cas \perp , c'est plutôt un transport par sauts entre les états localisés et un piégeage par les dopants ionisés [156]. Ces résultats semblent montrer que les inclusions de GQDs perturbent ou au mieux n'améliorent pas le transport des charges dans les films. La présence de défauts dans les films peut expliquer ces résultats. Aucune observation ne montre de contribution des propriétés de conduction électrique supposée des GQDs. Leur environnement chimique (différentes fonctions chimiques de surface) nuit probablement au transport des charges dans les films hybrides.

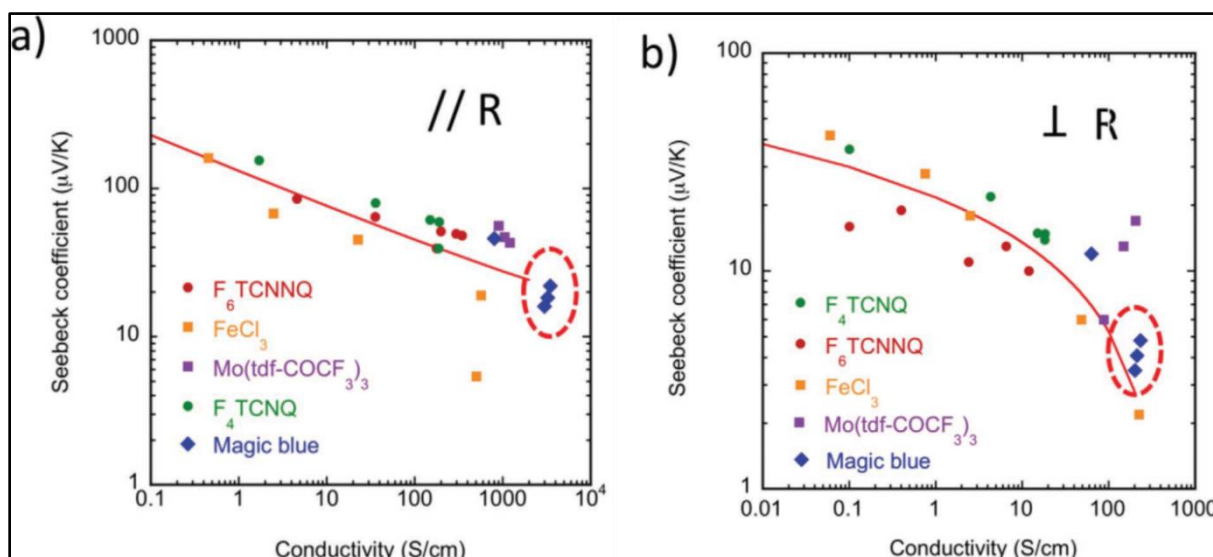


Figure 5.42 : Travaux de Zhong et al. Corrélations entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique mesurés a) parallèlement et b) perpendiculairement à la direction des chaînes dans des films minces de P3HT orientés par frottement à haute température (186 °C). Les données correspondent à des films minces de P3HT dopés séquentiellement avec différents dopants dans de l'acétonitrile (nitrométhane pour FeCl_3). Les lignes pleines en a) et b) correspondent au résultat d'un ajustement utilisant une loi de puissance ($\sigma//$) ou une dépendance logarithmique ($\sigma\perp$) [156].

5.5. Conclusion

La synthèse des films hybrides nécessite encore de lever des verrous techniques et scientifiques :

- La synthèse des films hybrides P3HT-Te électrodéposé doit être optimisée après un transfert réussi dans un solvant compatible avec P3HT. Une amélioration de la dispersion des nanoparticules Te dans le P3HT est primordiale : une activation de surface du Te pourra être essayée.
- Les GQDs devraient être identifiés de type n ou p afin de choisir le polymère convenable, éventuellement autre que P3HT. Une autre solution qui pourra être appliquée est la fonctionnalisation des GQDs avant la synthèse des hybrides ou l'amélioration du procédé de synthèse de façon à modifier la chimie de surface des GDQs. Le transport de charges dans les films hybrides n'est pas identique à celui observé dans les films P3HT. Les GQDs jouent donc un rôle probablement d'isolants et d'obstacles.

Conclusion

Durant les dernières années, un intérêt croissant pour la thermoélectricité mène à la recherche de matériaux de meilleure performance adaptés à l'usage quotidien. Pour cette raison, le tellure, matériau thermoélectrique type p ayant un coefficient Seebeck élevé à température ambiante ($500 \mu\text{V/K}$) est attractif. Cependant, ses propriétés thermoélectriques peuvent être améliorées davantage. Plusieurs démarches s'avèrent être efficaces dont la nanostructuration pour la diminution de la conductivité thermique de réseau et l'incorporation dans des films minces de polymères conducteurs flexibles mettant à profit la faible conductivité thermique des matrices.

Dans ce travail, nous avons synthétisé des nanobâtonnets de Te de dimensions réduites et homogènes (Diamètre = $52 \pm 11 \text{ nm}$; Longueur = $237 \pm 33 \text{ nm}$) par électrodéposition en milieu liquide ionique. Ces nanobâtonnets sont monocristallins à maille cristalline hexagonale avec une orientation préférentielle le long de la direction [001]. Ce premier objectif a été atteint grâce à l'effet structurant des liquides ioniques et par modulation de différents paramètres chimiques et électrochimiques de synthèse.

Une fois la taille optimisée, les nanobâtonnets de Te ont été convertis en composés binaires Ag_{2+x}Te et $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ par réduction chimique d'Ag(I) et de Cu(II) respectivement en solution aqueuse. Ce deuxième objectif dans le cas d' Ag_{2+x}Te a été possible sans ajout d'additifs, le tellure jouant le rôle de réducteur vis à vis des cations argent. Il a été mis en avant que cette synthèse repose sur une transformation topotactique, les atomes d'argent s'insérant dans la maille cristalline du tellure. Pour $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, l'ajout de l'acide ascorbique réducteur a été nécessaire pour une conversion complète du Te. Le mécanisme est basé sur une réaction de dismutation du Tellure en présence de Cu(I). Quels que soient les mécanismes de conversion évoqués, les nanobâtonnets à composition binaire obtenus sont toujours monocristallins et de dimensions similaires à celles des nanobâtonnets de Te initiaux. Dans le cas des nanostructures de $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, une courbure systématique a été observée résultant de glissements de plans atomiques lors de la synthèse. Des composés coeur@coquille Te@Cu pouvant théoriquement présenter des propriétés thermoélectriques intéressantes ont également pu être obtenus par modification des conditions de synthèse.

L'incorporation de nanobâtonnets Te dans une matrice poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) P3HT (polymère conducteur type p) a été tentée pour obtenir des hybrides P3HT-Te selon un

protocole utilisant la technique de film mince Doctor Blade et mise au point à l'Institut Charles Sadron de l'Université de Strasbourg. Ceci nécessite le transfert du Te électrodéposé de l'électrode de travail Pt dans une solution appropriée à la synthèse du P3HT. Le transfert n'a été obtenu que par délamination mécanique par l'intermédiaire d'un film polyvinyl alcool PVA étalé à la surface du Te, suivie de la dissolution du film PVA-Te dans l'eau. Néanmoins une quantité importante et incertaine de nanostructures de Te est perdue lors du protocole. Comme alternative, des particules de Te commerciales ont été utilisées. Dans ce cas, la grande taille des particules (Diamètre = 207 ± 109 nm ; Longueur = 332 ± 179 nm) n'a pas permis la mise en suspension de ces dernières, limitant leur dispersion dans la matrice P3HT et ainsi la conductivité électrique des films inorganique-organique synthétisés. En complément, des synthèses de films hybrides organique-organique ont été tentées. Ces hybrides ont été obtenus par incorporation de graphène quantum dots (GQDs) dans des films brossés P3HT. Ces GQDs, réputés à conductivités électriques élevées, ont été fournis par les laboratoires LCP-A2MC et L2CM de l'Université de Lorraine. Néanmoins l'ajout de GQDs dans le P3HT n'a pas amélioré de manière notable la conductivité électrique des films hybrides.

A partir de ces travaux, il apparaît opportun d'envisager les pistes suivantes pour la fabrication de films hybrides :

- Afin de pouvoir synthétiser des films hybrides P3HT/Nano-Te électrodéposés, l'étape du transfert des électrodépôts dans un solvant compatible avec la synthèse du P3HT reste à optimiser. Ainsi, en raison de la non compatibilité du PVA avec le P3HT, il faut chercher une alternative à ce solvant afin de s'affranchir de cet obstacle. Une autre possibilité consiste à déposer électrochimiquement du Te directement sur une électrode en P3HT. Un protocole similaire devra être développé afin d'incorporer les autres nanostructures base Te synthétisées dans ce travail.
- Dans l'hypothèse d'utiliser des nanostructures commerciales de tellure comme source, il apparaît nécessaire de pouvoir les disperser dans un solvant approprié et compatible avec la synthèse du P3HT.
- Pour la fabrication de films hybrides P3HT-GQDs, il faut s'assurer que ces nanostructures soient conductrices et de type p afin d'être compatibles avec le P3HT. Dans le cas contraire, leurs fonctions de surface pouvant être la cause de leur faible/non conductivité, doivent être modifiées ou éliminées. Dans le cas contraire, le P3HT doit être remplacé par un autre polymère conducteur tel que le PEDOT : PSS.

Annexe 1. Synthèse des liquides ioniques

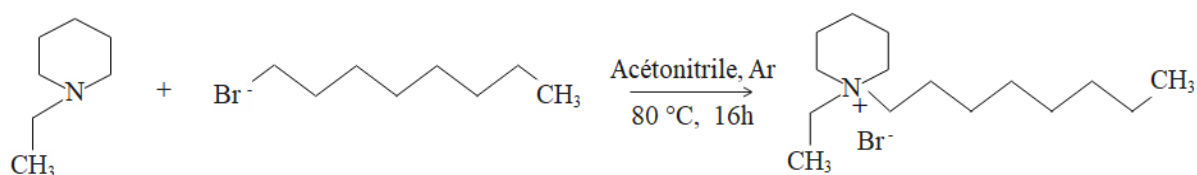
La synthèse des deux liquides ioniques, le bromure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium (EOPipBr) et le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium (EOPipTFSI), est détaillée ci-après. La procédure a été optimisée lors de la thèse de Laura Thiebaud [69].

Le nombre de lots synthétisés durant la thèse a été limité à 2 (chacun d'approximativement 500 mL) pour s'affranchir de l'influence du lot utilisé sur les résultats. Et lors de l'utilisation d'un nouveau lot, la reproductibilité de la morphologie et des dimensions des nanostructures Te déposées ont été vérifiées par MET sur une série de dépôts obtenus dans les conditions suivantes : EOPipTFSI : EOPipBr 95 : 5 % mol, 5 mM Te et Epic à 0,1 C/cm².

A1.1. Synthèse de EOPipBr

EOPipBr est un sel d'ammonium quaternaire solide obtenu par quaternisation de l'azote de la 1-éthylpipéridine (EPip). Il s'agit d'une réaction de l'amine tertiaire de la 1-éthylpipéridine avec un halogénure d'alkyle, le bromooctane, dans un solvant polaire **Réaction A1.1** :

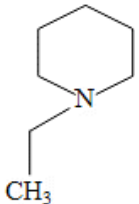

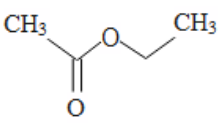
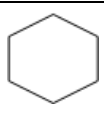
Réaction A1.1



A1.1.1. Réactifs et solvants de synthèse de EOPipBr

Le **Tableau A1.1** ci-dessous regroupe les produits chimiques utilisés pour la synthèse du liquide ionique EOPipBr. Tous les réactifs et les solvants ont été purifiés sous pression réduite avant utilisation à l'exception de l'acétonitrile (pureté 99,95 %).

Tableau A1.1 : Réactifs de synthèse de EOPipBr.

Réactif/Solvant	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Ethylpipéridine	EPip 	Sigma Aldrich	99 % + distillation 70 °C, 120 mbar
Bromooctane		Fischer Scientific	99 % + distillation 96 °C, 10 mbar
Acétonitrile	CH ₃ —C≡N	Biosolve Chimie	99,95 %
Acétate d'éthyle		Biosolve Chimie	99,8 % + distillation 40 °C, 97 mbar
Cyclohexane		Sigma Aldrich	99,98 % + distillation 70 °C, 425 mbar

A1.2.1. Mode opératoire de synthèse de EOPipBr

1,3 équivalent d'Epip (typiquement 88,3 g) et 1 équivalent de bromooctane (typiquement 115,9 g) ont été introduits dans un ballon tricol de 500 mL. L'EPip, ayant le point d'ébullition le plus faible et étant donc plus facile à éliminer à l'issue de la synthèse ($T_{eb} = 131$ °C contre 201 °C pour le bromooctane) a été placée en léger excès afin de maximiser le rendement de synthèse de EOPipBr. L'acétonitrile (150 mL) a été utilisé comme solvant.

Le mélange a été soumis à un barbotage d'argon pendant 20 min pour éliminer l'oxygène dissous. Ensuite, il a été chauffé sous reflux à 80 °C pendant 16 h sous argon. Ceci permet de minimiser la quantité d'impuretés formées. L'acétonitrile et l'excès de EPip ont été éliminés à l'issue de la synthèse par évaporation sous 100 mbar à 40 °C pendant 2 h. Le solide obtenu est jaune, signe de présence d'impuretés, et doit être par la suite purifié et séché.

A1.3.1. Purification et séchage de EOPipBr

Les co-produits et les impuretés polaires et apolaires ont été éliminés par des cycles de lavage-séchage. Pour une purification optimale, l'EOPipBr a été broyé dans un mortier puis mis sous

agitation 10 min dans le solvant de lavage avant filtration sous vide puis évaporation sous pression réduite (30 mbar, 40 °C, 2 h) :

- Pour les impuretés polaires : plusieurs cycles de lavage (6-7 en moyenne) avec 400 mL d'acétate d'éthyle/cycle jusqu'à changement de couleur de l'EOPipBr du jaune au blanc et décoloration totale du filtrat ;
- Pour les impuretés apolaires : 1 seul cycle de lavage avec 400 mL de cyclohexane.

L'EOPipBr purifié a ensuite été séché pendant une semaine sous vide dans le sas de la boîte à gants sous atmosphère sèche et inerte (Jacomex, O₂/H₂O < 1 ppm), avant stockage à l'intérieur de la boîte à gants. Une semaine après, il a été analysé par résonance magnétique nucléaire (RMN).

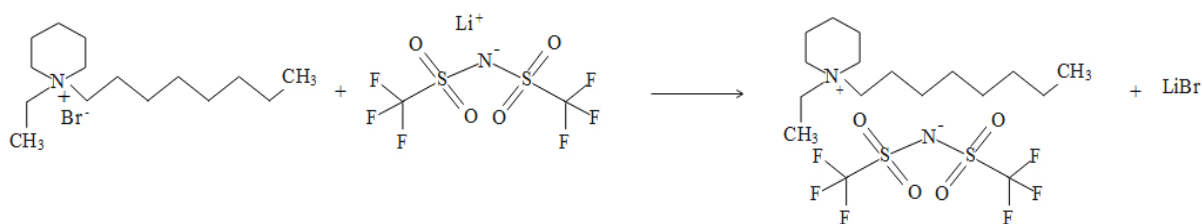
Le rendement de synthèse de EOPipBr est égal à 69 % après purification.

A1.2. Synthèse de EOPipTFSI

L'EOPipBr synthétisé, purifié et analysé par RMN a ensuite été utilisé pour la synthèse du LI EOPipTFSI.

Il s'agit d'une métathèse anionique durant laquelle l'anion Br⁻ de EOPipBr est remplacé par l'anion TFSI⁻ (**Réaction A1.2**) :

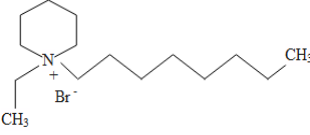
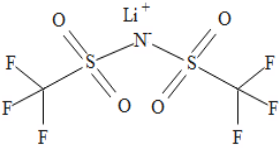

Réaction A1.2



A1.2.1. Réactifs et solvants de synthèse de EOPipTFSI

Les réactifs et les solvants utilisés dans la synthèse d'EOPipTFSI sont énumérés dans le **Tableau A1.2** ci-dessous :

Tableau A1.2 : Réactifs de synthèse de EOPipTFSI.

Réactif/Solvant	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Bromure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium	EOPipBr 	Synthétisé au laboratoire	ND*
Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium	LiTFSI 	Iolitec	99 %
Dichlorométhane		Sigma Aldrich	99,9 % + distillation 70 °C, Patm

(* : ND = Non déterminée)

A1.2.2. Mode opératoire de synthèse de EOPipTFSI

1 équivalent de EOPipBr et 1,1 équivalent de LiTFSI ont été dissous respectivement dans 50 mL d'eau ultrapure (typiquement entre 50-100 g de chaque réactif). LiTFSI est en léger excès par rapport à EOPipBr. Après dissolution, les deux solutions ont été mélangées dans un ballon à fond plat de 500 mL.

La réaction a eu lieu à température ambiante pendant 16 h sous agitation. Deux phases ont été obtenues à l'issue de la réaction : l'une aqueuse contenant LiBr, l'excès de LiTFSI et des traces de EOPipTFSI, et la deuxième organique contenant EOPipTFSI liquide, non miscible à l'eau, ainsi que des traces d'EOPipBr et de LiTFSI.

A1.2.3. Purification et séchage de EOPipTFSI

Les impuretés ont été éliminées par extraction à l'eau dans une ampoule à décanter, après ajout de 100 mL de dichlorométhane à l'EOPipTFSI afin de diminuer la viscosité de la phase organique pour un meilleur échange entre les phases. EOPipTFSI a été lavé 5 fois avec 400 mL d'eau ultrapure puis séparé de la phase aqueuse par décantation.

Annexe 1. Synthèse des liquides ioniques

Le dichlorométhane et l'eau ont été ensuite éliminés par évaporation sous pression réduite (30 mbar, 40 °C, 3 h). EOPipTFSI purifié est un liquide incolore et visqueux.

L'EOPipTFSI purifié a ensuite été séché pendant une semaine sous vide dans le sas de la boîte à gants sous atmosphère sèche et inerte (Jacomex, O₂/H₂O < 1 ppm), puis 3 jours à 80 °C sous agitation dans la boîte à gants avant utilisation. Le produit final a été analysé par RMN (**Annexe 2**).

Le rendement de synthèse de EOPipTFSI purifié est égal à 88 %.

Annexe 2. Caractérisation des liquides ioniques et de l'électrolyte

Les liquides ioniques EOipBr et EOipTFSI ont été caractérisés avant préparation de l'électrolyte par résonance magnétique nucléaire (RMN).

La densité et la teneur en eau de l'électrolyte ont été mesurées dans certains cas.

A2.1. Résonance magnétique nucléaire

Les LI ont été identifiés après séchage dans la boîte à gants par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN-¹H (300 MHz) et RMN-¹³C (75 MHz).

Le spectromètre Bruker Avance 400 MHz utilisé comprend un aimant Ascend alimenté par un courant continu générant un champ magnétique 9,4 T et d'un émetteur radio-fréquence à deux canons.

30 mg d'EOipBr ont été dissous dans 4 cm de chloroforme deutéré CDCl₃ dans un tube en verre borosilicaté. Les déplacements chimiques correspondant au spectre de EOipBr sont :

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ/ppm) : 0,86-0,90 (t, 3H) ; 1,28-1,38 (m, 13 H) ; 1,64-1,69 (m, 2H) ; 1,85-1,89 (m, 6H) ; 3,39-3,45 (m, 2H) ; 3,63-3,78 (m, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, δ/ppm) : 7,97 (CH₃) ; 14,42 (CH₃) ; 20,34 (3 CH₂) ; 21,99-31,99 (6 CH₂) ; 57,79-59,70 (4 CH₂).

Un petit volume d'EOipTFSI a été dilué dans 4 cm de chloroforme deutéré CDCl₃. Les déplacements chimiques correspondant au spectre de EOipTFSI sont :

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ/ppm) : 0,90 (t, 3H) ; 1,26-1,31 (m, 13 H) ; 1,64-1,69 (m, 2H) ; 1,90 (m, 6H) ; 3,13-3,19 (m, 2H) ; 3,28-3,36 (m, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, δ/ppm) : 7,32 (CH₃) ; 14,29 (CH₃) ; 19,83 (3 CH₂) ; 20,75-31,52 (6 CH₂) ; 54,11-59,32 (4 CH₂) ; 113,78-126,3 (CF₃).

A2.2. Densité

La densité du mélange LIs EOPipTFSI-EOPipBr a été mesurée lors de la préparation de l'électrolyte à l'aide du densimètre DDM 2911 de Rudolph Research Analytical. Cet appareillage utilise la méthode du tube oscillateur en U basée sur le modèle Mass-Spring. Le tube en U rempli de LI et excité électroniquement permet de générer une oscillation dont la fréquence est mesurée. Cette fréquence est par la suite utilisée pour calculer la densité correspondante.

A2.3. Teneur en eau

La teneur en eau dans l'électrolyte EOPipTFSI-EOPipBr-TeCl₄ a été obtenue par la méthode Karl Fischer coulométrique, à l'aide d'un titrateur coulométrique KFC 831 de la marque Metrohm. Le principe de la méthode est basé sur la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre contenu dans le réactif par le diiode en présence d'eau (**Réaction A2.1**), celle-ci provenant de l'échantillon (0,05 à 0,2 mL pesé dans la seringue de prélèvement) [209] :

Réaction A2.1



Dans la méthode de titrage coulométrique, le diiode est généré électrochimiquement à l'électrode génératrice dans le milieu réactionnel par oxydation des ions iodure I⁻ contenus dans le réactif HYDRANAL™ - Coulomat (dioxyde de soufre, ions iodure et imidazole RN dans le méthanol).

La réaction à la contre électrode est la génération d'hydrogène par réduction des protons contenus dans la solution.

La détection du point équivalent se fait par potentiométrie à faible courant imposé à l'aide d'une double électrode de Pt. Quand la réaction avec l'eau est terminée et un excès de I₂ est formé, une chute brusque de tension à l'électrode platine indique la fin du titrage.

A2.4. Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif

La concentration des électrolytes en Te a été mesurée par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES).

C'est une technique de quantification basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. La solution est injectée sous forme d'un aérosol liquide où de fines particules vont directement au cœur du plasma via l'injecteur. La torche à plasma d'argon permet par la suite l'ionisation des petites gouttelettes conduisant à l'émission de radiations électromagnétiques à différentes longueurs d'onde caractéristiques des éléments ionisés ou atomisés. L'intensité des émissions captée par le détecteur CCD est proportionnelle à la concentration.

Les analyses des concentrations de Te ont été obtenues par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (**Figure A2.1**). Il s'agit d'un spectromètre Avio 200-OES (Perkin Elmer) muni d'un injecteur en alumine 2 mm, un nébuliseur Meinhardt k1, une chambre de pulvérisation cyclonique, une torche slot quartz n°1 à hauteur -3 et un détecteur CCD (charged coupled device) refroidi. Les conditions du plasma sont les suivantes : puissance RF : 1,5 kW ; débit de gaz plasma 10 L min⁻¹, débit de gaz auxiliaire 0,2 L min⁻¹, débit de gaz du nébuliseur 0,7 L min⁻¹ et taux d'absorption de l'échantillon 1,0 L min⁻¹. La longueur d'onde (λ_{Te^I}) utilisée pour le Te est 214,281 nm.

