Equipe Chimie et Electrochimie des Matériaux
Institut Jean Lamour
UMR CNRS 7198

Université Paul Verlaine – METZ
U.F.R. Sci.F.A.

Ecole Doctorale SESAMES

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université PAUL VERLAINE - METZ

(Champ disciplinaire : **Chimie analytique et Electrochimie**)

par
Cédric FRANTZ

SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE

DE NANOFILS DE Bi_2Te_3 DANS DES

MATRICES POREUSES EN POLYCARBONATE

Soutenue le 10 novembre 2011 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président du jury :
N. CHAOUI, Professeur (LSMCL, Université Paul Verlaine, Metz)

Rapporteurs :
T. DJENIZIAN, Professeur (Université de la Méditerranée, Marseille)
C. LEVY-CLEMENT, Directrice de Recherche Emérite (CNRS, Thiais)

Examinateurs :
D. BOURGAULT, Directeur de Recherche (Institut NEEL, Grenoble)

Membre invité :
E. BOUZY, Professeur (LEM3, Université Paul Verlaine, Metz)

Directrice de thèse :
C. BOULANGER, Professeur (IJL, Université Paul Verlaine, Metz)

Co-directeur de thèse :
N. STEIN, Maître de Conférences (IJL, Université Paul Verlaine, Metz)

Université Paul Verlaine - Metz

Institut Jean Lamour UMR CNRS 7198

Equipe Electrochimie des Matériaux,

1 bd Arago, 57078 Metz, France

Ecole doctorale SESAMES

(Synthèses, Expériences, Simulations, Applications: de la Molécule aux Edifices Supramoléculaires)

REMERCIEMENTS

Le travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie des Matériaux, à l'Université Paul Verlaine – Metz (UPV-M), équipe 208 de l'Institut Jean Lamour (UMR CNRS 7198).

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mme Clotilde Boulanger (Professeur, UPV-M) et à Mr Nicolas Stein (Maître de Conférences, UPV-M), responsables scientifiques de cette étude, qui m'ont accueilli au sein de leur équipe et assuré le bon déroulement du projet. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance pour ces riches années d'études, de discussions, d'expérimentations et de persévérance.

Je suis très reconnaissant à Mr Nouari Chaoui (Professeur, UPV-M), qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il soit également remercié pour sa gentillesse et pour son accueil lors d'une étude réalisé à son laboratoire (Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser).

J'exprime ma gratitude à Mr Daniel Bourgault (Chargé de Recherche, Institut NEEL, Grenoble), qui a accepté de consacrer de son temps pour examiner ce mémoire. Qu'il reçoive toute ma reconnaissance aussi bien pour sa participation au jury que pour sa contribution dans la détermination de propriétés thermoélectriques.

J'ai été honoré que Mr Thierry Djenizian (Professeur, Université de la Méditerranée) et Mme Claude Levy-Clément (Directrice de Recherche Emérite, CNRS Thiais) aient pris le temps de juger avec attention ce mémoire. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma reconnaissance pour leur lecture rigoureuse et leurs commentaires judicieux.

J'adresse également des remerciements particuliers au Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (UMR CNRS 7239) à l'UPV-M, pour m'avoir accueilli et formé à l'emploi de leur microscope électronique en transmission. Pour leurs différentes contributions, je tiens à témoigner toute ma gratitude et sympathie à Mr Alain Hazotte (Professeur et responsable de l'équipe), Yudong Zhang (Ingénieur de Recherche), Mr Emmanuel Bouzy, Nathalie Bozzolo, Mr Bernard Bolle, Nathalie Gey et Mr Jérôme Slowensky.

Je remercie chaleureusement les différentes équipes engagées dans les mesures de propriétés thermoélectriques, et avec lesquelles nous avons eut des échanges privilégiés : le Pr Jean-Philippe Ansermet et le Dr Simon Granville de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse), le Dr Laurent Gravier de l'Institut de Micro et Nano-Techniques (Yverdon, Suisse). J'adresse ma profonde reconnaissance au Pr Wooyoung Lee et son équipe (Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Séoul, Corée) pour leur accueil chaleureux et leur dévouement.

Pour leurs contributions spécifiques, je souhaite également faire part de ma reconnaissance à Mr Jean-Claude Petit (Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes, UPV-M), Mme Laure Giamberini (Laboratoire des Interactions, Ecotoxicologie,

Biodiversité, Ecosystèmes, UPV-M), Mr Olivier Greffier et Mr Laurent Broch (Laboratoire de Physique des Milieux Denses, UPV-M), Mr Nicolas Oget (Laboratoire Chimie et Méthodologie pour l'Environnement, UPV-M), Mr Stéphane Mathieu (IJL, équipe 206), Mme Eugenia Toimil-Molares, Mr Oliver Picht et Mr Sven Müller (Material Research Department, GSI, Darmstadt, Allemagne).

Pour les expériences intenses et les merveilleux souvenirs, j'adresse toute ma gratitude et ma profonde amitié à toute l'équipe Electrochimie des Matériaux ; ceux qui sont passés, Stéphanie Mauchauffé, Pascaline Guillaume, Jérôme Esvan, Virginie Richoux, Vincent Ruiz, jean-Marie Lecuire, Kadir, Charlie, Lyes, Mathieu, Stéphanie Boursicot ; et ceux qui y sont toujours, Clotilde Boulanger, Nicolas Stein, Sophie Legeai, Sébastien Diliberto, Eric Meux, Laetitia Garoux, Stéphanie Michel, Nathalie Leclerc, Jonathan Szymczak, Sakina Seghir, Elodie Guyot, Claire Hazotte, Jonathan Schoenleber.

Pour finir, je remercie mes amis et ma famille, mes deux sœurs, mes beaux-frères, ma nièce et mes parents, auxquels je dédie cette thèse.

Synthèse électrochimique de nanofils de Bi_2Te_3 dans des matrices poreuses en polycarbonate

* * *

Résumé

Le tellurure de bismuth (Bi_2Te_3) est le matériau thermoélectrique de référence à température ambiante. De ses propriétés thermiques et électroniques se définit son facteur de mérite qui permet d'évaluer son efficacité. Parmi les voies récentes visant l'amélioration de ce facteur, la nanostructuration apparait comme une approche prometteuse.

Des réseaux de nanofils de Bi_2Te_3 ont été élaborés par électrodéposition dans les pores de membranes en polycarbonate, de 30 µm de longueur et de 30 à 120 nm de diamètre. Le projet visant l'utilisation de membranes remplies comme éléments thermoélectriques, les travaux se sont focalisés sur trois aspects. Tout d'abord, le taux de remplissage des membranes a été amélioré via l'ajout de 50 % v/v DMSO dans l'électrolyte, permettant d'augmenter cette valeur de 40% à 80%. La seconde partie a concerné l'étude des systèmes électrochimiques et les pics voltammétriques ont été identifiés ; la présence de DMSO implique un décalage négatif des potentiels de déposition tandis que l'emploi des membranes entraîne un décalage positif. La connaissance de ces systèmes a permis de maîtriser la composition des dépôts. La morphologie, la microstructure et la composition des nanofils ont été étudiées par microscopie électronique en transmission. La composition est homogène sur la quasi-totalité des nanofils sauf à leurs deux extrémités. Toutefois, ces variations localisées peuvent être réduites en ajustant le potentiel de déposition. Les structures sont polycristallines et fortement orientées perpendiculairement aux plans (01.5). Finalement, des mesures thermoélectriques ont été réalisées sur des réseaux de nanofils et sur des nanofils isolés.

* * *

Mots Clés

Matériaux thermoélectriques,

Nanostructures, nanotechnologie,

Electrodéposition.

Electrochemical synthesis of Bi_2Te_3 nanowires in polycarbonate porous templates

* * *

Summary

Bismuth telluride (Bi_2Te_3) is the thermoelectric reference material at room temperature. Its figure of merit is defined from its thermal and electronic properties and allows estimating its efficiency. Among recent ways to improve this factor, nanostructuration appears to be a promising approach.

Bi_2Te_3 nanowire arrays have been obtained by electrochemical deposition within the pores of polycarbonate membranes of 30 µm length and homogeneous diameter from 30 nm to 120 nm. The project aims the use of filled membranes as efficient thermoelectric elements and the studies were focused on three main aspects. First of all, the filling ratio of the porous volume has been improved by adding 50 % v/v of DMSO in the electrolyte, allowing raising this value from 40 % to 80 %. The second part concerned the electrochemical behavior in-depth studies. The identified voltammetric peaks showed that the DMSO leads to a negative shift of the deposition potential whereas the membrane involves a positive shift. The understanding of electrochemical systems offered the opportunity to monitor the nanowire chemical composition. The nanowire morphology, microstructure and composition were mainly studied by Transmission Electron Microscopy. Calibrated Energy Dispersive X-ray Spectroscopy revealed a homogeneous composition along the nanowires excepted at both their extremities. However, these localized deviations can be partially inhibited by adjusting the deposition potential. Diffraction analyses revealed textured polycrystalline structures with strong orientation perpendicular to (01.5) planes. Finally, thermoelectric measurements were carried out for nanowire arrays and for individual nanowires.

* * *

Key Words

Thermoelectric materials,

Nanostructures, nanotechnology,

Electrochemical deposition.

GLOSSAIRE

α : coefficient Seebeck

π : coefficient Peltier

τ : coefficient Thomson

Z : facteur de mérite

E : énergie

E_F : énergie du niveau de Fermi

m_0 : masse de l'électron

m_e/m_h : masses effectives des électrons/trous

e : charge de l'électron

μ : mobilité des porteurs de charge

σ : conductivité électrique

R : résistance électrique

I : courant électrique

j : densité de courant électrique

V : tension

k_B : constante de Boltzmann

Q : flux thermique

κ : conductivité thermique

K : conductance thermique

λ : diffusivité thermique

C_v : chaleur spécifique

L : constante de Lorentz

V_s : vitesse du son

l_g : libre parcours moyen des phonons

A : aire

η : rendement

COP : coefficient de performance

h : constante de Planck

a_{ex} : rayon de Bohr de l'exciton

a_H : rayon de Bohr de l'hydrogène

ε : constante diélectrique

χ : susceptibilité magnétique

$\tilde{\mu}$: potentiel chimique

a_i : activité de l'espèce i

E_∞ : potentiel d'équilibre

E° : potentiel standard

z : charge de l'ion

n : nombre d'électrons dans la réaction

C° : concentration

D : coefficient de diffusion

δ : épaisseur de la couche de diffusion

α : coefficient de transfert électronique

v : vitesse de balayage

M : masse molaire

F : constante de Faraday

τ : temps caractéristique d'électrolyse

η : viscosité dynamique

N_0 : densité de nucléi

c : célérité de la lumière

λ : longueur d'onde

d_{hkl} : distance interréticulaire

θ : angle de diffraction

I_i : intensité de la raie i

σ : section efficace d'ionisation

ω : rendement de fluorescence

k_{xy} : constante de Cliff-Lorimer du couple x-y

R_E : réponse du détecteur pour l'énergie considérée

α : fraction de la raie pour la couche électronique considérée

Table des matières

INTRODUCTION 8

Chapitre I : Nanostructures thermoélectriques, présentation du matériaux 9

1.1 La thermoélectricité : 10

1.1.1 Généralités : 10

1.1.2 Applications : 14

1.1.3 Les matériaux thermoélectriques : 17

1.1.4 Les matériaux nanostructurés : 20

1.2 Les chalcogénures de bismuth : 26

1.2.1 Cristallochimie : 26

1.2.2 Propriétés physiques : 29

1.2.3 Stabilité et toxicité : 35

1.2.4 Elaboration par voie électrochimique : 35

1.3 Objectifs : 47

Chapitre II : Les membranes nanoporeuses, matrices d'électrodéposition 48

2.1 Introduction : 49

2.2 Les membranes nanoporeuses : 49

2.2.1 Généralités : 49

2.2.2 Propriétés des membranes de polycarbonate : 50

2.3 Description des membranes utilisées : 51

2.3.1 Les membranes de filtration 52

2.3.2 Les membranes de « recherche » : 53

2.3.3 Caractéristiques des membranes, bilan : 58

2.4 Métallisation, intégration en tant qu'électrode : 58

2.4.1 Introduction : 58

2.4.2 Métallisation des membranes: 58

2.4.3 Montage électrochimique : 60

2.5 Comportement électrochimique des membranes : 61

2.5.1 Comportement général dans l'acide nitrique 1 M : 61

2.5.2 Influence de l'électrolyte : 65

2.5.3 Discussion : 67

2.6 Conclusion : 68

Chapitre III : Définition des conditions générales de synthèse, optimisation du taux de remplissage des membranes 69
3.1 Enjeux : 70
3.2 Mode de synthèse et taux de remplissage : 71
3.2.1 Conditions d'études : 71
3.2.2 Méthode intensiostatique : 72
3.2.3 Méthode potentiostatique : 73
3.2.4 Taux de remplissage : 74
3.3 Régimes de diffusion et remplissage : 77
3.4 Influence des vitesses de croissance : 79
3.4.1 Méthodes d'électrodéposition pulsée : 79
3.4.2 Effet du potentiel : 81
3.4.3 Concentration : 82
3.5 Influence de l'imprégnation : 84
3.5.1 Prétraitements : 84
3.5.2 Mouillabilité de l'électrolyte : 85
3.6 Influence de la nucléation : choix du substrat 87
3.6.1 Etudes sur substrats planaires : 88
3.6.2 Membranes métallisées à l'argent : 93
3.7 Bilan : 95
Chapitre IV : Etudes électrochimiques du système bismuth-tellure 96
4.1 Généralités : 97
4.2 Etudes sur électrode planaire : 98
4.2.1 Comportement voltampérométrique : 98
4.2.2 Détermination des coefficients de diffusion : 101
4.2.3 Mesure de la viscosité : 104
4.2.4 Nucléation et croissance : 105
4.2.5 Bilan : 106
4.3 Etudes dans les membranes : 107
4.3.1 Influence des membranes en milieu aqueux : 107
4.3.2 Influence du DMSO : 111
4.3.3 Cas particulier du pic $C^{md}1$: 117
4.3.4 Coefficients de diffusion : 123
4.4 Conclusion : 126

Chapitre V : Caractérisation de nanofils de tellurure de bismuth 128
5.1 Introduction : 129
5.2 Electrodépositions à potentiel continu, influence du DMSO : 130
5.2.1 Les membranes de filtration : 130
5.2.2 Les membranes de recherche : 136
5.2.3 Influence du DMSO sur les nanofils : bilan 138
5.3 Contrôle de la composition globale : 139
5.3.1 Ajustement de l'électrolyte : 139
5.3.2 Effet de la taille des pores : 139
5.3.3 Effet du potentiel sur la composition : 140
5.4 Analyses locales des nanofils stœchiométriques : 141
5.4.1 Analyse de la composition le long des nanofils : 141
5.4.2 Analyse de la base des nanofils : 143
5.4.3 Influence de croissances séquencées sur la base des nanofils : 145
5.4.4 Amélioration de la base des nanofils : 148
5.4.5 Bilan : 152
5.5 Orientations cristallographiques : 153
5.5.1 Diffraction des rayons X (DRX) : 153
5.5.2 Diffraction électronique en transmission : 155
5.5.3 Bilan et discussion : 156
5.6 Caractérisations physiques : 157
5.6.1 Mesures thermoélectriques : 157
5.6.2 Mesure de diffusivité thermique 161
5.7 Conclusion : 164
CONCLUSION 166
ANNEXE : Microscopie Electronique en Transmission et calibration des mesures de spectroscopie EDX 170
BIBLIOGRAPHIE : 180

INTRODUCTION

Depuis la mise en évidence des effets thermoélectriques et leurs interprétations au cours du XIXème siècle, de nombreux travaux de recherche et de développement ont visé l'exploitation de ces effets pour des applications de réfrigération ou de génération électrique, pouvant être conduites à l'aide de modules Peltier. L'optimisation de ces dispositifs connait deux stratégies : d'une part, l'amélioration de l'architecture des modules pour maximiser l'exploitation du gradient thermique et limiter les pertes, et d'autre part, le développement de matériaux thermoélectriques performant ; ces derniers devant présenter des coefficients Seebeck, des conductivités électriques et des conductivités thermiques favorables. Selon ces propriétés se définit le facteur de mérite d'un matériau, lequel permet son évaluation en fonction de la température d'utilisation.

Depuis leurs premières élaborations, dans les années 1950, les chalcogénures de bismuth sont réputés pour présenter les facteurs de mérite les plus élevés à température ambiante et sont donc les principaux candidats pour la conception de modules. Toutefois, l'amélioration de l'efficacité de ces dispositifs est apparue restreinte par les propriétés intrinsèques des matériaux. En effet, l'augmentation du facteur de mérite d'un même matériau apparait limitée en raison du lien étroit qui existe entre les propriétés thermiques et électroniques dans les solides cristallins. Les travaux théoriques ont montré que l'optimisation du facteur de mérite d'un même matériau peut s'effectuer en réduisant au moins une de leurs dimensions à l'échelle nanométrique. En effet, lorsqu'une dimension est inférieure à une longueur caractéristique des porteurs d'énergie (thermique ou électrique), des effets de surface, de confinement spatial ou de confinement quantique peuvent offrir l'opportunité de faire varier les propriétés électroniques et thermiques quasi-indépendamment les unes des autres. Ainsi, les dimensions des nanomatériaux sont des paramètres supplémentaires qui permettent de moduler les propriétés thermoélectriques.

Les nanofils, nanostructures unidimensionnelles, présentent un attrait particulier aussi bien pour la recherche fondamentale que pour des applications de microélectronique. Des nanofils peuvent être obtenus en provoquant la cristallisation d'un matériau, confinée dans les pores de membranes. Les nanofils, comblant alors le volume poreux, peuvent être connectés par les deux faces de la membrane afin d'en exploiter les propriétés.

Dans ce travail, nous proposons l'étude de la synthèse par voie électrochimique de nanofils de tellurure de bismuth dans les pores de membranes de polycarbonate, l'objectif à terme de ce travail étant leur intégration directe comme élément thermoélectrique. Le premier chapitre présentera la thermoélectricité, l'intérêt des nanostructures ainsi que les propriétés du matériau. Le chapitre II sera dédié à la description des membranes, leur préparation, leurs caractéristiques, leur mise en électrode ainsi que leur comportement électrochimique. Dans le chapitre III, nous définirons les conditions générales de synthèse devant permettre d'optimiser le taux de remplissage des pores suite à l'électrodéposition. Puis, dans le chapitre IV, le comportement électrochimique des différents électrolytes, et pour différentes électrodes (films ou membranes), sera analysé en vue de l'optimisation des conditions électrochimiques. Finalement, le chapitre V sera dédié à la caractérisation des nanofils. La morphologie, la structure et la composition des nanofils seront étudiées par microscopie électronique en transmission et par diffraction des rayons X. Pour conclure, des premières mesures de propriétés thermoélectriques seront présentées.

Chapitre I :

Nanostructures thermoélectriques,

Présentation du matériau

1.1 La thermoélectricité :

Mise en évidence au début du XIXème siècle, la thermoélectricité décrit, au sein d'un matériau, les processus qui lient un flux de charges électriques à un transfert de chaleur, permettant ainsi la conversion directe d'énergie thermique en énergie électrique ou inversement. La dépendance existante entre ces deux grandeurs découle directement des propriétés électroniques et thermiques du matériau et sera donc intrinsèque à celui-ci.

1.1.1 Généralités :

1.1.1.1 Effets thermoélectriques :

La thermoélectricité met en jeu des processus thermodynamiques réversibles et a été largement décrite par les trois effets thermoélectriques, indissociables, qui sont l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. L'effet Seebeck a été observé pour la première fois en 1821, par le physicien allemand Thomas Seebeck, et définit l'établissement d'une différence de potentiel entre les extrémités d'un barreau conducteur soumis à un gradient thermique.

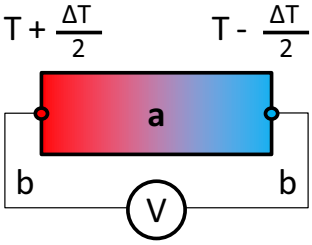


Figure 1.1 : Schéma de principe du pouvoir thermoélectrique associé à un couple de matériaux a-b. La tension mesurée dépend de la différence de température et des matériaux employés.

En considérant un circuit électrique ouvert et constitué de la série de matériaux b-a-b, le pouvoir thermoélectrique α_{ab} du couple a-b est il définit par l'équation :

$$\boldsymbol{\alpha_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T}} \qquad \textit{exprimé en } \mu V/K \qquad \textbf{(eq 1.1)}$$

Avec ΔV, la différence de potentiel mesurée, ΔT, le gradient thermique appliqué et α_{ab}, la différence des coefficients Seebeck des matériaux a et b ($\alpha_{ab} = \alpha_a - \alpha_b$). D'un point de vue thermodynamique, le pouvoir thermoélectrique correspond à l'entropie transportée par porteur de charge divisée par sa charge. Celui-ci dépend de la température ainsi que de la densité d'états proches du niveau de Fermi et peut être exprimé par l'équation de Mott :

$$\boldsymbol{\alpha(T) = \frac{\pi^2}{3}.\frac{k_B^2.T}{e}.\left[\frac{\partial ln\sigma}{\partial E}\right]_{E_F} = lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_T} \qquad \textbf{(eq 1.2)}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, e la charge de l'électron, σ la conductivité électrique et E_F l'énergie au niveau de Fermi. Cette équation *(eq1.2)* établit le lien existant entre le coefficient Seebeck et la température du système. Celle-ci montre également qu'un coefficient Seebeck élevé résulte d'une importante densité d'états

électroniques au voisinage du niveau de Fermi, elle-même fonction de la température. Enfin, il ressort de cette équation que le coefficient Seebeck est négatif lorsque les électrons sont les porteurs de charge majoritaires (semi-conducteurs de type-n) et, inversement, est positif lorsque la conduction est assurée par les trous (semi-conducteur de type-p).

En 1834, le physicien français Jean Peltier montre que l'effet Seebeck est réversible et que le passage d'un courant électrique au travers des deux jonctions entraine l'établissement d'une différence de température entre celles-ci. L'échange de chaleur est alors relié à la densité de courant qui parcourt les jonctions par le coefficient Peltier du couple de matériaux a-b :

$$\boldsymbol{\pi_{ab}} = \frac{\vec{Q}}{\vec{J}} \qquad \textit{exprimé en V} \qquad \textbf{(eq 1.3)}$$

Où J est la densité de courant électrique, Q le flux thermique et $\boldsymbol{\pi_{ab}} = \boldsymbol{\pi_a} - \boldsymbol{\pi_b}$ sont les coefficients Peltier des matériaux a et b.

En 1852, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montre que les effets Seebeck et Peltier sont indissociables et qu'un mouvement de charges au sein d'un matériau homogène soumis à une différence de température s'accompagne d'un échange de chaleur, proportionnel au coefficient Thomson $\boldsymbol{\tau}$, exprimé en [V/K] :

$$\vec{\nabla}\vec{Q} = \tau . J . \vec{\nabla}T \qquad \textbf{et} \qquad \tau = lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{J.\Delta T}\right) \qquad \textbf{(eq 1.4)}$$

D'autre part, en s'appuyant sur la théorie d'Onsager, il établit les relations de Kelvin, qui lient les trois effets thermoélectriques :

$$\alpha_{ab} = \pi_{ab} / T \qquad \textbf{(eq 1.5)} \qquad\qquad \tau_b - \tau_a = T.(d\alpha_{ab}/dT) \qquad \textbf{(eq 1.6)}$$

1.1.1.2 Conductions électriques et thermiques :

Les effets thermoélectriques découlent donc des propriétés électroniques et thermiques, intrinsèques aux matériaux, et étroitement liées par les échanges d'énergie survenant entre les porteurs de charge et leur réseau hôte.

Conduction électrique :

La conduction électrique peut être assurée par les électrons, les trous ou les ions. La capacité d'un milieu à conduire l'électricité est représentée par sa conductivité électrique σ [$\Omega^{-1}.cm^{-1}$] qui est proportionnelle à la densité de porteurs de charge n [cm^{-3}], de leur mobilité [$cm^2/V/s$] et de leur charge [C] :

$$\boldsymbol{\sigma = n.e.\mu} \qquad \textbf{(eq 1.7)}$$

La conductivité électrique d'un matériau découle donc de sa structure électronique et de la position du niveau de Fermi. Les matériaux peuvent se classer selon quatre catégories présentées par la Figure 1.2 :

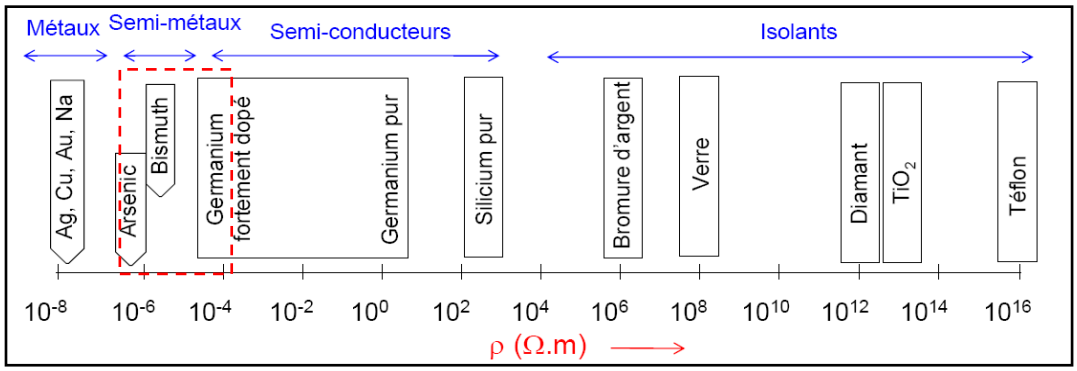


Figure 1.2 : classification des matériaux selon leur conductivité électrique [1]. Les matériaux thermoélectriques se situent entre les semi-conducteurs et les semi-métaux.

Enfin, il faut noter l'impact de la température sur la conductivité électrique. D'une part, une élévation de la température conduit à une augmentation des collisions électron-phonon et tend alors à réduire leur mobilité. D'autre part, pour les semi-conducteurs, une hausse de la température peut entrainer une augmentation de la densité de porteur de charge.

Conduction thermique :

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

Ce dernier se traduit par un échange d'énergie mécanique, à l'échelle atomique, entre particules voisines. Le flux thermique $\vec{q}$ [W/m²] mesuré au sein du matériau est proportionnel au gradient de température et de la conductivité thermique κ [W/m/K] qui reflète la capacité d'un matériau à conduire la chaleur.

Loi de Fourier : $\vec{q} = -\kappa.\vec{\nabla}T$ **(eq 1.8)**

Lorsqu'un mode de vibration du réseau perd ou gagne de l'énergie, cela s'effectue généralement par l'émission ou l'absorption d'un phonon, quasi-particule représentant un paquet d'énergie hυ. De cet effet se définit la conductivité thermique de réseau κ_g, laquelle est fonction de la vitesse du son V_s, de la chaleur spécifique C_v [J/K/m³] et du libre parcours moyen des phonons l_g dans le milieu considéré :

Loi de Debye : $\kappa g = {}^{1}/_{3}.Cv.Vs.lg$ **(eq 1.9)**

Mais, les modes de vibration du réseau peuvent également échanger de la quantité de mouvement avec les électrons de conduction. La contribution des porteurs de charge est communément appelée conductivité thermique électronique κ_e. Celle-ci est directement proportionnelle à la conductivité électrique, à la température et au Facteur de Lorentz L (pour les métaux, $L = 2{,}5.10^{-8}$ V²/K²).

Loi de Wiedmann-Franz : $\kappa e = L.T.\sigma$ **(eq 1.10)**

La conductivité thermique totale d'un solide équivaut alors à la somme de ces deux contributions :

$$\kappa = \kappa e + \kappa g \qquad \textbf{(eq 1.11)}$$

Il est à noter que les valeurs de conductivité thermique des matériaux usuels s'étalent sur une plage plus restreinte que la conduction électrique (Figure 1.3). La conductivité thermique des matériaux thermoélectriques est équivalente à celle de solides non métalliques.

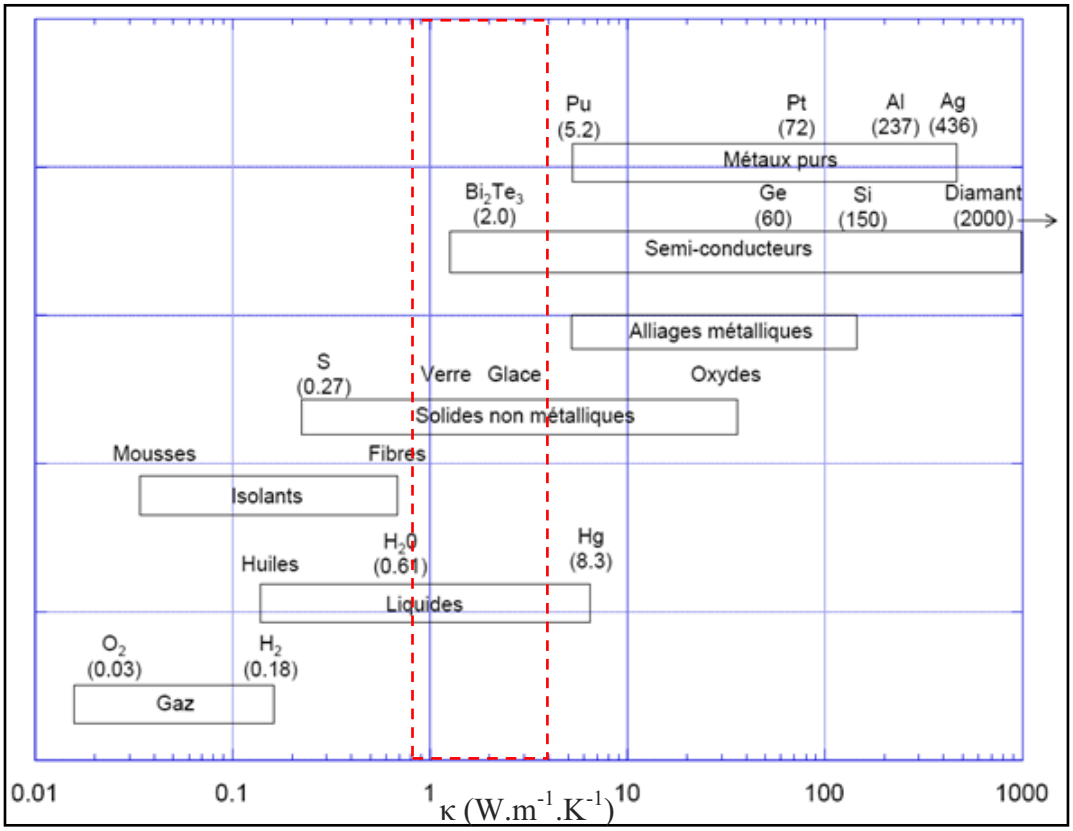


Figure 1.3 : ordre de grandeur de la conductivité thermique pour les différentes classes de matériaux [1].

1.1.1.3 Facteur de mérite d'un matériau thermoélectrique :

Pour qu'un matériau présente un effet thermoélectrique appréciable, celui-ci doit présenter un coefficient Seebeck important, permettant d'obtenir des tensions exploitables. De plus, sa conductivité électrique doit être élevée afin de minimiser les pertes par effet Joule. On définit ainsi le facteur de puissance d'un matériau σS^2 qui aura les dimensions d'une puissance électrique [W/m/K²]. Enfin, le matériau doit faiblement conduire la chaleur de manière à maintenir le gradient thermique entre les extrémités.

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

$$ZT = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} . T \qquad \textbf{(eq 1.12)}$$

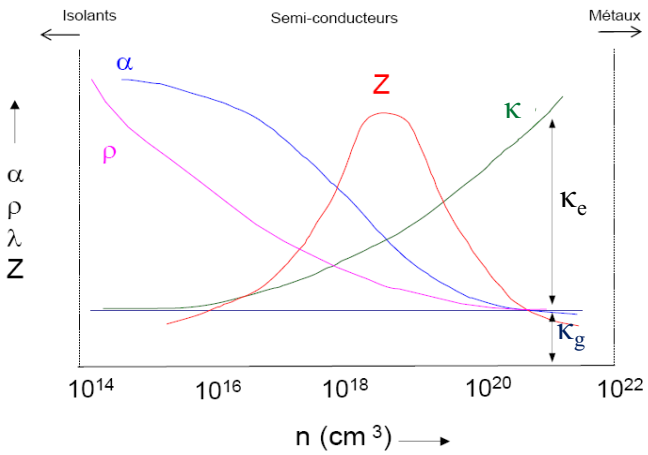


Figure 1.4 : représentation schématique de la conductivité thermique, la résistivité électrique (ρ), le coefficient Seebeck (α) et le facteur de mérite (Z) en fonction de la densité de porteurs de charge (n) [2].

Nous avons vu précédemment que α, σ et κ sont étroitement liés dans un matériau et sont intrinsèques à celui-ci. Si aucune limite théorique n'a été fixée à la valeur de ZT [3], la Figure 1.4 montre toute la difficulté concernant l'optimisation des propriétés thermoélectriques d'un matériau. Enfin, il faut noter que σ, α et κ sont tous les trois dépendants de la température. Ainsi, le facteur de mérite adimensionnel atteint un maximum pour une température donnée et qui est caractéristique du matériau étudié.

1.1.2 Applications :

1.1.2.1 La conversion d'énergie : modules Peltier

Les porteurs de charges positives et négatives se déplaçant dans des sens opposés, l'assemblage de jambes de type n et p, dans un montage électrique en série et thermique en parallèle, permet l'obtention de tensions exploitables des dispositifs électroniques actuels.

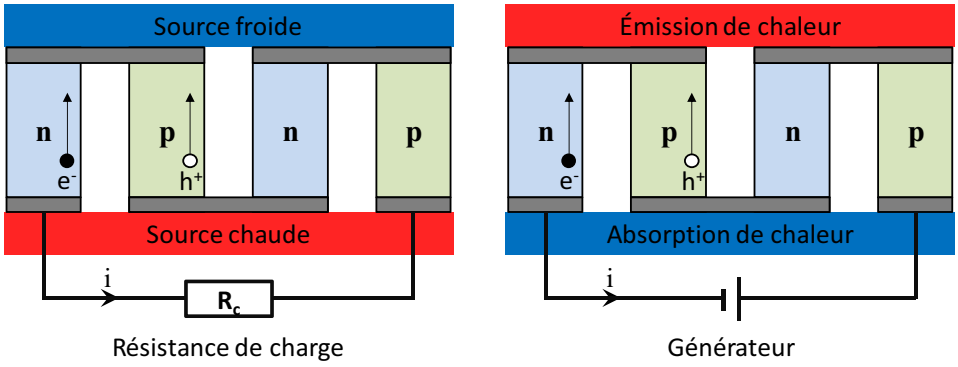


Figure 1.5 : schémas de principe d'un module thermoélectrique fonctionnant comme générateur électrique (gauche) ou comme module de réfrigération (droite).

La conversion thermoélectrique est un phénomène réversible. Par conséquent, le module est un générateur thermoélectrique lorsque celui-ci est soumis à un gradient thermique *(Figure 1.5 gauche)*. A l'inverse, si celui-ci est parcouru par un courant électrique, il devient un dispositif de réfrigération ou de pompage de chaleur *(Figure 1.5 droite)*.

1.1.2.2 Mise en forme et optimisation des modules :

Dispositif global :

Pour obtenir des modules efficaces, il est nécessaire de connecter un grand nombre de couples n-p afin de produire une tension acceptable. Pour cela, les contacts électriques doivent être réalisés avec des matériaux adaptés à la température d'utilisation et qui ne diffusent pas dans les autres éléments. Pour isoler électriquement ces électrodes tout en permettant le transfert de chaleur, des films de céramique sont placés de part et d'autre des jambes. Dans le cas de la réfrigération, le transfert thermique peut être optimisé en ajoutant un échangeur de chaleur au niveau de la zone chaude, ce qui permet de compenser la faible capacité calorifique de l'air par une grande surface d'échange.

Les pertes thermiques :

Malgré l'utilisation de matériaux avancés, qui présentent des facteurs de mérite élevés, les dispositifs thermoélectriques peuvent induire de faibles rendements. Si les pertes thermiques survenant au sein des éléments thermoélectriques sont difficilement maîtrisables, les pertes globales du dispositif peuvent être limitées par la conception de celui-ci. Les fuites thermiques par conduction à travers les contacts électriques peuvent être très légèrement minimisées par le choix des matériaux. Néanmoins, les fuites internes au module peuvent être efficacement réduites : la convection peut être supprimée en enrobant le dispositif dans un gel ou un solide amorphe (aérogel de silice) et le rayonnement peut être atténué en y ajoutant un colorant comme le noir de carbone.

Sélection des matériaux :

Le facteur de mérite adimensionnel ZT = f(T) admet un maximum pour une température donnée. Ceci est une propriété intrinsèque au matériau dont la connaissance permet de choisir le composé adapté aux conditions d'application.

Géométrie des branches :

Les résistances électriques R et les conductances thermiques K dépendent des dimensions des éléments (section A et longueur L) contrairement aux pouvoirs thermoélectriques α. Il est alors possible d'optimiser le facteur de mérite d'un couple n-p en ajustant le rapport de leur section efficace, $p = A_n/A_p$:

$$\mathbf{Z} = \frac{\alpha^2}{KR} = \frac{\alpha^2}{(\kappa_n.p+\kappa_p).(\frac{\rho_n}{p}+\rho_p)} \qquad \textbf{(eq 1.13)}$$

Le facteur de mérite est alors maximal lorsque la valeur de (KR) est minimale, il vient alors :

$$\mathbf{p^{optimal}} = \sqrt{\frac{\kappa_n.\rho_p}{\kappa_p.\rho_n}} = \frac{A_n}{A_p} \qquad \textbf{(eq 1.14)}$$

$$Z_{np} = Z^{max} = \left[\frac{\alpha_p - \alpha_n}{\sqrt{\kappa_n.\rho_n}+\sqrt{\kappa_p.\rho_p}}\right]^2 \qquad \textbf{(eq 1.15)}$$

1.1.2.3 Rendement et coefficient de performance :

L'efficacité d'un dispositif thermoélectrique varie selon son utilisation en tant que générateur ou en tant qu'échangeur de chaleur. De même, les paramètres devant être optimisés pour atteindre l'efficacité maximale diffèrent selon le mode de fonctionnement.

a) Rendement des générateurs thermoélectriques :

Pour un générateur thermoélectrique, son efficacité est quantifiée par son rendement η qui est défini par le rapport de la puissance électrique utile Pu sur la puissance thermique Qc échangée par le module, ou créée par effet joule au sein de celui-ci :

$$\eta = \frac{Pu}{Qc} = \frac{R_c.I^2}{K.\vec{\nabla}T + \alpha.T_c.I - \frac{1}{2}RI^2} \quad \textbf{(eq 1.16)}$$

Avec R la résistance interne, Tc la température de jonction chaude et I le courant électrique.

Le rendement η peut être optimisé en ajustant la résistance de charge Rc, ou plus généralement, le rapport R_c/R. Le rendement maximal pouvant être atteint par un générateur thermoélectrique est finalement exprimé par :

$$\eta^{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} . \frac{\sqrt{1+Z_{np}T_m} - 1}{\sqrt{1+Z_{np}T_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad \textbf{(eq 1.17)}$$

Où T_m est la température moyenne du système et $(T_c - T_f) / T_c$ est le rendement de Carnot, défini pour une machine thermique idéale. Cette équation (eq1.17) montre la proportionnalité entre le rendement du dispositif et le rendement de Carnot. Ainsi, pour obtenir un dispositif thermoélectrique idéal, la valeur de $Z_{np}T_m$ doit tendre vers l'infini.

b) « Coefficient Of Performance » (COP) des modules Peltier:

Dans le cas d'un dispositif de réfrigération, l'efficacité est évaluée par le coefficient de performance (COP), correspondant à la fraction de puissance thermique transportée Q_f par rapport à la puissance électrique consommée P :

$$\mathbf{COP} = \frac{Q_f}{P} = \frac{\alpha.T_f.I - K.\Delta T - \frac{1}{2}RI^2}{R.I^2 - \alpha.\Delta T.I} \quad \textbf{(eq 1.18)}$$

Contrairement aux générateurs, l'utilisation d'un refroidisseur peut être optimisée en agissant sur le courant appliqué, lequel permet de maximiser le COP, dont la valeur maximale est alors donnée par :

$$COP^{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} . \frac{\sqrt{1+Z_{np}T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1+Z_{np}T_m} + 1} \quad \textbf{(eq 1.19)}$$

Cette expression *(eq1.19)* montre que le COP est également proportionnel au rendement de Carnot, $T_f / (T_c - T_f)$, donné pour un réfrigérateur idéal, et amène donc à la même conclusion. Notons que dans le cas d'une pompe à chaleur, son expression devient alors $T_c / (T_c - T_f)$.

c) *Représentation des rendements et COP :*

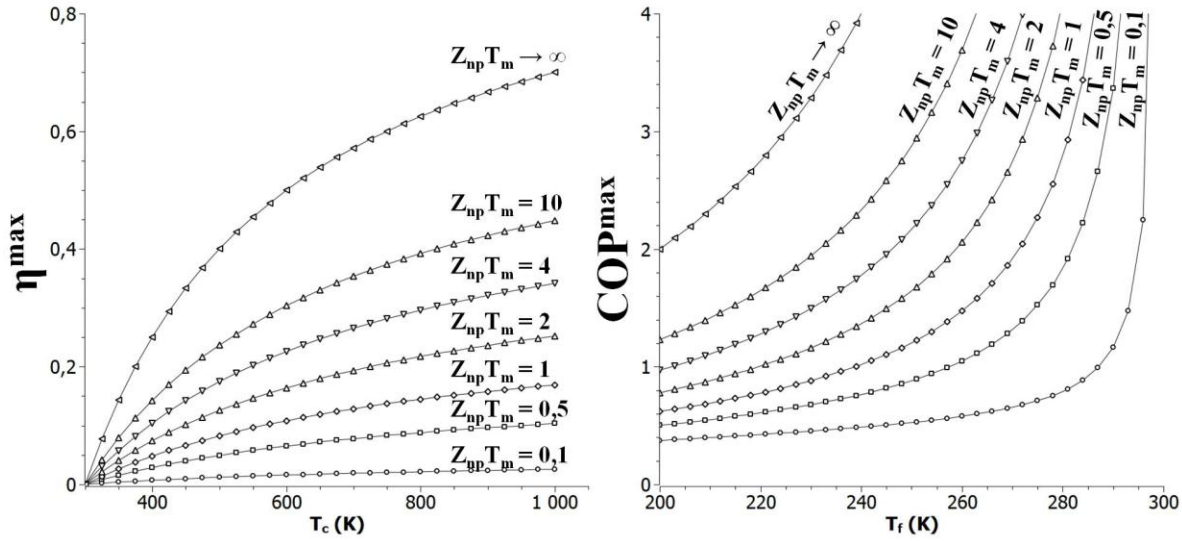


Figure 1.6 : représentations, pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$, du rendement d'un générateur thermoélectrique en fonction de T_c pour T_f maintenue à 300K, et du COP d'un réfrigérateur en fonction de T_f lorsque T_c est maintenue à 300K [2].

La Figure 1.6, présentant les rendements et COP pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$, montre toute l'importance des propriétés des matériaux dans l'efficacité des modules thermoélectriques. Toutefois, elle met également en évidence la limite de ces dispositifs, et la difficulté de s'en approcher. En effet, les systèmes thermoélectriques conventionnels possèdent des valeurs de $Z_{np}T_m$ proches de 1, bien en deçà des performances des machines thermiques. En effet, il faudrait un $Z_{np}T_m$ compris entre 2 et 3 pour rivaliser avec les systèmes de réfrigération domestique [2].

Mais malgré ces faibles rendements ou COP, qui excluent toute compétitivité avec les systèmes de génération électrique ou de réfrigération traditionnels, les modules thermoélectriques sont devenus quasiment indispensables à certaines applications ; peuvent être cités l'alimentation électronique autonome, la réfrigération, le pompage de chaleur ou encore la détection autonome de points chauds, et utilisés généralement dans des systèmes miniaturisés, des environnements hostiles ou inaccessibles à l'homme (sous-marin, technologie spatiale).

1.1.3 Les matériaux thermoélectriques :

Bien que les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson) aient été rapidement décrits et interprétés, les premières applications n'ont été rendues possibles qu'un siècle plus tard, suite aux avancées dans le domaine des semi-conducteurs. En effet, l'intérêt porté aux semi-conducteurs, principalement pour leurs propriétés électroniques modulables, a permis le développement de matériaux à forte potentialité thermoélectrique. Ainsi, dès 1950, les solutions solides de tellurure de bismuth comptaient déjà parmi les matériaux les plus prometteurs pour des applications de refroidissement ou de génération thermoélectriques.

1.1.3.1 Critères de sélection :

Les calculs effectués par Ioffé et al. [4] ont montré que de bons facteurs ZT peuvent être obtenus lorsque le niveau de Fermi E_F est proche d'un bord de bande et lorsque $(\mu/\kappa_g).(m^*)^{3/2}$ est élevé, avec m*, la masse effective des porteurs de charge. Les meilleurs candidats sont les semi-conducteurs dont les masses effectives et mobilités des porteurs sont élevées et dont la conductivité thermique de réseau est faible. Se basant sur leurs résultats empiriques, Ioffé, Goldsmid et Goodman [4-6] établissent les critères de sélection suivants :

* ***Conductivité électrique :*** Les matériaux choisis seront, de préférence, à liaisons covalentes, donc qui présentent une faible différence d'électronégativité entre les éléments constitutifs de façon à obtenir une forte mobilité des porteurs. Les semi-conducteurs à structure de bande multi-vallées possèdent des propriétés de transport intéressantes.

* ***Pouvoir thermoélectrique :*** Un coefficient Seebeck important résulte d'une densité d'états élevée au niveau de Fermi, les semi-conducteurs fortement dopés sont donc particulièrement étudiés. Mais, d'autre part, le gap doit être suffisamment élevé pour limiter la présence de porteurs minoritaires ; celui-ci doit être compris entre $5.k_B.T$ et $10.k_B.T$.

* ***Conductivité thermique :*** La contribution de la conductivité thermique de réseau est plus faible dans des structures contenant des atomes lourds et ayant un grand nombre d'atomes par maille, ou encore dans des solutions solides possédant d'importantes fluctuations en masse dans le réseau.

1.1.3.2 Matériaux « conventionnels » :

Les matériaux thermoélectriques peuvent être classés en fonction de la température correspondante à la valeur maximale de ZT *(Figure 1.7)* :

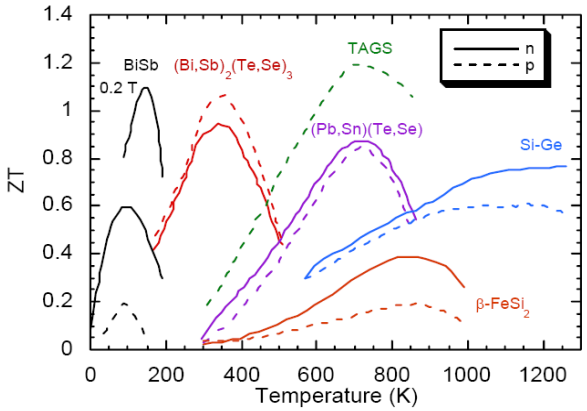


Figure 1.7 : facteur adimensionnel de mérite en fonction de la température pour les principaux matériaux thermoélectriques [2].

Les composés de $Bi_{1-x}Sb_x$ sont utilisés à basse température (150-200 K) alors que les alliages de Bi_2Te_3 : le type-n $Bi_2(Te,Se)_3$ et le type-p $(Bi,Sb)_2Te_3$ sont reconnus être les meilleurs matériaux thermoélectriques à 298 K. A température moyenne (550-750 K), on utilise généralement les TAGS $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$ qui présentent le plus haut ZT (1,2), mais également le tellure de plomb PbTe et ses alliages (PbSn)(Te,Se). Les alliages à base de

silicium et de germanium sont intéressants pour des applications à des températures supérieures à 1000 K.

1.1.3.3 Nouvelles orientations :

Après la découverte et le développement de la famille des chalcogénures de bismuth au cours des années 50, on a assisté à une stagnation du facteur de mérite jusqu'au milieu des années 90. Depuis, de remarquables progrès ont été réalisés notamment grâce à de grandes avancées dans le domaine des nanotechnologies, de l'élaboration de nanocomposites ou de matériaux nanostructurés.

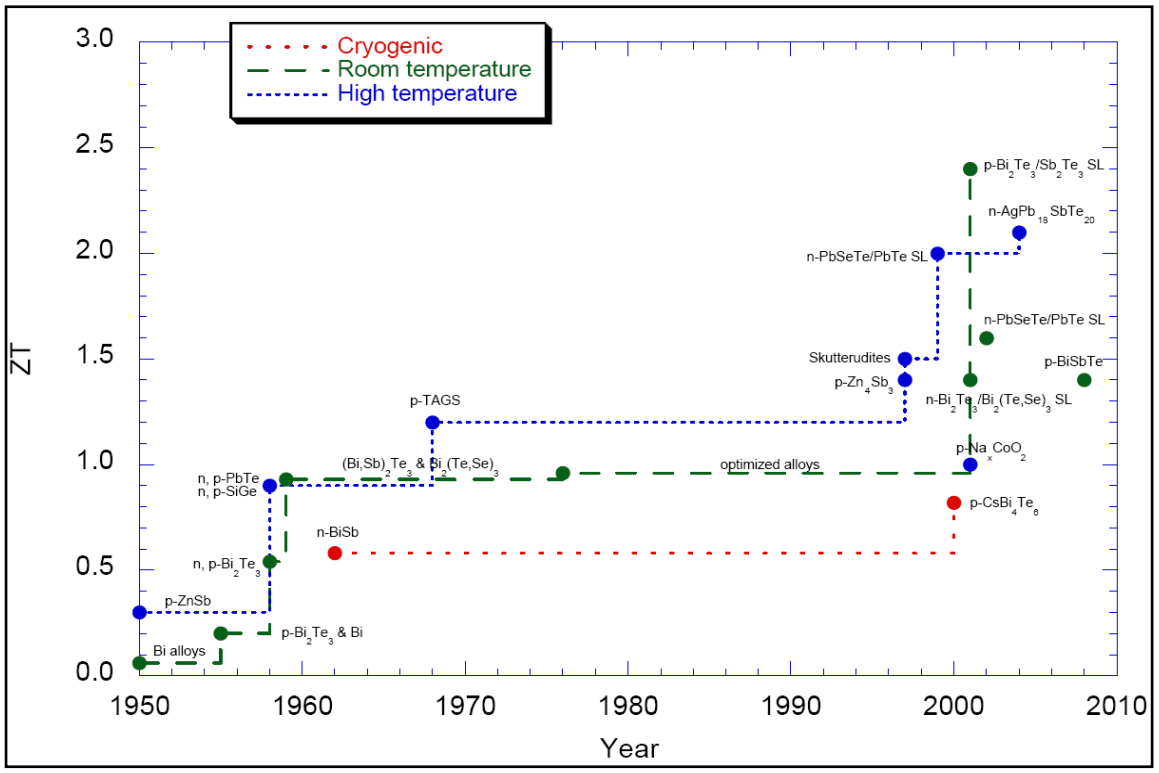


Figure 1.8 : évolution chronologique de la valeur maximale de ZT pour les matériaux thermoélectriques à basse, moyenne ou haute température, depuis les années 1950 [1].

De nombreux matériaux, faisant actuellement l'objet de recherches, pourraient être très prometteurs pour des applications thermoélectriques. Les principaux développements sont axés, d'une part sur les nanostructures, qui pourraient offrir la possibilité d'augmenter le coefficient Seebeck et de diminuer la conductivité thermique indépendamment de la conductivité électrique, et d'autre part sur la recherche de matériaux « avancés », qui présenteraient les propriétés thermiques proche d'un verre et des propriétés électriques proche d'un métal [7].

Les récents développements ont donc eu pour objectif l'amélioration du facteur de mérite en faisant varier les propriétés du matériau, plus particulièrement par la diminution de la conductivité thermique de réseau κ_g car celle-ci a peu d'influence sur les propriétés électriques. Pour cela, il est possible, entre autre, de diminuer la taille des grains, insérer des impuretés ou créer des lacunes afin de créer des sites ou des interfaces de diffusion des phonons.

1.1.4 Les matériaux nanostructurés :

La conductivité thermique étant reliée à la conductivité électrique, elle-même connectée au coefficient Seebeck via la densité de porteurs, la marge d'amélioration du facteur de mérite parait limitée pour les matériaux massifs. En 1993, de par leurs contributions théoriques, Hicks et Dresselhaus [8, 9] ont énoncé la possibilité de mettre à profit les effets de taille pour l'optimisation de Z. En effet, ceux-ci offrent l'opportunité de faire varier S, σ et κ presque indépendamment les uns des autres. A l'échelle nanoscopique, les dimensions des objets constituent alors de nouveaux paramètres ajustables qui agissent directement sur les propriétés thermoélectriques.

1.1.4.1 Généralités :

Le terme de nanostructures est approprié lorsqu'au moins une dimension du matériau est représentée à l'échelle nanométrique (<100 nm). Les matériaux sont alors classés en quatre catégories, selon leur dimensionnalité :

- 3D : les matériaux massifs ou *« bulk »* : solides nanoporeux, nanocomposites ;

- 2D : les films minces ou *« quantum wells »*, super-réseaux *« super-lattices »* ;

- 1D : les nanotubes (fullerènes), nanofils ou *« quantum wires »* ;

- 0D : les agrégats, nanoparticules ou « *quantum dots* ».

La réduction, jusqu'à l'échelle nanométrique, d'une ou plusieurs dimensions du cristal engendre des fluctuations de ses propriétés physiques et chimiques. Deux effets de taille ont été identifiés comme étant à l'origine de ces variations : les effets de surface et le confinement quantique, tous deux susceptibles d'améliorer le facteur de mérite du matériau.

Effets de surface :

Les interfaces sont des zones de déséquilibre résultant de l'asymétrie des forces cristallines. Elles constituent alors des surfaces de diffusion qui affectent les propriétés de transport. Pour les nanomatériaux, la prépondérance des interfaces face au volume conduit à une augmentation des taux de relaxation des phonons et/ou des porteurs de charge. D'autre part, Balandin et al. [10] suggèrent que les limites imposées par les interfaces peuvent conduire au confinement spatial des phonons acoustiques, phénomène résultant de la proximité des phonons de cœur avec les phonons surfaciques.

Confinement quantique des porteurs :

L'excitation électronique d'un semi-conducteur forme une paire électron-trou en interaction coulombienne (exciton Mott-Wannier) qui est généralement délocalisée d'une longueur supérieure au paramètre du réseau [11]. Lorsqu'au moins une dimension du monocristal est inférieure au diamètre de Bohr de l'exciton, celui-ci se retrouve alors piégé par une force de confinement. Les rayons de Bohr de l'électron $\boldsymbol{a_{ex}^{e}}$, du trou $\boldsymbol{a_{ex}^{h}}$ et de l'exciton $\boldsymbol{a_{ex}}$ de Bi_2Te_3 sont donnés par :

$$\boldsymbol{a_{ex}^{e} = a_H . \frac{m_0}{m_e} . \varepsilon \approx 83,1 \text{ Å}} \qquad \textbf{(eq 1.20)}$$

$$a_{ex}^{h} = a_H . \frac{m_0}{m_h} . \varepsilon \approx 60,3 \text{ Å} \quad \textbf{(eq 1.21)}$$

$$a_{ex} = a_H . \frac{m_0}{\mu} . \varepsilon = a_H . m_0 . \varepsilon . \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) \approx 143,4 \text{ Å} \quad \textbf{(eq 1.22)}$$

Où a_H = 0,53 Å est le rayon de Bohr de l'hydrogène, m_0 est la masse de l'électron, m_e = 0,37.m_0 et m_h = 0,51.m_0 sont les masses effectives de conduction et de valence [12, 13], respectivement, et ε = 58 est la constante diélectrique du matériau [13].

Lorsque l'exciton est confiné dans la structure, c'est-à-dire lorsqu'au moins une des dimensions est inférieure au rayon de Bohr de l'exciton, il s'ensuit d'importants changements des propriétés électroniques du matériau résultant de perturbations dans la structure de bande. Cela se manifeste par l'élargissement de la bande interdite [14] et par l'apparition de niveaux d'énergie discrets, impliquant une modification de la dispersion des porteurs de charge selon les directions de confinement.

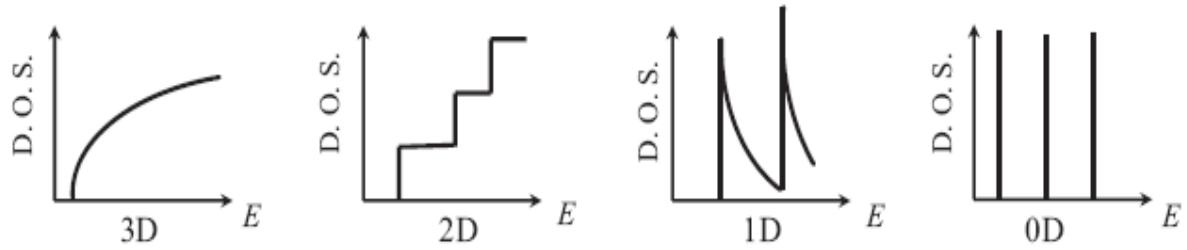


Figure 1.9 : densité d'états électroniques pour un semi-conducteur massif (3D), un film quantique (2D), un nanofil (1D) et une boite quantique (0D) d'après [15].

1.1.4.2 Intérêts pour la thermoélectricité :

a) Effet du confinement quantique sur ZT :

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

Hicks et Dresselhaus [8, 9] considèrent alors un matériau anisotrope réduit à une seule bande, la bande de conduction. Ils supposent également que cette bande est parabolique et qu'elle possède une vallée unique. Ils expriment alors la dispersion électronique :

Dimensionnalité	Relations de dispersion électronique
Massif (3D)	$\varepsilon(k_x k_y k_z) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z}$
Nanofilms (2D)	$\varepsilon(k_x k_y k_z) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z a^2}$
Nanofils (1D)	$\varepsilon(k_x k_y k_z) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_y a^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z a^2}$

eq 1.23 : relations de dispersion électronique dans le cas d'un solide massif (3D), un film mince (2D) d'épaisseur a ou un nanofil (1D) de section a^2

Enfin, ils supposent alors une conduction selon la direction x, laquelle présente un taux de relaxation des porteurs de charge constant, et réécrivent alors le facteur de mérite en termes de fonctions de distribution de Fermi-Dirac :

$$\boldsymbol{F_i = F_i(\zeta^*) = \int_0^\infty \frac{x^i dx}{e^{(x-\zeta^*)}+1}} \qquad \textbf{\textit{(eq 1.24)}}$$

Où $\zeta^* = \zeta/k_BT$ est le potentiel chimique réduit, relatif aux bords de bandes.

Facteur adimensionnel de mérite	Coefficient B
$Z_{3D}T = \frac{\frac{3}{2}\left(\frac{5F_{3/2}}{3F_{1/2}} - \zeta^*\right)^2 F_{1/2}}{\frac{1}{B_{3D}} + \frac{7}{2}F_{5/2} - \frac{25F_{3/2}^2}{6F_{1/2}}}$	$B_{3D} = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2k_BT}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{k_B^2 T\mu_x}{e\kappa_r}\left(m_x m_y m_z\right)^{1/2}$
$Z_{2D}T = \frac{\left(2\frac{F_1}{F_0} - \zeta^*\right)^2 F_0}{\frac{1}{B_{2D}} + 3F_2 - \frac{4F_1^2}{F_0}}$	$B_{2D} = \frac{1}{2\pi a}\left(\frac{2k_BT}{\hbar^2}\right)\frac{k_B^2 T\mu_x}{e\kappa_r}\left(m_x m_y\right)^{1/2}$
$Z_{1D}T = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{3F_{1/2}}{F_{-1/2}} - \zeta^*\right)^2 F_{-1/2}}{\frac{1}{B_{1D}} + \frac{5}{2}F_{3/2} - \frac{9F_{1/2}^2}{2F_{-1/2}}}$	$B_{1D} = \frac{2}{\pi a^2}\left(\frac{2k_BT}{\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{k_B^2 T\mu_x}{e\kappa_r} m_x{}^{1/2}$

eq 1.25 : Expressions de ZT en termes de fonctions de distribution de Fermi-Dirac pour un matériau massif, un film quantique et un nanofil [8, 9].

Le coefficient B_{3D} pour un matériau massif *(eq 1.25)* est principalement déterminé par les propriétés intrinsèques du matériau et ses variations peuvent être négligées tant que la structure de bande n'est pas modifiée ; par un fort dopage par exemple. Le facteur de mérite dépendra alors exclusivement du potentiel chimique réduit, lequel peut être optimisé par un dopage adéquat (densité de porteurs, position du niveau de Fermi).

En revanche, les coefficients B, obtenus pour un film quantique (B_{2D}) et un nanofil de section carré (B_{1D}), augmentent lorsque les dimensions de confinement diminuent ; ce qui conduit à l'augmentation de ZT. Ainsi, si B_{2D} est inversement proportionnel à l'épaisseur du film [8] et B_{1D} est inversement proportionnel à la section du nanofil [9], on peut émettre l'hypothèse que $Z_{1D}T > Z_{2D}T > Z_{3D}T$ [15].

b) *Effets de surface :*

Les effets de surface peuvent conduire à la diminution de la conductivité thermique de réseau, alors que les perturbations sur la conductivité électrique sont jugées moins importantes. Cela peut s'argumenter par la différence de longueur d'onde des électrons (≈ 10 nm) et des phonons (< 1 nm) [15]. Ainsi, les réflexions diffuses aux interfaces seront plus fréquentes pour les phonons dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des imperfections et défauts de surface. Les électrons, de plus grande longueur d'onde, subiront

principalement des réflexions spéculaires, lesquelles apportent un terme moins résistif que les réflexions diffuses subies par les phonons.

Pour prendre en compte cet effet et lorsque la dimension caractéristique du cristal (a) est inférieure au libre parcours moyen des phonons l_g dans le matériau massif, Hicks et Dresselhaus [8, 9] prennent comme hypothèse que la distance **a** est la valeur limite du libre parcours moyen, écrivant alors $l_g = a$.

En 1998, Balandin et Wang [10] étendent ce modèle en proposant un phénomène complémentaire ; le confinement spatial des modes de phonons acoustiques. Celui-ci entraine une chute de la conductivité thermique de réseau suite à l'augmentation du taux de relaxation des phonons, résultat de la diminution de la vélocité des paquets d'onde et de la modification de la dispersion des phonons.

Lors de simulations de dynamique moléculaire, Qiu et al. [16] arrivent aux mêmes conclusions et montrent que les phonons de surface influent sur la dispersion des phonons acoustiques de cœur, lesquels tendent alors à occuper des états de plus faible énergie. Dans ces conditions, l'influence de la température sur la conductivité thermique est moins importante, ce qu'ils attribuent à la raréfaction des processus Umklapp. Enfin, en ajoutant des imperfections de surfaces dans leurs modèles, ces derniers soulignent la contribution de la rugosité des interfaces dans la diminution de la contribution de réseau au transport de chaleur.

1.1.4.3 Nanostructures thermoélectriques : état de l'art

c) Approche théorique, résultats des simulations :

Suite aux simulations effectuées pour des films ou des nanofils de tellurure de bismuth, Hicks et Dresselhaus [8, 9] soutiennent la possibilité d'améliorer le facteur de mérite d'un facteur 10 pour des films et d'un facteur 28 pour des nanofils lorsque la dimension caractéristique **a** est fixée à 5Å. De façon complémentaire, Balandin et Wang [10] prévoient une hausse résultant du confinement spatial des phonons ; celui-ci pouvant mener à doubler la valeur de ZT par la seule diminution de la conductivité thermique de réseau. Singh et Bhandari [17] prennent en considération le confinement des phonons et l'impact des interfaces sur le transport électronique. Ils annoncent alors, pour des nanofils polycristallins de tellurure de bismuth, des facteurs de mérite de 1,75 et 1,2 pour des diamètres de 10 et 20 nm respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus par Bejenari [18], toutefois, ce dernier observe un décalage de la valeur maximale de ZT vers de plus hautes températures.

d) Mesure des propriétés thermoélectriques des nanostructures :

Si plusieurs études théoriques et simulations ont prédit une hausse du facteur de mérite, très peu de mesures expérimentales viennent confirmer ces résultats. Néanmoins, certains travaux reportent déjà des hausses significatives qui viennent conforter les prédictions théoriques. Ceux-ci concernent principalement les structures super-réseaux et certains nanocomposites, de dimension globale macroscopique. En revanche, la littérature recense très peu de mesures thermoélectriques de structures unidimensionnelles. En effet, les très faibles

dimensions requises à une amélioration appréciable de ZT sont difficilement accessibles par les procédés actuels d'élaboration et de caractérisation.

Les effets des interfaces sur la conductivité thermique avaient déjà été démontrés expérimentalement, en 1987, par Yao et al. avec des empilements de couches minces de AlAs/GaAs [19], puis plus tard par Boikov et al. avec des films nanocristallins [20].

Toutefois, les premiers résultats expérimentaux qui ont démontré une amélioration des propriétés électroniques ont été présentés par Hick et al. [21], en 1996, pour un super-réseau de type n. En alternant des couches quantiques de PbTe et de $Pb_{(1-x)}Eu_xTe$, une augmentation de $\sigma\alpha^2$ devient observable lorsque l'épaisseur des couches est inférieure à 4 nm. Des comportements similaires ont été mesurés pour le système p-PbTe/Te, par Harman et al. en 1999 [22], ou encore sur le système Si/SiGe, par Koga et al. en 2000 [23].

En 1997, Venkatasubramanian et col. [24] ont conçu un super-réseau en superposant des films de Bi_2Te_3 et de Sb_2Te_3 d'épaisseurs comprises entre 1 et 10 nm. Ils ont alors mis en évidence une diminution de la conductivité thermique pouvant atteindre un facteur cinq par rapport à l'homologue massif de même composition. En 2000, il annonce des facteurs de mérite de 2,4 pour cette structure de type-p [25]. Depuis, de nombreux travaux relatent de la diminution de la conductivité thermique de réseau au sein de ces structures multi-couches. On peut citer, entre autre, les systèmes InP/InGaAs, caractérisés par Huxtable et al. en 1999 [26], n-PbTe/$PbSe_{0,25}Te_{0,75}$ de Caylor et al. [27]….

Pour accentuer encore la diffusion des phonons, le contrôle de la rugosité et des défauts aux interfaces semble très encourageant. Par ailleurs, la plus haute valeur de ZT publiée jusqu'à nos jours a été obtenue par Harman et al. [28] qui reportent, en 2005, des valeurs de ZT pouvant atteindre 3,5 pour un super-réseau formé de couches $PbSe_{1-y}Te_y$ et PbTe, à l'interface desquelles ont été insérées, de manière ordonnée, des boîtes quantiques de bismuth.

Les publications relatant des propriétés thermoélectriques de structures unidimensionnelles sont plus rares en raison de la difficulté expérimentale des mesures. Parmi celles-ci apparaissent des résultats prometteurs qui apportent la preuve expérimentale de l'influence des dimensions et de la rugosité des nanofils sur la conductivité thermique.

En 2008, Hochbaum et al. [29] enregistrent, pour des nanofils rugueux de silicium de 50 nm de diamètre, une chute de κ pouvant atteindre un facteur 100 ; approchant alors de très près la valeur du silicium amorphe. S'ils déterminent un facteur de mérite modeste (ZT = 0,6), le gain obtenu par rapport au matériau massif est considérable.

Au même moment, Boukai et al. [30] reportent, pour des nanofils de silicium lisses cette fois-ci, des réductions de la conductivité thermique d'un facteur 100 pour un diamètre de 20 nm, et jusqu'à un facteur 200 pour un diamètre de 10 nm. Plus important, pour des concentrations de porteurs comparables, ils mesurent d'impressionnantes élévations du pouvoir thermoélectrique. Un coefficient Seebeck de 400 μV/K à 200K a été évalué pour des nanofils de 10 nm, une valeur au moins deux fois plus élevée que celle du matériau massif. Finalement, ils publient un facteur de mérite maximal proche de 1, montrant que le silicium peut devenir un thermoélectrique intéressant à l'échelle nanométrique.

Pour les nanofils thermoélectriques conventionnels, seuls quelques auteurs signalent une baisse de la conductivité thermique [31, 32]. Bien que les mesures de propriétés électroniques aient été plus nombreuses, aucune conclusion décisive n'a pu être émise en raison d'une importante disparité des résultats, liée au large éventail des techniques employées. On peut citer toutefois les résultats positifs de Wang et al. [33] et Mannam et al. [34] qui ont mesuré, respectivement, des coefficients Seebeck de 270 µV/K à 306 K pour des nanofils de Bi_2Te_3, et de -318 µV/K à 300 K sur des nanofils de $Bi_{2,25}Te_{2,75}$. Mais les mesures à cette échelle restent particulièrement délicates et demandent à être validées par des apports expérimentaux supplémentaires.

e) Méthodes d'élaboration de nanostructures thermoélectriques :

Si les films quantiques sont généralement formés par des méthodes de croissance lente (Molecular Beam Epitaxy (MBE) [22, 23], Metal Organic Vapor Phase Deposition (MOCVD) [24, 26], évaporation thermique [27]…) et les billes quantiques par des méthodes de croissance contrôlée (mécanismes électrochimique-chimique consécutifs [35], synthèse colloïdale [36], MBE sélective [37], Metal Organique Vapor Phase Epitaxy [38]), les nanofils sont, le plus souvent, obtenus en remplissant des pores tubulaires nanométriques par électrodéposition. Ce concept a été proposé pour la première fois en 1970, par Possin [39], optimisé par William et al. en 1984 [40], pour la fabrication de nanofils d'argent, puis largement décrit par Martin en 1994 [41]. En 1993, le groupe de J.D. Klein [42], applique ce procédé à l'élaboration de nanofils semi-conducteurs de CdSe au sein de matrices d'alumine poreuses. Les nanofils sont tous orientés dans la même direction suivant l'épaisseur de la matrice poreuse. Toujours par l'intermédiaire de matrices nanoporeuses, il est possible d'élaborer des nanofils d'excellente qualité cristalline par injection, puis cristallisation de matériau liquide [43-45] dans une matrice poreuse. L'équipe de M. Dresselhaus [43] a réalisé des structures unidimensionnelles de bismuth et d'alliages $Bi_{1-x}Sb_x$. Des nanofils monocristallins de diamètres inférieurs à 100 nm ont pu être synthétisés par cette méthode [44]. Toutefois, il est également possible de remplir ces cavités par voie électrochimique, la membrane jouant le rôle d'électrode de travail et imposant la géométrie de l'électrodépôt. Cette méthode sera développée dans le second chapitre.

Si les nanofils occupent les pores sur toute leur longueur, alors ceux-ci peuvent être électriquement contactés à leurs extrémités en recouvrant chacune des faces de la matrice hôte par un matériau conducteur. Finalement, en connectant des zones de type p et de type n, il est possible de réaliser un module Peltier dont les multiples jambes sont déjà isolées de l'environnement extérieur [46]. Au vue de l'épaisseur des membranes nanoporeuses (10 à 100 µm), cette approche peut être envisagée, à l'heure actuelle, pour la conception de systèmes miniaturisés, tels que les capteurs de température, les micro-refroidisseurs, et des systèmes microélectroniques autonomes de basse consommation.

L'obtention de nanofils peut se faire également sans l'utilisation de matrices poreuses, comme par exemple, par méthode solvothermale [47, 48], par réaction chimique en solution assistée par ultrason [49], par croissance directe assistée par surfactant [50], ou encore en milieu organique à haute température [51]. Il est à signaler, plus particulièrement, les travaux de Menke [52, 53] qui consistent en l'électrodéposition sur un substrat de graphite pyrolytique

hautement orienté (Highly Oriented Pyrolytic Graphite HOPG). Puisque ce substrat développe une très forte anisotropie de la conductivité électrique, la déposition a lieu uniquement sur certains plans cristallographiques du graphite. Ainsi, si la surface du substrat décrit des marches, la croissance électrochimique s'effectue le long de celles-ci et conduit à la formation de nanofils disposés parallèlement au substrat. De cette manière, les auteurs ont réalisé des nanofils de tellurure de bismuth, de diamètres compris entre 30 à 300 nm et de longueurs pouvant atteindre 1 mm. Il convient d'indiquer également la méthode récente et originale développée par l'équipe de W. Lee [54-56], qui consiste en une croissance spontanée de nanofils de bismuth perpendiculairement à un substrat. Cette croissance est provoquée au cours du traitement thermique d'un film polycristallin de bismuth, porté à une température proche du point de fusion. Le substrat étant constitué de deux couches (SiO_2/Si) qui présentent une nette différence d'expansion thermique, la montée en température va entrainer une déformation de ce dernier. Cette déformation est à l'origine de contraintes au sein du film de bismuth, qui se traduisent par des forces de compression entre les grains. La relaxation de ces forces s'effectue alors par l'allongement des grains dans la direction normale au substrat. Les nanostructures obtenues sont monocristallines et leurs dimensions dépendent de la taille des cristallites de départ [54].

1.2 Les chalcogénures de bismuth :

Depuis 1954, le tellurure de bismuth Bi_2Te_3 est un semi-conducteur particulièrement étudié et employé pour des applications thermoélectriques. En associant le bismuth, semi-métal de la colonne V, avec le tellure, chalcogène de la colonne VI, Donges [57] a obtenu un semi-conducteur à faible gap (Eg = 0,13 eV [58]), dont le facteur de mérite ZT à température ambiante est le plus élevé parmi les matériaux étudiés. Plus tard, Ioffé et al. [59, 60] élaborent des composés ternaires $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ sous la forme de solutions solides par la substitution d'atomes de bismuth par de l'antimoine (type p), ou d'atomes de tellure par du sélénium (type n). Ces composés permettent d'abaisser la conductivité thermique, par des fluctuations de masse du réseau, sans influer sur les propriétés électriques. De plus, ils permettent, par l'effet du dopage, d'ajuster l'énergie du niveau de Fermi afin d'optimiser le coefficient Seebeck.

1.2.1 Cristallochimie :

1.2.1.1 Structure cristallographique

D'après les valeurs d'électronégativité selon Pauling, voisines pour le Bi (2,02) et le Te (2,09), le tellurure de bismuth stœchiométrique (Bi_2Te_3) est considéré comme un solide iono-covalent. Celui-ci cristallise dans un système rhomboédrique simple appartenant au groupe d'espace D_{3d}^5 (classe R$\bar{3}$m, Bravais n°166) [61, 62], la cellule unité contient alors deux atomes de bismuth et trois atomes de tellure. Toutefois, il est plus commode de le représenter dans une maille hexagonale qui met en évidence la structure lamellaire résultant de la succession de couches d'atomes de la même espèce. Ces couches sont disposées perpendiculairement à l'axe ternaire du cristal (axe $\vec{c}$), et selon le quintet de base suivant : **$Te^{(1)}$-Bi-$Te^{(2)}$-Bi-$Te^{(1)}$**. Le paramètre c_h est alors constitué de l'empilement de trois quintets de

base. Bien que les paramètres de réseau aient été déterminés par Francombe [62] à a_h = 4,3835 ± 0,0005 Å et c_h = 30,487 ± 0,001 Å, des mesures ont révélé des variations de ceux-ci en fonction de la composition [63]. Les mailles rhomboédrique et hexagonale sont représentées ci-après *(Figure 1.10)* :

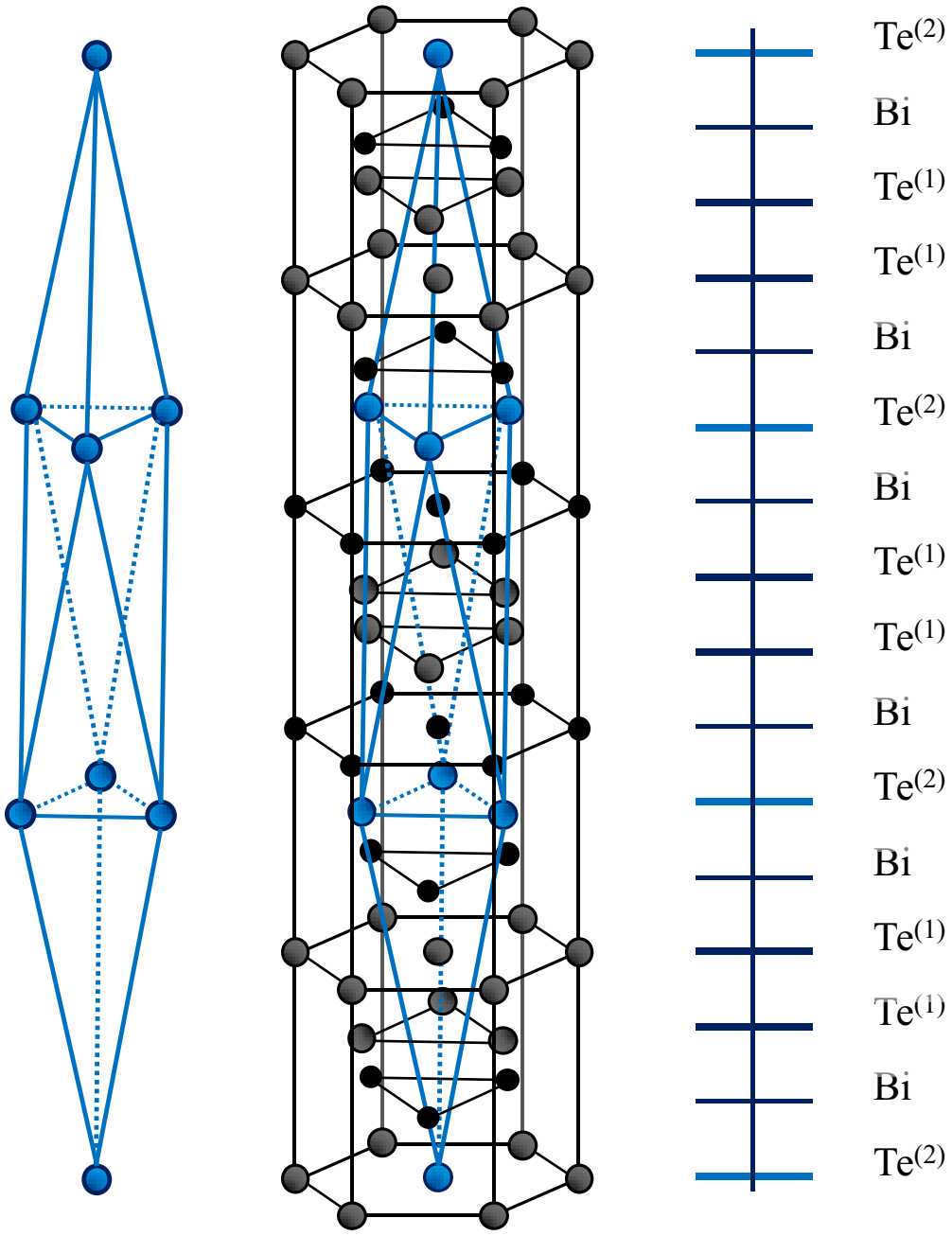


Figure 1.10 : Structure cristalline de Bi_2Te_3 selon sa représentation rhomboédrique (gauche), ou représentée par la maille hexagonale (droite).

Les coordinences des différents sites sont les suivantes : les atomes $Te^{(1)}$ sont disposés dans des sites octaédriques composés de 3 $Te^{(2)}$ et de 3 Bi, les atomes $Te^{(2)}$ sont, quant à eux, dans des sites octaédriques composés de 6 Bi et les atomes Bi sont dans des sites octaédriques composés de 3 $Te^{(2)}$ et de 3 $Te^{(1)}$.

Il est important de faire la distinction entre les liaisons à l'intérieur du quintet et celles établies entre quintets. D'une part, les liaisons internes sont de type iono-covalent avec une

faible ionicité. On peut noter également que les liaisons Bi – $Te^{(1)}$, les plus courtes du cristal, sont plus fortes que les liaisons Bi – $Te^{(2)}$. D'autre part, les liaisons $Te^{(1)}$-$Te^{(1)}$ sont considérées de type Van der Waals [64, 65]. Ces liaisons sont les plus faibles et les plus longues du cristal, en raison du caractère faiblement ionique des atomes de tellure. De ce fait, la répulsion électrostatique qui existe entre deux atomes de tellures voisins force à considérer des interactions coulombiennes avec les couches profondes du quintet [66].