Les étalons internes sont des solutions de Te dans HNO₃ 2 % entre 0 et 20 mg/L préparées à partir d'un étalon certifié de Tellure (lot BCBQ9232V à 1002 mg/L \pm 4 mg/L). Les électrolytes ont été dilués dans MeCN 20 fois puis dans HNO₃ alors que les dépôts Te ont été minéralisés avec 1 mL d'acide nitrique 7 M puis dilués 5 ou 10 fois avec HNO₃ 2 %.

Les mesures sont effectuées en mode axial, chacune en 3 répliquats.

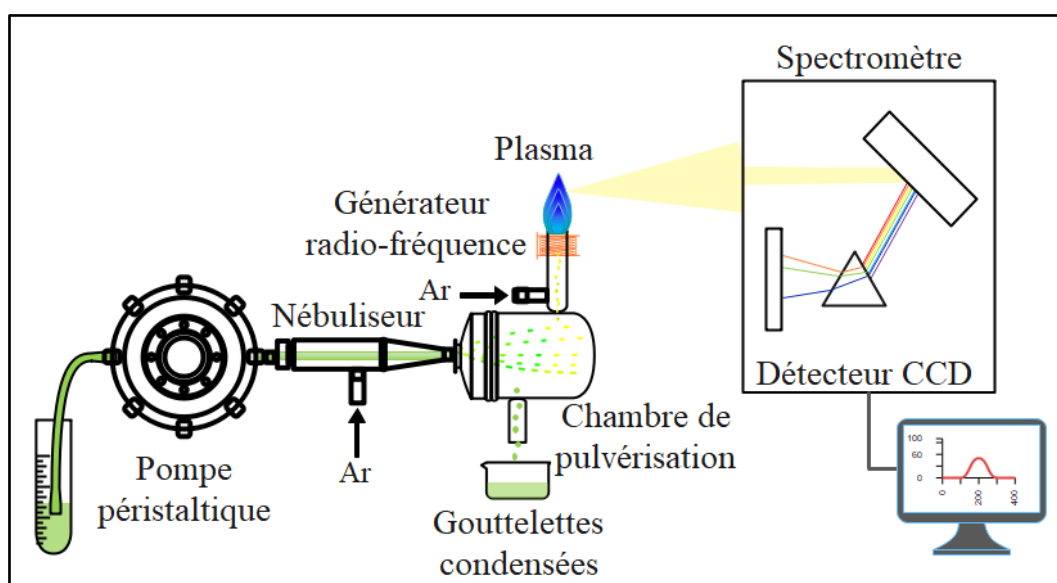


Figure A2.1 : Principe de l'ICP-OES.

Annexe 3. Caractérisation des nanostructures de Te

Les dépôts de Te ont été caractérisés par différentes techniques :

- Microscopie électronique à balayage (MEB) pour vérifier l'homogénéité des nanostructures.
- Microscopie électronique en transmission (MET) pour mesurer la taille des nanostructures individuelles.
- Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) pour déterminer le rendement faradique.
- Microscopie à force atomique (AFM) pour mesurer l'épaisseur des dépôts.
- Diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases cristallines.

A3.1. Microscopie électronique à balayage

Les microscopes électroniques à balayage (MEB) Quanta FEG 650 et Tescan VEGA 3 ont été utilisés pour vérifier l'homogénéité de morphologie et de composition des dépôts de Te sur les lames en verre collées par scotch carbone double face. Il s'agit d'une observation de la topographie des surfaces suite à l'émission d'électrons accélérés par une tension pouvant atteindre 30 kV (**Figure A3.1**). Ces électrons sont ensuite condensés par des lentilles électromagnétiques et focalisés sur une petite zone de l'échantillon (quelques nm³) par la dernière lentille appelée objectif. Ces électrons primaires, interagissent avec les couches superficielles et des électrons secondaires (des quelques nm³) et rétrodiffusés (de 10⁴ à 10⁶ nm³) émis sont détectés. Les premiers permettent d'obtenir les images et les rétrodiffusés d'avoir un contraste selon la différence entre les numéros atomiques Z des différents éléments présents. Le temps d'exposition a été réduit afin d'éviter l'accumulation des charges malgré le scotch Cu assurant la liaison entre l'échantillon et le support.

Les images obtenues par le Quanta FEG 650 ont une meilleure résolution vu que le canon à électrons utilisé est à effet de champ type Schottky. Celui du Tescan VEGA 3 est un filament de tungstène.

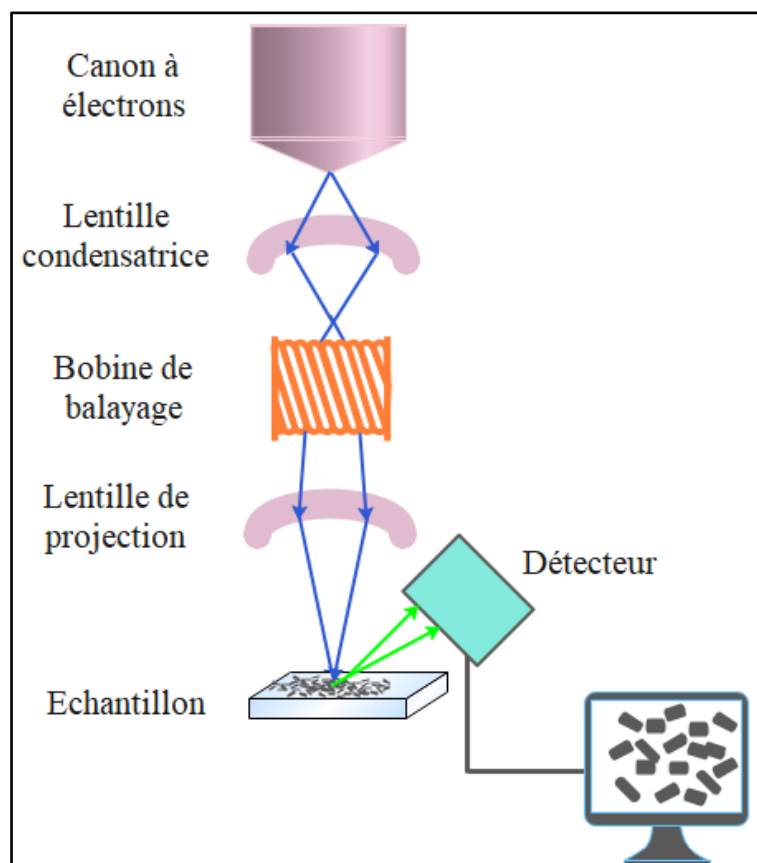


Figure A3.1 : Schéma d'une vue en coupe d'un microscope électronique à balayage.

A3.2. Microscopie électronique en transmission

Deux microscopes électroniques en transmission ont été utilisés pour caractériser les nanostructures individuelles à base Te :

- Philips CM200 à 200 kV équipé d'une caméra MSC600, un filament d'hexaborure de lanthane LaB_6 et un porte échantillon simple tilt en béryllium (mode normal).
- JEM - ARM 200F Cold FEG TEM/STEM à 200 kV équipé d'une sonde d'aberration sphérique (Cs) et de correcteurs d'image. La résolution ponctuelle est de 0,12 nm en mode TEM et 0,078 nm en mode de microscopie électronique en transmission à balayage STEM (mode haute résolution).

Les nanostructures individuelles de Te ont été déposées sur différentes grilles 200 Mesh fournies par Oxford Instrument. Ces grilles à base de Cu avec film carbone ont été préparées par de légers frottements et tapotement de la surface de l'échantillon film mince solide pour éviter de déchirer le carbone. Ensuite, les nanostructures ont été récupérées électrostatiquement sur la face carbone.

Les électrons transmis et diffractés par l'échantillon bombardé par le faisceau incident sont détectés et des images et des clichés de diffraction sont obtenus (**Figure A3.2**).

Les dimensions moyennes des nanostructures de Te ainsi que la composition chimique ont été mesurées avec le CM200.

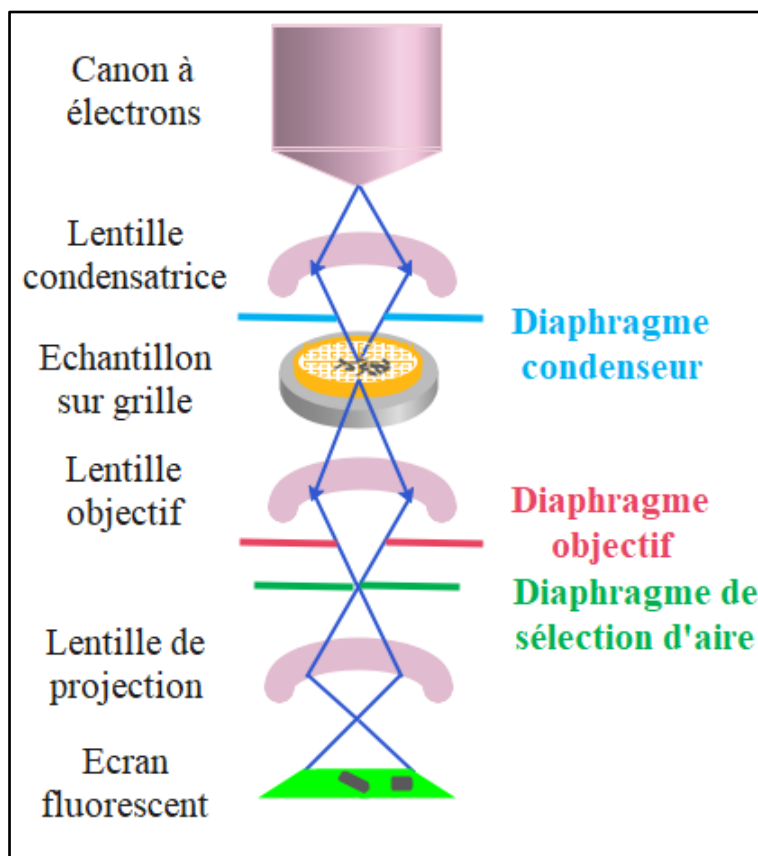


Figure A3.2 : Schéma d'une vue en coupe d'un microscope électronique en transmission.

Le deuxième MET JEM - ARM 200F a été utilisé pour déterminer la composition chimique et l'homogénéité morphologique des nanobâtonnets Te. La diffraction des électrons en zone sélectionnée (SAED) a pour objectif de confirmer la phase présente et sa direction de croissance. Les images HR-TEM obtenues par contraste de phase permettent de mesurer la distance entre les plans réticulaires grâce aux franges obtenues par l'interférence entre le faisceau transmis et le faisceau diffracté.

Les dimensions ont été mesurées pour des nanostructures individuelles à l'aide du logiciel Digital Micrograph suite à l'acquisition d'image au TEM CM200 et une moyenne statistique a été calculée.

A3.3. Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif

Le rendement faradique a été déterminé par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). Ceci a été possible par minéralisation des dépôts de Te dans 1 mL HNO₃ 7 M puis dilution 5 ou 10 fois avec HNO₃ 2 %.

La longueur d'onde (λ_{Te^I}) utilisée pour le Te est 214,281 nm.

(Méthode décrite dans la [section A2.4. Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif](#)).

A3.4. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant de visualiser la topographie de surface et de mesurer l'épaisseur des dépôts de Te à la surface du verre platiné.

Le microscope AFM NX 10 Park System utilisé possède un microlevier recouvert d'Al réfléchissant muni d'une pointe de taille inférieure à 10 nm qui balaie la surface de l'échantillon en mode contact ([Figure A3.3](#)). Un faisceau laser est réfléchi sur le microlevier puis détecté par une photodiode. Tout changement de hauteur de la zone balayée s'accompagne par des forces de répulsion entre la pointe et la surface ce qui fait dévier le faisceau laser. En conséquence, la hauteur de la pointe est corrigée par un système de rétroaction piézoélectrique.

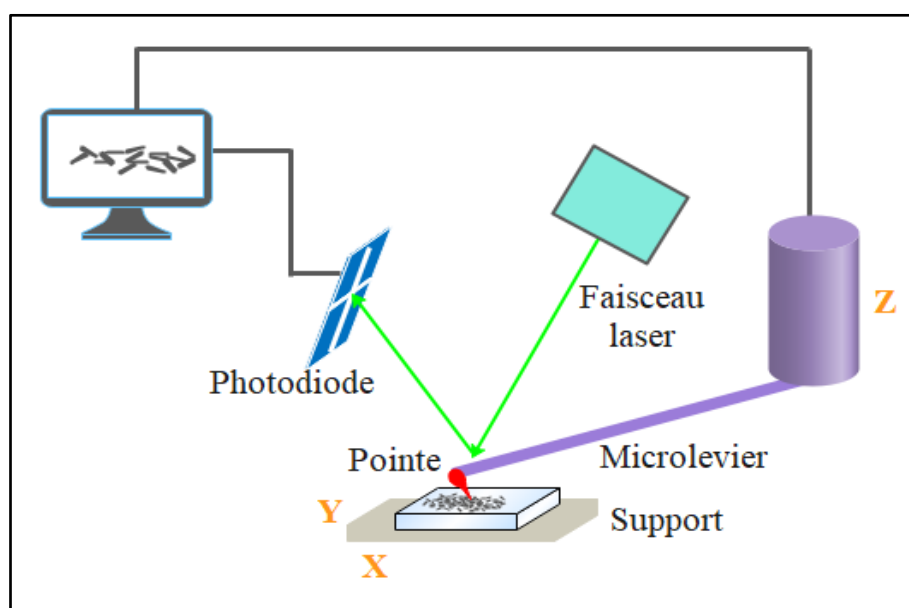


Figure A3.3 : Principe de la microscopie à force atomique.

La taille maximale du scan équivaut à 50 μm . Deux tracés (aller-retour) sont enregistrés.

A3.5. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique non destructive basée sur l'interaction des échantillons (film de nanobâtonnets Te) avec un rayonnement X.

Le phénomène de diffraction est observé lorsque la loi de Bragg est vérifiée (**Équation A3.2**) :

Équation A3.2

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

d : Distance interréticulaire entre 2 plans cristallographiques

θ : Demi-angle de déviation ($^\circ$)

n : Ordre de diffraction

λ : Longueur d'onde des rayons X (nm)

Le montage expérimental est décrit par la **Figure A3.4**. Les pics de diffraction obtenus, leur distribution et leur intensité permettent de déterminer la cristallinité et d'identifier les phases cristallines présentes.

Un diffractomètre Bruker D8 Advance a été utilisé, équipé d'une source $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), travaillant à 40 kV et 40 mA, et la détection est assurée par un détecteur 2D de type LynxEye. Les échantillons ont été scannés à 1 $^\circ/\text{min}$ dans le domaine 2 Theta de 10 $^\circ$ à 70 $^\circ$. Les diffractogrammes ont été indexés avec le logiciel EVA V5.2 et des bases de données du JCPDS.

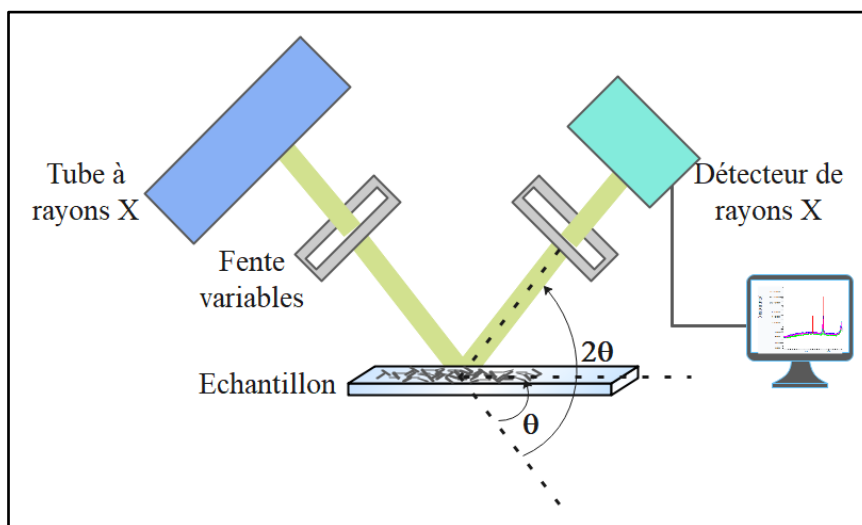


Figure A3.4 : Diffractomètre de rayons X.

Annexe 4. Dépôt de nanostructures Te sous atmosphère ambiante

Les structures de Te obtenues par dépôts dans EOPipTFSI : EOPipBr 95 : 5 %mol et 5 mM Te sous atmosphère ambiante à 100 °C, 0,1 C/cm² et Epic sont de morphologie noduleuse et de taille inhomogène (**Figure A4.1**).

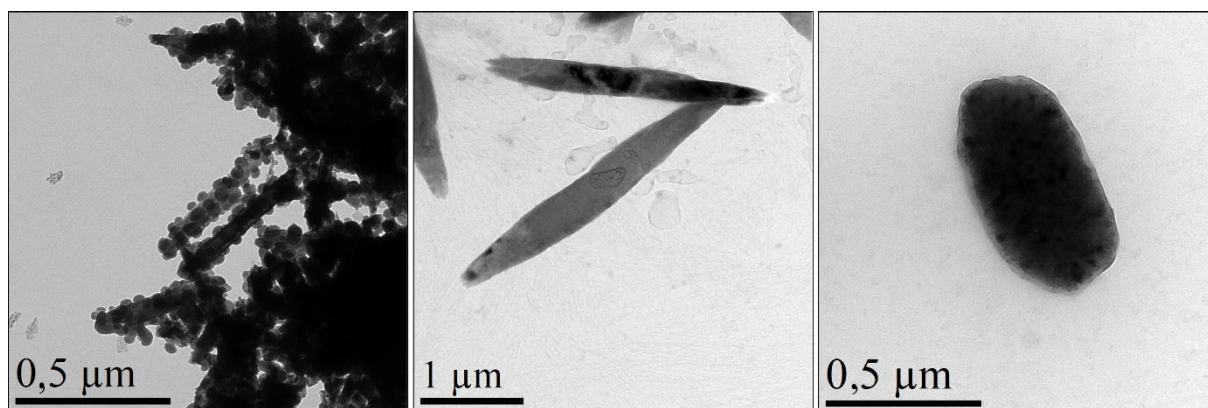
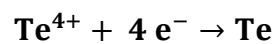


Figure A4.1 : Structures de Te déposées sous atmosphère ambiante à 100 °C ; 0,1 C/cm² ; Epic. EOPipTFSI : EOPipBr 95 : 5 %mol ; 5 mM Te.

Annexe 5. Calcul du taux d'appauvrissement du Te(IV) (TA)

Le taux d'appauvrissement ou de consommation de Te(IV) théorique (en considérant que le rendement faradique = 100 %) (TA) correspond au nombre de mol de Te(IV) consommé de la quantité initiale présente dans l'électrolyte selon la **Réaction A5.1** (**Équation A5.1** ; **Équation A5.2** ; **Équation A5.3**) :

Réaction A5.1



Équation A5.1

$$n \text{ e}^{-} \text{ consommés} = \frac{Q}{F}$$

$n \text{ e}^{-}$: Nombre d'électrons

Q : Densité de charge (C)

F : Constante de Faraday = 96 485 C/mol

Équation A5.2

$$n \text{ Te(IV) consommé} = \frac{n \text{ e}^{-}}{4}$$

Équation A5.3

$$\text{TA} = \text{Taux de Te(IV) consommé} = \frac{n \text{ Te(IV) consommé}}{n \text{ Te(IV) initial}} \times 100$$

Annexe 6. Mesure de l'épaisseur des dépôts Te

L'épaisseur moyenne des dépôts Te obtenus avec EOPIpTFSI : EOPIpBr 95 : 5 %mol, 5 mM Te, $Q = 0,1 \text{ C/cm}^2$ et Epic mesurée par AFM est égale à 200 nm (**Figure A6.1**). Les nanobâtonnets de Te sont presque perpendiculaires à la surface de Pt ce qui confirme les valeurs des longueurs des nanobâtonnets mesurées au MET. La rugosité de surface équivaut à 80 nm.

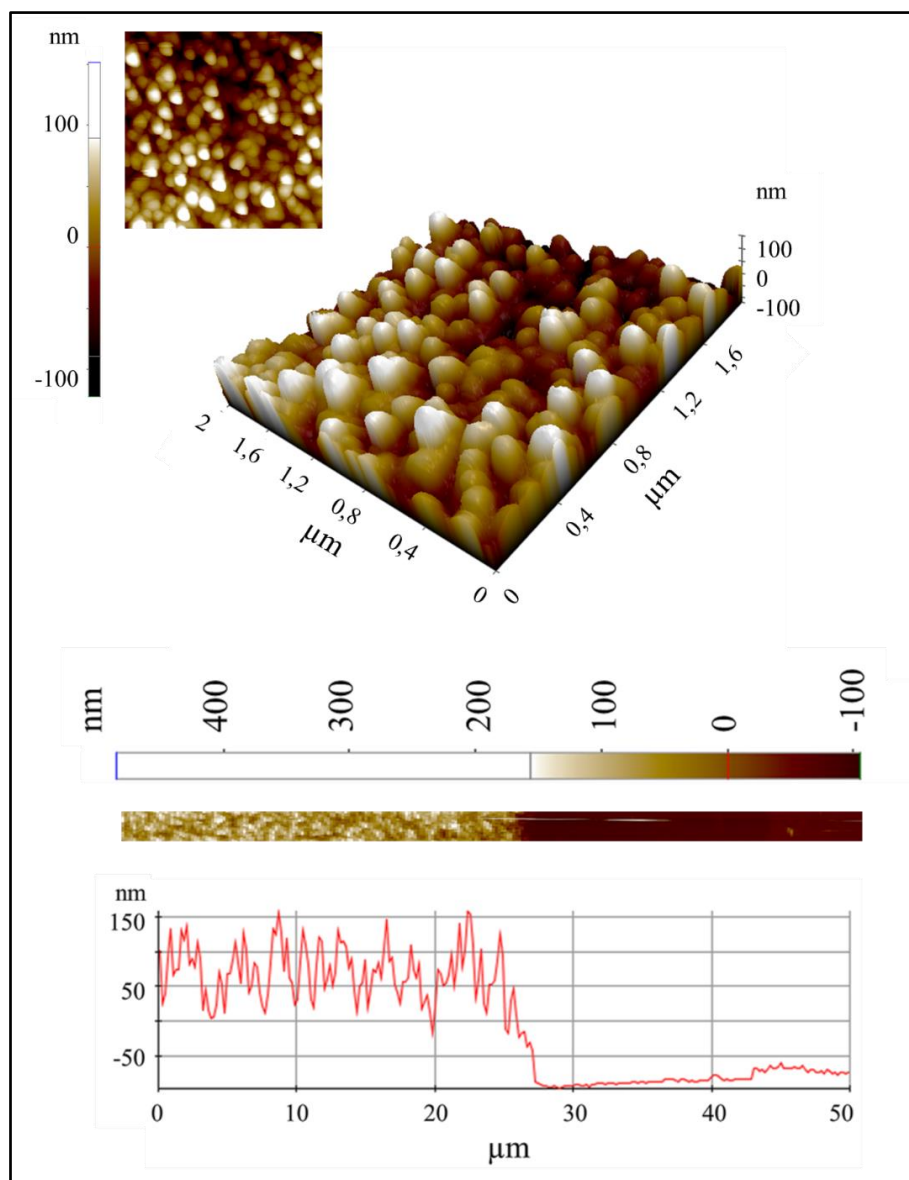


Figure A6.1 : Mesure de l'épaisseur et de la rugosité du dépôt de Te par AFM.

Annexe 7. Caractérisation optique par spectrophotométrie UV-vis des nanofils de Te

La caractérisation optique des nanostructures de Te en suspension aqueuse est faite avec le spectrophotomètre EVOLUTION™ 201. Des cellules en quartz de 1 mm sont utilisées. Les nanostructures de Te sont mises en suspension par clivage mécanique à l'aide d'une lame de rasoir et ajout de tensioactif (cholate de sodium). L'absorbance est mesurée entre 200 et 800 nm. Ces nanostructures sont des nanofils de Te synthétisés sur Pt à 0,1 C/cm² dans EOPIpTFSI : EOPIpBr 95 : 5 % mol et 0,5 mM Te(IV) sur une surface de 1 cm² (taux de consommation du Te(IV) = 5 %). Leur diamètre moyen est égal à 178 ± 30 nm et leur longueur moyenne est égale à 558 ± 117 nm.

Le principe de la spectroscopie UV-vis consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement quasi-monochromatique. Les molécules subissent alors des transitions électroniques et émettent un rayonnement transmis dont l'intensité est mesurée par un photodétecteur en fonction de la longueur d'onde λ .

La **Figure A7.1** montre un pic propre au Te vers 234 nm.

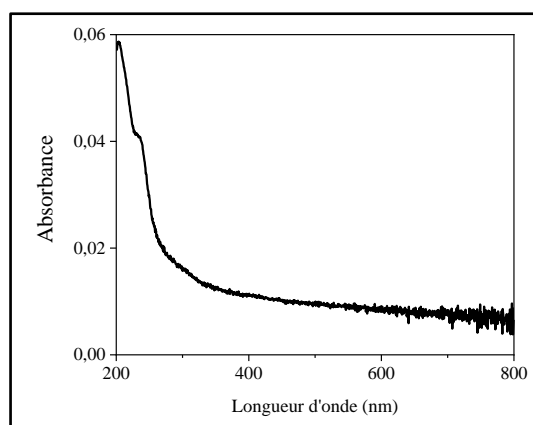


Figure A7.1 : Absorbance des nanofils de Te dans une suspension aqueuse.

Annexe 8. Influence du taux d'appauvrissement (TA) de Te(IV) sur les dimensions des nanobâtonnets Te

Après avoir fixé tous les paramètres d'électrodéposition principaux aboutissant à des nanobâtonnets aux plus petits diamètres et longueurs, une étude supplémentaire de l'influence du taux d'appauvrissement de Te(IV) a été menée.

Les différents essais ont été effectués avec une solution de 1 mM Te, 5 % mol de Br⁻, 0,2 C/cm² au potentiel de pic de réduction du Te, comme le résume le **Tableau A8.1** ci-dessous. Seule la surface de dépôt a été variée pour pouvoir augmenter la consommation en conservant la même densité de charge.

Tableau A8.1 : Paramètres de dépôt de Te : étude de l'influence du taux d'appauvrissement en Te(IV).

TA (%)	Surface (cm ²)	[Te(IV)] (mM)	[Br ⁻] (% mol)	E appliqué (V vs Pt)	Q (C/cm ²)
1	0,1	1	5	Epic	0,2
5	0,5	1	5	Epic	0,2

En augmentant la surface de dépôt pour une même densité de charge, la quantité de Te(IV) réduite à la surface de l'électrode de travail augmente. Le **Tableau A8.2** ci-dessous montre que cela n'a aucune influence sur le diamètre tandis que la longueur des nanobâtonnets augmente de 300 nm. La densité de germes semble similaire quel que soit le taux de Te consommé (**Figure A8.1**). Le taux de consommation de Te influence donc la croissance des nanostructures et non pas la densité de nucléi. Ce résultat peut expliquer celui obtenu dans le **Chapitre 2. Section 2.5.2. Influence de la densité de charge électrique**, pour lequel un diamètre plus petit avait été observé pour les plus fortes densités de charge électrique.

Tableau A8.2 : Dimensions des nanostructures Te en fonction de la quantité de Te(IV) consommé.

TA (%)	Diamètre (nm)	Longueur (nm)
1	143 ± 38 (n = 40)	837 ± 412 (n = 31)
5	149 ± 20 (n = 20)	1173 ± 460 (n = 12)

(n : Nombre de nanostructures analysées)

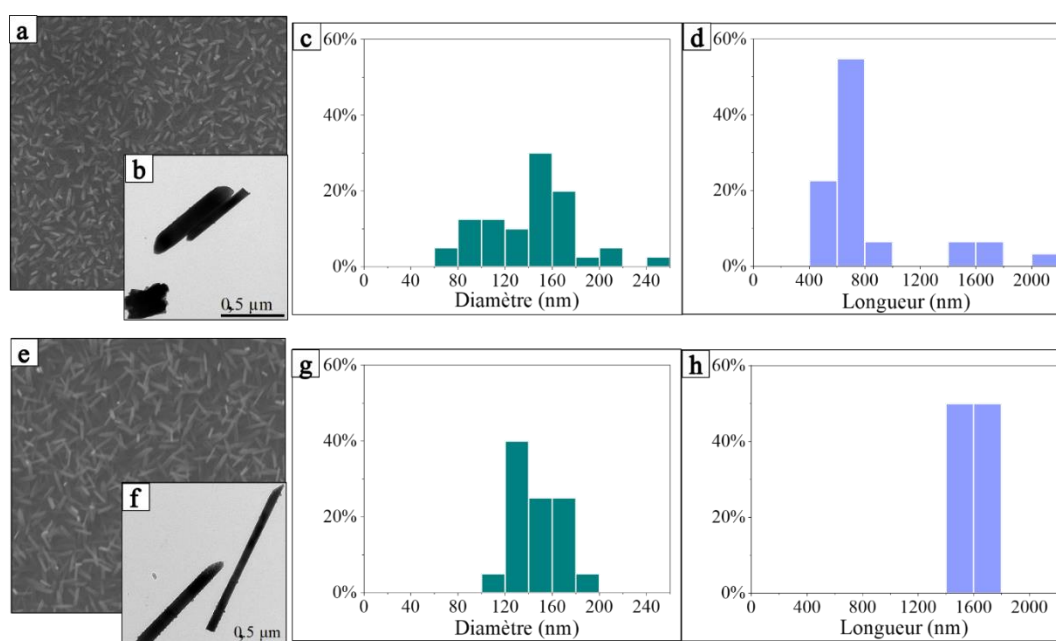


Figure A8.1 : Clichés MEB, images MET, diamètre et longueur correspondants des dépôts de Te à : a) b) c) d) Taux de consommation du Te(IV) = 1 % ; e) f) g) h) Taux de consommation du Te(IV) = 5 %.

Conclusion :

- Le taux d'appauvrissement de Te(IV) n'affecte pas la nucléation.
- La croissance des nanostructures Te est impactée : la longueur augmente avec le taux de Te(IV) consommé.

Annexe 9. Caractérisation des nanostructures Ag₂Te

Les films Ag₂Te synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques :

- Diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases cristallines.
- Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) après dissolution des films pour déterminer la composition chimique globale.
- Microscopie électronique à balayage (MEB) pour vérifier l'homogénéité des nanostructures.
- Spectroscopie par dispersion d'énergie de photons X (EDX) pour analyser qualitativement la composition chimique et son homogénéité.
- Microscopie électronique en transmission (MET) pour mesurer la taille des nanostructures individuelles.

A9.1. DRX

(Méthode décrite en [Annexe 3](#)).

A9.2. ICP-OES

La composition chimique globale des films a été déterminée par ICP-OES après dissolution chimique des films Ag₂Te dans 1 mL HNO₃ 7 M puis dilution 5 ou 10 fois avec HNO₃ 2%. Ces analyses chimiques ont été réalisées pour les raies d'émission suivantes : $\lambda_{\text{Te}} = 214,281$ nm et $\lambda_{\text{Ag}} = 328,068$ nm afin de déterminer les teneurs en Te et Ag respectivement.

(Méthode décrite en [Annexe 2](#)).

A9.3. MEB

(Méthode décrite en [Annexe 3](#)).

A9.4. Spectroscopie par dispersion d'énergie de photons X EDX

La spectroscopie par dispersion d'énergie de photons X (EDX) permet une analyse élémentaire qualitative ou semi-quantitative locale et globale des échantillons. Associée à la microscopie

électronique à balayage et en transmission, ceci est possible par la détection par le détecteur EDX Bruker des rayons X émis à partir de quelques μm^3 de surface de l'échantillon.

A9.5. MET

(Méthode décrite en **Annexe 3**).

En plus des méthodes évoquées dans la caractérisation des nanobâtonnets Te, le MET JEM - ARM 200F permet avec la microscopie électronique à balayage en transmission STEM d'obtenir des images HAADF, des cartographies X ainsi que des analyses profil en ligne dans le cas d'Ag₂Te. Les images HAADF sont obtenues par contraste de Z et sont construites par la collection des électrons diffusés.

Annexe 10. Résultat MET et STEM d'Ag₂Te synthétisé avec nAg(I)/nTe = 772

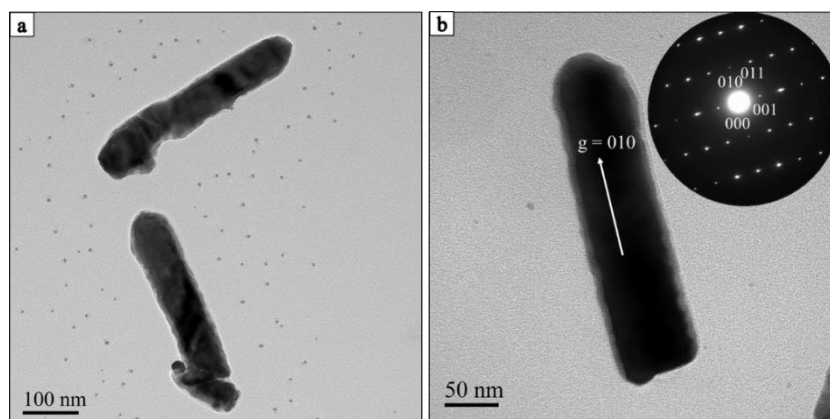


Figure A10.1 : Caractérisation MET de nanobâtonnets hessite après 24 h d'immersion, $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$: a) Image MET d'un groupe de nanobâtonnets Ag₂Te ; b) Micrographie MET et motif SAED correspondant indexé à la phase hessite le long de l'axe de zone [100] (SG : P12₁/C1) (JCPDS n° 01-081-1820).

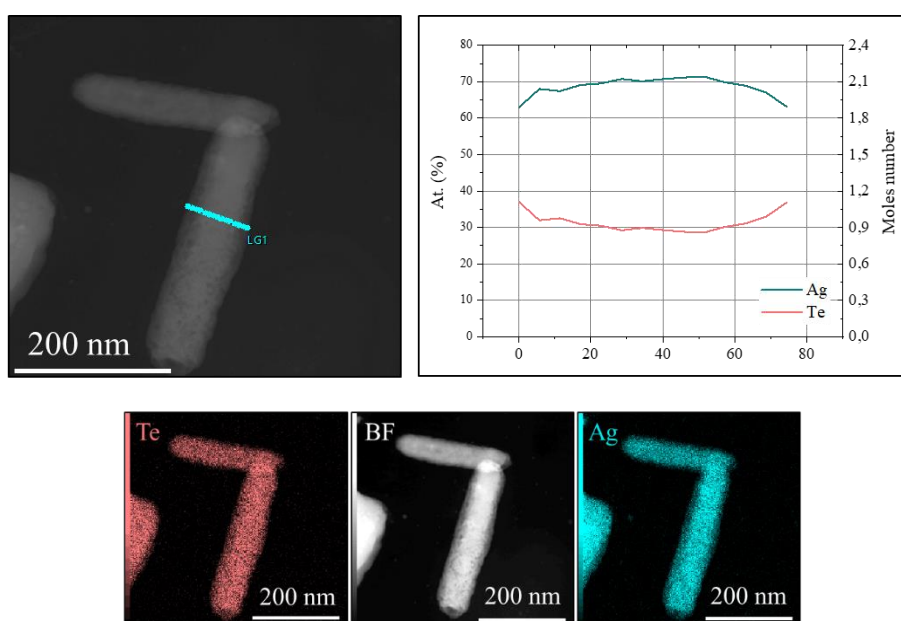


Figure A10.2 : Analyse du profil en ligne et cartes élémentaires X de nanobâtonnets après 24 h d'immersion, $n\text{Ag(I)}/n\text{Te} = 772$.

Annexe 11. Autres essais réalisés visant à diminuer la durée de synthèse d'Ag₂Te

- Il est à souligner que des essais sous ultrasons ont été réalisés pour viser à diminuer cette durée. Ainsi 15 min d'ultrasons ont été appliqués dans la solution d'AgNO₃ (nAg(I)/nTe = 772) avant de suivre la réaction pendant 6 h. La conversion du Te semble accélérée mais la présence d'Ag élémentaire est confirmée par analyse DRX des films obtenus.
- Une température de 50 °C a été appliquée en plus des conditions précédentes dans une solution de 10 mM d'AgNO₃ (nAg(I)/nTe = 772) sur des nanobâtonnets de Te imprégnés 24 h. Cet apport d'énergie thermique ne change pas grandement le résultat final. Des particules 2D apparaissent en surface avec un changement d'aspect de surface par rapport aux nanobâtonnets de Te et des courbures pour certains nanobâtonnets. L'analyse DRX montre la même composition de phases avec le chauffage.
- En revanche, la dimension initiale des nanostructures semble être un facteur ayant une répercussion sur la cinétique de transformation. En effet des essais ont été réalisés avec des nanobâtonnets de plus grandes dimensions (\emptyset moy = 200 ± 28 nm ; L moy = 900 ± 187 nm) que celles retenues dans le **Chapitre 3. Section 3.1.1. Réactifs et solvants**. Il apparaît qu'au bout de 24 h, la conversion n'est pas totale selon les analyses EDX des films obtenus. Aussi la réaction a été poursuivie jusqu'à 30 h pour la suite. Même après 30 h, les nanobâtonnets de grandes dimensions n'ont pas la composition chimique correspondante à Ag₂Te avec un déficit en argent.

Conclusion :

- La température de la solution ne semble pas diminuer le temps de réaction tandis que le traitement ultrasons semble engendrer la formation d'Argent en seconde phase.
- La cinétique de réaction semble être dépendante de la taille des nanostructures, la durée de conversion augmentant avec les dimensions. Ce résultat devrait cependant être confirmé en étudiant l'influence d'autres géométries.

Annexe 12. Caractérisation des nanobâtonnets $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$

Les films $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques :

- Diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases cristallines.
- Microscopie électronique à balayage (MEB) pour vérifier l'homogénéité des nanostructures.
- Spectroscopie par dispersion d'énergie de photons X (EDX) pour analyser qualitativement la composition chimique et son homogénéité.
- Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) pour déterminer la composition chimique globale.
- Microscopie électronique en transmission (MET) pour mesurer la taille des nanostructures individuelles.

A12.1. DRX

(Méthode décrite en [Annexe 3](#)).

A12.2. MEB

(Méthode décrite en [Annexe 3](#)).

Un troisième MEB a été aussi utilisé pour caractériser le Cu_xTe . Il s'agit du GeminiSEM 500.

A12.3. EDX

(Méthode décrite en [Annexe 4](#)).

A12.4. ICP-OES

(Méthode décrite en [Annexe 9](#)).

$\lambda_{\text{Te}} = 214,281 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{Cu}} = 327,393 \text{ nm}$.

A12.5. MET

(Méthode décrite en **Annexe 3**).

Les nanobâtonnets individuels de Cu_xTe ont été déposés sur différentes grilles 200 Mesh Ni et Au avec film carbone fournies par Oxford Instrument et ont été préparées de la même façon que les grilles d'Ag₂Te (**Annexe 9**). Les mêmes microscopes électroniques en transmission ont été utilisés pour caractériser ces nanostructures individuelles de Cu₂Te :

- Philips CM200 à 200 kV (grilles en Au).
- JEM - ARM 200F Cold FEG TEM/STEM à 200 kV (grilles en Ni).

De plus, la méthode de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS electron energy loss spectroscopy) a été utilisée pour déterminer le degré d'oxydation du cuivre dans les nanobâtonnets. C'est une technique du MET reposant sur la mesure de la perte d'énergie des électrons incidents générant des excitations dans les bandes de conduction ou de valence. Ces électrons sont séparés selon les énergies d'ionisation caractéristiques pour chaque élément.

Annexe 13. Analyse DRX de la conversion du Te en Cu_xTe en milieu EG

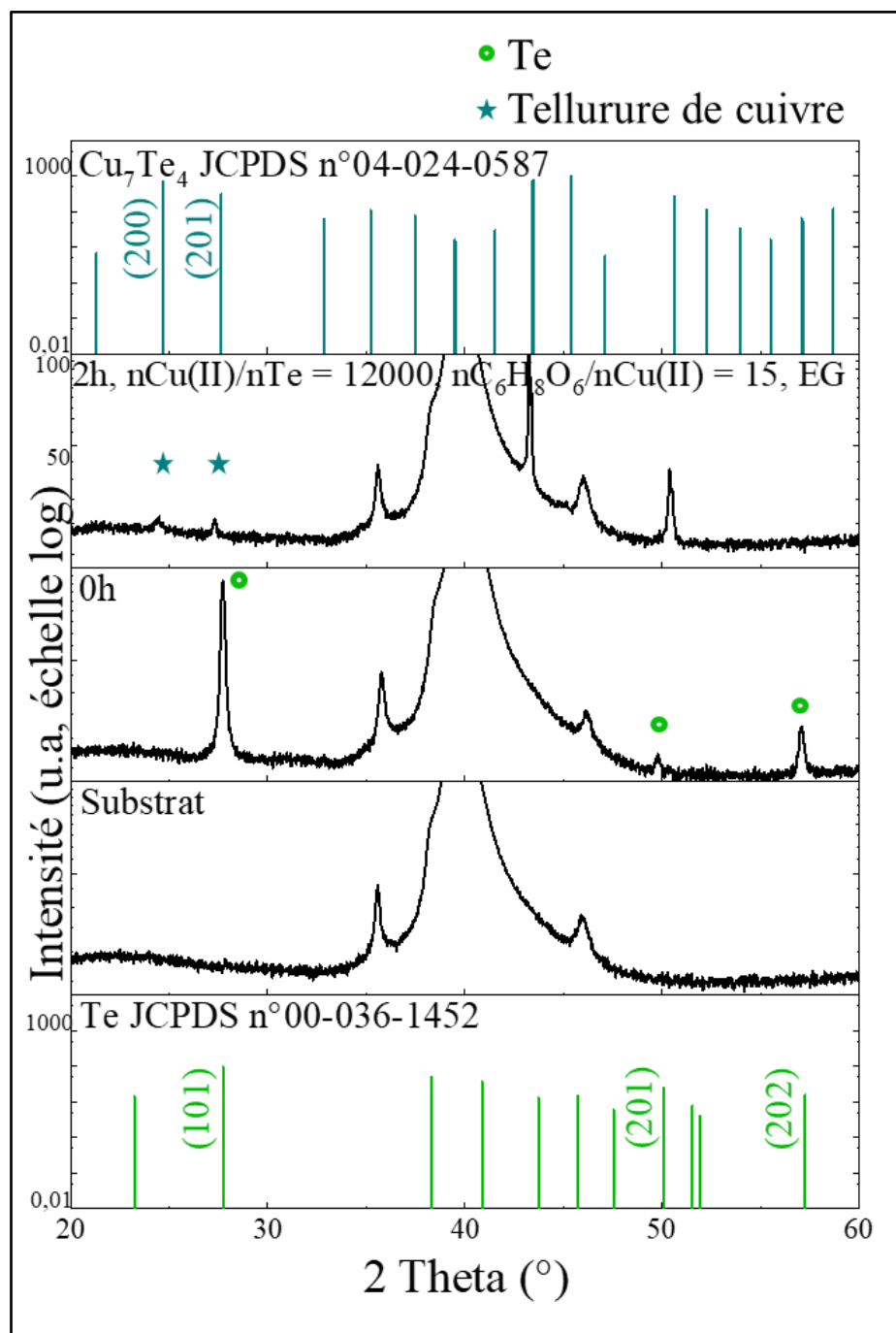


Figure A13.1 : Diffractogrammes des nanobâtonnets avant et après 2 h d'impregnation. $nCu(II)/nTe = 7720$ et $nC_6H_8O_6/nCu(II) = 23$ dans l'EG.

Annexe 14. Résultat DRX du précipité $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

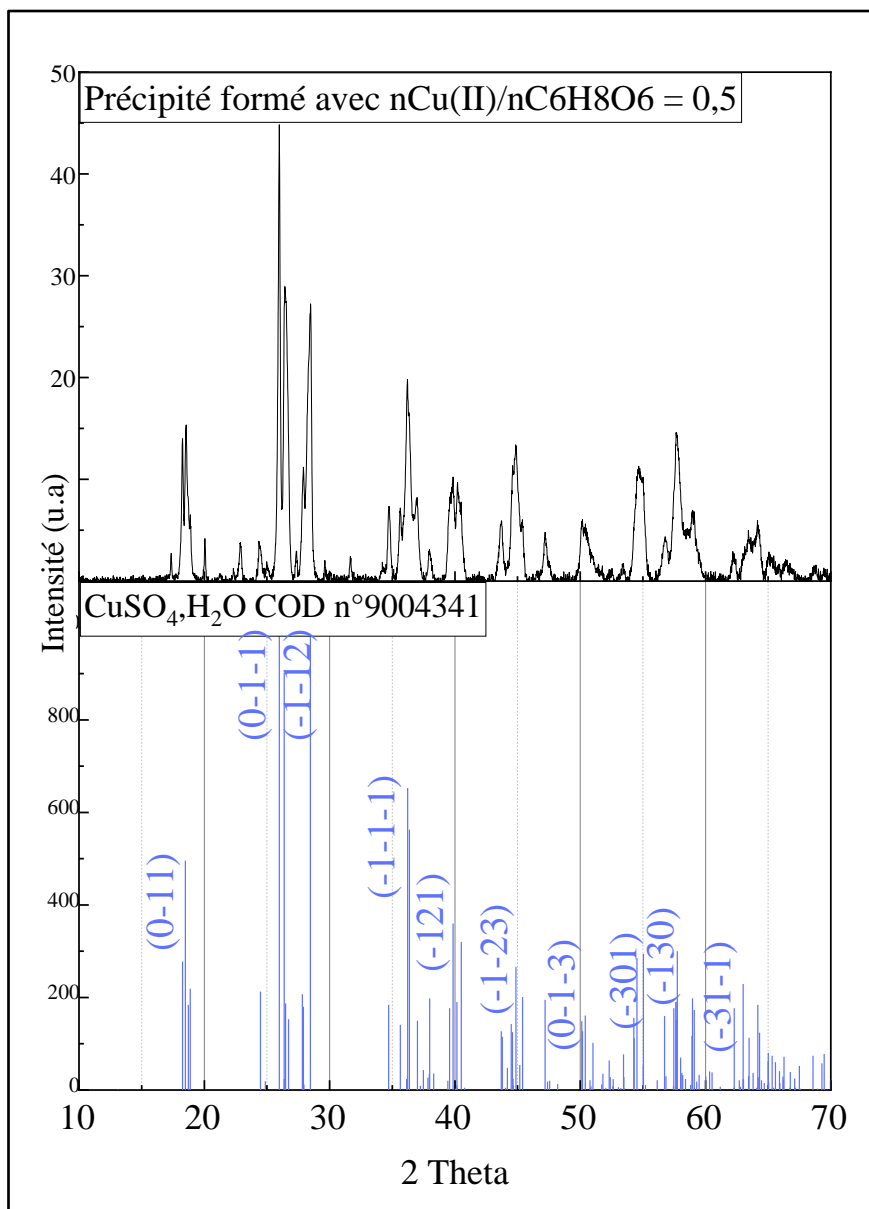


Figure A14.1 : Diffractogramme du précipité formé par mélange de solutions aqueuses concentrées de CuSO_4 et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$, après traitement thermique.