Il résulte de cette structure une importante anisotropie des propriétés ainsi qu'une facilité de clivage suivant les plans (001). Dans la suite de ce chapitre, nous parlerons alors de propriétés « parallèles » à ces plans et « perpendiculaires » (parallèles à l'axe $\vec{c}$).

1.2.1.2 Diagramme de phase :

Le tellurure de bismuth est un semi-conducteur d'aspect grisâtre, dont les propriétés électroniques et thermiques sont intimement liées à la composition exacte du matériau. En effet, un écart à la stœchiométrie implique la formation de défauts ponctuels, électriquement actifs, dans le réseau cristallin. L'analyse du diagramme de phase du système bismuth-tellure [67] semble donc nécessaire à l'appréhension de ces propriétés :

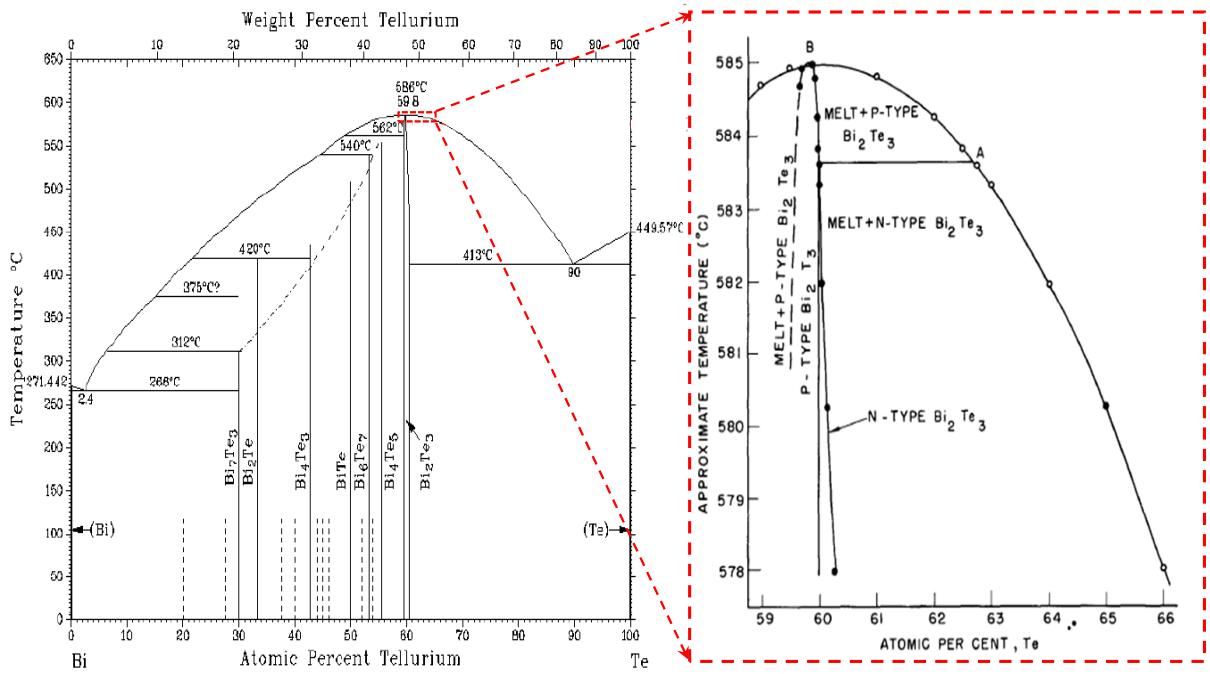


Figure 1.11 : diagramme de phase du système binaire du bismuth et du tellure [67].

La température de fusion, obtenue par Zhukov [68], est de 585°C pour le composé stœchiométrique. Le diagramme de phase présenté *(Figure 1.11)*, fait apparaitre un étroit domaine de composition (de 59,8 à 60,2 % at. de Te) pour lequel l'existence d'une solution solide $Bi_{2+x}Te_{3-x}$ est démontrée. Si le liquidus présente un excès d'un des composants et que celui-ci est refroidi lentement, la solution solide se dissocie pour former des grains et des joints de grains. En revanche, il est possible, lors d'un refroidissement rapide, de stabiliser une solution solide sursaturée [69]. Cela montre qu'il est possible d'obtenir une importante densité de défauts natifs thermodynamiquement stables et permet donc de dépasser les limites prédites par le diagramme de Satterthwaite et Ure [67].

Les écarts à la stœchiométrie entraînent l'apparition de défauts dans la structure : des défauts d'empilement, qui se manifestent généralement par une succession de couches de bismuth, et, plus généralement, des défauts ponctuels (défauts de Kröger). Trois types de défauts ponctuels peuvent être cités : les lacunes sur des sites du réseau (V_A), des atomes insérés dans des sites interstitiels (A_i), ou encore des défauts d'antisite (A_B), un atome A sur un site B. Ainsi, un excès de bismuth est attribué soit à des lacunes sur des sites de tellure (V_{Te}) [12], soit à des défauts d'antisite (Bi_{Te}) [70, 71]. Ces défauts sont électriquement actifs et vont affecter les propriétés du composé en fonction du caractère donneur ou accepteur d'électrons. Le type de porteurs majoritaires du composé dépend alors de la nature des défauts prédominants : un composé est de type p est obtenu pour un pourcentage atomique de tellure inférieur à 62,8 %, et, à l'inverse, un composé de type n est obtenu si ce pourcentage est supérieur [72, 73].

1.2.2 Propriétés physiques :

En plus d'être liées à la température et à l'orientation du cristal, nous avons vu que les propriétés électroniques et thermiques du tellurure de bismuth sont gouvernées par la concentration en porteurs, c'est à dire du type et de l'abondance des défauts dans la structure.

1.2.2.1 Structure de bande :

De nombreux auteurs se sont penchés sur la détermination, théorique ou expérimentale, de la structure de bande du tellurure de bismuth [74-77]. Celle-ci s'est fréquemment trouvée être sujet à controverses en raison de la complexité du réseau qui implique une forte anisotropie des propriétés de transport, et de la forte dégénérescence qui résulte de concentrations de porteurs élevées.

Nous ne proposerons pas, ici, une description exhaustive de ces travaux. Nous nous attacherons uniquement à fournir les principales caractéristiques de la structure de bande dans le but de mieux appréhender les propriétés de transports du matériau.

Notons tout d'abord que la forte anisotropie et les divers éléments de symétrie du cristal ont conduit à l'élaboration d'un modèle de bande à 12 vallées équivalentes : 6 vallées pour la bande de conduction et 6 autres pour la bande de valence [76] ; rappelons que les structures de bande multivallées sont généralement favorables à la thermoélectricité. En s'appuyant sur les résultats de Kohler [78] sur la non-parabolicité des bandes, Gryaznov [79] a établi un modèle où les maxima de la bande de valence et les minima de la bande de conduction ne sont pas situés aux mêmes valeurs de vecteur d'onde $\vec{k}$; impliquant des transitions interbandes de type indirect. Ceci permet d'expliquer la large différence de masse effective entre la bande de valence et la bande de conduction ainsi que la variation des taux d'anisotropie en fonction de la concentration en porteurs [58, 74]. Les valeurs de masse effective variant en fonction de l'énergie Fermi, elles sont donc affectées par le taux de dopage du semi-conducteur et, plus faiblement, par la température.

Propriété	Valeurs	Références
Masse effective électrons m_{e^-}*	0,37 m_0 à 77K et 0,58 m_0 à 293K	Goldsmid, 1964 [12]
Masse effective trous m_{h^+}*	0,51 m_0 à 77K et 1,07 m_0 à 293K	Goldsmid, 1964 [12]
Gap	0,13 eV à 293K (-9,5.10^{-5} eV/K)	Greenaway, 1965 [58]
Energie de Fermi (*comprise dans le gap*)	60 meV (300-470 K)	Das, 1988 [80]

Tableau 1.1 : principales caractéristiques de la structure de bande du tellurure de bismuth.

1.2.2.2 Propriétés de transport :

f) Influence de la température :

Il a été montré précédemment que les propriétés thermoélectriques dépendent de la température et que le facteur de mérite adimensionnel atteint un maximum pour une valeur donnée, propre au matériau. Pour le tellurure de bismuth, le meilleur compromis entre α, σ et κ apparait pour des températures comprises entre 300 et 400 K (Figure 1.7).

Le coefficient Seebeck évolue en fonction de la température, en accord avec l'équation de Mott (eq.1.2), et atteint un maximum situé entre 300 et 350 K pour les composés de type n et de type p [81-84].

La conductivité électrique est maximale et quasi-constante pour de très basses températures (T < 77 K), conséquence d'une faible énergie de bande interdite et de la rareté des collisions entre porteurs de charge et phonons [67, 75, 82, 83]. En effet, dans cette région la diffusion des porteurs de charge est dominée par la diffusion par les défauts. Pour des températures supérieures, c'est la diffusion par les phonons acoustiques qui prédomine et une hausse de la température entraine une diminution de la mobilité, et donc de la conductivité électrique. Les mobilités des porteurs à 293 K ont été évaluées à 1200 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les électrons [75] et à 500 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les trous [85].

La conductivité thermique du tellurure de bismuth présente des composantes réseau et électronique d'importances équivalentes [67, 70, 84, 86-89]. La conductivité thermique de réseau est maximale à 8 K lorsque les interactions phonon-phonon sont négligeables. Lorsque la température augmente, la contribution de réseau diminue [88]. A température ambiante, Fleurial et al. [90] ont reporté une conductivité thermique comprise entre 2 et 3,3 $Wm^{-1}K^{-1}$ incluant une contribution de réseau de 1,7 $Wm^{-1}K^{-1}$ pour des échantillons monocristallins de type n. Au-delà de 300K, la conductivité thermique croît à nouveau, ce qui est attribué à la formation de paires électron-trou qui contribuent au transport thermique ; c'est la conductivité thermique ambipolaire [67].

g) Concentration en porteur et anisotropie :

Les considérations cristallochimiques et les études de structure de bande ont mis en évidence l'impact de la concentration en porteurs, et donc de la composition du matériau, sur

les propriétés thermoélectriques. De plus, le réseau cristallin implique l'anisotropie de ces propriétés ; anisotropie dont le degré dépend lui-même de la densité de porteurs [58, 72-74].

Signalons tout d'abord que le pouvoir thermoélectrique est habituellement considéré comme étant isotrope. Goldsmid et Dennis [81, 83] ont montré que la différence entre les deux orientations, parallèle ou perpendiculaire à l'axe ternaire, n'excède guère 10%. Si le maximum du coefficient Seebeck pour le type-p est parfaitement indépendant de l'orientation, il n'en est pas de même pour le type n, qui présente une amélioration de 10% de ce maxima pour l'orientation parallèle [81].

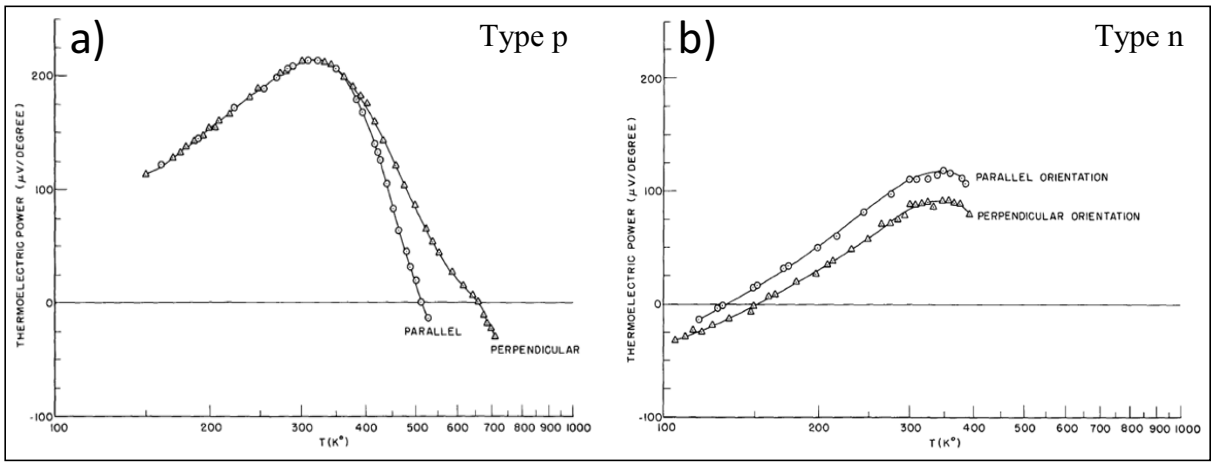


Figure 1.12 : Coefficient Seebeck en fonction de la température pour Bi_2Te_3 (a) de type p et (b) de type n [81].

L'anisotropie de la conduction électrique, ainsi que celle de la conduction thermique on été mesurées et décrites par Drabble [76] et Goldsmid [12] respectivement. Toutefois, une étude plus précise a été réalisée par Fleurial durant ses travaux de thèse [73]. Il s'est attaché à décrire l'effet de la composition sur les propriétés thermoélectriques ainsi que sur l'anisotropie des conductivités thermique et électrique. Il met alors en évidence l'influence de la densité de porteurs sur les taux d'anisotropie électrique et thermique, ainsi que leurs répercussions sur le facteur de mérite :

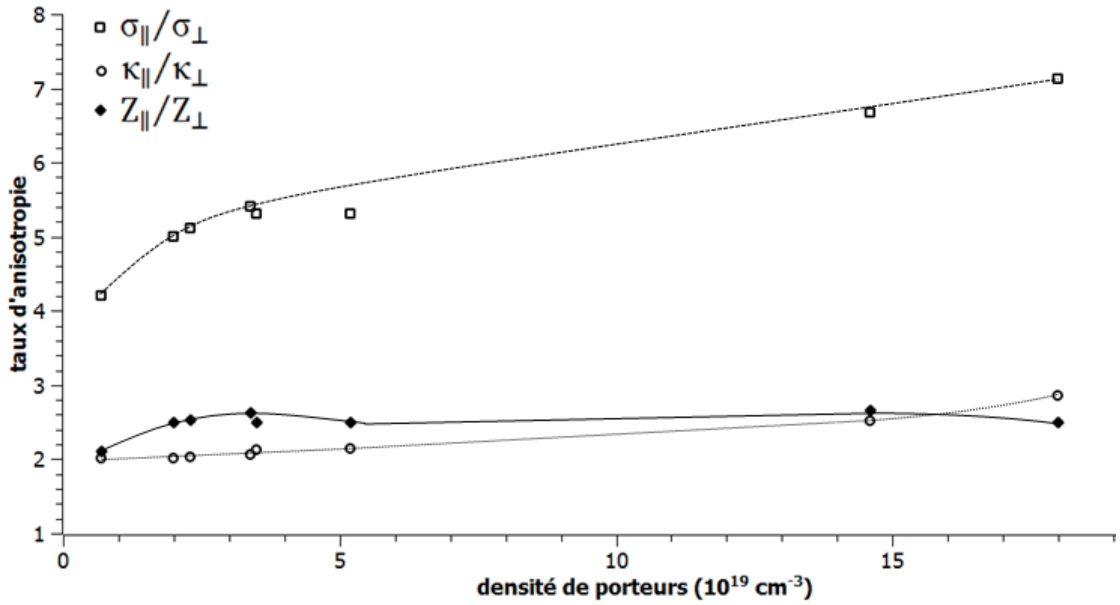


Figure 1.13 : anisotropie des conductivités électrique $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ et thermique $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$; anisotropie du facteur de mérite $Z_{\parallel}/Z_{\perp}$ (données issues de [73]).

La Figure 1.13 montre que l'anisotropie de la conductivité électrique $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ augmente avec la densité de porteurs et présente une tendance logarithmique. Pour la conductivité thermique, l'anisotropie est quasiment constante aux faibles densités de porteurs. Néanmoins, pour les concentrations de porteurs plus élevées, le rapport $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$ augmente légèrement du fait de la contribution électronique plus imposante.

Comme le pouvoir thermoélectrique est supposé isotrope, la répercussion sur le facteur de mérite est immédiate et le taux d'anisotropie de ce dernier $Z_{\parallel}/Z_{\perp}$ s'obtient à partir des deux précédents par la relation suivante :

$$\boldsymbol{Z_{\parallel}/Z_{\perp} = (\sigma_{\parallel}\kappa_{\perp})/(\sigma_{\perp}\kappa_{\parallel})} \qquad \textbf{(eq 1.26)}$$

Il apparait alors que l'orientation parallèle aux plans de clivage est plus favorable aux propriétés thermoélectriques et présente un facteur de mérite compris entre 2,1 à 2,7 fois la valeur de celui obtenu dans la direction de l'axe ternaire.

Ce même auteur a mesuré les différentes valeurs de σ, α et κ, afin d'en déduire le facteur de mérite en fonction de la composition du liquidus. Ses résultats sont présentés dans les graphiques ci-dessous *(Figure 1.14)* :

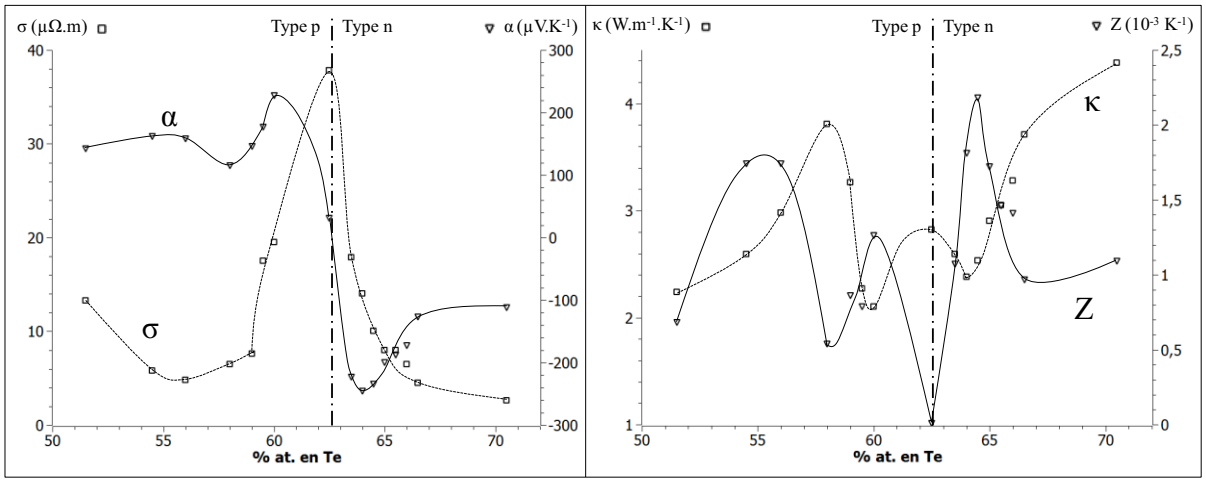


Figure 1.14 : conductivité électrique (σ), coefficient Seebeck (α), conductivité thermique (κ) et facteur de mérite (Z) en fonction de la composition du liquidus [73].

L'évolution de la conductivité électrique σ, et plus particulièrement l'évolution du coefficient Seebeck α en fonction du pourcentage atomique de tellure lui permettent de confirmer la position de la zone de changement de type de conduction. Ainsi, pour 62.6 % d'atome de tellure, le coefficient Seebeck s'annule en raison de l'absence de porteurs majoritaires. Pour cette valeur, la conductivité thermique atteint le pic intermédiaire aux deux minima de conduction, situés respectivement à 60 et 64 % atomique de tellure pour le type p et le type n.

Finalement, en déduisant le facteur de mérite des données précédentes, il identifie trois domaines de compositions pour lesquels Z est maximum. Pour le type p, la composition optimale est comprise entre 54 et 56% ; un maximum moins important est atteint à 60%. Toutefois, le facteur de mérite qui s'est avéré être le plus élevé suite à ces mesures correspond à un composé de type n, pour un pourcentage atomique de tellure de 64,5 %.

Propriété	Valeur	Température	Référence
Mobilité des électrons μ_{e-}	1200 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	293 K	Drabble et al., 1958 [75]
Mobilité des tous μ_{h+}	510 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	293 K	Drabble, 1958 [85]
Masse effective e^-	0,37 m_0 / 0,58 m_0	77 K / 293 K	Goldsmid, 1964 [12]
Masse effective h^+	0,51 m_0 / 1,07 m_0	77 K / 293 K	Goldsmid, 1964 [12]
Conductivité thermique Variation en température	2 à 3,3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ (5,1/T) $W.m^{-1}.K^{-1}$	300 K	Fleurial, 1988 [90] Goldsmid, 1954 [5]
Anisotropie $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	4,1	300 K	Drabble, 1956 [76]
Anisotropie $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$	2,1	300 K	Goldsmid, 1964 [12]
Coefficient Seebeck α_n	-200 μV.K-1	300 K	Chitroub, 1986 [91]
Coefficient Seebeck α_p	+240 μV.K-1	300 K	Birkholz, 1958 [87]

Tableau 1.2 : récapitulatif des propriétés de transport du tellure de bismuth.

1.2.2.3 Hybridation des orbitales, diamagnétisme :

Bi_2Te_3 est un matériau de type-p, et ce, de part et d'autre du composé stœchiométrique. Ceci implique l'existence de niveaux accepteurs, que Drabble et Goodman [64] attribuent au transfert d'électrons des atomes $Te^{(1)}$ aux atomes Bi. Ils considèrent également que les électrons de valence occupent des orbitales hybrides sp^3d^2 et dressent le modèle ci-contre.

Dans ce modèle, Drabble et Goodman montrent que tous les électrons sont appariés. Le tellurure de bismuth doit donc manifester des propriétés diamagnétiques. Ceci a été confirmé par les mesures de Mansfield [92, 93] qui donnent la susceptibilité magnétique à température ambiante $\chi = -0{,}5.10^{-6}$.

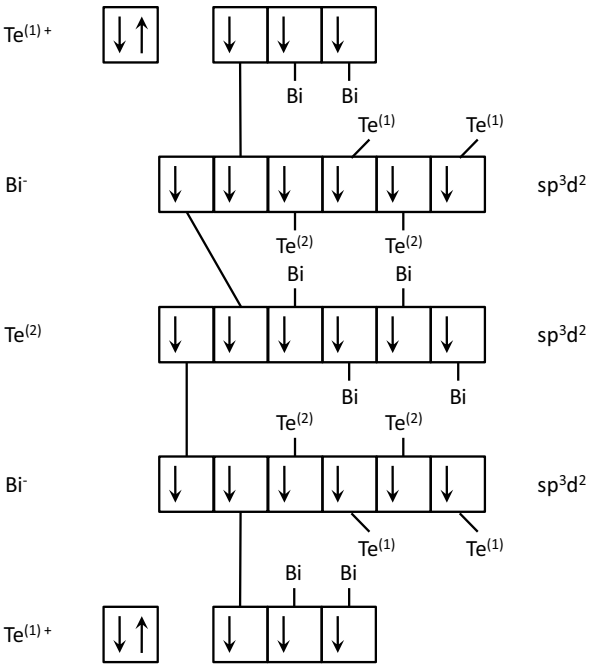


Figure 1.15 :configuration électronique et liaisons chimiques pour Bi_2Te_3 [64, 94].

Ainsi, l'application d'une excitation magnétique va conduire à l'apparition d'un champ induit, responsable de forces de répulsion. Ceci est une propriété très intéressante car elle montre qu'il est alors possible d'aligner des nanofils sous l'effet d'un champ magnétique. Ce comportement peut être mis à profit pour la manipulation des nanostructures ou pour la conception de matériaux nanocomposites.

1.2.2.4 Composés « ternaires » :

h) Type-n : $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$:

Ces composés sont obtenus par la substitution d'atomes de tellure par des atomes de sélénium. Cette substitution a lieu préférentiellement sur les sites de $Te^{(2)}$ car celui-ci est plus faiblement lié. Les meilleurs résultats ont été observés pour la composition $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ avec $\alpha = -208$ µV/K, $\rho = 14$ µΩ.m, $\kappa = 1{,}25$ W/m/K d'où $Z = 2{,}47.10^{-3}$ K^{-1} [57, 59, 95].

i) Type-p : $(Bi_{1-x}Sb_x)Te_3$:

La substitution d'atomes de bismuth par des atomes d'antimoine a permis l'obtention du meilleur matériau thermoélectrique dans les conditions ambiantes. En effet, avec $\alpha = 210$ µV/K, $\rho = 12$ µΩ.m et $\kappa = 1{,}15$ W/m/K, la composition $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ présente un facteur de mérite $Z = 3{,}2.10^{-3}$ K^{-1} [57, 59, 95].

1.2.3 Stabilité et toxicité :

Le tellurure de bismuth est un solide non combustible. Le point de fusion du composé stœchiométrique est de 858 K [68]. Lors de sa décomposition thermique, des vapeurs toxiques de tellure sont produites selon la réaction [96] :

$$Bi_2Te_3{}^{(s)} \rightarrow \frac{x}{2} Te_2{}^{(g)} + Bi_2Te_{3-x}{}^{(s)} \text{ avec } x << 1 \qquad \textbf{(eq 1.27)}$$

En conditions atmosphériques, des oxydes se forment à la surface et peuvent perturber les mesures de transport. Bando et al. [97] ont réalisé une étude, par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), du processus de formation et d'évolution des oxydes de surface en fonction du temps. Ils montrent alors que l'oxydation de tellurure de bismuth conduit à la formation d'une couche adhérente constituée des oxydes Bi_2O_3 et TeO_2 [52, 97, 98]. L'évolution de son épaisseur en fonction du temps révèle un comportement passivant selon la Figure 1.16 ci-dessous :

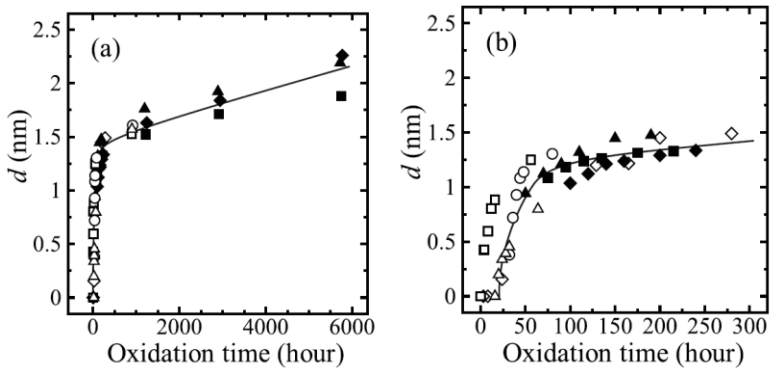


Figure 1.16 : cinétique de l'oxydation surfacique du tellurure de bismuth sur une période de 6000 heures (a), avec zoom sur les 300 premières heures (b) [97].

Bien que très peu d'études aient été menées sur la toxicité du tellurure de bismuth, il est admis que celui-ci présente généralement peu de risques pour l'environnement ou la santé. Néanmoins, il peut être toxique, voire fatal si d'importantes doses sont ingérées. Si aucune donnée alarmante n'est fournie pour Bi_2Te_3, nous pouvons tout de même nous référer aux indications établies pour les composés du bismuth et du tellure. Le bismuth présente un risque très faible pour les organismes vivant car il est faiblement absorbé. En revanche, le tellure est converti en tellurure de diméthyle qui peut provoquer une perte d'appétit, des nausées, des tremblements, des convulsions, et l'arrêt respiratoire.

1.2.4 Elaboration par voie électrochimique :

Depuis la première élaboration de tellurure de bismuth par évaporation sous vide en 1950 [99], puis, quelques années plus tard, la valorisation de ses propriétés thermoélectriques, de nombreux protocoles de synthèse ont été imaginés et développés. Ces derniers se différencient principalement par la morphologie et la texture des solides obtenus :

*la mécanosynthèse [100, 101] conduit à la formation de poudres ou polycristaux isotropes qui nécessitent alors une étape de densification par frittage [102, 103] ;

*l'obtention de monocristaux ou de polycristaux fortement orientés est bien établie via des méthodes de cristallisation directe (méthode de Czochralski) [104, 105] ou de déplacement de zone fondue (Bridgman ou Travelling Heater Method) [106, 107] ;

*les couches minces sont généralement réalisées à l'aide de techniques induisant de faibles vitesses de croissances, comme les techniques en phase vapeur (évaporation ou pulvérisation cathodique sous vide [99, 108-110], ablation laser [111, 112], Molecular Beam Epitaxy [22, 23, 113], Metal Organic Vapor Deposition [24, 114]), les réactions chimiques en phase liquide (réaction electroless [35, 115], méthode polyol [116, 117]), ou encore l'électrodéposition [118-124].

Le principal avantage de l'électrodéposition réside dans sa facilité de mise en œuvre. En effet, celle-ci requiert peu d'équipements, se déroule à pression atmosphérique et est donc peu coûteuse. De plus, les vitesses de croissance peuvent être relativement élevées, jusqu'à plusieurs dizaines de microns par heure, et il est possible de réaliser des dépôts sur de grandes surfaces. D'autre part, en modifiant les paramètres chimiques et électrochimiques, il est possible d'ajuster la morphologie des dépôts, leur texture, ou encore leur composition dans le cas d'alliages. L'intérêt de ce travail réside dans l'adaptabilité de l'électrochimie, la possibilité d'élaborer diverses nanostructures par voie électrochimique. Nous pouvons citer les dépôts dont la géométrie est contrôlée par le substrat [42, 53], les successions de couches minces de différentes compositions [125, 126], ou encore, l'autoassemblage de nanostructures résultant d'importants phénomènes de croissance préférentielle, comme c'est le cas, par exemple, du ZnO [127-131]. Si l'électrodéposition présente de nombreux avantages, il faut noter toutefois, que celle-ci limite le choix des substrats à de bons conducteurs électriques et qu'elle nécessite une connaissance précise des systèmes électrochimiques.

1.2.4.1 Notions d'électrodéposition :

Le système électrochimique à l'équilibre s'exprime par l'égalité des potentiels électrochimiques des espèces en présence, c'est-à-dire le potentiel électrochimique des atomes $Me_{(c)}$ de l'électrode de travail, des cations solvatés $M^{z+}_{(s)}$ et des cations adsorbés à la surface de l'électrode $M^{z+}_{(ad)}$, s'exprimant respectivement par :

$$\tilde{\mu}_{c,\infty} = \tilde{\mu}_{s,\infty} = \tilde{\mu}_{ad,\infty} \qquad \textit{(eq 1.28)}$$

où

$$\tilde{\mu}_{c,\infty} = \tilde{\mu}_c^0 + ze\phi_{c,\infty} \qquad \textit{(eq 1.29)}$$

$$\tilde{\mu}_{s,\infty} = \tilde{\mu}_s^0 + kT\, ln\, a_{s,\infty} + ze\phi_{s,\infty} \qquad \textit{(eq 1.30)}$$

$$\tilde{\mu}_{ad,\infty} = \tilde{\mu}_{ad}^0 + kT\, ln\, a_{ad,\infty} + ze\phi_{c,\infty} \qquad \textit{(eq 1.31)}$$

Avec $\tilde{\mu}_i^0$, les potentiels chimiques standards et $a_{i,\infty}$, les activités des espèces. En appliquant la première égalité $\tilde{\mu}_{c,\infty} = \tilde{\mu}_{s,\infty}$, on obtient l'équation de Nernst :

$$\phi_{c,\infty} - \phi_{s,\infty} = \frac{\tilde{\mu}_s^0 - \tilde{\mu}_c^0}{ze} + \frac{kT}{ze}\, ln\, a_{s,\infty} \qquad \textit{(eq 1.32)}$$

$$E_\infty = E^0 + \frac{kT}{ze} \ln a_{s,\infty} \qquad \textit{(eq 1.33)}$$

Avec E_∞, le potentiel d'équilibre et E^0, le potentiel standard.

Si le potentiel cathodique de l'électrode est modifié par une source externe, l'équilibre électrochimique est rompu et peut s'ensuivre quatre types de réactions : des réactions de transfert de charge, des processus de transport de matière, des réactions chimiques et des réactions de cristallisation. L'écart à l'équilibre est alors caractérisé par la surtension :

$$\eta = E - E_\infty = \frac{kT}{ze} \ln \left(\frac{a_s}{a_{s,\infty}}\right) \qquad \textit{(eq 1.34)}$$

Si η est positif, alors l'électrolyte est dit dans un état de sous-saturation pouvant conduire à la dissolution d'un éventuel dépôt ou la désorption d'adions. Pour initier l'électrodéposition, il est nécessaire de placer l'électrolyte dans un état de sursaturation où η est suffisamment négatif pour entrainer une réaction de transfert de charge entre la surface de l'électrode et les cations métalliques qui y sont adsorbés. Pour de faibles surtensions, la cinétique de formation du dépôt est contrôlée par les réactions de transfert de charge ou de cristallisation. Elle est alors décrite par la loi d'Arrhénus, où l'état final est obtenu via la formation d'un état activé. Pour de fortes surtensions, la cinétique est contrôlée par le transport de matière définit par les lois de Fick.

Le mécanisme d'électrocristallisation peut se modéliser en plusieurs étapes. Tout d'abord, les cations métalliques sont transférés à l'électrode puis adsorbés à sa surface. Les adions diffusent ensuite à la surface du substrat jusqu'à occuper des sites de moindre énergie, correspondants généralement aux défauts ponctuels de surface (dislocations, lacunes, marches…). Si le cristal de l'électrode et les adions sont de nature différente, alors le transfert électronique de l'électrode aux adatomes conduit à la formation de germes de croissance ; c'est l'étape de nucléation. La surface de ces nucléi présentant des plans cristallographiques différents, leur croissance peut s'effectuer de façon homogène dans les trois dimensions, ou de façon orientée, privilégiant alors une ou plusieurs directions cristallographiques. Ainsi, la morphologie d'un électrodépôt est fortement corrélée avec la compétition entre la formation de nouveau nucléi et la croissance de ceux existant.

Alors que les ions M^{z+} sont réduits, leur concentration au voisinage de l'électrode diminue jusqu'à approcher une valeur nulle. Durant ces premiers instants de déposition, que l'on nommera régime transitoire, la croissance du dépôt est principalement régie par la cinétique de transfert de charge. Progressivement le transport de matière des espèces électroactives en solution limite les réactions électrochimiques. L'apport des espèces s'effectue par convection en agitant l'électrolyte, par migration, imposée par le gradient de potentiel, ou par diffusion, sous l'effet d'un gradient de concentration. Si seule la diffusion est appréciable, alors le flux de matière est décrit par les lois de Fick et le taux de croissance dépendra donc du coefficient de diffusion des cations et de leur concentration dans le milieu considéré.

1.2.4.2 *Diagramme d'équilibre potentiel-pH:*

Le bismuth, de numéro atomique 83, est un pnictogène de la colonne V, ce qui implique la configuration électronique [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^3$. Parmi les degrés d'oxydation rencontrés (+III ou +V), seules les espèces de Bi^{+III} sont suffisamment solubles, en milieu aqueux acide, pour permettre l'obtention de solutions concentrées.

Le tellure, de numéro atomique 52, est un métalloïde du groupe des chalcogènes. Appartenant à la VIème colonne de la classification périodique, sa configuration électronique est [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^4$. Si les états d'oxydation prédominants sont –II, +IV et +VI, il peut également se trouver, plus rarement, aux degrés d'oxydation +II et +V.

Pour chacun des éléments, M. Pourbaix [132] a établi les domaines de stabilités et équilibres entre les diverses espèces en fonction du potentiel et du pH *(Figure 1.17)*.

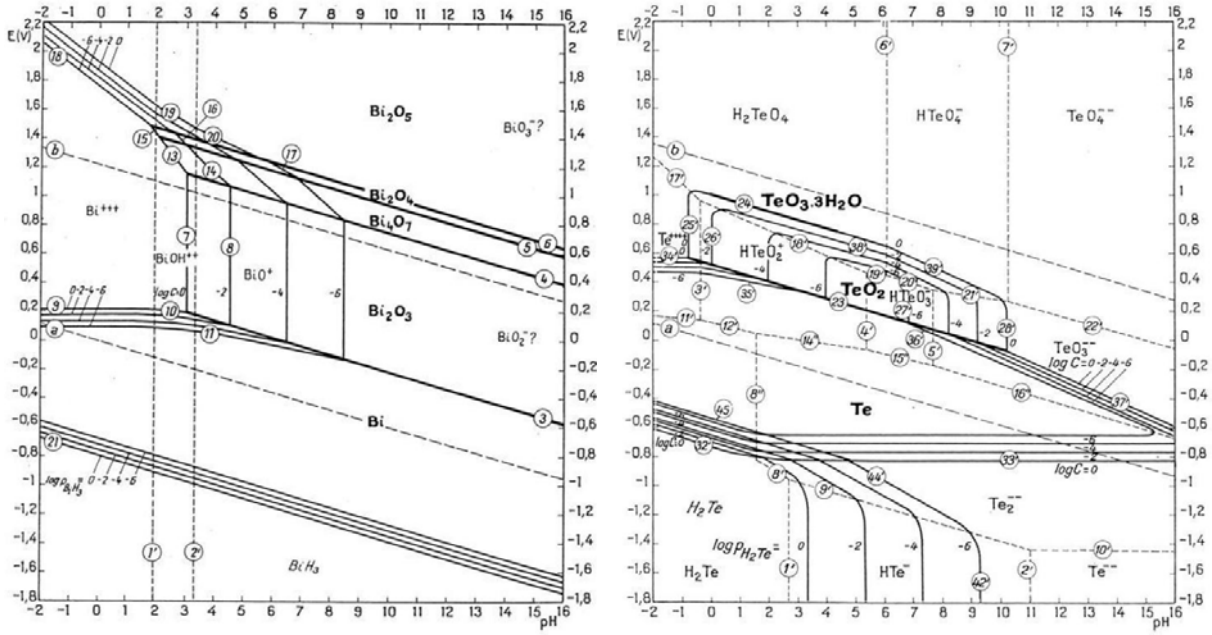


Figure 1.17 : diagrammes d'équilibre potentiel-pH pour le bismuth et tellure d'après [132].

Plus récemment, en se basant sur les différentes réactions d'équilibres, Martin-Gonzalez et al. [120] ont proposé un diagramme potentiel-pH pour un système binaire contenant 10 mM de tellure et 7,5 mM de bismuth *(Figure 1.18)*.

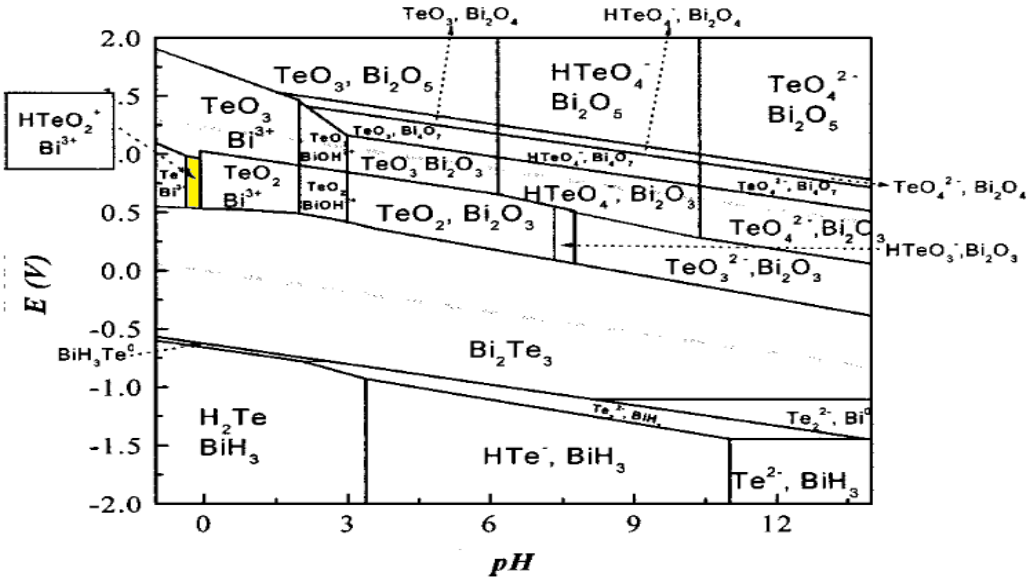


Figure 1.18 : diagramme d'équilibre potentiel-pH à 25°C pour une solution aqueuse contenant 7,5 mM de Bi et 10 mM de Te [120].

Le diagramme calculé pour le système binaire (Figure 1.18) fait apparaître un étroit domaine de coexistence des ions Bi^{3+} et $HTeO_2^+$ (-0,37 < pH < -0,07). La réduction simultanée de ces deux espèces conduisant à la formation de Bi_2Te_3, cette zone semble donc être la plus propice à l'électrodéposition de tellurure de bismuth. De plus, le diagramme montre que ce composé possède une large bande de stabilité qui s'étend sur toute la gamme de pH. Ainsi, si la valeur de pH est ajustée entre -0,37 et -0,07, le dépôt formé restera stable pour des potentiels compris entre -0,65 et +0,5 V/ENH [120].

1.2.4.3 Comportement électrochimique :

Afin de mieux appréhender les particularités de l'électrodéposition d'alliage de type chalcogénure de bismuth, il est important de connaitre le comportement électrochimique individuel de chacun des éléments :

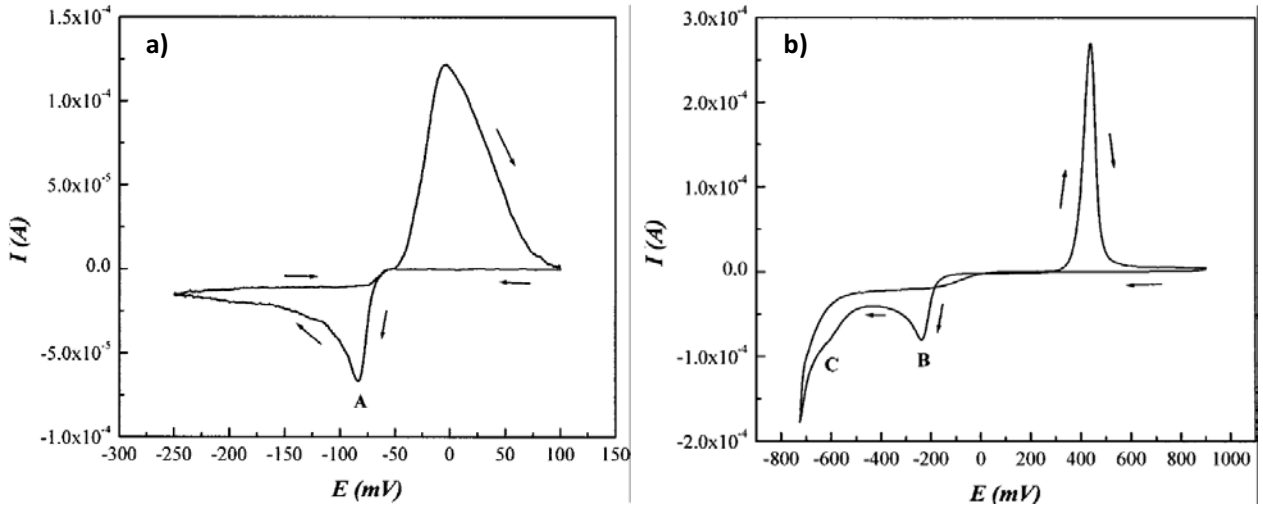


Figure 1.19 : voltammogrammes à 10 mV.s^{-1} à température ambiante et avec une électrode de référence Ag/AgCl (3 M NaCl), avec des électrolytes HNO_3 1M contenant (a) 7,5 mM de Bi^{3+} et (b) 10 mM de $HTeO_2^+$ [120]

L'étude du comportement voltampérométrique du couple Bi^{3+}/Bi^0 *(Figure 1.19a)* révèle un unique système électrochimique (A) proche d'un système rapide. La réduction des cations bismutheux en bismuth s'effectue selon :

(1) $\boldsymbol{Bi^{3+} + 3\,e^- \rightleftarrows Bi^0}$ **$E^0 = 0{,}286$ V**

Le comportement électrochimique des ions $HTeO_2^+$ (Figure 1.19b) s'est avéré être plus complexe et présente deux mécanismes lents de réduction en fonction de la gamme de potentiel. Ainsi, la première vague cathodique (B) correspond à la réduction directe de $HTeO_2^+$ en Te^0 :

(2) $\boldsymbol{HTeO_2^+ + 4\,e^- + 3\,H^+ \rightleftarrows Te^0 + 2\,H_2O}$ **$E^0 = 0{,}551$ V**

Tandis que la seconde (C) conduit à la formation de H_2Te, lequel est ensuite oxydé en Te^0 :

(3) $\boldsymbol{HTeO_2^+ + 6\,e^- + 5\,H^+ \rightleftarrows H_2Te_{(aq)} + 2\,H_2O}$ **$E^0 = 0{,}121$ V**

(4) $\boldsymbol{2\,H_2Te_{(aq)} + HTeO_2^+ \rightarrow 3\,Te^0 + 2\,H_2O + H^+}$ $\boldsymbol{\Delta G_f^0 = -498\ kJ/mol}$

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont signalé d'importants phénomènes d'adsorption des cations $HTeO_2^+$ sur des substrats d'or [133] ou de platine [134, 135], pouvant mener à l'apparition de signaux de dépôts à sous-potentiel (UPD), c'est-à-dire la formation électrochimique d'une monocouche atomique à la surface de l'électrode à une surtension η positive.

Contrairement aux systèmes Bi^{3+}/Bi^0 et $HTeO_2^+/Te^0$, le mécanisme d'électroformation de tellurure de bismuth a connu des hypothèses divergentes. Celui-ci a tout d'abord été présenté comme une codéposition de $Te^0_{(s)}$ et de $Bi^0_{(s)}$ selon les réactions (1)(2) [124]. Toutefois, Magri et al. [136] proposent un mécanisme de réduction directe de Te^{IV} en Te^{-II} en présence de Bi^{III} conduisant à la formation de Bi_2Te_3 selon la réaction générale suivante :

(5) $\boldsymbol{x\,Bi^{3+} + y\,HTeO_2^+ + (3x+4y)e^- + 3y\,H^+ \rightarrow Bi_xTe_y + 2y\,H_2O}$

Ce mécanisme est en bon accord avec le fait que la réaction se déroule à des potentiels plus élevés que celle des éléments seuls, avec une vague de réduction unique enregistrée entre 0 et -250 mV/ECS [120, 136-138].

Les études voltampérométriques réalisées par Martin-Gonzalez et al. [120] suggèrent que cette réduction se déroule en deux étapes ; la première étape consistant en la réduction des ions $HTeO_2^+$ adsorbés à la surface de l'électrode en Te^0, suivie de la réduction de Bi^{3+} en présence de Te^0 :

(6) $\boldsymbol{HTeO_2^+ + 4\,e^- + 3\,H^+ \rightleftarrows Te^0 + 2\,H_2O}$ $\mathbf{E^0 = 0{,}56\ V}$

(7) $\boldsymbol{3\,Te^0 + 2\,Bi^{3+} + 6\,e^- \rightarrow Bi_2Te_3}$ $\mathbf{E^0 = 0{,}45\ V}$

Plus récemment, en 2008, Glatz et al. [139] ont étudié l'influence de la concentration du bismuth, par rapport à celle du tellure, sur le comportement électrochimique (Figure 1.20) :

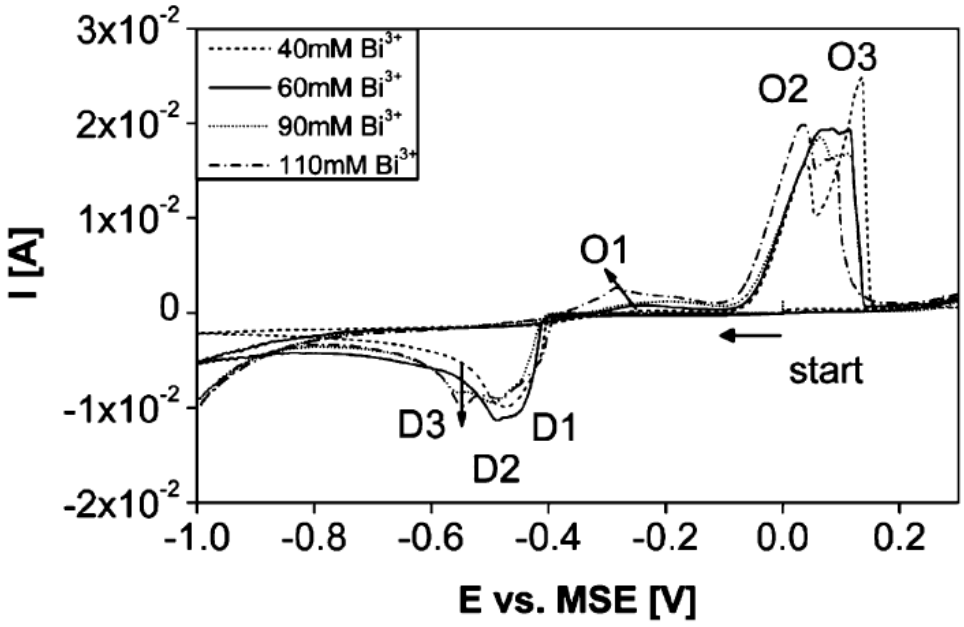


Figure 1.20 : voltammogrammes à 10 mV.s^{-1}, à température ambiante et avec une électrode de référence à sulfate de mercure (MSE), avec des électrolytes HNO_3 2 M contenant 80 mM de $HTeO_2^+$ plus 40, 60, 90 ou 110 mM de Bi^{3+} [139]

Les voltammogrammes obtenus *(Figure 1.20)* montrent que le signal cathodique est formé de trois systèmes (D1, D2 et D3), dont les intensités respectives varient en fonction de la concentration en bismuth. Ceci confirme la présence de plusieurs mécanismes d'électrodéposition. En accord avec les autres études [52, 53, 120, 133, 136], D1 et O3 sont attribués, respectivement, à la déposition et la dissolution de tellure à la surface de l'électrode, selon la réaction (2). Les pics D2 et O2 correspondent à la réduction et l'oxydation de tellurure de bismuth d'après la réaction (5). Les pics D3 et O1 apparaissent uniquement lorsque les cations Bi^{3+} sont en excès dans l'électrolyte et peuvent donc être attribués à l'enrichissement en bismuth dans le dépôt.

1.2.4.4 Electrodépositions de films minces :

En 1993, M. Takahashi et al. [124] démontrent que l'électrodéposition est une technique de synthèse adaptée à la formation de tellurure de bismuth. Après avoir stabilisé les cations Bi^{3+} et Te^{IV} dans un électrolyte d'acide nitrique, ils parviennent à déposer, par voie potentiostatique, un film d'aspect noirâtre contenant du bismuth et du tellure. Plus tard, ces mêmes auteurs montrent qu'il est possible de faire varier la composition du film en ajustant les concentrations en Bi^{3+} et en Te^{IV} de l'électrolyte [140]. Ils parviennent ainsi à former la solution solide $Bi_{2+x}Te_{3-x}$ lorsque ces deux cations sont présents à proportions égales. En parallèle, Magri et al. [123] proposent, avec des électrolytes similaires, la synthèse par voie galvanostatique. S'ils mettent en évidence la variation de composition du dépôt en fonction de la densité de courant appliquée, tous les films obtenus sont riches en tellure et développent une conduction de type n [136]. Pour les méthodes potentiostatiques, un enrichissement en bismuth est également constaté lors de l'augmentation du sur-potentiel de réduction [63].

Durant les années qui suivirent, très peu de travaux ont montré la faisabilité d'obtenir un composé monophasique de type-p directement après synthèse. En effet, seuls les films biphasés (Bi/Bi_2Te_3) de Mamedov [141] et ceux obtenus par électrodéposition pulsée par Glatz et al. [139] ont démontré un tel comportement. Ainsi, quasiment tous les films électrodéposés sont de type-n, et ce quelle que soit la teneur en bismuth. Il est alors nécessaire d'effectuer un traitement thermique post-déposition afin d'observer le changement de type de conductivité. Toutefois, Fleurial [142] a montré qu'il est possible d'élaborer, par la seule voie de l'électrochimie, le composé ternaire $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ qui développe des propriétés de type-p.

Plus récemment, divers paramètres électrochimiques ont été désignés comme influant sur la morphologie des films. D'une part, une augmentation de la densité de courant ou du sur-potentiel, de même que l'agitation de l'électrolyte, entrainent une accélération de la croissance et conduisent généralement à l'augmentation de la rugosité [120, 122, 137, 143-145]. Cela peut s'accompagner de la perte progressive de texture ainsi que de la formation de dendrites voire d'un dépôt pulvérulent lié à la co-réduction des protons. D'autre part, l'ajout de tensioactifs a démontré un impact remarquable sur la texture et la morphologie des films, qui se caractérise par une diminution de la taille des cristallites et par une nette diminution de la rugosité de surface [146, 147]. Enfin, des méthodes d'électrodéposition pulsée ont également été envisagées. Celles-ci consistent en la répétition périodique d'un potentiel ou d'un courant selon des cycles de dépositions et de pauses ; ces pauses pouvant être consacrés à la relaxation de la double-couche, au renouvellement de l'électrolyte et à la diffusion des adatomes à la surface de l'électrode [139, 148-150]. Menke et al. [52], quant à eux, proposent l'intercalation d'une troisième étape anodique, durant laquelle l'excès de bismuth métal est redissout. Les études indiquent que la durée de chaque étape influe sur la composition et la morphologie des dépôts, de façon complémentaire aux paramètres conventionnels (électrolyte, potentiel…).

Les publications relatant de l'électrodéposition de tellurure de bismuth présentent souvent des caractérisations d'orientation cristalline. Les films élaborés sont généralement polycristallins et fortement orientés selon une direction cristallographique préférentielle. La littérature fait état de plusieurs orientations prédominantes. Les plus courantes semblent être

les directions perpendiculaires aux plans (10.0), (11.0) et (01.0), pour lesquelles l'axe c est parallèle au substrat. Cette direction de croissance semble être favorisée par la mobilité des porteurs de charge, plus élevée dans les directions perpendiculaires à l'axe c [120, 142, 143]. Toutefois, certaines études font référence à des orientations selon la direction perpendiculaire au plans (01.5), ou encore (10.10) [145, 151]. Mais, malgré la richesse des données bibliographiques, il est difficile d'établir un lien de cause-à-effet entre les conditions de synthèse (substrat, électrolyte, méthode…) et l'orientation cristalline résultante. Cette orientation est primordiale pour les applications thermoélectriques en raison de l'anisotropie du facteur de mérite.

1.2.4.5 Electrodéposition de nanofils :

La synthèse de nanofils de tellurure de bismuth a déjà été envisagée selon divers procédés. En plus des techniques habituelles citées précédemment *(p25)*, ceux-ci peuvent également être obtenus par la transformation de nanofils de bismuth ou de tellure [51, 152, 153], ou encore, suite au remplacement galvanique de nanofils de nickel, par réaction électroless [154].

Toutefois, la méthode usuelle d'élaboration de ces nanostructures repose sur l'utilisation d'une matrice nanoporeuse. La croissance des matériaux est alors confinée dans les pores de la membrane, lesquels imposent la géométrie des dépôts ; la section d'un nanofil correspondant à la surface d'un pore et sa longueur, à l'épaisseur de la membrane. La large utilisation de ce procédé peut être expliquée par différents aspects [41]. Des matériaux de différentes natures peuvent être synthétisés (métaux [155, 156], semi-conducteurs [42, 157], semi-métaux [158] et polymères conducteurs [159]) et il est possible d'élaborer des nanofils ou des nanotubes [159, 160], de structure homogène, multicouche [161-163] ou encore de type core-shell (cœur-enveloppe) [159].

La croissance étant réalisée par voie électrochimique, celle-ci ne peut être conduite que sur un substrat conducteur. Ce support est généralement obtenu par la formation d'une couche métallique adhérente à la surface de la membrane, et menant au recouvrement d'une de ses faces. Cette couche devant être de préférence électrochimiquement inerte, ce sont les métaux nobles qui sont les plus utilisés (or, platine) et généralement déposés par évaporation ou pulvérisation cathodique sous vide. Ainsi, lorsque l'électrolyte a pénétré dans les pores, la réduction peut avoir lieu au fond de ceux-ci, à l'interface électrolyte-électrode.

La plupart des auteurs ont opté pour l'élaboration à potentiel imposé qui offre une meilleure sélectivité, et donc, un meilleur contrôle de la stœchiométrie dans le cas d'alliages. La déposition galvanostatique [160, 164] est, quant à elle, très rarement utilisée car celle-ci requiert une connaissance précise de la surface active. Or, l'erreur commise sur sa détermination peut être relativement importante selon la qualité de la membrane et la capacité de l'électrolyte à pénétrer au fond des pores. De plus, cette surface évolue au cours de l'électrolyse. Quatre étapes sont identifiables à partir des chronoampérogrammes obtenus à potentiel fixe :

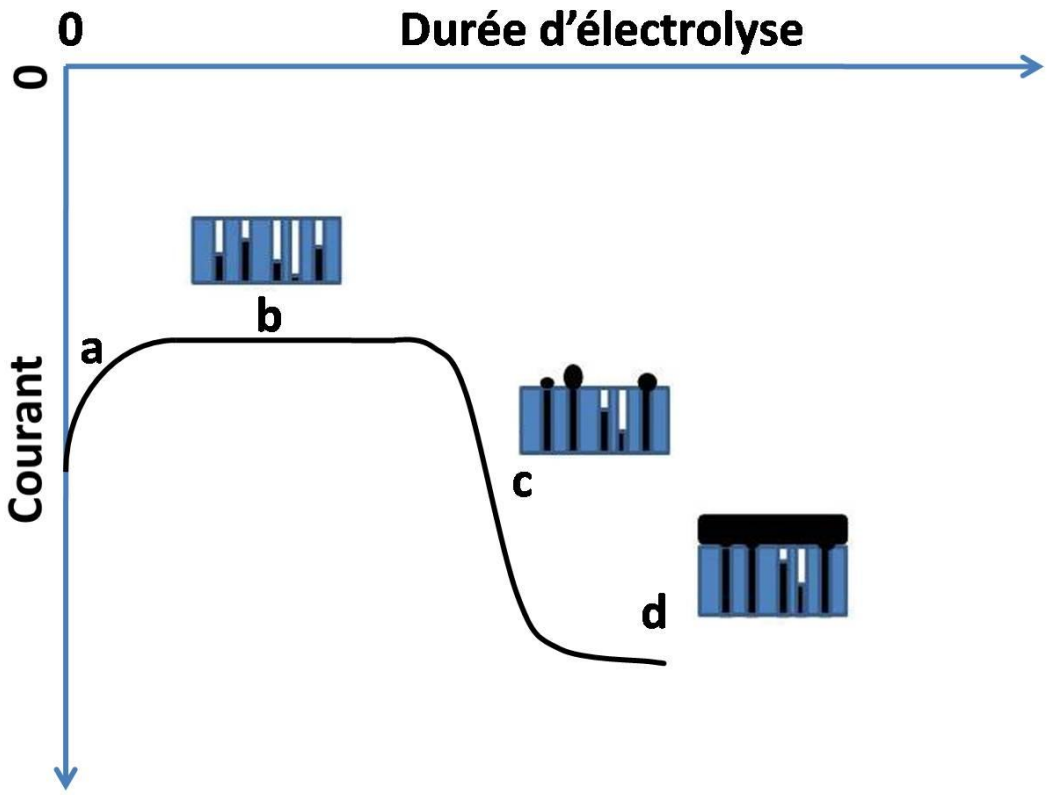


Figure 1.21 : représentation schématique d'un chronoampérogramme obtenu au cours du remplissage d'une membrane par électrodéposition potentiostatique.

(a) Les pores sont vides de tout solide ; l'imposition d'un potentiel E_d inférieur au potentiel d'équilibre entraine la nucléation et la croissance de nanofils. Dans cette région, le fort courant cathodique est dû à la charge de double couche suivie de la réduction des cations initialement présents à l'interface. Ce courant diminue avec la concentration de ces espèces à l'électrode, jusqu'à décrire un palier.

(b) La position de ce palier correspond à l'intensité limite imposée par le transport de matière en régime de diffusion naturelle. Le régime de diffusion est spécifique à la géométrie de l'électrode de travail, qui consiste ici en un réseau d'ultra-microélectrodes encastrées. L'évolution de la couche de diffusion est corrélée avec l'épaisseur de la matrice, les diamètres des pores ainsi que les distances inter pores.

(c) Lorsque les premiers pores sont remplis, l'émergence du dépôt entraine l'augmentation de la surface active impliquant une élévation du courant cathodique. Ce saut permet alors de déterminer le temps nécessaire au remplissage.

(d) On assiste alors à une croissance tridimensionnelle jusqu'à l'obtention d'un film de tellurure de bismuth recouvrant la totalement la surface de la membrane exposée à l'électrolyte.

Pour la grande majorité des travaux, les membranes d'alumine ont été privilégiées en tant que matrice poreuse par rapport aux membranes organiques. Le mécanisme d'électrodéposition manifeste un comportement similaire à celui obtenu sur substrat planaire. En effet, la composition élémentaire des nanofils de Bi_2Te_3 dépend de la constitution de l'électrolyte ainsi que du potentiel appliqué. Bien que peu de travaux aient été consacrés à

l'étude de l'évolution de la composition le long des structures, il faut signaler tout de même les observations de Wang et al. [165]. En plaçant la membrane sur une électrode tournante, ils montrent qu'une composition plus homogène peut être obtenue en régime de diffusion stationnaire. Si le gradient de composition tend à disparaitre pour les vitesses de rotation élevées (0,16 $\%_{at}$. Bi/µm à 400 tr/min et 0,05 $\%_{at}$. Bi/µm à 1400 tr/min), les phénomènes de convection induit dans les pores sont difficiles à appréhender.

Les caractérisations cristallographiques mettent en évidence, dans la plupart des cas, des nanostructures fortement texturées. Comme pour les films, ce sont les orientations préférentielles de type (11.0) qui sont prédominantes pour Bi_2Te_3, démontrant un axe de croissance appartenant aux plans basaux de la maille hexagonale [34, 98, 166, 167]. Certains travaux font toutefois état d'une croissance préférentielle perpendiculairement aux plans (01.5) [165, 167-169].

Les nanofils électrodéposés sont généralement polycristallins. Néanmoins, des structures monocristallines ont été annoncées par Jin et al. en 2004 [164], suite à une déposition galvanostatique, puis par Li et al. en 2006 [168], à l'aide d'une méthode d'électrodéposition pulsée en mode potentiostatique. Si la répétition périodique d'un temps de relaxation peut s'avérer favorable à une bonne cristallisation, aussi bien à potentiel qu'à courant imposé, cette dernière permet également d'homogénéiser les vitesses de croissance dans chaque pore [170]. L'équipe de Trahey montre que des variations similaires interviennent lors de dépositions à potentiel continu, lorsque l'électrolyte est refroidi à des températures comprises entre 1 et 4°C. Ils indiquent alors une texturation plus marquée, avec une orientation selon la direction (11.0), ainsi qu'une uniformisation des deux fronts de croissance distingués sur des vues en coupe [166].

Il existe relativement peu de données sur les propriétés thermoélectriques des nanofils en raison de la difficulté des mesures et la correction des pertes thermique à cette échelle. Toutefois, c'est une discipline en pleine expansion qui a déjà vu le développement de nombreux procédés, souvent de haute technologie. Ainsi, deux approches sont rencontrées dans la littérature ; les caractérisations sont effectuées soit sur des ensembles de nanofils emprisonnés dans la matrice d'électrodéposition, soit sur des nanofils isolés. Notons que la diversité des méthodes de caractérisation, aussi bien que la disparité des nanostructures étudiées, entrainent une forte divergence des propriétés mesurées. En particulier l'amélioration due à l'aspect unidimensionnel n'est observé que par certains auteurs et selon des résultats non reproductibles. Ainsi les valeurs des coefficients Seebeck issues de différents travaux sont très contrastées suivant les échantillons de tellurure de bismuth *(Tableau 1.3)* et s'étalent de +270 $\mu V.K^{-1}$ à -318 $\mu V\ K^{-1}$. Le changement de signe du coefficient Seebeck indique que les composés de type p peuvent être directement électrodéposés en milieu confiné [33, 170, 171], contrairement aux films qui requièrent généralement un recuit.

Composition globale	Diamètre (nm)	Epaisseur (µm)	Méthode de caractérisation	Coefficient Seebeck α (µV/K)	Référence
Bi_2Te_3	50	100	Ensemble	+270	Wang 2004 [33]
$Bi_{2,3}Te_{2,7}/Bi_{2,7}Te_{2,3}$	50	/	Individuel	+ 260/-25	Zhou 2005 [171]
Bi_2Te_3	200	55	Ensemble	-100	Jones 2006 [45]
$Bi_2Te_3/Bi_{2,38}Te_{2,62}$	40	50	Ensemble	+ 12/+33	Lee 2008 [170]
$Bi_{2,25}Te_{2,75}/Bi_{1,50}Te_{3,50}$	20	/	Ensemble	+117/-318	Mannam 2009 [34]
$Bi_{2,15}Te_{2,85}$	55	/	Individuel	-70	Mavrokefalos 2009 [172]
Bi_xTe_y	50	25	Ensemble	+46,6 à +55	Lee 2010 [173]
$Bi_{1,85}Te_{3,15}$	120	> 20	Ensemble	-65 (ZT = 0,9 à 350 K)	Chen 2010 [32]

Tableau 1.3 : résultats actuels concernant les propriétés thermoélectriques de nanofils de chalcogénures de bismuth.

La diffusivité thermique d'un ensemble de nanofils de tellurure de bismuth a été étudiée par Borca en 2004 [31], puis par Chen en 2010 [32]. Des mesures comparatives montrent que la conductivité thermique des nanostructures est inférieure à celle de l'alumine, et d'un ordre de grandeur plus petite par rapport à celle de Bi_2Te_3 massif.

Concernant le facteur adimensionnel de mérite, les valeurs obtenues par Zhou [171] sont inférieures à 0,1 à 300 K, soit nettement plus faibles que les meilleures valeurs données pour le matériau massif. D'après les auteurs, ces performances modestes sont liées à des compositions inadéquates qui induisent des densités élevées de porteurs de charge, et donc de faibles pouvoirs thermoélectriques (-35 $\mu V.K^{-1}$ et -70 $\mu V.K^{-1}$). En effet, selon Mavrokefalos et coll. [172], les composés de type n étudiés sont fortement dégénérés et présentent une mobilité de porteurs de charge réduite de 19% par rapport au monocristal de même composition, conduisant à une conductivité thermique électronique élevée. Plus récemment, en 2010, Chen et al. [32] ont publié des valeurs plus encourageantes, avec ZT = 0,9 à 350 K, qui rivalisent alors avec les valeurs admises pour le matériau massif. De plus l'allure de ZT, dans une plage de températures comprises entre 150 et 350 K, laisse présager un décalage de la valeur maximale vers de plus hautes températures.

1.3 Objectifs :

Le but final du projet est l'intégration de membranes, dont les pores nanométriques sont remplis de chalcogénure de bismuth, pour la conception de dispositifs thermoélectriques principalement adaptés à des applications de micro-électronique (capteur de température, refroidisseur de microcomposant). Le choix des membranes s'est orienté vers les polymères, en raison de leur faible conductivité thermique permettant de limiter les fuites thermiques pouvant abaisser l'efficacité du module. Les objectifs concernent deux axes principaux : l'optimisation des taux de remplissage des membranes afin de maximiser le nombre de nanofils électriquement connectables, et la compréhension des processus électrochimiques dans le but d'optimiser la composition et la cristallinité des nanofils, c'est-à-dire, viser l'obtention de nanofils monocristallins, ou à larges grains, pour minimiser la densité de joints de grains qui peuvent réduire la mobilité des porteurs de charge [158]. Pour ce faire, différents électrolytes ont été étudiés et plusieurs méthodes électrochimiques ont été mises en œuvre, dans des membranes et sur électrodes planaires. Ces études sont généralement corrélées avec des analyses par microscopies électroniques en transmission (MET) ou à balayage (MEB), ces techniques pouvant renseigner sur la morphologie, la cristallinité et la composition des dépôts.

Chapitre II :

Les membranes nanoporeuses

Matrices d'électrodéposition

2.1 Introduction :

La méthode d'élaboration sélectionnée pour la fabrication de nanofils thermoélectriques implique l'utilisation de membranes nanoporeuses en tant qu'électrodes de travail dans un montage électrochimique. L'objectif final du projet étant l'utilisation des membranes remplies comme éléments de module thermoélectrique, il est apparu nécessaire de choisir les membranes en conséquence, d'apporter un soin particulier à leur mise en électrode ainsi qu'avoir une bonne connaissance de leur comportement électrochimique. Ce chapitre s'attache donc à ces différents aspects qui seront traités en quatre parties.

Dans la première partie, les différents types de membranes, inorganiques ou organiques, seront présentés. Leurs caractéristiques et propriétés seront discutées et comparées, avant de justifier notre choix, qui s'est finalement porté sur les membranes organiques de polycarbonate.

La seconde partie sera dédiée à la description des membranes ayant été utilisées tout au long de ces travaux. Deux types de membranes, de filtration ou de développement&recherche, seront donc étudiés. Leur protocole d'élaboration, associant une étape d'irradiation et une étape d'attaque chimique sélective, sera introduit tandis que leur visualisation par microscopie électronique à balayage (MEB) permettra l'évaluation de leur qualité respective.

La troisième partie sera consacrée à leur intégration en tant qu'électrode de travail dans un montage électrochimique. Pour cela, il est nécessaire de recouvrir une de leur face par une couche métallique qui servira à assurer la continuité électrique. Le dispositif électrochimique adopté pour l'étude sera finalement présenté.

La dernière partie de ce chapitre s'attachera à l'étude du comportement électrochimique de ces électrodes. L'électroactivité de l'électrode composite Pt-polycarbonate sera alors discutée en lien avec les enregistrements voltammétriques obtenus dans des électrolytes en l'absence de cations métalliques.

2.2 Les membranes nanoporeuses :

2.2.1 Généralités :

La fabrication de réseaux de nanofils parallèles, homogènes et de rapport longueur sur diamètre élevé, peut se faire à travers des pores tubulaires de membranes de filtration. La majorité des auteurs ont opté pour l'utilisation de membranes minérales, généralement d'alumine nanoporeuse [33, 98, 164-166, 168, 170, 174-176], en raison de leurs caractéristiques structurales intéressantes. Cette couche d'oxyde nanoporeuse prend forme lors de l'anodisation d'un film d'aluminium dans des électrolytes acides. La formation de pores est liée à la compétition survenant entre la formation d'un oxyde de surface et la dissolution par le milieu. Les caractéristiques de la couche ainsi formée sont donc fortement corrélées avec les conditions d'anodisation, c'est-à-dire, les paramètres électrochimiques, la composition et la température de l'électrolyte, ainsi que la pureté du métal précurseur. Ainsi,

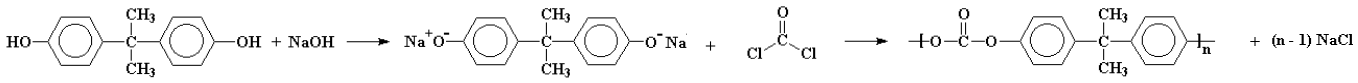
il est possible d'obtenir des réseaux de pores de diamètre calibré et présentant une disposition 2D hexagonale compacte (nid d'abeille) qui implique des densités de pores particulièrement élevées (> $10^9 cm^{-2}$). Le diamètre des pores peut être ajusté entre 5 et 200 nm et leur longueur peut être comprise entre 20 à 100 µm. L'intérêt des matrices minérales réside essentiellement dans la large gamme de dimension des pores et leur forte densité. Il faut noter encore que leur stabilité thermique présente également un avantage considérable pour l'élaboration de nanostructures, permettant la réalisation de traitements thermiques ou pouvant être mise en œuvre pour des techniques d'élaboration à haute température [43-45]. Toutefois, celles-ci présentent des inconvénients non négligeables vis-à-vis de l'électrodéposition et des applications thermoélectriques. En effet, l'alumine est rigide et très fragile du fait d'une porosité importante. De plus, elles sont incompatibles avec les électrolytes trop acides ou trop alcalins. Mais, leur principal inconvénient réside dans le fait que leur conductivité thermique élevée (κ = 0,98 $W.m^{-1}.K^{-1}$) n'est pas adaptée à la conception de modules thermoélectriques miniaturisés tel que l'a proposé Wang et al. [46]. En effet, les équipes de Borca [31] et de Biswas [177] ont montré que l'alumine induit un court circuit thermique entre les deux extrémités des nanofils de tellurure de bismuth enrobés dans une telle matrice.

Pour cette raison, des travaux ont été entrepris avec des membranes organiques amorphes [167, 169, 178-180] qui présentent de faibles conductivités thermiques. La technique de fabrication de celles-ci repose sur l'association d'une méthode physique, durant laquelle un film de polymère est irradié par un faisceau d'ions lourds, et d'une dissolution chimique sélective selon des canaux rectilignes décrits par le passage des ions. La densité de pores est déterminée par la fluence du faisceau d'ions lourds (de 10^4 à 10^9 cm^{-2}). Toutefois, les plus grandes densités de pores, pouvant rivaliser avec celles des matrices minérales, tend à introduire de nombreux défauts dans le réseau de pores. La longueur des pores est définie par l'épaisseur du film organique et leur diamètre peut être ajusté par les conditions employées lors de la dissolution sélective du polymère [181]. Néanmoins, le diamètre minimum requis pour obtenir des pores débouchant dépend également de l'épaisseur du film, limitant le rapport diamètre sur longueur à 1:1000.

2.2.2 Propriétés des membranes de polycarbonate :

Plusieurs polymères peuvent être mis en œuvre pour la fabrication de membranes organiques : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) **[179]**, le polyéthylène téréphtalate (PET), les polyimides (PI) **[179, 180]**, les polycarbonates (PC) **[167, 169, 178]**… Parmi ceux-ci, les polyimides et polycarbonates sont les plus couramment utilisés pour la réalisation de nanostructures unidimensionnelles. Les polyimides sont réputés pour leur résistance mécanique, chimique et thermique. Les membranes de polycarbonate présentent une stabilité thermique moindre, avec une température de transition vitreuse de 150°C, contre plus de 200°C pour les polyimides. De plus, en milieu aqueux, une forte hydrolyse du polycarbonate intervient pour des températures supérieures à 60°C. Toutefois, leur conductivité thermique s'avère être inférieure à celle des polyimides ; environ 0,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les polycarbonates contre environ 0,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les polyimides.

Pour cela, notre choix s'est porté sur les membranes de polycarbonate amorphe dont la technique de conception est déjà maitrisée aussi bien par des groupes de recherche (GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH Darmstadt Allemagne, GANIL Grand Accélérateur National d'Ions Lourds Caen France) que des sociétés commerciales (Osmonic, Poretics…). La première synthèse de polycarbonate de bisphénol A (BPA) a été réalisée par la polycondensation du BPA et du phosgène en 1953, par Schnell, Bottenbruch et Krimm, travaillant pour Bayer AG :



Bisphénol A (BPA) **Phosgène** **Polycarbonate de BPA**

Toutefois, il peut également être obtenu par transestérification à partir de BPA et de carbonate de diphényl. Cette seconde alternative constitue une voie de synthèse plus « verte » car elle s'affranchit du phosgène, hautement toxique. Depuis, plusieurs types de polycarbonates ont été développés, comme les polycarbonates d'allyle ou de vinyle par exemple. Le polymère peut ensuite être conditionné en couche mince par des méthodes d'extrusion ou de spin-coating.

Voici quelques propriétés thermiques du polycarbonate en conditions ambiantes :

Propriété	Valeur
Températures d'utilisation	De -40°C à 150°C
Conductivité thermique (κ)	0,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Capacité calorifique (Cp)	1,2 $J.g^{-1}.K^{-1}$
Vitesse du son (Vs)	2270 $m.s^{-1}$
Masse volumique (ρ)	1,2 $g.cm^{-3}$
Coefficient de dilatation thermique	65–70 × 10^{-6} K^{-1}

Tableau 2.1 : Propriétés thermiques du polycarbonate (source Poretics).

Ces membranes sont souples et ont une très bonne résistance mécanique. Elles sont généralement très résistantes aux acides et aux bases mais réagissent avec l'acide perchlorique. Elles peuvent également être dissoutes par les acides ou bases concentrées, par les hydrocarbures aromatiques ou halogénés, les halogènes, les cétones, ou encore par la diméthylformamide. Elles sont également sensibles aux rayonnements ultraviolets.

2.3 Description des membranes utilisées :

Au cours de ces travaux, deux types de membranes en polycarbonate ont été utilisés : des membranes commerciales de dimensions fixées par les fournisseurs et des membranes réalisées au GSI, de dimensions ajustables.

2.3.1 Les membranes de filtration

Les études ont débuté avec des membranes commerciales de filtration. Celles-ci étant conçues pour des applications de filtration, elles ne nécessitent pas une bonne qualité structurale et il est donc fréquent d'observer de nombreuses imperfections. Nous avions à notre disposition deux types de membranes de polycarbonate, toutes les deux présentant une densité de pores de 6.10^8 pores/cm². Les premières (M100) sont des membranes fournies par OSMONICS, de 20 µm d'épaisseur et dont les diamètres des pores avoisinent les 100 nm. Les secondes (M50) sont des membranes fournies par PORETICS, de 10 µm d'épaisseur ayant des pores calibrés autour de 50 nm.

Les caractéristiques structurales des membranes de filtration ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique d'analyse met en jeu les interactions électrons-matières et permet de mettre en évidence des contrastes de composition chimique. Les pores, vides de tout atome, apparaissent alors très foncés. Afin d'éviter une accumulation de charge à la surface de l'échantillon, les membranes ont été préalablement recouvertes par une fine couche conductrice d'or ou de carbone de quelques nanomètres d'épaisseur, déposée par évaporation sous vide.

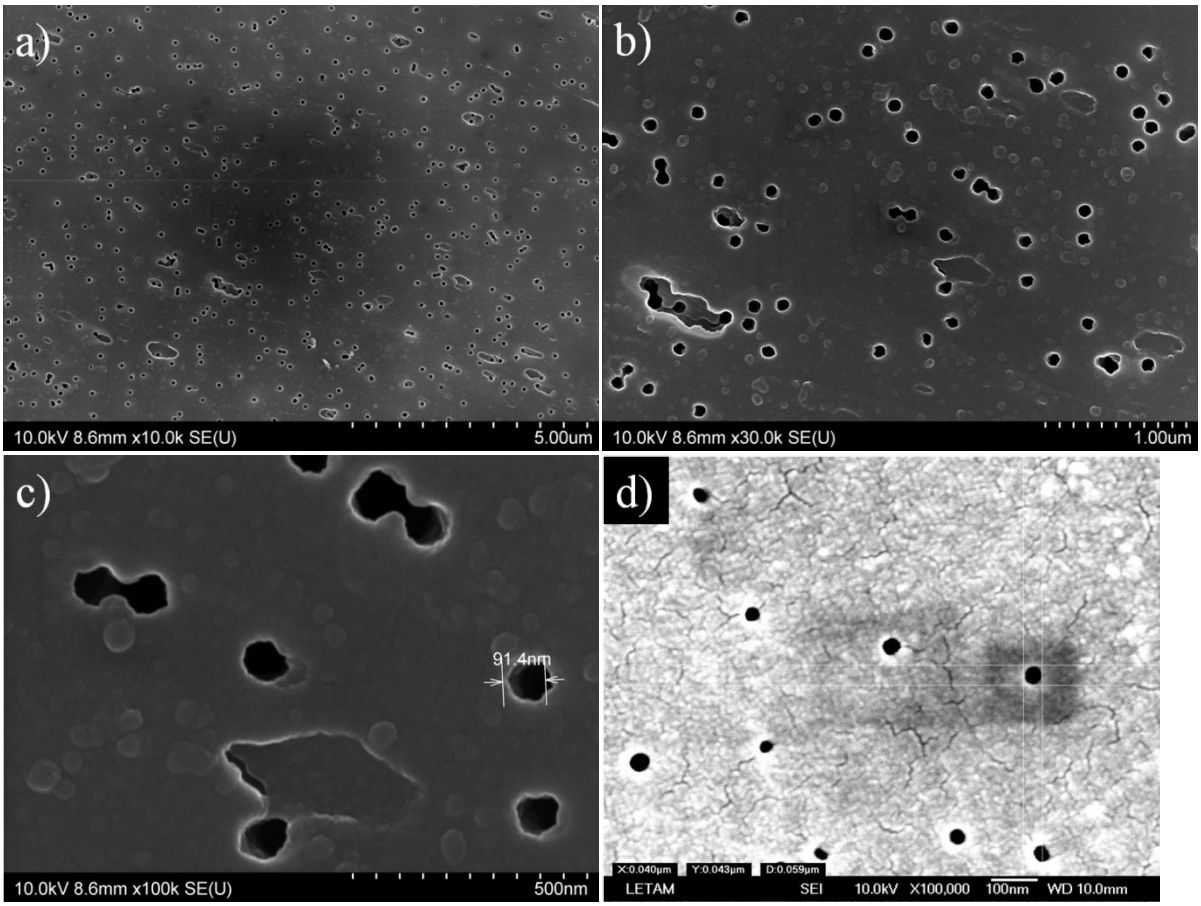


Figure 2.1 : Images MEB de la surface d'une membrane M100 (a-c) et d'une membrane M50 (d).