Annexe 15. Influence du temps de réaction pour $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$

L'analyse DRX montre que dans les conditions $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$, même après 24 h de réaction, les pics correspondant au Te sont toujours présents (Figure A15.1).

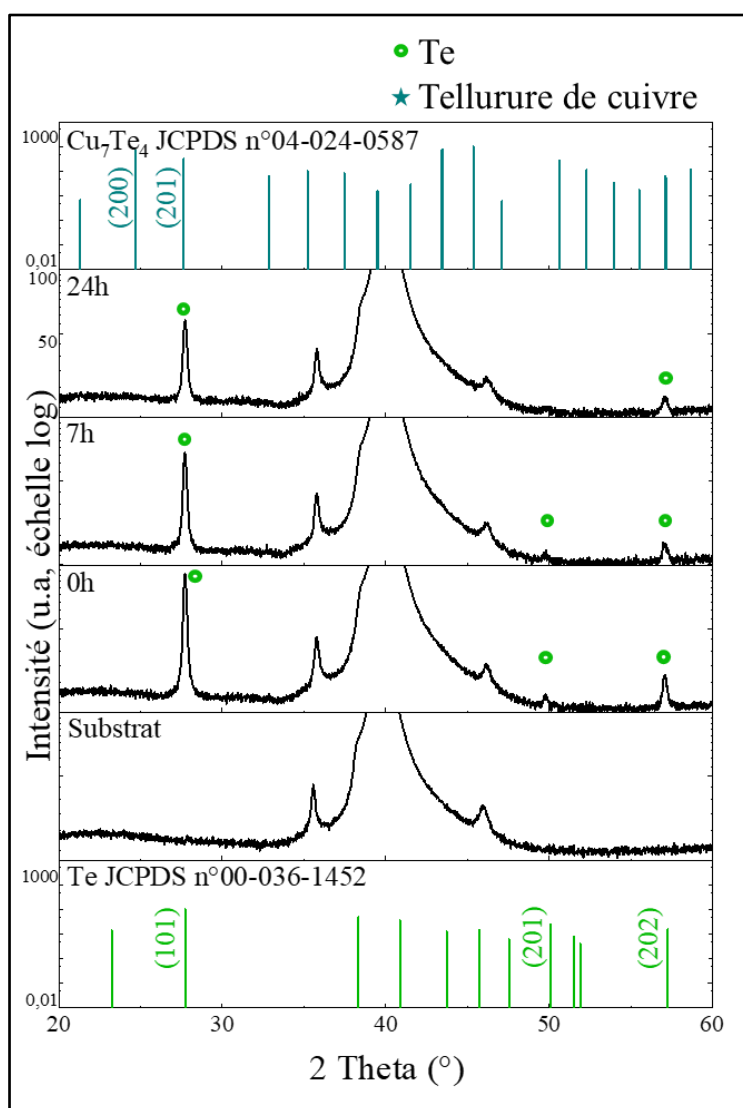


Figure A15.1 : Diffractogrammes des nanobâtonnets en fonction du temps de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$.

L'analyse EDX de la composition chimique montre que les nanobâtonnets sont encore composés de Te même après 24 h d'imprégnation. Aucune trace de Cu n'est détectée et les nanobâtonnets Te n'ont pas subi de conversion chimique en $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ (**Figure A15.2**).

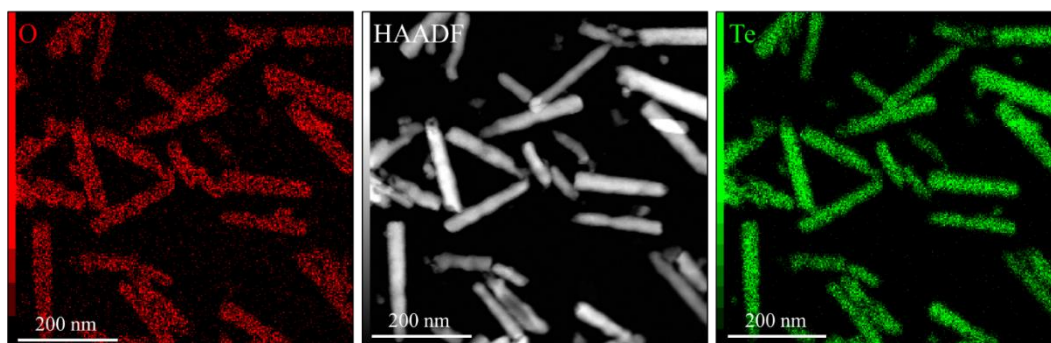


Figure A15.2 : Cartographie X de nanobâtonnets Te après 24 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$.

Le pourcentage atomique de cuivre mesuré par ICP-OES après minéralisation des dépôts synthétisés avec $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ avec le rapport $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ après 24 h d'imprégnation à T_{amb} est égal à 11 %. Ceci confirme la conversion incomplète du Te.

Les nanobâtonnets sont attribués à la maille hexagonale du Te (**Figure A15.3**).

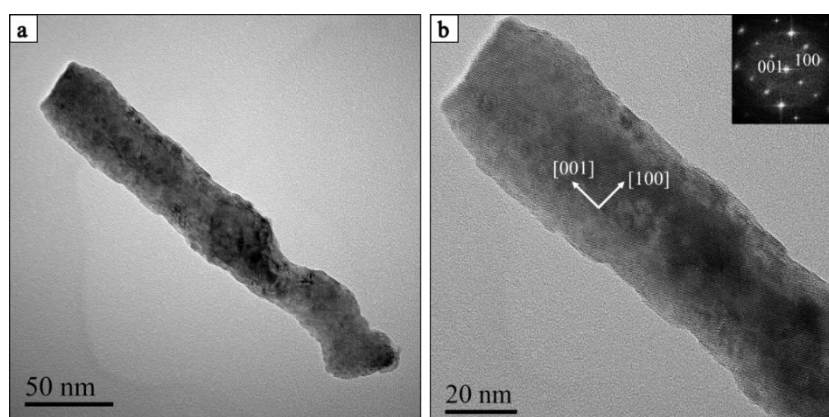


Figure A15.3 : Caractérisation MET de nanobâtonnets Te après immersion de 24 h préparés avec $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Image MET d'un nanobâtonnet Te, b) Micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT) correspondante indexée à la phase hexagonale du Te le long de l'axe de zone [010] (SG : $P3_121$) (JCPDS n°00-036-1452).

Annexe 16. Complément des essais de transfert des nanobâtonnets Te

Dans les cas de films non transférables adhérant au Pt (cas PVP) ou de transfert partiel, des essais de dissolution dans le solvant approprié n'ont mené qu'à la dissolution du polymère seul.

Des essais supplémentaires de transfert du Te recouvert d'un film de P3HT ont été effectués (**Tableau A16.1**).

Tableau A16.1 : Différents essais de transfert du P3HT-Te avec un polymère supplémentaire.

Technique de transfert du P3HT- Te	Rapport massique P3HT : Te	Résultat
PAA	20 : 1	P3HT-Te non transféré
PVA-Te transféré (P3HT côté Te) Puis dissolution dans l'eau	1 : 1	Morceaux de film P3HT flottant à la surface de l'eau Epaisseur film P3HT insuffisante P3HT avec Te?? Même résultat
dans l'ODCB	4 : 1	Dissolution du P3HT Te reste sur PVA
PAA côté P3HT et PVA côté Te puis dissolution dans l'eau		Dissolution du PAA
PAA puis dissolution dans l'ODCB		Pas de dissolution
PVA	20 : 1	P3HT-Te non transféré

Annexe 17. Essais de mise en suspension du Te commercial

Les différents essais de mise en suspension des particules de Te commercial sont regroupés dans le **Tableau A17.1** ci-dessous :

Tableau A17.1 : Essais de mise en suspension du Te commercial.

Réactif	Solvant	Conditions expérimentales	Rapport Réactif : Te (rapport massique)	Résultat
Na ₂ S	Eau	Avec/Sans chauffage	1 : 1, 1 : 2, 1 :	Pas de suspension
		Avec/Sans ultrasons	3 et	
		15 min	1 : 10	
	ODCB puis ajout de l'eau goutte à goutte		ND*	2 phases non miscibles : ODCB + Suspension du Te dans la solution aqueuse Na ₂ S
	ODCB + Eau		ND*	Pas de suspension
	Eau + EtOH + ODCB (250 µL EtOH pr 3 mL ODCB)	Evaporation de l'eau	1 : 1	Pas de suspension

Annexe 17. Essais de mise en suspension du Te commercial

Réactif	Solvant	Conditions expérimentales	Rapport Réactif : Te (rapport massique)	Résultat
CTAB	ODCB	100 °C	0,2 : 1 ; 0,5 : 1 ; 1 : 1	Suspension partielle des plus petites particules
PVP	Eau	Chauffage	1 %	Pas de suspension
	ODCB			
	EtOH	Ultrasons 30 min	1 : 1	
	Chloroforme		1 : 1	
Acide stéarique	Eau	Ultrasons 30 min puis chauffage 100 °C	ND*	Pas de suspension
PEG	Toluène	Ultrasons 15 min puis chauffage 100 °C	1 : 1	Suspension partielle des plus petites particules
EG	Eau	Ultrasons 15 min puis chauffage 50 °C	14 : 1	Pas de suspension
		+ PVA puis ultrasons 15 min puis chauffage	14 : 1	Pas de suspension
	Toluène	Ultrasons 15 min puis chauffage 50 °C	14 : 1	Pas de suspension
		Ultrasons 15 min		
	ODCB		14 : 1	Pas de suspension
	EtOH	Ultrasons 30 min	ND*	Pas de suspension
	Toluène		ND*	Pas de suspension
	ODCB		ND*	Pas de suspension
P3HT	ODCB	160 °C	1 : 1, 1 : 2 et 1 : 10	Pas de suspension

(* ND : Non Déterminé)

Annexe 18. Absorbance des films hybrides P3HT-GQDs

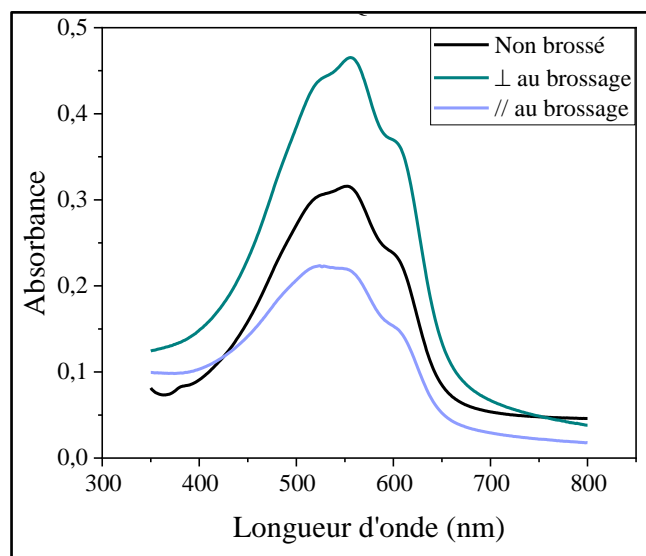


Figure A18.1 : Mesure de l'absorbance des films P3HT : GQDs 1 : 1 (rapport massique) par spectrophotométrie UV-visible en fonction du brossage.

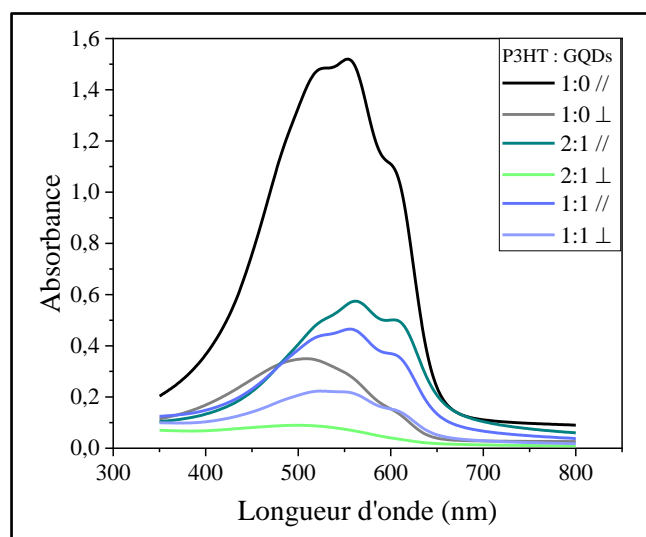


Figure A18.2 : Mesure de l'absorbance des films P3HT : GQDs par spectrophotométrie UV-visible en fonction du rapport massique.

Glossaire

Acronymes des liquides ioniques

EOPipTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium
EOPipBr	Bromure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium

Acronymes et formules chimiques des polymères

NaPSS	Poly(4-styrène sulfonate) de sodium	$(C_8H_7NaO_3S)_n$
P3HT	Poly(3-hexylthiophène) ou Poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl)	$(C_{10}H_{14}S)_n$
PAA	Acide polyacrylique	
PEDOT : PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate)	
PEEK	Polyétheréthercétone	
PEG	Polyéthylène glycol	
PLA	Polyacide lactique	
PVA	Alcool polyvinylique	$(C_2H_4O)_n$
PVP	Polyvinylpyrrolidone	
PTH	Polythiophènes	

Acronymes et abréviations

//	Parallèle
0D	Adimensionnel
1D	Monodimensionnel
2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
ACM	Applications Couches Minces
AFM	Microscopie à force atomique
AR	Agent réducteur
CEM	Laboratoire Chimie et Electrochimie des Matériaux
CNTs	Nanotubes de carbone

Cold FEG	Cold Field Emission Electron Gun
CTAB	Bromure de cétyltriméthylammonium
CV	Voltampérométrie cyclique
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DCB	Dichlorobenzène
DEA	Domaine d'électroactivité
Détecteur CCD	Capteur photographique
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DMSO	Sulfoxyde de diméthyle
DRX	Diffraction des rayons X
EDA	Ethylènediamine
EDX	Spectroscopie par dispersion d'énergie de photons X
EELS	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons
EG	Ethylène glycol
ENH	Electrode normale à hydrogène
EPip	1-éthylpipéridine
EtOH	Ethanol
F ₄ TCNQ	2,3,5,6-Tétrafluoro-7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane
F ₆ TCNNQ	(1,3,4,5,7,8-Hexafluoronaphthalène-2,6-diylidne)bis(malononitrile)
FFT	Transformée de Fourier
GN	Graphène
GO	Oxydes de graphène non réduits
GQDs	Quantum dots de graphène
HAADF	Imagerie à champ sombre annulaire à angle élevé
hkl	Indices de Miller
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR-TEM	Microscopie électronique en transmission haute résolution
ICP-OES	Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif
ICS	Institut Charles Sadron
IR	Infrarouge
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
L2CM	Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire

Liste des figures

LCP-A2MC	Laboratoire de Chimie et Physique-Approche Multi-échelles des milieux complexes
LI	Liquide ionique
LIs	Liquides ioniques
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MB	Hexachloroantimoniate de tris(4-bromophényl) ammonium (Magic Blue)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
M-NPs	Nanoparticules métalliques
MPA	Acide 3-mercaptopropionique
ND	Non déterminé
NOPF ₆	Hexafluorophosphate de nitrosonium
NPs	Nanoparticules
ODCB	1,2-dichlorobenzène ou orthodichlorobenzène
Opt	Optimal
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
Réf	Référence
RF	Radiofréquence
rGO	Oxydes de graphène réduits
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RN	Ion imidazole
SAED	Diffraction des électrons en zone sélectionnée
SDS	Sulfate de dodécyle de sodium
SG	Groupe d'espace
SILAL	Successive ionic layer adsorption and reaction
STEM	Microscopie électronique à balayage en transmission
TA	Taux d'appauvrissement
TCB	1,3,5-trichlorobenzène
TE	Thermoélectricité
Te@Cu	Tellure à coquille cuivre
TFSI ⁻	Ion bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure
UV	Ultraviolet
Vis	Visible

vs	Par rapport
X ⁻	Ion halogénure
⊥	Perpendiculaire

Formules et espèces chimiques

(BrC ₆ H ₄) ₃ NSbCl ₆	Hexachloroantimoniate de tris(4-bromophényl)ammonium (Magic Blue MB)
(C ₆ H ₄ Cl ₂)	1,2-dichlorobenzène ou orthodichlorobenzène
(CF ₃ SO ₂) ₂ N	Bis(trifluorométhane) sulfonimide
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	Ion de cuivre (II) tétraaminé
Ag	Argent
Ag(0)	Argent élémentaire
Ag(I)	Argent (I)
Ag ^{+I}	Argent (I)
Ag ⁺	Ion argent (I)
Ag ₂ Te	Tellure d'argent
AgCl	Chlorure d'argent
AgNO ₃	Nitrate d'argent
AgSbTe ₂	Tellure d'antimoine et d'argent
AgTe ; Ag _{4,5} Te ₃ ; Ag ₅ Te ₃ ; Ag ₇ Te ₄	Tellure d'argent
Al	Aluminium
Ar	Argon
Au	Or
B	Bore
Bi	Bismuth
Bi ₂ Te ₃	Tellure de bismuth
Br ⁻	Ion bromure
Br ₂	Dibrome
Br ₃ ⁻	Ion tribromure
C	Carbone
C ₂ H ₂ O ₂	Ethylène glycol
C ₂ H ₃ N	Acétonitrile

Liste des figures

$C_6H_8O_6$	Acide L-ascorbique	
Cd	Cadmium	
$CDCl_3$	Chloroforme deutéré	
CdTe	Tellure de cadmium	
CF_3	Trifluorométhyle	
CF_3SO_3Ag	Trifluorométhyle sulfonate d'argent	
CH_2	Ethyle	
CH_3	Méthyle	
Cl	Chlore	
Cl^-	Ion chlorure	
Co	Cobalt	
CO	Fonction aldéhyde	
COO	Fonction ester	
COOH	Fonction acide	
Cu	Cuivre	
Cu(0)	Cuivre élémentaire	
Cu(I)	Cuivre (I)	
Cu(II)	Cuivre (II)	
Cu^+	Ion cuivre (I)	
Cu^{2+}	Ion cuivre (II)	
Cu_2O	Oxyde de cuivre (I)	
Cu_2S	Sulfure de cuivre (I)	
Cu_2Se	Sélénure de cuivre (I)	
Cu_2Te	Tellure de cuivre (I)	
$Cu_{2-x}Te$; Cu_xTe ; Cu_2Te ; Cu_7Te_4 ; Cu_5Te_3 ; Cu_4Te_3 ; Cu_3Te_2	Tellure de cuivre	
$CuSO_4$	Sulfate de cuivre (II)	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Sulfate de cuivre (II) pentahydraté	
$FeCl_3$	Chlorure de fer (III)	
Ge	Germanium	
GeTe	Tellure de germanium	
H^*_{ads}	Hydrogène adsorbé	
H^+	Ion hydrogène	
H_2O	Eau	

Liste des figures

H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
H ₂ TeO ₄	Acide tellurique
HNO ₃	Acide nitrique
I ₂	Diiodure
ITO	Oxyde d'indium-étain
K	Potassium
KBH ₄	Tétrahydroborate de potassium
LaB ₆	Hexaborure de lanthane
LiTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium (I)
Mg	Magnésium
N	Azote
N ₂	Diazote
N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄	Sulfate d'hydrazine
Na	Sodium
Na ₂ (EDTA)	Sel disodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique
Na ₂ S	Sulfure de sodium
Na ₂ TeO ₃	Tellurite de sodium
NaBH ₄	Tétrahydroborate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NH ₄ OH ; NH ₃ ; NH ₃ .H ₂ O	Ammoniaque
Ni	Nickel
O	Oxygène
O ₂	Dioxygène
O ²⁻	Oxyde
OH	Fonction alcool
OH ⁻	Ion hydroxyde
Pb	Plomb
PbTe	Tellure de plomb
Pt	Platine
Pt ^(II)	Platine (II)
Pt ^(IV)	Platine (IV)
S	Soufre
S ²⁻	Ion sulfure

Sb	Antimoine
Sb ₂ Te ₃	Tellure d'antimoine
SbCl ₆ ⁻	Ion hexachloroantimonate
SDS	Sodium dodécyl sulfate
Se	Sélénium
Se ²⁻	Ion séléniure
SnSe	Séléniure d'étain
SnTe	Tellure d'étain
SO ₃ ⁻	Ion sulfonate
Te	Tellure
Te(0) ; Te ⁰	Tellure élémentaire
Te(-II)	Tellure (-II)
Te(IV)	Tellure (IV)
Te(OH) ₆	Acide tellurique
Te ²⁻	Ion tellure
TeCl ₄	Chlorure de tellure (IV)
TeO ₂	Dioxyde de tellure
TeO ₃ ²⁻	Tellurite
TeX _n ⁴⁻ⁿ ; TeX ₄ ; TeX ₅ ⁻ ; TeX ₆ ²⁻	Complexes de Te(IV) avec les ions halogénures
Zn	Zinc
ZnO	Oxyde de zinc
ZnTe	Tellure de zinc

Grandeurs

μ	Mobilité
a	Activité
A _{moy}	Absorbance moyenne
a _{P3HT}	Période lamellaire du P3HT
c _v	Chaleur spécifique volumique
d	Distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques
e	Charge élémentaire
E	Conductivité en fonction de l'énergie
E	Epaisseur du film polymère

Liste des figures

E	Potentiel ou potentiel de réduction
e^-	Electron
E^0	Potentiel de réduction standard
$E_{1er\ pic}$	Potentiel du premier pic de réduction
$E_{2ème\ pic}$	Potentiel du deuxième pic de réduction
E_c	Energie de la bande de conduction
E_{pic}	Potentiel du pic de réduction
E_v	Energie de la bande de valence
F	Constante de Faraday = 96 485 C/mol
I	Intensité du courant
$I_{(hkl)}$	Intensité des pics mesurée par DRX
$I^0_{(hkl)}$	Intensité des pics de la fiche JCPDS n°00-036-1452
j	Densité de courant
k	Conductivité thermique
K	Constante pour la mesure de l'épaisseur des films polymères (152,78)
k_B	Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)
k_e	Conductivité thermique électronique
k_l	Conductivité thermique du réseau
L	Longueur
L	Nombre de Lorentz
l_g	Libre parcours moyen des phonons
L_{moy}	Longueur moyenne
Mw	Masse molaire moyenne en poids
$n e^-$	Nombre d'électrons
n	Ordre de diffraction
n	Densité de porteurs de charge
n	Nombre de mole
n	Nombre de mole ou nombre de particules analysées
N	Nombre de pics de diffraction
n_0	Nombre de mole initial
\emptyset	Diamètre
\emptyset_{moy}	Diamètre moyen
P	Pression