Les images obtenues par MEB *(Figure 2.1)* sont en relativement bon accord avec les données des fabricants. Il faut signaler toutefois que les diamètres sont toujours inférieurs à la

valeur annoncée et présentent une large dispersion. Ainsi, des diamètres compris entre 33 et 46 nm ont été observés pour les M50, avec une valeur moyenne de 41 nm. Les M100 présentent des diamètres compris entre 76 et 95 nm et une valeur moyenne de 86 nm. Les visualisations par MEB ont également mis en évidence de nombreux défauts dans la structure poreuse du polymère, tels que des pores non cylindriques, jumelés voire triplés, des déchirures dans le polymère…

Afin de contrôler l'épaisseur des membranes, des vues en coupes ont été réalisées. Pour cela, la membrane a été préalablement enrobée dans une résine biologique molle [182]. Des fines lamelles en ont ensuite été prélevées sur couteau de verre par ultra-microtomie (LEICA EM UC6).

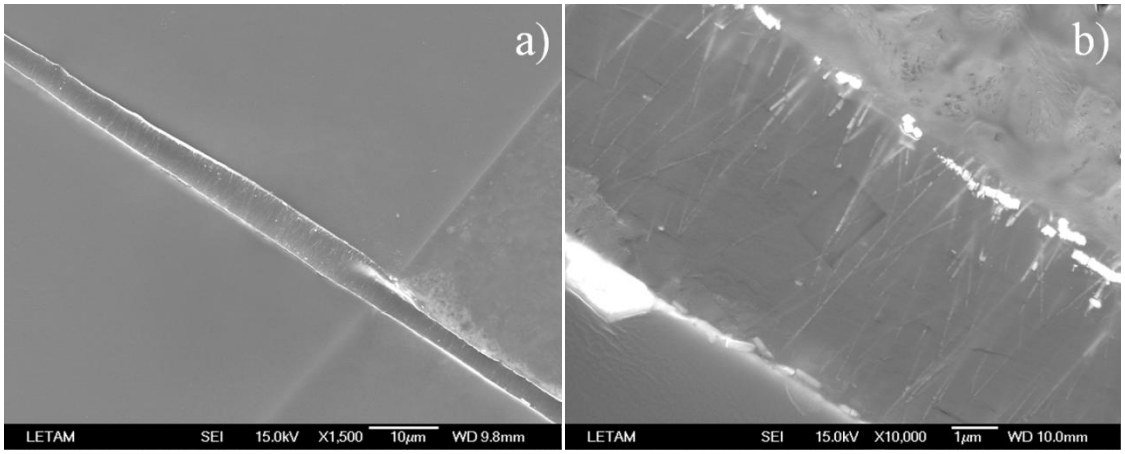


Figure 2.2 : Vue en coupe d'une membrane M50 réalisée par ultra-microtomie.

Les vues en coupe de membranes M50, qui ont été acquises par MEB sur des lamelles prélevées par ultra-microtomie, révèlent des épaisseurs très inhomogènes ; celles-ci pouvant varier de 5 à 12 µm *(Figure 2.2a)*. Il apparait également que les pores tubulaires ne sont pas orientés perpendiculairement à la surface de la membrane. En effet, des écarts de 0° à 20° sont majoritairement observés alors que certains peuvent atteindre jusqu'à 40° *(Figure 2.2b)*.

2.3.2 Les membranes de « recherche » :

Par la suite, nous avons eu accès à des membranes de haute qualité, par l'intermédiaire du groupe de recherche « Material Research Department » de GSI (Darmstadt, Allemagne) qui nous a fourni des films de polycarbonate irradiés par faisceau d'ions lourds accélérés dans un synchrotron linéaire UNILAC. L'ouverture des pores et l'ajustement de leur diamètre ont été réalisés par nos soins, en suivant un protocole de dissolution chimique sélective bien établi pour le polycarbonate. Les membranes ainsi obtenues ont une densité de 10^8 pores.cm^{-2}, une épaisseur de 30 µm et un diamètre minimum de pore de 30 nm.

2.3.2.1 Méthode d'élaboration des membranes :

j) Irradiation du polymère par un faisceau d'ions lourds :

Pour la transformation de ces films en membranes, la première étape consiste à les exposer à un faisceau d'ions lourds dont l'énergie cinétique est suffisante pour qu'ils puissent

traverser le polymère. Lors de leur passage, ces ions cèdent une partie de leur énergie cinétique au milieu hôte. Le « bremsstrahlung », le rayonnement Cherenkov ainsi que les interactions avec les noyaux étant négligeables pour les énergies cinétiques mises en œuvre, l'échange d'énergie s'effectue essentiellement avec les électrons, induisant des excitations électroniques et ionisations. Pour le polycarbonate, de même que pour le PET et les PI, les gains et pertes d'électrons entrainent des modifications ou destruction de liaisons chimiques au sein d'un volume circonscrit autour de la trajectoire de l'ion, permettant ainsi de graver cette dernière dans la structure du polymère [183, 184]. Une propriété importante du polycarbonate est que l'échange d'énergie est isotrope autour de cette trajectoire. Celle-ci sera alors inscrite dans le polymère par un cylindre d'environ 10 nm de diamètre (core track) entouré d'un halo dont le diamètre peut varier de 20 à 200 nm en fonction de l'énergie cinétique des ions incidents et de la température durant l'irradiation [185, 186]. Appel et al. [187] attribuent la formation du core track à la pyrolyse du polymère alors que l'apparition d'un halo est lié à des réactions de radiolyse avec la formation d'ions et de radicaux libres.

Les échantillons de ce travail, des feuilles de PC-BPA de 30 µm d'épaisseur, ont été irradiés par un faisceau d'ions ^{197}Au ou ^{238}U dans l'accélérateur linéaire UNILAC. Une fluence moyenne de 10^8 cm^{-2} a été sélectionnée afin de limiter les défauts de répartition des pores. Les ions chargés positivement sont accélérés jusqu'à des énergies de 11,4 MeV/nucléon. Leur profondeur de pénétration dans le polycarbonate est alors de 175 µm et l'énergie cédée au polymère dE/dx est constante sur un minimum de 100 µm [167], ce qui permet d'irradier des empilements de trois feuilles de PC. Dans ces conditions, les trajectoires tracées par les ions sont perpendiculaires aux surfaces du film, ou du moins, présentent une faible inclinaison d'angle inférieur à 1° [188]. A titre de comparaison, les membranes commerciales de filtration, quant à elles, présentent des pores obliques avec un angle d'inclinaison pouvant atteindre 40°.

k) Révélation des pores par attaque chimique sélective :

Une attaque chimique préférentielle, à l'aide d'une solution adaptée, permet ensuite de dissoudre les volumes irradiés et de faire apparaitre ainsi les pores. La géométrie de ces pores est alors liée à la compétition entre l'attaque des zones dégradées (« Track ») et l'attaque isotrope du polymère brut (« Bulk »), caractérisées par leurs vitesses respectives v_T et v_B et pouvant être schématisées de la manière suivante :

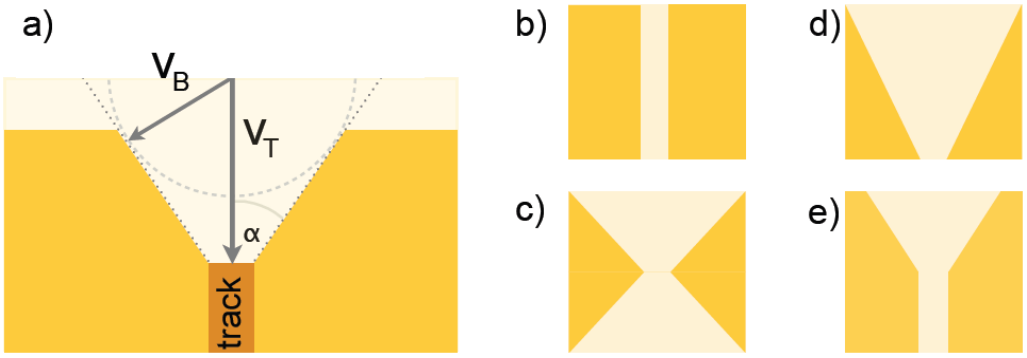


Figure 2.3 : (a) schématisation des vitesses d'attaques v_T et v_B pour une vue en coupe centrée sur une zone irradiée et (b-e) formes de pores observables pour le polycarbonate [167].

Plus particulièrement, la forme des pores dépend du rapport v_B/v_T et l'angle du cône résultant peut s'écrire :

$$\alpha = \arctan\left(\frac{v_B}{v_T}\right) \quad \textbf{(eq 2.1)}$$

Cette équation montre que l'aspect conique des pores augmente avec ce rapport. Toutefois, il est possible d'influer sur les vitesses d'attaque, et donc sur le rapport v_B/v_T, en ajustant les conditions de dissolution, telles que la température, la nature et la concentration des réactifs ou encore la composition du solvant. Il est également possible de sensibiliser les zones irradiées en réalisant un prétraitement UV du polymère. Il en résulte alors une augmentation du taux d'attaque v_T, une homogénéisation des diamètres de pore ainsi qu'une diminution de leur valeur minimale nécessaire à l'obtention de pores débouchant [189-191]. Ainsi, en contrôlant le rapport v_B/v_T, il est possible de former des pores cylindriques, coniques ou encore biconiques si l'attaque chimique est réalisée par les deux faces.

En plus de dépendre de la nature du polymère et des conditions d'attaque, la vitesse d'élargissement des pores dépend également de l'épaisseur du film et peut évoluer au cours de l'attaque [181, 186, 192]. Ceci peut s'expliquer par les limites cinétiques imposées par la diffusion des réactifs et des produits. Pour des films de PC-BPA de 30 µm d'épaisseur, dont chacune des faces a été exposée à un rayonnement UV pendant une heure, le taux d'attaque v_B a été estimé à 30 nm/min lorsqu'elles sont immergées dans une solution aqueuse NaOH 6M thermostatée à 50°C. En réalité, cette vitesse n'est pas constante et varie entre 25 et 30 nm selon l'avancement de la réaction. Le core track est complètement dissous après 55 s, entrainant l'ouverture des pores dont le diamètre atteint alors environ 24 nm. D'autre part, la conicité des pores semble être négligeable pour des diamètres de 30 nm [167]. De telles conditions permettent donc d'obtenir des pores avec un excellent rapport longueur sur diamètre d'environ 1000.

2.3.2.2 Préparation et analyses des membranes :

Suite à l'étape d'irradiation réalisée au sein du GSI, chaque face du polymère a été exposée à un rayonnement UV pendant 1h. L'attaque sélective des trajets des ions gravés au sein du polymère a été réalisée dans un bécher contenant une solution NaOH 6M thermostatée à 50°C. Les feuilles de polycarbonates ont été complètement immergées afin que l'ouverture des pores s'opère par les deux faces. Après chaque attaque, la membrane a été rapidement rincée et refroidie à température ambiante par immersion successive dans de l'eau déionisée et de l'eau ultra pure.

Dans, ces conditions, une vitesse d'élargissement moyenne des pores a été estimée à 30 $nm.min^{-1}$ [167]. Pour vérifier la validité de cette donnée dans la gamme des diamètres visés, des feuilles de polymères ont été immergées pendant 60, 90 et 120 s puis analysées par MEB.

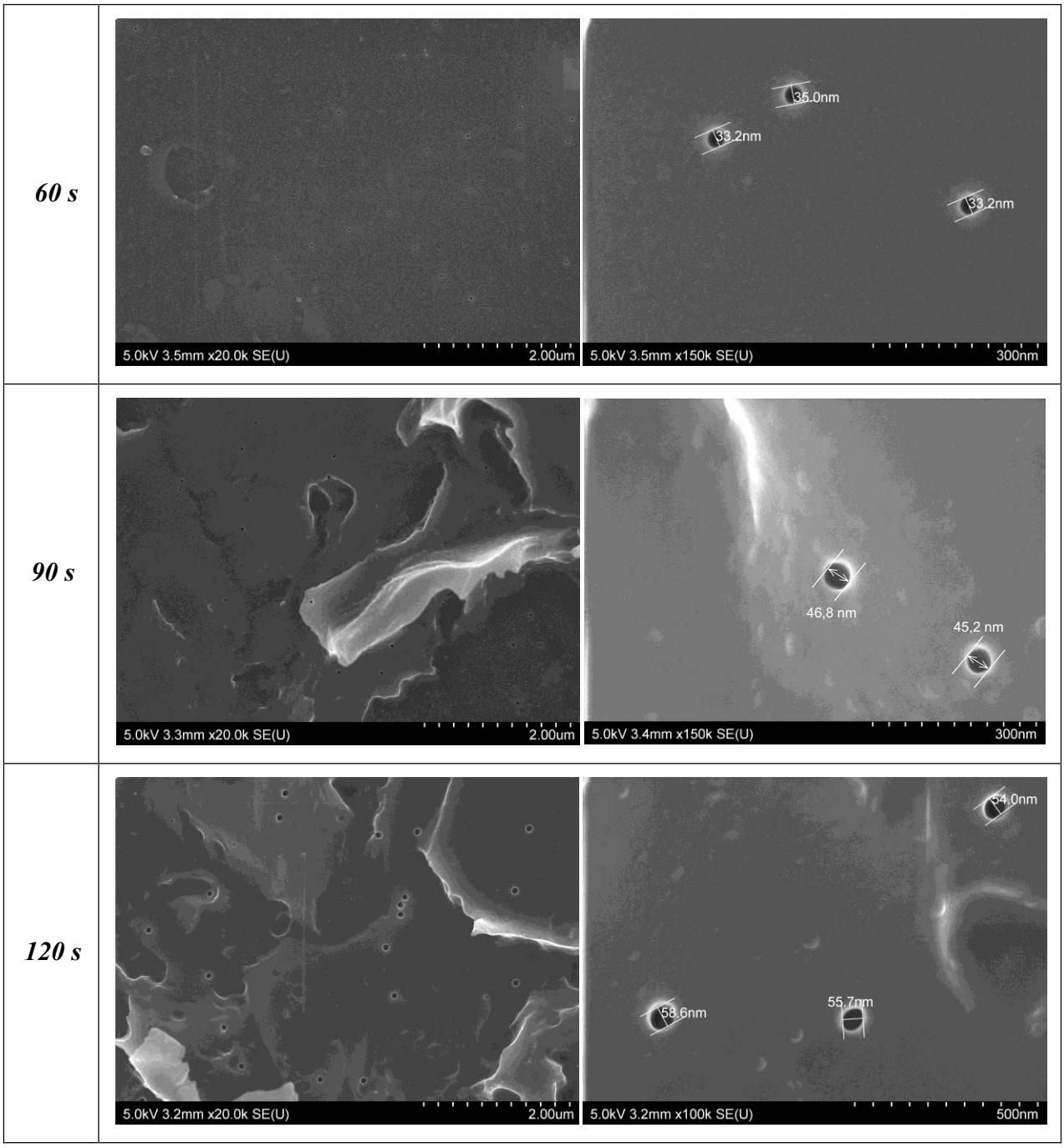


Figure 2.4 : Images MEB de la surface de membranes de PC-BPA de 30 µm d'épaisseurs après des attaques sélectives à la soude 6M à 50°C pendant 30, 60 et 120 s.

Les densités de pores ont été évaluées à partir de zones de $2{,}5.10^{-7}$ cm^2. Une valeur moyenne de $8{,}45.10^7$ $pores.cm^{-2}$ a été calculée, soit une valeur légèrement plus faible que celle de la fluence du faisceau d'irradiation (10^8 $ions.cm^{-2}$). Néanmoins, l'erreur commise sur cette détermination en raison du faible nombre d'analyses réalisées et des faibles surfaces analysées, est probablement à l'origine de l'écart entre la densité de pores et la fluence. En effet, un écart type de $1{,}61.10^7$ $pores.cm^{-2}$ résulte de ces mesures. Les diamètres moyens des pores ont été estimés à partir d'images à plus fort grossissement. La difficulté de cette manipulation réside dans l'identification de la section externe du pore. En effet, celle-ci est délicate en raison de l'apparition d'un anneau lumineux qui résulte de l'accumulation de

charges à la paroi du pore, non recouverte par la couche conductrice. Toutefois, des valeurs cohérentes ont été observées, avec des diamètres moyens de 27 ± 4 nm, 43 ± 3 nm et 57 ± 6 nm pour des durées d'attaque de 60, 90 et 120 s respectivement.

Pour vérifier l'épaisseur des membranes et l'orientation des pores, des vues en coupes ont été réalisées. Pour la visualisation des pores, les membranes ont été préalablement remplies par du tellurure de bismuth afin d'obtenir un contraste entre le polymère et les pores. Diverses méthodes ont été appliquées. Le refroidissement dans l'azote liquide, à 77 K, dans le but de figer le polymère, n'a pas permis de casser les membranes par contrainte mécanique. La découpe de membrane enrobée dans de la résine, suivie d'un polissage ionique *(Figure 2.5a)*, induisent des coupes altérées en raison la déformation thermique du polymère. Des qualités de découpe acceptables ont toutefois pu être obtenues par ultra-microtomie *(Figure 2.5b-c)*.

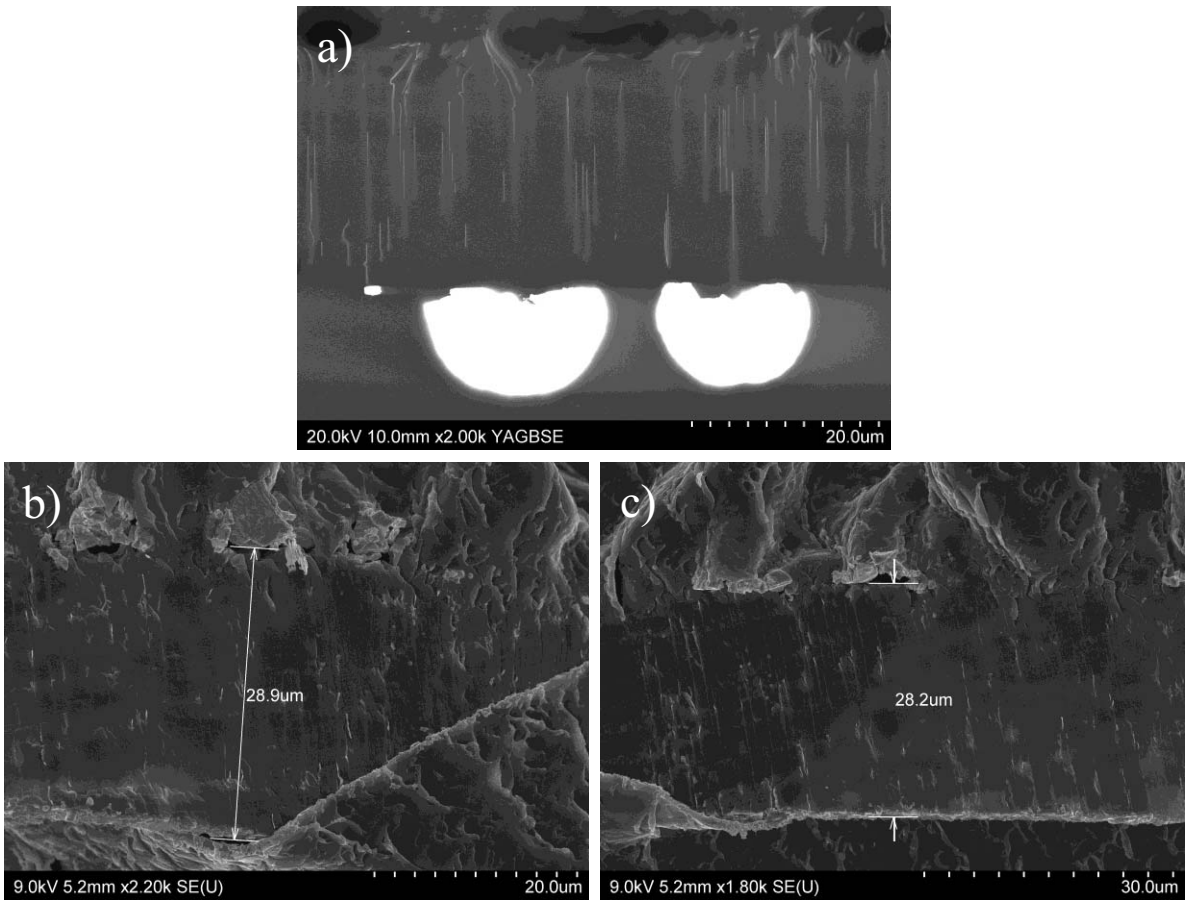


Figure 2.5 : Vues en coupe de membranes enregistrées par MEB. (a) Vue en coupe après abrasion par un faisceau ionique. (b-c) Vues en coupe d'une lamelle obtenue par ultra-microtomie.

L'épaisseur de la membrane a été estimée à 28 µm et semble être homogène sur l'ensemble du film, ou du moins, seuls des faibles écarts de ± 1 µm ont été observés. D'autre part, la Figure 2.5a montre que les pores sont fortement parallèles et orientés perpendiculairement aux surfaces de la membrane, en accord avec les travaux de Cornelius et al. [188] qui annoncent une faible inclinaison, inférieure à 1°.

2.3.3 Caractéristiques des membranes, bilan :

Désignation	Diamètre des pores	Densité de pores	Inclinaison des pores	Epaisseur	Nature chimique	Fournisseur
M50	50 nm	6.10^8 cm^{-2}	0 à 40°	10 µm	Non renseignée	Poretics
M100	100 nm	6.10^8 cm^{-2}	Non observée	20 µm		Osmonics
G30	30 nm	10^8 cm^{-2}	< 1 °	30 µm	PC-BPA	GSI
G45	45 nm					
G60	60 nm					
G90	90 nm					
G120	120 nm					

Tableau 2.2 : récapitulatif des caractéristiques structurales des différentes membranes utilisées dans ce travail.

2.4 Métallisation, intégration en tant qu'électrode :

2.4.1 Introduction :

Pour utiliser les membranes en tant qu'électrodes de travail dans un montage électrochimique, le fond des pores doit présenter un substrat conducteur, à la surface duquel sera initiée l'électrodéposition. Pour cela, des films métalliques ont été déposés sur l'une des faces des feuilles de polymère. L'obturation complète des pores étant visée, des épaisseurs supérieures au diamètre des pores sont souhaitées. La nature de ce substrat doit être adaptée aux applications envisagées. Il doit donc être électrochimiquement inerte, ou au moins être stable dans le domaine de potentiel électrochimique étudié. D'autre part, il doit être neutre d'un point de vue thermoélectrique, caractérisé par un coefficient Seebeck très faible, afin de faciliter les mesures de propriétés de transport. Plusieurs éléments ont été étudiés : l'or et le platine, qui sont d'excellents conducteurs réputés pour leur stabilité électrochimique, ou encore l'argent, moins onéreux et identifié par certains auteurs comme favorable à la nucléation de tellurure de bismuth [159, 164, 174, 193, 194].

2.4.2 Métallisation des membranes:

Deux techniques de métallisation sous vide ont été mises en œuvre pour l'obtention de des substrats. Les dépôts de platine ou d'or ont été réalisés par pulvérisation cathodique à courant direct sous vide avec l'appareil SC7620 Sputter Coater de Polaron. Les dépôts d'argent, quant à eux, ont été réalisés par évaporation thermique sous vide.

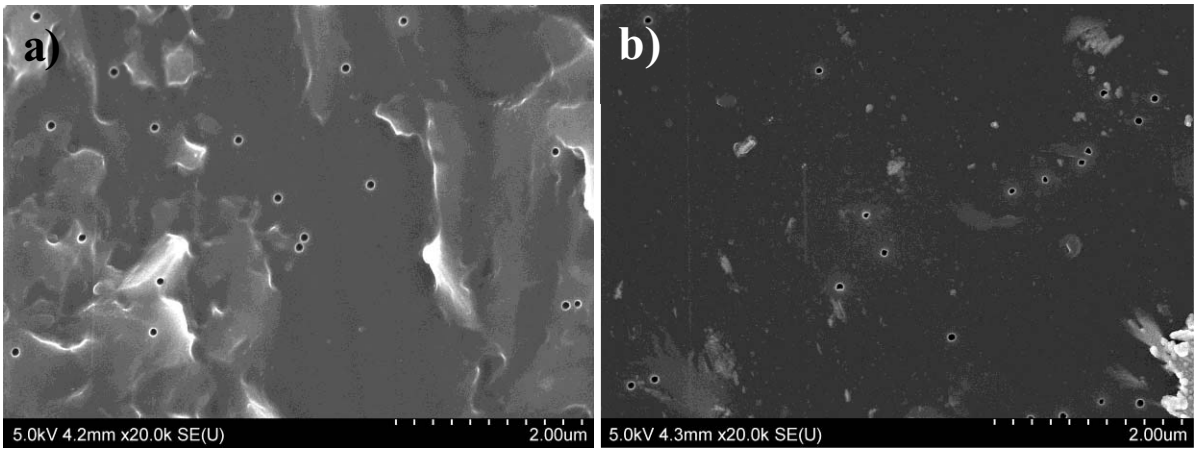


Figure 2.6 : comparaison des deux faces d'une membrane de GSI caractérisées par MEB.

Il est à noter que les membranes présentent toujours une face brillante lisse *(Figure 2.6b)* et une face mate qui est rugueuse *(Figure 2.6a)*. Tous les dépôts ont été réalisés sur la face lisse afin d'optimiser le recouvrement de la surface, l'adhérence et la continuité électrique du substrat métallique.

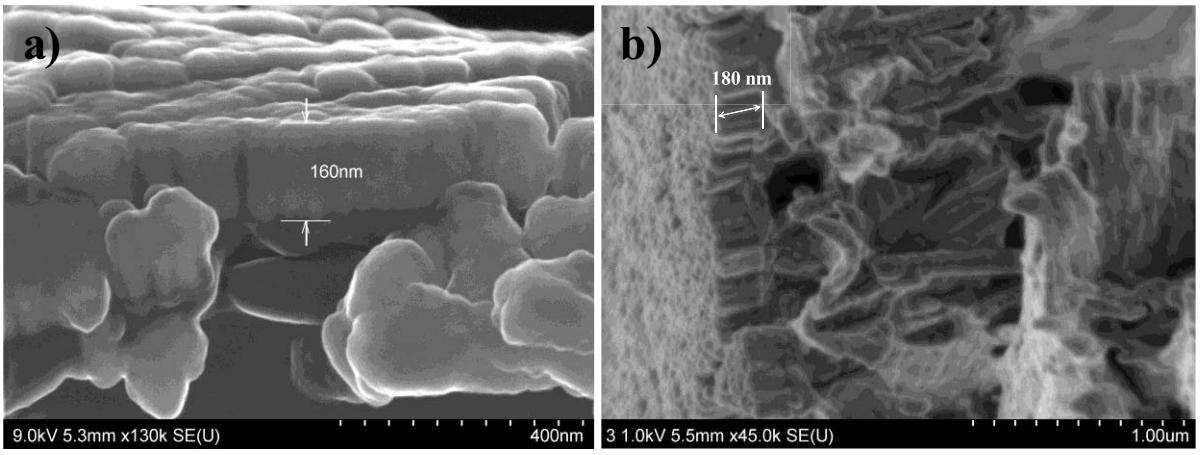


Figure 2.7 : vue en coupe d'un film de platine déposé sur une membrane de GSI (a) ou d'un film d'argent déposé sur une membrane commerciale (b).

Les vues en coupes des films déposés révèlent des structures polycristallines à structure colonnaire, morphologie couramment induite par ces techniques de croissance lente. Des taux de croissance de l'ordre d'une dizaine de nanomètres par minute ont été employés et des épaisseurs d'environ 160 nm de platine *(Figure 2.7a)* et d'environ 180 nm d'argent *(Figure 2.7b)* ont été obtenues, c'est-à-dire au moins 1,5 fois supérieures au diamètre de pores de 120 nm, les plus larges utilisés durant ces travaux. Bien que la morphologie du substrat au fond des pores n'ait pas pu être observée, la présence d'un dépôt sur la paroi interne à l'extrémité du pore est probable, conduisant à un substrat de forme évasée *(Figure 2.8)*.

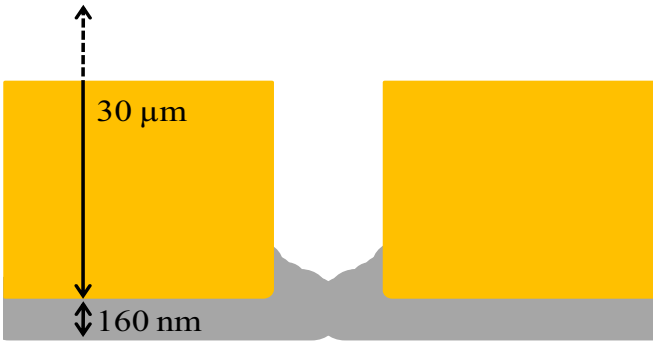


Figure 2.8 : Vue en coupe schématique d'un pore obturé par une couche métallique obtenue par pulvérisation cathodique.

Au début du processus métallisation, le platine peut pénétrer dans les pores et se déposer à leur paroi [195]. Toutefois, la profondeur de pénétration est limitée par les effets d'ombrage et dépend alors de la géométrie des pores. Il faut souligner le fait que la morphologie du substrat implique une surface active probablement supérieure à la surface géométrique définie par les sections des pores.

Des tentatives visant l'obtention d'un substrat d'épaisseur et de morphologie régulière au fond des pores ont été menées. Le dépôt de platine couvrant a été effectué sur les feuilles de PC-BPA irradiées avant l'étape de révélation des pores par attaque dans la soude. Seule la face opposée a alors été exposée au milieu de dissolution et le platine a été soigneusement protégé de tout contact direct avec la solution d'attaque. Mais la couche métallique perd son adhérence avec le polymère lors de l'étape de dissolution, rendant impossible toute manipulation électrochimique.

2.4.3 Montage électrochimique :

L'étude des comportements électrochimiques et de l'électrodéposition de tellurure de bismuth, sur électrode planaire ou confinée dans les membranes poreuses, a été réalisée à l'aide de montages électrochimiques classiques à trois électrodes ; comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire (ou contre-électrode) *(Figure 2.9)*.

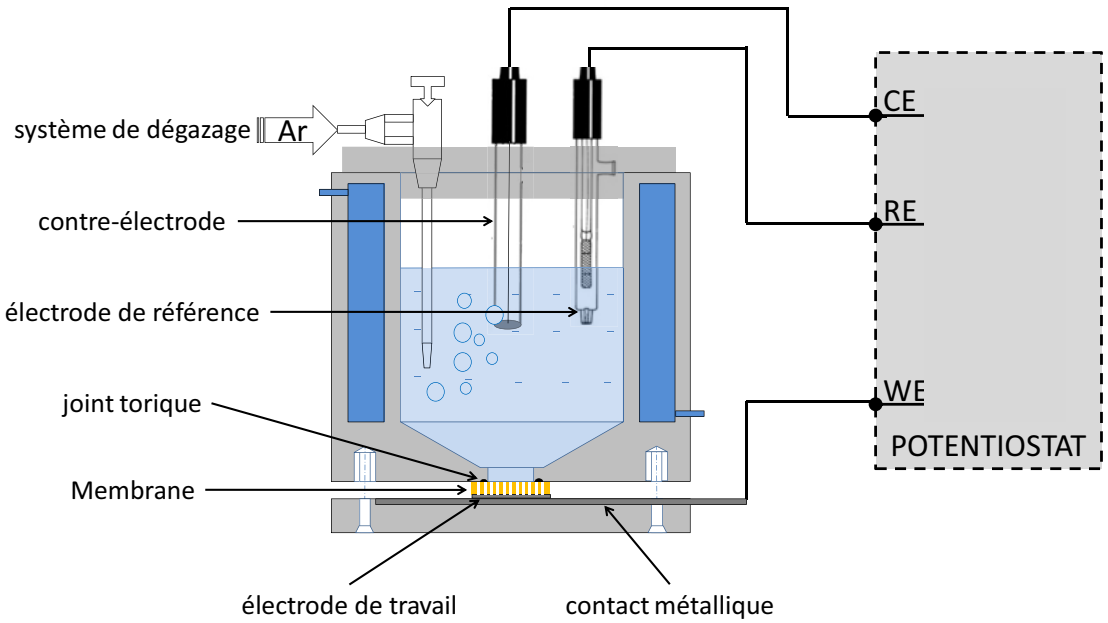


Figure 2.9 : montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour les études électrochimiques avec la membrane.

Les électrodes de référence utilisées étaient des électrodes Ag/AgCl avec KCl saturé (Metrohm, Bioblock) 0 mAg/AgCl = + 200 mV/ENH = – 42 mV/ECS. La contre-électrode était un disque de platine de 1 cm de diamètre, faisant face à l'électrode de travail (Radiometer).

Différentes électrodes de travail ont été mises en œuvre au cours de l'étude. Pour l'utilisation de membranes métallisées, celles-ci étaient disposées au fond de la cellule. La face poreuse était exposée à l'électrolyte tandis que la face conductrice était en contact avec une plaque d'acier inoxydable, elle-même recouverte d'une couche de platine obtenue par pulvérisation cathodique selon les conditions présentées précédemment. Deux cellules ont été utilisées, permettant de travailler sur des petites surfaces de 1 cm de diamètre (S = 0,785 cm²) ou sur des grandes surfaces de 4,7 cm de diamètre (S = 17,34 cm²).

Finalement, les diverses méthodes électrochimiques ont été programmées, appliquées et enregistrées par l'intermédiaire de potentiostats (Autolab PGSTAT302, Radiometer PGZ100) pilotés par logiciel informatique (Nova1.6, GPES, VoltaMaster4). Avant chaque manipulation, un barbotage à l'argon d'approximativement 20 minutes pour 40 mL d'électrolyte a été réalisé afin de retirer l'oxygène dissous, électroactif. Autant que possible, une pression d'argon a été maintenue à la surface de l'électrolyte en cours d'expérimentation pour conserver une atmosphère inerte.

2.5 Comportement électrochimique des membranes :

2.5.1 Comportement général dans l'acide nitrique 1 M :

Avant d'entreprendre l'étude de l'électrodéposition de nanofils de tellurure de bismuth, il était nécessaire de vérifier un éventuel comportement électrochimique des

membranes. Des membranes métallisées au platine ont alors été étudiées par voltampérompétrie cyclique dans une solution aqueuse d'HNO_3 1M dégazée par barbotage à l'argon afin de limiter la présence d'oxygène dissous *(Figure 2.10)*.

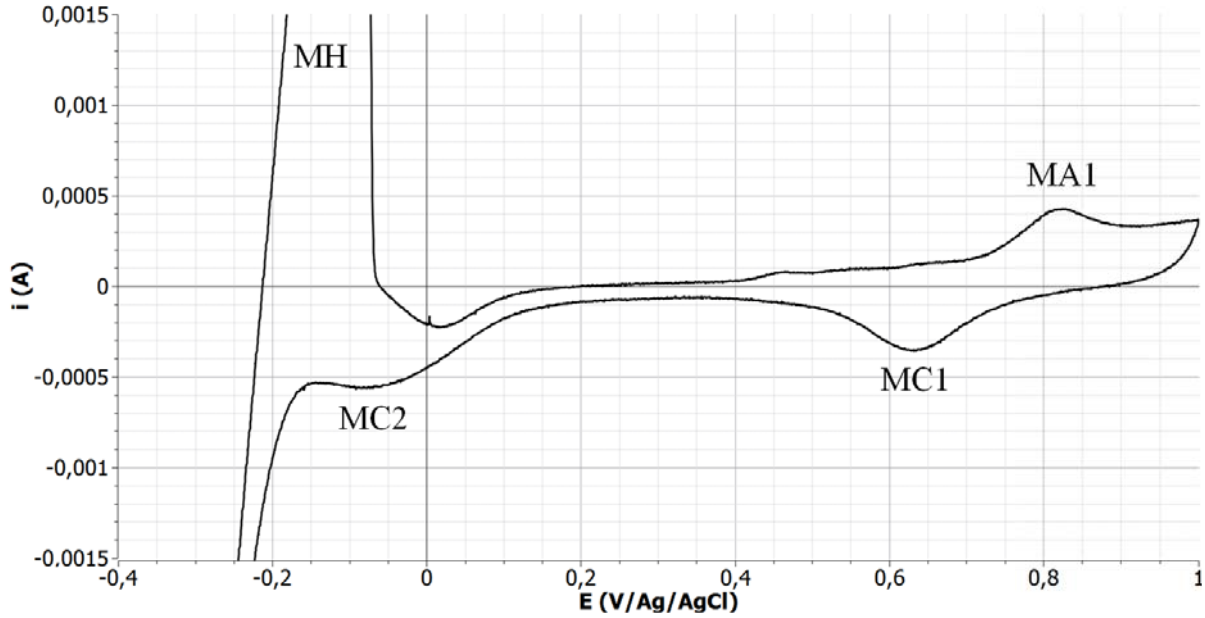


Figure 2.10 : Voltammogramme à 5 $mV.s^{-1}$ pour une membrane G120 métallisée au platine avec un électrolyte d'acide nitrique 1M après dégazage à l'argon.

Le voltammogramme réalisé dans la membrane *(Figure 2.10)* révèle plusieurs pics de réduction et d'oxydation. Ces signaux n'étant pas détectés sur une électrode de platine planaire, dans un même électrolyte, semblent être spécifiques à l'électrode de travail. Nous pouvons remarquer, tout d'abord, que le mur de réduction des protons est situé à des potentiels inhabituellement élevés, -0,2 V au lieu de -0,4 V/Ag/AgCl, indiquant une cinétique de transfert de charge plus rapide dû probablement de l'état de surface du platine au fond des pores. Le pic anodique MH correspond à la réoxydation d'hydrogène gazeux encore présent dans les pores lors du balayage retour. Les autres signaux cathodiques, MC1 et MC2, ou anodique MA1, résultent de l'utilisation de la membrane. Différentes pistes doivent être envisagées. D'une part, ils peuvent résulter de la réduction, en milieu acide, d'oxygène dissous encore présent dans les pores malgré l'étape de dégazage [196] :

$$\mathbf{O_2^{(aq)} + 2.H^+ + 2.e^- \rightarrow H_2O_2} \qquad \mathbf{E° = + 0{,}682\ V/ENH} \qquad \mathbf{(eq\ 2.2)}$$

$$\mathbf{H_2O_2 + 2.H^+ + 2.e^- \rightarrow 2.H_2O} \qquad \mathbf{E° = + 1{,}77\ V/ENH} \qquad \mathbf{(eq\ 2.3)}$$

La réduction des nitrates en nitrites $E°(NO_2^-/NO_3^-)$ = + 0,01 V/ENH [196] a également été envisagée. En effet, bien que celle-ci ne se manifeste pas sur disque de platine, le transfert de charge associé à cette réaction pourrait être facilité sur le platine obtenu par pulvérisation cathodique, comme cela est observé pour la réduction des protons. D'autre part, il est possible que ces signaux soient liés à la présence de molécules non identifiées pouvant résulter soit de l'étape d'attaque sélective à la soude [192] soit de la dégradation, par hydrolyse, du polymère dans l'électrolyte, l'hydrolyse du polycarbonate de BPA entrainant la libération de bisphénol A, de phénol et d'isopropenyl phénol [197-199]. Enfin, une troisième hypothèse consiste à interprèter ces signaux comme caractéristiques de l'électroactivité du polymère [200, 201]. Le

polycarbonate de BPA subirait alors une électrolyse partielle, localisée à l'interface polymère/platine.

Tout d'abord, l'évolution des différents systèmes a été étudiée avec la répétition de cycles voltampérométriques. Des cycles successifs à 5 $mV.s^{-1}$ ont alors été enregistrés dans une solution aqueuse d'HNO_3 1M pour une membrane métallisée au platine et dont le diamètre des pores étaient de 120 nm de diamètre *(Figure 2.11)*.

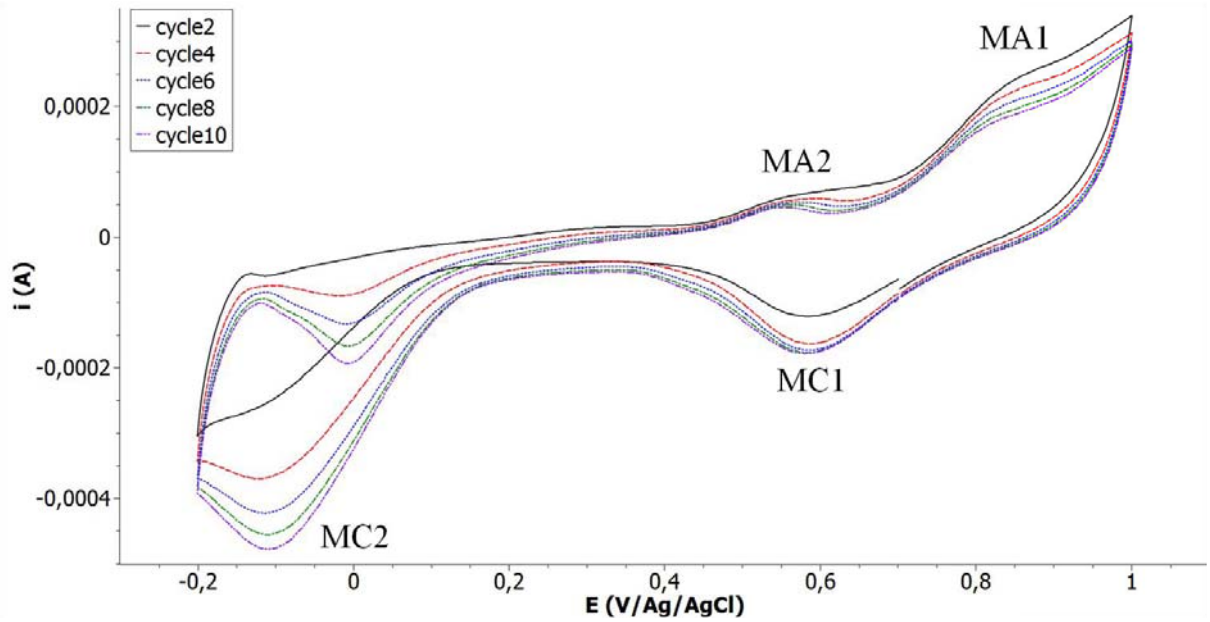


Figure 2.11 : Evolution au cours des cycles du voltammogramme à 5 $mV.s^{-1}$ dans HNO_3 1M pour une membrane G120 nm métallisée au platine.

Les intensités des pics MA1 et MC1 semblent se stabiliser assez rapidement, contrairement au pic MC2 dont l'intensité cathodique augmente fortement au cours des dix premiers cycles et permet de confirmer sa position à -100 mV/Ag/AgCl *(Figure 2.11)*. Une telle augmentation peut être expliquée soit par des modifications au niveau de la surface de l'électrode soit par l'accumulation d'espèces électroactives dans les pores, à proximité de l'électrode de travail.

Afin de mieux appréhender ces différents systèmes, une étude cinétique a été réalisée en faisant varier la vitesse de balayage v ($mV.s^{-1}$). En effet, l'allure générale des signaux voltampérométriques en fonction de la vitesse de balayage peut être corrélée avec le type de mécanisme réactionnel *(Figure 2.12)*.

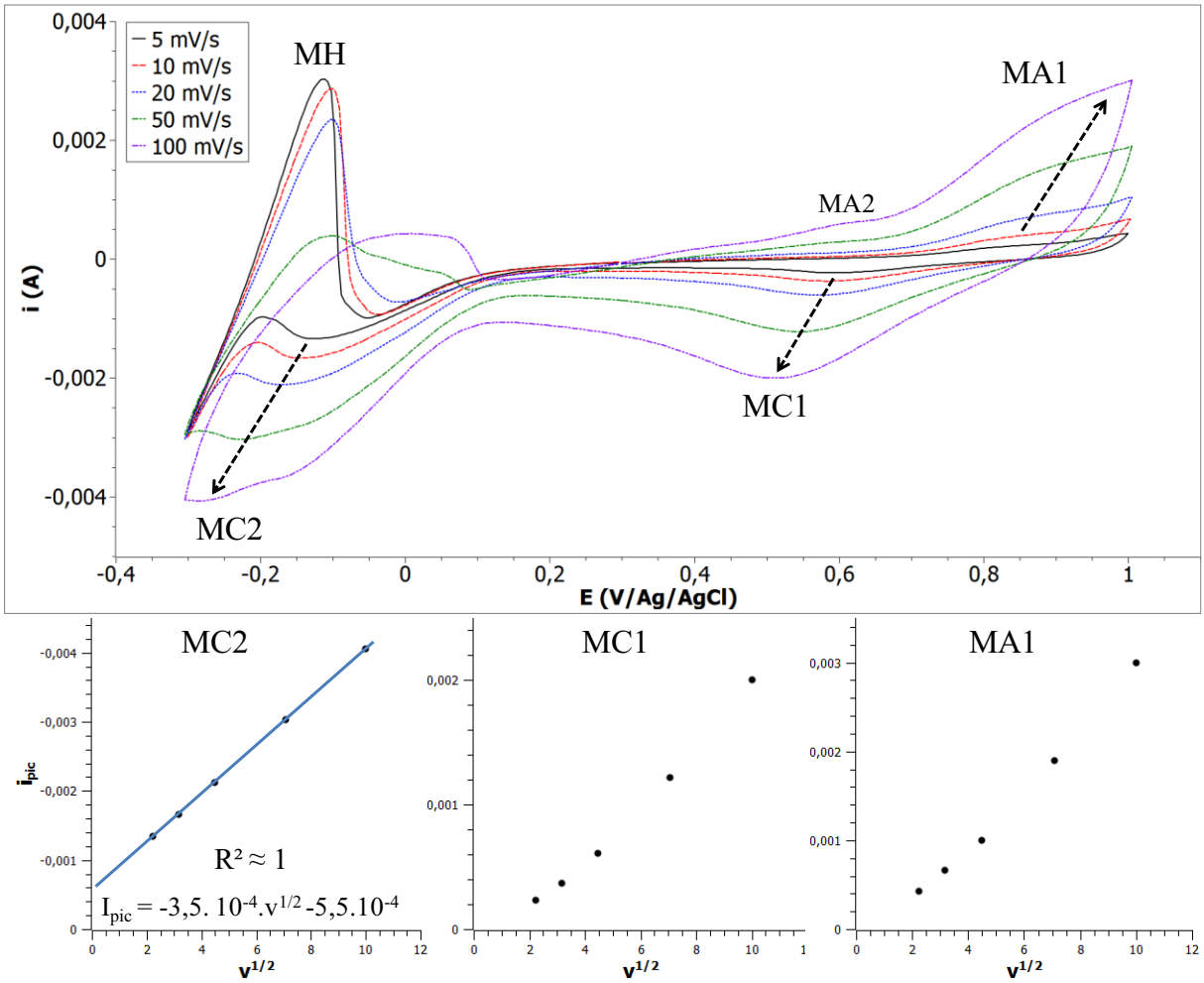


Figure 2.12 : Voltammogrammes à différentes vitesses de balayages v pour une membrane de G120 métallisée au platine avec un électrolyte d'acide nitrique 1M après dégazage à l'argon et représentation des intensités des pics MA1, MC2 et MC1 en fonction de $v^{1/2}$.

Il apparait, sur les voltammogrammes *(Figure 2.12)*, que les potentiels de pic associés aux signaux MA1, MC1 et MC2 varient avec la vitesse de balayage, indiquant des systèmes électrochimiques non réversibles. Dans le cas d'un système non réversible et lié à la diffusion d'une espèce en solution, le courant observé au pic est donné par :

$$\mathbf{i_{pic} = 2,99.10^4.A.C°.(n^3.D.\alpha.v)^{1/2}} \qquad \textbf{(eq 2.4)}$$

Où A est la surface active, C° est la concentration des réactifs, D est leur coefficient de diffusion, n est le nombre d'électrons échangés, α est le coefficient de transfert électronique et v est la vitesse de balayage. Ainsi, si la cinétique du processus électrochimique est limitée par une étape diffusionnelle, soit des réactifs vers l'électrode soit des produits vers la solution, alors l'intensité du pic I_{pic} est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage $v^{1/2}$. Seul le pic MC2 semble présenter un tel comportement. Le fait que la droite ne passe pas par l'origine peut être expliqué par l'addition du courant lié au système MC1. Toutefois, ce signal fait apparaitre un épaulement qui peut, de par la convolution de plusieurs pics, remettre en cause une telle observation. Les intensités des pics MA1 et MC1 ne démontrent pas un

comportement linéaire avec $v^{1/2}$, ce qui soutient l'hypothèse de phénomènes surfaciques, bien que les processus de chimisorption soient à exclure étant donné l'asymétrie des pics.

Les pics MA1 et MC1 présentant des évolutions similaires avec la vitesse de balayage, de même que leurs potentiels respectifs suggèrent que ces deux signaux sont associés à un même système électrochimique. Dans le but de confirmer cela, des voltampérométries cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ ont été réalisées dans un électrolyte HNO_3 1M après des électrolyses de différentes durées, et de potentiel fixé à 900 mV/Ag/AgCl *(Figure 2.13)* ou à 600 mV/Ag/AgCl.

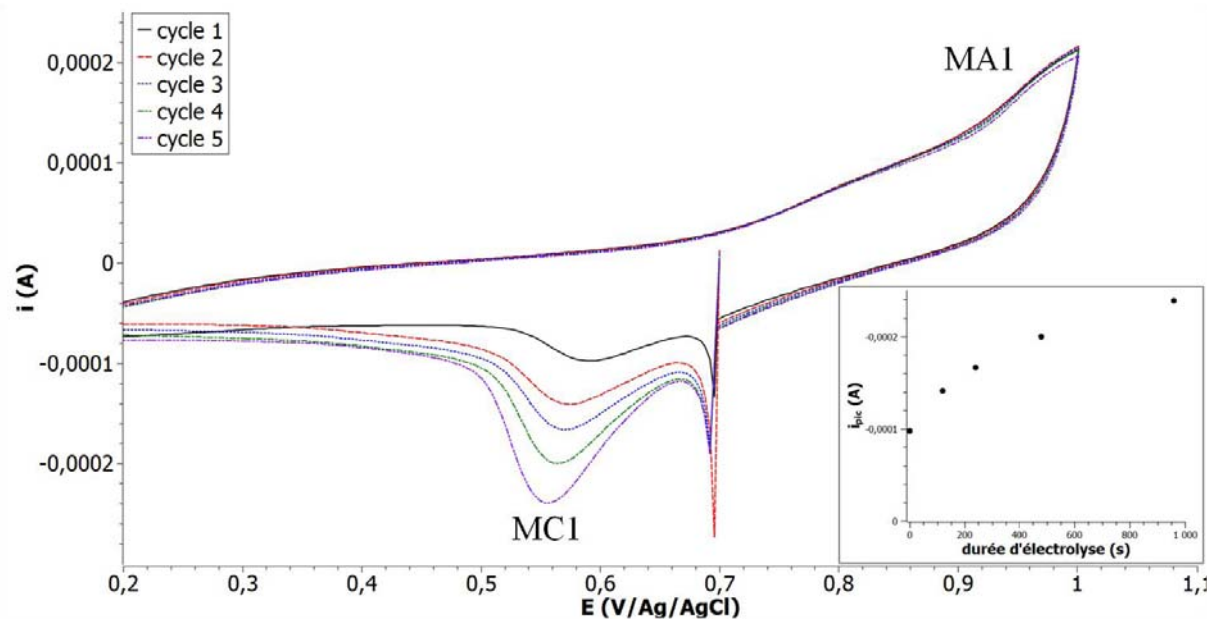


Figure 2.13 : Voltampérométries cycliques (0,7 → 0 → 1 V/Ag/AgCl) à 5 $mV.s^{-1}$ avec une solution aqueuse HNO_3 1M dégazée et une membrane G120 métallisée au platine, réalisées suite à des électrolyses à 0,9 V/Ag/AgCl pendant 0 s (cycle 1), 120 s (cycle 2), 240 s (cycle 3), 480 s (cycle 4), 960 s (cycle 5). Dans l'encart, l'intensité du pic MC1 représentée en fonction de la durée d'électrolyse.

L'application d'un potentiel de 600 mV/Ag/AgCl n'a révélé aucune influence sur l'intensité du pic MA1. En revanche, une électrolyse à 900 mV/Ag/AgCl entraine une augmentation de l'intensité du pic MC1 *(Figure 2.13)*, et ce avec une évolution de type logarithmique. Cette réponse voltampérométrique doit donc correspondre à la réduction des espèces formées par oxydation aux potentiels correspondants à MA1.

2.5.2 Influence de l'électrolyte :

Comme précisé ci-dessus, différentes explications ont été prises en considération. Concernant l'électrolyte, la présence des protons H^+ et des nitrates NO_3^-, ainsi que leurs éventuelles interactions avec le polymère, n'ont pas été écartées. Pour vérifier que les pics MC1 et MC2 ne correspondaient pas à la réduction successive de nitrates en nitrites $E°(NO_3^-/NO_2^-)$ = + 0,01 V/ENH puis des nitrites en oxyde nitreux $E°(NO_2^-/NO)$ = - 0,46 V/ENH [196], des voltampérogrammes ont été relevés pour une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 1M exempte de nitrates *(Figure 2.14)*.

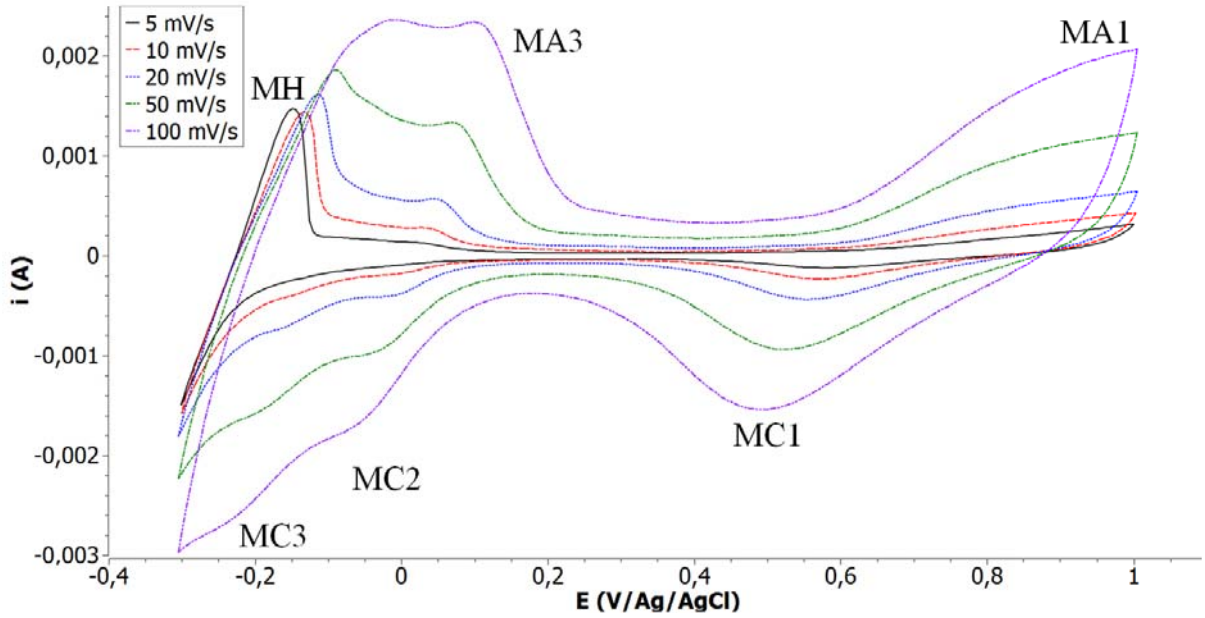


Figure 2.14 : Voltampérométries cycliques à différentes vitesses de balayages v dans une solution aqueuse H_2SO_4 1M pour une membrane G120 métallisée au platine.

Les voltampérogrammes obtenus dans l'acide sulfurique aux différentes vitesses de balayage *(Figure 2.14)* révèlent les mêmes systèmes que dans l'acide nitrique, écartant alors l'hypothèse d'une réactivité accrue des nitrates. De plus, un dédoublement du pic MC2 est clairement mis en évidence par l'apparition d'un troisième pic cathodique MC3. Ce dernier semble conduire à l'apparition d'un autre signal anodique MA3. Ces observations excluent donc la mise en cause des nitrates dans le comportement observé.

Afin de vérifier l'influence du pH, des voltampérométries cycliques ont été poursuivies en milieu alcalin de KNO_3 1M (pH neutre) avec des membranes métallisées au platine et de diamètre de pore de 120 nm. L'effet de la vitesse de balayage a également été étudié *(Figure 2.15)*.

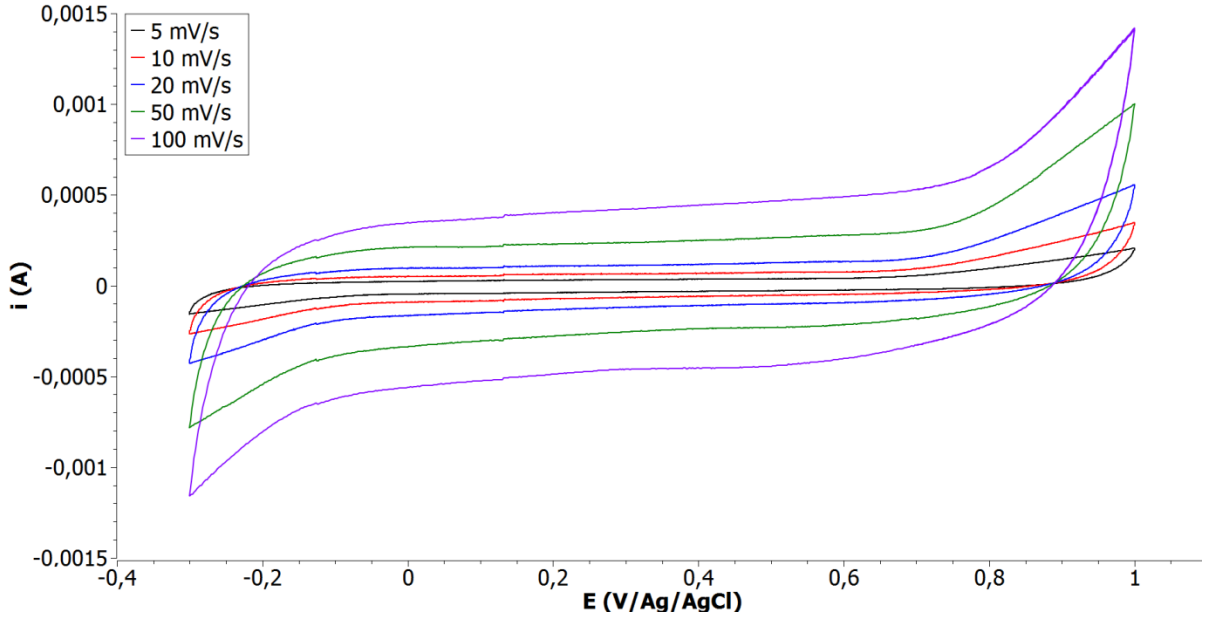


Figure 2.15 : Voltampérométries cycliques à différentes vitesses de balayages v dans une solution aqueuse KNO_3 1M pour une membrane G120 métallisée au platine.

Aucun signal voltampérométrique, autre que la réduction ou l'oxydation du solvant, n'a été enregistré en milieu alcalin, et ce quelle que soit la vitesse de balayage *(Figure 2.15)*. Cela prouve donc l'implication des protons dans les différents phénomènes inspectés.

Il été montré que l'attaque du polymère par la soude entraine la rupture des liaisons avec les fonctions carbonate et libère donc du BPA. En milieu alcalin, le BPA se trouve sous sa forme déprotonée (pKa_1 = 9,6 et pKa_2 = 10,2 [198]) et s'adsorbe à l'intérieur des pores grâce aux charges négatives portées par les atomes d'oxygènes. Ainsi, la densité de la couche adsorbée augmente avec le pH [192]. Afin de limiter la présence de BPA adsorbé, les membranes ont été lavées en milieu acide directement après l'attaque à la soude. Des rinçages successifs ont été réalisés dans de l'eau déionisée et de l'acide nitrique 1 M. Des rinçages assistés par ultrasons ont également été testés mais sans effet sur les systèmes analysés.

Des électrolyses ont également été réalisées dans HNO_3 1M aux différents potentiels des pics MA1, MC1 et MC2 pendant 24 à 48h. Pour les trois différents potentiels, aucune dégradation apparente n'a été provoquée au cours de l'électrolyse. Les différents électrolytes ont alors été prélevés puis lavés avec du dichlorométhane afin d'en extraire d'éventuels composés organiques. Mais aucun résultat significatif n'a été obtenu par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton.

2.5.3 Discussion :

Il ressort de ces analyses, que le système 'membrane poreuse métallisée au Pt'/'HNO_3' développe des signaux électrochimiques. Les études voltampérométriques ont montré que ces systèmes sont intimement liés à l'activité des protons ainsi qu'à la nature du substrat. En effet, la topographie de la surface réelle de l'électrode joue un rôle crucial dans la distribution d'énergie électronique sur les différents sites surfaciques. Plus particulièrement, les

irrégularités à l'échelle nanométriques déterminent les propriétés électrocatalytiques de l'électrode [202-205]. Les différentes réponses voltampérométriques peuvent alors s'expliquer soit par la réactivité du polymère à proximité de l'électrode métallique [200, 201], soit par la présence d'oxygène dissout restant dans les pores malgré l'étape de dégazage, ou encore par la présence d'une ou plusieurs espèces électroactives produites lors de la dégradation ou de l'hydrolyse du polymère. En effet, l'hydrolyse du polycarbonate de BPA peut entrainer la libération de bisphénol A, de phénol et d'isopropenyl phénol [197-199]. Mais des analyses supplémentaires sont nécessaires pour établir clairement l'origine de ces signaux.

2.6 Conclusion :

Pour la conception de nanofils, par la voie de l'électrochimie, le choix des matrices hôtes s'est porté sur les membranes de polycarbonate en raison de leur faible conductivité thermique et de leurs résistances mécanique, électrique et chimique. Toutefois, leur stabilité thermique limite leur utilisation à des températures inférieures à 60°C en milieu aqueux, et inférieures à 150°C en conditions atmosphériques.

Les travaux ont été réalisés avec deux types de membranes, les membranes de filtration commerciales et les membranes dites de « recherche » élaborées en collaboration avec le Material Reasearch Department de GSI. Les membranes de filtration présentent des densités de pores élevées (6.10^8 cm^{-2}) mais marquées par de nombreux défauts et une épaisseur faible et inhomogène. Les secondes membranes, d'épaisseur homogène d'environ 28 µm, possède une densité plus faible avec le nombre limité de pores avec défauts doublés. Le diamètre des pores a été ajusté avec la durée de l'attaque chimique sélective et des pores de 30 à 120 nm de diamètre ont été obtenus. Les pores sont fortement alignés et définissent un angle avec la surface compris entre 89° et 91°.

Pour l'intégration des membranes en tant qu'électrodes de travail, un film métallique couvrant et adhérent a été déposé sur l'une des deux faces par pulvérisation cathodique sous vide dans le cas du platine et par évaporation thermique dans le cas de l'argent. Ces couches, observées par MEB, développaient une morphologie colonnaire d'environ 160 nm et 180 nm respectivement. La morphologie et microstructure de ce film au fond des pores n'a pas pu être visualisé mais il semble pertinent d'avancer que celui-ci décrirait une forme évasée, polycristalline, dont la surface réelle était supérieure à la section du pore correspondant.

Par ailleurs, les études voltampérométriques ont montré que la cinétique de réduction des protons est plus rapide sur le platine au fond des pores que sur un disque de platine massif, probablement en lien avec l'état de surface des électrodes respectives. D'autre part, les voltammogrammes ont révélé la présence de systèmes électrochimiques liés au milieu acide. Bien que non totalement élucidée, cette réactivité du système membrane métallisée/HNO_3 est à tenir compte lors de l'analyse de l'électrodéposition de nanofils de tellurure de bismuth.

Chapitre III :

Définition des conditions générales de synthèse

Optimisation du taux de remplissage des membranes

3.1 Enjeux :

La fabrication de micro-modules thermoélectriques à partir de membranes isolantes remplies de nanofils thermoélectriques semble être une approche prometteuse pour des applications de microélectronique telles que le refroidissement de composants ou la détection de points chauds. La réalisation de tels dispositifs requiert la connexion électrique entre des zones contenant des nanofils de type n et des zones contenant des nanofils de type p selon le schéma suivant :

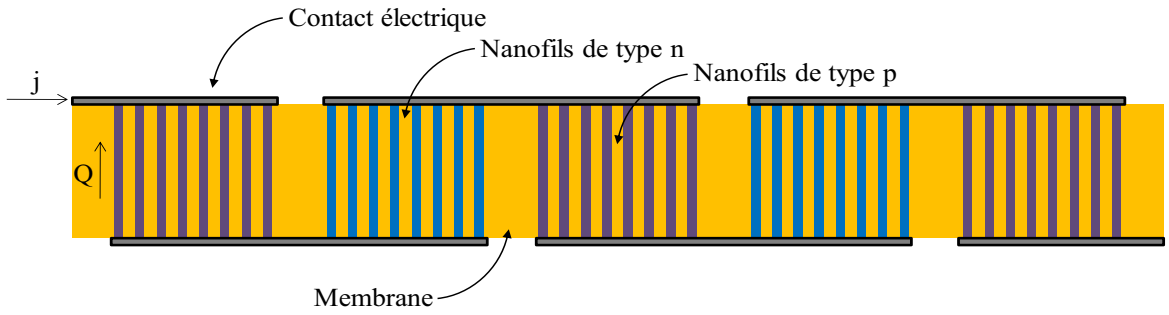


Figure 3.1 : schéma de principe d'un micro-module thermoélectrique fabriqué sur la base d'une membrane isolante dont les pores ont été remplis de nanofils thermoélectriques.

L'efficacité de ce type de dispositif dépend fortement de la quantité de nanofils électriquement connectés entre les deux couches conductrices. La puissance de sortie d'un générateur, par exemple, est fonction de la section effective des jambes thermoélectriques et un plus grand nombre de nanofils permet l'obtention d'intensités plus élevées. D'autre part, pour un module à effet Peltier, un grand nombre de nanofils permet de minimiser les pertes par effet Joule et de transporter une quantité de chaleur plus importante. Le taux de remplissage du volume poreux des membranes par l'électrodépôt semble donc être un facteur décisif dans la mise en œuvre de ce type de nanocomposite ordonné. Ce facteur est d'autant plus important dans les membranes organiques, qui présentent des densités de pores plus faibles que leurs homologues minérales. Afin d'optimiser le taux de remplissage des pores, il est nécessaire d'identifier les phénomènes limitant qui peuvent intervenir durant les différentes étapes de la croissance. Pour cela, des études coulométriques, couplées à des analyses par MEB, ont été réalisées pour les électrodépositions de tellurure de bismuth, à courant ou à potentiel imposé, dans des pores de différents diamètres.

Ce chapitre est dédié à la définition des conditions générales de synthèse visant l'optimisation du taux de remplissage des membranes. Dans un premier temps, nous déterminerons, à l'aide d'un voltammogramme, les densités de courant ou potentiels adéquats à la déposition de nanofils, et présenterons brièvement les méthodes galvanostatique et potentiostatique. Nous définirons ensuite le taux de remplissage des membranes, obtenus à partir de l'analyse des données coulométriques, et discuterons des facteurs pouvant limiter ce dernier. Pour cela, les différents stades de l'électrodéposition dans les membranes seront étudiés en lien avec la croissance des nanofils et l'expansion des couches de diffusion des cations au sein de l'électrolyte. Puis, nous chercherons à améliorer le taux de remplissage

suivant deux stratégies : d'une part, en modifiant les vitesses de croissance visant leur homogénéisation, et d'autre part, en augmentant le nombre de pores au sein desquels est initiée la synthèse, en optimisant l'imprégnation de l'électrolyte dans les pores ou encore, en étudiant le processus de nucléation. Cette dernière étude nous conduira au choix de la nature du substrat mis en place sur l'une des faces des membranes.

3.2 Mode de synthèse et taux de remplissage :

3.2.1 Conditions d'études :

Les premières études concernant les taux de remplissage des nanopores ont été suivies avec les membranes de filtration de type M50 et M100 et un électrolyte HNO_3 1M contenant $[Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M, préalablement dégazé par barbotage à l'argon. Un montage classique à trois électrodes, tel que décrit précédemment *(p61)*, a été mis en œuvre. Les conditions électrochimiques conduisant à la formation de tellurure de bismuth au fond des pores, en termes de potentiel ou de densité de courant, ont été évaluées par voltampérométrie cyclique *(Figure 3.2)* :

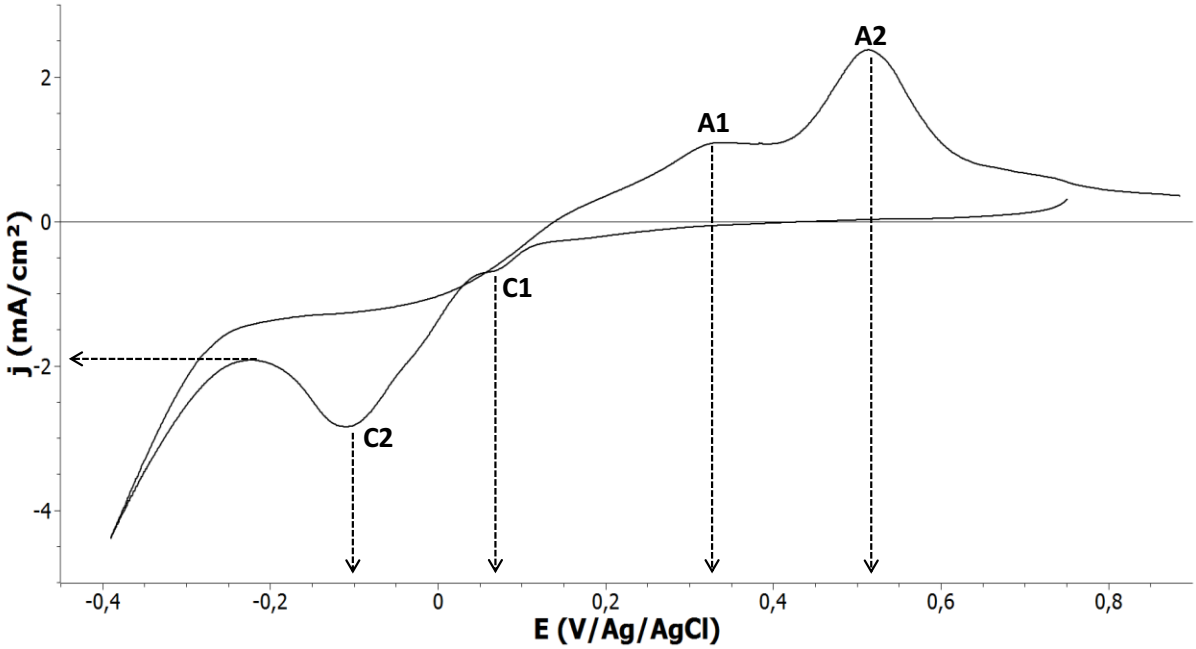


Figure 3.2 : Voltampérommétries cycliques dans une solution [HNO_3]=1M contenant [Bi^{3+}] = [Te^{IV}] = 10^{-2}M et avec une membrane M50 métallisée au platine de surface immergée S = 0,785 cm².

Selon les études publiées sur électrode planaire, le pré-pic C1, observé à +70 mV/Ag/AgCl correspond à la réduction de Te^{IV} à la surface de l'électrode [133, 139]. Le signal cathodique C2 conduit à la formation de tellurure de bismuth tandis que le composé déposé est redissous, au balayage retour, en deux étapes : le pic A1 est lié à l'oxydation de l'excès de bismuth dans le dépôt tandis que le pic A2 correspond à la dissolution du tellurure de bismuth. Un potentiel de -100 mV/Ag/AgCl ou une densité de courant de -2 $mA.cm^{-2}$

semblent donc être des conditions propices à la formation de nanofils de Bi_2Te_3 dans les membranes de filtration métallisées au platine.

3.2.2 Méthode intensiostatique :

Des membranes M50 ont alors été remplies au cours de méthodes chronopotentiométriques effectuées pour deux valeurs de densités de courant proches de la valeur indiquée sur la Figure 3.2, j = - 1,8 mA/cm² et j = - 2 mA/cm².

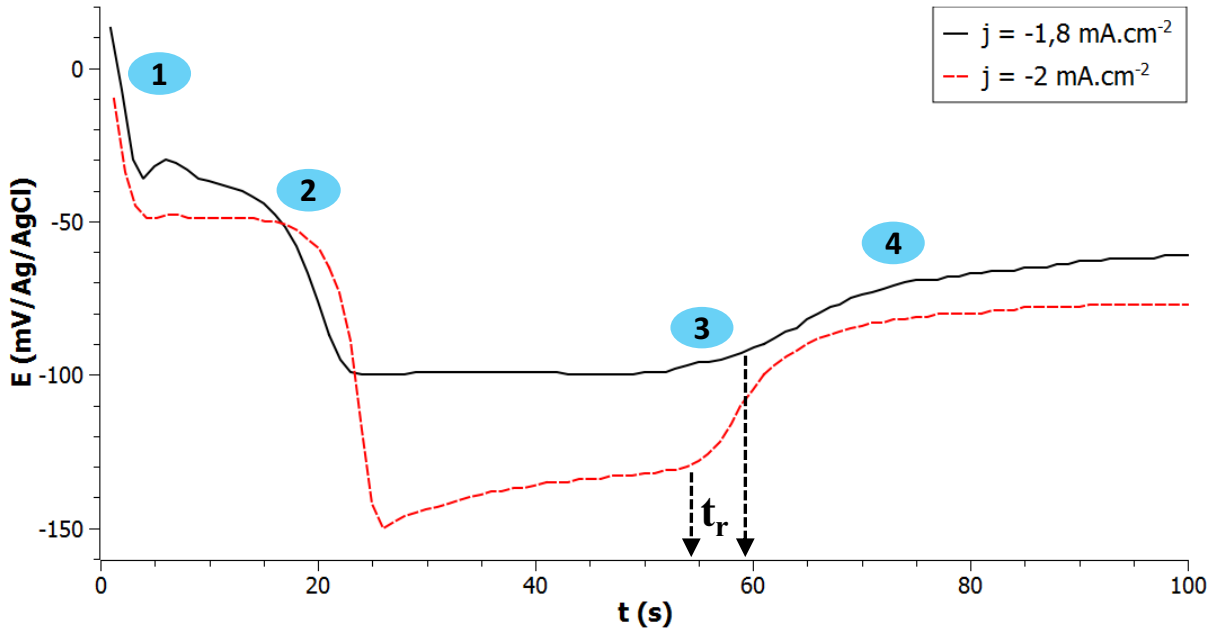


Figure 3.3 : Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours du remplissage de membranes M50 (S = 0,785 cm²) dans une solution $[Bi^{3+}] = [Te^{IV}] = 10^{-2}$ M et $[HNO_3]$ = 1M.

Les premiers instants (1) correspondent à la charge de la double couche et la formation des premiers nucléi à la surface du platine au fond des pores. Le palier observé jusqu'à (2) semble être lié soit à la présence du pic C1, observé en voltampérométrie cyclique *(Figure 3.2)*. Selon la densité de courant, le potentiel se stabilise ensuite entre -100 mV et -150 mV/Ag/AgCl (2-3) ; potentiel correspondant au pic C2, lequel est lié à la réduction de tellurure de bismuth. Lorsque les pores sont remplis (3), la surface active augmente progressivement, entrainant une diminution des densités de courant cathodiques locales et, par conséquent, une augmentation du potentiel (4).

Les variations de potentiels intervenant lors de dépositions galvanostatiques *(Figure 3.3)* suggèrent la présence de brusques et importants changements dans les caractéristiques des dépôts, notamment au niveau de la composition. Une méthode intensiostatique, très sensible aux variations de surface, ne serait pas favorable à la formation de nanofils de Bi_2Te_3 monophasique et sera donc abandonnée.

3.2.3 Méthode potentiostatique :

Les méthodes potentiostatiques d'électrodéposition semblent offrir un meilleur contrôle de la stœchiométrie du dépôt durant les différentes phases de croissance. Des membranes M50 et M100 ont été remplies à -100 mV/Ag/AgCl, potentiel correspondant au pic C2, dans le même électrolyte que précédemment.

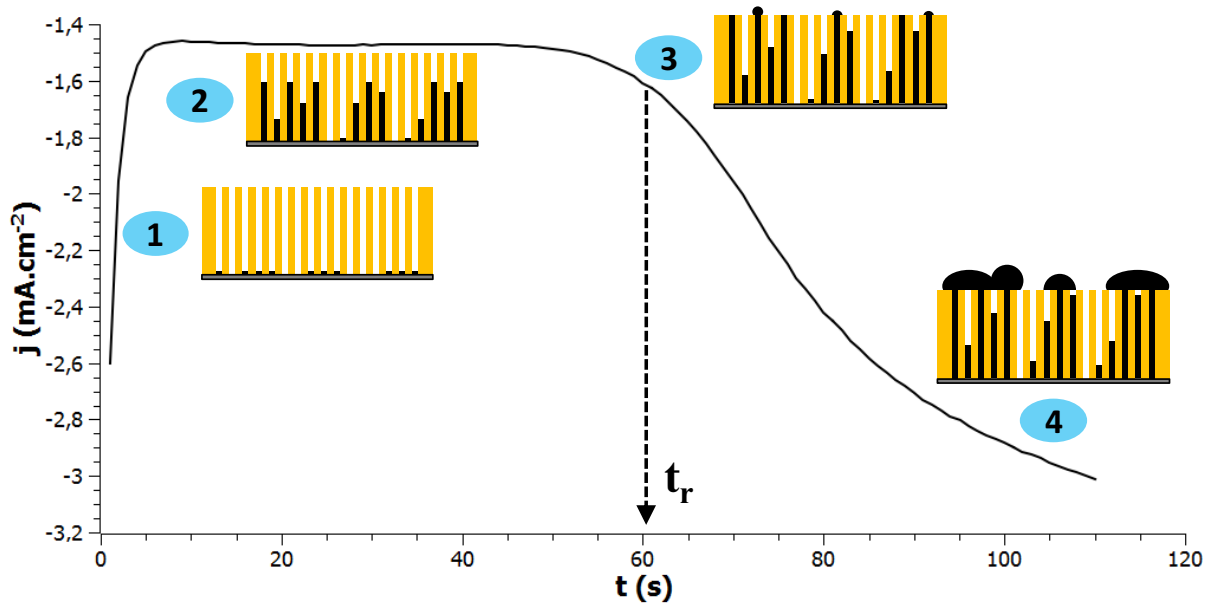


Figure 3.4 : chronoampérogramme à -100 mV/Ag/AgCl avec un électrolyte HNO_3 1M contenant $[Bi^{3+}] = [Te^{IV}] = 2.10^{-2}$ M et une membrane M100 métallisée au platine et de surface immergée S = 0,785 cm².

Le chronoampérogramme représenté sur la Figure 3.4 est typique de l'électrodéposition potentiostatique au sein de pores encastrés et l'évolution du courant peut être corrélée avec les changements de régimes diffusionnels et les variations de surface active :

(1) Les pores sont vides de tout solide ; l'imposition d'une surtension entraine la nucléation et la croissance de nanofils. Dans cette région, le fort courant cathodique est dû à la charge de double couche et à la consommation des espèces électroactives présentes initialement à l'interface. Ce courant diminue avec la concentration de ces espèces jusqu'à se stabiliser à l'intensité imposée par le transport de matière (2). Lorsque les premiers pores sont remplis, la surface active de déposition augmente entraînant ainsi une élévation du courant cathodique (3) ; ce saut permet de définir un temps de remplissage t_r. On assiste alors à une croissance tridimensionnelle (4) jusqu'à l'obtention d'un film de tellurure de bismuth recouvrant la surface de la membrane exposée à l'électrolyte.

3.2.4 Taux de remplissage :

La détermination de la quantité de coulombs Q_r mise en jeu jusqu'au remplissage t_r, suivie de l'application de loi de Faraday, permet d'évaluer le volume de l'électrodépôt confiné dans les pores et donc le taux de remplissage du volume poreux.

Soit la quantité de coulomb Q_r définie selon :

$$\boldsymbol{Q_r = \int_0^{t_r} i(t).dt} \int_0^{t_r} \mathrm{i.\,dt} \qquad \text{(eq 3.1)}$$

Où i(t) est le courant enregistré lors du dépôt et t_r le temps correspondant au remplissage des pores.

D'après la loi de Faraday, il est possible de relier Q_r au volume V_d de l'ensemble des nanofils formés :

$$Q_r = n_{e^-}.F = n.V_d.\frac{\rho}{M}.F \qquad \text{(eq 3.2)}$$

Où n_{e^-} est le nombre de moles d'électrons, F est la constante de Faraday = 96485 C/mole d'électrons, n = 18 électrons est le nombre d'électrons participant à la réduction, ρ = 7,7 g/cm^3 est la masse volumique de Bi_2Te_3, M = 800,8 g/mol est sa masse molaire.

Sachant que le volume poreux d'une membrane V_p peut être évalué par :

$$V_p = N.\pi.r^2.e.S \qquad \text{(eq 3.3)}$$

Où, N (cm^{-2}) est la densité de pores et S est la surface immergée de la membrane ($\pi.r^2.e$) est le volume d'un pore en cm^3 avec e l'épaisseur de la membrane et r le rayon des pores.

Pour cette approche, plusieurs approximations ont été posées ; le rendement faradique a été fixé à 100% et l'intégralité des charges engagées conduit à la formation de tellurure de bismuth stœchiométrique selon la réaction :

$$2\,Bi^{3+} + 3\,HTeO_2^+ + 18\,e^- + 9\,H^+ \rightarrow Bi_2Te_3 + 6\,H_2O \qquad \text{(eq 3.4)}$$

D'autre part, les caractéristiques des membranes (épaisseur, diamètres, densité de pores) ayant servi à la détermination des volumes poreux ont été considérées selon les données des fabricants.

	t_r (s)	Q_r (mC)	V_d (10^{-6} cm^3)	V_p (10^{-6} cm^3)	V_d/V_p * 100 (%)
M100	492 ± 39	1131 ± 79	67,7 ± 4,7	94,2	72 ± 5
M50	64 ± 21	80 ± 13	4,8 ± 0,8	11,8	41 ± 7

Tableau 3.1 : taux de remplissage calculés pour les membranes M50 et M100 à partir de la quantité de coulombs Qr intégrée jusqu'au temps de remplissage tr.

Les valeurs présentées dans le Tableau 3.1 montrent que le remplissage des membranes est largement incomplet à t_r. Il en ressort également que le remplissage des membranes M100 est beaucoup plus important que celui des membranes M50, de diamètre inférieur. L'influence du diamètre sur le taux de remplissage peut donc traduire des difficultés d'imprégnation de l'électrolyte dans les pores.

Pour étudier cet aspect, des images ont été prises sur la face inférieure de la membrane, après retrait du film métallique. Pour chaque type de membrane, il est alors possible de déterminer le taux de nucléation, défini comme le nombre de bases de pores avec Bi_2Te_3 sur le nombre total de bases de pores.

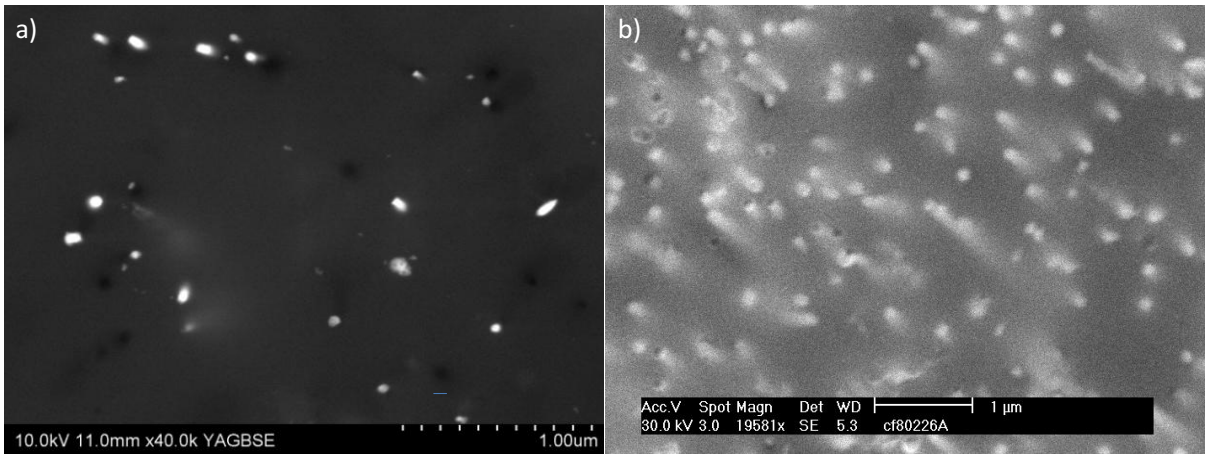


Figure 3.5 : images MEB de la face inférieure d'une membrane M50 (a) et d'une membrane M100 (b) après retrait du film métallique

Ces visualisations *(Figure 3.5)* ont révélé un taux de nucléation d'environ 90% pour les membranes M100 et d'environ 67% pour les M50.

Il apparait alors que les taux de nucléation sont plus élevés que les taux de remplissage, indiquant que l'imprégnation et la nucléation ne sont pas les uniques facteurs limitants. Ces écarts peuvent être liés à un retard de la croissance dans certains pores et/ou des différences de vitesses de croissance entre les pores. En effet, plusieurs auteurs [166, 170] ont signalé des disparités des taux de croissance entre les différents pores, disparités qui tendent à s'amplifier pour des croissances plus rapides. Ce comportement est en bon accord avec nos résultats puisque nos données affichent un taux de remplissage inférieur pour les membranes M50 par rapport aux membranes M100, ces dernières présentant des vitesses de croissance inférieures. Ces vitesses ont été calculées en divisant l'épaisseur de la membrane par le temps de remplissage ; des valeurs de l'ordre de 550 µm/h et de 150 µm/h ont été trouvées pour les membranes M50 et M100 respectivement. Il est à noter que les vitesses de croissance obtenues dans les membranes, ramenées à un nombre de moles déposées par unité de surface et par unité de temps, sont de 0,0625 $mol.cm^{-2}.h^{-1}$ et de 0,0673 $mol.cm^{-2}.h^{-1}$ respectivement. Ces valeurs sont alors comparables à celles déterminées sur électrode planaire, comprises entre 0,0288 $mol.cm^{-2}.h^{-1}$ et de 0,1202 $mol.cm^{-2}.h^{-1}$ [145].

Afin de visualiser le nombre de nanofils ayant atteint la surface de la membrane au remplissage, une électrodéposition potentiostatique a été réalisée dans une membrane M100. La croissance a été stoppée aux environs de t_r, au moment où le courant cathodique entamait son augmentation. La face supérieure a ensuite été visualisée par MEB-FEG (Figure 3.6).

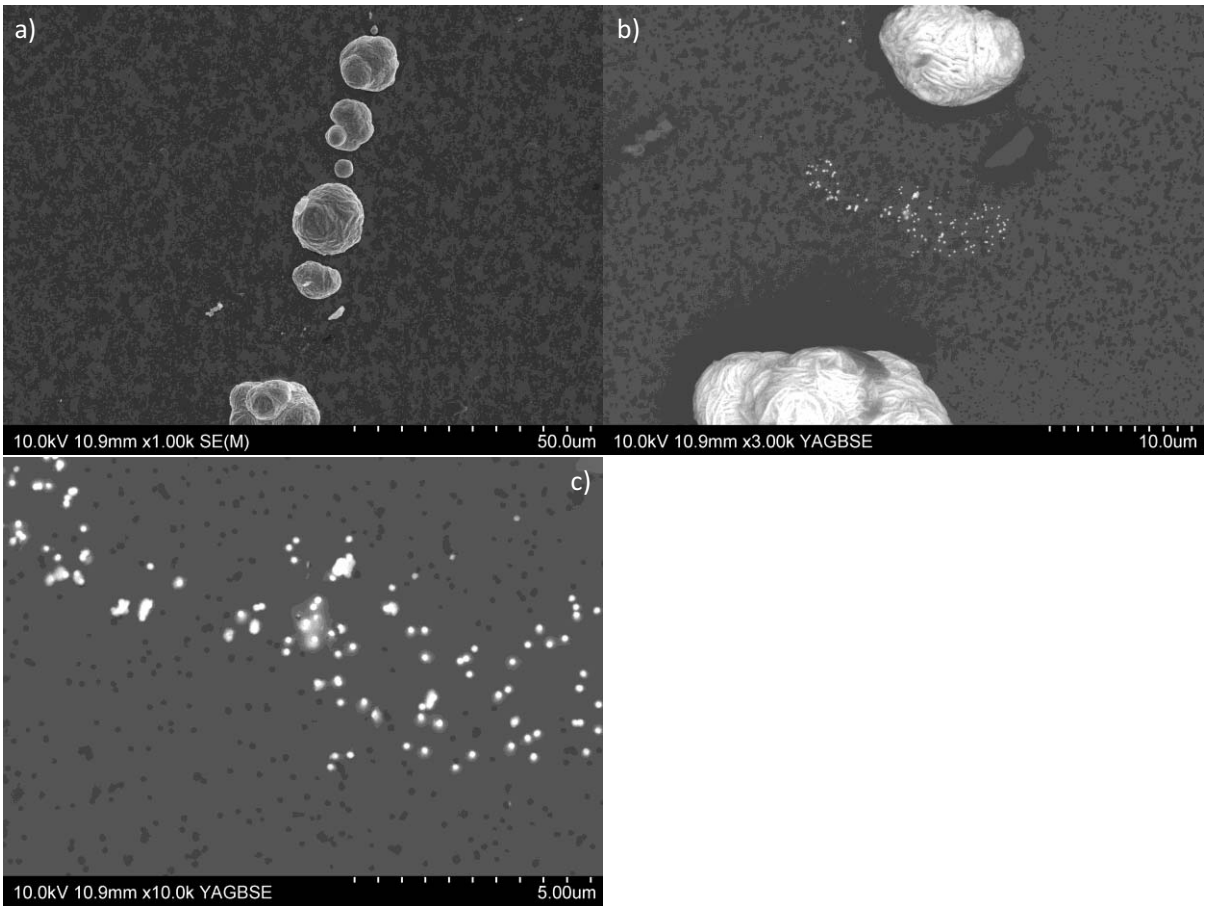


Figure 3.6 : Images réalisées par MEB-FEG sur la face supérieure d'une membrane M100 après le remplissage potentiostatique des pores par Bi_2Te_3 et stoppé aux alentour de t_r.

La Figure 3.6 montre la face supérieure d'une membrane M100 après avoir atteint le remplissage à t_r. Différents contrastes apparaissent et mettent en évidence de gros agglomérats de tellurure de bismuth, correspondants à la coalescence de plusieurs têtes de débordement (a), et quelques zones présentant des pores à peine remplis, ou dont le débordement est limité (b, c). Sur la Figure 3.6c, les pores peuvent se distinguer selon deux contrastes, les pores sombres correspondant à des pores vides ou partiellement remplis. Cette observation confirme la disparité des taux de croissance entre les pores et suggère également que l'apparition des premières têtes de débordement défavorise la croissance au sein des autres pores.

Plusieurs causes sont possibles pour expliquer l'hétérogénéité des vitesses de croissance entre les pores d'une même membrane. D'une part, la vitesse de croissance peut varier en fonction du diamètre de pores. Selon l'analyse des surfaces des membranes de filtration *(p52)*, des écarts de diamètre de 33 à 46 nm (M50) et 76 à 95 nm (M100) ont été observés, pouvant expliquer de telles disparités. D'autre part, la métallisation des membranes peut entrainer des surfaces actives très différentes au fond de chaque pore et, par conséquent, influer sur les processus de nucléation. Mais aucune solution adéquate n'a pu être adoptée pour contrôler cet aspect.

3.3 Régimes de diffusion et remplissage :

La disparité au sein d'une même membrane peut être expliquée via l'interprétation hydrodynamique de la croissance des nanofils par électrodéposition potentiostatique. La membrane poreuse, dont la face inférieure métallisée accueille le substrat conducteur, peut être considérée comme un réseau d'ultramicroélectrodes dont les caractéristiques spatiales évoluent au cours de l'électrolyse. Seront donc impliqués au cours du remplissage, une diminution de la profondeur des nanocavités, des variations de surface active ainsi que des changements de régime diffusionnel. En effet, les ultramicroélectrodes sont sujettes à des régimes de diffusion spécifiques si au moins une de leurs dimensions caractéristiques est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst.

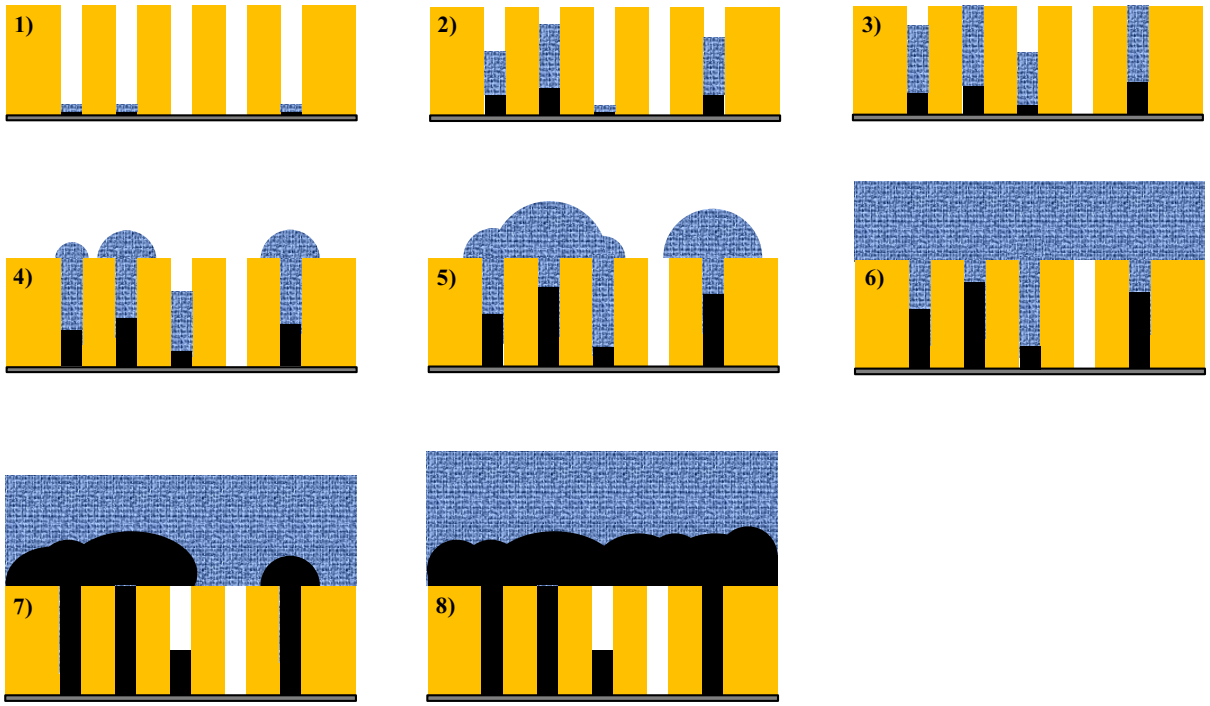


Figure 3.7 : Représentation schématique en coupe d'une membrane (jaune) au cours des différentes étapes du remplissage. Sont représentés en gris, le substrat de platine, en noir, l'électrodépôt de Bi_2Te_3, et en bleu, la couche de diffusion de Nernst δ.

Sur la Figure 3.7 sont schématisées différentes étapes de l'électrodéposition : (1) La nucléation s'effectue au fond des pores et des couches de diffusion linéaires s'établissent rapidement suite à la réduction des cations initialement présents aux électrodes. L'électrodéposition ne pourra pas être initiée dans deux types de pores : les pores non immergés et les pores dont le fond ne présente pas de site de nucléation. (2) Les couches de diffusion linéaires, confinées par les parois des pores, s'étendent progressivement jusqu'à atteindre la surface de la membrane (3). Durant cette étape (2-3), le gradient de concentration des espèces réduites à l'électrode se décrit selon une direction unique et le courant peut alors s'exprimer par la relation de Cottrell :

$$i_{lim} = \frac{nFADC^{\circ}}{\delta} \qquad \text{(eq 3.5)}$$

Où A est la surface active, D, le coefficient de diffusion des cations réduits, C° leur concentration et δ, l'épaisseur de la couche de diffusion. Dans ce domaine, la vitesse de croissance peut être liée au diamètre des pores si celui-ci influe sur le coefficient de diffusion.

Lorsque la couche de diffusion atteint l'extrémité du pore (3) au temps t_3, son épaisseur est égale à la longueur du pore ***e*** à laquelle est soustraite l'épaisseur du dépôt ***l***, en lien avec la quantité de coulomb investie ***:***

$$\delta = \sqrt{\pi D t} = e - l \qquad \text{(eq 3.6)}$$

$$\delta = e - \frac{M.\int_0^{t_3} i.dt}{nF\rho\pi r^2 NS} \qquad \text{(eq 3.7)}$$

Au-delà de ce temps de transition t_3, , l'expansion des couches de diffusion s'effectue dans les trois dimensions et forment alors des couches hémisphériques à la surface de la membrane (4). Le courant peut alors s'exprimer par la relation de Van der Puten et al.[206] :

$$i_{lim} = \frac{nFADC_L}{L} + \frac{nFDA(C^\circ - C_L)}{\delta_h} = \frac{nFADC^\circ}{L+\delta_h} \qquad \text{(eq 3.8)}$$

$$\text{avec } \delta_h = \frac{\pi R}{4} \qquad \text{(eq 3.9)}$$

Avec C_L la concentration en cations à l'extrémité supérieure du pore, L la longueur du pore, δ_h représente la contribution de la couche de diffusion hémisphérique et R est le rayon de celle-ci.

La limite temporelle de ce régime est atteinte lorsque la somme des rayons des couches hémisphériques de deux pores voisins devient supérieure à la distance qui les sépare. On assiste alors à un recouvrement progressif des hémisphères (5). La compétition survenant alors entre proches voisins peut influer sur leur expansion respective et, par conséquent, interférer sur la vitesse de croissance des nanofils correspondants. De plus, la répartition aléatoire des pores, dans le cas des membranes de polycarbonate, implique que les distances inter-pores, et donc les interférences entre couche de diffusion, ne sont pas régulières.

Lorsque la coalescence des hémisphères voisins est suffisamment avancée, il en résulte une couche de diffusion complexe, qui surplombe la surface de la membrane. Si cette couche est supposée d'épaisseur homogène (6), alors il apparait que la distance de diffusion L + δ_h est plus élevée pour les pores les moins remplis et la vitesse de croissance y sera donc plus faible (eq 3.7).

Suite à l'émergence des nanofils (7), à l'accroissement des têtes de débordement, puis finalement, à leur coalescence, un film de tellurure de bismuth se forme sur la surface de la membrane et la diffusion des espèces s'approche d'un modèle linéaire classique (8). Si ce film recouvre des pores partiellement remplis, alors la croissance au sein de ceux-ci est stoppée. La proportion de ce phénomène est fortement liée à la distance qui sépare les pores voisins, et donc à la densité de pores que possèdent les membranes.

Les facteurs limitant le remplissage des membranes par les nanofils ayant été définis, deux stratégies visant leur amélioration ont été menées : l'homogénéisation des taux de croissance et l'optimisation des étapes d'imprégnation et de nucléation.

3.4 Influence des vitesses de croissance :

De nombreux autres paramètres agissent sur les vitesses de croissance lors de l'électrodéposition. Parmi ceux-ci, la diminution de la concentration des espèces électroactives, l'effet du potentiel appliqué, ou encore l'ajout de tensioactifs, l'augmentation de la viscosité de l'électrolyte ont été envisagés.

Les méthodes d'électrodépositions pulsées ont été également explorées puisqu'elles offrent la possibilité de s'affranchir des limites imposées par les différents régimes diffusionnels.

3.4.1 Méthodes d'électrodéposition pulsée :

Nous avons vu précédemment que la disparité des vitesses de croissance était liée au processus de diffusion naturelle. Théoriquement, il serait alors possible d'obtenir des vitesses homogènes en conservant un régime transitoire où la densité de courant n'est pas limitée par le transport de matière. Une méthode d'électrodéposition pulsée semble être adaptée. Le potentiel de dépôt est imposé durant un très court instant durant lequel les cations présents à l'électrode sont réduits. Cette courte impulsion est suivie d'une pause durant laquelle la concentration de l'interface se rééquilibre avec celle de la solution.

La durée nécessaire au réapprovisionnement de l'électrode, suite à la consommation des cations durant un pulse de durée t_{on} (fixée à 100 ms), a été estimée en faisant varier le temps de pause t_p selon une méthode séquencée présentée sur la Figure 3.8 :

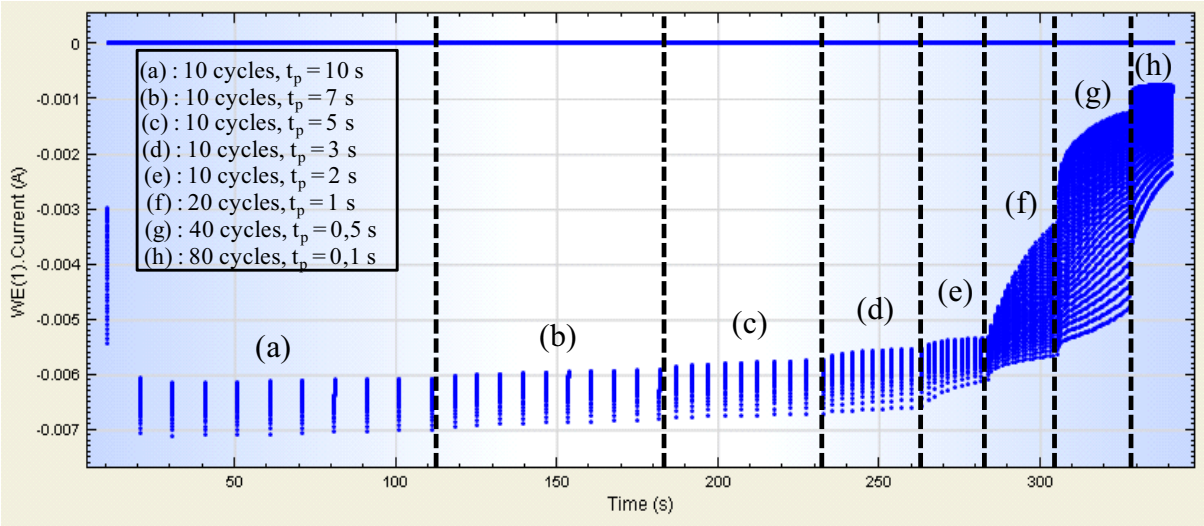


Figure 3.8 : Séquences d'électrodépositions pulsées avec des pulses à -100mV/Ag/AgCl pendant t_{on} = 100 ms suivies de pauses intermédiaires de durée t_p de 10 s (10 cycles), 7 s (10 cycles), 5 s (10 cycles), 3 s (10 cycles), 2 s (10 cycles), 1 s (20 cycles), 0,5 s (40 cycles) et 0,1 s (80 cycles).

L'allure du courant *(Figure 3.8)* présente une diminution globale au cours des pulses lorsque le temps de pause intermédiaire est inférieur à 2 s (f). Une durée de pause de 3 s a alors été appliquée suite à une déposition à -100 mV/Ag/AgCl pendant 100 ms. Ce cycle a été répété jusqu'au remplissage de la membrane *(Figure 3.9)*.

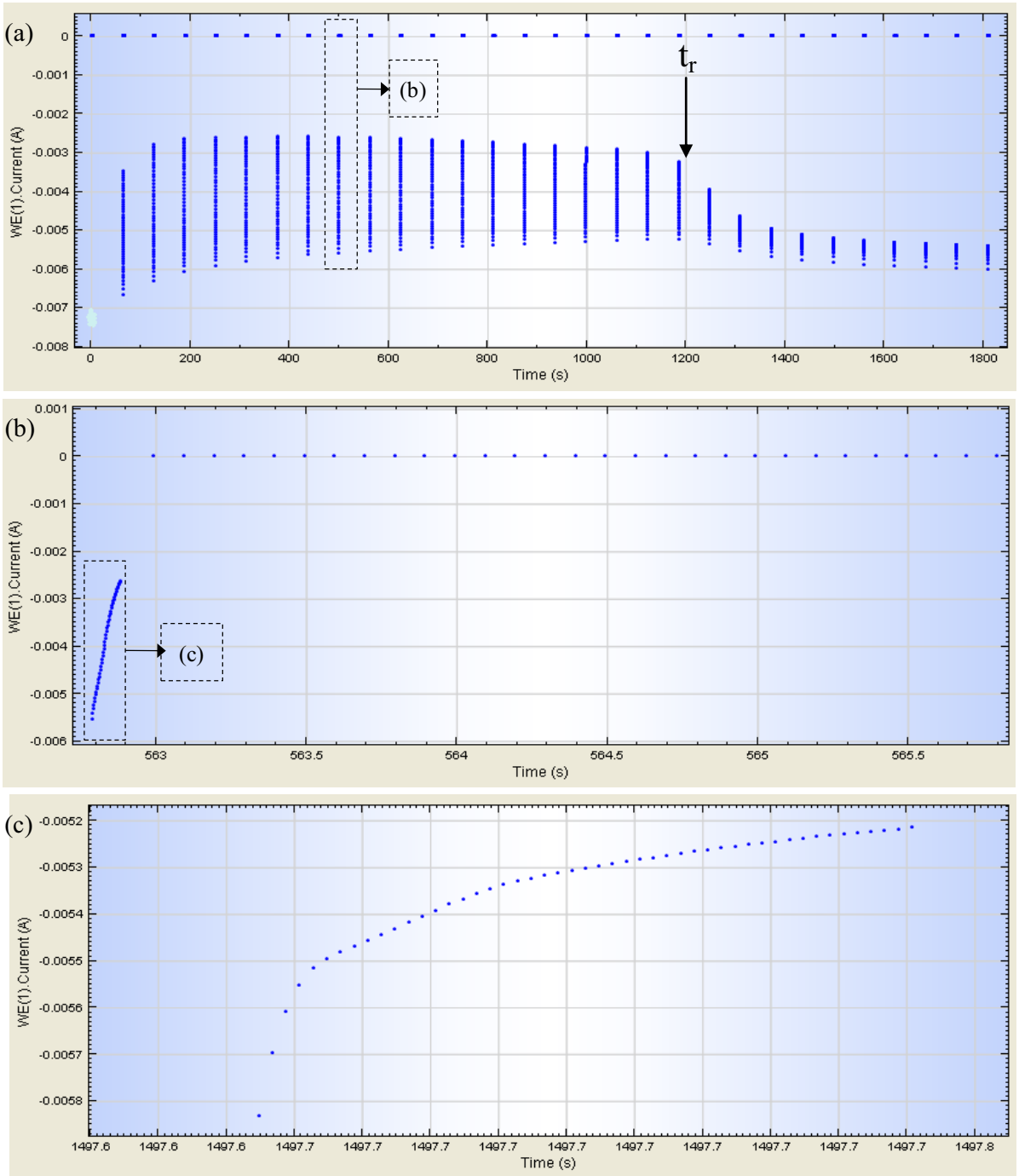


Figure 3.9 : chronoampérogramme correspondant à l'électrodéposition pulsée, avec des pulses potentiostatiques à -100 mV/Ag/AgCl pendant t_{on} = 100 ms et des pauses de t_{off} = 3 s à potentiel libre, dans les membranes M50. 600 cycles ont été imposés et 1 cycle sur 20 a été enregistré. (a) représente toute la séquence, (b) présente une période et (c) correspond au courant de réduction à l'échelle d'un pulse.

Bien que l'allure des chronoampérogrammes permette la détermination des temps de remplissage *(Figure 3.9a)*, l'évaluation coulométrique du taux de remplissage reste très délicate. En effet, les méthodes électrochimiques pulsées impliquent un amoindrissement des rendements faradiques en raison des charges répétées de la double couche qui ne sont plus négligeables à l'échelle temporelle d'une impulsion. La capacité de double couche a été étudiée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique pour les différentes membranes afin

d'évaluer ces rendements, mais aucun résultat cohérent n'a pu être formulé pour cause de comportements complexes et non reproductibles. Au cours de ses travaux de thèse, V. Richoux [207] s'est attachée à la détermination des temps de charge de double couche pour des substrats planaires, permettant une évaluation du rendement faradique. Mais la correction réalisée à la base de ses résultats, n'a pas permis de déterminer de taux de remplissage, leur valeur étant systématiquement supérieure à 100 %.

Les faces supérieures des membranes remplies par électrodéposition pulsée ont été visualisées par MEB *(Figure 3.10)* :

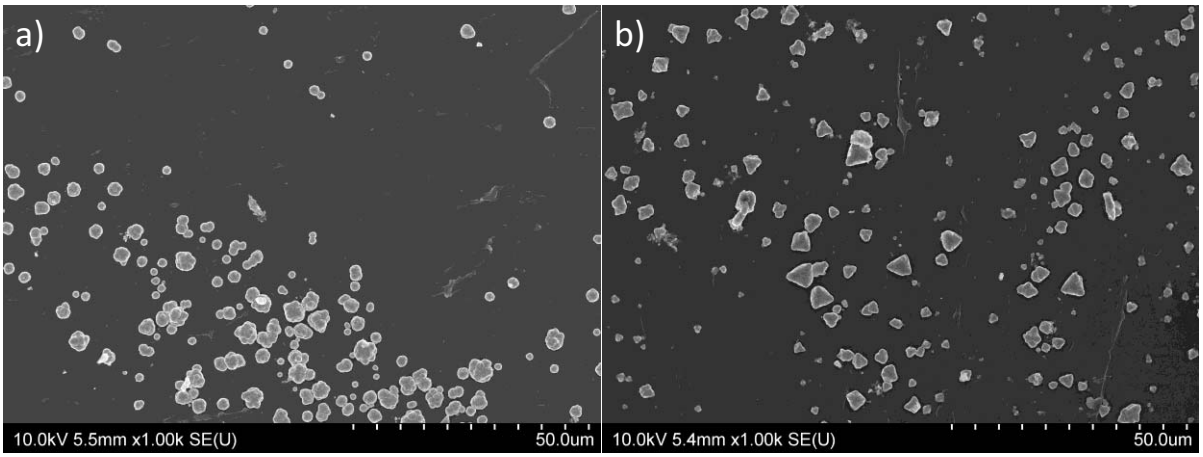


Figure 3.10 : faces supérieures des membranes M50 remplies par électrodéposition pulsée avec des pauses de t_{off} = 3 s et (a) t_{on} = 100 ms ou (b) t_{on} = 200 ms.

La Figure 3.10, et par comparaison avec la Figure 3.6, révèle un grand nombre de têtes de débordement à la surface des membranes. De plus, les dimensions de ces dernières sont moins disparates et semblent indiquer une croissance plus homogène entre les pores remplis. Toutefois, des zones relativement étendues, présentant une majorité de pores vides ou partiellement remplis, sont toujours visibles.

Bien que les méthodes d'électrodéposition pulsée annoncent un avantage majeur vis-à-vis du remplissage des différents pores, la comparaison et l'ajustement des paramètres électrochimiques en lien avec celui-ci, sont rendus difficiles en raison de la surestimation du rendement faradique. Cette méthode n'a donc pas été retenue pour la suite de l'étude.

3.4.2 Effet du potentiel :

La possibilité que le potentiel joue un rôle vis-à-vis du remplissage des pores a été envisagée. En effet, celui-ci influe directement sur les modes de nucléation et croissance et offre la possibilité de modifier la morphologie des dépôts selon la compétition existant entre l'expansion des différents nucléi. Plusieurs valeurs de potentiel ont alors été choisies en fonction de la position du pic cathodique C2 (-100 mV/Ag/AgCl).

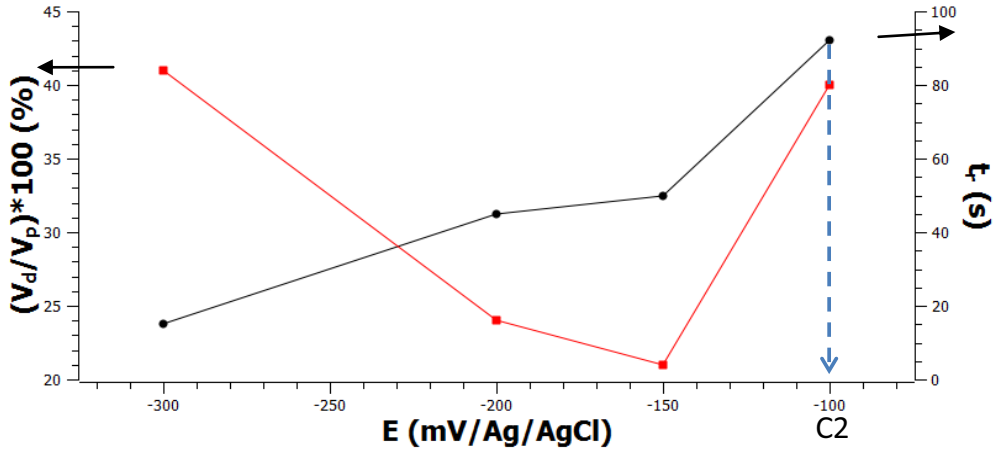


Figure 3.11 : évolution du taux de remplissage V_d/V_p et du temps de remplissage t_r en fonction du potentiel d'électrodéposition appliqué dans une membrane M50 et avec un électrolyte HNO_3 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}.

La Figure 3.11 montre que plus le potentiel appliqué est élevé, plus le temps de remplissage augmente et le maximum a été observé pour une valeur de -100 mV (pic C2), correspondant à la vitesse de croissance la plus lente. Les résultats de taux de remplissage V_d/V_p les plus favorables ont été obtenus pour ce même potentiel (-100 mV/Ag/AgCl). Des valeurs légèrement supérieures ont été mesurées à -300 mV/Ag/AgCl mais la réduction des protons doit également intervenir pour ce potentiel. Le rendement faradique de la réaction souhaitée y est donc réduit et conduit à une surestimation des taux de remplissage. Des potentiels de -50 et 0 mV/Ag/AgCl ont également été testés mais l'allure typique du courant cathodique, permettant de déterminer le temps de remplissage, n'a pas été observé.

Cette étude confirme une augmentation du taux de remplissage lorsque la croissance est ralentie, soit pour des surtensions les plus faibles, une valeur de -100mV apparaissant optimum.

3.4.3 Concentration :

Les équations *(eq 3.4)* et *(eq 3.7)* montrent que le courant diffusionnel est directement proportionnel à la concentration en cations de l'électrolyte. Ainsi une gamme de concentrations en Bi^{3+} et $HTeO_2^+$ allant de 1 mM à 20 mM a été étudiée, les plus faibles concentrations devant conduire à des courants plus faibles et donc à un ralentissement de la croissance. Cependant, la localisation du saut de courant caractéristique du remplissage s'est généralement avérée délicate aux plus faibles concentrations en raison de variations de courant peu significatives *(Figure 3.12)* :

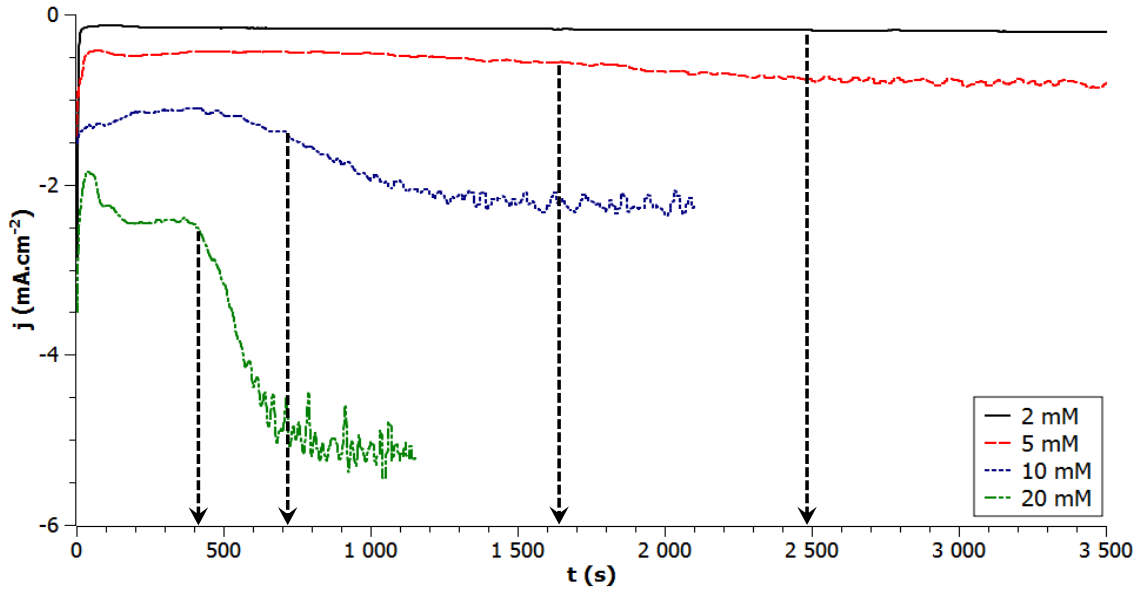


Figure 3.12 : électrodépositions potentiostatiques à -100 mV/Ag/AgCl avec des membranes M100 dans des électrolytes HNO_3 1 M contenant 2 mM, 5 mM, 10 mM et 20 mM de Bi^{3+} et Te^{IV}.

Les résultats *(Tableau 3.2)* montrent une diminution du taux de remplissage pour les plus faibles concentrations, soit une tendance contraire à celle attendue. Il apparait donc qu'une réduction de la vitesse de remplissage ne conduit pas nécessairement à de meilleurs résultats.

C° (mM)	t_r (s)	Q_r (mC.cm^{-2})	**V_d/V_p*100 (%)**
20	408	-954	**61**
10	711	-850	**54**
5	1645	-773	**49**
2	2490	-408	**26**

Tableau 3.2 : Taux de remplissage de membranes M100 en fonction des concentrations en $[Bi^{3+}]$ et $[Te^{IV}]$.

Ces résultats suggèrent que les taux de remplissage sont peut être liés aux coefficients de diffusion des espèces solvatées. En effet, S. Michel [145] a montré que les coefficients de diffusion de Bi^{3+} et $HTeO_2^+$ sont plus élevés pour de faibles concentrations *(Tableau 3.3)*, expliquant probablement la diminution des taux de remplissage.

$[Bi^{3+}]$ ou $[Te^{IV}]$ (mol.L^{-1})	**10^{-3}**	**10^{-2}**	**2.10^{-2}**
$D_{Bi^{3+}}$ (10^{-6}.cm².s^{-1})	6,97	5,65	5,34
$D_{Te^{IV}}$ (10^{-6}.cm².s^{-1})	7,66	6,74	6,33

Tableau 3.3 : valeurs des coefficients de diffusion des cations Bi^{3+} ou Te^{IV} en fonction de leur concentration déterminées sur électrode tournante en milieux aqueux HNO_3 1 M ne contenant qu'une seule des deux espèces [145].

3.5 Influence de l'imprégnation :

L'imprégnation de l'ensemble des pores par l'électrolyte peut être une étape critique pour le taux de remplissage d'une membrane. Dans le but d'améliorer l'imprégnation des pores par l'électrolyte, des prétraitements ont été testés ainsi que l'ajout d'additifs.

3.5.1 Prétraitements :

La pénétration de l'électrolyte dans les pores implique l'évacuation de l'air qui y réside et cette étape peut se dérouler plus ou moins rapidement selon le diamètre des pores et l'affinité entre la surface du polymère et l'électrolyte. Si de simples attentes n'ont pas révélées de hausses significatives des données coulométriques, des imprégnations assistées par ultrasons ont présentées des résultats favorables. Après différentes durées d'exposition aux ultrasons, suivis par l'électroformation des nanofils, la face inférieure de la membrane a été observée par MEB après retrait du film de platine *(Figure 3.13)*.

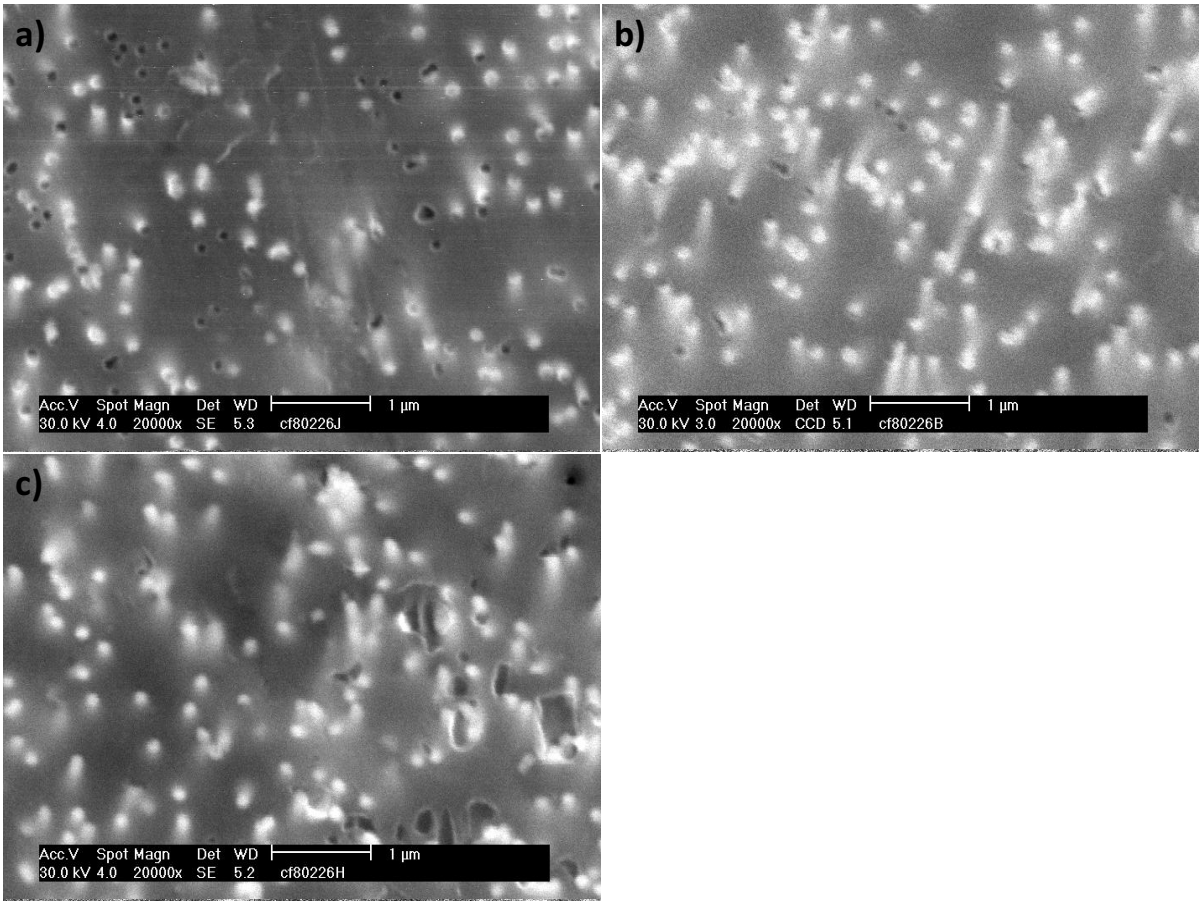


Figure 3.13 : face inférieure de membranes M100 visualisées par MEB après retrait du film métallique. Imprégnation assistée par ultrasons pendant (a) 0 minute, (b) 2 minutes et (c) 25 minutes.

Les divers essais ont révélé qu'une durée d'exposition de 2 min permettait de baisser significativement le nombre de pores vides et donc suffisait à chasser l'air de la majorité des pores *(Figure 3.13b)*. D'autre part, il semblerait que des expositions courtes soient préférables afin d'éviter d'endommager le polymère et/ou le substrat de platine, comme cela a pu être

constaté suite à des expositions prolongées jusqu'à 25 min *(Figure 3.13c)*. Les résultats coulométriques, obtenus suite à des prétraitements assistés par ultrasons pendant 2 minutes, affichent des taux de remplissage de 81 ± 4 % pour les M100 et de 51 ± 8 % pour les M50, contre respectivement 72 ± 5 % et 41 ± 7 % sans ultrasons.

3.5.2 Mouillabilité de l'électrolyte :

La seconde piste explorée a concerné l'addition d'agents mouillants ou de tensioactifs. Le polyvinylpyrrolidone (PVP), utilisé dans l'industrie pour hydrophiliser la surface des membranes de filtration de polycarbonate, a tout d'abord été testée mais aucune influence notable n'a pu être constatée. L'usage de tensioactifs, gomme du Sénégal dodécylsulfate de sodium, ajoutés dans l'électrolyte à différentes concentrations, a révélé des résultats encourageants, avec une diminution des taux de croissance conduisant à des taux de remplissage supérieurs à 100 % selon les données coulométriques. Malheureusement les analyses voltampérométriques ont révélé des modifications du comportement électrochimique de l'électrolyte avec, notamment, la présence de nouveaux systèmes. Ces additifs ont donc été écartés.

L'utilisation d'électrolytes « mixtes », constitués de mélanges entre un électrolyte aqueux et du diméthylsulfoxyde (DMSO), a été étudiée en fonction du pourcentage volumique de DMSO. Le DMSO est un solvant aprotique polaire, miscible avec l'eau et réputé pour sa capacité à pénétrer dans les pores organiques, notamment ceux de la peau. Des tests de mouillabilité de tels mélanges ont été réalisés. Ceux-ci consistent en la détermination de l'angle de contact formé entre une goutte de la solution et la surface du polymère. Cet angle traduit l'équilibre des tensions superficielles des trois interfaces solide/liquide/gaz et permet donc d'évaluer le degré d'affinité entre une surface solide et un liquide, un angle faible démontrant une bonne mouillabilité.

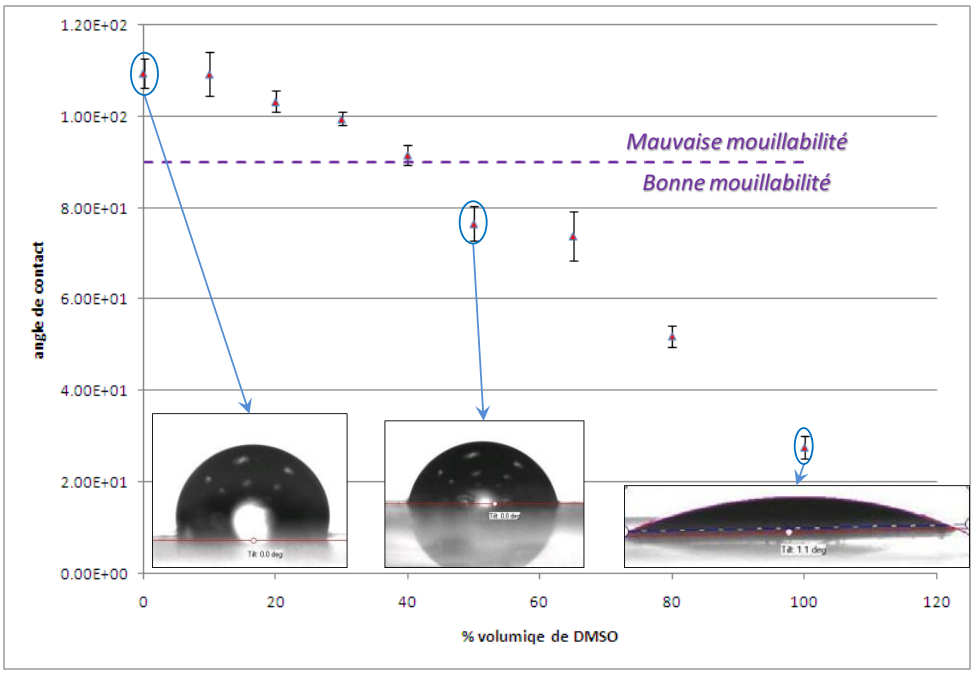


Figure 3.14 : angle de contact formé entre une goutte d'électrolyte et la surface de la membrane mesuré en fonction de la fraction volumique de DMSO.

Les observations présentées sur la Figure 3.14 montrent qu'une bonne mouillabilité peut être obtenue pour une fraction volumique de DMSO supérieure à 40 %. Des remplissages potentiostatiques de membrane G60 ont alors été réalisés avec des électrolytes mixtes afin d'estimer l'impact du DMSO sur le taux de remplissage.

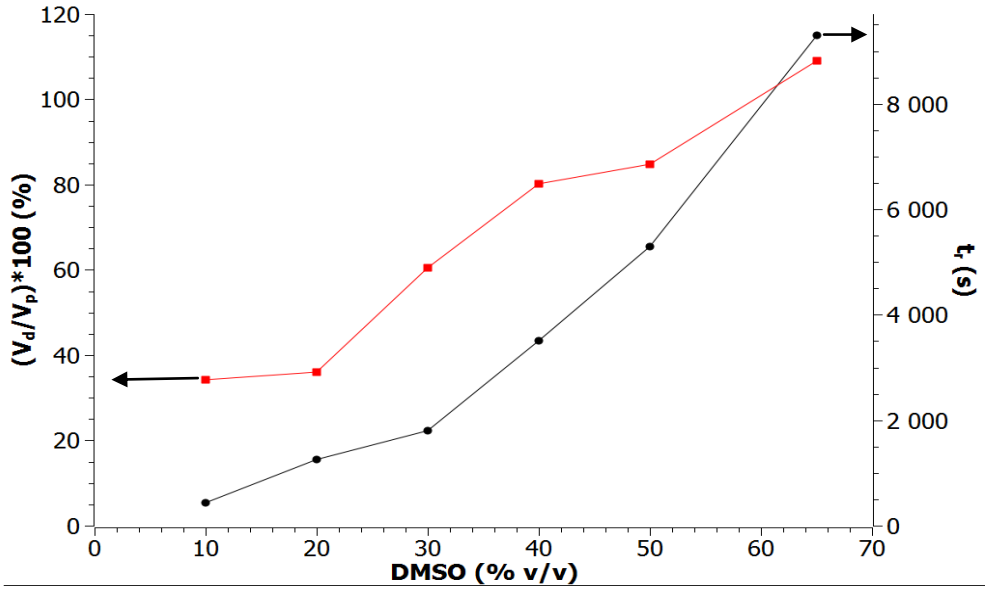


Figure 3.15 : Taux et temps de remplissage de membranes G60 donnés en fonction de la fraction volumique de DMSO de l'électrolyte. Electrodépositions réalisées à E = -100 mV/Ag/AgCl en présence de [HNO_3] = 1 M, [Bi^{3+}] = 15 mM et [Te^{IV}] = 10 mM et après un prétraitement de 2 min par ultrasons suivi d'un dégazage de 20 min.

Les résultats présentés Figure 3.15 montrent que le DMSO favorise l'imprégnation de l'électrolyte et ralentit la cinétique d'électrodéposition, en accord avec l'augmentation de t_r. Ce double effet conduit à des taux de remplissage atteignant 85 % pour une fraction volumique de DMSO de 50 %. Au-delà de 60% de DMSO, des durées de remplissage deviennent très importantes avec des valeurs de taux de remplissage anormalement élevées (> 100%). Ainsi le pourcentage de 50% de DMSO a été retenu pour la suite de cette étude.

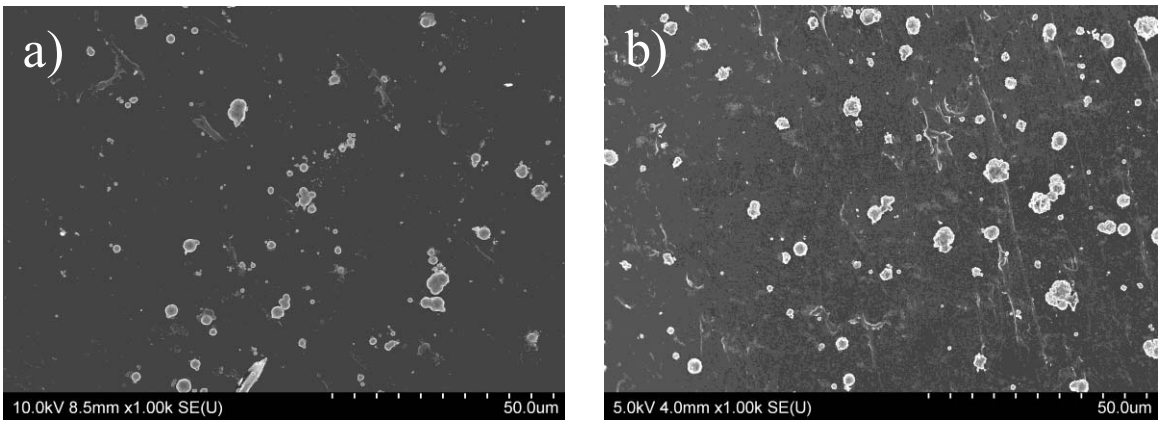


Figure 3.16 : Face supérieure de membranes G60 après leur remplissage à -100 mV/Ag/AgCl dans des électrolytes contenant [HNO_3] = 1 M, [Bi^{3+}] = [Te^{IV}] = 10 mM (a) sans DMSO et (b) avec 50 % v/v de DMSO. Prétraitement de 2 min par ultrasons suivi d'un dégazage de 20 min.

La visualisation des faces supérieures de membranes remplies *(Figure 3.16)* met en évidence une plus grande densité de têtes de débordement pour une synthèse effectuée en présence de DMSO à 50 % v/v, confirmant les estimations de taux de remplissage par les données coulométriques.

Nous avons également envisagé l'optimisation du taux de remplissage des membranes en influant sur l'étape de nucléation. Tout d'abord un pré-conditionnement électrochimique du substrat platine présent au fond des pores a été appliqué avant la phase de croissance. Ce conditionnement consiste en la répétition d'un grand nombre de cycles voltampérométriques dans un milieu acide exempt de cations. Les balayages s'effectuent à vitesse de balayage élevée (v = 200 mV/s) dans l'intégralité de la fenêtre électroactive jusqu'à l'obtention de cycles superposables. En effet, Vatankhah et al. [208] ont montré qu'il est possible d'améliorer l'état de surface de films de platine en éliminant les impuretés et/ou défauts, et en réduisant progressivement d'éventuels oxydes de surface. Cette manipulation permet de favoriser la nucléation et l'adhésion de l'électrodépôt à l'électrode. Mais, dans le cas des membranes, aucune amélioration notable n'est ressortie de ces études.

3.6 Influence de la nucléation : choix du substrat

Nous avons également envisagé l'optimisation du taux de remplissage des membranes par le choix du substrat métallique. En effet, le début de l'électrocristallisation est gouverné, entre autres, par la nature du substrat et son état de surface, en lien avec ses propriétés cristallographiques. L'or, le platine et l'argent ont été testés. L'adhérence des dépôts d'or à la surface du polymère n'étant pas satisfaisante dans nos conditions de métallisation, l'étude a uniquement concerné le platine et l'argent.

Le platine, réputé pour sa stabilité électrochimique $E°(Pt^{2+}/Pt)$ = + 1,2 V/ENH et sa conductivité électrique $\sigma = 9{,}66\times10^{6}$ $S.m^{-1}$, cristallise dans un système cubique face centrée de groupe d'espace Fm3m et de paramètre de maille a = 3,9231 Å *(fiche JCPDS 04-0802)*. L'argent cristallise dans un système similaire, cubique face centrée, de groupe d'espace Fm3m et de paramètre de maille a = 4,0862 Å *(fiche JCPDS 04-0783)*. Il est à noter que le paramètre de maille de l'argent se rapproche de celui du plan basal de Bi_2Te_3 a_h = 4,3835 Å. Si sa stabilité électrochimique est limitée, $E°(Ag^{+}/Ag)$ = + 0,779 V/ENH , ce dernier a été signalé par plusieurs auteurs comme étant favorable à l'électrocristallisation de tellurure de bismuth, notamment en raison d'une plus forte densité de nucléi [174, 193]. Plus particulièrement, l'argent présenterait des affinités avec les chalcogènes pouvant se traduire par la formation de monocouches atomiques par processus UPD (UnderPotential Deposition), dans un état de sous-saturation ($\eta > 0$) [194].

Des études préliminaires, concernant le comportement voltampérométrique ainsi que le mode de nucléation, ont tout d'abord été réalisées sur films avant de s'attacher à l'électrodéposition de nanofils dans les membranes métallisées.

3.6.1 Etudes sur substrats planaires :

3.6.1.1 Comportement voltampérométrique :

Les études des systèmes électrochimiques associés au bismuth et au tellure ont été réalisées, à titre comparatif, sur des substrats de platine et d'argent. Un montage classique à trois électrodes a été mis en place, avec, pour électrodes de travail, des disques de platine ou d'argent de 1 cm de diamètre. Des balayages en potentiel, à 10 mV/s, ont été imposés dans des électrolytes aqueux d'acide nitrique 1M contenant 10^{-2} M de Te^{IV} et/ou 10^{-2} M de Bi^{3+} *(Figure 3.17)* :

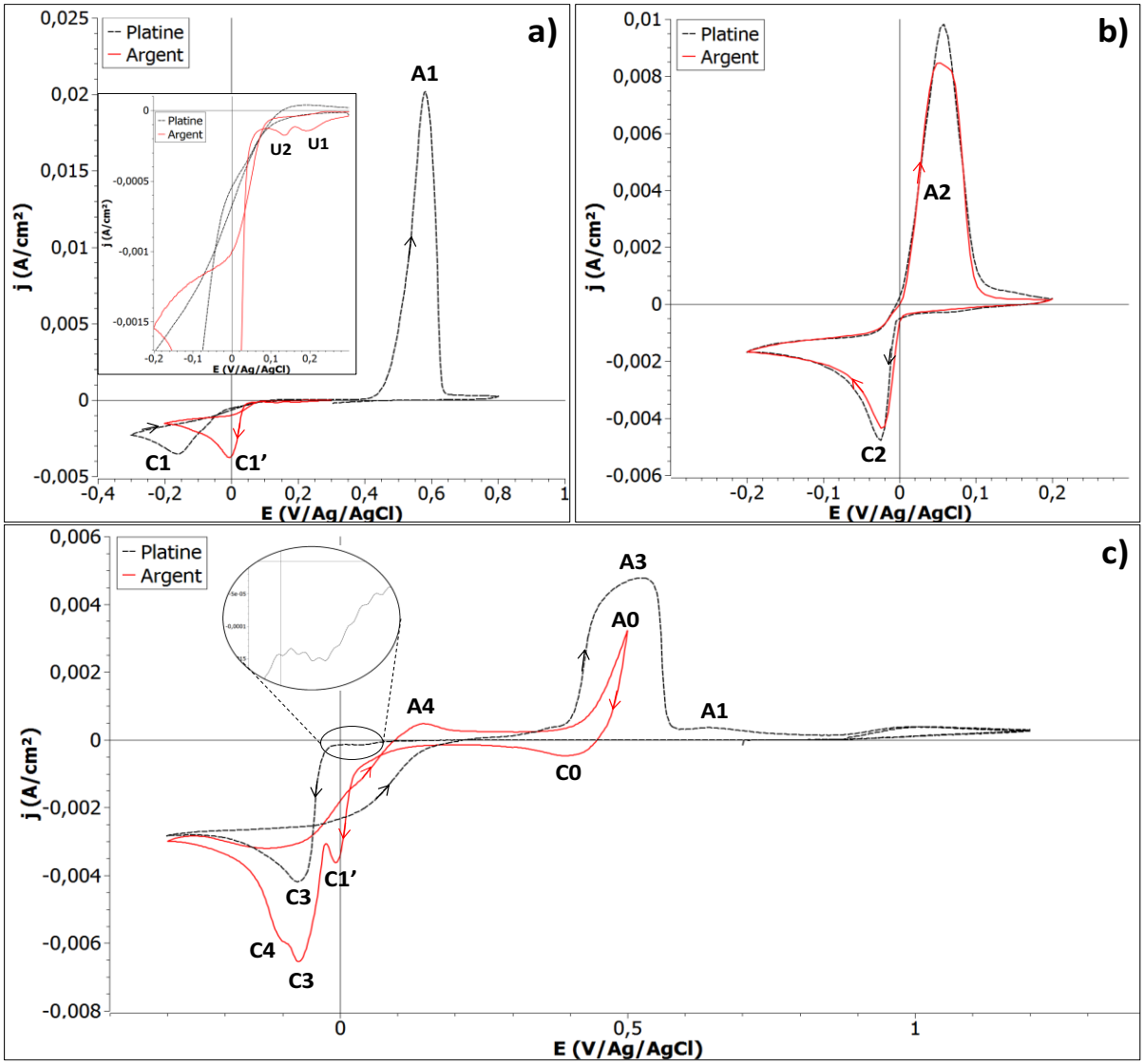


Figure 3.17 : Voltampérométries cycliques à 10 mV.s^{-1} sur films d'argent ou de platine dans des électrolytes d'acide nitrique 1M contenant (a) [Te^{IV}] = 10^{-2} M, (b) [Bi^{3+}] = 10^{-2} M et (c) [Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2} M.

Les comportements électrochimiques du bismuth et du tellure ont été étudiés successivement sur des substrats de platine et d'argent. Pour la solution contenant uniquement du tellure *(Figure 3.17a)*, le pic de réduction cathodique, attribué à la réduction de Te^{IV} en

Te°, se situe à des potentiels moins cathodiques sur l'argent (C1' $E_{1'}$ = 0V/Ag/AgCl) que sur le platine (C1 E_1 = -0,15V/Ag/AgCl), traduisant une cinétique de transfert de charge plus rapide sur l'argent. Les pré-pics annotés U1 et U2 apparaissent uniquement sur l'argent et peuvent décrire des processus de déposition UPD ou encore de formation d'alliages de tellurures d'argent (Ag_2Te). Le pic A1 correspond à la redissolution anodique du dépôt formé sur le platine lors du balayage cathodique. Notons que ce pic n'a pas pu être étudié sur l'argent en raison du mur d'oxydation (Ag^+/Ag) de l'électrode.

Les courbes intensité-potentiel du système du bismuth sur des substrats d'argent et de platine *(Figure 3.17b)* présentent des allures similaires. L'argent ne semble pas influencer l'électrodéposition du bismuth.

L'analyse électrochimiques du système bismuth-tellure, sur des électrodes d'argent ou de platine, est présentée sur la Figure 3.17c. Comme pour la Figure 3.17a, le premier pic cathodique C1' correspond à la réduction de tellure sur la surface d'argent. Sur platine, un très faible pic est également enregistré entre 100 et 0 mV/Ag/AgCl (*Figure 3.17a : zoom)*.

Les pics C3 sont attribués à la formation de Bi_2Te_3 et se distinguent de par leurs intensités. La forte intensité relevée pour le substrat d'argent, en comparaison avec le platine, pourrait résulter de l'augmentation de la surface active réelle suite à la formation de premiers grains de tellure à C1'. L'épaulement C4, observé sur argent, est probablement lié à un enrichissement en bismuth dans le dépôt ; suggestion qui est confortée par la présence du pic A4 correspondant à la redissolution de bismuth. Enfin, les deux systèmes convergent vers une même valeur de densité de courant imposée par la diffusion des cations.

Dans le cas du dépôt sur platine, la redissolution anodique du tellurure de bismuth survient au pic A3 et le pic A1 peut être attribué à l'oxydation de Te^0 [139].

Lors de l'usage d'électrodes d'argent, le pic anodique attribué à la réoxydation du tellurure de bismuth n'a pas pu être étudié en raison du mur d'oxydation de l'électrode (A0). Le pic cathodique C0 qui s'ensuit correspond à la réduction d'ions Ag^+ formés à A0.

L'analyse comparée des voltampérogrammes confirme que la réduction des cations $HTeO_2^+$ est facilitée sur l'argent par rapport au platine. Cela se manifeste avec l'apparition d'un pré-pic, dû à la formation probable de Te° (C1), avant le pic majeur correspondant à l'électrodéposition de Bi_2Te_3. En complément, l'influence des substrats sur la nucléation de Bi_2Te_3 a alors été réalisée par l'étude des chronoampérogrammes enregistrés lors de dépôts à potentiel imposé.

3.6.1.2 Etude de nucléation :

La formation d'un dépôt par voie électrochimique s'opère selon deux processus en compétition, la nucléation et la croissance des nucléi. La nucléation peut être progressive ou instantanée et conduit à la formation de clusters dont le rayon critique est inversement proportionnel à la surtension appliquée. Notons que la vitesse de nucléation tend à devenir nulle pour de faibles surtensions. Les nucléi ainsi formés peuvent alors croitre de façon indépendante, à la surface du substrat (2D) ou dans toutes les directions (3D), jusqu'au recouvrement des différents grains. La coalescence de ces grains entraine des modifications

locales des concentrations et surtensions et se traduit par une diminution des taux de croissance des zones de recouvrement. La croissance des différents grains et la formation de nouveaux germes de croissance sont en constante compétition et déterminent la morphologie du dépôt. Celle-ci sera donc liée à des critères chimiques (substrat, cations, solvant…) et physiques (température, surtension, transport de matière…).

Ces modifications au niveau de la microstructure entrainent des variations de la surface active et se répercutent sur l'évolution du courant au cours du temps. Ainsi, les modes de nucléation et de croissance ont été étudiés sur platine et sur argent via des méthodes chronoampérométriques à potentiel constant et en absence de convection. Plusieurs potentiels ont été sélectionnés afin de déterminer le type de nucléation pour de fortes surtensions aussi bien que pour de faibles surtensions.

I) Etude sur platine

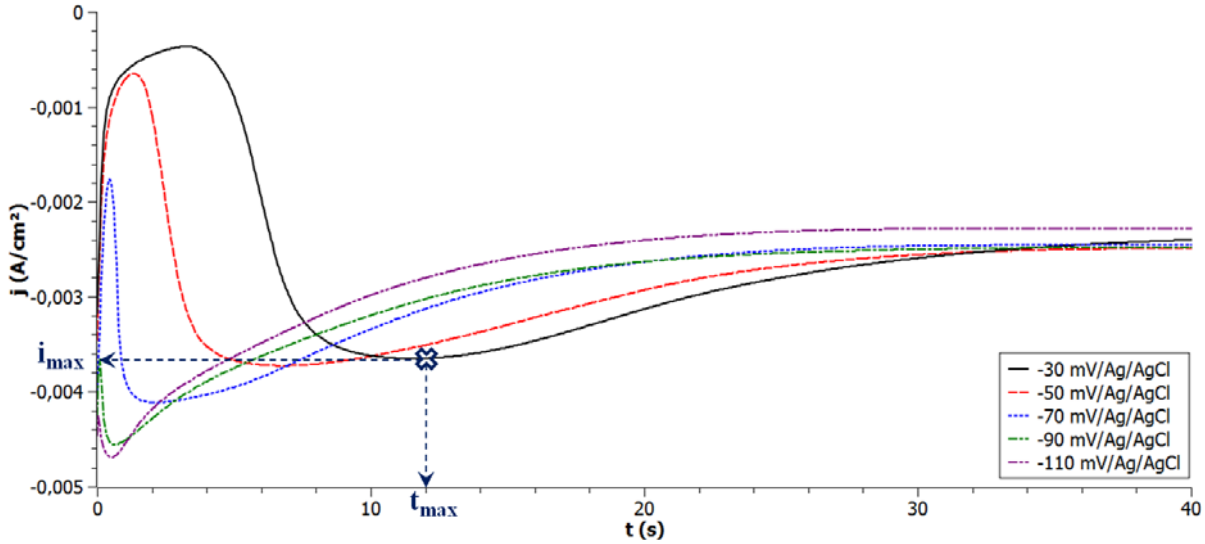


Figure 3.18 : comportement chronoampérométrique au début de l'électrodéposition sur substrat de platine, pour différents potentiels imposés dans un électrolyte HNO_3 1M contenant $[Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M.

L'évolution du courant cathodique en fonction du temps d'électrodéposition est gouvernée par les processus électrochimiques introduits précédemment *(Figure 3.18)*. Lorsque la surtension cathodique est appliquée à l'électrode, il survient tout d'abord un réarrangement dans la structure de double couche. Cette réorganisation s'effectue au cours des premières millisecondes et induit un fort courant capacitif qui décroit rapidement. Le courant cathodique atteint alors un minimum qui correspond à la formation des premiers nucléi, la surface active est alors minimale. Puis l'expansion des nucléi indépendants, à laquelle peut s'ajouter la formation de nouveaux germes de croissance, entraine une rapide augmentation de la surface active qui tend à se stabiliser via les phénomènes de recouvrement. La valeur maximale du courant (i_{max}) enregistrée pour le temps (t_{max}) résulte alors du compromis entre les variations de la surface active, dues à l'expansion ou à la coalescence des grains, et la diminution des concentrations en espèces électroactives à l'interphase. Lorsque la surface effective a atteint sa valeur limite, l'évolution du courant est corrélée au transport diffusionnel des cations métalliques et obéit à une loi en $t^{-1/2}$ (Cottrell).

En fournissant des descriptions mathématiques à ces variations de surface, Bewick et al. [209] ont établi les équations qui régissent le courant en fonction du temps dans le cas de nucléations 2D instantanée ou progressive. Ils présentent alors deux modèles qui s'appuient sur la valeur maximale du courant et du temps correspondant *(Figure 3.19a)* :

Nucléation instantanée : $\left(\frac{i}{i_{max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{max}}\right).e^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}.\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2}$ ***(eq 3.10)***

Nucléation progressive : $\left(\frac{i}{i_{max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2.e^{\frac{2}{3}-\frac{2}{3}.\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^3}$ ***(eq 3.11)***

Par la suite, Scharifker et Hills [210] ont appliqué ce concept aux modes de nucléation tridimensionnelle *(Figure 3.19b)* :

Nucléation instantanée : $\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_{max}}.\left[1 - e^{-1,2564.\left(\frac{t}{t_{max}}\right)}\right]^2$ ***(eq 3.12)***

Nucléation progressive : $\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{max}}.\left[1 - e^{-2,3367.\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2}\right]^2$ ***(eq 3.13)***

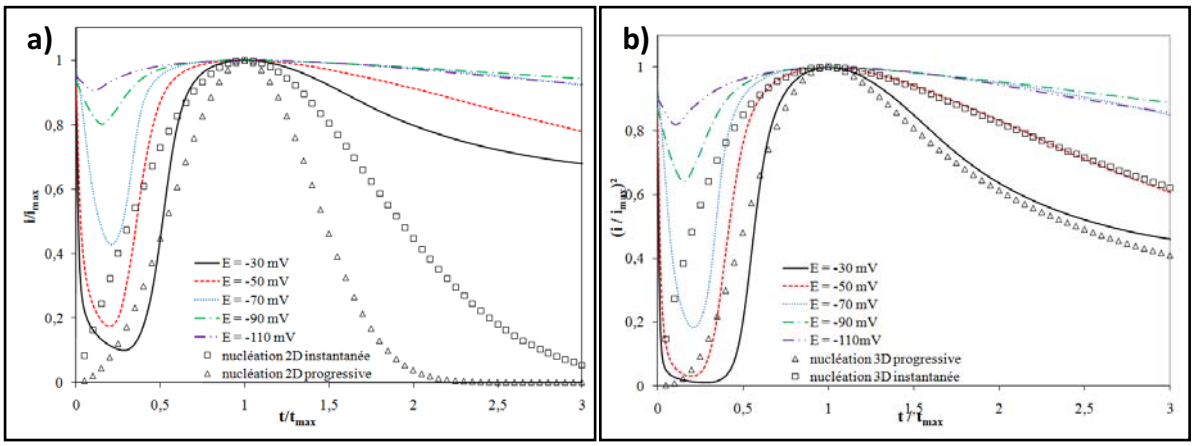


Figure 3.19 : identification des modes de nucléation et croissance sur platine par comparaison des courants enregistrés en fonction du temps (Figure 3.18) avec les modèles théoriques de nucléation 2D (a) et 3D (b).

La détermination du type de nucléation s'effectue alors par la comparaison des courbes expérimentales avec les modèles théoriques *(Figure 3.19)*. Signalons tout d'abord que l'important écart observé au cours des premiers instants de l'électrodéposition est dû à la charge de la double couche, laquelle n'est pas prise en compte par les différents modèles. Deux résultats majeurs apparaissent. Quelle que soit la valeur du potentiel, une nucléation de type 3D semble prédominer. Une nucléation progressive est clairement visualisée pour un potentiel de -30 mV/Ag/AgCl, Ainsi, une nucléation instantanée est obtenue à -50 mV/Ag/AgCl. Pour des potentiels inférieurs à -70 mV/Ag/AgCl, les courbes expérimentales s'écartent des modèles admis pour la formation de dépôts monophasiques compacts.

m) Etude sur argent

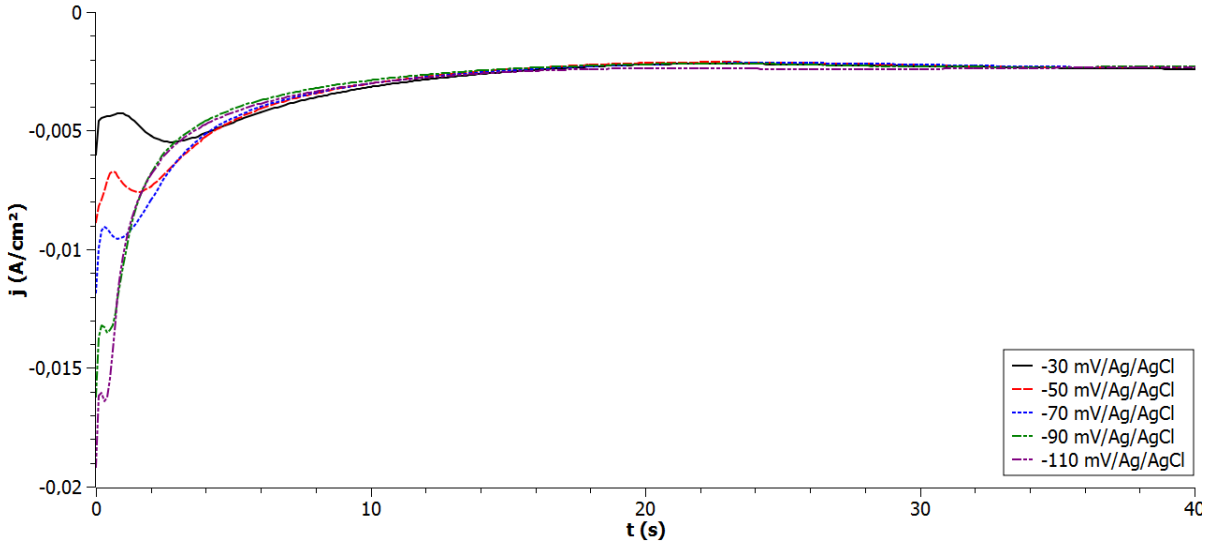


Figure 3.20 : comportement chronoampérométrique au début de l'électrodéposition sur substrat d'argent, pour différents potentiels imposés dans un électrolyte HNO_3 1M contenant $[Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M.

Les résultats obtenus sur argent présentent des cas moins idéaux, avec des minimas moins bien définis et des maximas enregistrés à des temps beaucoup plus courts, signalant un processus plus rapide. Il est à remarquer, plus particulièrement, le palier et l'épaulement observés durant les deux premières secondes des électrodépositions à -30 et -50 mV/Ag/AgCl respectivement. Ce comportement est très probablement lié à un second processus électrochimique et en compétition avec la formation de Bi_2Te_3. En effet, nous avons vu précédemment *(Figure 3.17c)* que la réduction de Te^{IV} en Te^0 sur argent intervient à des potentiels moins cathodiques (C1, figure 6.1c) que la codéposition de Bi_2Te_3 (C3, figure 6.1c). Nous pouvons tout de même souligner une tendance pour un mode de croissance 3D quel que soit le potentiel. De manière similaire au substrat de platine, le régime de nucléation passe progressivement d'instantané à progressif.

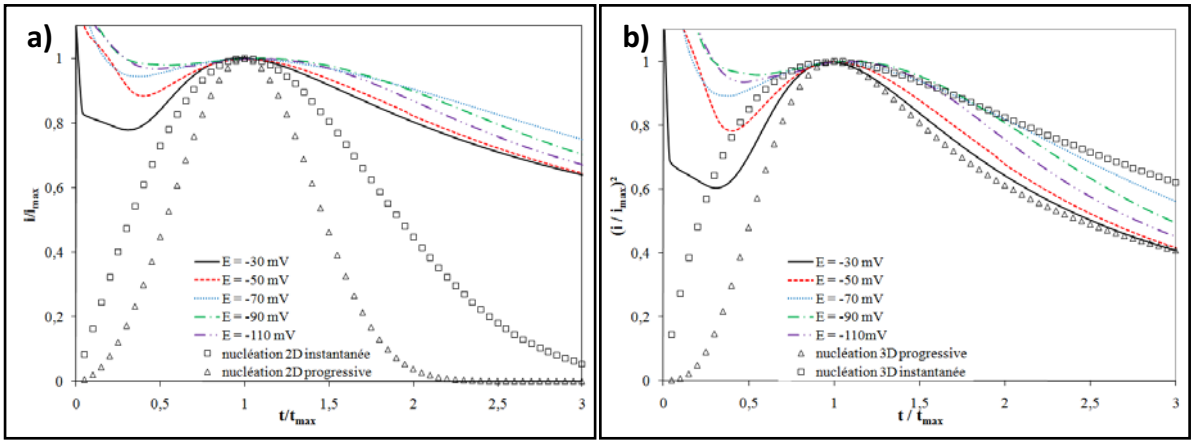


Figure 3.21 : étude des modes de nucléation et croissance sur argent par comparaison des courants enregistrés en fonction du temps (Figure 3.20) avec les modèles théoriques de nucléation 2D (a) et 3D (b).

n) *Densités de nucléi*

A partir des valeurs i_{max} et t_{max} relevées sur les courbes chronoampérométriques, Allongue et Souteyrand [211] ont défini la relation permettant de calculer la densité de nucléi créés à la surface de l'électrode :

$$N_0 = 0,0652.\left(\frac{\rho}{8\pi CM}\right)^{1/2}.\frac{(nFC)^2}{i_{max}^2.t_{max}^2} \qquad \textit{(eq 3.14)}$$

Avec N_0 la densité de nucléi, n le nombre d'électrons échangés (18 pour Bi_2Te_3), F la constante de Faraday (96485 C/mol d'e^-), C la somme des concentrations des cations réduits, M, la masse molaire du composé (800,8 g/mol) et ρ sa densité (7,7 g/cm^3).

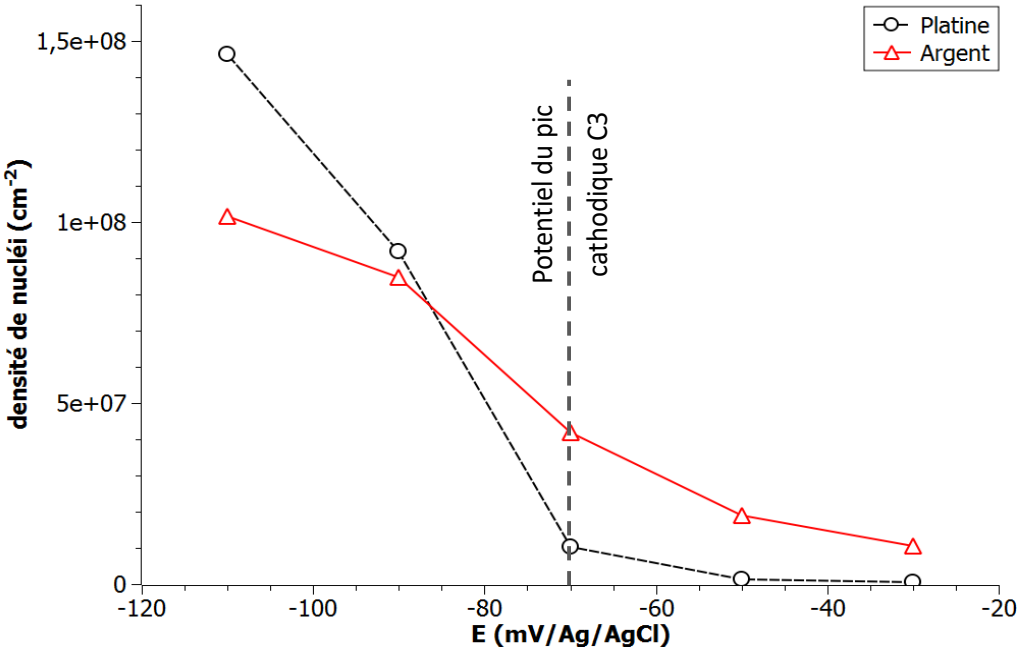


Figure 3.22 : Densité de nucléi sur substrats de platine ou d'argent en fonction du potentiel appliqué. Un électrolyte HNO_3 1M contenant $[Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M.