Liste des figures

P_{atm}	Pression atmosphérique
PF	Facteur de puissance
Q	Densité de charge
Q_T	Flux de chaleur
R	Constante des gaz parfaits = 8,314 J/(mol.K)
R	Résistance
S	Coefficient Seebeck
$S_{max//}$	Coefficient Seebeck maximal parallèle à la direction de l'alignement des chaînes
$S_{optimal//}$	Coefficient Seebeck optimal parallèle à la direction de l'alignement des chaînes
T	Température
T_{amb}	Température ambiante
TC	Coefficients de texture de Harris
T_{eb}	Température d'ébullition
U	Tension
v_s	Vitesse du son
Z	Numéro atomique
ZT	Facteur de mérite
δ	Déplacement chimique
ΔT	Gradient de température
ΔT	Gradient de température
ΔV	Différence de tension
θ	Demi-angle de déviation
λ	Longueur d'onde
μ_H	Mobilité de Hall
π	Coefficient Peltier
ρ	Résistivité
σ	Conductivité électrique
$\sigma_{max//}$	Conductivité électrique maximale parallèle à la direction de l'alignement des chaînes
$\sigma_{optimale//}$	Conductivité électrique optimale parallèle à la direction de l'alignement des chaînes

τ Coefficient Thomson

Unités

%	Pourcentage
% mol	Pourcentage molaire
% vol	Pourcentage volumique
% wt	Pourcentage massique
°	Degré
°C	Degré Celsius
$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Microampère par centimètre carré
μg	microgramme
μL	Microlitre
$\mu\text{L}/\text{cm}^2$	Microlitre par centimètre carré
μm	Micromètre
μmol	Micromole
$\mu\text{V}/\text{K}$	Microvolt par Kelvin
μW	Microwatt
$1^\circ/\text{min}$	Un degré par minute
200 Mesh	$74 \mu\text{m}$
A	Ampère
Å	Angstrom
At. %	Pourcentage atomique
C	Coulomb
C/cm^2	Coulomb par centimètre carré
cm	Centimètre
cm^2	Centimètre carré
$\text{cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}$	Centimètre carré x volt x seconde
$\text{cm}^3 ; \text{cm}^{-3}$	Centimètre cube
Cps/eV	Nombre de coups par électron-volt
eV	Electron volt
g	Gramme
h	Heure
J/K	Joule par Kelvin

Liste des figures

J/K.m ³	Joule par Kevin par mètre cube
K	Degré Kelvin
keV	Kilo électron-volt
kV	Kilovolt
KW	Kilowatt
L min ⁻¹	Litre par minute
m	Mètre
M	Mole par litre
m/s	Mètre par seconde
mA	Milliampère
mA/cm ²	Milliampère par centimètre carré
mbar	Millibar
mg	Milligramme
mg/mL	Milligramme par millilitre
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Millilitre
mL/cm ²	Millilitre par centimètre carré
mM ; mmol/L	Millimole par litre
mm	Millimètre
mol	Mole
mPa.s	Millipascal x seconde
mV/s	Millivolt par seconde
nm	Nanomètre
nm ³	Nanomètre cube
ppm	Partie par million
rpm	Révolution par minute
S/cm	Siemens par centimètre
S/m	Siemens par mètre
T	Tesla
Tours/min	Tours par minute
V	Volt
V/K	Volt par Kelvin

Liste des figures

W	Watt
$W.\Omega.K^{-2}$	Watt x ohm x Kelvin au carré
$W/(m.K)$	Watt par mètre par Kelvin
$W/(m.K^2)$	Watt par mètre par au Kelvin carré
W/m^2	Watt par mètre au carré
Ω	Ohm
$\Omega.cm$	Ohm x centimètre

Liste des figures

Figure 1.1 : Exemple de générateur thermoélectrique fonctionnant à partir de la chaleur corporelle [3].	13
Figure 1.2 : Valeurs de ZT de différents matériaux inorganiques suivant leurs plages de température de fonctionnement pour les matériaux de type : a) n ; b) p [5].	18
Figure 1.3 : Evolution du facteur de mérite de matériaux thermoélectriques synthétisés depuis 1950 [10].	19
Figure 1.4 : Optimisation du facteur de mérite ZT (α est le symbole du coefficient Seebeck dans ce cas) [2].	20
Figure 1.5 : Structure d'un polymère semi-cristallin, indiquant un pli de chaîne qui réintègre le même cristallite, une chaîne de liaison qui relie deux cristallites adjacents et un enchevêtrement de chaînes qui est piégé dans la région amorphe entre deux cristallites [16].	22
Figure 1.6 : Tendance de la recherche sur les matériaux thermoélectriques à base de tellure et de sélénium [20].	24
Figure 1.7 : Structure cristalline hexagonale du Te [30].	25
Figure 1.8 : Différents types de nanostructures [31].	26
Figure 1.9 : a) Structure de réseau schématisé dans les liquides ioniques à base de 1,3-dialkyl-imidazolium projetée dans deux dimensions ; b) Inclusion de nanoparticules métalliques (M-NPs) dans le réseau supramoléculaire de LI avec une stabilisation électrostatique et stérique (électrostérique) indiquée par la formation de la couche d'anions primaires suggérée autour des M-NPs [70].	34
Figure 1.10 : Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium (EOPipTFSI).	36
Figure 1.11 : Diagramme de phases du système binaire Ag-Te [95].	42
Figure 1.12 : Diagramme de phases du système binaire Cu-Te [119].	46
Figure 1.13 : Evolution des orbitales moléculaires avec la longueur de chaîne des polymères conjugués [143].	51
Figure 1.14 : Évolution de la structure de bande en fonction du taux de dopage du polymère [9].	52
Figure 1.15 : Structure de bandes des matériaux inorganiques [144].	53
Figure 1.16 : Structure cristalline du P3HT [146].	56

Figure 1.17 : Orientation des plans de contact des domaines cristallins de P3HT [16].....	58
Figure 1.18 : Dopage de P3HT par différent dopants [156].....	61
Figure 1.19 : a) Hybride P3HT-nanofils Te sur un substrat Kapton flexible ; b) Nanofils Te [45].	63
Figure 1.20 : Comparaison des propriétés TE des hybrides polymère-particules inorganiques et polymère-particules à base de carbone [148].	70
Figure 1.21 : Différentes nanostructures de carbone [169].....	71
Figure 2.1 : Montage électrochimique utilisé pour l'étude voltampérométrique.....	80
Figure 2.2 : Domaine d'électroactivité d'EOPipTFSI : EOPipBr 95: 5 %mol à 100 °C et 5 mV/s, électrode de travail de Pt. Sens de balayage de -3 V vers +2,5 V [69].	81
Figure 2.3 : Etude du système électrochimique du Te dans EOPipTFSI : EOPipBr 95 : 5 %mol à 100 °C et 5 mV/s, électrode de travail de Pt. Sens de balayage de 0 V vers -2 V [197].....	82
Figure 2.4 : Montage d'électrodéposition des nanostructures de Te.....	84
Figure 2.5 : Détermination du potentiel de réduction du Te(IV) par voltampérométrie linéaire : Voltampérogramme type obtenu avec EOPipTFSI : EOPipBr 5 %mol, à 100 °C, 5 mV/s, électrode de travail de Pt, [Te(IV)] = 5 mM.	85
Figure 2.6 : Dépôt de nanofils de Te au potentiel du pic de réduction de Te(IV) et 0,2 C/cm ² dans un électrolyte contenant 5 mM Te et 5 % mol Br ⁻ : a) Cliché MEB ; b) Image MET de nanofils individuels ; c) Diamètre des nanofils* ; d) Longueur des nanofils*.....	86
Figure 2.7 : Voltampérogrammes linéaires de Te(IV) obtenus pour des électrolytes EOPipTFSI : EOPipBr 95 : 5 %mol, à 100 °C, 5 mV/s, électrode de travail de Pt, ([Te(IV)] = 5 mM) à différentes concentrations en Br ⁻ précisant les potentiels appliqués dans chaque cas pour l'électrodéposition de Te.....	88
Figure 2.8 : Clichés MEB, images MET et diamètres correspondants avec : a) b) et c) 0,2 %mol* ; d) e) et f) 5 %mol**.....	89
Figure 2.9 : Clichés MEB, images MET, diamètre* et longueur* correspondant aux dépôts de Te avec : a) b) c) d) 0,05 C/cm ² ; e) f) g) h) 0,1 C/cm ² ; i) j) k) l) 0,2 C/cm ² ; m) n) o) p) 1 C/cm ²	92
Figure 2.10 : Voltampérogrammes linéaires obtenus pour des électrolytes EOPipTFSI : EOPipBr 5 %mol, à 100 °C, 5 mV/s, électrode de travail Pt et à différentes concentrations en Te(IV).....	93

Figure 2.11 : Clichés MEB, images MET, diamètre* et longueur* correspondants des dépôts de Te avec : a) b) c) d) [Te] = 0,5 mM ; e) f) g) h) [Te] = 1 mM ; i) j) k) l) [Te] = 5 mM ; m) n) o) p) [Te] = 7,5 mM ; q) r) s) t) [Te] = 10 mM.	96
Figure 2.12 : Clichés MEB, images MET, diamètre* et longueur* correspondants des dépôts de Te à différents potentiels vs Pt : a) b) c) d) Epic ; e) f) g) h) Epic – 0,15 V ; i) j) k) l) Epic – 0,30 V.	99
Figure 2.13 : Images MET du dépôt de Te à Epic – 0,15 V vs Pt montrant l’inhomogénéité des tailles des nanostructures.	100
Figure 2.14 : Voltampérogramme cyclique de l’activation du Pt dans 25 mL H ₂ SO ₄ 0,5 M, à température ambiante, 100 mV/s, surface de l’électrode Pt = 0,5 cm ²	101
Figure 2.15 : Clichés MEB, images MET, diamètre* et longueur* correspondants des dépôts de Te sur : a) b) c) d) Pt non activé ; e) f) g) h) Pt activé électrochimiquement dans H ₂ SO ₄ ; i) j) k) l) Pt activé chimiquement par HNO ₃ et électrochimiquement par H ₂ SO ₄	103
Figure 2.16 : Diffractogrammes de dépôts de Te sur surface de Pt activée et non activée.	105
Figure 2.17 : Coefficient de texture pour les plans (101), (201) et (202) des nanobâtonnets de Te déposés sur différentes surfaces de Pt.	106
Figure 2.18 : Caractérisation MET des nanobâtonnets de Te : a) Micrographie MET et motif SAED correspondant indexé à la phase tellure le long de l’axe de zone [010] (SG : P3 ₁ 21) ; b) Micrographie HR-TEM avec transformé de Fourier (FFT) ; c) Zoom sur le carré vert de la structure cristallographique du Te le long de l’axe de la zone [010] (JCPDS n° 00-036-1452).	108
Figure 2.19 : Comparaison des dimensions des cellules utilisées pour les différentes surfaces de dépôt : a) 0,5 cm ² ; b) 2,5 cm ²	110
Figure 2.20 : Cliché MEB, image MET correspondante, diamètre* et longueur* de nanobâtonnets de Te électrodéposés sur : a) b) c) d) 0,5 cm ² de Pt activé ; e) f) g) h) 2,5 cm ² de Pt activé.	111
Figure 2.21 : Dimensions des nanobâtonnets en fonction du nombre d’utilisations de l’électrode de travail en Pt activé.	113
Figure 2.22 : Figures MET des dépôts dans le même électrolyte utilisé : a) 1 fois ; b) 2 fois ; c) 4 fois et d) 6 fois.	114
Figure 2.23 : Dimensions des nanobâtonnets en fonction du nombre d’utilisations de l’électrolyte.	115
Figure 3.1 : Montage de synthèse des nanobâtonnets Ag ₂ Te.	121

Figure 3.2 : Echelle de potentiels standards des couples redox pouvant être présents dans le milieu réactionnel sans ajout de réducteur : a) Avant réaction ; b) Durant la conversion du Te en Ag ₂ Te par dismutation du Te.....	122
Figure 3.3 : Echelle de potentiels standards des couples redox pouvant être présents dans le milieu réactionnel durant la conversion du Te en Ag ₂ Te sans ajout de réducteur, par réduction de Ag(I) suivie d'une réaction topotactique.	123
Figure 3.4 : Caractérisation DRX des films obtenus : influence de l'EG sur la conversion du Te en Ag ₂ Te après 24 h d'imprégnation (nAg(I)/nTe = 772).	125
Figure 3.5 : Caractérisation MEB de la surface des nanofilms après 24 h d'imprégnation dans AgNO ₃ 10 mM (nAg(I)/nTe = 772) : a) Sans EG ; b) Zoom sur l'image a) ; c) Avec EG....	126
Figure 3.6 : Caractérisation MET d'un nanobâtonnet Ag ₂ Te obtenu après 24 h d'immersion dans l'AgNO ₃ en présence d'EG : a) Image MET ; b) Cliché de diffraction.	127
Figure 3.7 : Dimensions des nanobâtonnets : diamètre/longueur de : a)/b) Te (Nombre de nanobâtonnets analysés n = 11/9) ; c)/d) Après 24 h d'imprégnation dans AgNO ₃ sans EG (n = 30/27) ; e)/f) Après 24 h d'imprégnation dans AgNO ₃ avec EG (n = 36/32).	127
Figure 3.8 : Diffractogrammes des nanobâtonnets après 24 h d'imprégnation dans l'AgNO ₃ à différents rapports molaires nAg(I)/nTe.	130
Figure 3.9 : Analyse ICP-OES de l'influence du rapport molaire nAg(I)/Te dans le bain sur la composition finale des nanobâtonnets d'Ag ₂ Te.....	131
Figure 3.10 : Analyse EDX-MET de la composition des nanobâtonnets individuels selon le rapport molaire nAg(I)/nTe avec le nombre de nanobâtonnets analysés n = 6 ; 10 ; 18 ; 21 respectivement.....	132
Figure 3.11 : Caractérisation MEB d'un film de nanobâtonnets d'Ag ₂ Te après une immersion de 24 h, nAg(I)/nTe = 2 : a) Image MEB ; b) Spectre EDX ; c) Cartographie EDX.....	133
Figure 3.12 : Caractérisation MEB du film de nanobâtonnets d'Ag ₂ Te après une immersion de 24 h, nAg(I)/nTe = 772 : a) Image MEB ; b) Cartographie EDX ; c) Spectre EDX.....	134
Figure 3.13 : Image MEB d'une structure Ag ₂ Te 2D à la surface d'un échantillon immergé 24 h dans une solution avec le rapport molaire nAg(I)/nTe = 772.	135
Figure 3.14 : Caractérisation MET de nanobâtonnets hessite après 24h d'immersion, nAg(I)/nTe = 2 : a) Image MET d'un groupe de nanobâtonnets Ag ₂ Te ; b) Micrographie MET et motif SAED correspondant indexé à la phase hessite le long de l'axe de zone [001] (SG : P12 ₁ /C1) ; c) Micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT) indexée à la phase hessite le long de l'axe de zone [001] ; d) Zoom sur le carré violet de la structure	

cristallographique d'Ag ₂ Te le long de l'axe de zone [001] (JCPDS n° 01-081-1820) ; e) Image MET champ clair des marches de croissance.....	136
Figure 3.15 : Dimensions des nanobâtonnets obtenus après 24 h d'immersion, nAg(I)/nTe = 2: a) Diamètre ; b) Longueur (nombre de nanofils analysés n = 9) de nanobâtonnets Te ; c) Diamètre ; d) Longueur (nombre de nanofils analysés n = 9) de nanobâtonnets hessite.....	137
Figure 3.16 : Caractérisation DRX de la transition cristallographique du Te hexagonal à l'hessite Ag ₂ Te monoclinique au cours du temps d'imprégnation avec nAg(I)/nTe = 2.....	139
Figure 3.17 : Caractérisation MEB de la surface du film de nanobâtonnets après imprégnation dans une solution d'AgNO ₃ (nAg(I)/nTe = 2) : a) 0 h ; b) 6 h ; c) 24 h.....	140
Figure 3.18 : Influence du temps d'imprégnation sur la composition finale des nanobâtonnets d'Ag ₂ Te obtenus avec nAg(I)/nTe = 2. Analyse par ICP-OES.....	140
Figure 3.19 : Caractérisation EDX-MET de nanobâtonnets individuels en fonction du temps d'imprégnation avec nAg(I)/nTe = 2 avec le nombre de nanobâtonnets analysés n = 6 ; 7 ; 5 ; 5 ; 19 ; 9 ; 16 ; 4 respectivement.	142
Figure 3.20 : Analyse du profil en ligne de nanobâtonnets après 6 h d'immersion, nAg(I)/nTe = 2.....	142
Figure 3.21 : Cartographie élémentaire X d'un nanobâtonnet après 6 h d'immersion, nAg(I)/nTe = 2.	143
Figure 3.22 : Caractérisation MET d'un groupe de nanobâtonnets de stützite après 6 h d'immersion, nAg(I)/nTe = 2 : a) Image MET d'un nanobâtonnet de stützite courbé ; b) Image MET représentant l'augmentation du diamètre d'un nanobâtonnet de stützite ; c) Micrographie HR-TEM et transformée de Fourier (FFT) de la structure cristallographique de la stützite le long de l'axe de zone [210] (SG : P-62m).	143
Figure 3.23 : Caractérisation DRX de la transition cristallographique du Te hexagonal à l'hessite Ag ₂ Te monoclinique, nAg(I)/nTe = 772.....	145
Figure 3.24 : Caractérisation MEB de la surface du film de nanobâtonnets de Te imprégné dans une solution d'AgNO ₃ avec nAg(I)/nTe = 772: a) 30 min ; b) 24 h ; c) 30 h d'imprégnation.	146
Figure 3.25 : Influence du temps d'imprégnation sur la composition finale des nanobâtonnets d'Ag ₂ Te avec nAg(I)/nTe = 772. Analyse ICP-OES.	146
Figure 3.26 : Caractérisation EDX-MET de nanobâtonnets individuels en fonction du temps d'imprégnation, nAg(I)/nTe = 772.....	147

Figure 3.27 : Structure cristalline de : a) Te hexagonal ; b) Stützite hexagonal ; c) Hessite monoclinique.....	149
Figure 4.1 : Diffractogrammes des nanobâtonnets avant et après 2 h d'imprégnation. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$	157
Figure 4.2 : Caractérisation MEB d'un film de nanobâtonnets de Cu_xTe après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$: a) Image MEB ; b) Spectre EDX.....	158
Figure 4.3 : Images MEB d'un film de nanobâtonnets de Cu_xTe après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$	159
Figure 4.4 : Cartographie X de nanobâtonnets Cu_xTe après 2h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$	160
Figure 4.5 : Caractérisation MET de nanobâtonnets Cu_7Te_4 après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$: a) Image MET ; b) Micrographie MET avec transformée de Fourier (FFT) correspondante indexée à la phase Cu_7Te_4 le long de l'axe de zone [001] (SG : P-3m1) (JCPDS n°04-024-0587).	161
Figure 4.6 : Caractérisation MET de nanobâtonnets Cu_7Te_4 après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$: a) Micrographie HR-TEM ; b) Transformée de Fourier (FFT) correspondant à l'encart vert d'une zone sans défaut d'empilement ; c) Transformée de Fourier (FFT) correspondant à l'encart violet d'une zone avec défaut d'empilement.	161
Figure 4.7 : Caractérisation MEB des nanobâtonnets après 2 h d'imprégnation dans une solution de $\text{CuSO}_4\text{-EG-C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 7720$; $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 23$) : a) Particules de Cu(0) en surface ; b) Zoom sur les nanobâtonnets ; c) Spectre EDX ponctuel sur une particule de Cu	163
Figure 4.8 : Caractérisation MET de nanobâtonnets après 2 h d'immersion dans une solution $\text{CuSO}_4\text{-EG-C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. ($n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 7720$; $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 23$).	163
Figure 4.9 : Diffractogrammes des nanobâtonnets après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$, $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$; 2 et 5.	165
Figure 4.10 : Images MEB de films de nanobâtonnets de Cu_7Te_4 après 2 h d'immersion dans une solution de CuSO_4 ($n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$) et : a) $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$; b) $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$; c) $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 5$	166
Figure 4.11 : Caractérisation EDX-MEB de films de nanobâtonnets de Cu_7Te_4 après 2 h de réaction avec $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et : a) $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$; b) $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 2$..	167
Figure 4.12 : Caractérisation EDX d'un nanobâtonnet : ligne de profil et cartographie X d'un nanobâtonnet Cu_xTe après 2 h d'immersion, $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$	168

Figure 4.13 : Caractérisation MET de nanobâtonnets de tellure de cuivre après 2 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Image MET d'un groupe de nanobâtonnets $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, b) Micrographie MET et motif SAED correspondant indexé à la phase $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ le long de l'axe de zone [010] (SG : P-3m1) (JCPDS n°04-024-0587) ; c) Micrographie HR-TEM ; d) Zoom sur la structure cristallographique de $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ le long de l'axe de zone [010] avec transformée de Fourier (FFT)..... 170

Figure 4.14 : Caractérisation MET d'un nanobâtonnet de $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ après 2 h d'immersion $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Zoom sur la micrographie HR-TEM ; b) Micrographie HR-TEM ; c) Transformée de Fourier (FFT) correspondant à l'encart violet d'une zone avec défauts d'empilement ; d) Transformée de Fourier (FFT) correspondant à l'encart vert clair d'une zone avec défauts d'empilement ; e) Transformée de Fourier (FFT) correspondant à l'encart vert foncé d'une zone sans défauts d'empilement. 171

Figure 4.15 : Caractérisation HAADF d'un nanobâtonnet $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ après 2 h d'immersion $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Image HAADF ; b) Structure cristallographique de $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ le long de l'axe de zone [110] ; Structure cristallographique de référence $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ le long de l'axe de zone [110]. 171

Figure 4.16 : Diffractogrammes des nanobâtonnets après 2 h de réaction. $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ et avec différents rapports molaires $n\text{Cu(II)}/n\text{Te}$ 173

Figure 4.17 : Images MEB d'un film de nanobâtonnets après 2 h de réaction. $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ et $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} =$: a) 5 ; b) 400 ; c) 772. 174

Figure 4.18 : Cartographie X de nanobâtonnets de Te après 2 h d'immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 400$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$ 174

Figure 4.19 : Caractérisation MET d'un nanobâtonnet après 2 h d'immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 400$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Image MET d'un nanobâtonnet ; b) Micrographie HR-TEM ; d) motif SAED correspondant indexé à la phase Te le long de l'axe de zone [010] (SG : P3₁21) (JCPDS n°00-036-1452) ; c) Zoom sur la micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT). 175

Figure 4.20 : Diffractogrammes des nanobâtonnets au cours du temps. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$. $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ 177

Figure 4.21 : Images MEB d'un film de nanobâtonnets après 6 h d'immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$. $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ 178

Figure 4.22 : Analyse de ligne de profil et cartographie X de nanobâtonnets Te@Cu après 6 h d'immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$. $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ 179