Les résultats présentés ci-dessus *(Figure 3.22)* montrent que la densité de nucléi augmente avec la surtension quelle que soit la nature du substrat. Les densités de nucléi sont plus élevées sur platine pour des potentiels inférieurs à -90 mV/Ag/AgCl et inversement à des potentiels supérieurs. Cette tendance est à nuancer cependant par la présence du pré-pic C1' dans le cas de l'argent qui peut probablement impliquer, pour des potentiels suffisamment négatifs, la déposition simultanée de plusieurs composés Te° et Bi_2Te_3.

Les analyses par voltampérométrie cyclique confirment bien une réduction cathodique facilitée de Te^{IV} sur l'argent en comparaison avec le platine. L'analyse de la nucléation par les chronoampérogrammes est plus contrastée. L'étude a été poursuivie avec des essais de synthèse de nanofils sur substrat Ag.

3.6.2 Membranes métallisées à l'argent :

Des électrodépositions de nanofils de tellurure de bismuth ont ensuite été entreprises dans les pores de membranes de filtration métallisées avec de l'argent par évaporation

thermique. Celles-ci ont été réalisées en mode potentiostatique (E = - 100 mV/Ag/AgCl) avec un électrolyte HNO_3 1 M, $[Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M, en présence et en absence de DMSO (50% v/v).

Les nanofils obtenus ont été visualisés par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et des analyses qualitatives de leur composition ont été réalisées par Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) :

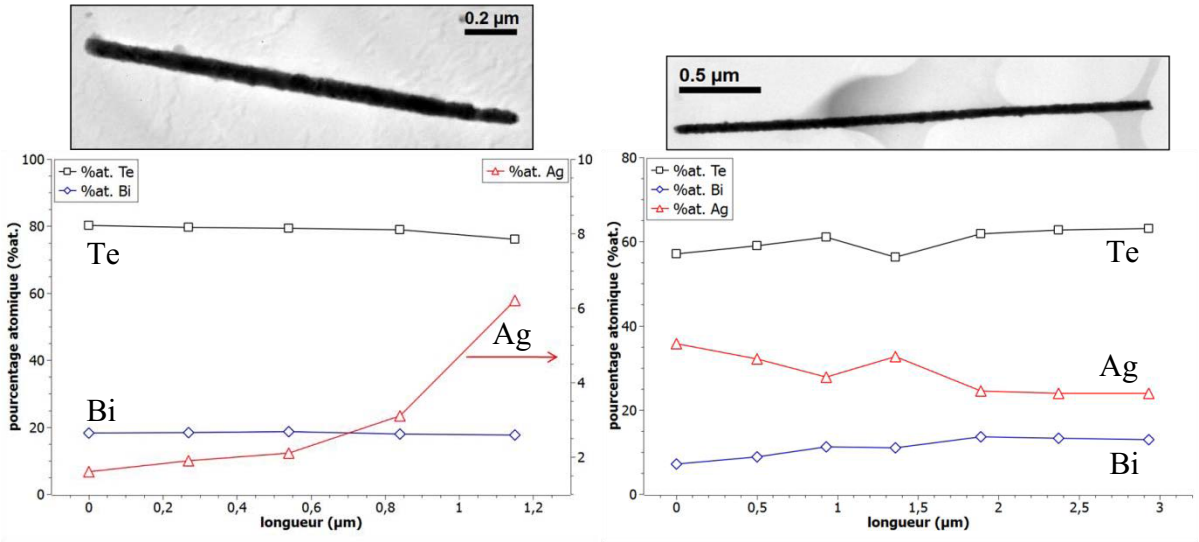


Figure 3.23 : Images et compositions de nanofils obtenus dans des membranes recouvertes d'argent, par méthode potentiostatique à -100 mV/Ag/AgCl dans des électrolytes HNO_3 1M contenant $[Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M sans DMSO (à gauche), ou avec 50 % v/v de DMSO (à droite).

Les mesures EDX effectuées le long des nanostructures unidimensionnelles *(Figure 3.23)* mettent en évidence la présence d'argent dans les électrodépôts. En absence de DMSO, cette teneur en argent n'est pas homogène sur la toute la longueur du nanofils. En effet, celle-ci augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum à l'extrémité qui semble correspondre au début de la croissance. En présence de DMSO, la teneur en argent est nettement plus importante sur toute la longueur du nanofils tandis que très peu de bismuth est détecté. Une variation de la concentration d'argent est également observée entre les deux extrémités, celle-ci s'étalant de 35 à 20% at. (valeurs non calibrées). Cette présence d'argent dans les nanofils résulte probablement de la co-réduction de tellure, de bismuth et de cations argent, issus de corrosion préalable du substrat lors de la phase d'imprégnation.

Finalement, les quantités de coulombs investies jusqu'au remplissage des membranes sont deux fois moins importantes que celles obtenues avec les membranes métallisées au platine. Celles-ci correspondent, selon les approximations usuelles, à des taux de remplissage d'environ 23 % en absence de DMSO et 42 % en présence de DMSO.

Les différents résultats présentés ci-dessus, aussi bien sur films que sur membranes, sont défavorables à l'utilisation d'argent en tant qu'électrode de travail. Notre choix s'est alors tourné vers l'utilisation de platine, principalement pour sa stabilité électrochimique.

3.7 Bilan :

Ce chapitre a été consacré à la détermination de conditions générales de synthèse permettant l'obtention de taux de remplissage élevés, critère important pour la conception de modules thermoélectriques.

Nous avons tout d'abord étudié l'influence des conditions électrochimiques de synthèse sur le taux de remplissage des membranes. Les méthodes galvanostatiques sont très sensibles aux variations de surface active et semblent induire d'importants changements de composition au cours de la croissance. Nous avons alors opté pour les méthodes potentiostatiques qui offrent une meilleure sélectivité. Au cours de celles-ci, le temps de remplissage de la membrane peut être visualisé par la brusque augmentation du courant cathodique et l'analyse coulométrique permet alors l'évaluation du taux de remplissage.

Les calculs ont révélé que le remplissage était largement incomplet au temps de remplissage, avec des taux d'environ 41 % pour les M50 et 72 % pour les M100. En effet, l'électrodéposition de nanofils peut être limitée par deux phénomènes : d'une part, la formation des germes de croissance des nanofils, qui nécessite la pénétration de l'électrolyte et la présence de sites de nucléation au fond des pores, et d'autre part, la croissance de ces nanofils dont la vitesse peut différer d'un pore à l'autre en accord avec les différentes contributions diffusionnelles tout au long du remplissage (linéaire, hémisphérique, interférences entre hémisphères voisins).

Deux stratégies ont alors été menées : la première visant l'homogénéisation des vitesses de croissance et la seconde, l'optimisation du taux de nucléation.

Concernant les vitesses de croissance, les méthodes d'électrodépositions pulsées semblent très favorables à l'obtention de fronts de croissance uniformes mais l'estimation des taux de remplissage correspondants s'est avérée délicate. Toutefois, des résultats favorables ont également été observés en ajustant le potentiel appliqué ou en induisant une diminution du coefficient de diffusion des cations métalliques, sous l'effet de leur propre concentration ou par l'ajout d'additifs dans l'électrolyte (tensioactif, DMSO).

L'élévation du taux de nucléation a été abordée selon deux aspects. Tout d'abord, le processus d'imprégnation de l'électrolyte dans les pores a pu être assisté par un prétraitement sous ultrasons, favorisant l'évacuation de l'air restant dans les pores, et par l'ajout de DMSO qui permet de diminuer la tension superficielle à l'interface électrolyte/polcarbonate. Finalement, l'influence du substrat sur le comportement électrochimique et le processus de nucléation a également été étudiée, à titre comparatif, avec d'électrode de platine et d'argent.

Pour la suite de l'étude, les conditions suivantes ont alors été retenues : un prétraitement d'imprégnation assisté par ultrasons pendant 2 minutes et suivi d'une étape de désoxygénation de l'électrolyte, une méthode d'électrodéposition potentiostatique au potentiel correspondant au pic de réduction du composé visé (ici E_{C2} = -100 mVAg/AgCl), et l'ajout de DMSO dans l'électrolyte à hauteur de 50 % v/v. La combinaison de ces conditions permet, de façon reproductible, l'obtention de taux de remplissage d'environ 85 % pour les membranes G60.

Chapitre IV :

Etudes électrochimiques du système bismuth-tellure

4.1 Généralités :

Il a été montré au chapitre précédent que l'ajout de DMSO dans l'électrolyte entraîne une large augmentation du taux de remplissage du volume poreux des membranes. Plus particulièrement, une amélioration de cette valeur d'un facteur deux est obtenue pour des fractions volumiques de l'ordre de 50 % v/v. Les propriétés physico-chimiques de tels mélanges peuvent bien différer de celles d'électrolytes aqueux et se répercuter sur les systèmes électrochimiques. Afin d'appréhender ces perturbations, des études analytiques ont été réalisées via des techniques voltampérométriques, chronopotentiométriques et chronoampérométriques.

Tout d'abord, l'influence du DMSO a été étudiée sur des substrats planaires de platine, conduisant à l'identification en potentiel des différents systèmes électrochimiques, à l'évaluation des coefficients de diffusion des cations, ainsi qu'à la détermination des modes de nucléation et croissance liés à l'électrodéposition Bi_2Te_3. Puis, l'étude a été étendue aux membranes nanoporeuses, considérées comme réseau d'ultra-microélectrodes encastrées, en présence et en absence de DMSO.

Conditions générales :

Toutes les expérimentations électrochimiques ont été réalisées avec des électrolytes préalablement dégazés par barbotage à l'argon pour des durées comprises entre 20 et 30 min pour un volume approximatif de 40 mL. Dans le cas de l'utilisation de matrices nanoporeuses en tant qu'électrode de travail, cette étape de dégazage était précédée d'une étape d'imprégnation assistée par ultrasons pendant 2 minutes.

Pour les études voltampérométriques avec les membranes, et en raison de l'incertitude sur la surface active réelle du substrat de platine les densités de courant sont exprimées en fonction de la surface de membrane immergée. Les voltampérométries cycliques étant généralement marquées par un grand nombre de signaux, les différents pics seront désignés de la façon suivante :

$$\mathbf{X}^{\mathbf{nm}}\mathbf{Y}$$

Avec :

X : ***A*** pour les signaux anodiques ou ***C*** pour les cathodiques

n : ***d*** si l'électrode de travail était un disque de platine ou ***m*** si c'était une membrane ; ***i*** correspond au cas des deux électrodes

m : ***a*** pour les électrolytes aqueux et ***d*** pour les électrolytes mixtes eau-DMSO ; ***j*** correspond au cas des deux électrolytes

Y : affectation d'un chiffre de ***0*** à ***6***, correspondant, si possible, à l'association de signaux anodiques et cathodiques.

4.2 Etudes sur électrode planaire :

4.2.1 Comportement voltampérométrique :

Des études comparatives des systèmes électrochimiques associés au bismuth et au tellure ont été réalisées par voltampérométries cycliques dans des électrolytes aqueux et mixtes. Des montages électrolytiques classiques à trois électrodes ont été employés avec, pour substrat d'électrodéposition, une électrode à disque de platine de surface S= 0,785 cm^2. Des balayages en potentiel, à 5 mV/s, ont alors été imposés dans des électrolytes d'acide nitrique 1M contenant 10^{-2} M de Te^{IV} et/ou 10^{-2} M de Bi^{3+}.

4.2.1.1 Tellure :

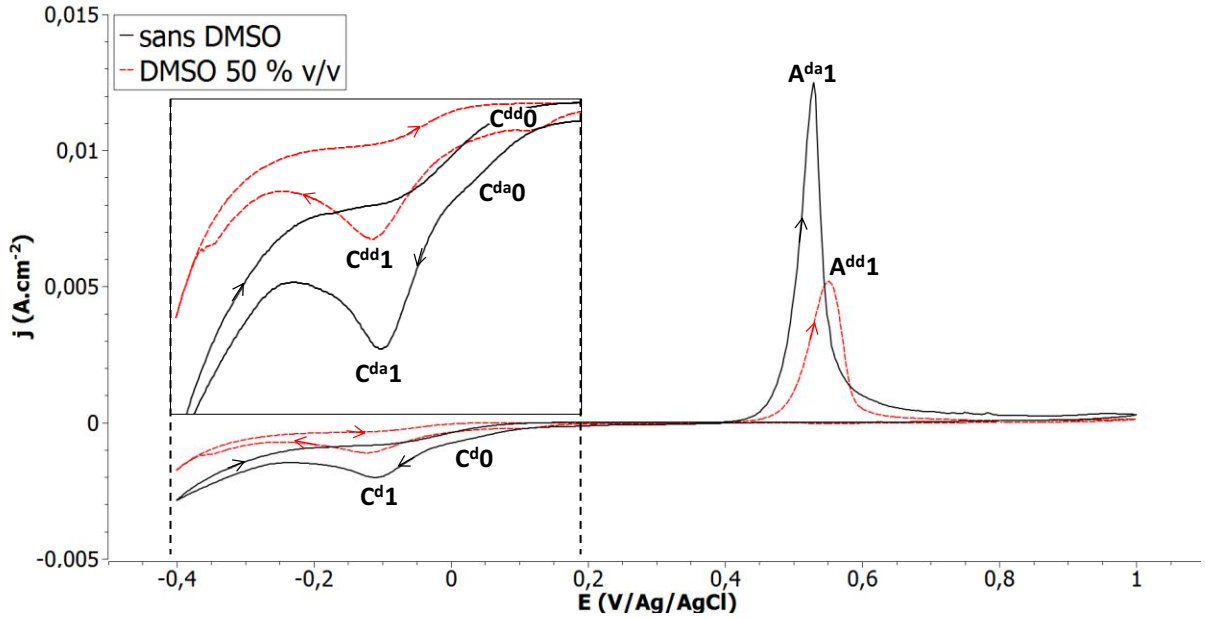


Figure 4.1: Voltampérométries cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ sur disque de platine dans des électrolytes d'acide nitrique 1M avec ou sans DMSO (50 % v/v) et contenant $[Te^{IV}] = 10^{-2}$ M.

Les voltammogrammes obtenus pour l'électrodéposition de tellure suivie de sa redissolution anodique *(Figure 4.1)* révèlent des systèmes lents et qui semblent se dérouler en plusieurs étapes. Les pics $C^{da}1$, $C^{dd}1$ et $A^{da}1$, $A^{dd}1$ sont assignés, respectivement, à la formation et la dissolution d'un film de Te^0 selon la réaction suivante :

$$HTeO_2^+ + 4\,e^- + 3\,H^+ \rightleftarrows Te^0 + 2\,H_2O \qquad \textbf{(eq 4.1)}$$

Ce processus de déposition est précédé par un épaulement cathodique $C^{dj}0$. Celui-ci peut être lié à l'initiation des premiers germes de croissance à la surface du platine, suite à la réduction d'adions localisés sur des sites de nucléation de moindre énergie. D'autre part, les courbes du balayage aller et du balayage retour ne se superposent pas, indiquant que la réduction de $HTeO_2^+$ est plus aisée sur platine que sur tellure.

L'influence du DMSO se manifeste principalement sur les densités de courant lesquelles sont réduites de moitié, et sur le pic de redissolution anodique, dont le potentiel est

décalé de + 22 mV, avec $E_{pic}(A^{da}1)$ = 529 mV et $E_{pic}(A^{dd}1)$ = 551 mV. Le potentiel de réduction de Te^{IV} ne semble pas être affecté par la présence de DMSO avec $E_{pic}(C^{da}1)$ = -116 mV et $E_{pic}(C^{dd}1)$ = -120 mV.

4.2.1.2 Bismuth :

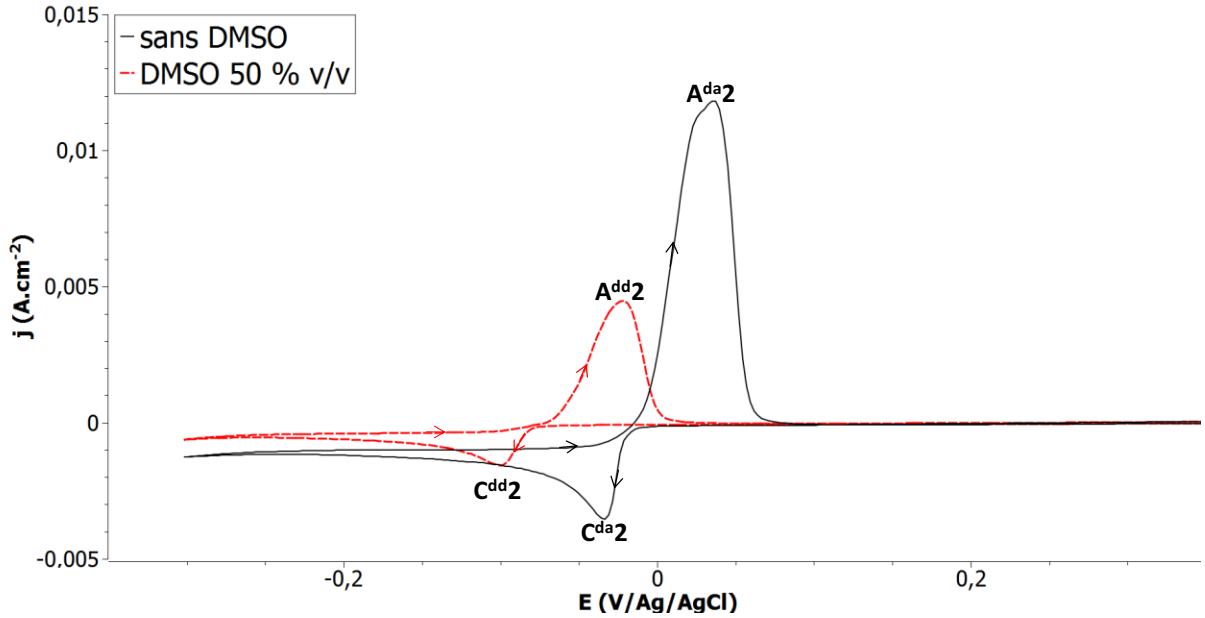


Figure 4.2 : Voltampérométries cycliques à 5 mV.s^{-1} sur disque de platine dans des électrolytes d'acide nitrique 1M avec ou sans DMSO (50 % v/v) et contenant [Bi^{3+}] = 10^{-2} M.

Le bismuth *(Figure 4.2)* présente un cas d'électrodéposition plus simple, où les cations bismutheux sont réduits à $C^{dj}2$ puis reformés à $A^{dj}2$ selon la réaction suivante :

$$Bi^{3+} + 3\,e^- \rightleftarrows Bi^0 \qquad \textbf{(eq 4.2)}$$

En plus de réduire les densités de courant cathodiques de diffusion d'un facteur deux, la présence de DMSO entraîne un décalage des maximaux de -66 mV pour le pic cathodique, avec $E_{pic}(C^{da}2)$ = -36 mV et $E_{pic}(C^{dd}2)$ = -102 mV, et de -59 mV pour le pic anodique, avec $E_{pic}(A^{da}2)$ = 35 mV et $E_{pic}(A^{dd}2)$ = -24 mV.

4.2.1.3 *Tellurure de bismuth :*

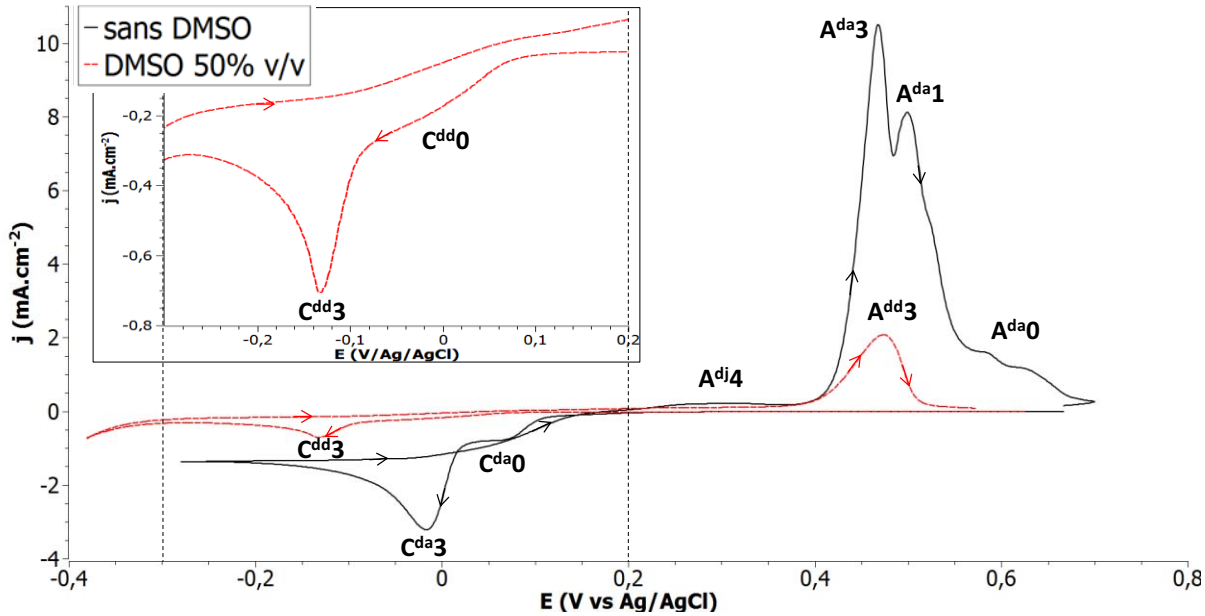


Figure 4.3 : Voltampérométries cycliques à 5 mV.s^{-1} sur disque de platine dans des électrolytes d'acide nitrique 1M avec ou sans DMSO (50 % v/v) et contenant [Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2} M.

La Figure 4.3 présente les voltammogrammes obtenus en présence des deux éléments. L'électrodéposition de tellurure de bismuth survient à $C^{dj}3$ selon la réaction suivante [136] :

$$x\,Bi^{3+} + y\,HTeO_2^+ + (3x+4y)e^- + 3y\,H^+ \rightarrow Bi_xTe_y + 2y\,H_2O \qquad \textbf{(eq 4.3)}$$

De façon comparable au cas du tellure, ce pic est précédé par un épaulement $C^{dj}0$. Selon les études de Glatz et al. [139], cet épaulement semble correspondre à la formation de nucléi de tellure à la surface du platine. Nous pouvons également remarquer, uniquement en milieu aqueux, le chevauchement des courbes aller et retour (« current-loop ») qui indique que la réduction de tellurure de bismuth est plus facile sur lui-même que sur le platine. Le phénomène inverse peut être constaté en présence de DMSO (zoom). La présence d'une fraction volumique de 50% de DMSO entraine une diminution des densités de courant cathodique d'un facteur 4 ainsi qu'un décalage de -114 mV du potentiel du pic $C^{dj}3$, avec $E_{pic}(C^{dd}3)$ = -131 mV et $E_{pic}(C^{da}3)$ = -17 mV.

La redissolution anodique du dépôt formé peut survenir en plusieurs étapes. En milieu aqueux, l'excès de Bi^0 contenu dans le film est tout d'abord oxydé en Bi^{3+} à $A^{dj}4$ [120, 139]. Le pic $A^{da}3$ correspond à la dissolution de Bi_2Te_3 et peut s'accompagner d'un doublon $A^{da}1$ dont la position (E_{pic} = 500 mV/Ag/AgCl) correspond à l'oxydation de Te^0 [133]. Enfin, l'épaulement $A^{da}0$ semble résulter de l'oxydation de dépôt stable à la surface de l'électrode. En milieu mixte DMSO, le potentiel de redissolution reste inchangé, avec $E_{pic}(A^{da}3)$ = $E_{pic}(A^{dd}3)$ ≈ 470 mV tandis que les pics satellites anodiques ne sont pratiquement plus visibles.

4.2.2 Détermination des coefficients de diffusion :

Le fait que les densités de courant soient fortement réduites indique une diminution des coefficients de diffusion en présence de DMSO. Plusieurs méthodes visant leur détermination ont été mises en œuvre : la méthode de Levich en régime stationnaire, par voltammétrie sur électrode tournante, ou encore en régime de diffusion naturelle, par chronoampérométrie (Cottrell) ou par chronopotentiométrie (Sand). Parmi ces trois techniques, seule la méthode de Sand a permis une approche reproductible pour les deux cations pour chacun des électrolytes.

4.2.2.1 Principe de la méthode de Sand :

Le potentiel mesuré entre l'électrode de travail et la référence dépend de la concentration des cations à l'électrode. Lorsqu'une densité de courant cathodique est appliquée et que celle-ci entraîne la réduction des cations, leur concentration à l'électrode diminue selon l'équation suivante :

$$C^{el} = C^{\circ} - \frac{2.i}{nFA}\sqrt{\frac{t}{\pi D}} \qquad \textbf{(eq 4.4)}$$

Lorsque cette concentration devient nulle, pour la durée caractéristique d'électrolyse τ, le potentiel saute à une autre valeur qui correspond, dans notre cas, au mur de réduction des protons. Le tracé des courbes E(t) et de leur dérivée dE(t)/dt *(Figure 4.4)*, permet de déterminer la valeur de τ et d'en déduire ainsi le coefficient de diffusion de l'espèce réduite :

$$D = \frac{\tau}{\pi}\left(\frac{2.i}{nFAC^{\circ}}\right)^2 \qquad \textbf{(eq 4.5)}$$

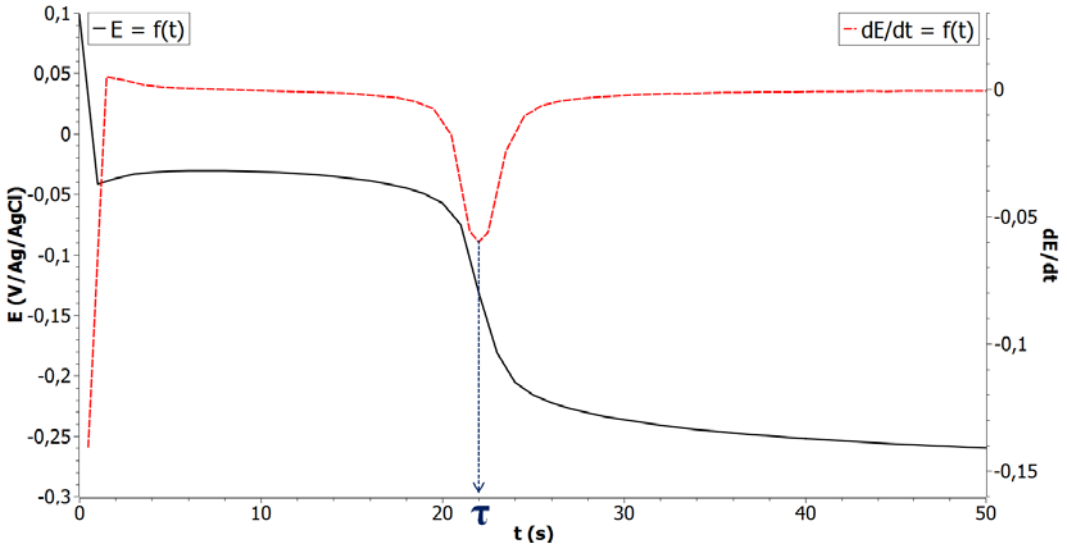


Figure 4.4 : évolution du potentiel en fonction du temps au cours d'une électrodéposition de bismuth à -1,9 mA.cm^2 sur disque de platine dans une solution d'acide nitrique 1M contenant [Bi^{3+}] = 10^{-2} M.

4.2.2.2 *Tellure :*

Les densités de courant appliquées pour cette méthode ont été sélectionnées à partir des voltampérogrammes. Celles-ci étaient comprises entre la valeur du courant du pic et celle observée sur le palier de diffusion, indiquées sur la Figure 4.5 :

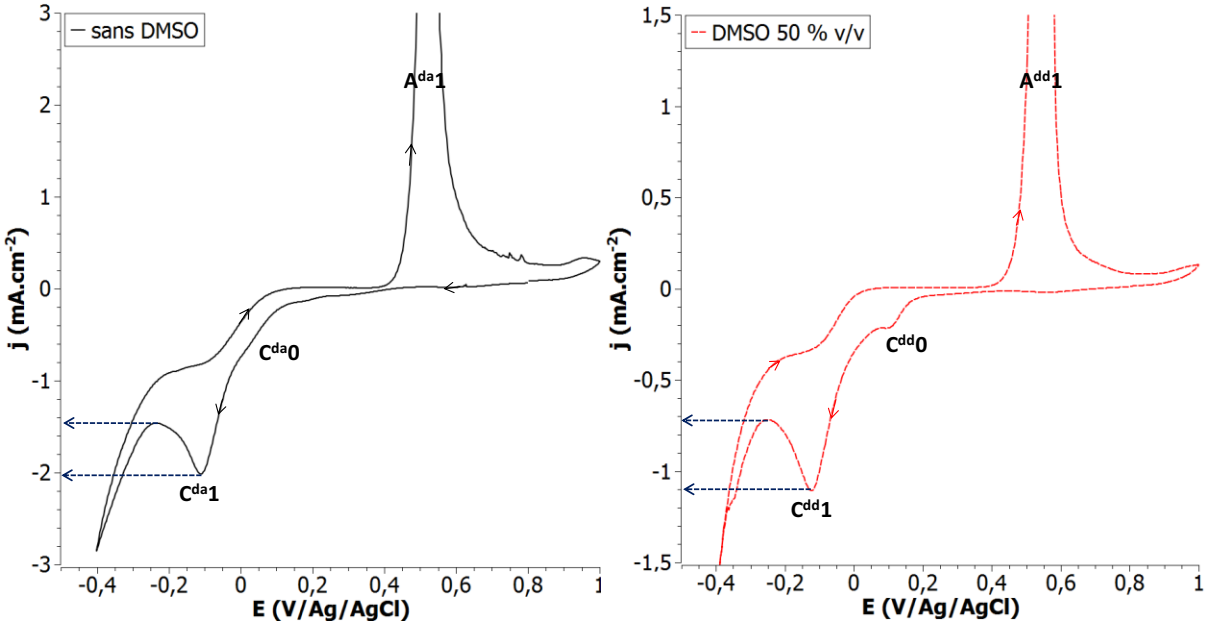


Figure 4.5 : Voltampérométries cycliques à 5 mV.s^{-1} sur disque de platine dans des électrolytes d'acide nitrique 1M contenant [Te^{IV}] = 10^{-2} M sans ou avec 50 % v/v de DMSO.

A partir des déterminations de τ, les coefficients de diffusion à différentes densités de courant, en présence ou non de DMSO, sont présentés dans le Tableau 4.1 ci-dessous :

Sans DMSO				**DMSO 50 % v/v**		
j (mA,cm^{-2})	**τ (s)**	**D (10^{-6}.cm²/s)**		**j (mA,cm^{-2})**	**τ (s)**	**D (10^{-6}.cm²/s)**
1,50	49,3	9,5		0,75	70,8	3,4
1,57	41,9	8,8		0,80	62,8	3,4
1,64	41,5	9,5		0,85	53,6	3,3
1,71	37,6	9,4		0,90	47,9	3,3
1,78	34,8	9,4		0,95	42,3	3,3
1,85	33,7	9,9		1,00	39,3	3,4
1,92	31,4	9,9		1,05	35,1	3,3
2,00	28,4	9,7		1,10	33,8	3,5
moyenne		9,5 ± 0,3		**moyenne**		3,4 ± 0,1

Tableau 4.1 : coefficients de diffusion et potentiels standards déterminés par la méthode de Sand sur disque de platine dans des solutions d'acide nitrique 1M contenant [Te^{IV}] = 10^{-2} M avec et sans DMSO.

Les résultats obtenus montrent que la présence d'une fraction volumique de 50 % de DMSO entraîne une diminution du coefficient de diffusion de Te^{IV} d'un facteur 2,8.

4.2.2.3 ***Bismuth :***

De façon similaire au tellure, les densités de courant ont été choisies en fonction des voltammogrammes, présentés sur la Figure 4.6 :

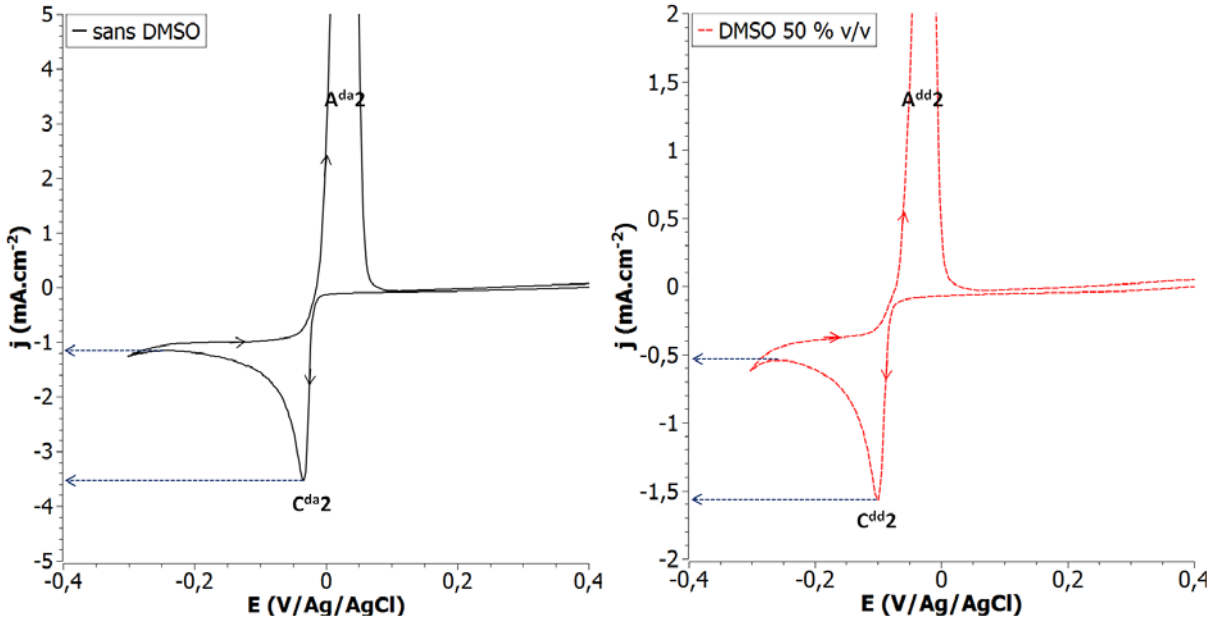


Figure 4.6 : Voltampérométries cycliques à 5 mV.s^{-1} sur disque de platine dans des électrolytes d'acide nitrique 1M contenant [Bi^{3+}] = 10^{-2} M sans ou avec 50 % v/v de DMSO.

Les coefficients de diffusion obtenus pour différentes densités de courant, choisies selon la Figure 4.6, en présence ou non de DMSO, sont présentés dans le Tableau 4.2 :

Sans DMSO				**DMSO 50 % v/v**		
j (mA,cm^{-2})	**τ (s)**	**D (10^{-6}.cm²/s)**		**j (mA,cm^{-2})**	**τ (s)**	**D (10^{-6}.cm²/s)**
1,20	48,9	10,7		0,55	67,4	3,1
1,53	28,1	10,0		0,70	37,8	2,8
1,86	17,8	9,4		0,85	22,0	2,4
2,20	10,3	7,6		1,00	16,7	2,5
2,53	6,9	6,8		1,15	12,4	2,5
5,86	1,4	7,5		1,30	8,8	2,3
3,20	4,2	6,6		1,45	6,9	2,2
3,53	3,3	6,2		1,55	5,4	2,0
moyenne		8,1 ± 1,7		**moyenne**		2,5 ± 0,4

Tableau 4.2 : coefficients de diffusion et potentiels standards déterminés par la méthode de Sand sur disque de platine dans des solutions d'acide nitrique 1M contenant [Bi^{3+}] = 10^{-2} M avec et sans DMSO.

Les résultats obtenus montrent que la présence de DMSO à 50 % v /v implique une diminution du coefficient de diffusion de Bi^{3+} d'un facteur 3,3. Il est à noter que la diffusion du bismuth est plus affectée par la présence de DMSO que son homologue tellure. Ce résultat important aura des conséquences sur la composition des dépôts.

4.2.3 Mesure de la viscosité :

Les changements de propriétés de diffusion peuvent être reliés aux variations de viscosité selon la relation de Stockes-Einstein *(eq 4.6)* :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \qquad \textbf{(eq 4.6)}$$

Cette équation lie le coefficient de diffusion au rayon de la particule r, à la viscosité dynamique du milieu et à la température T. Aussi des mesures de viscosité ont été entreprises pour mieux appréhender l'influence du DMSO. La viscosité d'un mélange eau-DMSO a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre à cylindres coaxiaux, ou rhéomètre de Couette :

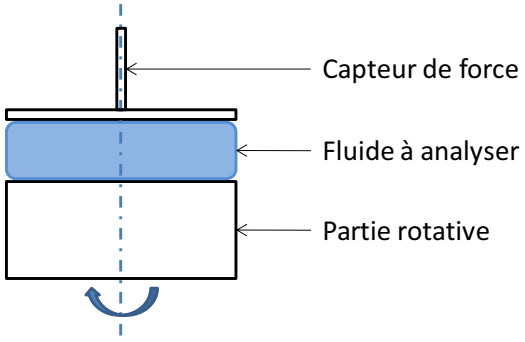


Figure 4.7 : schéma de principe d'un rhéomètre de couette.

Les mesures ont été réalisées pour différentes vitesses de rotation du cylindre inférieur et ont fourni des valeurs de viscosité en fonction du taux de cisaillement. La viscosité dynamique, correspondant à la valeur de viscosité en l'absence de cisaillement, a ensuite été extrapolée des mesures.

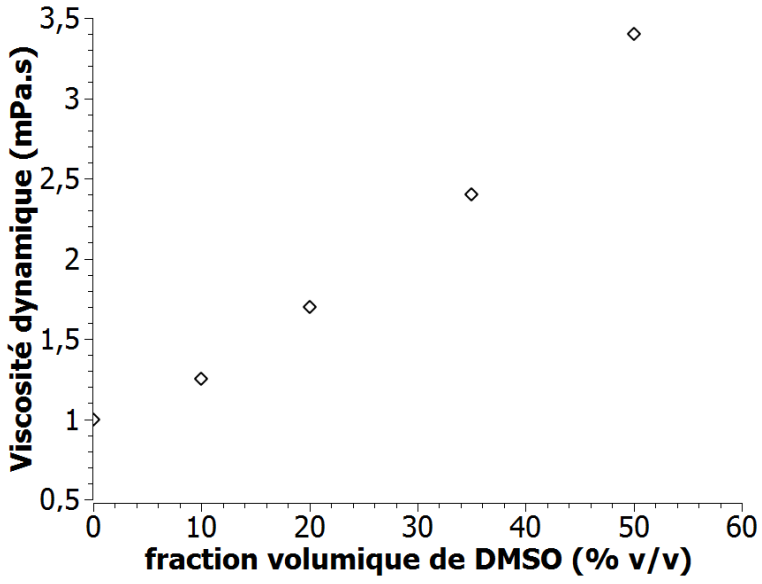


Figure 4.8 : viscosité dynamique en fonction de la fraction volumique de DMSO d'électrolytes HNO_3 1 M.

à 20°C	Viscosité dynamique (Pa.s)	Densité (kg/m^3)	Viscosité cinématique (m²/s)
eau	1,0E-03	1,000E+03	1,0E-06
DMSO 50% v/v	3,4E-03	1,106E+03	3,1E-06

Tableau 4.3 : viscosités dynamique et cinématique pour de l'eau ou un mélange eau-DMSO à 50 % v/v.

Les résultats montrent que l'ajout de DMSO augmente la viscosité de l'électrolyte. A 50% v/v, la viscosité dynamique est supérieure d'un facteur 3,4, valeur proche à celle de la baisse du coefficient de diffusion du bismuth. Un écart plus important subsiste dans le cas du tellure.

4.2.4 Nucléation et croissance :

L'influence du DMSO sur le mode de nucléation et de croissance d'un dépôt de tellure de bismuth a été étudiée à partir des courbes chronoampérométriques à différents potentiels de déposition, comme cela a été décrit au chapitre précédent.

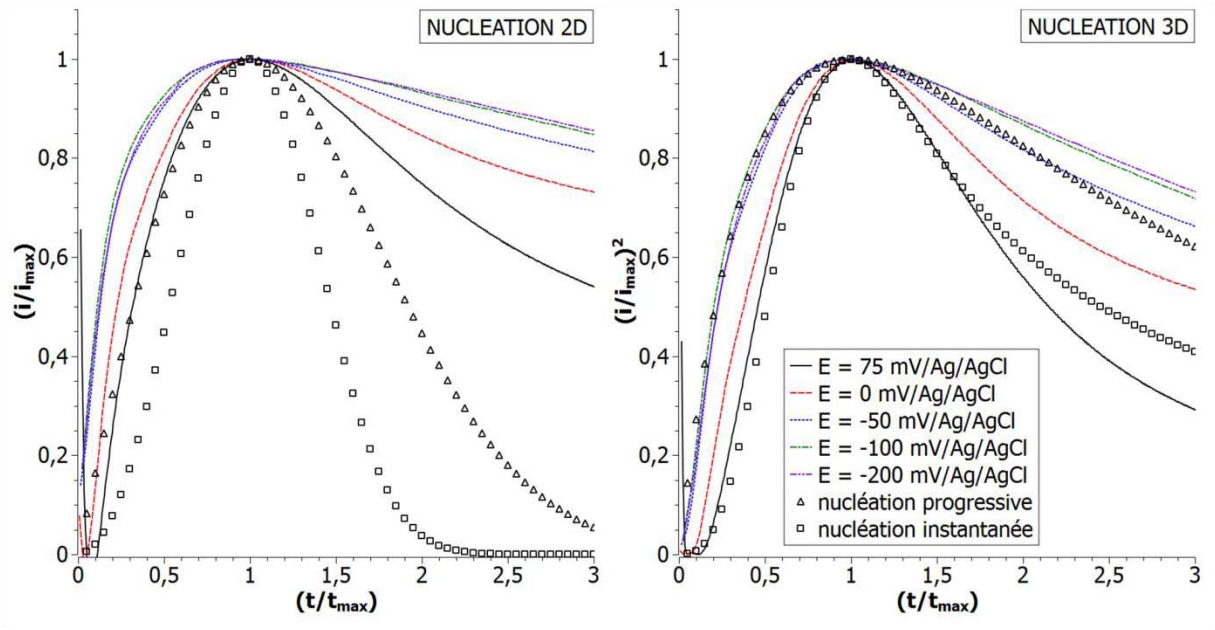


Figure 4.9 : étude des modes de nucléation et croissance sur platine dans un milieu mixte de DMSO 50% v/v, HNO_3 1M et de $[Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M par comparaison des dépositions de Bi_2Te_3 à différents potentiels avec les modèles théoriques de nucléation 2D (gauche) et 3D (droite).

La *Figure 4.9* révèle une tendance pour une nucléation 3D instantanée. Toutefois, comme dans le cas de l'électrolyte aqueux, celle-ci tend vers un processus 3D progressif pour de faibles surtensions (0 et 75 mV/Ag/AgCl). D'autre part, l'obtention d'une allure typique de nucléation pour ces potentiels montre que le signal correspondant ($C^{dd}0$) est bien lié à une réaction d'électrodéposition.

Les densités de nucléi ont été déterminées, d'après l'eq 3.14 *(p93)*, aux différents potentiels et en considérant la seule formation de tellurure de bismuth :

E (mV/Ag/AgCl)	75	0	-50	-100	-150	-200
i_{max} (mA)	-0,657	-1,807	-2,871	-3,988	-4,598	-5,395
t_{max} (s)	1,535	0,535	0,325	0,215	0,185	0,175
N_0 (10^8.cm^{-2})	**3,42**	**3,72**	**3,99**	**4,73**	**4,80**	**3,90**

Tableau 4.4 : densité de nucléi sur substrats de platine en fonction du potentiel appliqué. Electrolyte HNO_3 1M contenant $[Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M.

Le Tableau 4.4 montre que la densité de nucléi augmente lorsque le potentiel diminue jusqu'à -150 mV, potentiel correspondant au pic $C^{dd}3$, au-delà duquel, celle-ci semble diminuer à nouveau.

Toutefois, ces valeurs sont à nuancer en raison de la présence du pré-pic $C^{dd}0$. En effet, si les potentiels les plus élevés (75 mV, 0 mV et -50 mV) conduisent à la formation de Te^0, alors les densités de nucléi seraient, respectivement, de $3{,}3.10^7$ cm^{-2}, $3{,}6.10^7$ cm^{-2} et $3{,}9.10^7$ cm^{-2}.

Par comparaison avec les résultats obtenus en milieu aqueux *(p93)*, le mode de nucléation n'est pas affecté par la présence de DMSO (3D progressif) contrairement aux densités de nucléi augmentant d'un facteur 2 pour de fortes surtensions à un facteur 40 pour de faibles surtensions. Aux potentiels de pics cathodiques associés à l'électrodéposition de Bi_2Te_3, les densités de nucléi mesurées augmentent ainsi de $1{,}03.10^7$cm^{-2} à $4{,}73.10^8$cm^{-2}.

4.2.5 Bilan :

Il a été montré que l'ajout de fractions volumiques de 50 % de DMSO dans les différents électrolytes implique plusieurs modifications des réponses voltampérométriques obtenues sur des électrodes planaires de platine.

Pour l'électrolyte contenant uniquement du Te^{IV}, la position des potentiels de réduction ne semble pas être affectée par la présence de DMSO. Toutefois, les densités de courant ont été globalement réduites d'un facteur 2.

Concernant l'électrolyte de bismuth, le DMSO entraine un décalage complet du système Bi^{3+}/Bi^0 d'environ -60 mV. De même que pour le tellure, on assiste à une diminution globale des intensités de réduction ou d'oxydation, également d'un facteur proche de 2.

Finalement, le comportement électrochimique de l'électrolyte contenant les deux cations présente un décalage négatif, d'environ - 114 mV, du potentiel de formation du tellurure de bismuth. Si le pré-pic $C^{dj}1$ est toujours présent, il apparait toutefois moins clairement en raison de la diminution globale des densités de courant.

La diminution des courants cathodiques de diffusion a pu être corrélée avec la réduction des coefficients de diffusion, lesquels sont réduits d'un facteur 2,8 pour Te^{IV} et d'un facteur 3,3 pour Bi^{3+}. Cette perturbation a pu être expliquée globalement par la seule augmentation de la viscosité de l'électrolyte ; 3,4 mPa.s en présence de DMSO contre environ 1 mPa.s pour l'électrolyte aqueux.

Enfin, les études de nucléation ont révélé un comportement similaire avec et sans DMSO, avec un mode de nucléation 3D progressif pour de faibles surtensions et qui tend vers un mode 3D instantané lorsque la surtension augmente. Bien que le comportement global reste comparable, il est à souligner un accroissement de la densité de nucléi en présence de DMSO ; élévation qui se manifeste principalement pour les faibles surtensions.

4.3 Etudes dans les membranes :

L'influence du DMSO sur le comportement électrochimique du bismuth et/ou du tellure a été étudiée au sein de membranes nanoporeuses métallisées, intégrées comme électrodes de travail dans un montage électrolytique à trois électrodes. Tout d'abord, le comportement voltampérométrique de ces éléments, confinés dans les pores de la membrane, a été étudié avec un électrolyte classique, exempt de DMSO, dans le but d'appréhender les éventuelles perturbations induites par la matrice de polymère. Puis, l'effet du DMSO a été analysé par voltammétries cycliques pour des diamètres de pores de 30, 60, 90 ou 120 nm.

4.3.1 Influence des membranes en milieu aqueux :

Avant tout, le comportement du bismuth et/ou du tellure a été étudié par voltampérométrie cyclique et comparé aux courbes intensité-potentiel obtenues pour des disques de platine. Des balayages en potentiel, à 5 mV/s, ont alors été effectués dans des électrolytes d'acide nitrique 1M contenant 10^{-2} M de Te^{IV} et/ou 10^{-2} M de Bi^{3+}.

4.3.1.1 Tellure :

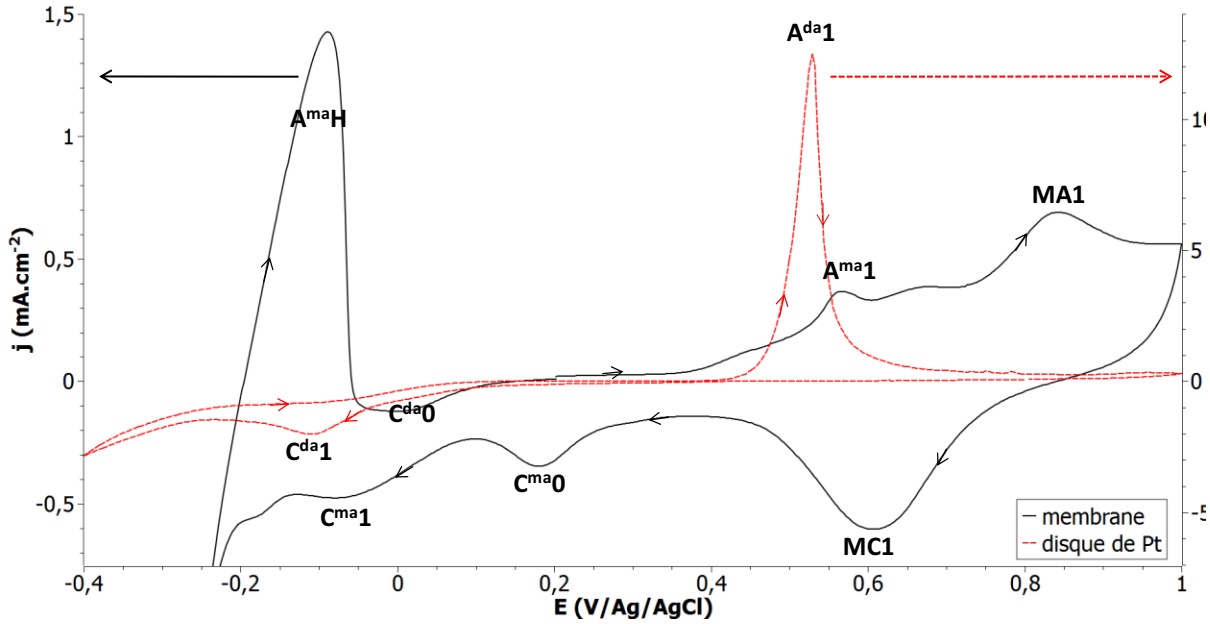


Figure 4.10 : Voltampérométries cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ sur disque de platine (axes de droite) ou dans des membranes G60 (axes de gauche) avec un électrolyte d'acide nitrique 1M contenant $[Te^{IV}] = 10^{-2}$ M.

La comparaison des voltammogrammes obtenus pour l'électrodéposition de tellure *(Figure 4.10)* met en évidence des modifications majeures dans le comportement du tellure. Tout d'abord, le pic $C^{ma}1$, à -78 mV, semble correspondre à la formation de Te^0, laquelle intervient plus tôt que sur disque ($C^{da}1$: -116 mV). $C^{ma}1$ est précédé par le pic $C^{ma}0$ (+180mV), dont l'origine n'a pas été élucidé. Par rapport à la littérature, ce pic pourrait être lié à des réactions surfaciques de type UPD [134, 135].

Le pic de redissolution anodique $A^{ma}1$, à 563 mV/Ag/AgCl, est décalé de +34 mV par rapport à $A^{da}1$. Toutefois, l'étude des signaux anodiques est délicate en raison de la réponse électrochimique de la membrane (MC1 et MA1).

4.3.1.2 ***Bismuth :***

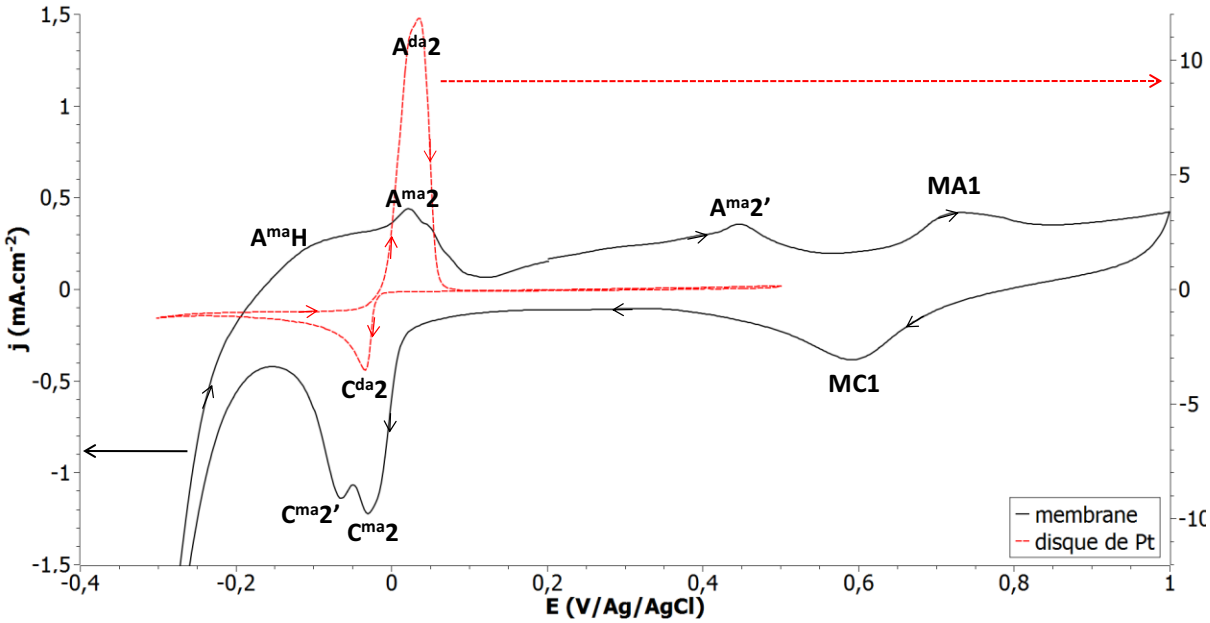


Figure 4.11 : Voltampérométries cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ sur disque de platine (axes de droite) ou dans des membranes G60 (axes de gauche) avec un électrolyte d'acide nitrique 1M contenant $[Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M.

Le comportement cathodique du bismuth *(Figure 4.11)* est également affecté par la présence de la membrane. En particulier, le pic de réduction $C^{ma}2$ présente un dédoublement $C^{ma}2$'. $C^{ma}2$, placé à -30 mV, et $C^{ma}2$', placé à -65 mV, et respectivement décalés de +6 mV et -29 mV par rapport à $C^{da}2$. Le dédoublement du pic cathodique $C^{ma}2$/ $C^{ma}2$' peut résulter d'une ou plusieurs réactions cathodiques, corrélées avec l'appauvrissement des réactifs à l'électrode, le changement de nature de l'électrode et, d'éventuelles variations de la surface active au cours de la déposition de bismuth. En l'absence d'analyses complémentaires et de données bibliographiques, il n'est pas possible d'expliquer le phénomène rencontré.

La dissolution anodique du dépôt semble se dérouler en plusieurs étapes, avec la formation de pics $A^{ma}2$ et $A^{ma}2$' présentant d'importants épaulements. Leurs potentiels respectifs sont d'environ +20 et +447 mV.

4.3.1.3 *Tellurure de bismuth :*

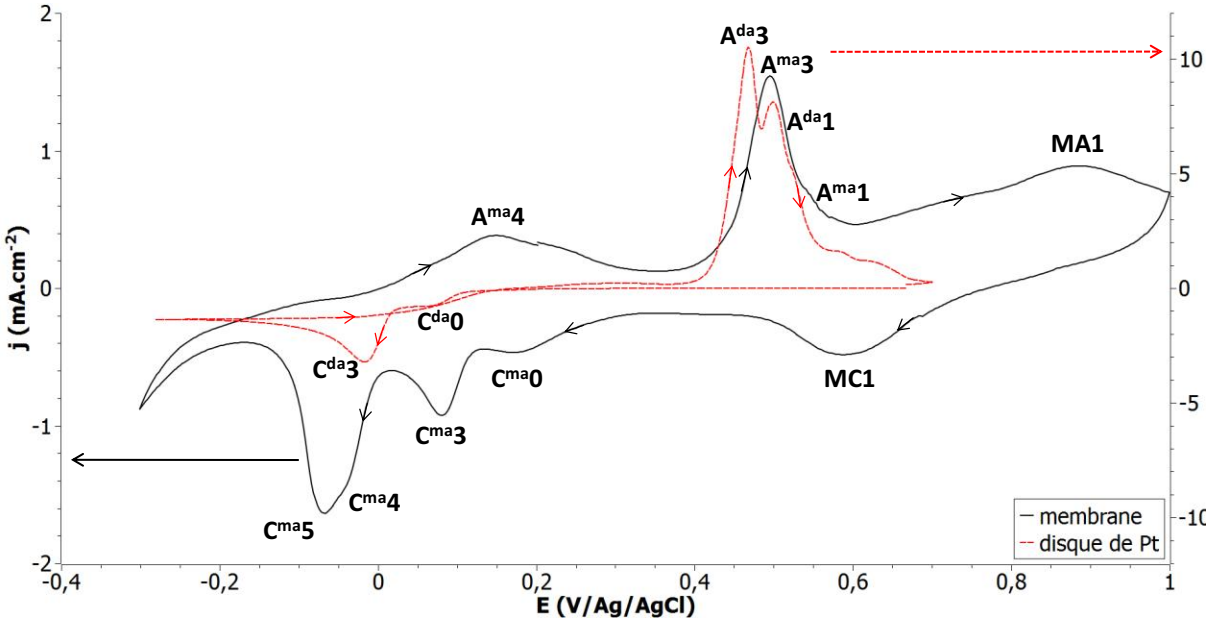


Figure 4.12 : Voltampérométries cycliques à 5 mV.s^{-1} sur disque de platine (axes de droite) ou dans des membranes G60 (axes de gauche) avec un électrolyte d'acide nitrique 1M contenant [Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2} M.

La *Figure 4.12* présente les voltammogrammes obtenus en présence des deux éléments. La courbe obtenue avec la membrane présente de nombreux signaux qui ne sont pas observés sur films.

A partir des études précédentes des cations individuels, différentes hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'origine de ces signaux. Le premier pic cathodique C^{ma}0 intervient au même potentiel que pour le cas du tellure seul et pourrait être associé à la réduction surfacique de Te^{IV}. Le pic suivant, C^{ma}3 à +80 mV, est uniquement visible lorsque Bi^{3+} et Te^{IV} sont tous deux présents dans l'électrolyte et correspondrait à la formation d'un composé de tellure et de bismuth. Un décalage de +97 mV est observé par rapport à C^{da}3. Finalement, un pic de réduction majoritaire et dédoublé C^{ma}5 /C^{ma}4 prend forme à -30 et -68 mV. Par comparaison avec le système du bismuth, ces pics peuvent être associés à l'électrodéposition de Bi° (C^{ma}2 /C^{ma}2').

La redissolution du dépôt lors du balayage retour se déroule en plusieurs étapes avec, tout d'abord, l'oxydation de l'excès de bismuth (A^{ma}4), suivi de l'oxydation de la solution solide de tellurure de bismuth à A^{ma}3 (+495 mV). Un épaulement de ce pic est observé A^{ma}1.

Afin de confirmer les hypothèses émises sur l'attribution des différents pics, l'influence du rapport des concentrations en bismuth et en tellure a été examinée.

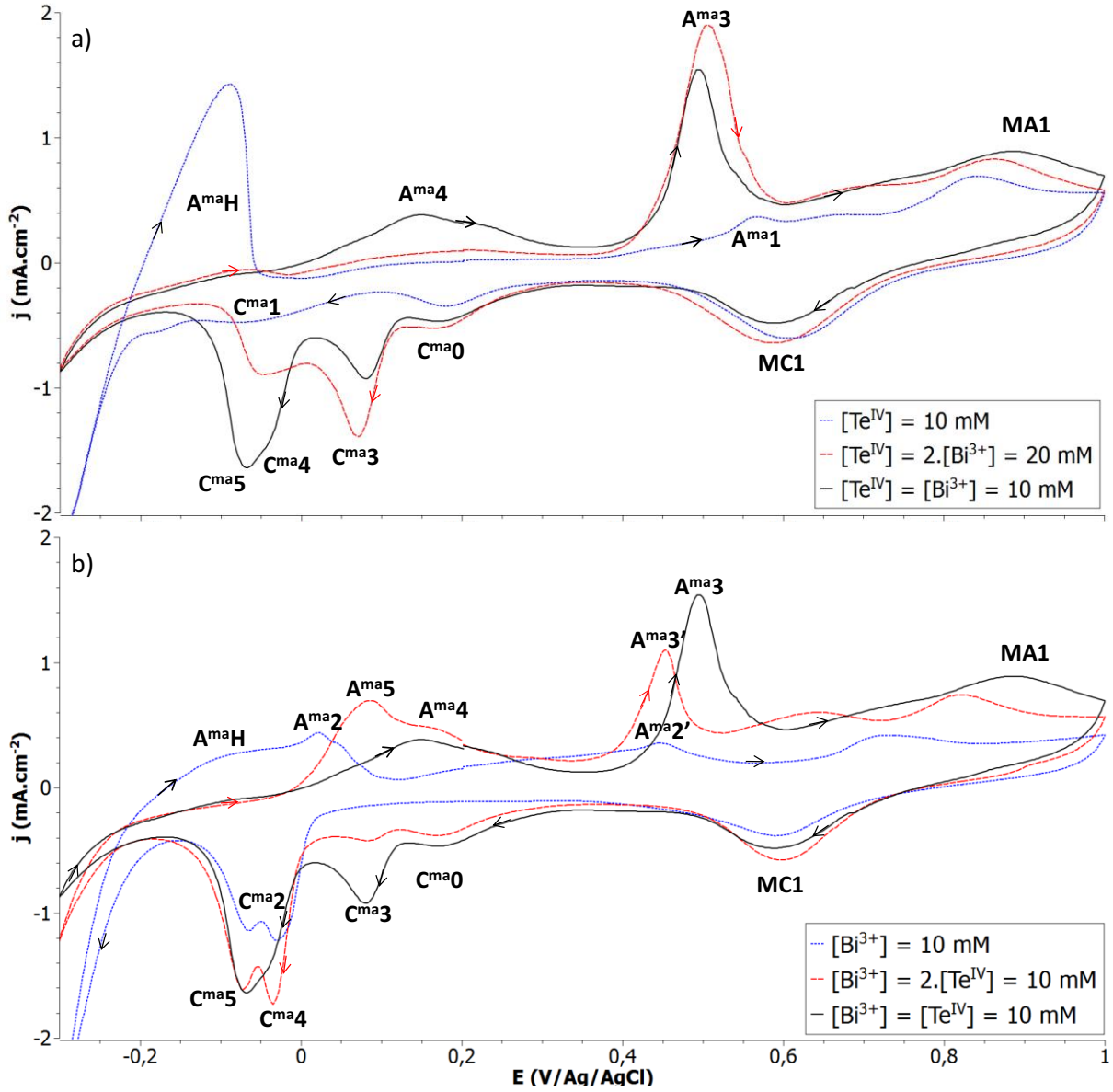


Figure 4.13 : Voltampérométries cycliques à 5 mV.s^{-1} avec des membranes de GSI de pores de 60 nm de diamètre en fonction des concentrations de Bi^{3+} et Te^{IV} d'électrolytes d'acide nitrique 1M.

La première observation de la Figure 4.13 que nous pouvons faire est que $C^{ma}0$ apparait uniquement en présence de Te^{IV}. De plus la densité de courant du pic $C^{ma}0$ n'augmente pas avec la concentration de Te^{IV}. En effet, cette valeur reste constante pour les concentrations de Te^{IV} égales à 10 mM et 20 mM *(*Figure 4.13*a)*. L'existence de ce pic n'est donc pas liée à un processus diffusionnel et pourrait alors être limitée à la surface de l'électrode.

Le pic $C^{ma}3$ n'apparait qu'en présence des deux cations. Sa densité de courant varie avec le rapport de concentration $[Bi^{3+}]/[Te^{IV}]$ ce qui suggère la formation d'une solution solide de type Bi_xTe_y. Le pic $A^{ma}3$, qui augmente avec $C^{ma}3$, peut être attribué à la redissolution de ce solide.

Sur la Figure 4.13*a,* la densité de courant des pics $C^{ma}4$ et $C^{ma}5$ augmente avec le rapport $[Bi^{3+}]/[Te^{IV}]$ tandis que la Figure 4.13b montre que ces pics sont présents avec Bi^{3+} seul dans l'électrolyte. Nous pouvons également constater que les pics anodiques $A^{ma}4$ et $A^{ma}5$ apparaissent progressivement avec l'augmentation des densités de courant des pics $C^{ma}4/C^{ma}5$. Il semble donc convenable d'attribuer les pics $C^{ma}4/C^{ma}5$ à la réduction de Bi° et/ou d'un composé riche en bismuth et $A^{ma}4/A^{ma}5$ à sa redissolution.

4.3.1.4 Bilan :

L'utilisation de membranes de polycarbonate métallisées au platine en tant qu'électrodes de travail implique d'importants changements au niveau du comportement électrochimique. Ceux-ci se manifestent principalement sur le système de Te^{IV} et, par conséquent, sur le comportement des électrolytes contenant Te^{IV} et Bi^{3+}.

La réduction du tellure seul semble se dérouler en deux étapes qui se distinguent de par leur potentiel. Par rapport au comportement sur disque de platine les pics cathodiques apparaissent pour des surtensions plus faibles. Tout d'abord, le pic $C^{ma}0$ se développe vers +180 mV/Ag/AgCl et semble mettre en jeu une réaction surfacique liée à la nature et à la topographie du substrat de platine. La réduction qui conduit à la formation d'un dépôt massif de tellure ($C^{ma}1$) semble intervenir à des potentiels inférieurs, vers - 100 mV/Ag/AgCl.

La réduction de Bi^{3+} seul fait apparaitre deux pics cathodiques à -30mV et à -60mV ; l'origine de ce dédoublement n'a pas été élucidée. Néanmoins, leur position montre que la réduction de bismuth dans les membranes G60 intervient à des potentiels comparables à ceux observés sur disque de platine.

Finalement, la réponse voltampérométrique en présence des deux espèces révèle la présence d'un pré-pic pouvant être attribué à la réduction de Te^{IV} à la surface de l'électrode. Le pic correspondant à la formation de tellurure de bismuth présente un décalage d'environ + 80 mV par rapport à la réduction sur disques de platine. Enfin, pour les potentiels plus négatifs un pic dédoublé apparait ; lequel semble être lié à la formation de Bi° et/ ou à un enrichissement en bismuth dans le composé.

4.3.2 Influence du DMSO :

Le comportement électrochimique dans les membranes en milieu aqueux ayant été élucidé, l'étude de l'influence du DMSO a été entreprise selon une démarche similaire à la précédente.

4.3.2.1 Tellure :

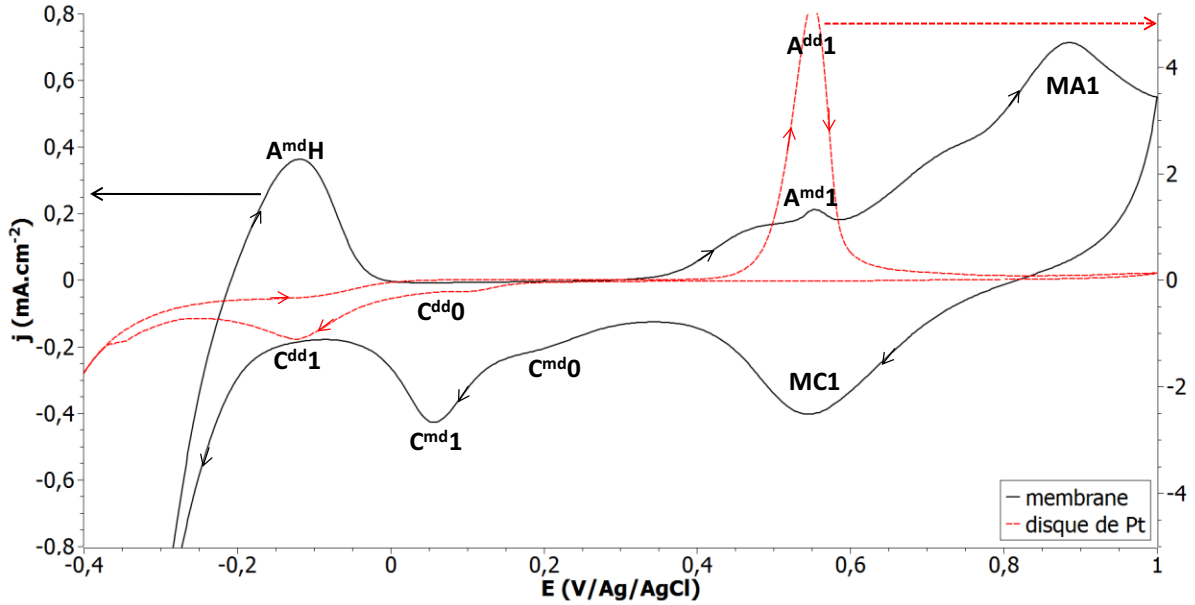


Figure 4.14 *: Voltampérométries cycliques à 5 mV.s^{-1} comparées sur disque de platine et dans une membrane G60 avec un électrolyte d'acide nitrique 1 M et de DMSO à 50 % v/v, contenant [Te^{IV}] = 10^{-2} M.*

De façon comparable au milieu aqueux, la réduction de Te^{IV} dans les membranes s'effectue à des potentiels moins cathodiques que sur une électrode planaire *(Figure 4.14)*. Ainsi, dans des pores de 60 nm, $C^{md}1$ se situe à +58 mV, comparé à $C^{dd}1$ centré à -120 mV sur disque. D'autre part, ce pic présente une allure similaire avec la présence d'un épaulement $C^{md}0$, analogue à $C^{dd}0$ sur film. La redissolution anodique du tellure, bien que moins distinguable, est centrée autour d'un pic $A^{md}1$ (553 mV), dont la position est identique à celle sur disque $A^{dd}1$.

4.3.2.2 ***Bismuth :***

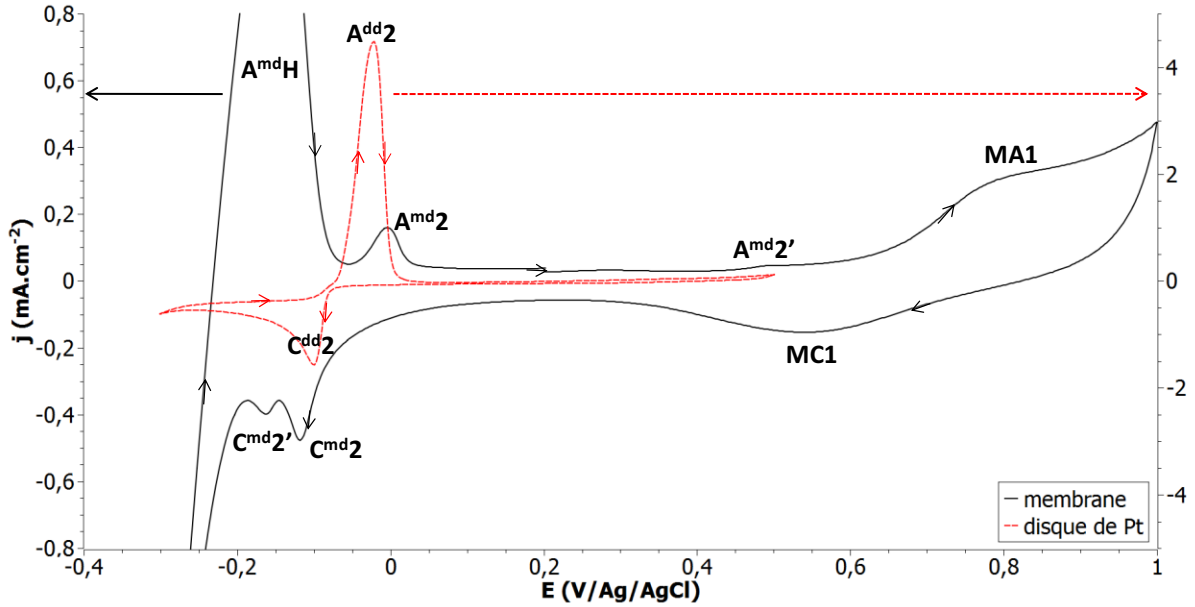


Figure 4.15 : Voltampérométries cycliques à 5 mV.s^{-1} comparées sur disque de platine et dans une membrane G60 avec un électrolyte d'acide nitrique 1 M et de DMSO à 50 % v/v, contenant [Bi^{3+}] = 10^{-2} M.

Le système du bismuth en présence de DMSO *(Figure 4.15)* dans les membranes développe un comportement comparable à celui observé en milieu aqueux, marqué par le dédoublement du pic de réduction ($C^{md}2$, $C^{md}2$'). Le potentiel de $C^{md}2$, centré à -120 mV, est décalé de -18 mV par rapport à $C^{dd}2$. Le second pic $C^{md}2$' est séparé de 44 mV du premier. Le premier pic $A^{md}2$, correspondant à l'oxydation de Bi°, est situé à -5 mV contre -24 mV pour $A^{dd}2$. Enfin, un signal très faible $A^{md}2$', peut être visualisé vers 490 mV.

4.3.2.3 Tellurure de bismuth :

o) Influence du diamètre des pores

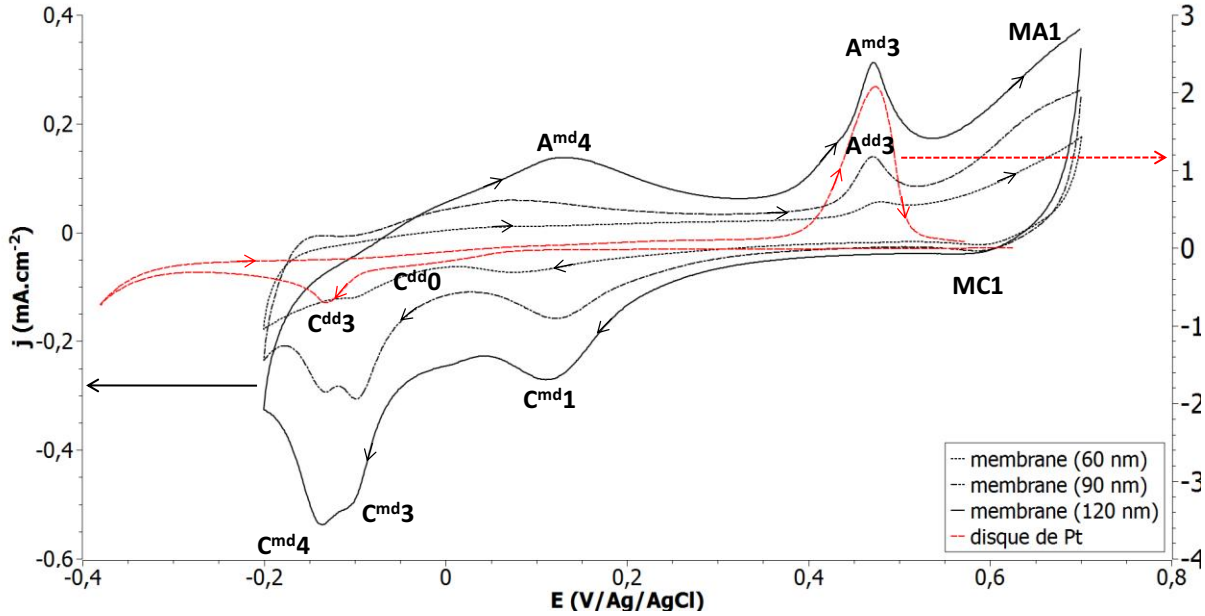


Figure 4.16 : Voltampérométries cycliques à 5 mV.s-1 comparées sur disque de platine et dans des membranes G60, G90 et G120 avec un électrolyte d'acide nitrique 1 M et de DMSO à 50 % v/v, contenant $[Te^{IV}] = [Bi^{3+}] = 10^{-2}$ *M.*

Les voltammogrammes enregistrés pour les deux éléments et pour différentes dimensions de pores *(Figure 4.16)* montrent une augmentation logique des densités de courant avec celle du diamètre des pores, qui est expliquée par l'augmentation de la surface active par surface de membranes. Par comparaison avec le comportement sur disque de platine dans un électrolyte identique, il apparait trois signaux cathodiques majoritaires. Tout d'abord, il est à signaler la présence du pré-pic $C^{md}1$, dont le potentiel varie avec le diamètre des pores ; + 65 mV pour les G60 et + 120mV dans les G90 et G120. Comme pour les membranes en milieu aqueux, le pic cathodique majoritaire présente un dédoublement, $C^{md}3$ et $C^{md}4$, dont le potentiel est indépendant du diamètre des pores. Toutefois, l'intensité relative du pic $C^{md}4$ augmente avec le diamètre des pores, de même que pour le pic additionnel $A^{md}4$. En accord avec les études précédentes en milieu aqueux, ces deux pics semblent être liés à l'enrichissement en bismuth au sein des dépôts. Selon cette hypothèse, $C^{md}3$ serait alors dû à la formation de Bi_2Te_3. Finalement, le pic $A^{md}3$ apparait au même potentiel que sur disque ($A^{dd}3$) et selon les études précédentes, celui-ci serait lié à la dissolution anodique de Bi_2Te_3. Le pic $A^{md}4$ apparait vers + 125 mV et semble être attribué à l'oxydation de l'excès de bismuth.

p) Influence du rapport de concentration en bismuth et en tellure:

L'influence du rapport des concentrations en bismuth et en tellure a ensuite été analysée dans le but de confirmer la validité des considérations précédentes. Une étude voltampérométrique, avec des pores de 120 nm de diamètre, a été réalisée en fonction du

rapport de $[Bi^{3+}]/[Te^{IV}]$. Pour ce faire, un électrolyte initial, contenant 1 M d'acide nitrique, 50 % v/v et 10 mM de Te^{IV}, a été utilisé puis enrichi en Bi^{3+} par des ajouts successif d'une solution riche en bismuth, de composition suivante : 1 M d'acide nitrique, 50 % v/v et 10 mM de Te^{IV} et 40 mM de Bi^{3+}. Après chaque ajout, une étape de dégazage et d'homogénéisation de l'électrolyte a été imposée *(Figure 4.17) :*

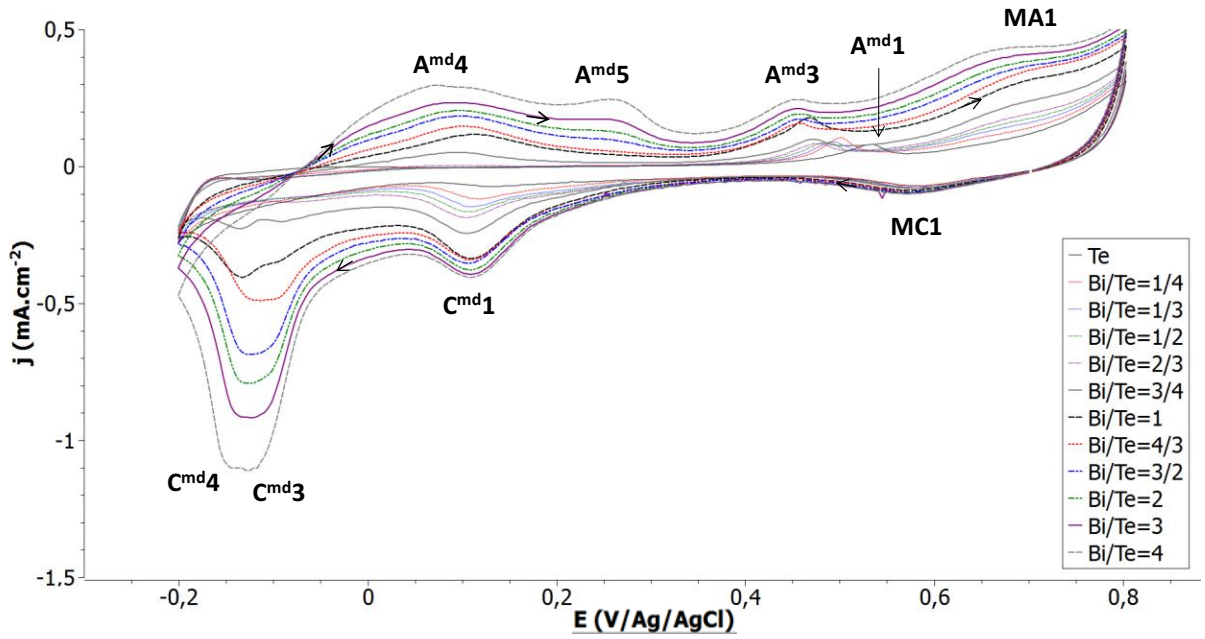


Figure 4.17 : Voltampérom0étries cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ avec une membrane G120 en fonction des concentrations de Bi^{3+} et Te^{IV} d'un électrolyte d'acide nitrique 1M et de DMSO (50 % v/v).

Ainsi, les pics $C^{md}1$ et $A^{md}1$ sont déjà présents en absence de bismuth et correspondent donc, respectivement, à la réduction et à l'oxydation de tellure. L'ajout progressif de bismuth entraîne l'apparition de $C^{md}3$ et $A^{md}3$, est confirme la correspondance avec l'électrodéposition et la dissolution anodique de Bi_2Te_3. A partir d'un rapport $|Bi^{3+}|/|Te^{IV}|$ de 3/4, nous pouvons distinguer deux signaux supplémentaires $C^{md}4$ et $A^{md}4$. Ces signaux peuvent être associés à la réduction/dissolution de Bi° puisque le potentiel de dissolution $A^{md}4$ est proche de celui du bismuth ($A^{md}2$) observé Figure 4.15. En augmentant excessivement la concentration de Bi^{3+} en solution, pour des rapports supérieurs à 3/2, un pic anodique supplémentaire $A^{md}5$ augmente également. Selon la littérature [120], celui-ci correspondrait à la redissolution anodique d'un composé Bi_2Te_3 riche en bismuth.

De façon surprenante, la densité de courant du pic $C^{md}1$, attribué à la réduction de Te^{IV}, augmente au cours de l'expérience malgré une concentration en tellure constante. Toutefois, cet accroissement ne semble pas être lié à l'enrichissement en Bi^{3+} dans l'électrolyte. Pour étudier ce phénomène, des voltampérogrammes ont été réalisés deux rapports différents $[Bi^{3+}]/[Te^{IV}]$ et avec une nouvelle membrane pour chaque composition d'électrolyte *(Figure 4.18)*.

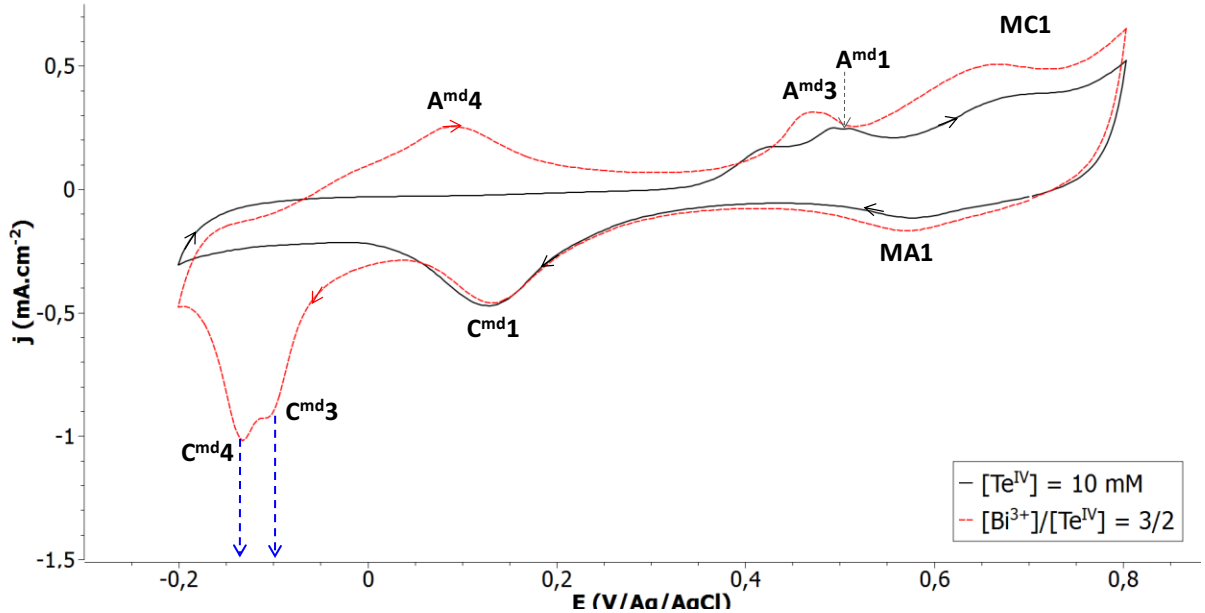


Figure 4.18 : Voltampérométries cycliques à 5 mV.s^{-1} avec deux membranes G120 en fonction des concentrations de Bi^{3+} et Te^{IV} d'un électrolyte d'acide nitrique 1M et de DMSO (50 % v/v) avec [Te^{IV}] = 10 mM (1ère membrane) ou [Bi^{3+}] = 1,5.[Te^{IV}] = 15 mM (2ème membrane).

Quelque soit la composition en Bismuth dans l'électrolyte ; la densité de courant du pic $C^{md}1$ est identique. Ceci montre que ce pic est indépendant de la présence de bismuth dans les pores. L'augmentation de $C^{md}1$ au cours des cycles (Figure 4.17) semble donc être liée à une augmentation de surface active entre chaque cycle ou à des variations de concentration localisées à l'électrode.

4.3.2.4 Bilan :

L'influence des membranes en milieu DMSO a été étudiée par voltampérométrie cyclique. La membrane semble influencer les mécanismes électrochimiques de façon comparable au milieu aqueux vu précédemment.

composition électrolyte		électrode	pics cathodiques		pics anodiques
cations	solvant		$Te^{IV}/Te°$	$Te^{IV}/Te°$ (surfacique)	$Te°/Te^{IV}$
10 mM de Te^{IV}	aqueux	disque Pt	-116 ($C^{da}1$)	épaulement ($C^{da}0$)	529 ($A^{da}1$)
	mixte	disque Pt	-120 ($C^{dd}1$)	épaulement ($C^{dd}0$)	551 ($A^{dd}1$)
	aqueux	membrane Pt	-78 ($C^{ma}1$)	180 ($C^{ma}0$)	563 ($A^{ma}1$)
	mixte	membrane Pt	58 ($C^{md}1$)	80 ($C^{md}0$)	553 ($A^{md}1$)

Tableau 4.5 : systèmes électrochimiques sur disque de platine ou dans les membranes G60, et potentiels correspondants exprimés en (mV/Ag/AgCl) pour les électrolytes de Te^{IV}.

Ainsi, la réduction de Te^{IV} survient à des potentiels nettement plus élevés que sur électrodes planaires *(Tableau 4.5)* ; vers + 58 mV/Ag/AgCl au lieu de -120 mV/Ag/AgCl tandis que le potentiel du pic de dissolution reste inchangé.

composition électrolyte		électrode	pics cathodiques	pics anodiques
cations	solvant		$Bi^{3+}/Bi°$	$Bi°/Bi^{3+}$
10 mM de Bi^{3+}	aqueux	disque Pt	-36 ($C^{da}2$)	35 ($A^{da}2$)
	mixte	disque Pt	-102 ($C^{dd}2$)	24 ($A^{dd}2$)
	aqueux	membrane Pt	-30/-65 ($C^{ma}2$/$C^{ma}2'$)	20/447 ($A^{ma}2$/$A^{ma}2'$)
	mixte	membrane Pt	-120/-164 ($C^{md}2$/$C^{md}2'$)	-5/-490 ($A^{md}2$/$A^{md}2'$)

Tableau 4.6 : systèmes électrochimiques sur disque de platine ou dans les membranes G60, et potentiels correspondants exprimés en (mV/Ag/AgCl) pour les électrolytes de Bi^{3+}.

Comme en milieu aqueux, la réduction des cations bismutheux *(Tableau 4.6)*, aussi bien que la redissolution du bismuth, ont lieu à des potentiels proches de ceux enregistrés sur électrodes planaires. Il est à noter que le signal de réduction est marqué par la présence de deux pics, dont l'origine n'a pas été identifiée.

composition électrolyte		électrode	pics cathodiques			pics anodiques		
cations	solvant		$Bi^{3+}/Bi°$	$Bi^{3+},Te^{IV}/Bi_xTe_y$	$Te^{IV}/Te°$	$Bi°/Bi^{3+}$	$Bi_xTe_y/Bi^{3+},Te^{IV}$	$Te°/Te^{IV}$
10 mM de Bi^{3+}	aqueux	disque Pt		-17 ($C^{da}3$)	pré-pic ($C^{da}0$)	270 ($A^{da}4$)	470 ($A^{da}3$)	500 ($A^{da}1$)
	mixte	disque Pt		-131 ($C^{dd}3$)	pré-pic ($C^{dd}0$)	270 ($A^{dd}4$)	470 ($A^{dd}3$)	
10 mM de Te^{IV}	aqueux	membrane	-30/-68 ($C^{ma}4$/$C^{ma}5$)	80 ($C^{da}3$)	180 ($C^{ma}0$)	150/75 ($A^{ma}4$/$A^{ma}5'$)	495 ($A^{da}3$)	
	mixte	membrane	-150 ($C^{md}4$)	-100 ($C^{dd}3$)	80 ($C^{md}0$)	100/300 ($A^{md}4$/$A^{md}5$)	495 ($A^{dd}3$)	

Tableau 4.7 : systèmes électrochimiques sur disque de platine ou dans les membranes G60, et potentiels correspondants exprimés en (mV/Ag/AgCl) pour les électrolytes contenant Te^{IV} et Bi^{3+}.

Tout comme en milieu aqueux, la formation de tellurure de bismuth *(Tableau 4.7)* dans les membranes, correspondant au pic $C^{md}3$, est décalée positivement de + 31 mV par rapport au disque de platine ($C^{dd}3$). Le pic cathodique supplémentaire présent vers – 150 mV ($C^{md}4$) résulte certainement d'un enrichissement en bismuth dans le dépôt. Le comportement cathodique des électrolytes contenant les deux cations métalliques révèle toujours la présence du pré-pic noté ici $C^{md}1$. Celui-ci est attribué à la réduction de Te^{IV} mais ne semble pas être lié à un processus diffusionnel.

La position en potentiel des différents pics est indépendante du diamètre des pores, hormis pour $C^{md}1$ qui apparait à des potentiels plus élevés pour les plus grands diamètres. L'intensité relative du pic $C^{md}4$ augmente avec le diamètre semblant indiquer un enrichissement en bismuth plus important aux plus grands diamètres.

4.3.3 Cas particulier du pic $C^{md}1$:

4.3.3.1 Comportement électrochimique du système $C^{md}1$:

Les différentes études voltampérométriques, menées au sein de membranes de polycarbonate, ont montré que le système $C^{md}1$ est lié à la réduction de Te^{IV}. Toutefois, sa position en potentiel par rapport à l'électrodéposition de tellure sur électrode planaire, aussi bien que sa non reproductibilité (cycles non superposables) et sa non proportionnalité avec la concentration en Te^{IV}, laisse présager un processus surfacique.

L'évolution du comportement électrochimique d'un électrolyte contenant uniquement du tellure et dans des pores de 120 nm, a été étudié au cours des cycles voltampérométriques.

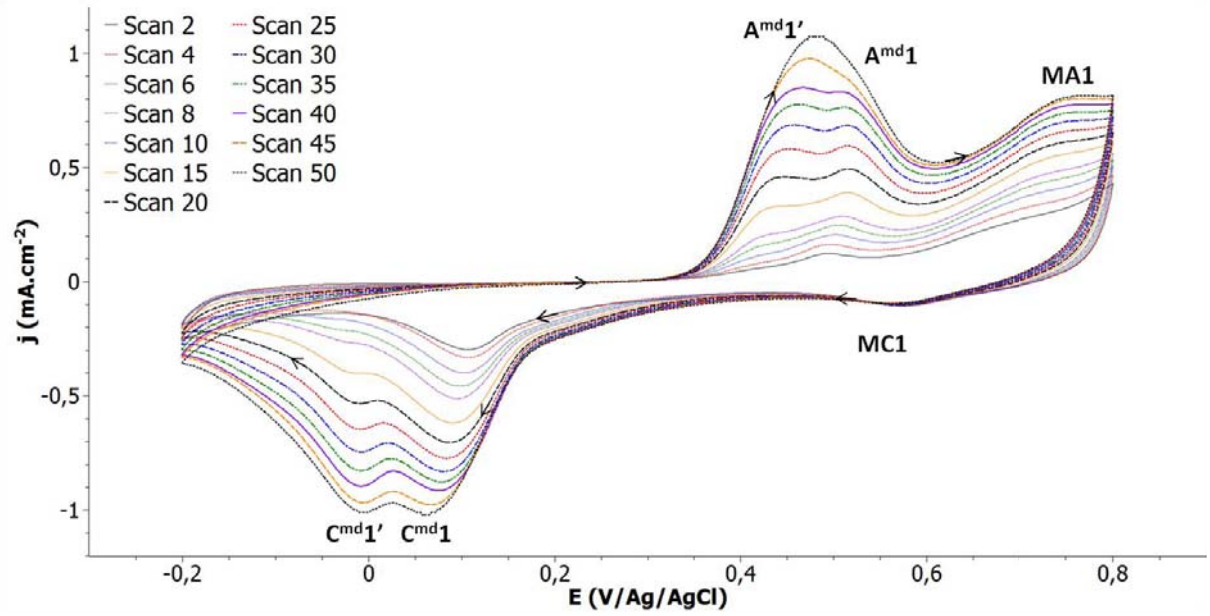


Figure 4.19 : Evolution du système du tellure au cours de cycles voltampérométriques à 5 $mV.s^{-1}$ dans une membrane G120 avec un électrolyte d'acide nitrique 1M, de DMSO (50 % v/v), et de $[Te^{IV}]$ = 10 mM.

La Figure 4.19 fait apparaitre une augmentation de l'intensité des pics $C^{md}1/A^{md}1$ ainsi que l'apparition progressive de $C^{md}1$' et $A^{md}1$' au cours des cycles voltampérométriques. L'enregistrement de cycles non superposables peut indiquer une modification de la surface de l'électrode, une augmentation locale de la concentration des cations Te^{IV} au fond des pores suite aux redissolutions anodiques successives, ou encore, un remplissage partiel des pores.

Les aires des pics anodiques sont inférieures à celles des aires des pics cathodiques, indiquant un système irréversible, c'est-à-dire une dissolution anodique non complète du dépôt cathodique. L'apparition progressive du pic cathodique $C^{md}1$' peut alors être attribuée à la déposition de tellure sur grains de tellure, ceux-ci devenant plus nombreux au cours des cycles, tandis que $C^{md}1$ correspondrait au dépôt de Te° sur substrat de Platine.

Nous pouvons alors nous interroger sur l'origine de ce processus surfacique, limité au fond des pores. Est-il lié à la membrane ou est-il lié à l'état de surface du platine métallisé ? , Des courbes intensité-potentiel ont été tracées pour différentes vitesses de balayage afin de mettre en évidence d'éventuels mécanismes réactionnels impliquant des réactions chimiques ou électrochimiques intermédiaires.

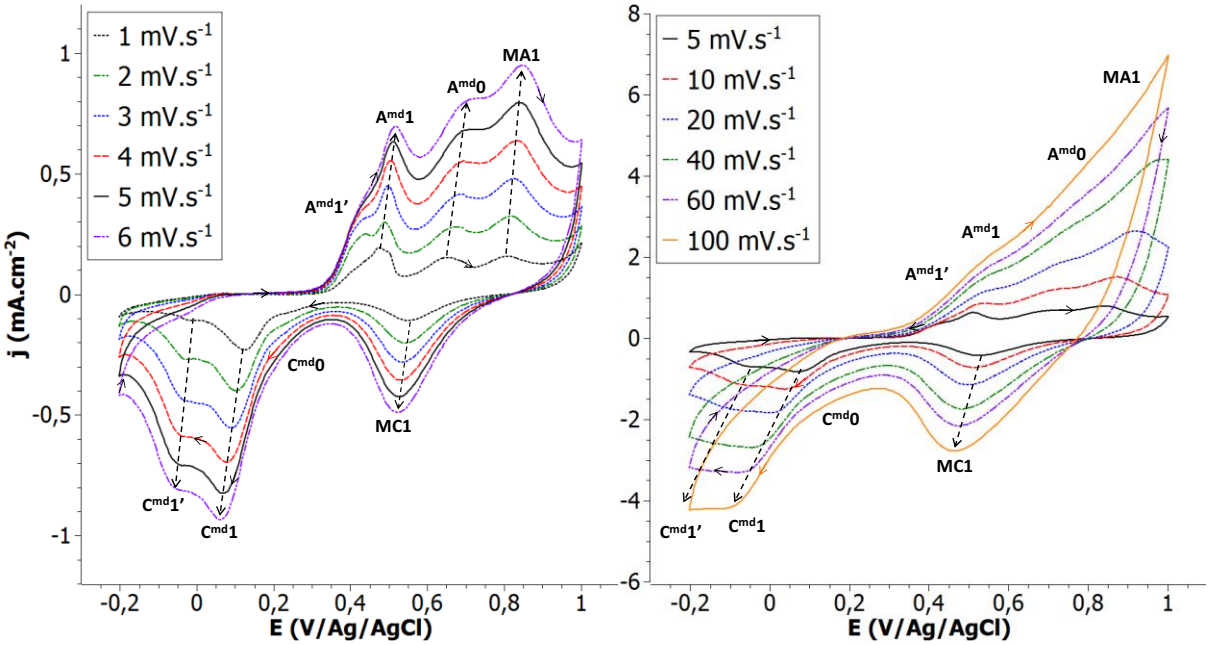


Figure 4.20 : Voltampérométries cycliques en fonction de la vitesse de balayage dans une membrane G120 et avec un électrolyte d'acide nitrique 1M, de DMSO (50 % v/v) et de [Te^{IV}] = 10 mM.

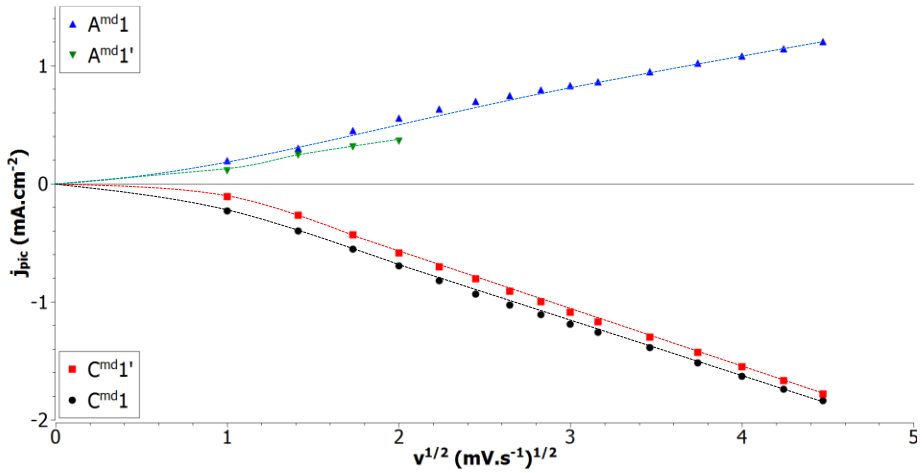


Figure 4.21 : densités de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balaye mesurées aux pics $C^{md}1$, $C^{md}1'$, $A^{md}1$ et $A^{md}1'$ de la Figure 4.20.

Nous pouvons constater une évolution homogène des potentiels et intensités de chacun des pics avec la vitesse de balayage *(Figure 4.20)*. Ces variations de potentiel et d'intensité peuvent alors s'expliquer par la seule influence de la vitesse de balayage et suggèrent que les divers systèmes électrochimiques sont indépendants les uns des autres. Le signal $C^{md}1$ n'est donc pas limité par une réaction chimique ou électrochimique intermédiaire. D'autre part, les densités de courant mesurées aux pics *(Figure 4.21)* ne semblent pas être directement proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage et ne sont donc probablement pas limitées par la diffusion d'espèces en solution. Toutefois, les cycles successifs n'étant pas superposables, illustrée par la Figure 4.20, l'analyse des intensités est particulièrement délicate.

Plusieurs auteurs [134, 135] ont montré que les cations de Te^{IV} peuvent être fortement adsorbés sur certains plans cristallographiques du platine et peuvent induire d'importantes perturbations du comportement cathodique de l'électrode. Le système $C^{md}1$ est probablement spécifique à la nature et à la topographie du substrat de platine.

Pour vérifier la validité de cette hypothèse, des cycles voltampérométriques définis uniquement dans le domaine cathodique ont été appliqués au fond des pores d'une membrane recouverte de platine ainsi que sur film de platine. Ce denier a été déposé par pulvérisation cathodique, dans les mêmes conditions que pour la métallisation de la membrane.

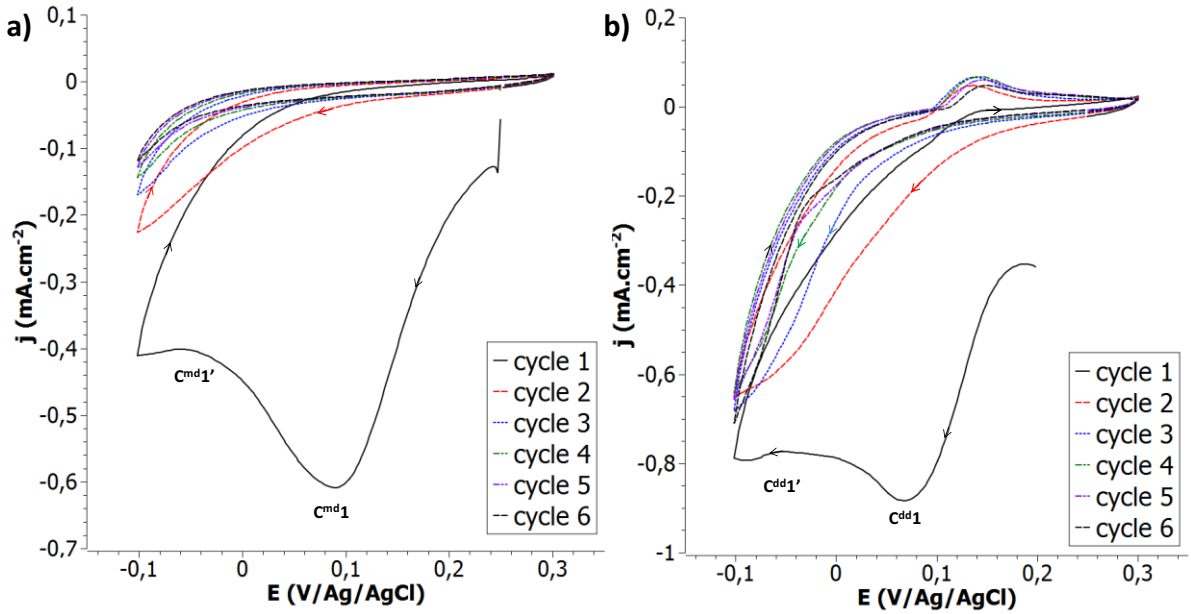


Figure 4.22 : Evolution du système du tellure au cours des premiers cycles voltampérométriques lorsque le dépôt formé au balayage cathodique n'est pas redissout lors du balayage anodique. Cycles effectués à 5 $mV.s^{-1}$ dans une membrane G120 (a) et sur un film de platine obtenu par pulvérisation cathodique sous vide.

Il ressort de la *(Figure 4.22)* une évolution semblable sur les deux électrodes. Si la couche formée n'est pas redissoute lors du balayage anodique, ce processus de réduction est uniquement appréciable lors du premier cycle confirmant alors une réaction surfacique limitée au substrat de platine.

4.3.3.2 Electrodéposition au potentiel de $C^{md}1$:

Face à ce comportement particulier, des électrodépositions potentiostatiques à +100 mV/Ag/AgCl ont été réalisées dans des membranes de GSI (120 nm) avec un électrolyte constitué de 1 M d'acide nitrique, 50 % v/v de DMSO, $[Bi^{3+}]$ = 1,5. $[Te^{IV}]$ = 15 mM *(Figure 4.23)*. Bien qu'elles aient eut lieu en présence de Bi^{3+}, seul du tellure a été déposé, comme démontré ci-après.

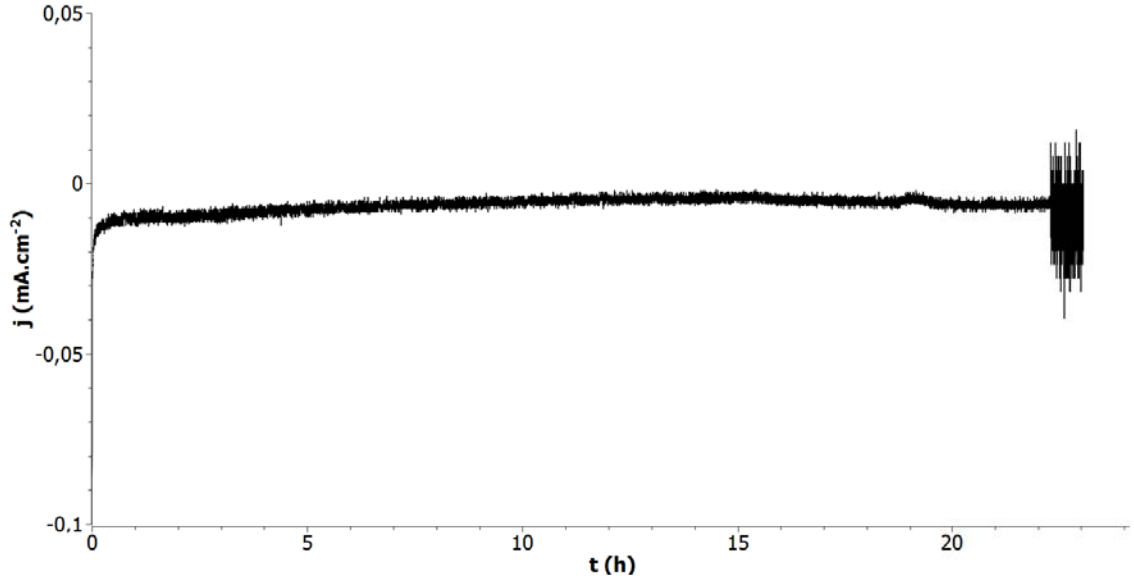


Figure 4.23 : Electrolyse à + 100 mV/Ag/AgCl avec une membrane de GSI (120 nm) et dans un électrolyte mixte contenant 1 M d'acide nitrique, 50 % v/v de DMSO et [Bi^{3+}] = 1,5. [Te^{IV}] = 15 mM.

La courbe j(t) *(Figure 4.23)* enregistrée pendant la réduction expose une densité de courant instable, de valeur moyenne égale -6,5 µA.cm^{-2} et qui oscille sur une amplitude de 5,5 µA.cm^{-2}. La densité de courant ne montre pas d'augmentation pouvant indiquer un accroissement de la surface active, signalant que le remplissage des pores n'a pas été atteint. La réduction a été suivie sur une période de 24 h et une rupture du signal a pu être observée au bout de 22,5 h. Bien que l'origine de ce « décrochage » n'ait pas été examinée plus en détail, nous pouvons émettre l'hypothèse que celui-ci résulte de la perte d'adhérence du film de platine à la surface de la membrane suite à l'exposition prolongée en milieu aqueux. En effet, la majorité du platine était désolidarisée de la membrane après l'expérience.

Les structures formées au cours de cette manipulation *(Figure 4.23)* ont été récupérées après dissolution du polycarbonate afin d'être caractérisées par MET.

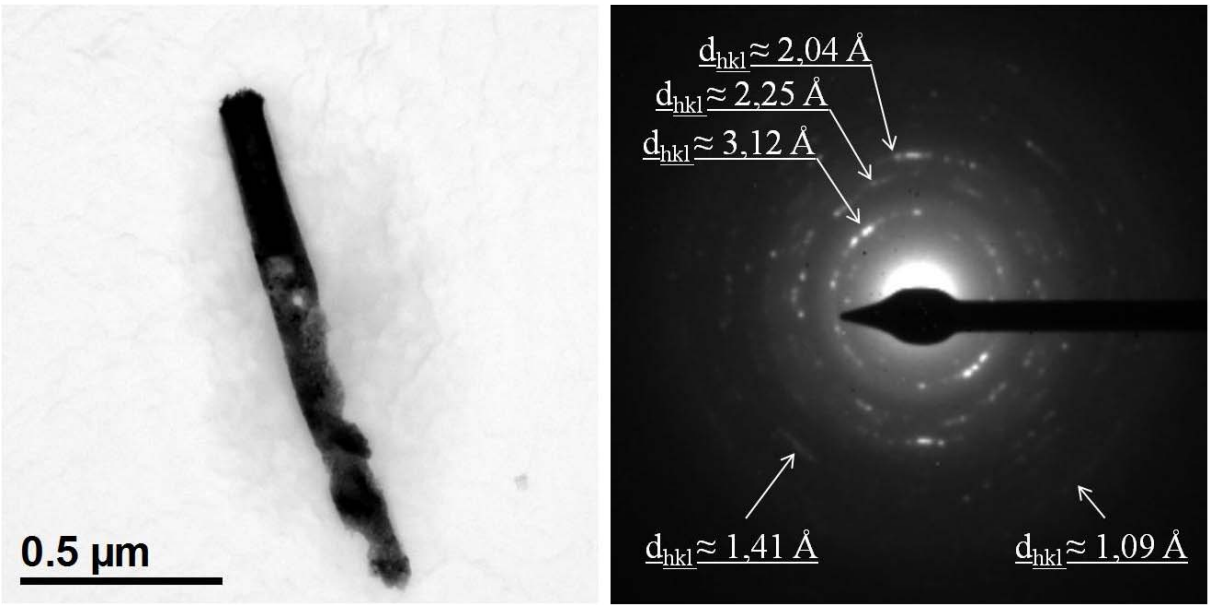


Figure 4.24 : Analyse par MET des nanofils obtenus suite à l'électrolyse de la Figure 4.23. A gauche, l'image en champ clair (BF) et à droite, la diffraction électronique (SAED).

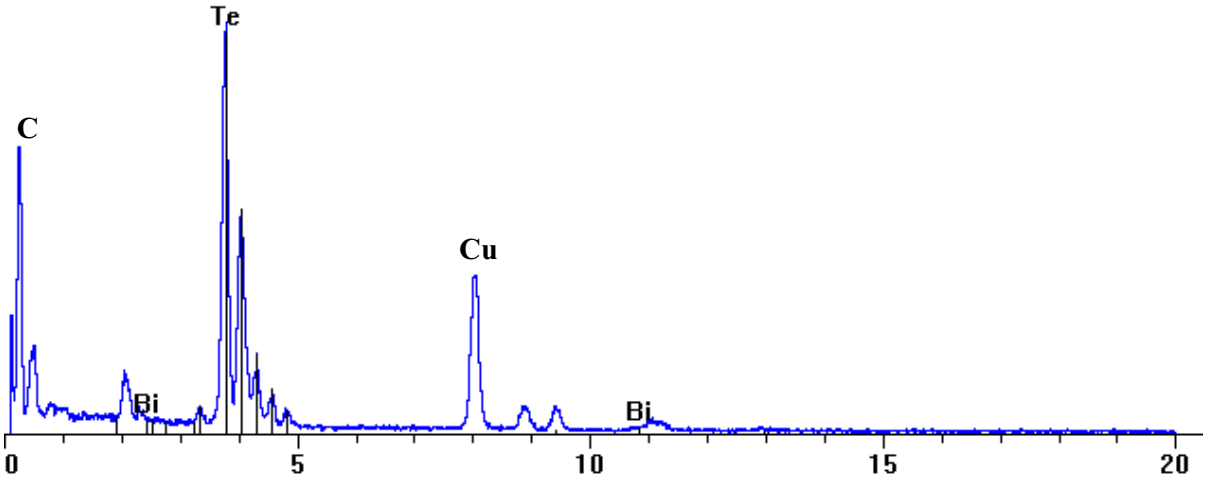


Figure 4.25 : Spectre EDX correspondant au nanofil présenté sur la Figure 4.24 et obtenu avec le MET CM200.

Toutes les structures unidimensionnelles qui ont pu être observées présentaient une longueur inférieure à 1,3 µm *(Figure 4.24 et Figure 4.26)*. Cette longueur devrait être en relation avec la profondeur de pénétration des atomes de platine dans l'encolure des pores pendant l'étape de métallisation. Des images MEB en coupe de la base de pores seraient nécessaires pour valider cette hypothèse mais aucune découpe de qualité suffisante n'a permis de telles observations. Les images en champs clair révèlent d'importants contrastes qui semblent mettre en évidence des zones claires moins épaisses *(Figure 4.24)*, moins compactes, voire creuses *(Figure 4.26)*.

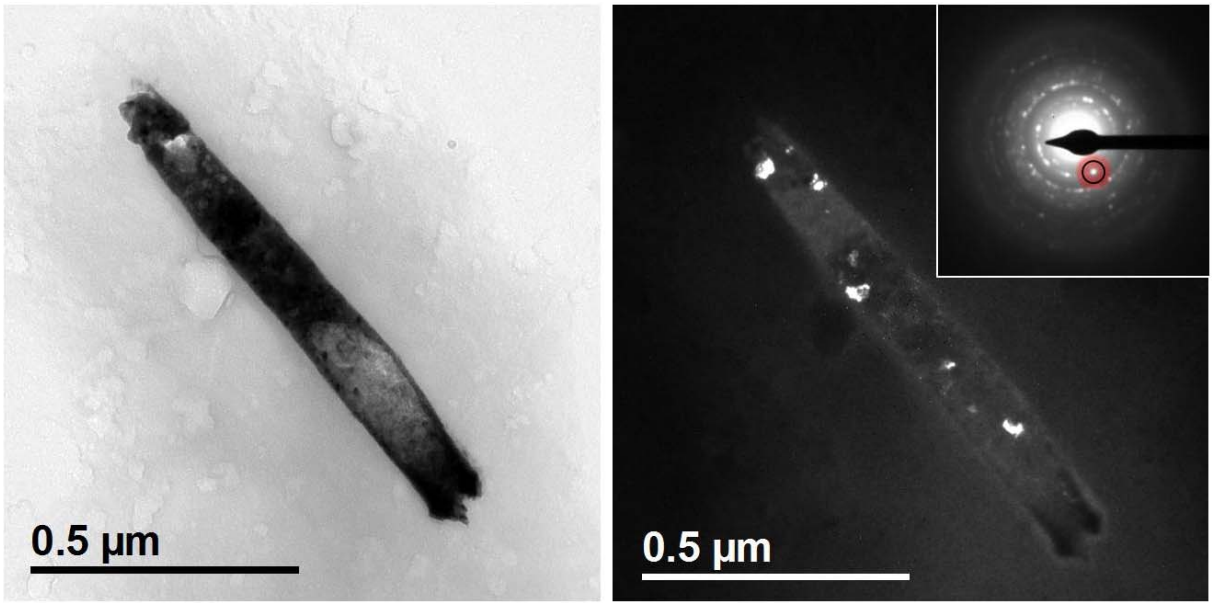


Figure 4.26 : Analyse par MET d'un nanofil obtenu suite à l'électrolyse de la Figure 4.23. A gauche, l'image en champ clair (BF) et à droite, l'image en champ sombre (DF), formée par le faisceau diffracté indiqué dans l'encart.

Les distances inter-réticulaires évaluées par diffraction électronique *(Figure 4.24)* sont en bon accord avec les données cristallographiques du tellure et le spectre EDX *(Figure 4.25)* confirme l'absence totale de bismuth dans les dépôts. Les analyses SAED correspondent à des structures polycristallines. L'image en champ sombre *(Figure 4.26)*, reformée à partir du faisceau diffracté révèle des zones lumineuses de dimensions systématiquement inférieures à 40 nm. Ces zones peuvent correspondre soit à un grain unique, soit à un ensemble de grains d'orientation similaire.

4.3.3.3 Bilan :

Les différents voltammogrammes ont révélé la présence d'un pic à potentiel élevé ($C^{md}1$: +100 mV) attribué à la réduction de Te^{IV}. Ce système semble être lié à une réaction surfacique limitée à la surface de platine présent au fond des pores.

Les électrodépositions réalisées à ce potentiel n'ont pas permis le remplissage des pores et seuls des nanofils de tellure de longueur inférieure à 1,3 µm ont pu être visualisés par MET. Les caractérisations ont mis en évidence des structures polycristallines non texturées avec une faible taille de grains.

4.3.4 Coefficients de diffusion :

La possibilité que les coefficients de diffusion des cations Bi^{3+} et Te^{IV} soient affectées par la présence des pores a été envisagée [156, 212-214]. Deux phénomènes peuvent être à l'origine d'un tel comportement. Schönenberger et al. [212] ont mis en évidence une dépendance entre le coefficient de diffusion et le diamètre des pores. Leur argumentation met en cause le confinement spatial de l'électrolyte au sein des pores lorsqu'une de leur dimension est comparable à une longueur caractéristique de l'électrolyte : la longueur de Debye-Hückel

et la distance moyenne séparant deux ions. Selon ces auteurs, l'altération du coefficient de diffusion est probablement liée à des variations locales de viscosité de l'électrolyte au sein d'une couche limitée à l'interface électrolyte-polymère. D'autre part, Tourillon et al. [213] ont montré que le coefficient de diffusion d'une espèce ionique peut être fortement modifié par la paroi des pores lorsque les ions et le matériau hôte sont en interaction. Ainsi, ces auteurs sont parvenus à réaliser des nanotubes suite à la complexation préférentielle des cations par les fonctions carbonates ($-CO_3^{2-}$) du polymère. Toutefois, nous pouvons également noter que les interactions de type coulombiennes peuvent aussi altérer le transport de matière.

L'étude des coefficients de diffusion a été réalisée selon une approche basée sur la relation de Cottrell :

$$\boldsymbol{i(t) = nFAC^{\circ}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}} \qquad \textbf{(eq 4.7)}$$

Des électrodépositions potentiostatiques de bismuth ou de tellure ont alors été réalisées dans des membranes G60. Les courbes chronoampérométriques obtenues pendant le remplissage ont ensuite été tracées en fonction de $t^{-1/2}$:

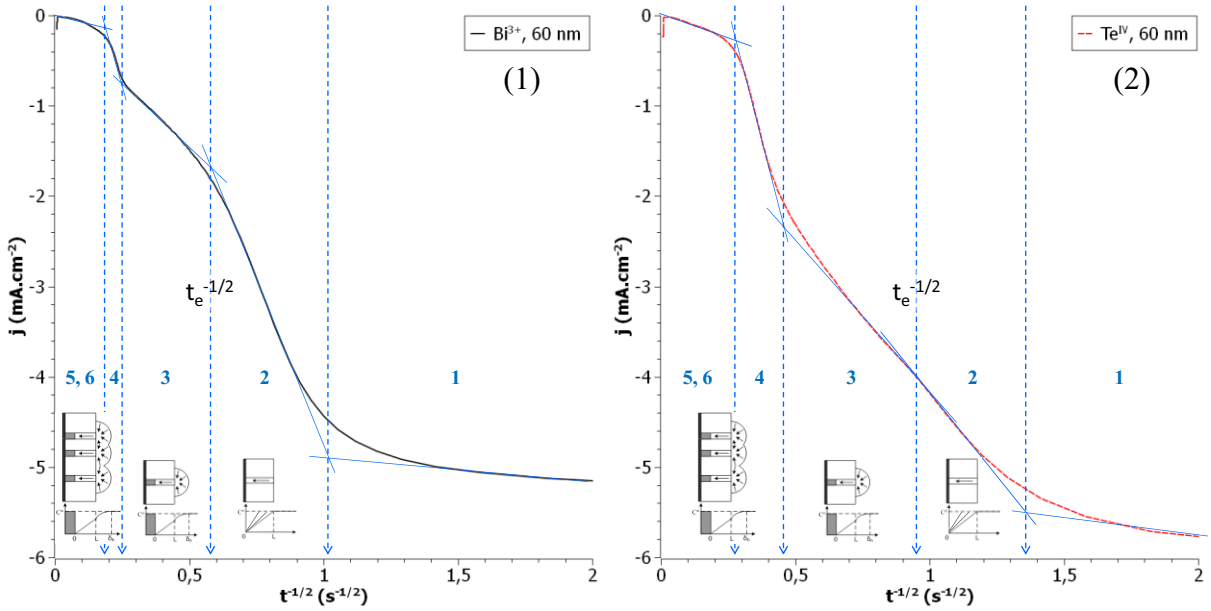


Figure 4.27 : Electrodépositions potentiostatiques de bismuth (1) ou de tellure (2) dans des pores de 60 nm avec des électrolytes d'acide nitriques 1 M et de DMSO 50 % v/v contenant 10 mM de Bi^{3+} (1) ou de Te^{IV} (2). Données chronoampérométriques représentées en fonction de $t^{-1/2}$.

Cette approche repose sur les considérations hydrodynamiques introduites au chapitre III, et la courbe obtenue *(Figure 4.27)* peut être sectionnée en cinq parties distinctes. Les premiers instants (1) sont marqués par un courant cathodique élevé résultant de la charge de double couche, de la consommation des cations à l'électrode et probablement des réactions secondaires attribuées à la présence de la membrane. Tout au long du second domaine (2), les couches de diffusion s'étendent à l'intérieur des pores. La diffusion est alors linéaire et l'épaisseur des couches de diffusion est définie par $\delta = (\pi.D.t)^{1/2}$. Lorsque les couches de diffusion atteignent l'extrémité des pores, des couches de diffusion hémisphérique se forment

à la surface de la membrane (3). Ces hémisphères croissent progressivement jusqu'à leur coalescence (4). Les hémisphères tendent alors à reformer une couche de diffusion linéaire qui s'étend dans l'électrolyte non confiné avant le débordement du dépôt à la surface de la membrane (5, 6).

La limite du second domaine (2), noté $t_e^{-1/2}$, est particulièrement intéressante car elle indique le temps nécessaire pour que la couche de diffusion occupe toute la longueur du pore encore disponible. L'épaisseur de la couche de diffusion est alors égale à l'épaisseur de la membrane moins l'épaisseur du dépôt obtenu jusqu'à t_e. Il en découle les expressions suivantes :

$$\boldsymbol{\delta = (L - e) = \sqrt{\pi D t}} \qquad \textbf{(eq 4.8)}$$

$$\boldsymbol{D = \frac{(L-e)^2}{\pi t}} \qquad \textbf{(eq 4.9)}$$

Où l'épaisseur $\boldsymbol{e}$ a été évaluée à partir de la quantité de coulombs intégrée de t = 0 à t = t_e.

E (mV/AgAgCl)	$t_e^{-1/2}$	t_e (s)	Q (C)	e (cm)	D (cm²/s)
-150	0,668	2,24	-7,81E-03	1,87E-04	1,12E-06
-175	0,823	1,48	-5,32E-03	1,27E-04	1,78E-06
-200	0,763	1,72	-6,35E-03	1,52E-04	1,50E-06
-225	0,903	1,23	-4,71E-03	1,12E-04	2,17E-06
-250	0,859	1,36	-5,36E-03	1,28E-04	1,94E-06
Moyenne					1,70E-06
Ecart type					4,03E-07

Tableau 4.8 : Coefficients de diffusion du tellure dans des pores de 60 nm, déterminés pour 10 mM de Te^{IV} dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M et de DMSO (50% v/v).

E (mV/AgAgCl)	$t_e^{-1/2}$	t_e (s)	Q (C)	e (cm)	D (cm²/s)
-75	0,664	2,27	-7,11E-03	2,37E-04	1,07E-06
-100	0,645	2,40	-7,55E-03	2,51E-04	1,00E-06
-125	0,609	2,70	-8,97E-03	2,99E-04	8,62E-07
-150	0,741	1,82	-6,20E-03	2,06E-04	1,36E-06
-175	0,675	2,19	-7,76E-03	2,58E-04	1,09E-06
-200	0,775	1,66	-8,27E-03	2,75E-04	1,42E-06
Moyenne					1,14E-06
Ecart type					2,16E-07

Tableau 4.9 : Coefficients de diffusion du bismuth dans des pores de 60 nm, déterminés pour 10 mM de Bi^{3+} dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M et de DMSO (50% v/v).

Les valeurs obtenues via ce procédé sont inférieures à celles obtenues sur substrat planaire ; la diffusion du bismuth étant réduite d'un facteur 2,1, et celle du tellure, d'un facteur 2. L'application de cette méthode s'est révélée délicate pour les autres diamètres. En effet, pour les diamètres de 90 et 120 nm, les différents domaines sont plus difficiles à délimiter, les différentes étapes de diffusion étant moins marquées. Pour des pores de 30 nm, une reproductibilité insatisfaisante est à signaler.

Bilan et discussion :

Il est possible que les coefficients de diffusion soient affectés par la présence de pores, ce qui peut être argumenté soit par le confinement spatial de l'électrolyte soit par l'existence d'interactions entre les cations métalliques et la surface du polymère. Se basant sur les considérations hydrodynamiques introduites au chapitre précédent, nous avons proposé une méthode permettant l'évaluation de ces coefficients au sein de nano-électrodes encastrées. Les résultats obtenus avec une membrane G60, par rapport aux disques de platine, indiquent une réduction des coefficients de diffusion d'un facteur 2 pour le tellure et d'un facteur 2,12 pour le bismuth.

Cette méthode repose sur les variations d'intensité au cours du processus d'électrodéposition. Or, des phénomènes annexes peuvent contribuer à l'évolution de l'intensité ; la réponse électrochimique liée à la membrane (MC2) ou encore la modification de la surface de l'électrode. Ainsi, la méthode de détermination proposée ici demanderait à être vérifiée pour différentes conditions : pour différents cations, pour différentes membranes, organiques et inorganiques, de différents diamètres et/ou longueur de pores et, éventuellement, pour des substrats de nature ou de topographie différentes.

4.4 Conclusion :

Ce chapitre s'est donc intéressé au comportement électrochimique des cations Bi^{3+} et Te^{IV} dans les différentes conditions de l'étude, sur électrode planaire ou dans les pores, avec ou sans DMSO.

Les études voltampérométriques réalisées sur un disque de platine montrent que le comportement global reste inchangé en présence de DMSO. Toutefois, un décalage négatif des potentiels se manifeste pour la réduction de Bi^{3+} et la formation de Bi_2Te_3. D'autre part, on assiste à une diminution générale des densités de courant liée à la diminution des coefficients de diffusion des cations, en accord avec l'augmentation de la viscosité de l'électrolyte. Finalement, l'étude de nucléation a révélé une tendance similaire, quel que soit l'électrolyte, avec un mode de nucléation 3D progressif pour les faibles surtensions et qui tend rapidement vers un mode 3D instantané lorsque la surtension augmente. Néanmoins, la présence de DMSO entraîne une nette augmentation de la densité de nucléi, augmentation d'autant plus importante pour les potentiels supérieurs au potentiel de dépôt de Bi_2Te_3.

L'utilisation de membranes nanoporeuses entraîne d'importantes perturbations du comportement électrochimique, lesquelles se manifestent par un décalage positif en potentiel pour les signaux associés à la réduction de Te^{IV} et la formation de Bi_2Te_3. Ceci semble être lié à la topographie du substrat qui implique une cinétique de transfert de charge plus rapide. En milieu aqueux, cela conduit à la séparation des différents systèmes selon 4 pics distincts qui correspondent, par ordre de potentiel décroissant, à la réduction de Te^{IV}, à la formation de Bi_2Te_3 puis à l'enrichissement en bismuth qui peut présenter un dédoublement. Bien que le même ordre ait été constaté en milieu DMSO, le décalage en potentiel qu'entraine la présence de ce solvant sur les systèmes du tellure et du tellurure de bismuth conduit à un rapprochement sensible de la formation de Bi_2Te_3 et à celle de Bi^0. D'autre part, il a été vu

que le premier pic $C^{md}1$, attribué à la réduction de Te^{IV}, met en jeu une réaction surfacique limitée à la surface du platine et qui ne permet pas le remplissage des pores.

Finalement, une méthode permettant l'évaluation des coefficients de diffusion au sein d'ultra-microélectrodes encastrées a été proposée. Selon celle-ci, les coefficients de diffusion des cations, en présence de DMSO, sont réduits de moitié dans des pores de 60 nm, avec des membranes de polycarbonate. Toutefois, il serait nécessaire de valider cette démarche en l'étendant à d'autres conditions de synthèse.

Chapitre V :

Caractérisation de nanofils

de tellurure de bismuth

5.1 Introduction :

Les propriétés thermoélectriques du tellurure de bismuth dépendent fortement de sa composition et sa cristallinité (taille de grain, défauts, orientation cristallographique). Pour étudier l'influence des conditions électrochimique de synthèse sur les caractéristiques des nanofils de tellure de bismuth, des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) ont été menées.

La microscopie électronique en transmission ***(ANNEXE :)*** est une technique adaptée à la caractérisation de structures à l'échelle nanométrique. Les échantillons doivent être transparents aux électrons et l'analyse des nanofils requiert tout d'abord leur séparation de la matrice d'électrodéposition. La MET offre la possibilité d'étudier la morphologie des nanofils et leurs caractéristiques cristallographiques grâce à différents modes de fonctionnement. D'autre part, leur composition chimique peut être déterminée via l'enregistrement de spectres de rayons X dispersés en énergie (EDX). Toutefois, l'accès à des compositions semi-quantitatives nécessite une calibration préalable pouvant être réalisée à l'aide de mesures de références ***(ANNEXE :)***.

Dans un premier temps, l'étude a été consacrée à la caractérisation de nanofils issus des membranes de filtration et de recherche. L'influence du DMSO sur les caractéristiques morphologiques, structurales, ainsi que sur la composition des nanofils a alors été explorée.

Dans un deuxième temps, l'étude s'est ciblée sur le contrôle de la composition globale des nanofils, selon leur diamètre. Parmi les paramètres signalés comme influant sur la composition des dépôts, l'ajustement des concentrations en cations et l'affinement du potentiel appliqué ont été retenus pour l'optimisation. Des mesures locales ont également été entreprises le long des nanofils afin d'identifier d'éventuelles variations de composition au cours du remplissage des pores.

La détermination de l'orientation cristallographique a été abordée par diffraction de rayons X (DRX) sur des membranes remplies, fournissant une information globale du réseau de nanofils. D'autre part, des analyses par diffraction électronique en transmission ciblées le long des nanofils stœchiométriques ont été réalisées afin de vérifier l'existence d'une ou plusieurs orientations de croissance prédominantes sur tous les nanofils et sur toute leur longueur.

Finalement, les propriétés thermoélectriques ont été abordées, sous différents aspects, pour des réseaux de nanofils conservés dans leur matrice d'électrodéposition. Des mesures de coefficient Seebeck (Institut NEEL, Grenoble, France) et de génération thermoélectrique (HEIG-Vd, Yverdon, Suisse) ont été réalisées en appliquant un gradient thermique entre les deux faces des membranes remplies. De manière complémentaire, sur la base de mesures de diffusivité thermique, un protocole permettant l'évaluation de la conductivité thermique de nanofils contenus dans la membrane a été mis en place.

5.2 Electrodépositions à potentiel continu, influence du DMSO :

Nous avons vu, au chapitre précédent, l'effet du DMSO sur le processus d'électrodéposition de tellurure de bismuth. Plus particulièrement, les études suivies sur électrodes de platine, des disques aussi bien que des membranes métallisées, ont mis en évidence des modifications des processus de nucléation, cinétiques et diffusionnels qui peuvent se manifester sur la morphologie, la structure et la composition des dépôts. L'effet du DMSO sur ces caractéristiques a été étudié avec les membranes de filtration M50, puis avec les membranes de GSI G60.

5.2.1 Les membranes de filtration :

5.2.1.1 Morphologie et composition :

Des nanofils ont été électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl dans des membranes M50 ayant des épaisseurs inhomogènes mesurées entre 5 à 12µm. Les synthèses ont été systématiquement stoppées lorsque le courant de dépôt augmentait brusquement, indiquant le remplissage de la membrane. Les deux électrolytes utilisés contenaient 1 M HNO_3, 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}. Les valeurs moyennes et écarts types des dimensions et compositions des nanofils sont présentés dans le Tableau 5.1 et ont été obtenus sur des ensembles d'une dizaine de nanofils par échantillon.

	Aqueux	DMSO
Bi (% at.)	39,6 ± 2,5	40,5 ± 0,8
Longueur (µm)	1,79 ± 0,63	3,92 ± 1,06
Diamètre (nm)	61,5 ± 8,6	63,6 ± 15,5

Tableau 5.1 : valeurs moyennes et écarts types des pourcentages atomiques de bismuth et dimensions des nanofils électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl dans des membranes M50 dans des électrolytes d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}, sans DMSO ou avec 50 % v/v de DMSO.

Il ressort de ces analyses *(Tableau 5.1)* que le diamètre des nanofils correspond au diamètre des pores et que la composition est très proche de Bi_2Te_3. Si ces deux données ne semblent pas être affectées par la présence de DMSO, nous pouvons toutefois noter que la longueur moyenne des structures est nettement plus élevée lorsque la croissance a été réalisée en milieu DMSO. Les longueurs maximales ont été mesurées à 2.2 µm pour le milieu aqueux et à 5,1 µm en présence de DMSO. Cette différence peut être due à deux phénomènes : soit à l'homogénéisation des vitesses de croissance entre chaque pore conduisant à un remplissage des pores plus important en présence de DMSO, soit à une faible résistance mécanique des nanofils obtenus en milieu aqueux, en lien avec leur microstructure. Toutefois, l'absence d'éclats ou de petits morceaux ne permet pas de vérifier cette seconde hypothèse.

Un nanofil issu du premier électrolyte, exempt de DMSO, est présenté Figure 5.1a, b. Le cliché de diffraction électronique (c) correspond à l'image en champ clair (b). Le second électrolyte, contenant 50 % v/v de DMSO, a conduit à l'obtention du nanofil présenté Figure 5.1d, e, f, le diagramme de diffraction (f) correspondant à l'image BF (e).

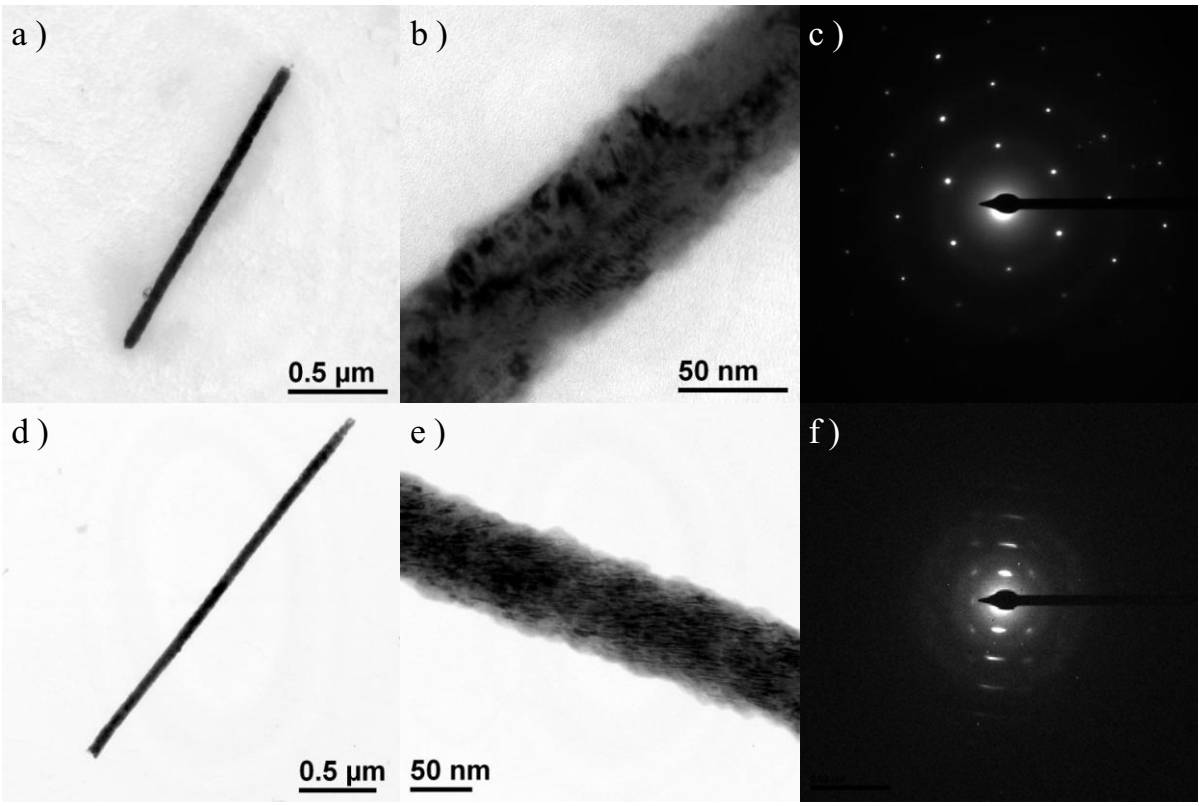


Figure 5.1 : Images en champ clair et clichés de diffraction électronique en transmission de nanofils électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl dans des membranes M50 dans des électrolytes d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}, sans DMSO (a,b et c), ou avec 50 % v/v de DMSO (d, e, f).

Les images en champ clair *(Figure 5.*1*a, b, d, e)* révèlent des surfaces irrégulières et des contrastes liés à la composition, l'épaisseur ou encore l'orientation des cristaux. La diffraction électronique en transmission du nanofil obtenu en milieu aqueux *(*Figure 5.1*c)* montre une zone de haute cristallinité, correspondant à une orientation unique et présentant très peu de défauts. Dans le cas du DMSO, le cliché de diffraction peut correspondre soit à une zone constituée de plusieurs grains fortement orientés autour d'une direction cristallographique préférentielle, soit à un grain unique marqué par des défauts d'orientation, présentant une mosaïcité [216]. En effet, le cliché de diffraction *(Figure 5.*1*f)* présente des arcs de cercle, indiquant de faibles désorientations. Ces premières observations suggèrent que le DMSO entraine une diminution de la taille des grains. Des études visant leur évaluation ont été entreprises.

5.2.1.2 *Taille de grains :*

En microscopie électronique en transmission, l'enregistrement d'images DF permet de mettre en contraste des zones présentant une même orientation cristallographique et conduit généralement à la mise en évidence des monocristaux.

La Figure 5.2 présente un nanofil déposé en milieu aqueux à -100 mV/Ag/AgCl en champ clair (a) et en champ sombre (c, d) correspondant aux faisceaux diffractés df1 et df2 sur le diagramme de diffraction (b).

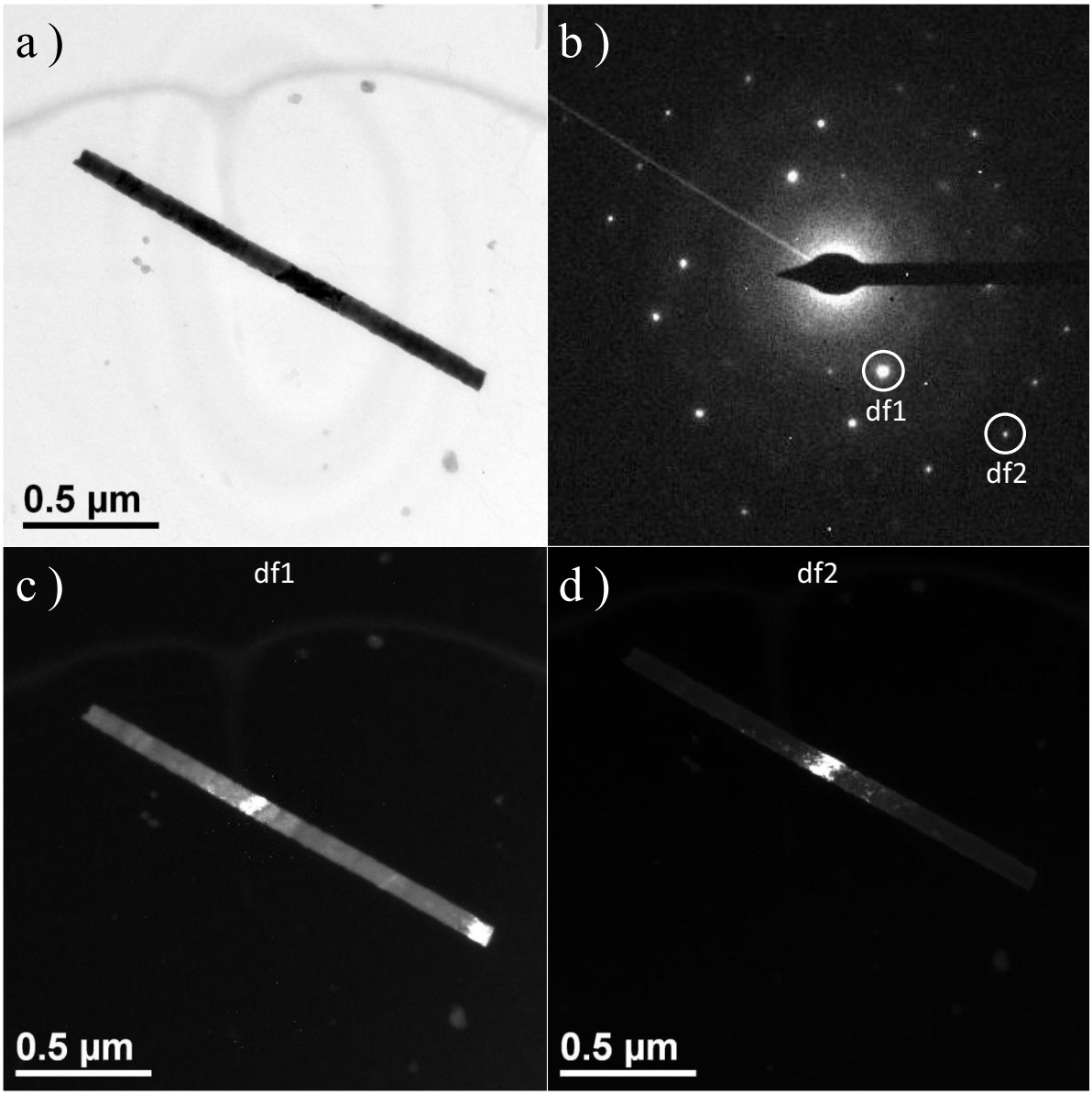


Figure 5.2 : Image en champ clair (a), cliché de diffraction (b) et images en champ sombre (c, d) d'un nanofil électrodéposé à -100 mV/Ag/AgCl dans une membrane M50 dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}.

La Figure 5.2 montre que le nanofil est constitué de plusieurs grains. Ces grains, de dimensions relativement importantes, semblent occuper toute la section du nanofil, définissant

ainsi une structure de type « bambou » [98]. La longueur de ces grains apparait toutefois limitée à des valeurs comprises entre 40 et 80 nm.

La Figure 5.3 présente un nanofil, déposé à -100 mV/Ag/AgCl en présence de DMSO, en champ clair (a) et en champ sombre (c) correspondant au faisceau diffracté df indiqué sur le diagramme de diffraction (b). Il est à noter que les faisceaux diffractés sélectionnés *(df)* définissent un arc de cercle, indiquant une variation de l'angle formé entre l'axe du nanofil et les plans diffractant correspondant.

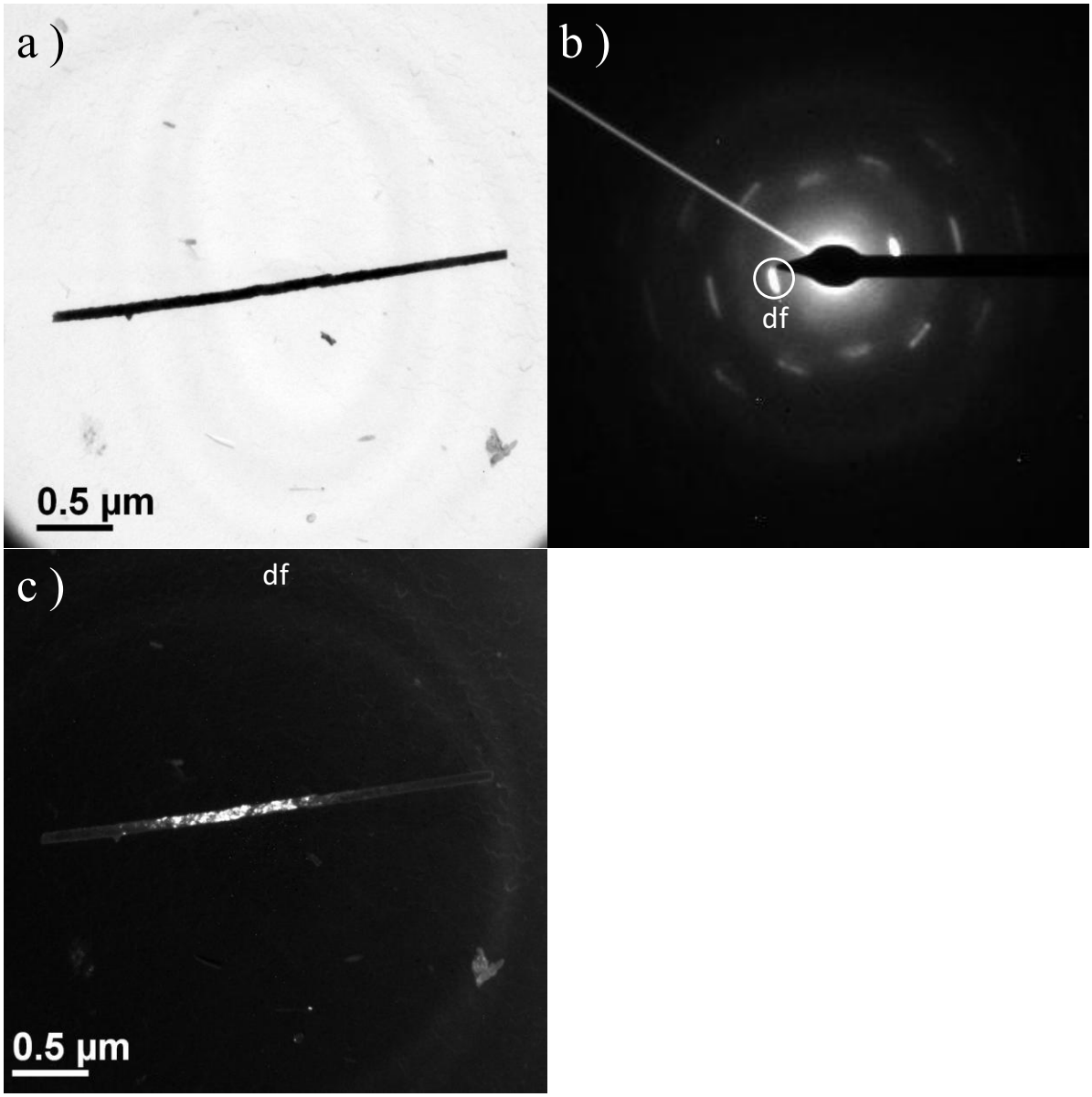


Figure 5.3 : Image en champ clair (a), cliché de diffraction électronique (b) et image en champ sombre (c) d'un nanofil électrodéposé à -100 mV/Ag/AgCl dans une membrane M50 dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+}, 10 mM de Te^{IV} et 50 % v/v de DMSO.

Il apparait également que la structure unidimensionnelle est polycristalline. Si l'image en champ sombre révèle de larges zones claires, il faut noter que les contrastes au sein de celles-ci peuvent résulter soit de la présence de défauts cristallins au sein d'un grain unique

soit de la contribution d'un ensemble de grains d'orientation similaire. Pour cette raison, l'imagerie en champ sombre ne permet pas une évaluation directe et effective de la taille de grains.

Afin de comparer la taille des grains obtenus en milieu aqueux et en milieu mixte, des analyses complémentaires par micro-diffraction électronique ont été réalisées le long du nanofil, avec un faisceau focalisé et une taille de spot de 20 nm.

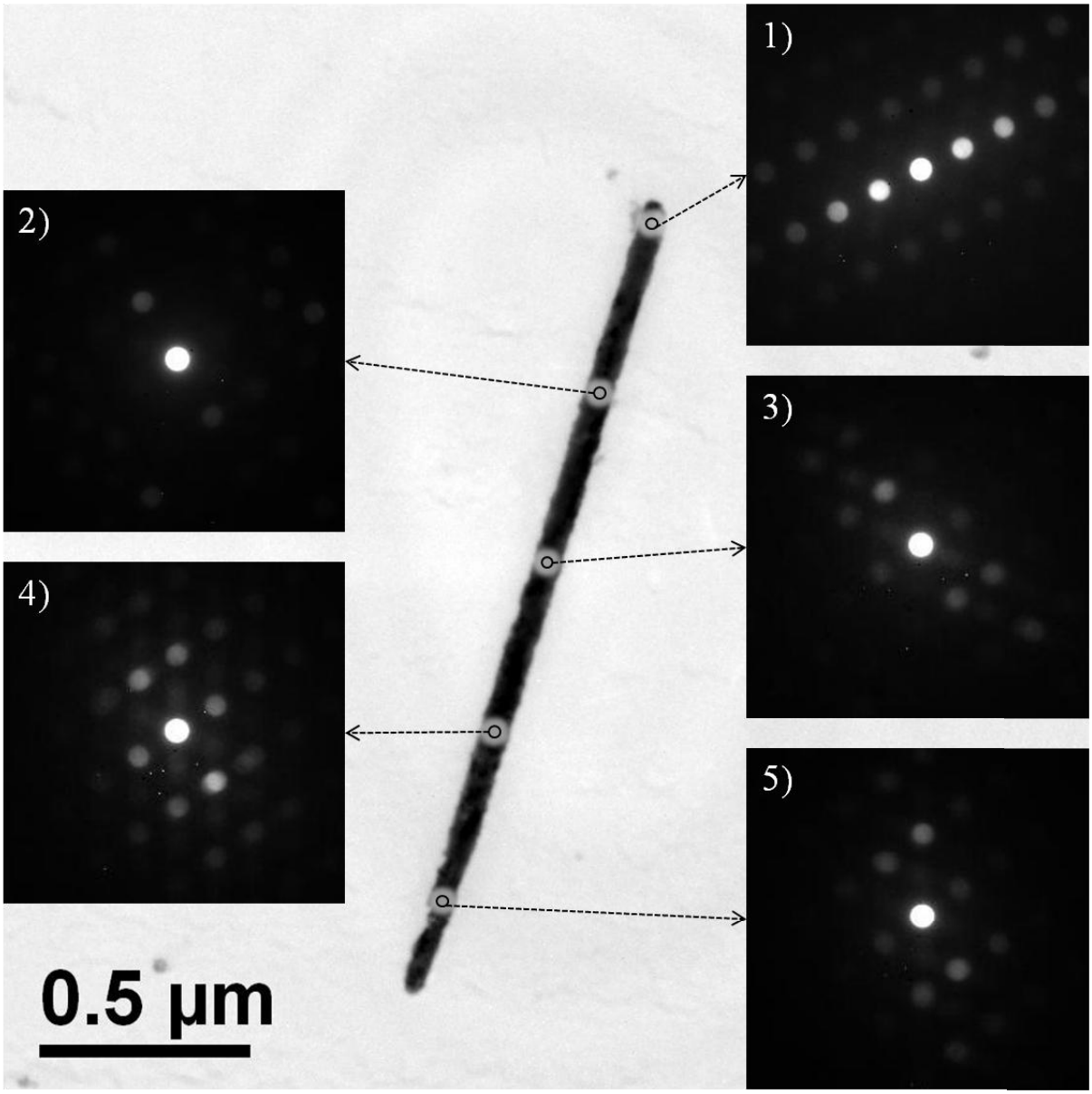


Figure 5.4 : Image en champ clair et clichés de micro-diffraction d'un nanofil électrodéposé à -100 mV/Ag/AgCl dans une membrane M50 dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}.

Les diagrammes de micro-diffraction d'un fil déposé en milieu aqueux *(Figure 5.4)*, montrent que le nanofil est constitué de larges grains qui occupent généralement l'intégralité du volume de diffraction (1, 3, 5). Le diagramme (4) semble correspondre à la présence de deux grains d'orientations identiques aux grains (3 ou 5). Toutefois, le cliché (2) présente une

structure plus nuancée, avec de nombreux disques de faible intensité qui démontrent la présence d'un nombre plus important de cristallites.

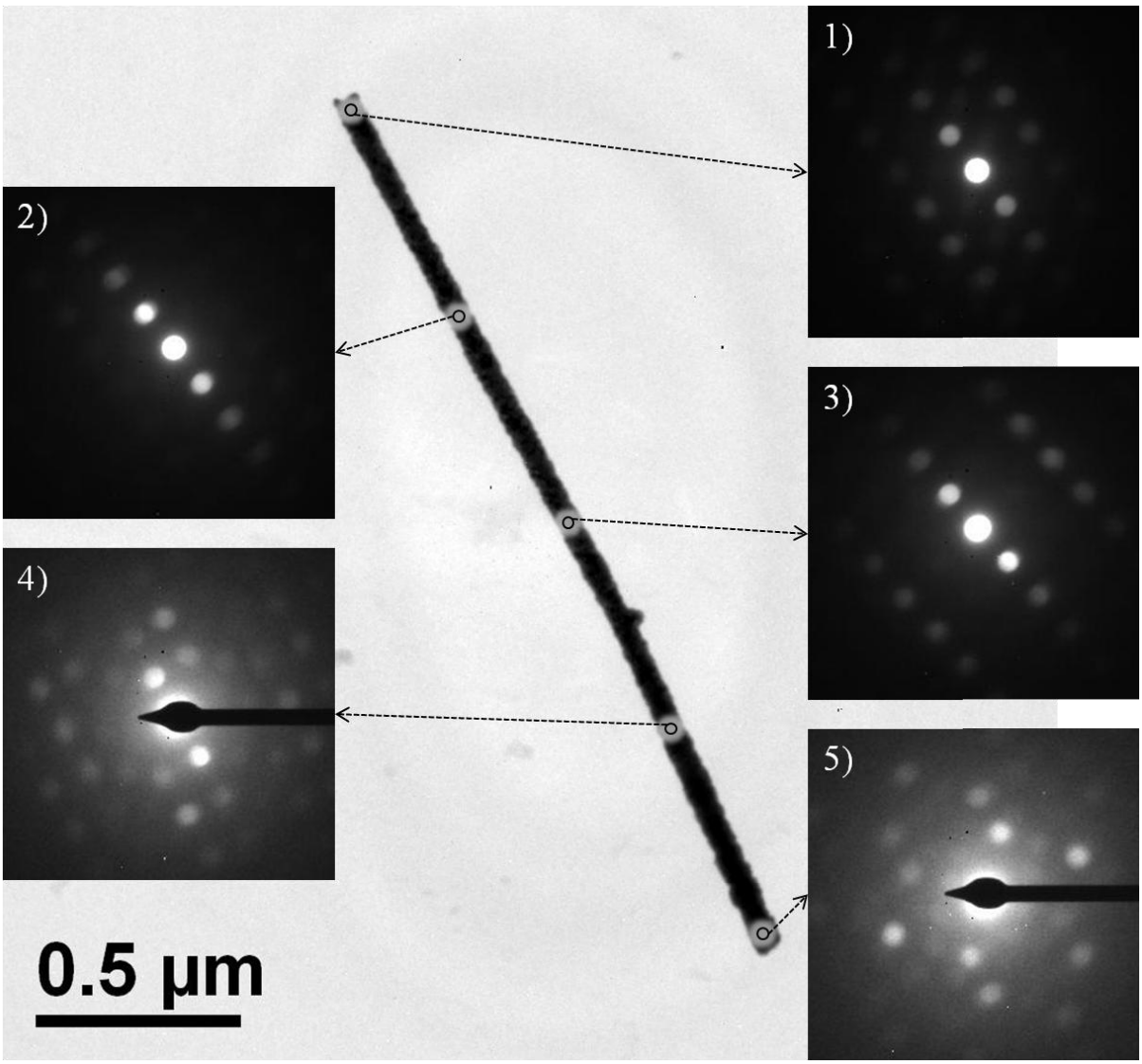


Figure 5.5 : Image en champ clair et clichés de micro-diffraction électronique d'un nanofil électrodéposé à -100 mV/Ag/AgCl dans une membrane M50 dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+}, 10 mM de Te^{IV} et 50 % v/v de DMSO.

Les micro-diffractions réalisées sur un nanofil obtenu en milieu mixte eau-DMSO *(Figure 5.5)* révèlent des zones constituées d'un grand nombre de grains (4, 5) et d'autres zones où un seul grain occupe toute le volume analysé (1, 2, 3). Nous pouvons noter que la partie constituée de petits grains (5, 4) est située à une extrémité de la structure. Cette morphologie pourrait être liée à la compétition entre la croissance des différents nucléi au début de l'électrodéposition [155, 195, 217, 218] mais aucun élément n'a permis de confirmer que cette partie correspond à la base du nanofils.

5.2.1.3 Bilan

Les caractérisations de nanofils électrodéposés dans des membranes de filtration M50 en milieu aqueux ou en milieu mixte eau-DMSO à 50 % v/v, ont montré que l'ajout de ce solvant ne présente pas d'influence sur le diamètre, la composition et la rugosité de surface des nanostructures. Toutefois, il a été constaté un accroissement des longueurs moyennes des nanofils observés, vraisemblablement lié à l'homogénéisation des vitesses de croissance conduisant à un remplissage plus complet de chacun des pores. D'autre part, la taille moyenne des grains tend à être réduite en présence de DMSO, augmentant la densité de nucléi. Cet effet semble plus particulièrement marqué à l'une des extrémités de la structure unidimensionnelle.

5.2.2 Les membranes de recherche :

Une démarche similaire à celle présentée pour les membranes de filtration a été adoptée pour le cas des membranes de GSI de type G60. Les électrodépositions potentiostatiques à -100 mV/Ag/AgCl ont été réalisées dans des électrolytes d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+}, 10 mM de Te^{IV}. Le premier électrolyte était exempt de DMSO tandis que le second était constitué d'un mélange eau-DMSO à 50 % v/v. Les valeurs moyennes et écarts type des compositions et dimensions des nanofils observées par MET et analysés par EDX sont présentées dans le Tableau 5.2.

	Aqueux	DMSO
Bi (% at.)	17,3 ± 2,5	14,9 ± 0,8
Longueur (µm)	14,21 ± 2,82	27,53 ± 2,26
Diamètre (nm)	67,6 ± 8,2	66,2 ± 9,8

Tableau 5.2 : valeurs moyennes et écarts types des pourcentages atomiques de bismuth et dimensions des nanofils électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl dans des membranes G60 dans des électrolytes d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}, sans DMSO ou avec 50 % v/v de DMSO.

Comme pour les membranes de filtration, les diamètres observés coïncident avec le diamètre des pores et la longueur moyenne des nanofils obtenus en milieu DMSO est deux fois plus élevée que ceux déposés en milieu aqueux, en relation avec les taux de remplissage respectifs des matrices d'électrodéposition. Par comparaison avec les membranes de filtration *(Tableau 5.1)*, les compositions mesurées par EDX présentent un large déficit en bismuth dans les nanofils, déficit d'autant plus important en présence de DMSO. Cet appauvrissement intervient uniquement dans les membranes de GSI et doit être lié à des différences de diffusion des cations entre les membranes de GSI et les membranes commerciales. La diffusion dans les pores peut être liée à l'épaisseur des membranes ou à la nature de polycarbonate impliquant des interactions entre les cations et le polymère (interactions coulombiennes, réactions de complexation par les fonctions carbonate de surface) [213, 219].