Figure 4.23 : Caractérisation MET de nanobâtonnets Te@Cu après 6 h d’immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$. $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$. a) Image MET d’un groupe de nanobâtonnets ; b) Micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT) ; c) Zoom sur la micrographie HR-TEM ; d) Motif SAED correspondant indexé à la phase Te le long de l’axe de zone [010] (SG : $P3_121$) (JCPDS n°00-036-1452).	180
Figure 4.24 : Caractérisation HAADF d’un nanobâtonnet Te@Cu après 6 h d’immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$. $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$. a) Image HAADF ; b) Structure cristallographique du Te le long de l’axe de zone [010].	181
Figure 4.25 : Diffractogrammes des nanobâtonnets au cours du temps. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$	182
Figure 4.26 : Caractérisation EDX de nanobâtonnets après 15 min d’immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: Cartographie X.	183
Figure 4.27 : Caractérisation MET de nanobâtonnets après 15 min d’immersion. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Image MET d’un groupe de nanobâtonnets ; b) Micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT) indexée à la phase Cu_7Te_4 le long de l’axe de zone [001] (SG : $P-3m1$) (JCPDS n°04-024-0587), c) Zoom sur la micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT) correspondant à l’encart violet d’une zone sans défauts d’empilement et à l’encart vert d’une zone avec défauts d’empilement.	184
Figure 4.28 : Caractérisation EELS des nanobâtonnets $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ par comparaison avec les différents standards.	186
Figure 4.29 : Montage de suivi du potentiel libre.	187
Figure 4.30 : Suivi du potentiel de l’électrode de travail Te et de la contre-électrode Pt pendant 2h au cours de la conversion du Te en Cu_2Te , $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 772$	189
Figure 4.31 : Echelle de potentiel standard des couples redox pouvant être présents dans le milieu réactionnel durant la conversion du Te en $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$	190
Figure 4.32 : Structure cristallographique du : a) Te hexagonal ; b) $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ hexagonal et c) Structure cristallographique 3D du $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ hexagonal.	191
Figure 5.1 : Dépôt de couche NaPSS (polymère hydrosoluble) à la surface des lames de verre par spin-coating.	197
Figure 5.2 : Synthèse des films minces de P3HT par Doctor Blade.	198
Figure 5.3 : Brossage des films polymères à $186\text{ }^\circ\text{C}$	199
Figure 5.4 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement d’un spectrophotomètre.	199

Figure 5.5 : Mesure de l'absorbance des films P3HT dans le sens // et \perp à la direction de broissage.....	200
Figure 5.6 : Transfert des films sur les supports de mesures électriques.....	201
Figure 5.7 : Dopage des films polymères P3HT.....	201
Figure 5.8 : Mesures de la conductivité électrique des films P3HT.....	203
Figure 5.9 : Mesures du coefficient Seebeck des films P3HT.....	203
Figure 5.10 : Conductivité électrique de films P3HT brossés en fonction de la concentration de MB.....	204
Figure 5.11 : Coefficient Seebeck de films P3HT brossés en fonction de la concentration de MB.....	205
Figure 5.12 : Facteur de puissance des films P3HT brossés en fonction de la concentration MB.....	206
Figure 5.13 : Caractérisation SAED du film P3HT en fonction du dopage progressif par MB : a) 0 ; b) 0,2 ; c) 0,5 ; d) 1 mg/mL.....	207
Figure 5.14 : Variation des distances interréticulaires du P3HT en fonction de la concentration de MB.....	208
Figure 5.15 : Images d'essais de transfert du Te par : a) NaPSS : transfert partiel ; b) PVA : transfert réussi.....	214
Figure 5.16 : Schéma de transfert des nanobâtonnets Te par PVA.....	215
Figure 5.17 : Images de transfert des nanobâtonnets de Te par PVA : a) Film PVA à la surface du Te sur verre platiné, b) Film PVA-Te délaminé.....	215
Figure 5.18 : Mesures de la conductivité électrique des films PVA-Te.....	216
Figure 5.19 : Images MET de nanobâtonnets Te transféré par PVA.....	216
Figure 5.20 : Transfert du Te électrodéposé sur les lames de verre platiné dans l'ODCB... ..	217
Figure 5.21 : Images de mise en solution des nanobâtonnets Te (13 dépôts Te = 0,98 mg sans pertes) : a) Dissolution des films PVA-Te dans l'eau ; b) Suspension PVA dissout-Eau-Te ; c) Agglomérats Te-PVA après centrifugation dans l'eau.....	218
Figure 5.22 : Caractérisation MEB d'un film hybride P3HT-Te électrodéposé : a) Image MEB ; b) Cartographie EDX ; c) Spectre EDX.....	219
Figure 5.23 : Images MET de particules de Te commercial.....	220
Figure 5.24 : Dimensions des particules de Te commercial : a) Diamètre ; b) Longueur... ..	221
Figure 5.25 : Images MET des particules de Te commercial après traitement ultrasons.	221

Figure 5.26 : a) Image du film hybride P3HT : Te commercial 1 : 10 (rapport massique) avec la zone observée au microscope optique encadrée en vert ; Images prises au microscope optique des films hybrides P3HT-Te commercial préparés avec différents rapports massiques Te : P3HT : b) 1 : 1, c) 1 : 2, d) 1 : 10.	223
Figure 5.27 : Images MET et SAED des films hybrides contenant différents rapports massiques P3HT-Te commercial : a) et b) 1 : 1 ; c) et d) 1 : 2 ; e) et f) 1 : 10.	224
Figure 5.28 : Conductivité électrique des films hybrides P3HT-Te non brossés dopés par MB (0,2 mg/mL).	226
Figure 5.29 : Coefficient Seebeck des films hybrides P3HT-Te non brossés dopés par MB (0,2 mg/mL).	227
Figure 5.30 : Facteur de puissance des films hybrides P3HT-Te non brossés dopés par MB (0,2 mg/mL).	228
Figure 5.31 : Micrographie HR-TEM des GQDs [173].	230
Figure 5.32 : Images de microscope optique des films hybrides P3HT-GQDs à différents rapports massiques : a) 2 : 1 ; b) 1 : 1.	231
Figure 5.33 : Images de microscopie optique des films hybrides P3HT-GQDs après brossage (45 ° au brossage) pour différents rapports massiques P3HT : GQDs : a) 2 : 1 ; b) 1 : 1.	232
Figure 5.34 : Image MET d'un film hybride P3HT : GQDs (1 : 1 en rapport massique) après brossage.	232
Figure 5.35 : Variation des distances interréticulaires du P3HT en fonction du rapport massique P3HT : GQDs.	233
Figure 5.36 : Mesure de l'absorbance des films P3HT : GQDs dopés par MB par spectrophotométrie en fonction du rapport massique P3HT : GQDs : a) 2 : 1 ; b) 1 : 1.	236
Figure 5.37 : Mesures électriques des films dopés MB : a) Conductivité électrique ; b) Coefficient Seebeck ; c) Facteur de puissance PF.	237
Figure 5.38 : Rapports des mesures électriques // sur \perp des films dopés par MB : a) Conductivité électrique ; b) Coefficient Seebeck.	238
Figure 5.39 : Mesures électriques des films dopés FeCl ₃ : a) Conductivité électrique ; b) Coefficient Seebeck ; c) Facteur de puissance PF.	239
Figure 5.40 : Rapports des mesures électriques // sur \perp des films dopés par FeCl ₃ : a) Conductivité électrique ; b) Coefficient Seebeck.	240

Figure 5.41 : Variation du coefficient Seebeck en fonction de la conductivité électrique des films P3HT : GQDs dopés MB et FeCl ₃ avec le rapport massique 1 : 0 ; 2 : 1 et 1 : 1 dans la direction : a) // au broissage ; b) ⊥ au broissage.	241
Figure 5.42 : Travaux de Zhong et al. Corrélations entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique mesurées a) parallèlement et b) perpendiculairement à la direction des chaînes dans des films minces de P3HT orientés par frottement à haute température à 186 °C. Les données correspondent à des films minces de P3HT dopés séquentiellement avec différents dopants dans de l'acétonitrile (nitrométhane pour FeCl ₃). Les lignes pleines en a) et b) correspondent au résultat d'un ajustement utilisant une loi de puissance ($\sigma//$) ou une dépendance logarithmique ($\sigma \perp$) [156].	242
Figure A2.1 : Principe de l'ICP-OES.	255
Figure A3.1 : Schéma d'une vue en coupe d'un microscope électronique à balayage.	257
Figure A3.2 : Schéma d'une vue en coupe d'un microscope électronique en transmission.	258
Figure A3.3 : Principe de la microscopie à force atomique.	259
Figure A3.4 : Diffractomètre de rayons X.	260
Figure A4.1 : Structures de Te déposées sous atmosphère ambiante à 100 °C ; 0,1 C/cm ² ; Epic. EOPipTFSI : EOPipBr 95 : 5 % mol ; 5 mM Te.	261
Figure A6.1 : Mesure de l'épaisseur et de la rugosité du dépôt de Te par AFM.	263
Figure A7.1 : Absorbance des nanofils de Te dans une suspension aqueuse.	264
Figure A8.1 : Clichés MEB, images MET, diamètre et longueur correspondants des dépôts de Te à : a) b) c) d) Taux de consommation du Te(IV) = 1 % ; e) f) g) h) Taux de consommation du Te(IV) = 5 %.	266
Figure A10.1 : Caractérisation MET de nanobâtonnets hessite après 24h d'immersion, nAg(I)/nTe = 772 : a) Image MET d'un groupe de nanobâtonnets Ag ₂ Te ; b) Micrographie MET et motif SAED correspondant indexé à la phase hessite le long de l'axe de zone [100] (SG : P12 ₁ /C1) (JCPDS n° 01-081-1820).	269
Figure A10.2 : Analyse du profil en ligne et cartes élémentaires X de nanobâtonnets après 24 h d'immersion, nAg(I)/nTe = 772	269
Figure A13.1 : Diffractogrammes des nanobâtonnets avant et après 2 h d'imprégnation. nCu(II)/nTe = 7720 et nC ₆ H ₈ O ₆ /nCu(II) = 23 dans l'EG.	273
Figure A14.1 : Diffractogramme du précipité formé par mélange de solutions aqueuses concentrées de CuSO ₄ et C ₆ H ₈ O ₆ . nC ₆ H ₈ O ₆ /nCu(II) = 0,5, après traitement thermique.	274

Figure A15.1 : Diffractogrammes des nanobâtonnets en fonction du temps de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$	275
Figure A15.2 : Cartographie X de nanobâtonnets Te après 24 h de réaction. $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$	276
Figure A15.3 : Caractérisation MET de nanobâtonnets Te après immersion de 24 h préparés avec $n\text{Cu(II)}/n\text{Te} = 2$ et $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/n\text{Cu(II)} = 0,5$: a) Image MET d'un nanobâtonnet Te, b) Micrographie HR-TEM avec transformée de Fourier (FFT) correspondante indexée à la phase hexagonale du Te le long de l'axe de zone [010] (SG : $P3_121$) (JCPDS n°00-036-1452).....	276
Figure A18.1 : Mesure de l'absorbance des films P3HT : GQDs 1 : 1 (rapport massique) par spectrophotométrie UV-visible en fonction du broyage.	280
Figure A18.2 : Mesure de l'absorbance des films P3HT : GQDs par spectrophotométrie UV-visible en fonction du rapport massique.....	280

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Domaines d'application de la thermoélectricité.....	14
Tableau 1.2 : Propriétés TE du Te massif et nanostructures.....	28
Tableau 1.3 : Différentes conditions de synthèse de nano-1D de Te et leurs dimensions.....	31
Tableau 1.4 : Propriétés thermoélectriques des composés massifs binaires à base Te	40
Tableau 1.5 : Propriétés thermoélectriques des composés binaires à base Ag-Te.....	43
Tableau 1.6 : Propriétés thermoélectriques des composés binaires à base Cu-Te.....	47
Tableau 1.7 : Propriétés TE du P3HT.....	55
Tableau 1.8 : Effet du dopage et de l'orientation des chaînes P3HT sur les propriétés TE du P3HT.	62
Tableau 1.9 : Comparaison des propriétés thermoélectriques des polymères et des hybrides polymère-inorganique.	64
Tableau 1.10 : Propriétés TE des hybrides PEDOT : PSS-Te.	66
Tableau 1.11 : Propriétés TE des hybrides P3HT-Te.	67
Tableau 1.12 : Dimensions et teneurs massiques des nanostructures introduites dans les hybrides.	69
Tableau 1.13 : Propriétés TE des hybrides organique-nanostructures à base de carbone.	73
Tableau 1.14 : Caractéristiques des hybrides avec des nanostructures de carbone.	74
Tableau 2.1 : Paramètres initiaux de dépôt des nanostructures de Te.	85
Tableau 2.2 : Paramètres de dépôt de Te : étude de l'influence du taux de bromure.	87
Tableau 2.3 : Influence du taux de Br ⁻ sur la taille des nanostructures de Te.....	90
Tableau 2.4 : Paramètres de dépôt de Te : Etude de l'influence de la densité de charge électrique.	90
Tableau 2.5 : Influence de la densité de charge appliquée sur la taille des nanostructures de Te.	91
Tableau 2.6 : Paramètres de dépôt de Te : étude de l'influence de la concentration en Te(IV).	94
Tableau 2.7 : Influence de la concentration de Te(IV) dans l'électrolyte sur la taille des nanostructures de Te.....	95
Tableau 2.8 : Concentration du Te dans les électrolytes déterminés par ICP-OES.....	97

Tableau 2.9 : Paramètres de dépôt de Te : étude de l'influence du potentiel appliqué.	98
Tableau 2.10 : Influence du potentiel du dépôt sur les dimensions des nanostructures de Te.	99
Tableau 2.11 : Dimensions des nanobâtonnets Te avec et sans activation du Pt.....	104
Tableau 2.12 : Influence de l'activation du Pt sur le rendement d'électrodéposition.....	104
Tableau 2.13 : Volume des cellules et de l'électrolyte en fonction de la surface des dépôts.	110
Tableau 2.14 : Dimensions des nanobâtonnets Te en fonction de la surface de dépôt.	111
Tableau 2.15 : Rendement et dimensions des nanobâtonnets de Te en fonction du nombre d'utilisations des électrodes de Pt activées.	112
Tableau 2.16 : Dimensions des nanobâtonnets en fonction du nombre d'utilisations de l'électrolyte.....	115
Tableau 3.1 : Réactifs de synthèse des nanobâtonnets Ag ₂ Te.	120
Tableau 3.2 : Différentes concentrations de solutions AgNO ₃ et les rapports molaires Ag(I)/Te correspondant utilisés lors des essais de synthèse de Ag ₂ Te.....	129
Tableau 3.3 : Evolution du pourcentage atomique d'Ag dans les nanobâtonnets en fonction du temps d'imprégnation avec nAg(I)/nTe = 2. EDX-MET.	141
Tableau 4.1 : Réactifs utilisés pour la synthèse de nanobâtonnets de Cu ₂ Te.	153
Tableau 4.2 : Conditions expérimentales de synthèse de Cu ₂ Te en l'absence d'EG.....	156
Tableau 4.3 : Composition des solutions utilisées : synthèse de Cu ₂ Te dans l'EG	162
Tableau 4.5 : Rapport de l'intensité des pics L3/L2.	186
Tableau 5.1 : Réactifs pour la synthèse de films P3HT.	196
Tableau 5.2 : Réactifs pour la synthèse de films P3HT-Te.	209
Tableau 5.3 : Différents essais de transfert de Te avec le P3HT.	211
Tableau 5.4 : Essais de mise en solution des nanobâtonnets Te par transfert mécanique à l'aide de différents polymères.	212
Tableau 5.5 : Epaisseurs des films hybrides P3HT-Te commercial.	225
Tableau 5.6 : Caractéristiques des GQDs utilisés pour la synthèse des hybrides P3HT-GQDs.	229
Tableau 5.7 : Epaisseurs des films hybrides P3HT : GQDs mesurées par spectrophotométrie UV-visible.	234
Tableau 5.8 : Comparaison des épaisseurs des films hybrides P3HT et P3HT : GQDs mesurées par AFM et par spectrophotométrie UV-visible.	235

Tableau A1.1 : Réactifs de synthèse de EOPIpBr.....	249
Tableau A1.2 : Réactifs de synthèse de EOPIpTFSI.	251
Tableau A8.1 : Paramètres de dépôt de Te : étude de l'influence du taux d'appauvrissement en Te(IV).....	265
Tableau A8.2 : Dimensions des nanostructures Te en fonction de la quantité de Te(IV) consommé.....	266
Tableau A16.1 : Différents essais de transfert du P3HT-Te avec un polymère supplémentaire.	277
Tableau A17.1 : Essais de mise en suspension du Te commercial.....	278

Bibliographie

- [1] T. M. Tritt, “Thermoelectric phenomena, materials, and applications,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 433–448, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100453.
- [2] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials. Nature Materials 7, 105–114,” *Nature Materials*, vol. 7, no. February, pp. 105–114, 2008, doi: 10.1038/nmat2090.
- [3] V. Leonov, “Human Machine and Thermoelectric Energy Scavenging for Wearable Devices,” *ISRN Renewable Energy*, vol. 2011, pp. 1–11, 2011, doi: 10.5402/2011/785380.
- [4] M. Hamid Elsheikh *et al.*, “A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp. 337–355, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.10.027.
- [5] N. Bisht *et al.*, “Progress of hybrid nanocomposite materials for thermoelectric applications,” *Nature Communications*, vol. 11, no. 30, p. 100402, 2021, doi: 10.1039/d0ma01030h.
- [6] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu, “Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 40, pp. 6829–6851, 2014, doi: 10.1002/adma.201305371.
- [7] R. Chen, J. Lee, W. Lee, and D. Li, “Thermoelectrics of Nanowires,” *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 15, pp. 9260–9302, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00627.
- [8] G. Prunet *et al.*, “A review on conductive polymers and their hybrids for flexible and wearable thermoelectric applications,” *Materials Today Physics*, vol. 18, p. 100402, 2021, doi: 10.1016/j.mtphys.2021.100402.
- [9] J. Peron, “Matériaux thermoélectriques polymères,” *Techniques de l’ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2014.
- [10] Y. S. Wudil, M. A. Gondal, M. A. Almessiere, and A. Q. Alsayoud, “The multi-dimensional approach to synergistically improve the performance of inorganic thermoelectric materials: A critical review,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 4. King Saud University, 2021, doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103103.

- [11] L. Wang *et al.*, “Exceptional thermoelectric properties of flexible organic–inorganic hybrids with monodispersed and periodic nanophase,” *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-06251-9.
- [12] Z. Soleimani, S. Zoras, B. Ceranic, S. Shahzad, and Y. Cui, “A review on recent developments of thermoelectric materials for room-temperature applications,” *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 37, no. December 2019, p. 100604, 2020, doi: 10.1016/j.seta.2019.100604.
- [13] A. Mehdizadeh Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, and T. M. Tritt, “Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 97, pp. 1–22, 2015, doi: 10.1016/j.mser.2015.08.001.
- [14] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, W. A. Goddard, and J. R. Heath, “Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials,” *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 168–171, 2008, doi: 10.1038/nature06458.
- [15] Hicks LD, Dresselhaus MS, “Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit”, *Physical Review B*, vol. 47(19), pp. 12727, 1993.
- [16] R. Kroon *et al.*, “Thermoelectric plastics: From design to synthesis, processing and structure-property relationships,” *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 22, pp. 6147–6164, 2016, doi: 10.1039/c6cs00149a.
- [17] L. Biniek *et al.*, “High-temperature rubbing: A versatile method to align π -conjugated polymers without alignment substrate,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 12, pp. 3871–3879, 2014, doi: 10.1021/ma500762x.
- [18] V. Vijayakumar *et al.*, “Bringing Conducting Polymers to High Order: Toward Conductivities beyond 10^5 S cm⁻¹ and Thermoelectric Power Factors of 2 mW m⁻¹ K⁻²,” *Advanced Energy Materials*, vol. 9, no. 24, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1002/aenm.201900266.
- [19] M. S. Kim, X. H. Ma, K. H. Cho, S. Y. Jeon, K. Hur, and Y. M. Sung, “A Generalized Crystallographic Description of All Tellurium Nanostructures,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 6, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1002/adma.201702701.
- [20] Y. Wang *et al.*, “Design guidelines for chalcogenide-based flexible thermoelectric materials,” *Materials Advances*, vol. 2, no. 8, pp. 2584–2593, 2021, doi: 10.1039/d0ma01018a.

- [21] O. P. Missen *et al.*, “Love is in the Earth: A review of tellurium (bio)geochemistry in surface environments,” *Earth-Science Reviews*, vol. 204, no. October 2019, p. 103150, 2020, doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103150.
- [22] Z. He, Y. Yang, J. W. Liu, and S. H. Yu, “Emerging tellurium nanostructures: Controllable synthesis and their applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 10, pp. 2732–2753, 2017, doi: 10.1039/c7cs00013h.
- [23] W. Wang *et al.*, “Fabrication of freestanding tellurium nanofilm and its thermoelectric performance,” *Thin Solid Films*, vol. 654, no. May 2017, pp. 23–29, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.03.073.
- [24] T. S. Sreepasad, A. K. Samal, and T. Pradeep, “Bending and shell formation of tellurium nanowires induced by thiols,” *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 19, pp. 4527–4540, 2009, doi: 10.1021/cm901447z.
- [25] A. P. Gonçalves *et al.*, “New approaches to thermoelectric materials,” *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, pp. 51–67, 2009, doi: 10.1007/978-90-481-2892-1-3.
- [26] P. Bodiul, N. Bondarchuk, T. Huber, L. Konopko, A. Nikolaeva, and O. Botnari, “Thermoelectric properties of films and monocrystalline whiskers of tellurium,” *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, pp. 607–610, 2006, doi: 10.1109/ICT.2006.331387.
- [27] C. Agapescu, A. Cojocaru, A. Cotarta, and T. Visan, “Electrodeposition of bismuth, tellurium, and bismuth telluride thin films from choline chloride-oxalic acid ionic liquid,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 43, no. 3, pp. 309–321, 2013, doi: 10.1007/s10800-012-0487-0.
- [28] A. S. Epstein, H. Fritzsche, and K. Lark-Horovitz, “Electrical properties of tellurium at the melting point and in the liquid state,” *Physical Review*, vol. 107, no. 2, pp. 412–419, 1957, doi: 10.1103/PhysRev.107.412.
- [29] D. Tsiulyanu, “Gas-sensing features of nanostructured tellurium thin films,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 11, pp. 1010–1018, 2020, doi: 10.3762/bjnano.11.85.
- [30] B. Mayers and Y. Xia, “One-dimensional nanostructures of trigonal tellurium with various morphologies can be synthesized using a solution-phase approach,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 6, pp. 1875–1881, 2002, doi: 10.1039/b201058e.

- [31] S. A. Lee, J. W. Yang, S. Choi, and H. W. Jang, "Nanoscale electrodeposition: Dimension control and 3D conformality," *Exploration*, vol. 1, no. 3, p. 20210012, 2021, doi: 10.1002/exp.20210012.
- [32] Y. J. Zhu, W. W. Wang, R. J. Qi, and X. L. Hu, "Microwave-assisted synthesis of single-crystalline tellurium nanorods and nanowires in ionic liquids," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 43, no. 11, pp. 1410–1414, 2004, doi: 10.1002/anie.200353101.
- [33] J. Ma *et al.*, "Growth of tellurium nanowire bundles from an ionic liquid precursor," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 7, pp. 2774–2778, 2011, doi: 10.1039/c0ce00978d.
- [34] D. Park, H. Ju, and J. Kim, "Enhanced thermoelectric power factor and low thermal conductivity in one-dimensional Te/Ag₂Te composites," *Ceramics International*, vol. 43, no. 14, pp. 11156–11162, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.163.
- [35] D. Park, H. Ju, T. Oh, and J. Kim, "Facile fabrication of one-dimensional Te/Cu₂Te nanorod composites with improved thermoelectric power factor and low thermal conductivity," *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-35713-9.
- [36] F. Liang and H. Qian, "Synthesis of tellurium nanowires and their transport property," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, no. 2–3, pp. 523–526, 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.101.
- [37] H. Park *et al.*, "Aqueous chemical synthesis of tellurium nanowires using a polymeric template for thermoelectric materials," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 5, pp. 1092–1097, 2015, doi: 10.1039/c4ce02222j.
- [38] See KC, Feser JP, Chen CE, Majumdar A, Urban JJ, Segalman RA, "Water-processable polymer– nanocrystal hybrids for thermoelectrics", *Nano letters*, vol. 10(11), pp. 4664-4667, 2010, doi: 10.1021/nl102880k.
- [39] C. Métraux and B. Grobét, "Tellurium nanotubes and nanorods synthesized by physical vapor deposition," *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 7, pp. 2159–2164, 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0277.
- [40] M. Peng *et al.*, "Blackbody-sensitive room-temperature infrared photodetectors based on low-dimensional tellurium grown by chemical vapor deposition," *Science advances*, vol. 7, no. 16, pp. 1–12, 2021, doi: 10.1126/sciadv.abf7358.
- [41] P. Mohanty, J. Park, and B. Kim, "Large scale synthesis of highly pure single crystalline tellurium nanowires by thermal evaporation method," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, no. 11, pp. 3380–3383, 2006, doi: 10.1166/jnn.2006.015.

- [42] C. J. Hawley, B. R. Beatty, G. Chen, and J. E. Spanier, "Shape-controlled vapor-transport growth of tellurium nanowires," *Crystal Growth and Design*, vol. 12, no. 6, pp. 2789–2793, 2012, doi: 10.1021/cg2014368.
- [43] U. K. Gautam and C. N. R. Rao, "Controlled synthesis of crystalline tellurium nanorods, nanowires, nanobelts and related structures by a self-seeding solution process," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 16, pp. 2530–2535, 2004, doi: 10.1039/b405006a.
- [44] Z. H. Lin, Z. Yang, and H. T. Chang, "Preparation of fluorescent tellurium nanowires at room temperature," *Crystal Growth and Design*, vol. 8, no. 1, pp. 351–357, 2008, doi: 10.1021/cg070357f.
- [45] Y. Yang, Z. H. Lin, T. Hou, F. Zhang, and Z. L. Wang, "Nanowire-composite based flexible thermoelectric nanogenerators and self-powered temperature sensors," *Nano Research*, vol. 5, no. 12, pp. 888–895, 2012, doi: 10.1007/s12274-012-0272-8.
- [46] D. Jamwal and S. K. Mehta, "Metal Telluride Nanomaterials: Facile Synthesis, Properties and Applications for Third Generation Devices.," *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 6, pp. 1943–1963, 2019, doi: 10.1002/slct.201803680.
- [47] T. Wu *et al.*, "Size Controlled Synthesis of Tellurium Nanorices by Galvanic Displacement Reaction of Aluminum," *Electrochimica Acta*, vol. 176, pp. 1382–1392, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.07.088.
- [48] D. Elazem, H. Jung, T. Wu, J. H. Lim, K. H. Lee, and N. V. Myung, "Morphology change of galvanically displaced one-dimensional tellurium nanostructures via controlling the microstructure of sacrificial Ni thin films," *Electrochimica Acta*, vol. 106, pp. 447–452, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.117.
- [49] Z. Liu *et al.*, "Shape-controlled synthesis and growth mechanism of one-dimensional nanostructures of trigonal tellurium," *New Journal of Chemistry*, vol. 27, no. 12, pp. 1748–1752, 2003, doi: 10.1039/b306782c.
- [50] G. H. Dong, Y. J. Zhu, G. F. Cheng, and Y. J. Ruan, "Cu (2 - X)Te nanowires synthesized by a microwave-assisted solvothermal method using a self-sacrificial template and their electrical conductivity," *Materials Letters*, vol. 76, no. 3, pp. 69–72, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.02.077.
- [51] H. Wang *et al.*, "Facile synthesis and electrochemical property of Cu₂Te nanorods," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 581, pp. 816–820, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.07.140.

- [52] Z. Liang, M. J. Boland, K. Butrouna, D. R. Strachan, and K. R. Graham, "Increased power factors of organic-inorganic nanocomposite thermoelectric materials and the role of energy filtering," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 30, pp. 15891–15900, 2017, doi: 10.1039/c7ta02307c.
- [53] Xi G, Liu Y, Wang X, Liu X, Peng Y, Qian Y. "Large-scale synthesis, growth mechanism, and photoluminescence of ultrathin Te nanowires", *Crystal growth & design*, vol 6(11), pp. 2567-2570, 2006, doi.org/10.1021/cg0603218..
- [54] G. Zhang, W. Wang, and X. Li, "Enhanced thermoelectric properties of core/shell heterostructure nanowire composites," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 19, pp. 3654–3656, 2008, doi: 10.1002/adma.200800162.
- [55] M. P. Gordon *et al.*, "Understanding Diameter and Length Effects in a Solution-Processable Tellurium-Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Polystyrene Sulfonate Hybrid Thermoelectric Nanowire Mesh," *Advanced Electronic Materials*, vol. 7, no. 3, pp. 1–6, 2021, doi: 10.1002/aelm.202000904.
- [56] H. Yu, P. C. Gibbons, and W. E. Buhro, "Bismuth, tellurium, and bismuth telluride nanowires," *Journal of Materials Chemistry*, pp. 595–602, 2004, doi: 10.1039/b312820b.
- [57] Q. Lu, F. Gao, and S. Komarneni, "A green chemical approach to the synthesis of tellurium nanowires," *Langmuir*, vol. 21, no. 13, pp. 6002–6005, 2005, doi: 10.1021/la050594p.
- [58] Q. Lu, F. Gao, and S. Komarneni, "Biomolecule-assisted reduction in the synthesis of single-crystalline tellurium nanowires," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 18, pp. 1629–1632, 2004, doi: 10.1002/adma.200400319.
- [59] G. She *et al.*, "Template-Free Electrochemical Synthesis of Single-Crystal CuTe Nanoribbons," *Crystal Growth and Design*, vol. 8, no. 6, pp. 1789-1791, 2008, doi: 10.1021/cg7008623.
- [60] G. She, W. Shi, X. Zhang, T. Wong, and Y. Cai, "Template Free Electrodeposition of One-Dimensional Nanostructures of Tellurium," *Crystal Growth and Design*, vol. 9, no. 2, pp. 663-666, 2009, doi: 10.1021/cg800948w.
- [61] J. Szymczak *et al.*, "Template-free electrodeposition of tellurium nanostructures in a room-temperature ionic liquid," *Electrochemistry Communications*, vol. 24, no. 1, pp. 57–60, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.elecom.2012.08.013.

- [62] L. Thiebaud, S. Legeai, and N. Stein, "Tuning the morphology of Te one-dimensional nanostructures by template-free electrochemical deposition in an ionic liquid," *Electrochimica Acta*, vol. 197, pp. 300–306, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.084.
- [63] R. Al-Salman, H. Sommer, T. Brezesinski, and J. Janek, "Template-free electrochemical synthesis of high aspect ratio sn nanowires in ionic liquids: A general route to large-area metal and semimetal nanowire arrays?," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 11, pp. 3830–3837, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00200.
- [64] H. H. Li *et al.*, "Facile electrochemical synthesis of tellurium nanorods and their photoconductive properties," *Crystal Research and Technology*, vol. 47, no. 10, pp. 1069–1074, 2012, doi: 10.1002/crat.201200273.
- [65] A. Zhao, L. Zhang, Y. Pang, and C. Ye, "Ordered tellurium nanowire arrays and their optical properties," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 80, no. 8, pp. 1725–1728, 2005, doi: 10.1007/s00339-003-2452-6.
- [66] R. W. Tsai, Y. T. Hsieh, P. Y. Chen, and I. W. Sun, "Voltammetric study and electrodeposition of tellurium, lead, and lead telluride in room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate," *Electrochimica Acta*, vol. 137, pp. 49–56, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.05.099.
- [67] F. Trivinho-Strixino, J. S. Santos, and M. Souza Sikora, "Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials," *Nanostructures*, vol. 4, pp. 53–103, 2017, doi: 10.1016/B978-0-323-49782-4.00003-6.
- [68] J. Szymczak, "Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellure de bismuth en vue de son dopage," Thèse de l'Université de Lorraine, 2013.
- [69] L. Thiebaud, "Electrodéposition de nanostructures unidimensionnelles thermoélectriques à base de tellure en milieu liquide ionique," Thèse de l'Université de Lorraine, 2016.
- [70] C. Janiak, "Ionic liquids for the synthesis and stabilization of metal nanoparticles," *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, vol. 68, no. 10, pp. 1059–1089, 2013, doi: 10.5560/ZNB.2013-3140.
- [71] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, "Applications of ionic liquids in the chemical industry," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 1, pp. 123–150, 2008, doi: 10.1039/b006677j.
- [72] R. Hayes, G. G. Warr, and R. Atkin, "Structure and Nanostructure in Ionic Liquids," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 13, pp. 6357–6426, 2015, doi: 10.1021/cr500411q.

- [73] O. Lebedeva, D. Kultin, and L. Kustov, "Electrochemical synthesis of unique nanomaterials in ionic liquids," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 12, 2021, doi: 10.3390/nano11123270.
- [74] H. Wang, G. M. Li, B. Li, and J. L. You, "An Effective Strategy for Template-Free Electrodeposition of Aluminum Nanowires with Highly Controllable Irregular Morphologies," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 9, 2022, doi: 10.3390/nano12091390.
- [75] Ochi, K., Sekiguchi, M., Oue, S. and Nakano, H., "Effect of halide ions on electrodeposition behavior and morphology of electrolytic copper powder". *Materials transactions*, vol. 62, no. 11 pp. 1647-1652, 2021, doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2021126..
- [76] Y. Saejeng and N. Tantavichet, "Preparation of Pt-Co alloy catalysts by electrodeposition for oxygen reduction in PEMFC," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 39, no. 1, pp. 123–134, 2009, doi: 10.1007/s10800-008-9644-x.
- [77] Z. Song, Z. Zhang, A. Du, S. Dong, G. Li, and G. Cui, "Uniform Magnesium Electrodeposition via Synergistic Coupling of Current Homogenization, Geometric Confinement, and Chemisorption Effect," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 26, pp. 1–11, 2021, doi: 10.1002/adma.202100224.
- [78] C. Santoro, A. Stadlhofer, V. Hacker, G. Squadrito, U. Schröder, and B. Li, "Activated carbon nanofibers (ACNF) as cathode for single chamber microbial fuel cells (SCMFCs)," *Journal of Power Sources*, vol. 243, pp. 499–507, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.061.
- [79] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, W.B.A. Sharp, "The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 43, Issue 1, pp. 9-36, 1973, doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80307-9..
- [80] D. Bengio, E. Mendes, S. Pellet-Rostaing, and P. Moisy, "Electrochemical behavior of platinum and gold electrodes in the aprotic ionic liquid N,N-Trimethylbutylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 823, no. April, pp. 445–454, 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.06.034.
- [81] Y. Q. Cao, T. J. Zhu, and X. B. Zhao, "Low thermal conductivity and improved figure of merit in fine-grained binary PbTe thermoelectric alloys," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 1, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/1/015406.

- [82] J. Kim, J. Choi, J. Bae, M. Kim, and T. Oh, “Thermoelectric Characteristics of n-Type Bi₂Te₃ and p-Type Sb₂Te₃ Thin Films Prepared by Co-Evaporation and Annealing for Thermopile Sensor Applications,” *Materials Transactions*, vol. 54, no. 4, pp. 618–625, 2013, doi: 10.2320/matertrans.M2013010.
- [83] M. Fujikane, K. Kurosaki, H. Muta, and S. Yamanaka, “Thermoelectric properties of α -And β -Ag₂Te,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 393, no. 1–2, pp. 299–301, 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.10.002.
- [84] S. Ballikaya, H. Chi, J. R. Salvador, and C. Uher, “Thermoelectric properties of Ag-doped Cu₂Se and Cu₂Te,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 40, pp. 12478–12484, 2013, doi: 10.1039/c3ta12508d.
- [85] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, “Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes,” *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4, 2005, doi: 10.1021/cr030063a.
- [86] A. Huczko, “Template-based synthesis of nanomaterials,” *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 70, no. 4, pp. 365–376, 2000, doi: 10.1007/s003390051050.
- [87] R. N. Gedye, W. Rank, and K. C. Westaway, “The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. II,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 69, no. 4, pp. 706–711, 1991, doi: 10.1139/v91-106.
- [88] K. Savva, B. Višić, R. Popovitz-Biro, E. Stratakis, and R. Tenne, “Short Pulse Laser Synthesis of Transition-Metal Dichalcogenide Nanostructures under Ambient Conditions,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 6, pp. 2649–2656, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00409.
- [89] R. Harpeness *et al.*, “Preparation and characterization of Ag₂E (E = Se, Te) using the sonochemically assisted polyol method,” *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 5, pp. 2094–2102, 2002, doi: 10.1021/cm010810p.
- [90] H. B. Bu *et al.*, “Preparation of highly luminescent hybrid gel incorporating NAC-capped CdTe quantum dots through sol-gel processing,” *Materials Research Express*, vol. 2, no. 3, p. 36202, 2015, doi: 10.1088/2053-1591/2/3/036202.
- [91] Y. Chang, J. Guo, Y. Q. Tang, Y. X. Zhang, J. Feng, and Z. H. Ge, “Facile synthesis of Ag₂Te nanowires and thermoelectric properties of Ag₂Te polycrystals sintered by spark plasma sintering,” *CrystEngComm*, vol. 21, no. 11, pp. 1718–1727, 2019, doi: 10.1039/c8ce01863d.

- [92] S. K. Batabyal and J. J. Vittal, "Axial-junction nanowires of Ag₂Te-Ag as a memory element," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 18, pp. 5845–5850, 2008, doi: 10.1021/cm801388w.
- [93] V. B. Prabhune and V. J. Fulari, "Measurement of properties of silver telluride thin films using holography," *Optics Communications*, vol. 282, no. 11, pp. 2118–2122, 2009, doi: 10.1016/j.optcom.2009.02.029.
- [94] M. Lee, T. F. Rosenbaum, M. L. Saboungi, M. L. Saboungi, and H. S. Schnyders, "Band-gap tuning and linear magnetoresistance in the silver chalcogenides," *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 6, pp. 66602/1-66602/4, 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.066602.
- [95] M. V. Voronin, E. G. Osadchii, and E. A. Brichkina, "Thermochemical properties of silver tellurides including empressite (AgTe) and phase diagrams for Ag–Te and Ag–Te–O," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 44, no. 9, pp. 639–653, 2017, doi: 10.1007/s00269-017-0889-y.
- [96] R. Chen, D. Xu, G. Guo, and L. Gui, "Silver telluride nanowires prepared by dc electrodeposition in porous anodic alumina templates," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 8, pp. 2435–2438, 2002, doi: 10.1039/b201007k.
- [97] Y. Pei, N. A. Heinz, and G. J. Snyder, "Alloying to increase the band gap for improving thermoelectric properties of Ag₂Te," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 45, pp. 18256–18260, 2011, doi: 10.1039/c1jm13888j.
- [98] H. Yang *et al.*, "Composition modulation of Ag₂Te nanowires for tunable electrical and thermal properties," *Nano Letters*, vol. 14, no. 9, pp. 5398–5404, 2014, doi: 10.1021/nl502551c.
- [99] K. A. Mazzio *et al.*, "P-type-to-N-type transition in hybrid AG_xTE/PEDOT:PSS thermoelectric materials via stoichiometric control during solution-based synthesis," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, no. 11, pp. 10734–10743, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01774.
- [100] T. Sutch, J. M. Allred, and G. Szulczewski, "Electron conducting Ag₂Te nanowire/polymer thermoelectric thin films," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 39, no. 2, p. 023401, 2021, doi: 10.1116/6.0000690.
- [101] Y. Y. Wang, K. F. Cai, J. L. Yin, Y. Du, and X. Yao, "One-pot fabrication and thermoelectric properties of Ag₂Te- polyaniline core-shell nanostructures," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, no. 2–3, pp. 808–812, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.01.098.

- [102] Y.-T. Jao, Y.-C. Li, Y. Xie, and Z.-H. Lin, "A Self-Powered Temperature Sensor Based on Silver Telluride Nanowires," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, no. 3, pp. N3055–N3057, 2017, doi: 10.1149/2.0101703jss.
- [103] F. Xiao, G. Chen, Q. Wang, L. Wang, J. Pei, and N. Zhou, "Simple synthesis of ultra-long Ag₂Te nanowires through solvothermal co-reduction method," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, no. 10, pp. 2382–2388, 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2010.07.020.
- [104] G. D. Moon, S. Ko, Y. Xia, and U. Jeong, "Chemical transformations in ultrathin chalcogenide nanowires," *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 2307–2319, 2010, doi: 10.1021/nn9018575.
- [105] B. Zhong, X. Wang, Y. Bi, W. Kang, and L. Zhang, "Simple synthesis of crooked Ag₂Te nanotubes and their photoelectrical properties," *New Journal of Chemistry*, vol. 45, no. 13, pp. 6100–6107, 2021, doi: 10.1039/d1nj00687h.
- [106] N. Li, B. Zhao, S. Zhou, S. Lou, and Y. Wang, "Electrical properties of individual Ag₂Te nanowires synthesized by a facile hydrothermal approach," *Materials Letters*, vol. 81, pp. 212–214, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.05.009.
- [107] Y. Gao *et al.*, "Fabrication and Electrical Properties of Silver Telluride Nanowires," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 20, no. 4, pp. 2628–2632, 2019, doi: 10.1166/jnn.2020.17330.
- [108] A. K. Samal and T. Pradeep, "Room-temperature chemical synthesis of silver telluride nanowires," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 31, pp. 13539–13544, 2009, doi: 10.1021/jp901953f.
- [109] S. Kim *et al.*, "Synthesis and thermoelectric characterization of high density Ag₂Te nanowire/PMMA nanocomposites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 190, pp. 187–193, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.019.
- [110] L. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Liu, X. Hu, and J. C. Yu, "Controlled hydrothermal synthesis and growth mechanism of various nanostructured films of copper and silver tellurides," *Chemistry - A European Journal*, vol. 12, no. 15, pp. 4185–4190, 2006, doi: 10.1002/chem.200501404.
- [111] B. Li, Y. Xie, Y. Liu, J. Huang, and Y. Qian, "Sonochemical synthesis of nanocrystalline silver tellurides Ag₂Te and Ag₇Te₄," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 158, no. 2, pp. 260–263, 2001, doi: 10.1006/jssc.2001.9103.

- [112] S. Lee, H. S. Shin, J. Y. Song, and M. H. Jung, “Thermoelectric Properties of a Single Crystalline Ag₂Te Nanowire,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, pp. 14–19, 2017, doi: 10.1155/2017/4308968.
- [113] K. Pillai, “Single Crystalline Highly Pure Long Ag₂Te Nanowires for Thermoelectric Applications and its Structural Analysis.,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, pp. 1–8, 2021, doi: 10.21203/rs.3.rs-220103/v1.
- [114] E. K. Kim, D. Park, N. K. Shrestha, J. Chang, C. W. Yi, and S. H. Han, “A facile room temperature chemical transformation approach for binder-free thin film formation of Ag₂Te and lithiation/delithiation chemistry of the film,” *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 43, pp. 17312–17318, 2016, doi: 10.1039/c6dt03038f.
- [115] M. P. Arciniegas *et al.*, “Self-Assembled Dense Colloidal Cu₂Te Nanodisk Networks in P3HT Thin Films with Enhanced Photocurrent,” *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 25, pp. 4535–4542, 2016, doi: 10.1002/adfm.201600751.
- [116] W. Van Der Stam, A. C. Berends, and C. De Mello Donega, “Prospects of Colloidal Copper Chalcogenide Nanocrystals,” *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 5, pp. 559–581, 2016, doi: 10.1002/cphc.201500976.
- [117] A. S. Pashinkin. and V. A. Vederov, “Phase equilibria in the Cu Te system”, *Journal of Inorganic Materials*, vol. 39, no. 6, pp. 539–554, 2003, doi.org/10.1023/A:1024003932461.
- [118] Y. Zhang *et al.*, “In situ insight into thermally-induced reversible transitions of the crystal structure and photoluminescence properties in a Cu₂Te nanoplate,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 46, pp. 26095–26104, 2021, doi: 10.1039/d1ta07277c.
- [119] D. Huang, R. Han, Y. Wang, and T. Ye, “The Cu–Te system: Phase relations determination and thermodynamic assessment,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 855, p. 157373, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157373.
- [120] C. C. Lin *et al.*, “Low temperature synthesis of copper telluride nanostructures: Phase formation, growth, and electrical transport properties,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 15, pp. 7098–7103, 2012, doi: 10.1039/c2jm16486h.
- [121] C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, and K. M. Ryan, “Compound copper chalcogenide nanocrystals,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 9, pp. 5865–6109, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00376.

- [122] C. Zhou *et al.*, “Nanowires as Building Blocks to Fabricate Flexible Thermoelectric Fabric: The Case of Copper Telluride Nanowires,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 7, no. 38, pp. 21015–21020, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b07144.
- [123] C. Han *et al.*, “Ambient aqueous growth of Cu₂Te nanostructures with excellent electrocatalytic activity toward sulfide redox shuttles,” *Advanced Science*, vol. 3, no. 5, 2015, doi: 10.1002/advs.201500350.
- [124] Neyvasagam *et al.*, “Low-temperature electrical resistivity of cupric telluride CuTe thin films,” *Physica Status Solidi b*, 2008, doi: 10.1002/pssb.200743111.
- [125] P. Srathongluan, R. Kuhamaneechot, P. Sukthao, V. Vailikhit, S. Choopun, and A. Tubtimtae, “Photovoltaic performances of Cu_{2-x}Te sensitizer based on undoped and indium³⁺-doped TiO₂ photoelectrodes and assembled counter electrodes,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 463, pp. 222–228, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.10.052.
- [126] N. Rungtawechai and A. Tubtimtae, “Cu_{2-x}Te/MnTe co-sensitized near-infrared absorbing liquid-junction solar cells,” *Materials Letters*, vol. 158, pp. 70–74, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.05.140.
- [127] C. Han, Z. Li, W. J. Li, S. L. Chou, and S. X. Dou, “Controlled synthesis of copper telluride nanostructures for long-cycling anodes in lithium ion batteries,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 30, pp. 11683–11690, 2014, doi: 10.1039/c4ta01579g.
- [128] B. Wan, C. Hu, W. Zhou, H. Liu, and Y. Zhang, “Construction of strong alkaline hydrothermal environment for synthesis of copper telluride nanowires,” *Solid State Sciences*, vol. 13, no. 10, pp. 1858–1864, 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.018.
- [129] B. Li, Y. Xie, J. X. Huang, H. L. Su, and Y. T. Qian, “A solvothermal route to nanocrystalline Cu₇Te₄ at low temperature,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 146, no. 1, pp. 47–50, 1999, doi: 10.1006/jssc.1999.8303.
- [130] H. M. Pathan, C. D. Lokhande, D. P. Amalnerkar, and T. Seth, “Preparation and characterization of copper telluride thin films by modified chemical bath deposition (M-CBD) method,” *Applied Surface Science*, vol. 218, no. 1–4, pp. 291–297, 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00623-8.
- [131] P. Kumar and K. Singh, “Element directed aqueous solution synthesis of copper telluride nanoparticles, characterization, and optical properties,” *Crystal Growth and Design*, vol. 9, no. 7, pp. 3089–3094, 2009, doi: 10.1021/cg800836t.