La Figure 5.6 présente les images en champ clair de nanofils obtenus en milieu aqueux (a, b) ou en milieu mixte (d, e). Les diagrammes de diffraction c et f correspondent, respectivement, aux images b et e.

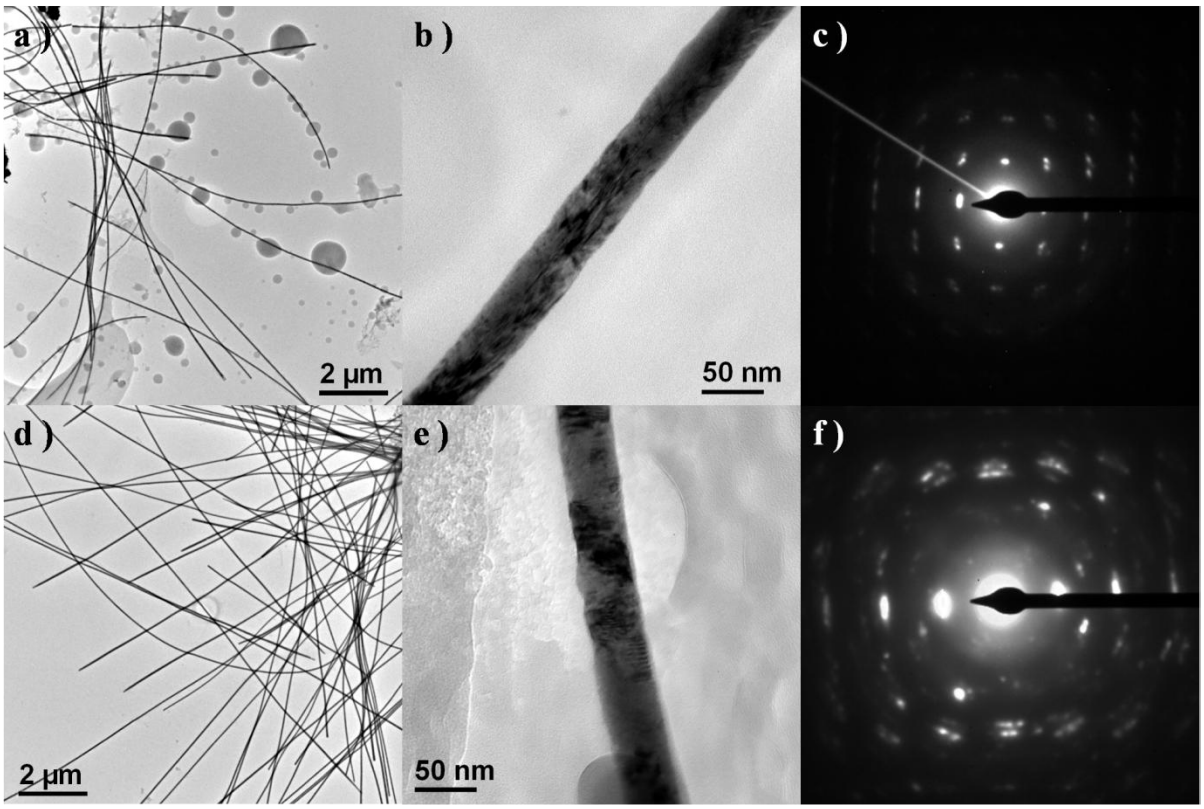


Figure 5.6 : Images en champ clair et clichés de diffraction électronique en transmission de nanofils électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl dans des membranes G60 dans des électrolytes d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}, sans DMSO (a,b et c), ou avec 50 % v/v de DMSO (d, e, f).

Les images en champ clair *(Figure 5.6a, d)* montrent des nanofils courbés. Ces déformations peuvent soit traduire la ductilité des nanostructures soit résulter de la relaxation de contraintes au sein de la microstructure après dissolution de la matrice. Les images à plus fort grossissement *(Figure 5.6b, e)* révèlent des surfaces lisses et homogènes. Les diagrammes de diffraction électronique en transmission *(Figure 5.6c, f)* présentent des structures polycristallines en milieu aqueux avec une orientation cristallographique privilégiée *(Figure 5.6c)*. L'analyse SAED en présence de DMSO *(Figure 5.6f)* est plus complexe avec des tâches minoritaires dues à la présence probable d'une seconde phase. En considérant les compositions des nanofils mesurées par EDX, et par analogie au diagramme de phase du système binaire Bi-Te [67], un composé poly-phasique est probablement obtenu ; celui-ci pouvant être constitué de Bi_2Te_3 et Te°. Les structures cristallographiques de ces différents composés présentant généralement de nombreuses similitudes, il est particulièrement difficile de différencier ces différents composés en raison de l'erreur relativement importante commise sur la détermination des distances inter-réticulaires.

Afin de comparer les tailles de grains obtenues au cours d'électrodépositions en milieu aqueux ou mixte, des analyses localisées par micro-diffraction ont été réalisées le long de

nanofils électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl dans des membranes G60. La taille du spot a été définie à 20 nm.

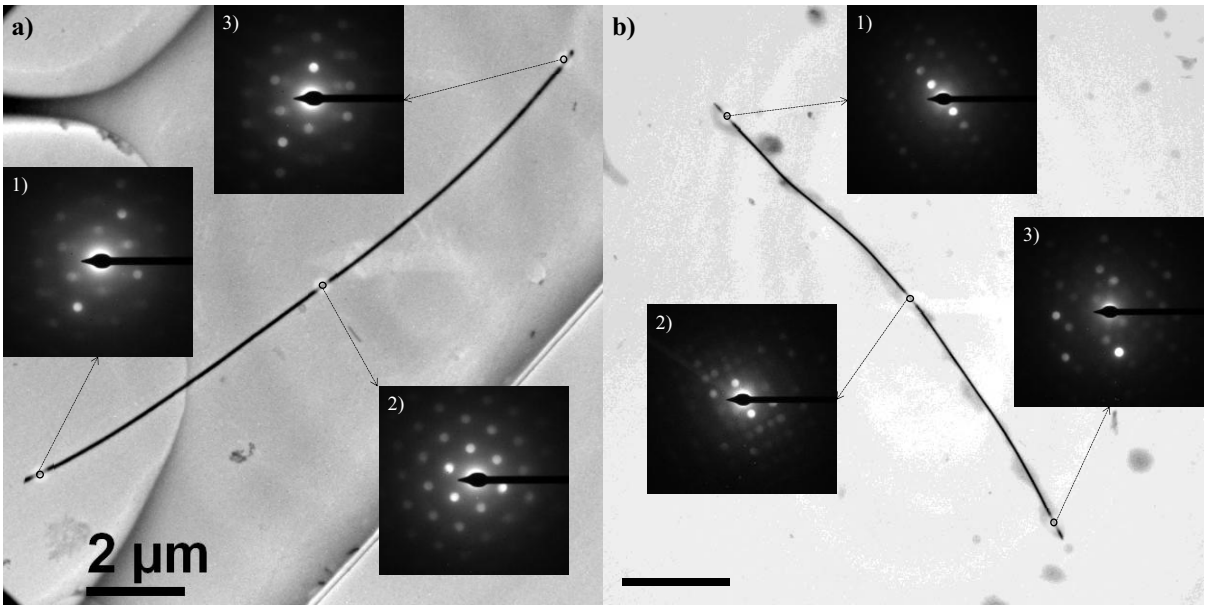


Figure 5.7 : Image en champ clair et clichés de micro-diffraction d'un nanofil électrodéposé à -100 mV/Ag/AgCl dans une membrane G60 dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}, exempt de DMSO (a) ou avec 50 % v/v de DMSO (b).

Les clichés de micro-diffraction de la Figure 5.7a révèlent la présence de gros grains qui occupent tout le volume analysé. Toutefois, les différences apparentes entre ces diagrammes montrent que le nanofil est constitué de plusieurs grains. Les analyses réalisées sur le nanofil déposé en milieu DMSO *(Figure 5.7b)* mettent en évidence une taille de grains largement réduite, avec la présence de plusieurs grains dans les volumes caractérisés.

5.2.3 Influence du DMSO sur les nanofils : bilan

Les études par microscopie électronique en transmission de nanofils électrodéposés dans des membranes M50 ou G60, en milieu aqueux ou en milieu mixte eau-DMSO à 50 % v/v, ont montré que la présence de DMSO permet d'augmenter la longueur moyenne observée sur des ensembles de nanofils, ce qui est en accord avec l'homogénéisation des vitesses de croissance entre les pores *(cf chap.III)*. D'autre part, une réduction de la taille des grains a pu être constatée pour les nanofils électrodéposés dans l'électrolyte mixte. D'autre part, un large déficit de la teneur en bismuth a été constaté dans les composés déposés au sein des membranes de polycarbonate de BPA de type G60. L'influence des conditions électrochimiques de synthèses sur les nanofils ont dès lors été étudiées, avec pour objectifs, le contrôle de la composition des dépôts et l'optimisation de leurs caractéristiques cristallographiques.

5.3 Contrôle de la composition globale :

De nombreux paramètres physico-chimiques sont susceptibles d'influer sur la composition des solutions solides de bismuth et de tellure élaborées par voie électrochimique. Parmi ceux-ci, l'augmentation de la concentration en bismuth de l'électrolyte, ou encore l'ajustement du potentiel de déposition, sont particulièrement faciles à mettre en œuvre.

5.3.1 Ajustement de l'électrolyte :

Des nanofils ont été déposés dans des membranes G60 et G120 avec des électrolytes d'acide nitrique 1 M, de DMSO (50 % v/v), de 10 mM de Te^{IV} et de concentration en bismuth de 10, 15, 20 ou 40 mM. Les valeurs moyennes et écarts types des mesures EDX sont présentés dans le Tableau 5.3 :

E = -100 mV/Ag/AgCl				
$[Bi^{3+}]/[Te^{IV}]$	**1**	**1,5**	**2**	**4**
G60 (% at. Bi)	**14,9 ± 0,8**	**40,1 ± 1,7**	**51,4 ± 0,9**	
G120 (% at. Bi)		**40,5 ± 0,3**	**54,1 ± 2,5**	**58,2 ± 8,4**

Tableau 5.3 : valeurs moyennes et écarts types des pourcentages atomiques de bismuth mesurés par EDX sur des nanofils électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl dans des membranes G60 ou G120 avec des électrolytes contenant 1 M HNO_3, 50 % v/v de DMSO, 10 mM de Te^{IV} et 10, 15, 20 ou 40 mM de Bi^{3+}.

Les mesures EDX réalisées sur des nanofils de 60 nm et 120 nm de diamètre, déposés à -100 mV/Ag/AgCl, montrent que le composé stœchiométrique Bi_2Te_3 peut être obtenue à partir d'un électrolyte mixte contenant 10 mM de Te^{IV} et 15 mM de Bi^{3+}, soit un rapport de concentration Bi^{3+}/Te^{IV} de 1,5 *(Tableau 5.3)*. Pour l'électrolyte contenant 40 mM de Bi^{3+}, nous pouvons souligner la disparité des mesures de composition résultant sans doute du caractère poly-phasique des nanofils. D'autre part, il apparait que la teneur en bismuth dans les dépôts n'est pas proportionnelle à la concentration en Bi^{3+} des électrolytes, ce qui semble traduire l'effet de la matrice nanoporeuse sur la diffusion de ces cations. L'influence de la taille des pores sur la composition des nanostructures a alors été étudiée.

5.3.2 Effet de la taille des pores :

Des nanofils de 30 nm de diamètre ont été déposés dans une membrane M30 à -100 mV/Ag/AgCl avec un électrolyte contenant 1 M d'HNO_3, 50 % v/v de DMSO, 10 mM de Te^{IV} et 15 mM de Bi^{3+}. Les compositions déterminées par EDX ont été comparées avec les valeurs obtenues pour des nanofils de 60 et 120 nm élaborés dans les mêmes conditions expérimentales.

$[Bi^{3+}]/[Te^{IV}] = 1,5$	E = -100 mV/Ag/AgCl		
diamètre (nm)	30	60	120
Bi (% at.)	37,3 ± 1,0	40,1 ± 1,7	40,5 ± 0,3

Tableau 5.4 : valeurs moyennes et écarts types des pourcentages atomiques de bismuth mesurés par EDX sur des nanofils électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl dans des membranes G30, G60 ou G120 dans un électrolyte contenant 1 M HNO_3, 50 % v/v de DMSO, 10 mM de Te^{IV} et 15 mM de Bi^{3+}.

La comparaison des compositions des nanofils élaborés dans les mêmes conditions électrochimiques dans des membranes G30, G60 et G120 révèle une diminution de la teneur en bismuth pour les plus faibles diamètres. Ceci est en accord avec les observations précédentes qui suggéraient que l'influence des pores est plus marquée vis-à-vis de la diffusion des cations Bi^{3+} que sur celle de Te^{IV} *(cf. chap.IV)*. Ces faibles écarts à la stœchiométrie peuvent être ajustés en affinant le potentiel d'électrodéposition.

5.3.3 Effet du potentiel sur la composition :

Il a été montré, pour des électrodépositions de films, qu'il était possible d'enrichir le dépôt en bismuth ou en tellure en augmentant ou en diminuant, respectivement, la surtension. L'influence du potentiel sur la composition a donc été étudiée pour les membranes G120, G60 et G30, en lien avec le comportement électrochimique étudié précédemment.

$[Bi^{3+}] = 1,5.[Te^{IV}] = 15$ mM						
E (mV/Ag/AgCl)	0	-75	-100	-110	-120	-150
G120 (% at. Bi)		35,4 ± 0,4	40,5 ± 0,3			43,6 ± 1,9
G60 (% at. Bi)	31,4 ± 2,5	34,9 ± 1,9	40,1 ± 1,7			41,5 ± 1,9
G30 (% at. Bi)			37,3 ± 1,0	39,9 ± 2,2	41,5 ± 7,0	

Tableau 5.5 : valeurs moyennes et écarts types des pourcentages atomiques de bismuth mesurés par EDX sur des nanofils électrodéposés à 0, -75, -100, -110, -120 ou -150 mV/Ag/AgCl dans des membranes G120, G60 ou G30 avec un électrolyte contenant 1 M HNO_3, 50 % v/v de DMSO, 10 mM de Te^{IV} et 15 mM de Bi^{3+}.

Les mesures de composition des nanofils déposés à différents potentiel confirment une tendance similaire à celle observée pour les films [63]. Des nanofils de tellurure de bismuth, proches du composé stœchiométrique, peuvent être électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl, soit au potentiel du pic $C^{md}3$. Un enrichissement en bismuth est observé pour des potentiels plus négatifs, au voisinage du potentiel du pic $C^{md}4$. A l'inverse, un enrichissement en tellure est constaté pour des potentiels moins négatifs. Ces deux constats sont en accord avec les études voltammétriques discutées précédemment ; les pics $C^{md}1$ et $C^{md}4$ correspondants, respectivement, à la réduction de Te^{IV} et à l'enrichissement en bismuth dans les dépôts *(Figure 5.8)*.

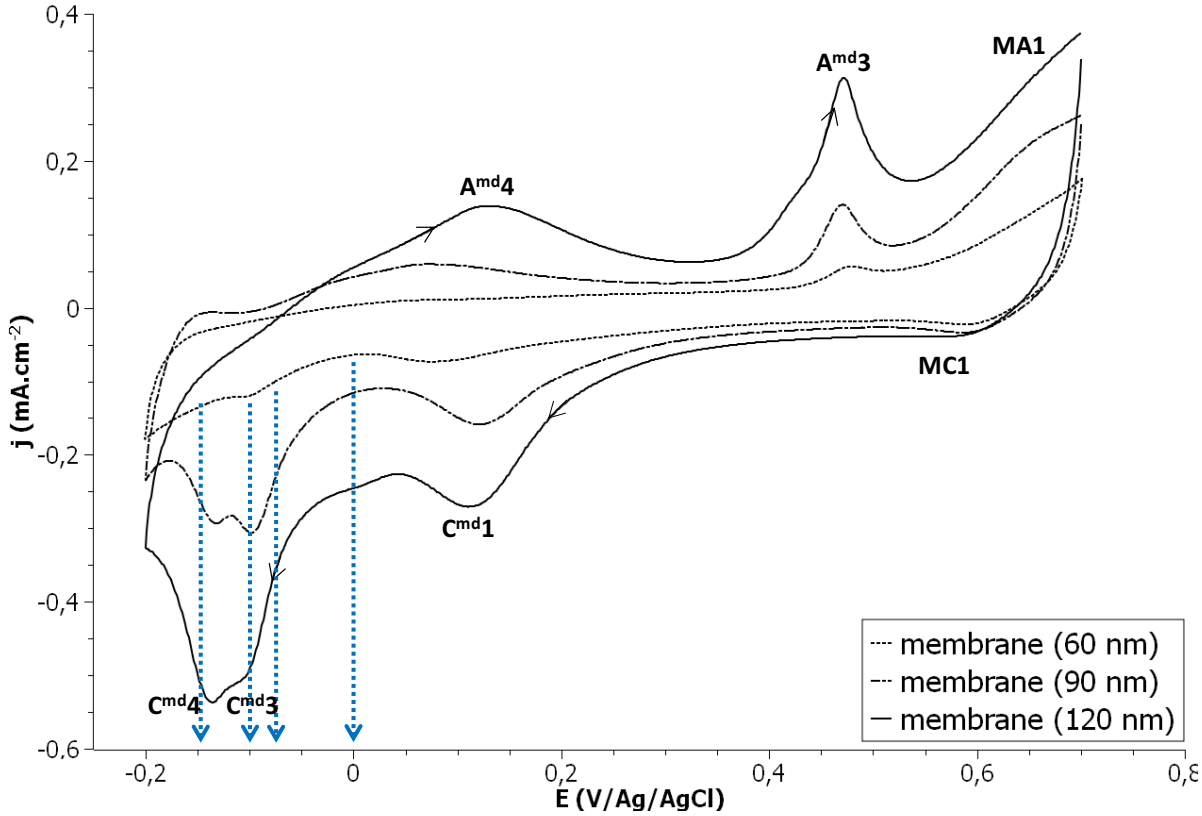


Figure 5.8 : voltammogrammes à 5 mV.s^{-1} avec des membranes G60, G90 et G120 dans un électrolyte contenant 1 M d'HNO_3, 50 % v/v de DMSO, 10 mM de Te^{IV} et 10 mM de Bi^{3+}. Les flèches bleues indiquent les potentiels d'électrodéposition appliqués.

L'évolution de la composition chimique des nanofils dans des pores de 30 nm montre un léger décalage en potentiel par rapport aux diamètres supérieurs. Ceci peut être lié avec les processus de transfert de charge et de diffusion affectés par le réseau d'ultra-microélectrodes encastrées, mais les études voltampérométriques, particulièrement difficiles pour d'aussi petits diamètres, n'ont pas permis de vérifier un tel effet.

5.4 Analyses locales des nanofils stœchiométriques :

5.4.1 Analyse de la composition le long des nanofils :

Les dépôts réalisés dans les membranes de GSI ont démontré un déficit en bismuth au sein des nanofils par rapport aux membranes de filtration et aux électrodes planaires. Bien que ce déficit puisse être corrigé en ajustant le potentiel de réduction ou la constitution de l'électrolyte, l'influence de la membrane sur l'approvisionnement de Bi^{3+} à l'électrode peut également se manifester par des variations de composition sur la longueur des nanofils. Des mesures locales de la composition le long de nanofils ont alors été entreprises par EDX. Les mesures point par point ont été préférées à une méthode de cartographie car cette dernière ne permet pas de conserver une distance d'analyse constante entre la surface de l'échantillon et le détecteur de rayons X.

Pour cette étude, l'électrodéposition des nanofils a été réalisée à -100 mV/Ag/AgCl dans une membrane G120 avec un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 50 % v/v de DMSO, 15 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}.

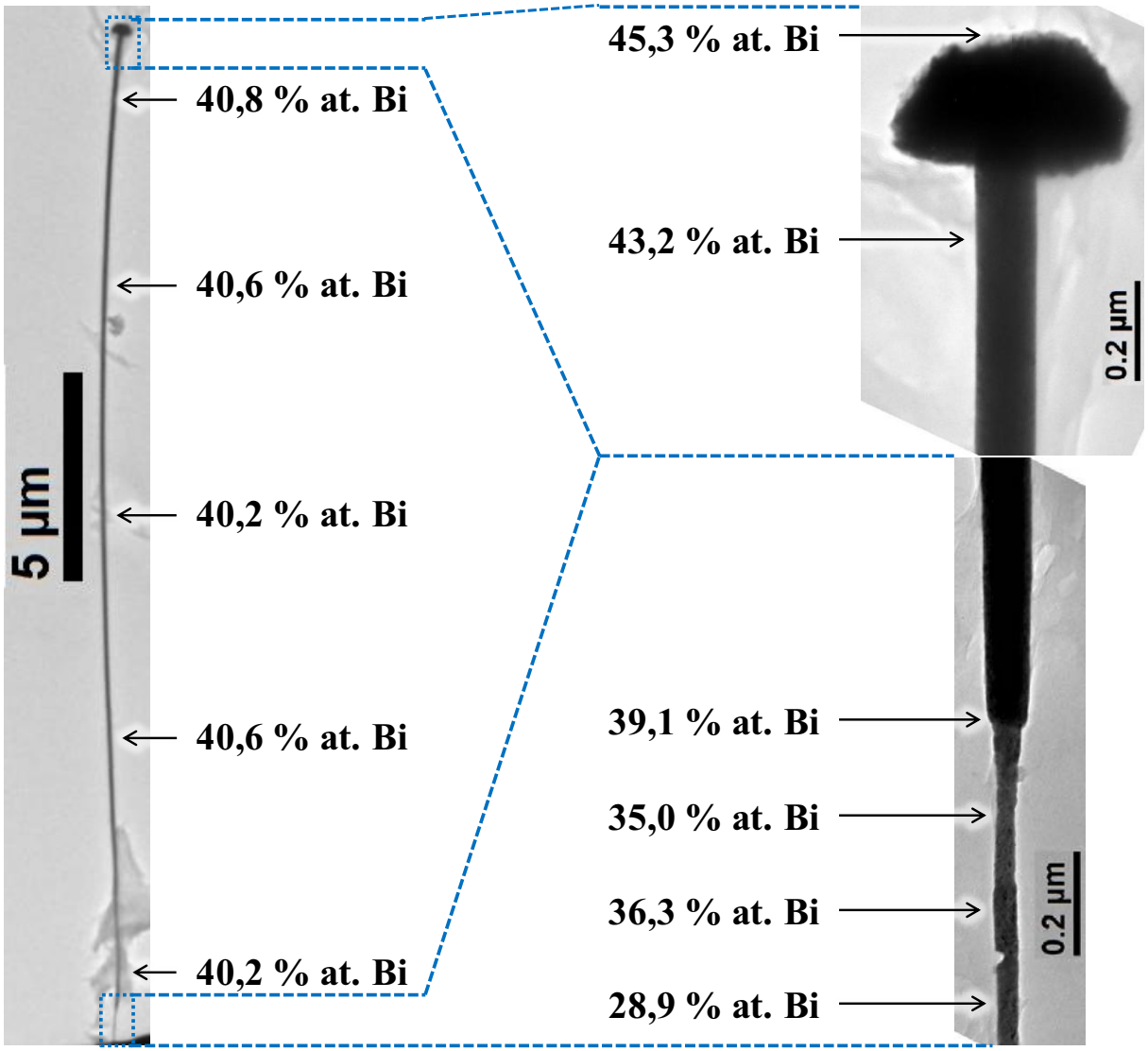


Figure 5.9 : Images en champ clair et mesures EDX ponctuelles réalisées le long du nanofil obtenu par électrodéposition potentiostatique à -100 mV/Ag/AgCl dans une membrane G120 dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 50 % v/v de DMSO, 15 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}.

Les mesures *(Figure 5.9)* montrent que la composition du nanofil est homogène sur la quasi-totalité de sa longueur. Toutefois, un enrichissement en bismuth est observé à l'extrémité supérieure du nanofils, et est d'autant plus marqué au sein de la tête de débordement formée à la surface de la membrane suite au remplissage du pore. Nous pouvons remarquer que ce volume définit un polyèdre plutôt qu'un hémisphère régulier. Cette géométrie particulière peut résulter d'une croissance préférentielle selon certains plans cristallographiques [220]. D'autre part, l'image en champ clair à l'autre extrémité révèle un amincissement du diamètre à la base du nanofil. Les mesures EDX indiquent un important déficit en bismuth qui est compensé progressivement sur environ 800 nm.

S'il est possible que cet amincissement coïncide avec la géométrie initiale du pore, cela seul ne permet pas d'expliquer la variation des compositions observées, lesquelles ont été trouvées faiblement dépendantes du diamètre des pores dans la gamme étudiée *(Tableau 5.4)*. Cette déviation semble donc être liée à l'initiation de l'électrocristallisation et/ou à l'établissement du régime diffusionnel du transport de matière (régime transitoire). Dans la littérature, un enrichissement similaire a été signalé par Takahashi et al. [221] pour l'électrodéposition de tellurure de bismuth sur un substrat de titane.

5.4.2 Analyse de la base des nanofils :

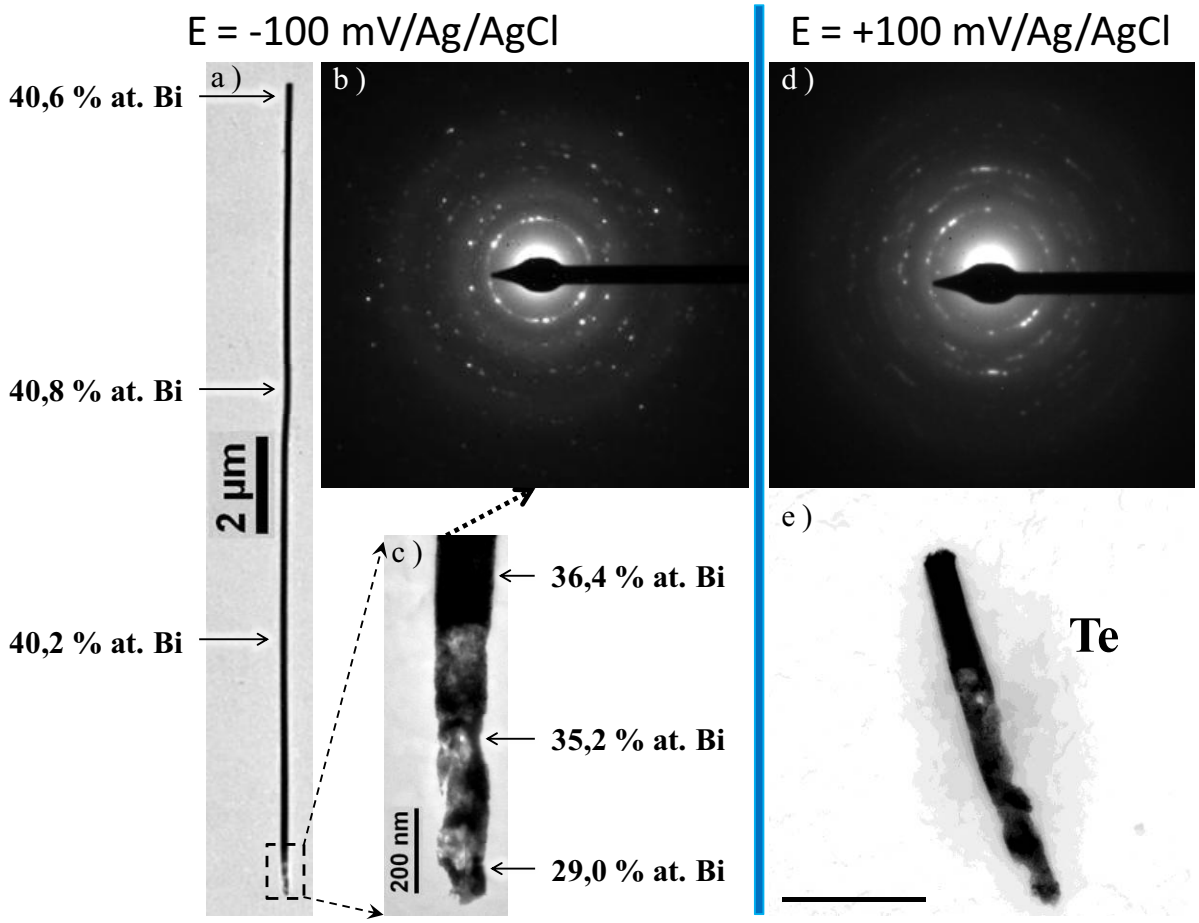


Figure 5.10 : Images en champ clair et mesures EDX ponctuelles (a, c) réalisées le long d'un nanofil obtenu par électrodéposition potentiostatique à -100 mV/Ag/AgCl dans une membrane G120 avec un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 50 % v/v de DMSO, 15 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}. Le cliché de diffraction électronique en transmission (b) a été réalisé sur la base du nanofil (c). L'image en champ clair (e) et le cliché de diffraction (d) correspondent à un nanofil de tellure déposé à + 100 mV/Ag/AgCl.

La caractérisation d'un nanofil issu d'un autre échantillon *(Figure 5.*10*)*, élaboré dans les mêmes conditions de synthèse, affiche des variations similaires de la teneur en bismuth le long des nanofils (a, c). Bien que la base du nanofil (c) ne présente pas d'amincissement abrupt, comme visualisé sur la Figure 5.9, celle-ci présente une morphologie irrégulière. Par ailleurs, le cliché de diffraction (b) révèle un solide polycristallin non-orienté ; l'absence

d'anneaux complets pouvant être expliquée par la faible quantité de matière analysée. Des analyses similaires avait été obtenues suite à l'électrolyse à +100 mV/Ag/AgCl, potentiel du pic $C^{md}1$, et pour lequel des dépôts de tellure, d'épaisseurs limitées à environ 1,5 µm et exempt de bismuth, avaient été caractérisés (d, e).

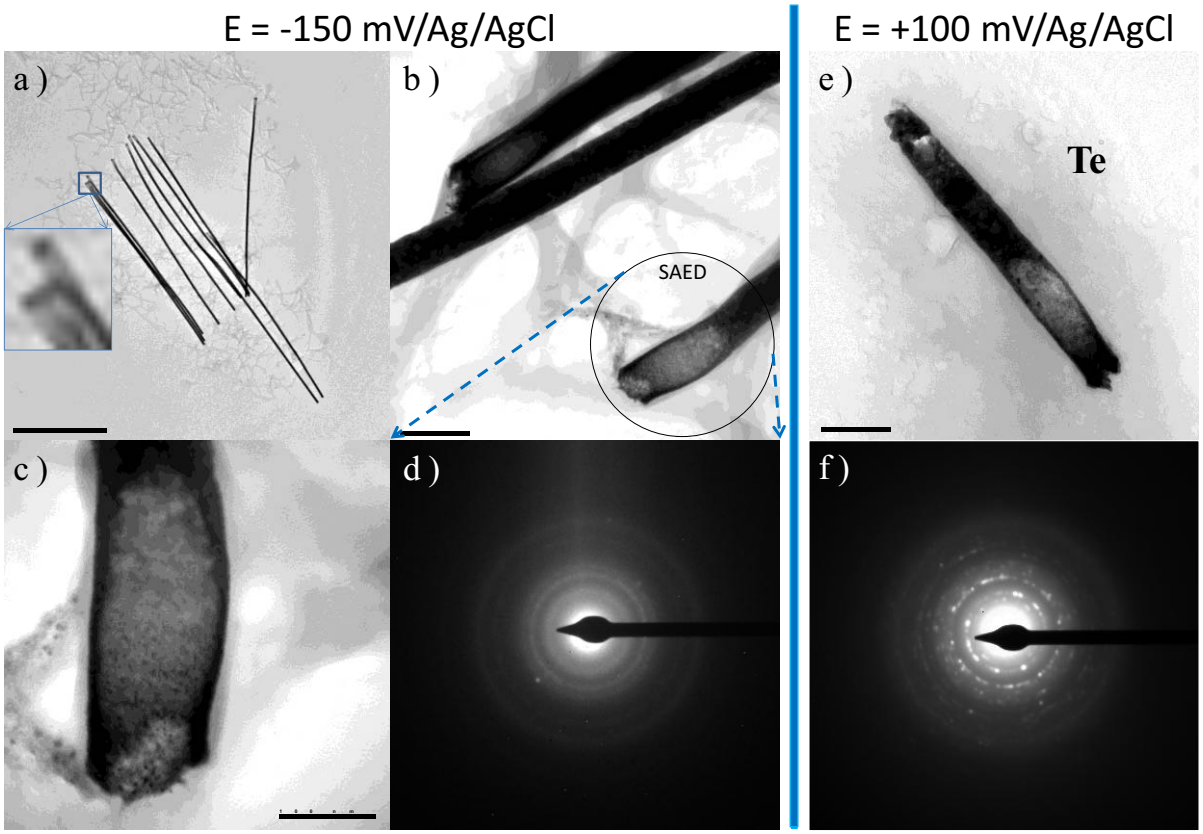


Figure 5.11 : Images en champ clair (a, b, c) et diffraction électronique (d) de la base d'un nanofil obtenu par électrodéposition potentiostatique à -150 mV/Ag/AgCl dans une membrane G120 dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 50 % v/v de DMSO, 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}. Image en champ clair (e) et cliché de diffraction (f) correspondent à un nanofil de tellure déposé à + 100 mV/Ag/AgCl.

Ce phénomène se manifeste également à -150 mV/Ag/AgCl ($C^{md}5$) sur l'ensemble des nanofils *(Figure 5.11a, b, c*). Nous pouvons aussi souligner la similarité avec les nanofils de tellure déposé à $C^{md}1$ *(e, f)*. La base semble définir un nanotube, ce qui doit être dû à une topologie particulière du platine à la base du nanofil.

L'enrichissement en tellure à la base des nanofils est à relier avec les systèmes électrochimiques en présence. En effet, selon les études analytiques du chapitre précédent, la formation de tellurure de bismuth est positionnée suivant un pic cathodique $C^{md}3$ à –100mV, tandis qu'une réaction surfacique correspondant à la réduction de Te^{IV}, est observée à +100mV ($C^{md}1$). En conséquence, lors de l'imposition du potentiel de dépôt (-100mV), et tant que la réaction est contrôlée par le transfert de charge, il peut y avoir formation simultanée de Te° et de Bi_2Te_3.

Afin de démontrer la relation avec le système $C^{md}1$ des méthodes impulsionnelles ont été définies.

5.4.3 Influence de croissances séquencées sur la base des nanofils :

Tout d'abord une synthèse a été réalisée en appliquant, successivement, une densité de courant constante (j= -127 µA.cm^{-2}), permettant d'initier l'électrodéposition au fond des pores, suivie d'un potentiel fixe (E=-100 mV). Le courant a été appliqué jusqu'à ce que le potentiel soit égal à -100mV, valeur ayant alors été définie pour compléter le remplissage des pores *(Figure 5.12)*.

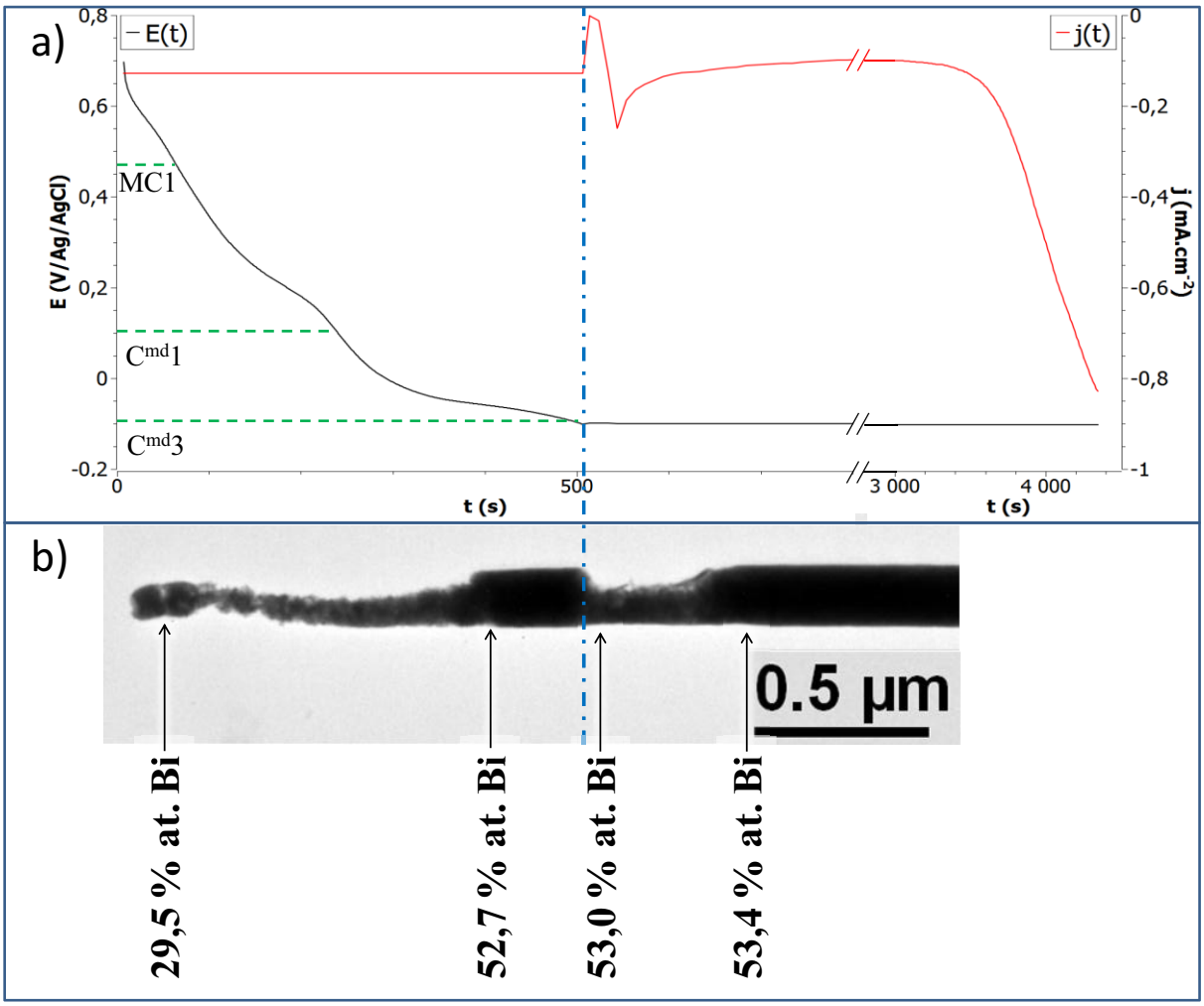


Figure 5.12 : (a) Chronoampérogramme et chronopotentiogramme pour l'électrodéposition de nanofils initiée à -127 µA.cm^{-2} pendant 500 s et suivie de la croissance à -100 mV/Ag/AgCl dans une membrane G120 avec un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 50 % v/v de DMSO, 20 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}. (b) La morphologie et les compositions de la base d'un nanofil sont présentées sur l'image en champ clair.

L'évolution du potentiel présentée sur le chronopotentiogramme *(Figure 5.12a)* montre que l'initiation de l'électrocristallisation met en jeu, successivement, trois réactions qui se distinguent de par leur potentiel : le système de la membrane (MC1), la réduction de Te^{IV} en Te^{0} ($C^{md}1$) puis la formation de tellurure de bismuth ($C^{md}3$). L'image en champ clair et les mesures EDX montrent que la base du nanofil est particulièrement fine, irrégulière et

essentiellement constituée de tellure. Le diamètre augmente ensuite progressivement jusqu'à atteindre le diamètre du pore. A ce niveau, la surface du nanofils est homogène et la composition est proche de sa valeur imposée par le régime diffusionnel. Le second amincissement correspond au passage du mode galvanostatique au mode potentiostatique, qui impliquait une brève coupure de la cellule électrochimique. Bien que ce temps de transition ne soit pas suffisamment long pour rééquilibrer la concentration des cations à l'électrode, celui-ci peut néanmoins conduire à la relaxation de la double couche. Ceci peut éventuellement expliquer l'obtention d'une morphologie irrégulière malgré l'homogénéité de la teneur en bismuth.

Ainsi, l'appauvrissement en bismuth semble être lié à la présence du système $C^{md}1$ et se manifeste avant que la réaction ne soit contrôlée par le transport de matière. D'autre part, l'irrégularité de la morphologie ne résulte pas uniquement de l'enrichissement en tellure mais apparaît suite à la relaxation de la surface de l'électrode et implique probablement des réactions surfaciques. Cette dernière observation suggère également que ce phénomène n'est pas uniquement limité à la surface de platine. Afin de vérifier cette hypothèse, une méthode d'électrodéposition pulsée a été appliquée. Celle-ci consistait en la répétition périodique d'une étape de déposition à -200 mV pendant 10 s, suivie de 100 s de pause à courant nul, cette pause devant permettre de relaxer la couche de diffusion. Les nanofils obtenus par cette méthode sont présentés sur la Figure 5.13.

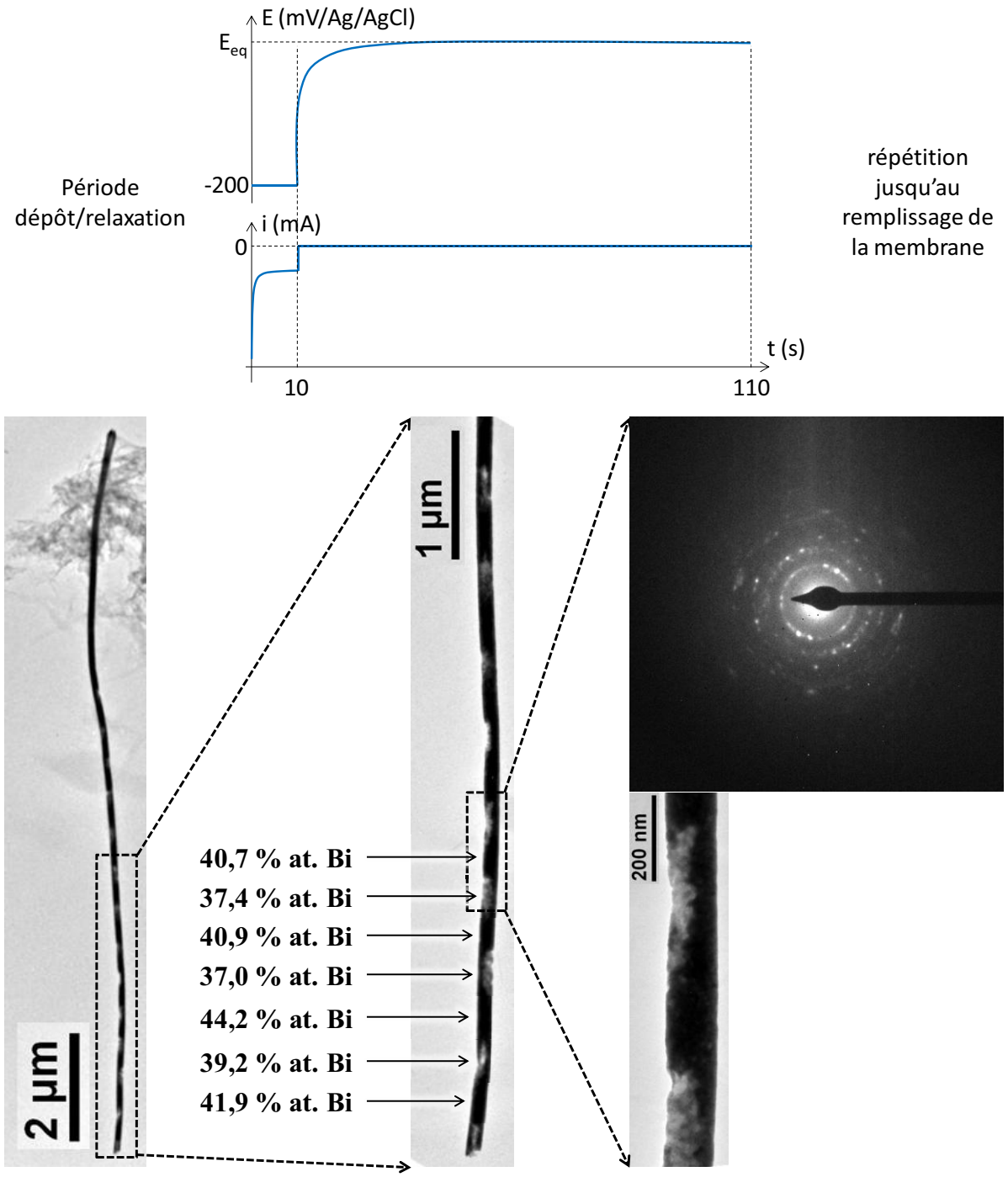


Figure 5.13 : Images en champ clair et mesures EDX ponctuelles réalisées le long du nanofil obtenu dans une membrane G120 dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 50 % v/v de DMSO, 15 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV} avec une méthode d'électrodéposition pulsée consistant en la répétition périodique d'une étape de déposition à -200 mV/Ag/AgCl pendant 10 s suivie d'une étape de relaxation de 100 s à courant nul.

Les images en champ clair *(Figure 5.13)* mettent en contraste des amincissements et des irrégularités qui affectent le diamètre et la morphologie du nanofils de façon périodique. En complément, les mesures EDX locales révèlent une fluctuation de la teneur en bismuth et confirment un enrichissement en tellure au sein des zones irrégulières. La diffraction électronique présente une structure polycristalline faiblement orientée.

Ces observations confirment que les variations de composition peuvent être corrélées avec les régimes de diffusion des cations et sont probablement liées à la formation simultanée de Te° et Bi_2Te_3 au cours du régime transitoire. D'autre part, ce phénomène n'est pas uniquement limité à l'ultra-microélectrode de platine. En effet, il se manifeste également lorsque celle-ci est totalement recouverte de tellurure de bismuth.

5.4.4 Amélioration de la base des nanofils :

Il a donc été montré que la morphologie et la composition des nanofils peuvent être affectées par la nature du substrat *(Figure 5.11)* et l'établissement du régime diffusionnel *(Figure 5.13)*, en relation avec le système du tellure $C^{md}1$ *(Figure 5.12)*. Deux stratégies visant l'homogénéisation de ces paramètres ont été étudiées : d'une part des méthodes d'électrodéposition pulsées et d'autre part, l'imposition d'un pulse initial permettant de compenser le déficit en bismuth au cours du régime transitoire.

Différentes séquences pulsées ont été testées, alternant des étapes de déposition et des pauses, permettant la relaxation des concentrations interfaciales, mais aucune n'ont donné de résultats satisfaisants concernant l'homogénéité des compositions, la régularité du diamètre et la qualité cristalline des nanofils.

La seconde piste envisagée consistait en l'application d'un pulse initial, de surtension élevée, dédié au processus de nucléation ainsi qu'à l'établissement du régime de diffusion. Il a été vu antérieurement, qu'il est possible d'augmenter la teneur en bismuth dans les nanofils en imposant un potentiel plus négatif, ce qui est cohérent avec les études du comportement électrochimique et la position, sur l'échelle des potentiels, des différents systèmes. Ainsi, l'électrodéposition a été initiée à -300 mV/Ag/AgCl pendant 2 s. Cette valeur correspond à une surestimation du temps t_e, ayant été défini comme correspondant à la durée nécessaire pour que la couche de diffusion s'étende jusqu'à l'extrémité du pore.

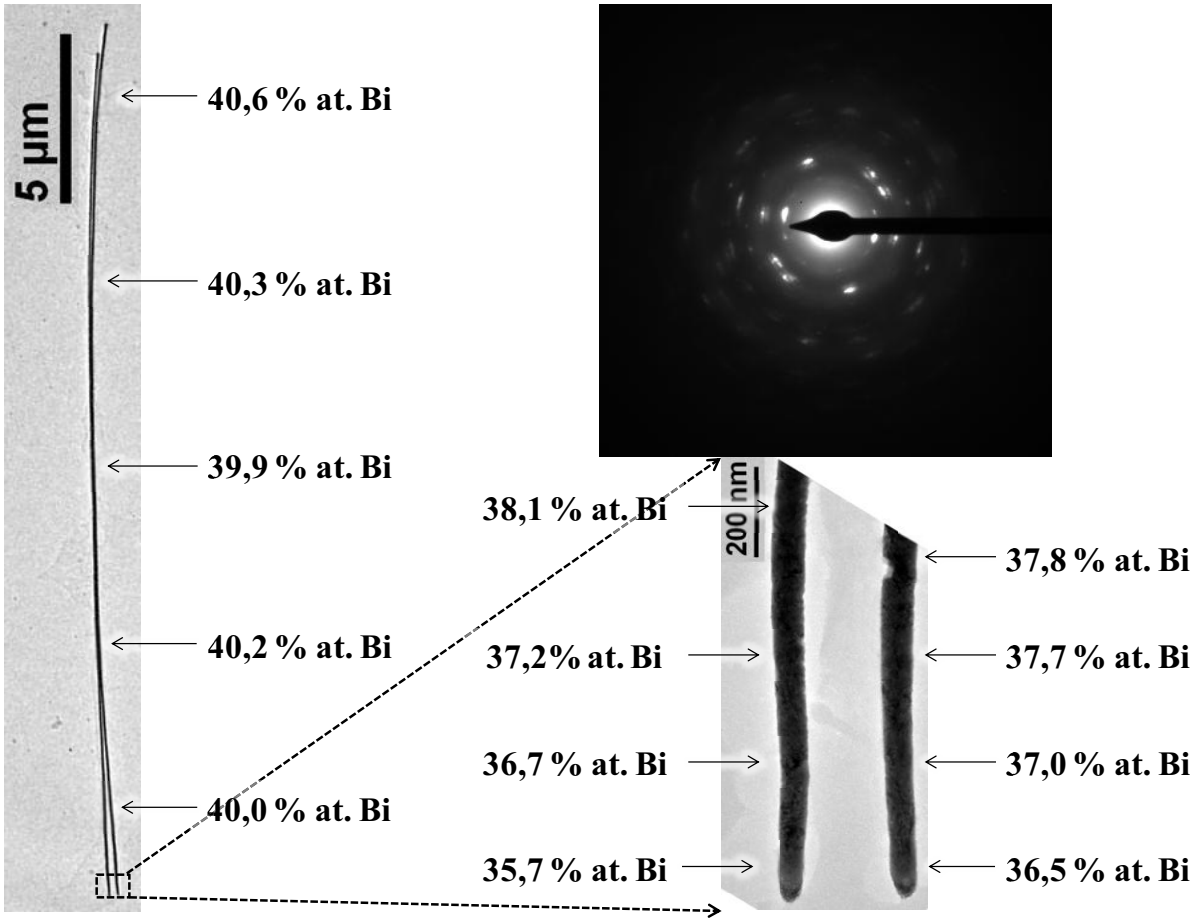


Figure 5.14 : Images en champ clair et mesures EDX ponctuelles réalisées le long de nanofils obtenus dans une membrane G60 dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 50 % v/v de DMSO, 15 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}. L'électrodéposition a été initiée à -300 mV/Ag/AgCl pendant 2 s puis s'est poursuivie à -100 mV/Ag/AgCl jusqu'au remplissage. Le cliché de diffraction correspond à la zone présentée dans le zoom.

Les images en champ clair et le cliché de diffraction *(Figure 5.14)* démontrent une amélioration sensible de la morphologie et la texture de la base des nanofils. En effet, leur diamètre et leur surface sont plus homogènes et le diagramme de diffraction traduit une plus forte orientation (absence d'anneaux), pouvant résulter d'un nombre de grains moins important dans la zone analysée. Une légère amélioration de la composition peut être constatée à la base du nanofils, plus particulièrement à son extrémité. Il subsiste néanmoins, un excès de tellure. Des analyses en champ sombre d'un nanofil du même échantillon sont présentées Figure 5.15.

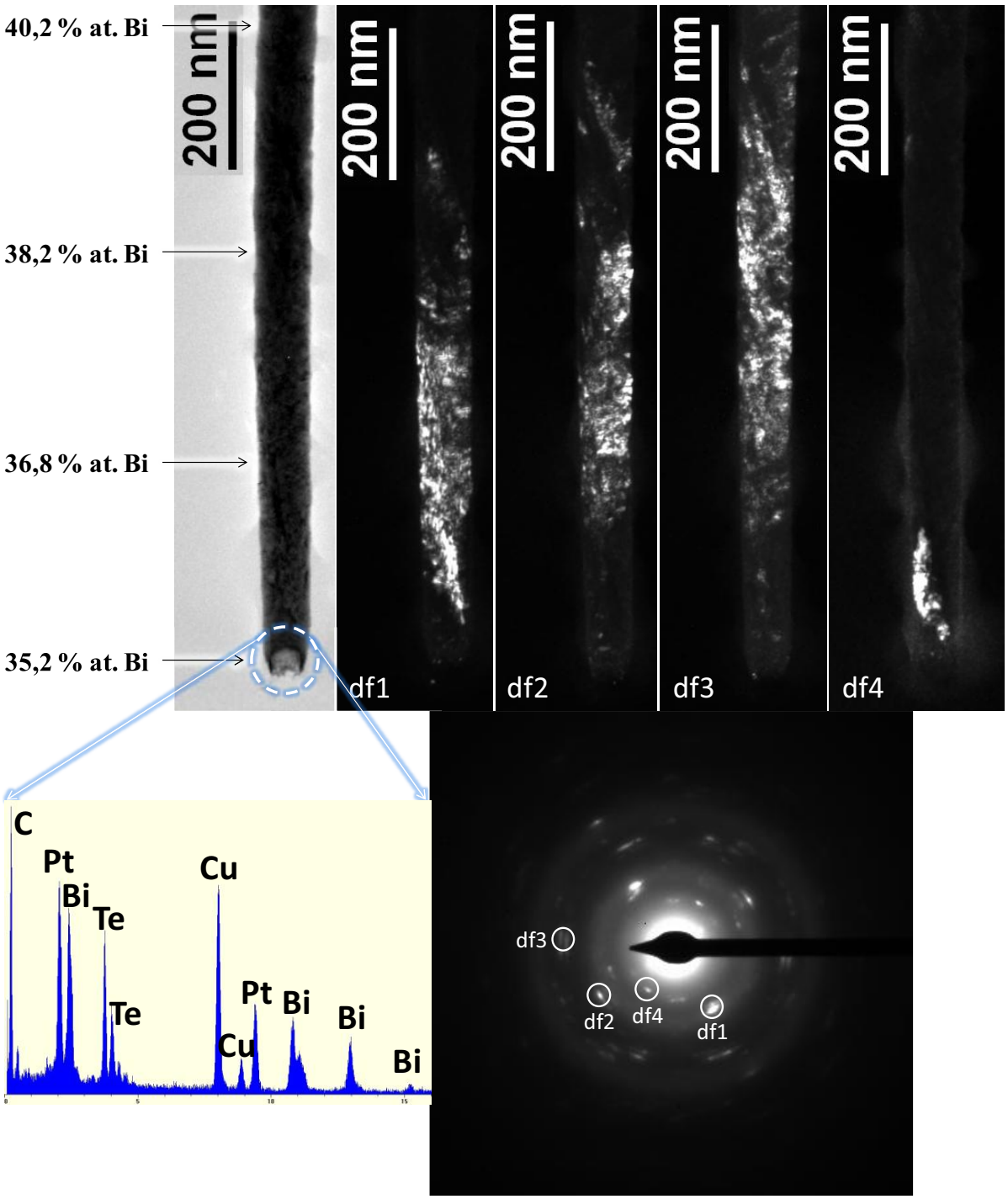


Figure 5.15 : Images en champ clair, mesures EDX et images en champ sombre reformées par les faisceaux diffractés indiqués sur le cliché de diffraction. Le nanofils observé a été déposé dans une membrane G60 à partir d'un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 50 % v/v de DMSO, 15 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}. L'électrodéposition a été initiée à -300 mV/Ag/AgCl pendant 2 s puis s'est poursuivie à -100 mV/Ag/AgCl jusqu'au remplissage.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer la présence de platine à l'extrémité du nanofil, vérifiée par EDX, et prouvant que l'intégralité de la base est présente. Les valeurs de composition sont relativement proches de Bi_2Te_3 et le cliché de diffraction et les images en champ sombre révèlent une structure polycristalline. Les images DF montrent de larges zones

claires pouvant correspondre à plusieurs grains, soit à des grains uniques marqués de défauts cristallographiques.

Ce procédé, ayant conduit à des résultats encourageants, a été appliqué à l'électrodéposition de nanofils de 30 nm dans les membranes G30. L'initiation de l'électrodéposition a été réalisée à -300 mV/Ag/AgCl pendant 2 s puis la croissance a été poursuivie à -110 mV/Ag/AgCl jusqu'au remplissage *(Figure 5.16)*.

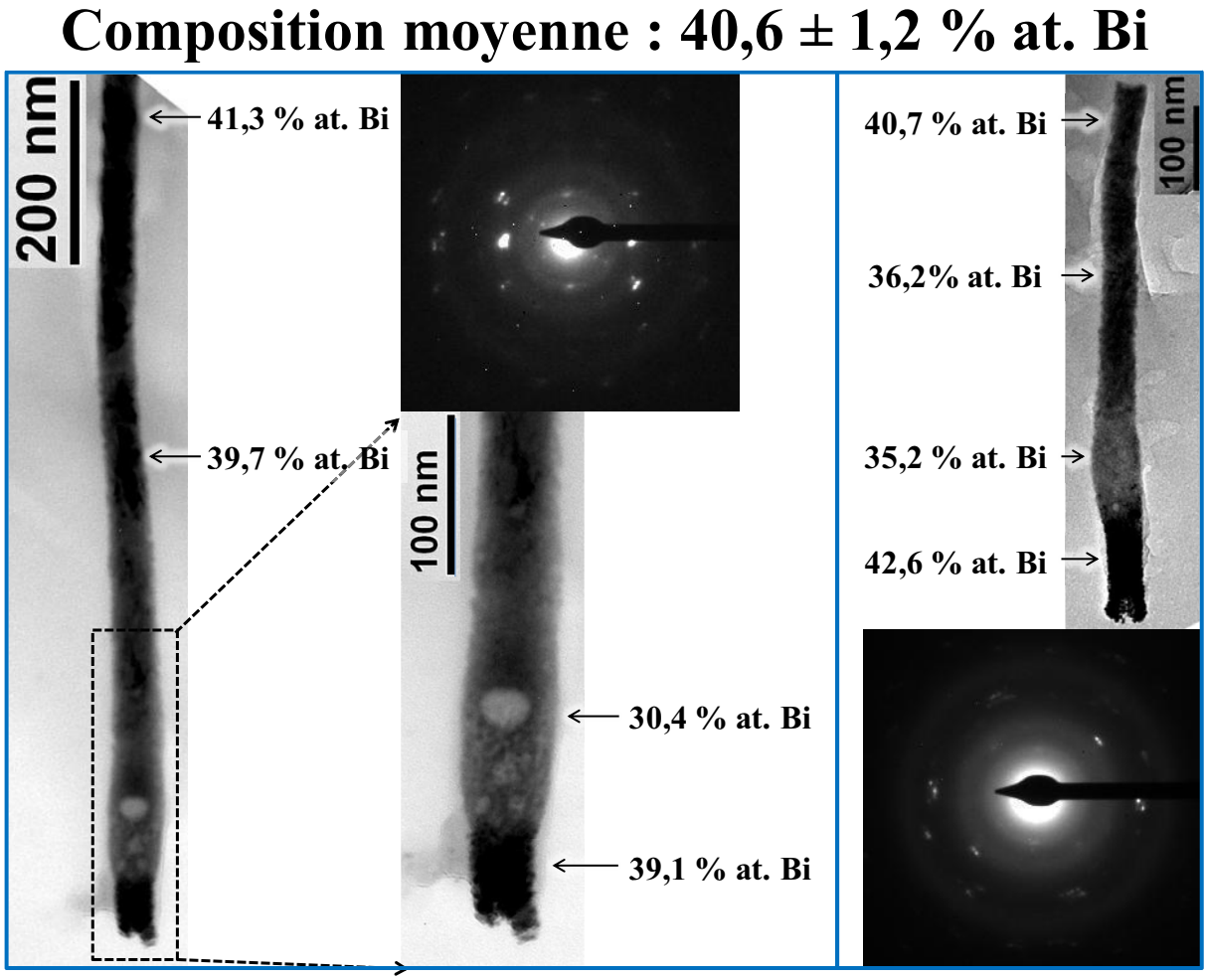


Figure 5.16 : Images en champ clair, clichés de diffraction et mesures EDX ponctuelles à la base de nanofils obtenus dans une membrane G30 dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 50 % v/v de DMSO, 15 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}. L'électrodéposition a été initiée à -300 mV/Ag/AgCl pendant 2 s puis s'est poursuivie à -110 mV/Ag/AgCl jusqu'au remplissage.

La Figure 5.16 montre la base de nanofils électrodéposés dans les membranes G30. Les contrastes d'absorption mettent en évidence des changements de composition, vérifiés par les analyses EDX localisées. Ainsi les enrichissements en bismuth sont observés sur des zones sombres tandis que les zones plus claires présentent un excès de tellure. Sur les deux nanofils, un excès en bismuth est observé à l'extrémité inférieure du nanofil, correspondant à l'impulsion initiale, tandis que la seconde partie présente un excès de tellure qui s'atténue sur environ 500 nm.

Ce procédé permet donc d'améliorer la morphologie et de contrôler la composition du dépôt formé au cours du régime transitoire. Toutefois, les résultats ont montré des comportements différents à plus faible diamètre, marqués par des gradients de composition plus importants. Finalement, des développements supplémentaires sont à mener pour définir des séquences d'électrodéposition conduisant à la composition souhaitée sur l'intégralité du dépôt ; ce qui nécessiterait probablement la programmation de rampes de potentiel.

5.4.5 Bilan :

L'optimisation des nanofils a consisté, tout d'abord, en l'ajustement de leur composition globale. Les résultats ont révélé une tendance similaire à celle observée sur électrode planaire. Ainsi, un enrichissement en bismuth peut être obtenu en augmentant le rapport des concentration $[Bi^{3+}]/[Te^{IV}]$ de l'électrolyte ou encore en diminuant le potentiel de dépôt. Finalement, dans les membranes G60 et G120, des nanofils stœchiométriques peuvent être obtenus à -100 mV/Ag/AgCl dans des électrolytes mixtes contenant 15 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}. Si aucune influence du diamètre ne semble se manifester au-delà de 60 nm, il faut signaler néanmoins, pour des mêmes conditions de synthèse, un léger déficit en bismuth pour les plus petits diamètres (G30). Ces résultats suggèrent que la diffusion des cations bismutheux est plus affectée par la présence de la matrice que les cations de tellure. Ceci est en accord avec les variations respectives des coefficients de diffusion des cations *(p123)*.

Par ailleurs, cette hypothèse est en accord avec l'augmentation de la teneur en bismuth mesurée dans les têtes de débordement des nanofils. En effet, bien que la composition soit homogène sur la quasi-totalité de la longueur des structures, les analyses locales de composition ont révélé un enrichissement en bismuth à l'extrémité supérieure.

D'autre part, un enrichissement en tellure a été observé à l'extrémité inférieure, à proximité du substrat de platine. Cette base, qui s'étend sur environ 800 nm, présente une morphologie irrégulière et une taille de grains réduite.

Afin d'identifier l'origine de l'enrichissement en tellure à la base des nanofils, des méthodes d'électrodéposition séquencée ont été mises en œuvre, à potentiel et/ou à courant imposé. Il est ressorti de ces études que cette déviation est liée au pré-pic $C^{md}1$, attribué à la réduction du tellure, et qu'elle semble uniquement se manifester au cours du régime transitoire, lorsque que la réaction n'est pas limitée par le transport de matière.

Deux stratégies ont alors visé l'homogénéisation de la composition et de la morphologie de cette extrémité ; des électrodépositions pulsées ou l'application d'une impulsion initiale à surtension plus importante. Cette seconde méthode, qui a présenté des résultats encourageants, a consisté à appliquer une impulsion initiale à potentiel moins élevé, afin de favoriser la réduction du tellurure de bismuth ($C^{md}3$) par rapport à celle du tellure ($C^{md}1$). Ainsi, une impulsion initiale à -300 mV/Ag/AgCl pendant 2 s a conduit à l'homogénéisation de la morphologie et a permis de limiter l'excès de tellure à l'extrémité inférieure des nanofils électrodéposés dans les membranes G60. Les résultats dans les membranes G30 ont montré que la composition est plus sensiblement affectée par l'application du pulse initial et que celle-ci peut être homogénéisée en établissant une séquence d'électrodéposition potentiostatique adaptée aux conditions de synthèse.

5.5 Orientations cristallographiques :

5.5.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

Afin d'étudier l'orientation cristallographique, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des membranes remplies de tellurure de bismuth. L'analyse par DRX consiste à étudier la réflexion de rayons X sur les plans cristallographiques d'un solide en fonction de l'angle d'incidence du faisceau monochromatique :

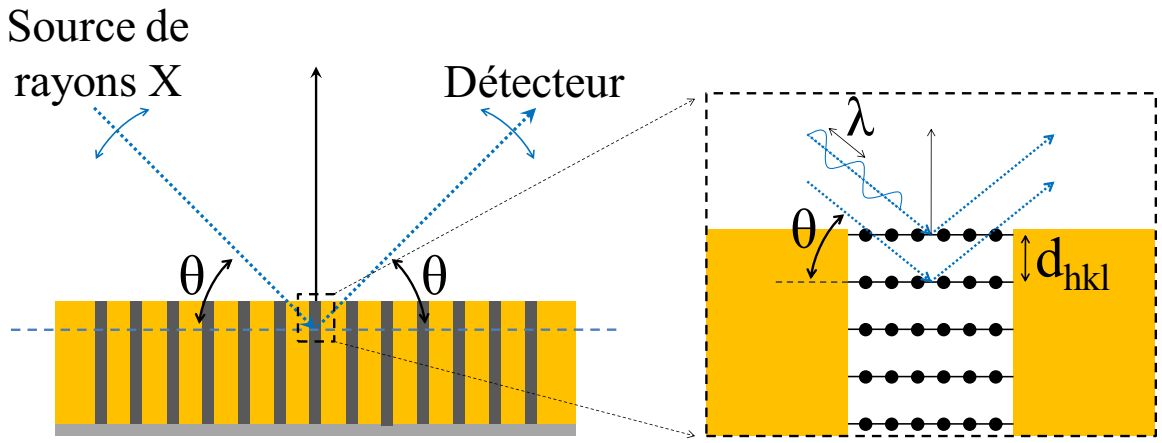


Figure 5.17 : schéma de principe de l'analyse par DRX en mode 2θ.

L'angle θ, formé entre l'onde incidente et le plan diffractant, est relié à la distance inter-réticulaire par la loi de Bragg :

$$2.d_{hkl}.sin\theta = n.\lambda \qquad \textit{(eq 5.1)}$$

Les caractérisations par DRX ont été réalisées avec le diffractomètre *Bruker D8 Advance*. La source de rayons X utilisée était une anode α-Cu, dont les longueurs d'onde produites correspondent aux transitions électroniques $K_{\alpha 1}$ (λ_1 = 1,54060 Å) et $K_{\alpha 2}$ (λ_2 = 1,54443 Å). Néanmoins, seule la longueur d'onde de $K_{\alpha 1}$ a été retenue pour l'exploitation, le logiciel permettant de soustraire l'intensité de la seconde. Afin d'obtenir une information statistique sur un grand nombre de nanofils, des membranes de grande dimension, de 47 mm de diamètre, ont été utilisées. L'électrodéposition a été prolongée au-delà du remplissage des premiers pores, indiqué par l'élévation du courant cathodique, dans le but d'obtenir un remplissage optimal. Toutefois, le dépôt émergeant de la matrice a été retiré par polissage mécanique afin d'éviter que celui-ci ne perturbe l'information issue des nanofils enrobés. Les échantillons ont été fixés sur des lames de verre, à plat, de telle sorte à ce que le plan membrane soit perpendiculaire à l'axe de diffraction. L'orientation des pores présentant une très faible inclinaison par rapport à cet axe [167, 188], inférieure à 1°, seuls les plans perpendiculaires à l'axe des nanofils peuvent se trouver en position de diffraction.

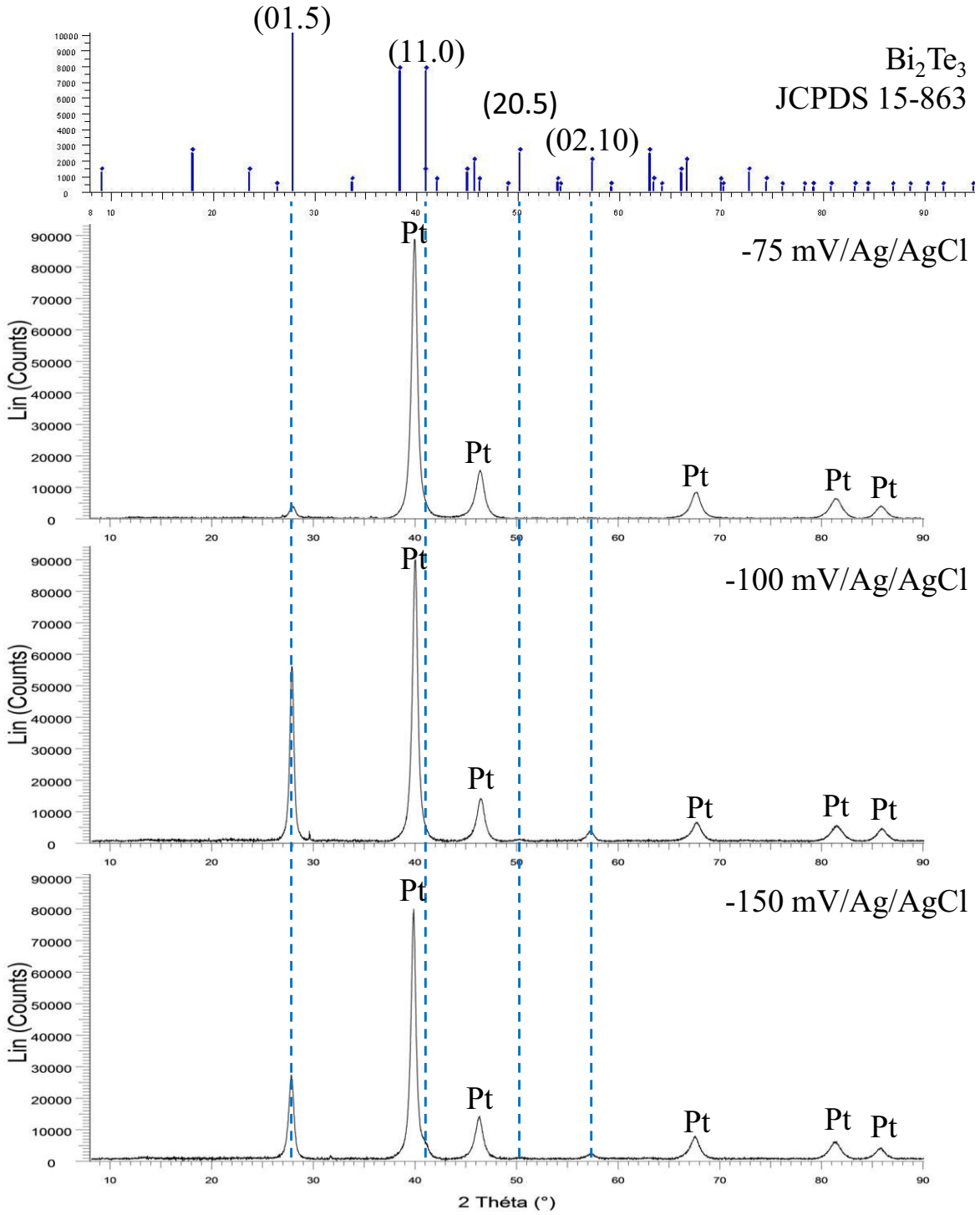


Figure 5.18 : clichés de diffraction des rayons X de membranes de type G60 remplies par électrodépositions potentiostatiques à -75, -100 et -150 mV/Ag/AgCl dans un électrolyte d'acide nitrique 1 M, de DMSO (50% v/v), de 10 mM de Te^{IV} et de 15 mM de Bi^{3+}.

Les clichés de DRX enregistrés sur des réseaux de nanofils électrodéposés à -75, -100 et -150 mV/Ag/AgCl, sont présentés Figure 5.18. Sur la base de la fiche JCPDS de Bi_2Te_3 *(JCPDS 15-863)*, seules les raies correspondantes aux plans (01.5) et (02.10) apparaissent avec une intensité significative. Cette observation indique que les plans perpendiculaires à l'axe de croissance sont, majoritairement, les plans de la famille (01.5). Les intensités

relatives de ses pics par rapport à la réponse du substrat de platine montrent que la densité de plans (01.5) disposés perpendiculairement à l'axe de croissance est plus importante pour l'électrodéposition à -100 mV/Ag/AgCl, indiquant une orientation préférentielle plus marquée. D'autre part, la présence du troisième pic, d'intensité minoritaire, montre également la présence de plans (20.5), inclinés de 55,77° par rapport aux plans (01.5) au sein de la maille hexagonale. Pour l'échantillon obtenu -150 mV, nous pouvons noter que le pic majoritaire attribué au platine présente un épaulement dont la position correspond aux plans (11.0) du tellurure de bismuth.

Il ressort de ces analyses une orientation préférentielle selon les plans (01.5). L'échantillon conduisant au composé stœchiométrique présente la meilleure qualité cristalline, avec peu de pics supplémentaires à la famille de plans {01.5} et avec des intensités relatives les plus élevées.

5.5.2 Diffraction électronique en transmission :

Afin de valider l'existence d'une orientation de croissance préférentielle sur toute la longueur du nanofil, des analyses par SAED ont été réalisées le long de nanofils stœchiométriques de 60 nm de diamètre :

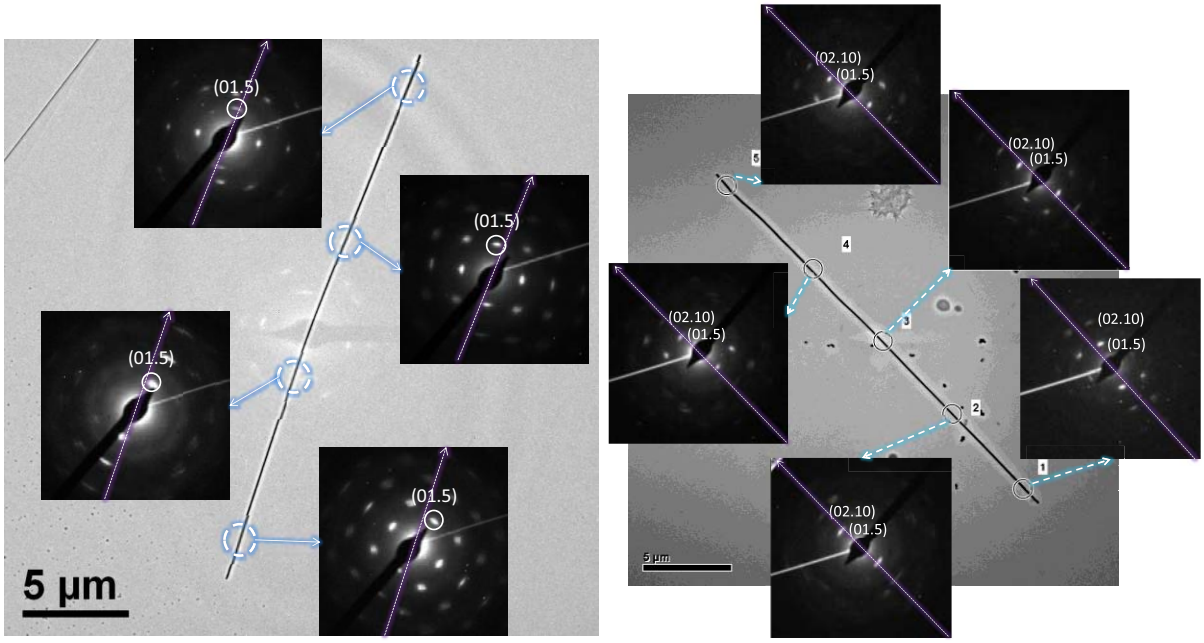


Figure 5.19 : images en champ clair et clichés de diffraction d'orientation corrigée, de nanofils déposés à -100 mV/Ag/AgCl dans une membrane G60 avec un électrolyte d'acide nitrique 1 M, de DMSO (50% v/v), de 10 mM de Te^{IV} et de 15 mM de Bi^{3+}.

La Figure 5.19 montre que les plans (01.5) ne sont pas rigoureusement perpendiculaires à l'axe des nanofils et présentent, selon les zones analysées, des inclinaisons aléatoires pouvant atteindre 16°. D'autre part, les traces de ces plans définissent des arcs de cercle démontrant de faibles désorientations au sein d'une même zone d'analyse (Ø 800 nm). Toutefois, les résultats confirment une tendance similaire quels que soient les nanofils et sur toute leur longueur

5.5.3 Bilan et discussion :

Les analyses par diffraction des rayons X de nanofils de tellurure de bismuth ont révélées une orientation de croissance préférentielle perpendiculaire aux plans (01.5) pour les trois conditions de synthèse étudiées. Néanmoins, il apparait que cette orientation est plus fortement marquée pour l'électrodéposition à – 100 mV/Ag/AgCl, correspondant au potentiel du pic $C^{md}3$. En effet, les intensités relatives de ces pics sont plus faibles pour les synthèses à -75 et -150 mV/Ag/AgCl. D'autre part, à -150 mV/Ag/AgCl, le cliché de diffraction présente également un signal attribué aux plans (11.0) de la structure de Bi_2Te_3, indiquant, pour ce potentiel, l'existence de plusieurs orientations cristallographiques au sein d'un même réseau de nanofils.

Les diffractions électroniques en transmission réalisées le long de nanofils stœchiométriques (-100 mV/Ag/AgCl) ont montré que l'orientation perpendiculaire aux plans (01.5) prédomine sur toute la longueur des nanofils et pour tous les nanofils étudiés. Toutefois, les clichés SAED ont révélé que ces plans ne sont pas rigoureusement perpendiculaires à l'axe de croissance sur l'ensemble d'un nanofil. En effet, l'angle formé entre le plan et cet axe est aléatoire et peut atteindre jusqu'à 16° selon les zones analysées.

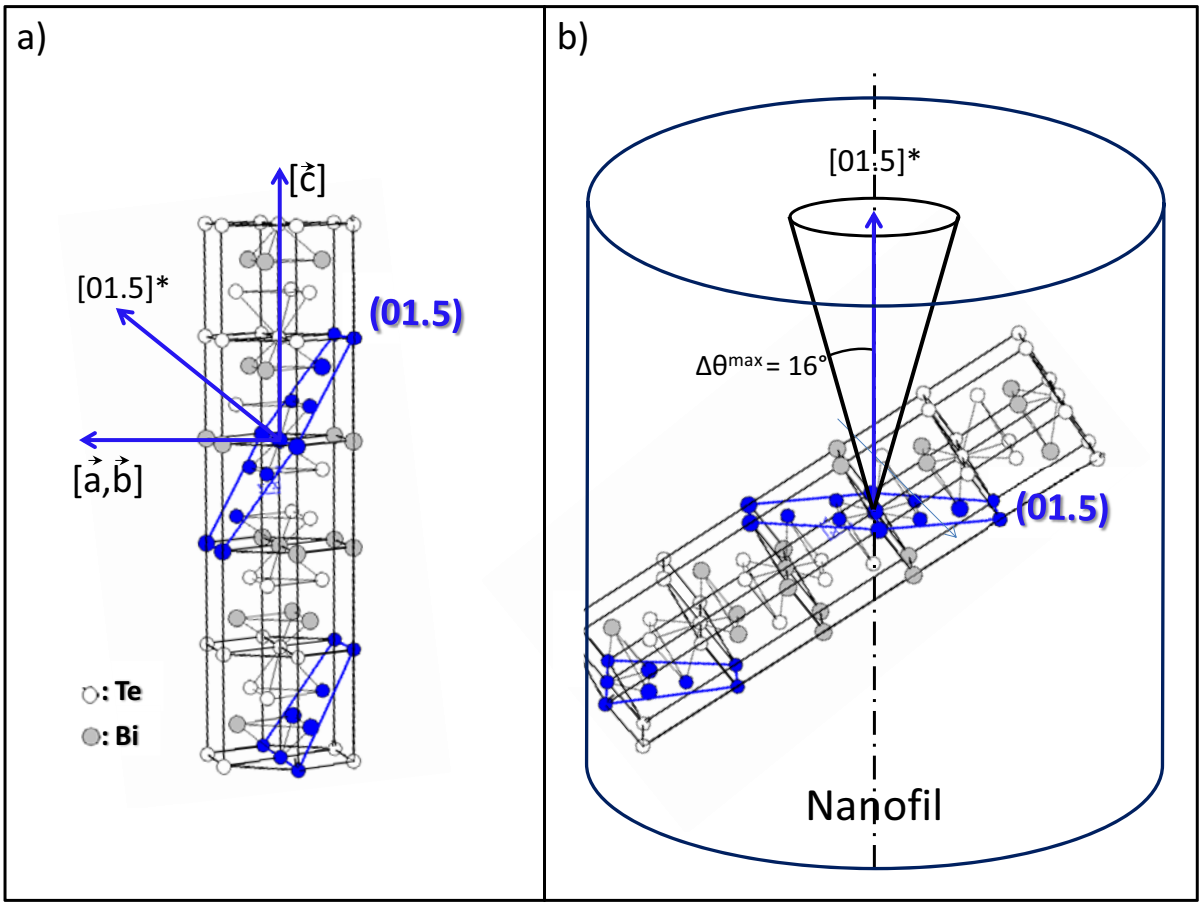


Figure 5.20 : (a) représentation de la maille hexagonale de Bi_2Te_3 avec mise en évidence des plans (01.5) et (b) disposition de ces plans par rapport à l'axe de croissance du nanofil (échelle non contractuelle).