- [132] H. Li *et al.*, “Synthesis of uniform disk-shaped copper telluride nanocrystals and cation exchange to cadmium telluride quantum disks with stable red emission,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 33, pp. 12270–12278, 2013, doi: 10.1021/ja404694k.
- [133] Q. Wang, G. Chen, X. Shi, R. Jin, L. Wang, and D. Chen, “Controllable synthesis of Cu₇Te₄ nanoparticles and sheet-like particles through the delayed reaction and their thermal stability,” *Powder Technology*, vol. 207, no. 1–3, pp. 192–198, 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2010.10.029.
- [134] Y. Zhang, Z. P. Qiao, and X. M. Chen, “Microwave-assisted elemental direct reaction route to nanocrystalline copper chalcogenides CuSe and Cu₂Te,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 9, pp. 2747–2748, 2002, doi: 10.1039/b205558a.
- [135] B. Li, Y. Xie, J. Huang, Y. Liu, and Y. Qian, “Sonochemical synthesis of nanocrystalline copper tellurides Cu₇Te₄ and Cu₄Te₃ at room temperature,” *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 9, pp. 2614–2616, 2000, doi: 10.1021/cm0000898.
- [136] F. Golgovici, A. S. Catranguiu, and T. Visan, “The formation and characterization of copper telluride films from choline chloride - urea ionic liquid,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 11, no. 2, pp. 915–928, 2016.
- [137] M. Huang *et al.*, “Electrochemical formation and surface characterisation of Cu_{2-x}Te thin films with adjustable content of Cu,” *RSC Advances*, vol. 3, no. 44, pp. 21648–21654, 2013, doi: 10.1039/c3ra42504e.
- [138] S. Kumar, V. Singh, A. Vohra, and S. K. Chakarvarti, “Morphology and Optical Properties of Template Synthesized Copper-Telluride Nanowires,” *American Journal of Materials Science and Technology*, pp. 74–85, 2013, doi: 10.7726/ajmst.2013.1009.
- [139] W. He, H. Zhang, Y. Zhang, M. Liu, X. Zhang, and F. Yang, “Electrodeposition and Characterization of CuTe and Cu₂Te Thin Films,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/240525.
- [140] E. Rudnik and J. Kozłowski, “Electrochemical studies on the codeposition of copper and tellurium from acidic nitrate solution,” *Electrochimica Acta*, vol. 107, no. 3, pp. 103–110, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.131.
- [141] S. Arya, S. Khan, S. Kumar, R. Verma, and P. Lehana, “Synthesis of copper telluride nanowires using template-based electrodeposition method as chemical sensor,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 36, no. 4, pp. 535–539, 2013, doi: 10.1007/s12034-013-0507-7.

- [142] Z. Y. Aydin and S. Abaci, "Characterization of CuTe nanofilms grown by underpotential deposition based on an electrochemical codeposition technique," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, no. 5, pp. 1417–1430, 2017, doi: 10.1007/s10008-016-3496-9.
- [143] A.-J. Attias, "Polymères conjugués et électronique organique," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 1–29, 2017.
- [144] B. LENOIR, J.-P. MICHENAUD, and A. DAUSCHER, "Thermoélectricité : des principes aux applications," *Techniques de l'ingénieur-Characterisation et propriétés de la matière*, vol. 33, no. 0, 2010, doi: 10.51257/a-v2-k730.
- [145] Y. Chen, Y. Zhao, and Z. Liang, "Solution processed organic thermoelectrics: Towards flexible thermoelectric modules," *Energy and Environmental Science*, vol. 8, no. 2, pp. 401–422, 2015, doi: 10.1039/c4ee03297g.
- [146] M. Brinkmann, "Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene)," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 49, no. 17, pp. 1218–1233, 2011, doi: 10.1002/polb.22310.
- [147] M. He, F. Qiu, and Z. Lin, "Towards high-performance polymer-based thermoelectric materials," *Energy and Environmental Science*, vol. 6, no. 6, pp. 1352–1361, 2013, doi: 10.1039/c3ee24193a.
- [148] L. Wang *et al.*, "Polymer composites-based thermoelectric materials and devices," *Composites Part B: Engineering*, vol. 122, pp. 145–155, 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.04.019.
- [149] S. K. Yee, N. E. Coates, A. Majumdar, J. J. Urban, and R. A. Segalman, "Thermoelectric power factor optimization in PEDOT:PSS tellurium nanowire hybrid composites," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 11, pp. 4024–4032, 2013, doi: 10.1039/c3cp44558e.
- [150] A. Hamidi-Sakr *et al.*, "A Versatile Method to Fabricate Highly In-Plane Aligned Conducting Polymer Films with Anisotropic Charge Transport and Thermoelectric Properties: The Key Role of Alkyl Side Chain Layers on the Doping Mechanism," *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 25, pp. 1–13, 2017, doi: 10.1002/adfm.201700173.
- [151] Y. Du, S. Z. Shen, K. Cai, and P. S. Casey, "Research progress on polymer-inorganic thermoelectric nanocomposite materials," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 6, pp. 820–841, 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.11.003.

- [152] S. Qu *et al.*, “Highly anisotropic P3HT films with enhanced thermoelectric performance via organic small molecule epitaxy,” *NPG Asia Materials*, vol. 8, no. 7, 2016, doi: 10.1038/am.2016.97.
- [153] K. Yusupov and A. Vomiero, “Polymer-Based Low-Temperature Thermoelectric Composites,” *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 52, 2020, doi: 10.1002/adfm.202002015.
- [154] M. He *et al.*, “Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic-inorganic semiconductor interface,” *Energy and Environmental Science*, vol. 5, no. 8, pp. 8351–8358, 2012, doi: 10.1039/c2ee21803h.
- [155] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu, “Thermoelectric energy from flexible P3HT films doped with a ferric salt of triflimide anions,” *Energy and Environmental Science*, vol. 5, no. 11, pp. 9639–9644, 2012, doi: 10.1039/c2ee23006b.
- [156] Y. Zhong *et al.*, “Preferential Location of Dopants in the Amorphous Phase of Oriented Regioregular Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Films Helps Reach Charge Conductivities of 3000 S cm⁻¹,” *Advanced Functional Materials*, vol. 32, no. 30, 2022, doi: 10.1002/adfm.202202075.
- [157] K. Zhao *et al.*, “A new method to improve poly(3-Hexyl thiophene) (P3HT) crystalline behavior: Decreasing chains entanglement to promote order-Disorder transformation in solution,” *Langmuir*, vol. 26, no. 1, pp. 471–477, 2010, doi: 10.1021/la903381f.
- [158] L. Hartmann *et al.*, “Large-scale simultaneous orientation of CdSe nanorods and regioregular poly(3-hexylthiophene) by mechanical rubbing,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 15, pp. 6177–6186, 2013, doi: 10.1021/ma400880x.
- [159] P. H. Aubert, C. Plesse, F. Vidal, and C. Chevrot, “Les polymères conducteurs électroniques : De la chimie aux dispositifs électroactifs,” *Actualite Chimique*, no. 422–423, pp. 105–114, 2017.
- [160] B. Russ, A. Glauddell, J. J. Urban, M. L. Chabinyk, and R. A. Segalman, “Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 10, 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.50.
- [161] Jiang S. J., Wan S. M., Luo W., et al., “J Materials Chemistry C,” *J. Mater. Chem*, vol. 1, no. 207890, p. 3777, 2020, doi: 10.1039/b000000x/reducing.
- [162] R. Chen, J. Lee, W. Lee, and D. Li, “Thermoelectrics of Nanowires,” *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 15, pp. 9260–9302, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00627.

- [163] N. E. Coates *et al.*, “Effect of interfacial properties on polymer-nanocrystal thermoelectric transport,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 11, pp. 1629–1633, 2013, doi: 10.1002/adma.201203915.
- [164] E. Jin Bae, Y. Hun Kang, K. S. Jang, and S. Yun Cho, “Enhancement of Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS and Tellurium-PEDOT:PSS Hybrid Composites by Simple Chemical Treatment,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. May 2015, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1038/srep18805.
- [165] Q. Meng, H. Song, Y. Du, Y. Ding, and K. Cai, “Facile preparation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)/Ag₂Te nanorod composite films for flexible thermoelectric generator,” *Journal of Materiomics*, vol. 7, no. 2, pp. 302–309, 2021, doi: 10.1016/j.jmat.2020.10.011.
- [166] D. Ni, H. Song, Y. Chen, and K. Cai, “Significantly enhanced thermoelectric performance of flexible PEDOT nanowire film via coating Te nanostructures,” *Journal of Materiomics*, vol. 6, no. 2, pp. 364–370, 2020, doi: 10.1016/j.jmat.2019.07.001.
- [167] F. Li, K. Cai, S. Shen, and S. Chen, “Preparation and thermoelectric properties of reduced graphene oxide/PEDOT:PSS composite films,” *Synthetic Metals*, vol. 197, pp. 58–61, 2014, doi: 10.1016/j.synthmet.2014.08.014.
- [168] F. Liu, M. H. Jang, H. D. Ha, J. H. Kim, Y. H. Cho, and T. S. Seo, “Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: Origin of blue and green luminescence,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 27, pp. 3657–3662, 2013, doi: 10.1002/adma.201300233.
- [169] A. Cetinkaya, S. I. Kaya, G. Ozcelikay, F. Budak, and S. A. Ozkan, “Carbon Nanomaterials-Based Novel Hybrid Platforms for Electrochemical Sensor Applications in Drug Analysis,” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, pp. 1–16, 2022, doi: 10.1080/10408347.2022.2109125.
- [170] J. Zhao *et al.*, “Chlorine doped graphene quantum dots: Preparation, properties, and photovoltaic detectors,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 11, 2014, doi: 10.1063/1.4896278.
- [171] A. Ghaffarkhah *et al.*, “Synthesis, Applications, and Prospects of Graphene Quantum Dots: A Comprehensive Review,” *Small*, vol. 18, no. 2, pp. 1–48, 2022, doi: 10.1002/sml.202102683.

- [172] X. Li and S. Agbolaghi, “Unraveling the Instability Issues in P3HT:PCBM Solar Cells by Graphene/Carbon Quantum Dots and Host Polymer Chain/Fiber Arrangements,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 50, no. 11, pp. 6545–6563, 2021, doi: 10.1007/s11664-021-09182-2.
- [173] N. Zahir, P. Magri, W. Luo, J. J. Gaumet, and P. Pierrat, “Recent Advances on Graphene Quantum Dots for Electrochemical Energy Storage Devices,” *Energy and Environmental Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 201–214, 2022, doi: 10.1002/eem2.12167.
- [174] T. T. Hoang, H. P. Pham, and Q. T. Tran, “A Facile Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Graphene Quantum Dots for Organic Solar Cell Efficiency Improvement,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2020, pp. 15–17, 2020, doi: 10.1155/2020/3207909.
- [175] W. Wu, H. Wu, M. Zhong, and S. Guo, “Dual Role of Graphene Quantum Dots in Active Layer of Inverted Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Devices,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 14, pp. 16159–16165, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b02348.
- [176] X. Yan, X. Cui, and L. S. Li, “Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 17, pp. 5944–5945, 2010, doi: 10.1021/ja1009376.
- [177] L. Wang *et al.*, “Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots with superior optical properties,” *Nature Communications*, vol. 5, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1038/ncomms6357.
- [178] Y. Qin *et al.*, “Top-down strategy toward versatile graphene quantum dots for organic/inorganic hybrid solar cells,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 3, no. 4, pp. 637–644, 2015, doi: 10.1021/sc500761n.
- [179] E. L. Lim, C. C. Yap, M. A. Mat Teridi, C. H. Teh, A. R. Bin Mohd Yusoff, and M. H. Hj Jumali, “A review of recent plasmonic nanoparticles incorporated P3HT: PCBM organic thin film solar cells,” *Organic Electronics*, vol. 36, pp. 12–28, 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.05.029.
- [180] B. Mei, Y. Qin, and S. Agbolaghi, “Carbon/graphene quantum dot and conjugated polymer nanostructures impart unprecedented high efficiencies in routine P3HT:PCBM photovoltaics,” *Solar Energy*, vol. 215, no. January, pp. 77–91, 2021, doi: 10.1016/j.solener.2020.12.022.

- [181] D. H. Shin, C. W. Jang, J. S. Ko, and S. H. Choi, "Enhancement of efficiency and stability in organic solar cells by employing MoS₂ transport layer, graphene electrode, and graphene quantum dots-added active layer," *Applied Surface Science*, vol. 538, no. June 2020, p. 148155, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148155.
- [182] D. Yoo, J. Kim, and J. H. Kim, "Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems," *Nano Research*, vol. 7, no. 5, pp. 717–730, 2014, doi: 10.1007/s12274-014-0433-z.
- [183] X. Tan, Y. Li, X. Li, S. Zhou, L. Fan, and S. Yang, "Electrochemical synthesis of small-sized red fluorescent graphene quantum dots as a bioimaging platform," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 13, pp. 2544–2546, 2015, doi: 10.1039/c4cc09332a.
- [184] M. Yousaf, H. Huang, P. Li, C. Wang, and Y. Yang, "Fluorine Functionalized Graphene Quantum Dots as Inhibitor against hIAPP Amyloid Aggregation," *ACS Chemical Neuroscience*, vol. 8, no. 6, pp. 1368–1377, 2017, doi: 10.1021/acscemneuro.7b00015.
- [185] A. Allahbakhsh and A. R. Bahramian, "Self-assembly of graphene quantum dots into hydrogels and cryogels: Dynamic light scattering, UV–Vis spectroscopy and structural investigations," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 265, pp. 172–180, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.123.
- [186] L. Tang, R. Ji, X. Li, K. S. Teng, and S. P. Lau, "Size-dependent structural and optical characteristics of glucose-derived graphene quantum dots," *Particle and Particle Systems Characterization*, vol. 30, no. 6, pp. 523–531, 2013, doi: 10.1002/ppsc.201200131.
- [187] Y. Shin *et al.*, "Acid-free and oxone oxidant-assisted solvothermal synthesis of graphene quantum dots using various natural carbon materials as resources," *Nanoscale*, vol. 7, no. 13, pp. 5633–5637, 2015, doi: 10.1039/c5nr00814j.
- [188] J. Shen, Y. Zhu, C. Chen, X. Yang, and C. Li, "Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 9, pp. 2580–2582, 2011, doi: 10.1039/c0cc04812g.
- [189] Z. Luo, G. Qi, K. Chen, M. Zou, L. Yuwen, X. Zhang, W. Huang, L. Wang, "Microwave-Assisted Preparation of White Fluorescent Graphene Quantum Dots as a Novel Phosphor for Enhanced White-Light-Emitting Diodes," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, pp. 2739–2744, 2016, doi: 10.1002/adfm.201505044.

- [190] J. Wen *et al.*, “Novel oxidative cutting graphene oxide to graphene quantum dots for electrochemical sensing application,” *Materials Today Communications*, vol. 8, pp. 127–133, 2016, doi: 10.1016/j.mtcomm.2016.07.006.
- [191] S. Kang *et al.*, “Simple preparation of graphene quantum dots with controllable surface states from graphite,” *RSC Advances*, vol. 9, no. 66, pp. 38447–38453, 2019, doi: 10.1039/c9ra07555k.
- [192] Q. Yao, Q. Wang, L. Wang, and L. Chen, “Abnormally enhanced thermoelectric transport properties of SWNT/PANI hybrid films by the strengthened PANI molecular ordering,” *Energy and Environmental Science*, vol. 7, no. 11, pp. 3801–3807, 2014, doi: 10.1039/c4ee01905a.
- [193] F. Li, L. Kou, W. Chen, C. Wu, and T. Guo, “Enhancing the short-circuit current and power conversion efficiency of polymer solar cells with graphene quantum dots derived from double-walled carbon nanotubes,” *NPG Asia Materials*, vol. 5, no. 8, pp. 13–16, 2013, doi: 10.1038/am.2013.38.
- [194] J. Choi, J. Y. Lee, S. S. Lee, C. R. Park, and H. Kim, “High-Performance Thermoelectric Paper Based on Double Carrier-Filtering Processes at Nanowire Heterojunctions,” *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 9, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1002/aenm.201502181.
- [195] T. G. Novak *et al.*, “Fast P3HT Exciton Dissociation and Absorption Enhancement of Organic Solar Cells by PEG-Functionalized Graphene Quantum Dots,” *Small*, vol. 12, no. 8, pp. 994–999, 2016, doi: 10.1002/sml.201503108.
- [196] C. T. Hong *et al.*, “Effective doping by spin-coating and enhanced thermoelectric power factors in SWCNT/P3HT hybrid films,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 23, pp. 12314–12319, 2015, doi: 10.1039/c5ta02443a.
- [197] L. Thiebaud, S. Legeai, and N. Stein, “Tuning the morphology of Te one-dimensional nanostructures by template-free electrochemical deposition in an ionic liquid,” *Electrochimica Acta*, vol. 197, pp. 300–306, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.084.
- [198] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrochemical behavior of several iron complexes in hydrophobic room-temperature ionic liquids,” *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 9, pp. 3317–3322, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2006.10.008.
- [199] E. G. Jeng and I. -W. Sun, “Electrochemistry of Tellurium(IV) in the Basic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, no. 7, pp. 2369–2374, 1997, doi: 10.1149/1.1837820.

- [200] L. Thiebaud, S. Legeai, J. Ghanbaja, and N. Stein, “Electrodeposition of high aspect ratio single crystalline tellurium nanowires from piperidinium-based ionic liquid,” *Electrochimica Acta*, vol. 222, pp. 528–534, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.11.005.
- [201] T. Ritzdorf and D. Fulton, Electrochemical deposition equipment, *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 5 Electrochemical Engineering, 2004, ISBN: 978-3-527-30397-7.
- [202] J. Clavilier, J. M. Orts, R. Gómez, J. M. Feliu, and A. Aldaz, “Comparison of electrosorption at activated polycrystalline and Pt(531) kinked platinum electrodes: Surface voltammetry and charge displacement on potentiostatic CO adsorption,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 404, no. 2, pp. 281–289, 1996, doi: 10.1016/0022-0728(95)04365-9.
- [203] F. Bonet, C. Guéry, D. Guyomard, R. Herrera Urbina, K. Tekaiia-Elhsissen, and J. M. Tarascon, “Electrochemical reduction of noble metal compounds in ethylene glycol,” *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 47–51, 1999, doi: 10.1016/S1463-0176(99)00007-1.
- [204] H. Kabbara, J. Ghanbaja, A. Redjaïmia, and T. Belmonte, “Crystal structure, morphology and formation mechanism of a novel polymorph of lead dioxide, γ -PbO₂,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 52, no. 2, pp. 304–311, 2019, doi: 10.1107/S1600576719001079.
- [205] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, and J. Gong, “Ethylene glycol: Properties, synthesis, and applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 11, pp. 4218–4244, 2012, doi: 10.1039/c2cs15359a.
- [206] L. Thiebaud, S. Legeai, J. Ghanbaja, and N. Stein, “Synthesis of Te-Bi core-shell nanowires by two-step electrodeposition in ionic liquids,” *Electrochemistry Communications*, vol. 86, pp. 30–33, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2017.11.010.
- [207] V. Untilova, “Fabrication, structure and thermoelectric properties of oriented and sequentially doped thin films of regioregular poly (3-hexylthiophene)”, Thèse de l’Université de Strasbourg, 2020.
- [208] J. Yang *et al.*, “PEDOT:PSS/PVA/Te ternary composite fibers toward flexible thermoelectric generator,” *Composites Communications*, vol. 27, no. June, p. 100855, 2021, doi: 10.1016/j.coco.2021.100855.
- [209] B. Villemejeanne, “Etude des milieux liquides ioniques et solvants eutectiques profonds pour une valorisation des métaux critiques à partir des déchets d’équipements électriques et électroniques”, Thèse de l’Université de Lorraine, 2022.

Résumé

Parmi les matériaux thermoélectriques, le tellure possède un coefficient Seebeck positif élevé ($500 \mu\text{V/K}$) à température ambiante mais avec une conductivité thermique relativement élevée (3 W/m.K). La nanostructuration est une solution pour améliorer les performances thermoélectriques, la conductivité thermique de réseau pouvant être réduite. Dans ce travail, nous avons synthétisé des nanostructures de Te auto-supportées par électrodéposition en profitant de l'effet matrice des liquides ioniques. Des nanostructures hexagonales monocristallines ont été systématiquement obtenues avec une orientation préférentielle le long de la direction [001]. En appliquant notamment une faible densité de charge, leurs tailles ont pu être ajustées à $52 \pm 11 \text{ nm}$ de diamètre et à moins de 300 nm de long. Les nanobâtonnets de tellure ont été alors utilisés comme précurseurs d'une étape de synthèse supplémentaire. En effet, par simple réaction d'oxydo-réduction dans une solution aqueuse d'Ag(I) ou de Cu(II), les nanostructures de Te ont été transformées respectivement en nanobâtonnets monocristallins Ag_{2+x}Te et $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$. Dans la dernière partie du travail, nous avons tenté d'incorporer ces nanostructures ainsi que des graphène quantum dots, à conductivité électrique élevée, dans des polymères conducteurs afin de réaliser des films hybrides flexibles. Ces derniers combinent les propriétés thermoélectriques intéressantes des nanostructures et la faible conductivité thermique de polymère conducteur comme le poly(3-hexylthiophène) (P3HT).

Abstract

Among the thermoelectric materials, tellurium has a high positive Seebeck coefficient ($500 \mu\text{V/K}$) at room temperature but with a relative high thermal conductivity (3 W/m.K). Nanostructuring is a solution to improve thermoelectric performances, as the lattice part of the thermal conductivity can be independently lowered. In this work, we synthesized self-standing Te nanostructures by electrodeposition technique, taking advantage of the templating properties of ionic liquids solvents. Single crystalline hexagonal nanostructures were systematically obtained with a preferential orientation along the [001] direction. By varying the conditions of electrodeposition, the size of nanostructures can be tuned. Finally, nanorods of $52 \pm 11 \text{ nm}$ in diameter and less than 300 nm long were grown by applying a small charge density. Tellurium nanorods were used as precursors of an additional synthesis step. Indeed, by simple redox reaction in Ag(I) or Cu(II) aqueous solution, Te nanostructures have been transformed into single crystalline nanorods Ag_{2+x}Te and $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$ respectively. In the last part of the work, we tried to incorporate these nanostructures as well as graphene quantum dots in conductive polymer in order to realize flexible hybrid films. The latter should combine the interesting thermoelectric properties of the nanostructures and the low thermal conductivity as poly(3-hexylthiophene) (P3HT).