Les plans (01.5) sont des plans denses de la structure de Bi_2Te_3 qui alternent successivement une rangée de chacun des plans parallèles au plan basal. Ce plan est donc constitué de rangées de bismuth et de tellure qui se succèdent selon le quintet $Te^{(1)}$-Bi-$Te^{(2)}$-Bi-$Te^{(1)}$ *(Figure 5.20a)*. Le plan (01.5) définit un angle de 42,71° avec l'axe $\vec{c}$, direction perpendiculaire aux plans basaux, moins favorables aux propriétés thermoélectriques ($Z_{\perp} < Z_{\parallel}$) [73]. Les plans basaux (00.l), dont les directions parallèles présentent le maximum de facteur de mérite, décrivent un angle de 31,96° avec la normale aux plans (01.5). En considérant les désorientations des plans (01.5), les plans basaux peuvent donc définir un angle compris entre 15,96° et 47,96° par rapport à l'axe des nanofils, direction pour laquelle les propriétés thermoélectriques peuvent être mesurées.

Il serait alors intéressant, pour les travaux futurs, de définir des conditions de synthèse conduisant à une croissance préférentielle parallèle aux plans de clivage. Cela implique que des plans d'indices (hk.0) soient perpendiculaires à l'axe du nanofil, comme cela a pu être faiblement observé pour l'électrodéposition à -150 mV/Ag/AgCl. Il semblerait alors adapté d'étudier l'influence de la composition et du potentiel de déposition sur l'orientation cristallographique des nanofils ainsi que les répercutions sur leurs propriétés thermoélectriques.

5.6 Caractérisations physiques :

Les caractérisations des propriétés thermoélectriques peuvent être abordées suivant deux approches : les mesures directes sur membranes remplies ou les mesures sur nanofils uniques, isolés.

5.6.1 Mesures thermoélectriques :

Les mesures thermoélectriques de membranes remplies nécessitent l'établissement d'un contact électrique des deux extrémités des nanofils, réalisé ici sur chacune des deux faces du polymère. Le contact sur la face inférieure est assuré par le substrat de platine tandis que celui de la face supérieure est réalisé par la couche de débordement de tellurure de bismuth, poursuivie après l'électrodéposition des nanofils. Bien que cette couche conduise à une réponse thermoélectrique, son épaisseur est suffisamment faible (1 à 5 µm) devant celle des membranes (30 µm) pour que sa contribution soit négligeable (faible gradient thermique).

5.6.1.1 Coefficient Seebeck :

Les mesures ont été réalisées par D. Bourgault (Institut NEEL, Grenoble, France) selon leurs travaux [222]. La détermination du coefficient Seebeck consiste à déterminer la tension produite, en circuit ouvert, d'une membrane soumise à un gradient thermique connu.

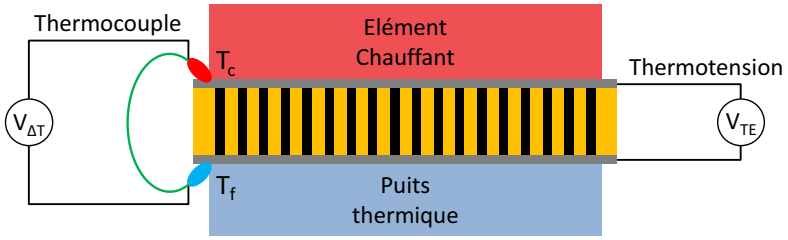


Figure 5.21 : Schéma de principe du montage employé pour les mesures de coefficient Seebeck.

Des nanofils de tellurure de bismuth stœchiométriques ont été électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl dans des membranes G60 avec un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 15 mM de Bi^{3+}, 10 mM de Te^{IV} et 50 % volumique de DMSO. Parmi les échantillons, trois présentaient des résistances suffisamment faibles pour permettre la mesure. Les valeurs obtenues étaient de -21, -31 et -36 $\mu V.K^{-1}$, caractérisant un semiconducteur de type n. Ces faibles valeurs peuvent être expliquées soit par des contacts électriques trop résistifs, perturbant alors les mesures, soit par une composition et/ou variations de composition non favorables à cet effet. Néanmoins, ces mesures ont prouvé la faisabilité de la méthode et il serait intéressant de l'étendre pour d'autres conditions de synthèse (diamètre de pores, composition des nanofils, cristallinité).

5.6.1.2 Génération thermoélectrique :

Les mesures de génération thermoélectrique ont été réalisées par L. Gravier (LAPTE/MNT, HEIG-Vd, Yverdon, Suisse). Afin d'évaluer la capacité de génération thermoélectrique, des membranes remplies soumises à un gradient de température ont été connectées à une résistance de charge variable. Pour un gradient thermique constant, la tension de sortie est mesurée en fonction de la résistance de charge R_{load} et permet ainsi de déduire la puissance électrique utile.

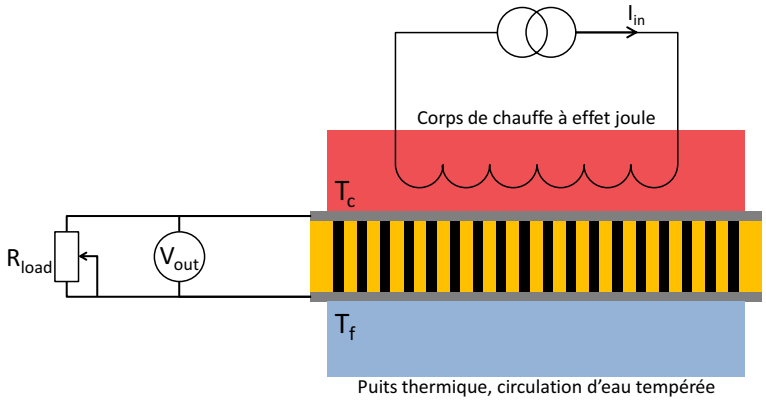


Figure 5.22 : Principe du montage utilisé pour les mesures de génération thermoélectrique.

Des nanofils de tellurure de bismuth électrodéposés à -100 mV/Ag/AgCl dans des membranes G60 avec un électrolyte d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+}, 10 mM de Te^{IV} et 50 % volumique de DMSO. La première étape consiste en la mesure de la thermotension, à circuit ouvert, en fonction du courant qui parcourt le corps de chauffe à effet joule.

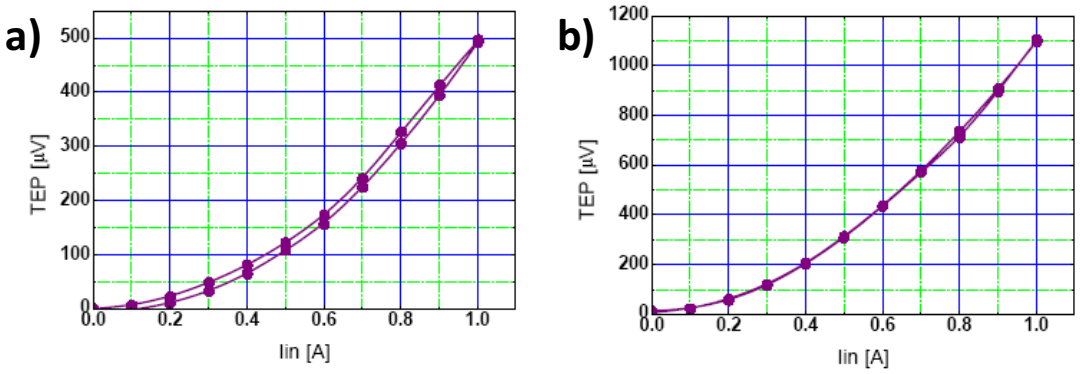


Figure 5.23 : établissement de la source chaude à circuit ouvert, mesure de la thermotension en fonction du courant électrique qui parcourt le corps de chauffe. Membranes G60 remplie par électrodéposition à -100 mV/Ag/AgCl dans des électrolytes d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV} (a) sans DMSO, (b) avec DMSO (50 % v/v).

Lorsque le gradient thermique est à l'équilibre, pour une puissance de chauffe de 1 W, le circuit est alors fermé et la tension de sortie est mesurée aux bornes de la résistance de charge et en fonction de sa valeur. Il apparait sur la Figure 5.23, que la thermotension mesurée pour une même puissance de chauffe est deux fois plus importante pour les nanofils élaborés en milieu DMSO.

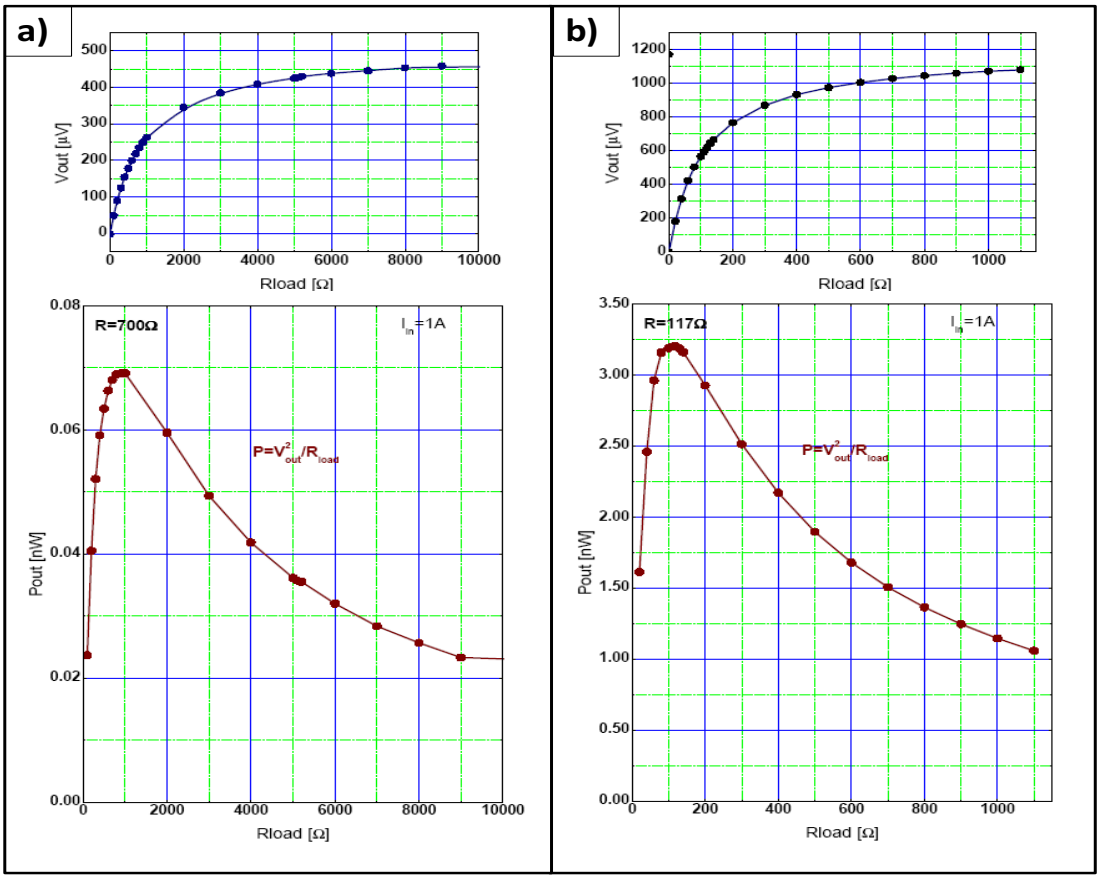


Figure 5.24 : en circuit fermé, mesure de la tension et de la puissance de sortie en fonction de la valeur de la résistance de charge. Membranes G60 remplie par électrodéposition à -100 mV/Ag/AgCl dans des électrolytes d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV} (a) sans DMSO, (b) avec DMSO (50 % v/v).

La tension de sortie *(Figure 5.24)* décrit une allure logarithmique avec la résistance de charge et converge vers la valeur de la thermotension (circuit ouvert). Les courbes de puissance ont ensuite été calculées par :

$$P = \frac{V_{out}^2}{R_{load}} \qquad \textit{eq 5.2}$$

Les puissances obtenues affichent rapidement un maximum, pour une résistance de charge donnée, puis diminuent progressivement. D'après l'eq 1.16 *(p16)*, la puissance maximale que peut fournir un générateur thermoélectrique est donnée lorsque sa résistance interne est égale à sa résistance de charge. Les courbes de puissances peuvent alors être normalisées en définissant le rapport R_{load}/R_{int} en abscisse *(Figure 5.25)* :

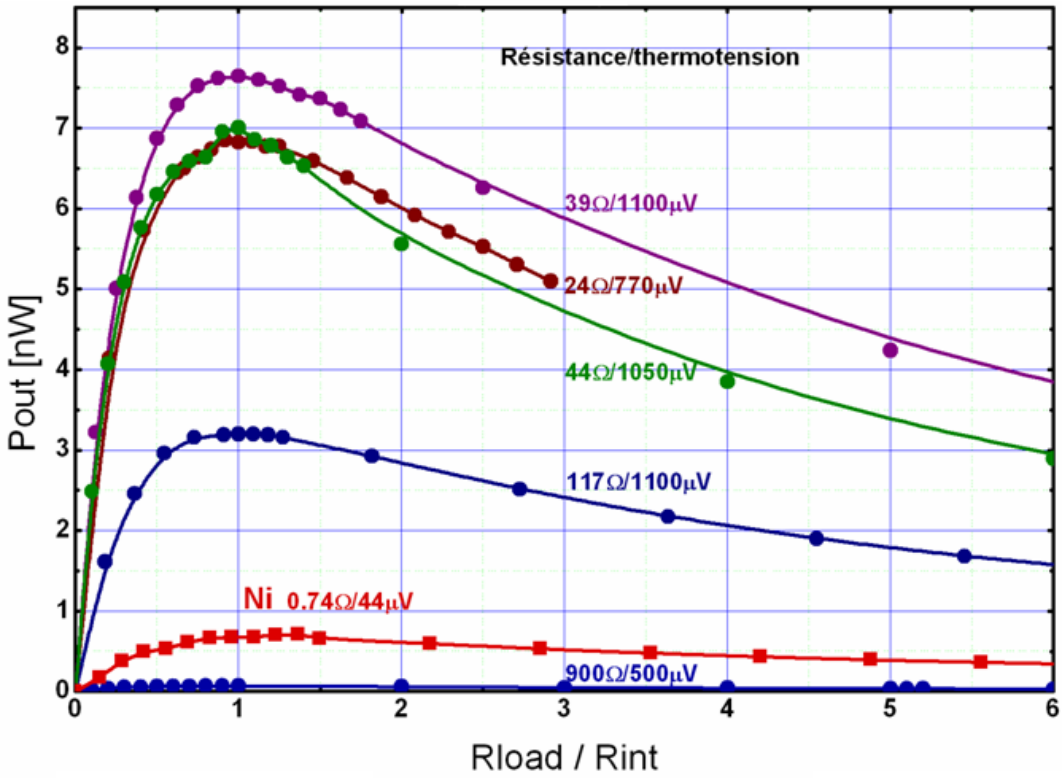


Figure 5.25 : comparaison des puissances de sorties en fonction du rapport Rload/Rint pour des membranes G60 (0,785 cm²) remplies par électrodéposition à -100 mV/Ag/AgCl dans des électrolytes d'acide nitrique 1 M contenant 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV} sans DMSO (900 Ω) et avec DMSO (50 % v/v) (courbes au-dessus de la référence Ni 0.74 Ω).

Les résultats *(Figure 5.24, Figure 5.25)* montrent que les résistances internes les plus faibles ont été obtenues pour les électrodépositions réalisées en présence de DMSO. Ceci confirme l'apport de cet additif sur le taux de remplissage et que cela permet amplement de compenser la diminution de la taille des grains. Il apparait également qu'une résistance interne faible est favorable à la génération thermoélectrique. En effet, les puissances de sorties maximales ont été mesurées pour les électrodépositions en milieu DMSO, avec une valeur maximale d'environ 7,7 nW pour une surface de 0,785 cm². Les résultats enregistrés pour les membranes remplies en milieu aqueux présentent uniquement de faibles puissances inférieures à 0,1 nW/cm².

Cela démontre donc l'apport du DMSO sur l'efficacité finale de nanocomposites membrane/nanofils thermoélectriques. Toutefois, les valeurs de résistance mesurées restent particulièrement élevées par rapport aux valeurs attendues, de l'ordre du mΩ pour les longueurs, diamètre et densité de pores considérés. Cela semble être lié à des problèmes de continuité électrique au niveau du substrat, des nanofils, ou de la couche de débordement.

5.6.2 Mesure de diffusivité thermique

5.6.2.1 Introduction :

Les mesures de diffusivité thermique ont été réalisées par la méthode flash sur des membranes remplies. Une démarche comparable avait été proposée par Borca et al. [31] dans le cas de matrice d'alumine poreuse remplie de nanofils de Bi_2Te_3 de 40 nm de diamètre. Selon leurs résultats, la conductivité thermique des nanofils de tellurure de bismuth serait inférieure à celle de l'alumine et réduite au moins d'un ordre de grandeur par rapport aux matériaux massifs. Plus tard, Chen et al. [32] ont adopté la même méthode et annoncent une conductivité thermique de 0,75 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour des nanofils de 120 nm de diamètre, soit trois fois plus faible que celle du matériaux massif.

5.6.2.2 Méthode :

Pour cette méthode, la surface frontale d'un échantillon est soumise à une très courte impulsion lumineuse (lampe Xénon), apportant un paquet d'énergie thermique à la surface. Cette énergie se propage ensuite au sein de l'échantillon jusqu'à la face opposée. L'élévation de température résultant sur cette face est mesurée à l'aide d'un détecteur infrarouge et permet la détermination de la diffusivité thermique de l'échantillon ou d'une des couches qui le compose. Celle-ci est alors déterminée par identification du thermogramme théorique issu d'un modèle.

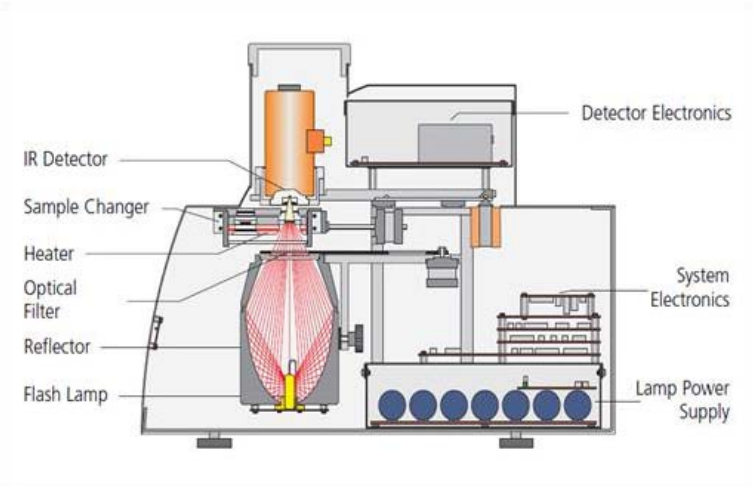


Figure 5.26 : vue détaillée de l'appareil flash laser LFA 447.

Pour l'appareil LFA-447, représenté par la Figure 5.26, l'impulsion de lumineuse est produite au moyen d'une lampe flash au xénon. Le rayonnement mesuré par le détecteur IR

sur la face arrière est retranscrit en tension *(Figure 5.27)*, dont l'évolution est caractéristique de la température de la surface de l'échantillon.

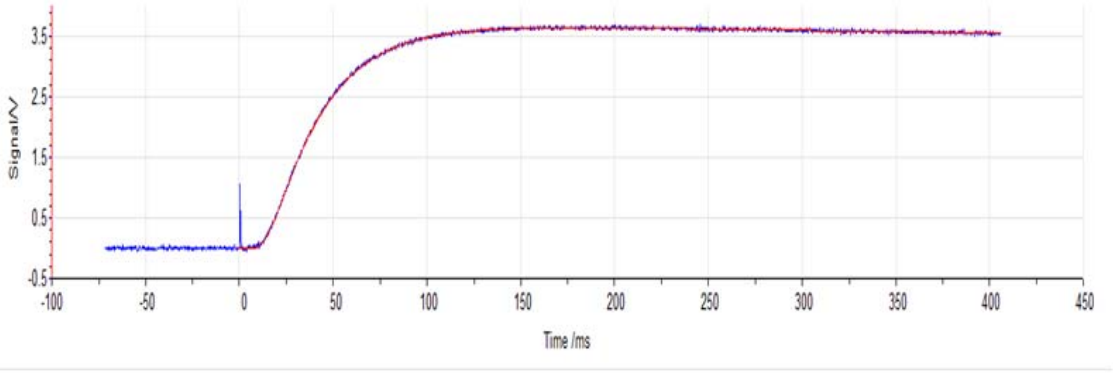


Figure 5.27 : exemple de courbe expérimentale enregistrée par le détecteur IR suite à l'impulsion lumineuse (bleue) et le modèle théorique correspondant (rouge).

L'analyse expérimentale est effectuée avec le logiciel Proteus ®, fourni par Netzsch, qui ajuste les paramètres d'un modèle théorique choisi afin qu'il corresponde à la courbe expérimentale. Des systèmes présentant au maximum trois couches peuvent être modélisés. L'appareil LFA 447 peut mesurer des diffusivités thermiques dans une gamme comprise de 0,01 mm^2/s jusqu'à 1000 mm^2/s, avec une précision de 3-5% pour la plupart des matériaux.

5.6.2.3 Conductivité thermique :

La diffusivité thermique λ caractérise l'aptitude d'un matériau à diffuser la chaleur et est directement proportionnelle à la conductivité thermique κ :

$$\kappa = \lambda . \rho . Cp \qquad \textit{eq 5.3}$$

où κ est la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), λ la diffusivité thermique ($m^2.s^{-1}$), ρ masse volumique ($kg.m^{-3}$) et Cp capacité calorifique ($J.K^{-1}.kg^{-1}$).

La conductivité thermique d'un élément contenu dans une couche composite peut être extraite de la propriété du milieu effectif :

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^{n}(\kappa_i \phi_i)}{\sum_{i=1}^{n}(\rho_i Cp_i \phi_i)} \qquad \textit{eq 5.4}$$

$$\kappa_n = \frac{\lambda . \sum_{i=1}^{n}(\rho_i Cp_i \phi_i) - \sum_{i=1}^{n-1}(\kappa_i \phi_i)}{\phi_n} \qquad \textit{eq 5.5}$$

où ϕ_i est la fraction volumique du matériau i dans le composite. L'incertitude sur la conductivité thermique recherchée a été déterminée par la méthode de propagation des incertitudes :

$$\Delta\kappa_n = \left(\frac{\partial \kappa_n}{\partial \lambda}\right).\Delta\lambda + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial \kappa_n}{\partial \phi_i}\right).\Delta\phi_i + \sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{\partial \kappa_n}{\partial \kappa_i}\right).\Delta\kappa_i \qquad \textit{eq 5.6}$$

où $\Delta\phi_i$ ont été estimés, en accord avec les caractéristiques des membranes, en considérant une erreur de 10 % sur le diamètre, la densité de pores et le taux de remplissage des pores par Bi_2Te_3.

Composé	ρ (g.cm^{-3})	Cp (J.g^{-1}.K^{-1})	κ (W. m^{-1}.K^{-1})	λ (mm².s^{-1})
air	0,0012	0,712	0,026	30,8
Bi_2Te_3	7,7	0,160	2,08	1,69
Polycarbonate	1,2	1,2	0,2	0,139

Tableau 5.6 : valeurs théoriques de diffusivités thermiques des matériaux utilisés.

5.6.2.4 Mesures :

Afin de pouvoir appliquer cette méthode, il est nécessaire que le flash d'excitation thermique soit rapidement absorbé à la surface de l'échantillon. D'autre part, la face opposée doit pouvoir réémettre un rayonnement IR. Pour obtenir des propriétés optiques appropriées, les membranes ont été disposées entre deux rondelles de scotch graphitique de 0,1 mm d'épaisseur et dont la diffusivité thermique a été préalablement déterminée :

scotch de graphite

Epaisseur : 0,1 mm ; Diffusivité thermique : 0,164 mm^2.s^{-1}

La couche inconnue est alors constituée d'une membrane G120 partiellement remplie par des nanofils de tellurure de bismuth stœchiométriques électrodéposés en milieu DMSO. La première étape a donc consistée en la détermination de la conductivité thermique du polymère κ_{pc} en considérant la membrane comme une couche de 30 µm d'épaisseur constituée à 98,87 % de polycarbonate et à 1,13 % d'air :

Système mesuré	Epaisseur des couches (mm)	Diffusivité thermique λ (mm^2.s^{-1})	Désignation des couches	Fraction volumique Φ (%)	Conductivité thermique κ (W.m^{-1}.K^{-1})
Couche 1 : scotch de graphite **Membrane vide** Couche 3 : scotch de graphite	0,1	0,164	Carbone	100	
	0,03	0,150	PC-BPA	98,87	**0,216 ± 0,011**
			Pores G120 (air)	1,13	2,62.10^{-2}
	0,1	0,164	Carbone	100	

Tableau 5.7 : mesures de diffusivités thermiques et calcul de la conductivité thermique pour une membrane G120 vide.

Les valeurs obtenues sont en accord avec la littérature, qui donne une conductivité thermique de 0,2 W.m^{-1}.K^{-1}. Les mesures ont ensuite été réalisées sur la membrane remplie, dont la constitution à été estimé à 98,87 % de polycarbonate, 0,9 % de tellurure de bismuth, correspondant à 80 % du volume poreux rempli, et 0,23 % d'air.

Système mesuré	Epaisseur des couches (mm)	Diffusivité thermique λ ($mm^2.s^{-1}$)	Désignation des couches	Fraction volumique Φ (%)	Conductivité thermique κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
	0,1	0,0164	Carbone	100	
	0,03	0,0163	PC-BPA	98,87	0,216
			Pores G120 (Bi_2Te_3 80%)	0,9	2,24 ± 1,60
			Pores (air 20%)	0,23	$2,62.10^{-2}$
	0,1	0,0164	Carbone	100	

Tableau 5.8 : mesures de diffusivités thermiques et calcul de la conductivité thermique pour une membrane G120 remplie de nanofils de Bi_2Te_3 stœchiométriques.

Bien qu'une valeur très proche de celle du matériau massif ait été déterminée, la propagation des incertitudes sur la diffusivité thermique, les dimensions des pores et leur remplissage devient très importante en raison du très faible volume caractérisé. Pour la caractérisation de nanofils de plus faible diamètre, il serait alors nécessaire de travailler soit avec des densités de pores supérieures, soit de s'affranchir des scotchs de graphite pour améliorer la précision de la mesure.

5.7 Conclusion :

Les nanofils de tellurure de bismuth électrodéposés dans les membranes de polycarbonate ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission. Cette technique est adaptée à l'analyse de nanostructures et permet l'étude de la morphologie, de la microstructure et de la composition des échantillons. La détermination semi-quantitative de la composition chimique a été réalisée par EDX dont les résultats ont été préalablement calibrés à l'aide d'échantillons étalons couvrant une large gamme de composition Bi_xTe_y.

Dans un premier temps, l'étude s'est attachée à définir l'influence du DMSO sur la morphologie et la microstructure des nanofils. Pour les deux types de membranes, de filtration et de recherche, le DMSO ne semble pas affecter la morphologie des dépôts ; les diamètres et la rugosité de surface étant similaires pour les électrolytes mixtes et aqueux. Néanmoins, il est apparu que les longueurs moyennes des nanofils observés sont deux fois plus élevées pour les croissances en milieu DMSO. Ce constat est vraisemblablement lié à l'homogénéisation des vitesses de croissance entre chaque pore qui conduit à des taux de remplissage plus importants. Par ailleurs, les nanofils élaborés dans un électrolyte mixte présentent une diminution de la taille des grains, par comparaison avec leurs homologues déposés en milieu aqueux.

En accord avec les mesures de compositions, la présence de DMSO ne semble pas affecter la teneur en tellure dans les nanofils. Toutefois, il a été constaté, pour des conditions

de synthèse identiques, un important appauvrissement en bismuth pour les nanofils réalisés dans les membranes de recherche par rapport à celles de filtration. Finalement, comme pour l'électrodéposition de films de tellurure de bismuth, les études confirment la possibilité d'ajuster la composition des nanofils en affinant les conditions électrochimiques de synthèses. Ainsi, un enrichissement en bismuth peut être obtenu en augmentant la concentration en Bi^{3+} dans l'électrolyte, ou en appliquant une surtension plus importante.

Les analyses locales de composition effectuées le long des nanofils ont montré que la composition est homogène sur quasiment l'intégralité des structures. En effet, seules les deux extrémités présentent des variations. D'une part, la tête de débordement est enrichie en bismuth, ce qui est en accord avec les diminutions respectives des coefficients de diffusion de Te^{IV} et de Bi^{3+} dans les pores. D'autre part, la base du nanofil présente un large excès de tellure et est affectée par une morphologie et une structure irrégulière. Cet excès de tellure, qui s'atténue sur environ 800 nm, a pu être corrélé avec la présence du pré-pic $C^{md}1$ et semble uniquement intervenir au début de l'électrodéposition, avant que la réaction ne soit contrôlée par le transport de matière. Deux stratégies ont alors visé la correction de cette étape : les méthodes d'électrodéposition pulsée et l'application d'une impulsion initiale, à forte surtension. Cette seconde approche a conduit à des résultats encourageants qui ont montré la possibilité d'homogénéiser la composition et la morphologie des nanofils. Pour de futurs développements, la définition de séquences de potentiels adaptées aux conditions de synthèse semble constituer une solution appropriée.

Les études concernant l'orientation cristallographique ont mis en évidence une croissance préférentielle perpendiculaire aux plans (01.5) et qui semble être d'autant plus marquée pour les électrodépositions au potentiel de pic $C^{md}3$. Les diffractions électroniques ont confirmé une tendance identique sur tous les nanofils étudiés et sur toute leur longueur, mais témoignent néanmoins, d'un degré de liberté autour de cette orientation. Ainsi, les plans basaux, favorables aux propriétés thermoélectriques, définissent des angles compris entre 16 et 48° par rapport à l'axe des nanofils.

Concernant les propriétés thermoélectriques, des premières mesures de coefficients Seebeck et de génération thermoélectrique ont été réalisées. Tout d'abord, les mesures de génération thermoélectrique ont démontré l'apport du taux de remplissage sur l'efficacité du composite élaboré en présence du DMSO. Les mesures de thermotension caractérisent des nanofils de type n, avec de faibles coefficients Seebeck d'environ -30 µV/K. Finalement, des mesures de diffusivité thermique ont permis l'évaluation de la conductivité thermique des nanofils de tellurure de bismuth de 120 nm. Toutefois, la valeur obtenue est affectée d'une incertitude trop élevée en raison de l'infime fraction volumique de matériau analysé. Cette technique offre des perspectives intéressantes qui nécessiteraient des études complémentaires afin d'améliorer la précision des résultats.

Ainsi, à l'heure actuelle, les propriétés électroniques et thermiques des nanofils thermoélectriques peuvent être caractérisées à partir de réseaux de nanofils. Il serait dès lors approprié d'étudier l'influence du diamètre des nanofils, de leur composition, de la taille des grains et de l'orientation cristallographique sur ces propriétés.

CONCLUSION

CONCLUSION

Des études théoriques ont prédit une importante augmentation du facteur de mérite des matériaux thermoélectriques réduits à l'échelle nanométrique. Dès lors, de nombreux travaux se sont attachés à l'étude de nanostructures thermoélectriques aussi bien sous leurs aspects théoriques (conceptualisation, simulations) que sous leurs aspects pratiques (élaboration, caractérisation).

Ce travail s'inscrit dans cette thématique de recherche et a concerné la réalisation de composites 'nanofils thermoélectriques/matrice isolante' qui peuvent être utilisés comme éléments thermoélectriques. Pour cela, des nanofils de tellurure de bismuth ont été électrodéposés dans les pores de membranes en polycarbonate ; polymère choisi pour sa faible conductivité thermique. Des membranes commerciales de filtration et des membranes de recherche de GSI ont été utilisées, offrant une gamme de pores de 5 et 30 µm de longueur et de 30 à 120 nm de diamètre. Préalablement aux synthèses, nous avons montré que ces membranes, métallisées sur une face par un film de platine, présentent un comportement électrochimique non négligeable dans les électrolytes d'acide nitrique.

Nous avons défini le taux de remplissage des pores par les nanofils, paramètre important pour les applications thermoélectriques. Ce critère s'est avéré être limité, d'une part, par l'imprégnation de l'électrolyte dans les pores et, d'autre part, par la disparité des vitesses de croissance. La pénétration de l'électrolyte dans les pores a pu être optimisée en ajoutant du DMSO (50 % v/v) dans l'électrolyte et en appliquant une étape d'imprégnation assistée par ultrasons. Par ailleurs, la présence du DMSO entraine une homogénéisation des vitesses de croissance entre chaque pore qui résulte probablement du ralentissement de la croissance. Finalement, les résultats ont montré que ces deux conditions de synthèse permettent d'obtenir des taux de remplissage de l'ordre de 80 %, valeur deux fois plus importante que pour les conditions initiales.

L'ajout de DMSO dans les électrolytes de synthèse modifie également le comportement des systèmes électrochimiques engagés dans l'électrodéposition de Bi_2Te_3. Il se manifeste principalement par une diminution des coefficients de diffusion de Bi^{3+} et de Te^{IV}, en lien avec l'augmentation de la viscosité du milieu et par le décalage négatif des potentiels de formation de tellurure de bismuth. Ce même constat a pu être fait pour les deux cas de l'étude, sur film et dans les membranes.

L'utilisation de membrane comme électrode de travail implique également des modifications globales du comportement électrochimique du système bismuth-tellure. Ainsi, le système est marqué par à un décalage positif des potentiels de réduction du tellurure de bismuth. De plus deux pics cathodiques supplémentaires apparaissent attribués à la réduction de Bi^{3+} et à la réduction de Te^{IV}, ce dernier pic étant lié à une réaction surfacique limitée.

Finalement, nous avons proposé une méthode pour la détermination des coefficients de diffusion lorsque celle-ci est restreinte dans les pores. Bien que la validité de cette méthode reste à confirmer pour d'autres conditions expérimentales, les résultats obtenus sont cohérents

par rapport aux études sur électrodes planaires, et affichent une diminution d'un facteur 2 pour le tellure et d'un facteur 2,1 pour le bismuth.

La dernière partie du travail a été dédiée aux caractérisations des nanostructures. Leurs caractéristiques morphologiques et structurales ont été étudiées par microscopie électronique en transmission tandis que leur composition a été déterminée par analyses calibrées des spectres d'émission de rayons X. Les résultats ont montré que le diamètre des nanostructures correspond au diamètre des pores et que leurs interfaces présentent une faible rugosité de surface, et ce, indépendamment de la présence de DMSO dans l'électrolyte de synthèse. Néanmoins, en accord avec l'amélioration des taux de remplissage via l'homogénéisation des vitesses de croissance entre chaque pore, les nanofils élaborés en milieu mixte témoignent d'une longueur moyenne deux fois plus élevée que leurs homologues déposés en milieu aqueux.

La composition des dépôts a pu être contrôlée en ajustant les concentrations en cations et en affinant le potentiel de réduction. En effet, comme pour le cas de l'électrodéposition de films minces, il est possible d'enrichir les dépôts en bismuth en augmentant la concentration de Bi^{3+} dans l'électrolyte, ou encore, en appliquant une surtension plus importante. D'autre part, les mesures locales ont montré que la composition est homogène sur presque l'intégralité des nanofils et que seules leurs deux extrémités témoignent de variations : leur tête de débordement est enrichie en bismuth tandis que leur base, de morphologie irrégulière, est enrichie en tellure. Cet enrichissement en tellure, localisé aux débuts de la croissance, a pu être corrélé avec la présence du pré-pic $C^{md}1$ sur les voltammogrammes, lequel a été attribué à la réduction surfacique de Te^{IV}. Finalement, la morphologie et la composition de la base ont pu être homogénéisées en appliquant une impulsion initiale, à forte surtension. Si les premiers essais ont démontré des résultats encourageants, des développements supplémentaires sont nécessaires pour obtenir des nanofils parfaitement homogènes dès le début de leur croissance.

En ce qui concerne les orientations cristallographiques, les études ont associé des analyses par diffraction des rayons X, sur des membranes remplies, et des analyses par diffraction électronique en transmission, sur des zones locales de nanofils isolés. Les résultats ont mis en évidence une orientation de croissance préférentielle, avec les plans de la famille {01.5} disposés perpendiculairement à l'axe des nanofils. Si les analyses locales ont démontré la même tendance sur l'intégralité des nanofils, elles ont néanmoins révélé un degré angulaire de liberté, caractérisé par des désorientations qui peuvent atteindre jusqu'à 16°. Ainsi, les plans basaux {00.1}, lesquels présentent le maximum du facteur de mérite, peuvent présenter un angle compris entre 16 et 48° avec l'axe des nanofils.

Finalement, des premières mesures de propriétés thermoélectriques ont été réalisées sur des membranes remplies. Tout d'abord, les mesures de génération thermoélectrique ont permis de démontrer l'apport du DMSO sur les taux de remplissage des membranes. Les coefficients Seebeck, bien que faibles (-30 µV/K), caractérisent des semi-conducteurs de type-n. L'obtention de faibles valeurs peut éventuellement s'expliquer par les importantes résistances électriques mesurées entre les deux faces des membranes remplies. Pour finir, des mesures de diffusivité thermique ont également été entreprises. Pour cela, des membranes remplies de nanofils stœchiométriques de 120 nm de diamètre ont été disposées entre disques

de scotch graphitique. La conductivité thermique des nanofils a pu être extraite à partir de la diffusivité thermique mesurée pour le nanocomposite. La valeur obtenue (2,24 $W.m^{-1}.K^{-1}$) est très proche de celle du matériau massif (2,08 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Bien que cette valeur ne démontre pas la diminution attendue, celle-ci doit toutefois être nuancée en raison de l'incertitude importante qui résulte de la configuration de mesure. En effet, quand bien même l'erreur sur la mesure est relativement faible, l'infime quantité de matière analysée et l'incertitude sur le volume poreux réel conduisent à une erreur particulièrement élevée.

Ce travail a donc montré que des nanofils de tellurure de bismuth peuvent être obtenus par électrodéposition au sein de membrane de polycarbonate, et leur composition peut désormais être ajustée et homogénéisée sur toute la longueur des structures. Les premières mesures physiques, effectuées sur des membranes remplies, ont démontré la possibilité d'accéder aux propriétés thermoélectriques des nanofils. Dès lors, il serait intéressant d'étendre ces caractérisations pour d'autres conditions de synthèse permettant l'élaboration de nanofils de composition variée et contrôlée.

ANNEXE :

Microscopie Electronique

en Transmission

1. Généralités :

Les techniques de microscopies électroniques sont adaptées à la caractérisation morphologique de nanostructures en raison de la faible longueur d'onde des électrons incidents. Si les éléments optoélectroniques étaient parfaits, la résolution d'un tel microscope serait de l'ordre de la longueur d'onde des électrons et donc, fonction de la tension d'accélération qui leur est appliquée. D'autre part, l'exploration de la matière à l'aide d'un faisceau électronique met en jeu différentes interactions dont l'analyse renseigne sur la microstructure, la texture ou encore la composition chimique :

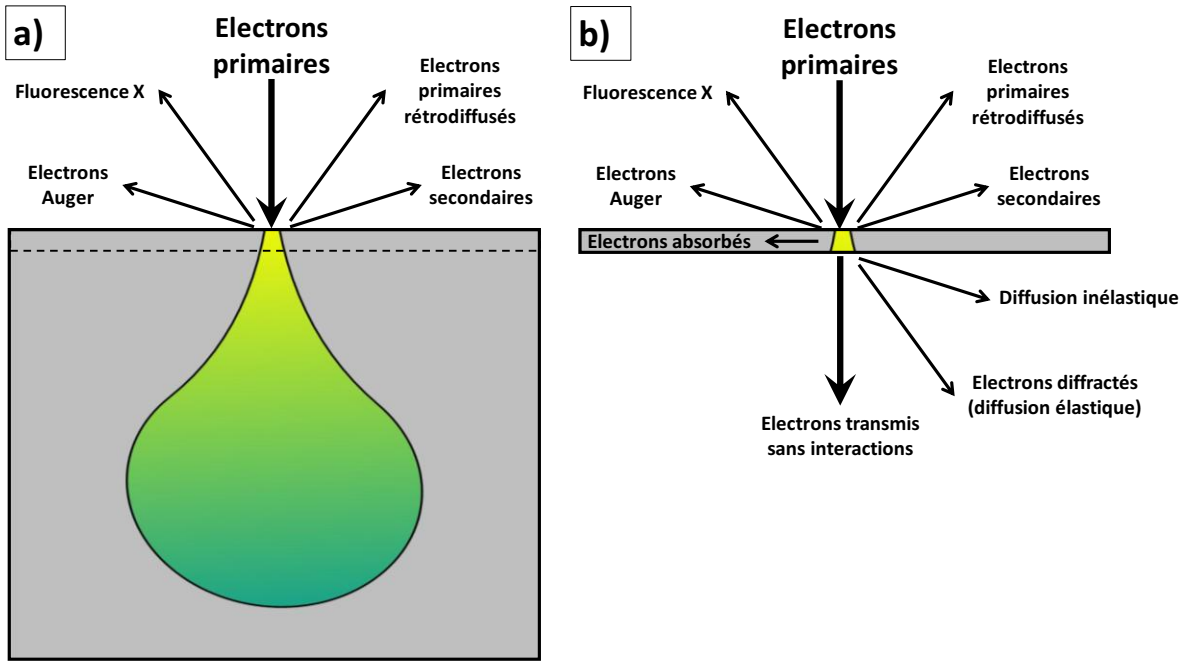


Figure 6.1 : (a) schéma général de la poire d'interaction et des différents rayonnements émis à la surface d'un échantillon massif. (b) Analogie, en transmission, pour un échantillon suffisamment fin pour être transparent aux électrons.

Les électrons incidents interagissent avec les atomes de la matière dans un volume appelé poire d'interaction *(Figure 6.1a)* dont la forme et les dimensions dépendent de la densité du matériau. Si l'épaisseur de l'échantillon est très petite (< 100 nm) devant la profondeur de la poire d'interaction, alors une fraction des électrons incidents sera transmise par la face arrière. Le faisceau transmis se constitue alors d'électrons n'ayant subi aucune interaction avec l'échantillon, d'électrons diffusés élastiquement (faisceaux diffractés) et d'électrons diffusés inélastiquement, c'est-à-dire qui ont cédé une partie de leur quantité de mouvement aux atomes de l'échantillon. Ces échanges d'énergie sont à l'origine de l'émission d'électrons Auger et de la fluorescence X et peuvent être mis à contribution pour déterminer la composition du volume analysé.

Principe de formation des images :

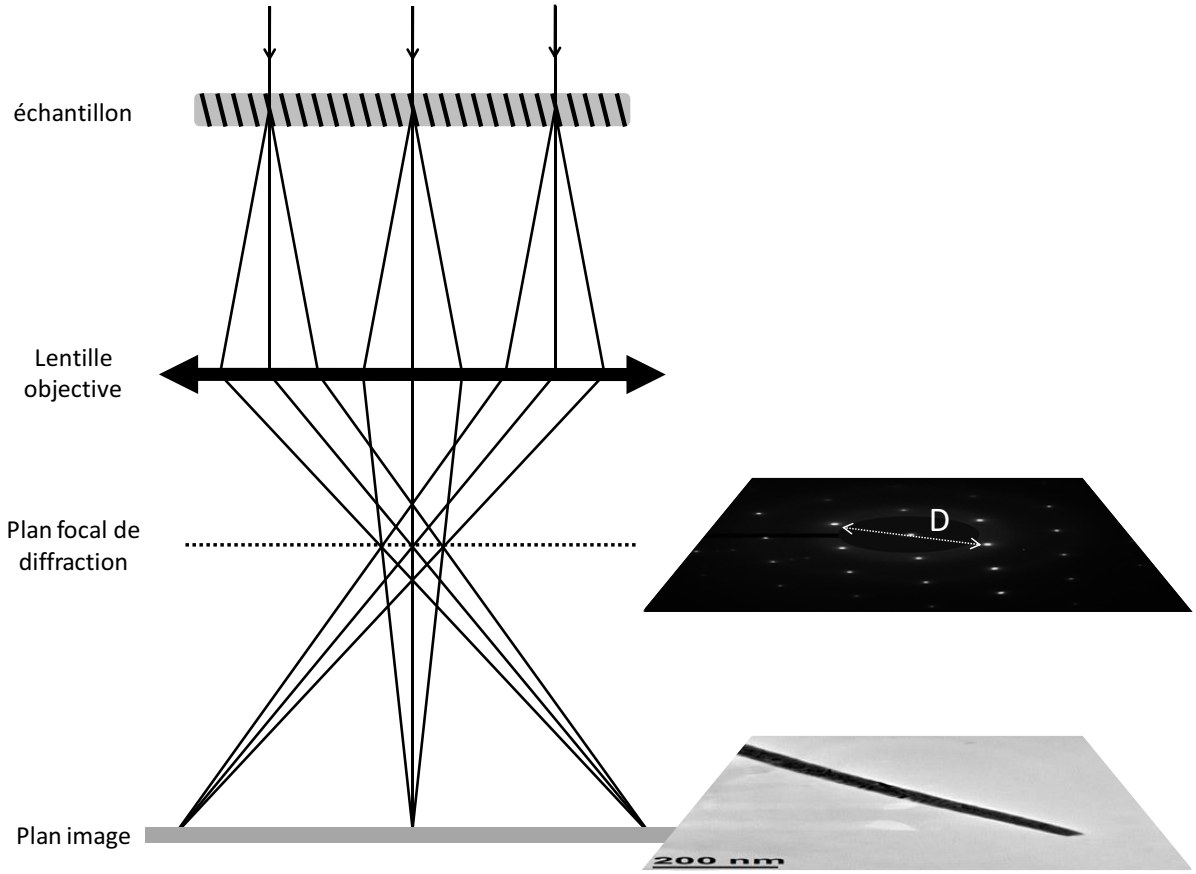


Figure 6.2 : formation du cliché de diffraction et de l'image par rapport à la lentille objectif et dans le cas d'un faisceau incident en condition parallèle.

En microscopie électronique en transmission, les faisceaux électroniques transmis avec de faibles angles de diffusion sont focalisés à l'aide d'une lentille magnétique dont le plan focal fait apparaitre la figure de diffraction tandis que l'image est reconstituée par l'ensemble des rayons qui convergent dans le plan image *(Figure 6.2)*.

Les modes de diffraction électronique :

Deux modes de diffraction ont été appliqués pour l'étude des nanofils, la micro-diffraction et la diffraction électronique à sélection d'aire (SAED). La première consiste à focaliser un faisceau électronique, de faible intensité, sur une zone choisie de l'échantillon. Comme le faisceau incident converge vers l'échantillon, les faisceaux diffractés décrivent alors des cônes et un diagramme de disques est obtenu. Bien que l'élargissement des tâches de diffraction rende leur indexation difficile, cette méthode permet de réduire le volume d'analyse et de mettre en évidence des différences locales de microstructure. Le second procédé (SAED), plus usité, est réalisé avec un faisceau incident proche des conditions parallèles et la figure de diffraction présente un diagramme de points. Dans ce cas, la zone d'analyse est limitée à l'aide du diaphragme de sélection d'aire (Ø 800 ou 300 nm). La réflexion des électrons sur les plans atomiques obéit à la loi de Bragg :

$$2.d_{hkl}.\sin\theta = n.\lambda \qquad \textit{(eq 6.1)}$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire du plan d'indice (hkl), θ est l'angle de diffraction, n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des électrons diffusés. Dans le microscope électronique en transmission Philips CM200, les électrons sont accélérés sous un champ électrique de 200 kV, ce qui confère aux électrons une vitesse proche de celle de la lumière, ce qui implique une correction relativiste de leur vitesse et longueur d'onde, qui s'expriment dès lors par :

$$v = c.\sqrt{1 - \left(\frac{m.c^2}{e.U + m.c^2}\right)^2} \approx 0,695.c \qquad \textit{(eq 6.2)}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2.m.e.U}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{e.U}{2.m.c^2}}} \approx 0,0251 \text{ Å} \qquad \textit{(eq 6.3)}$$

avec v, la vitesse des électrons, c, la célérité de la lumière, m, la masse de l'électron, e, sa charge, U, la tension d'accélération et h, la constante de Planck. Pour une telle longueur d'onde, les angles de diffraction *(eq 2.1)* sont inférieurs à 1°. La loi de Bragg peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$2.d_{hkl}.\theta \approx n.\lambda \qquad \textit{(eq 6.4)}$$

Il vient alors, pour le premier ordre de diffraction :

$$d_{hkl} \approx \frac{\lambda}{2\theta} = \frac{2.l_c.\lambda}{D} \qquad \textit{(eq 6.5)}$$

où D est la distance entre deux tâches diffractées symétriques *(Figure 6.2)* et l_c est la longueur de chambre du microscope, distance effective séparant le centre de la sphère d'Ewald du plan de la caméra CCD. L'incertitude reliée à cette longueur (2 à 3 %) induit une erreur homothétique sur la détermination des distances inter-réticulaires. D'autre part, la détermination précise des distances D est généralement délicate en raison des erreurs instrumentales (aberrations des lentilles, faibles écarts aux conditions de faisceau parallèle) et de la sensibilité aux défauts cristallographiques pouvant influer sur les paramètres de maille et sur la structure des plans atomiques. Toutefois, les plans en position de diffraction sont parallèles au faisceau incident, dont la direction correspond alors à l'axe de zone de la figure de diffraction, c'est-à-dire, à la rangée cristallographique commune aux différents plans diffractant et dont les indices [uvw] sont donnés par le système d'équation suivant :

$$h_i.u + k_i.v + l_i.w = 0 \qquad \textit{(eq 6.6)}$$

A l'aide du logiciel CARINE, la projection du réseau réciproque, perpendiculairement à cette rangée, ainsi que la détermination des angles formés entre les différents plans, permettent de contrôler l'indexation des plans d'un monocristal ou d'un ensemble de cristaux de même orientation. Néanmoins, l'indexation des figures de diffraction peut s'avérer particulièrement ardue dans le cas de composés polycristallins pour lesquels plusieurs axes de zone coexistent.

Modes images :

Trois modes d'imagerie peuvent être utilisés en microscopie électronique en transmission, selon le type de faisceaux qui reconstituent l'image. En mode « image », celle-ci est formée par l'addition des faisceaux transmis et diffractés *(Figure 6.2)*. Les contrastes sont donc majoritairement liés à l'absorption électronique et peuvent donc indiquer des variations de densité, de composition et d'épaisseur. Les deux autres modes sont l'imagerie en champ clair (Bright Field, BF) et l'imagerie en champ sombre (Dark Field, DF).

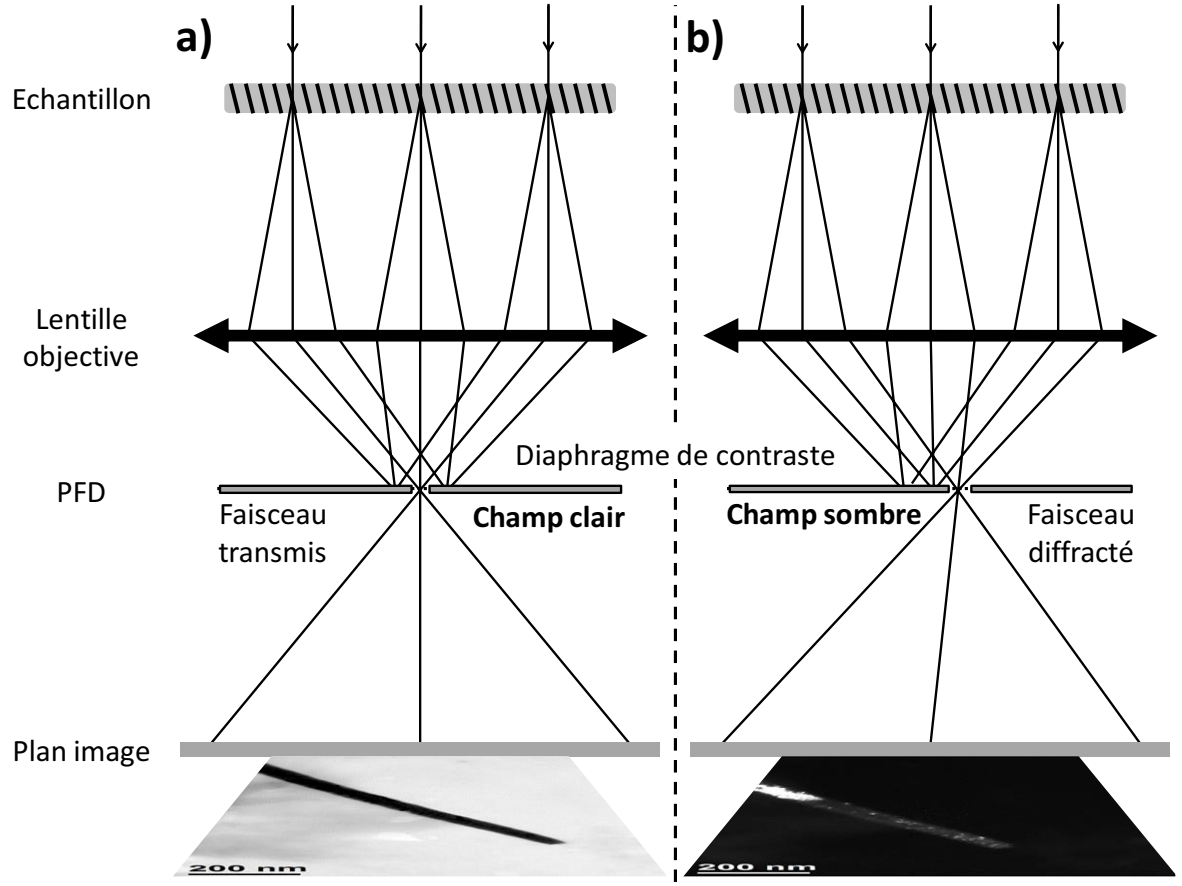


Figure 6.3 : disposition du diaphragme de contraste dans le plan focal de diffraction dans le cas d'une image en champ clair (a) ou en champ sombre (b).

Les images en champ clair *(Figure 6.3a)*, reformées par le faisceau transmis, mettent donc en jeu, en plus des contrastes d'absorption, des contrastes de diffraction qui sont liés à la cristallinité et à l'orientation des cristaux. En champ sombre *(Figure 6.3b)*, l'image est reformée par un ou plusieurs faisceaux diffractés, sélectionnés à l'aide du diaphragme de contraste dans le plan focal de diffraction. Les zones claires correspondent donc aux grains, ou ensembles de grains qui sont en position de diffraction et permet, pour des cas idéaux, la détermination de la taille des cristallites.

Analyse chimique : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) :

Les électrons incidents peuvent subir des interactions élastiques et inélastiques. Lors de collisions inélastiques, les électrons incidents cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes qui constituent l'échantillon. Si l'énergie cinétique cédée à un électron de l'atome est supérieure à l'énergie de l'orbitale qu'il occupe, alors celui-ci sera éjecté de l'atome, entrainant son ionisation *(Figure 6.4.1)*. Toutefois, l'état excité à une faible durée de vie et l'atome retrouve un état énergétiquement stable suite à des transitions électroniques des couches externes vers les couches internes déficitaires. Le passage d'un électron d'une couche de haute énergie vers une couche de plus faible énergie s'effectue par l'émission de photons X dont l'énergie correspond à la différence entre l'état excité et l'état relaxé *(Figure 6.4.2)*. Il est à noter que les différentes transitions permises respectent des règles de sélection *(Figure 6.4.3)*.

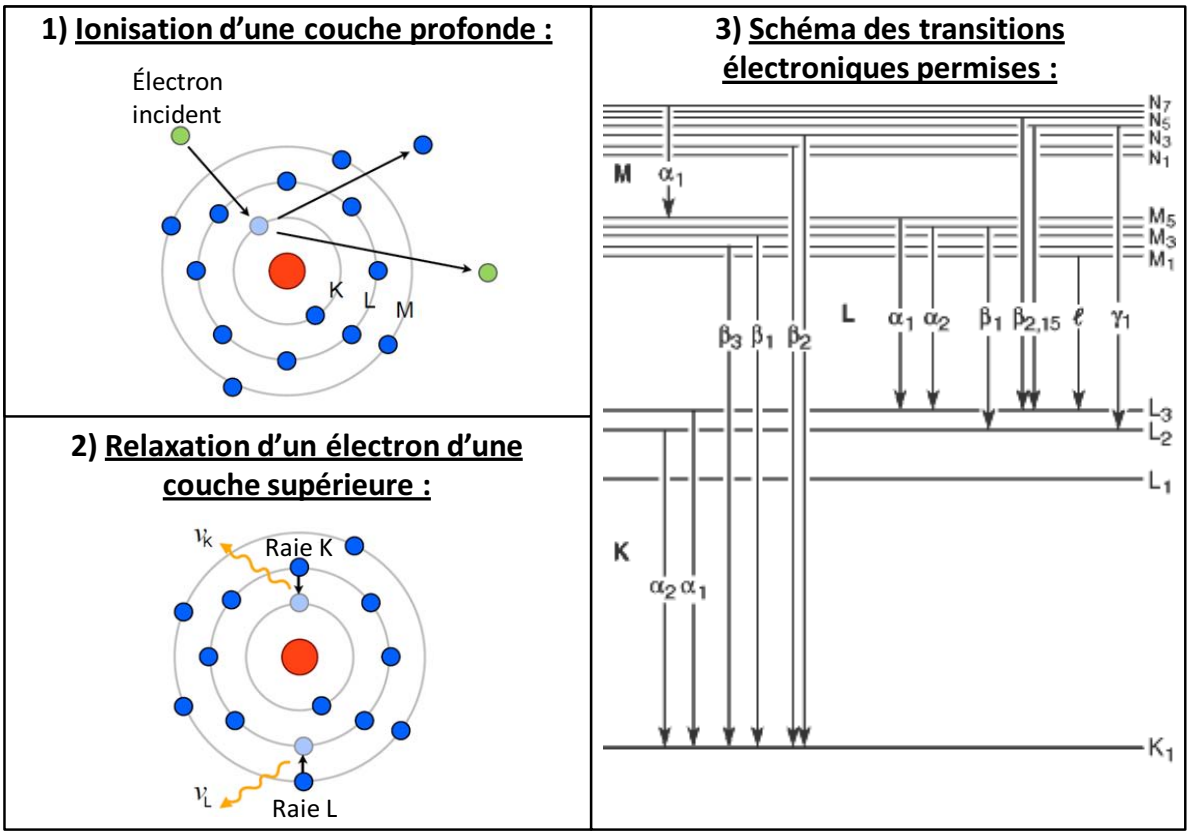


Figure 6.4 : schématisation du mécanisme à l'origine de l'émission des rayons X (1, 2) et désignation des transitions électroniques permises (3).

Les énergies correspondantes à chacune des transitions possibles pour le tellure (Z = 52) et le bismuth (Z = 83) sont consignées dans le Tableau 6.1 :

E (keV)	Kα1	Kα2	Kβ1	Lα1	Lα2	Lβ1	Lβ2	Lγ1	Mα1
^{52}Te	27,472	27,202	30,996	3,769	3,759	4,03	4,302	4,571	
^{83}Bi	77,108	74,815	87,343	10,839	10,731	13,024	12,98	15,248	2,423

Tableau 6.1 : énergies correspondantes aux transitions électroniques pour le bismuth et le tellure.

2. Etalonnage des mesures de l'EDX :

2.1. Problématique :

L'analyse des photons X émis à la surface de l'échantillon s'effectue avec une photodiode (Si-Li) et l'intensité de chaque raie dépend alors de l'intensité et de l'énergie du faisceau incident, de la probabilité affectant chacune des transitions, et de la configuration spatiale du détecteur et de la surface de l'échantillon. Dans les cas où la poire d'interaction contient plusieurs éléments, le rapport d'intensité des pics caractéristiques de deux éléments permet une analyse semi-quantitative de ce volume :

$$\frac{I_{Bi}}{I_{Te}} = \frac{\sigma_{Bi}.\omega_{Bi}.R_{Bi}.\alpha_{Bi}.M_{Te}.C_{Bi}}{\sigma_{Te}.\omega_{Te}.R_{Te}.\alpha_{Te}.M_{Bi}.C_{Te}} \qquad \textit{(eq 6.7)}$$

où σ est la section efficace d'ionisation, ω est le rendement de fluorescence, R est la réponse du détecteur pour l'énergie de la raie analysée, α est la fraction de la raie pour la couche électronique considérée, M est la masse atomique et C est la concentration de l'élément correspondant dans le volume analysé.

Cette relation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{C_{Bi}}{C_{Te}} = k_{BiTe}.\frac{I_{Bi}}{I_{Te}} \qquad \textit{(eq 6.8)}$$

laquelle fait apparaitre le coefficient de Cliff-Lorimer (k_{BiTe}). La détermination de ce coefficient est indispensable pour la réalisation de mesures semi-quantitatives. Ce coefficient peut être déduit de mesures de référence effectuées sur une gamme d'échantillons étalons, de composition connue.

2.2. Démarche :

Un ensemble d'échantillons étalons a été élaboré de façon a couvrir une large gamme de composition. Des films de tellurure de bismuth de 5 µm d'épaisseur, ont été électrodéposés pour différentes conditions électrochimiques, préalablement explorées par S.Michel au cours de ses travaux de thèse [145]. Plusieurs étapes de préparation des échantillons sont nécessaires pour pouvoir procéder aux analyses suivantes. Celles-ci sont schématisées en.

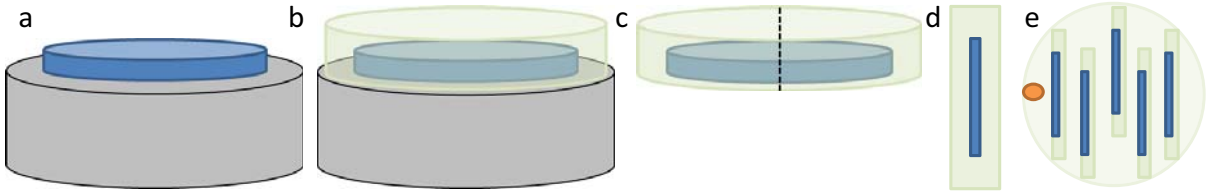


Figure 6.5 : Schémas de préparation des échantillons pour analyses EDX et EPMA. (a) Film de Bi_xTe_y déposé sur un substrat d'inox, (b) enrobage du film avec une résine spécifique, (c) découpe du film deux parties, (d) échantillon enrobé pour la découpe par ultra-microtomie et l'analyse par EDX, (e) cinq échantillons analysés par EPMA [215].

Des films d'or, déposés sur lamelle de verre, ont été employés comme électrodes de travail. Après électrodéposition *(a)* et enrobage *(b)* dans la résine « microtome » de type époxy [182], les films de type Bi_xTe_y ont été retirés mécaniquement en désolidarisant l'or et le

verre *(c)*. Les couches d'or ont ensuite été retirées par amalgamation avec du mercure [207]. Les films ainsi nettoyés ont été découpés en deux parties : la partie *(d)* a été enrobée dans la résine spécifique afin d'en prélever des tranches par ultra-microtomie ; la partie *(e)* a été enrobée, verticalement et par ensembles de cinq échantillons, dans une résine époxy commerciale (EpoFix Resin, Struers). La face faisant apparaître la tranche des films a ensuite été polie avec une solution colloïdale de diamant (1 µm) puis recouverte d'une fine couche de carbone de quelques nanomètres d'épaisseur.

La première partie *(e)* a été analysée sur la tranche par microsonde de Castaing (JEOL Superprobe 8900R, Electron probe Micro Analysis, EPMA). Cette méthode d'analyse élémentaire consiste en l'acquisition du spectre de rayons X émis lors du bombardement électronique d'un échantillon. Le volume d'analyse est de l'ordre du micromètre cube et dépend de la densité du matériau. L'analyse du spectre est effectuée à l'aide d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde muni d'un régulateur de courant. Elle permet l'analyse chimique quantitative des éléments compris entre le bore et l'uranium par comparaison à des étalons de référence. Les mesures ont été réalisées sur 10 points répartis sur la tranche de l'échantillon. L'analyse quantitative est obtenue par comparaison avec les spectres mesurés pour un standard de Bi_2Te_3. L'incertitude de l'analyse peut varier entre 0,5% et 7 % atomique selon les mesures. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'analyse quantitative boucle à 100 %, indiquant une rugosité de surface négligeable et l'absence de « trous » dans le volume excité.

La première partie a été utilisée pour le prélèvement de tranches, de 80 et 140 nm d'épaisseur, par ultra-microtomie (LEICA EM UC6) *(Figure 6.6)*. Les lamelles obtenues ont été disposées sur des grilles de MET. Les mesures EDX ont été réalisées avec l'équipement du MET, à intensité constante, sur une dizaine de points de mesures.

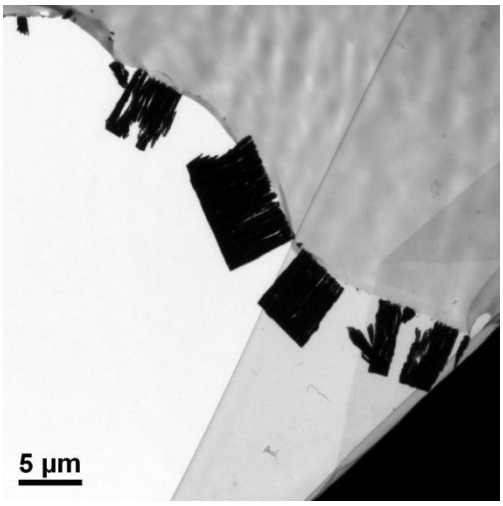


Figure 6.6 : vue d'une tranche d'un film de tellurure de bismuth de 5 µm d'épaisseur électrodéposé à 0 mV/Ag/AgCl dans un électrolyte contenant 1 M d'HNO_3, 10 mM de Bi^{3+} et 10 mM de Te^{IV}. La lamelle de 80 nm d'épaisseur a été prélevée par ultra-microtomie.

2.3. ***Résultats, discussion :***

Les mesures EDX réalisées avec le MET se présentent sous la forme d'un spectre qui fait apparaitre les raies caractéristiques de chacun des éléments présents dans le volume analysé. Ainsi, en plus du bismuth et du tellure qui constituent l'échantillon, les raies attribuées au cuivre et au carbone de la grille "porte-échantillon » peuvent être identifiée *(Figure 6.7)* :

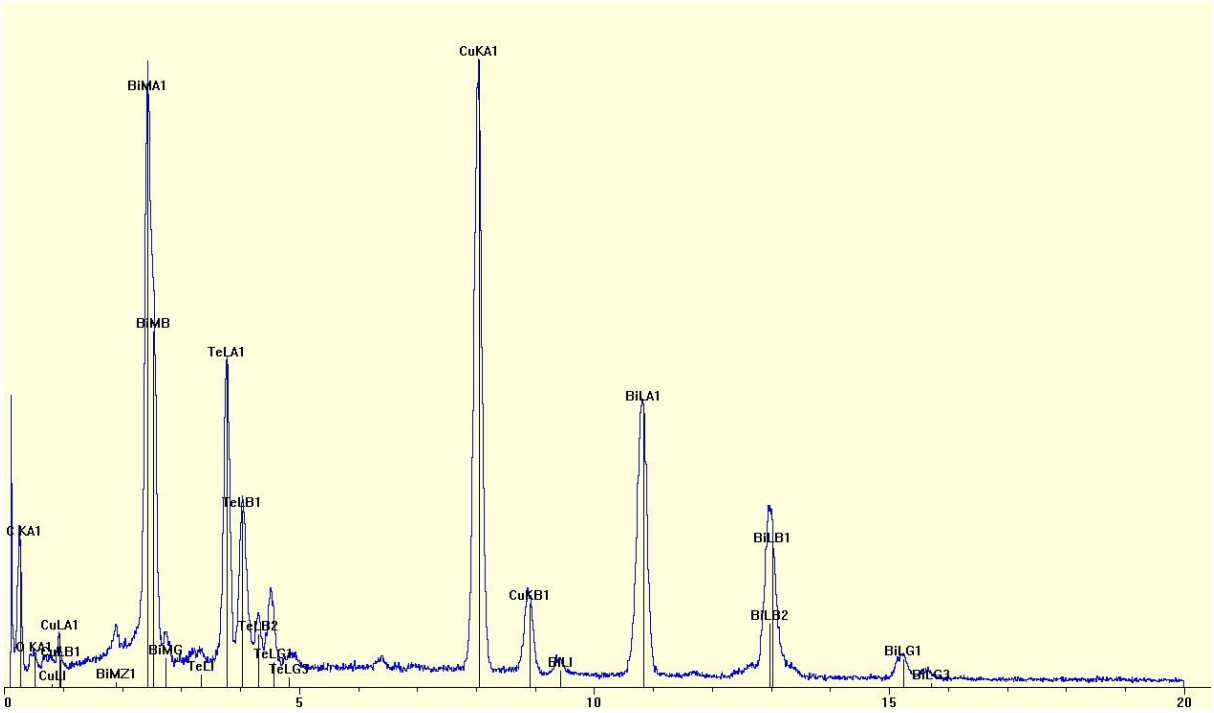


Figure 6.7 : spectre EDX correspondant à l'émission de rayons X de la zone centrale de la Figure 6.6 excitée par un faisceau d'électrons accélérés à 200 keV.

Les analyses semi-quantitatives ont été réalisées à l'aide d'un logiciel dédié (Spirit, Princeton Gamma-Tech, Inc.) à partir des raies $L_{\alpha 1}$ du bismuth et du tellure. Les résultats semblent indépendants de l'épaisseur de la tranche (80 nm et 140 nm), démontrant des valeurs moyennes et écarts type similaire dans les deux cas. Les valeurs fournies par le logiciel ont été comparées aux valeurs déterminées par microsonde de Castaing *(Figure 6.8)* :

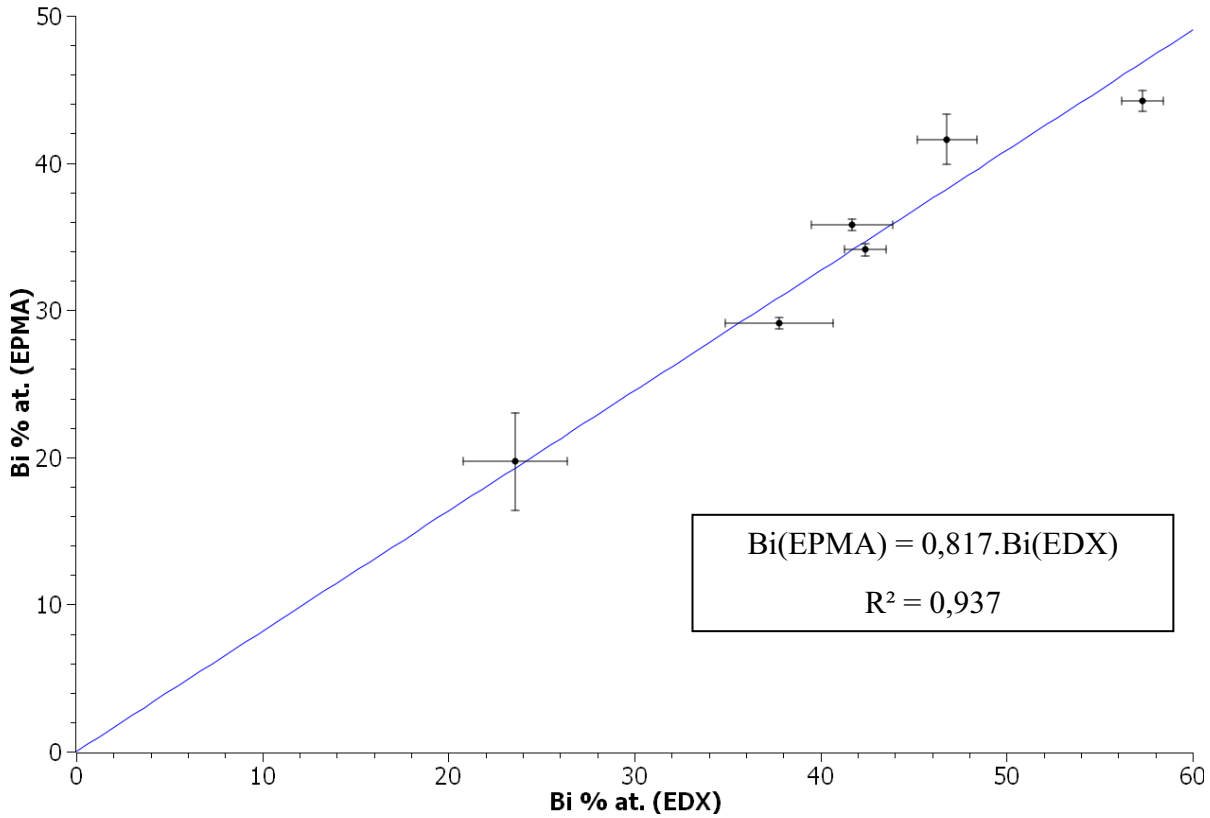


Figure 6.8 : Droite de calibration des données EDX du MET CM200. En ordonnée, les teneurs réelles de bismuth dans les dépôts mesurées par microsonde. En abscisse, les valeurs fournies par l'équipement EDX.

La droite de calibration *(Figure 6.8)* montre que l'analyse EDX surestime la concentration en bismuth de l'échantillon. Ainsi, une composition plus proche de la réalité peut être obtenue en multipliant cette valeur par un facteur de correction égal à 0,817. Toutefois, il est à noter qu'une erreur peut tout de même subsister. En effet la surface des nanofils analysée par TEM est cylindrique tandis que la surface des échantillons étalons est plane. Or, la distribution spatiale des rayons X émis par l'échantillon est intimement liée à la topographie de la surface émettrice.

3. Préparation des échantillons :

La collecte des nanofils en vue de leur analyse par MET a été réalisée en deux étapes. La première étape consistait en l'attaque du polymère dans un solvant organique, soit du dichlorométhane pour les membranes commerciales de filtration, soit de la diméthylformamide pour les membranes de GSI. Chaque disque de membrane de 1,4 cm de diamètre a été dissous dans un volume d'environ 3 mL. Après dissolution totale du polymère, les nanofils de tellurure de bismuth étaient alors dispersés dans le solvant organique, lequel a ensuite été disposé goutte à goutte et évaporé sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone (Cu-mesh 200).

BIBLIOGRAPHIE :

BIBLIOGRAPHIE

1. Lenoir, B., *Introduction à la thermoélectricité*, E.t.d.G. Thermoélectricité, Editor. 2008: Carcan-Maubuisson.
2. B Lenoir, J.M., A Dauscher, *Introduction à la conversion d'énergie par effets thermoélectriques*, in *Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : théorie, matériaux et applications*, B.L.e.C.S. S Hébert, Editor. 2009. p. 3-13.
3. Mahan, G.D., *Good thermoelectrics*, in *Solid State Physics, Vol 51*. 1998. p. 81-157.
4. Ioffé, A.F., ed. *Semiconductors, thermoelements and thermoelectric cooling*. , ed. Infosearch. 1957: London.
5. Goldsmid, H.J. and R.W. Douglas, *The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration.* British Journal of Applied Physics, 1954. **5**(NOV): p. 386-390.
6. Goodman, C.H.L., *The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1958. **6**(4): p. 305-314.
7. Slack, G., ed. *CRC Handbook of Thermoelectric*. ed. D. Rowe. 1995, CRC press.
8. Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit.* Physical Review B, 1993. **47**(19): p. 12727-12731.
9. Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, *Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor.* Physical Review B, 1993. **47**(24): p. 16631-16634.
10. Balandin, A. and K.L. Wang, *Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells.* Journal of Applied Physics, 1998. **84**(11): p. 6149-6153.
11. Wang, Y. and N. Herron, *Nanometer-sized semiconductor clusters - materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties.* Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(2): p. 525-532.
12. Goldsmid, H., ed. *Thermoelectric refrigeration* 1964, Plenum Press: New York.
13. Morsy, A.Y., et al., *Optical-properties of thermally deposited bismuth telluride in the wavelength range of 2.5-10 mu-m.* Acta Physica Polonica A, 1991. **80**(6): p. 819-825.
14. Cornelius, T.W., et al., *Quantum size effects manifest in infrared spectra of single bismuth nanowires.* Applied Physics Letters, 2006. **88**(10).
15. Dresselhaus, M.S., et al., *New directions for low-dimensional thermoelectric materials.* Advanced Materials, 2007. **19**(8): p. 1043-1053.
16. Qiu, B., L. Sun, and X.L. Ruan, *Lattice thermal conductivity reduction in Bi_2Te_3 quantum wires with smooth and rough surfaces: A molecular dynamics study.* Physical Review B, 2011. **83**(3).
17. Singh, M.P. and C.M. Bhandari, *Thermoelectric properties of bismuth telluride quantum wires.* Solid State Communications, 2003. **127**(9-10): p. 649-654.
18. Bejenari, I. and V. Kantser, *Thermoelectric properties of bismuth telluride nanowires in the constant relaxation-time approximation.* Physical Review B, 2008. **78**(11).
19. Yao, T., *Thermal-properties of AlAs/GaAs superlattices.* Applied Physics Letters, 1987. **51**(22): p. 1798-1800.
20. Boikov, Y.A., B.M. Goltsman, and V.A. Danilov, *Ways to raise the figure of merit of semiconductor thermoelectric-materials.* Semiconductors, 1995. **29**(5): p. 464-470.

21. Hicks, L.D., et al., *Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit.* Physical Review B, 1996. **53**(16): p. 10493-10496.

22. Harman, T.C., D.L. Spears, and M.P. Walsh, *PbTe/Te superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit.* Journal of Electronic Materials, 1999. **28**(1): p. L1-L4.

23. Koga, T., et al., *Experimental proof-of-principle investigation of enhanced Z(3D)T in (001) oriented Si/Ge superlattices.* Applied Physics Letters, 2000. **77**(10): p. 1490-1492.

24. Venkatasubramanian, R., et al., *MOCVD of Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications.* Journal of Crystal Growth, 1997. **170**(1-4): p. 817-821.

25. Venkatasubramanian, R., *Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures.* Physical Review B, 2000. **61**(4): p. 3091-3097.

26. Huxtable, S.T., et al., *Thermal conductivity of indium phosphide-based superlattices.* Microscale Thermophysical Engineering, 2000. **4**(3): p. 197-203.

27. Caylor, J.C., et al., *Enhanced thermoelectric performance in PbTe-based superlattice structures from reduction of lattice thermal conductivity.* Applied Physics Letters, 2005. **87**(2).

28. Harman, T.C., et al., *Nanostructured thermoelectric materials.* Journal of Electronic Materials, 2005. **34**(5): p. L19-L22.

29. Hochbaum, A.I., et al., *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires.* Nature, 2008. **451**(7175): p. 163-U5.

30. Boukai, A.I., et al., *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials.* Nature, 2008. **451**(7175): p. 168-171.

31. Borca-Tasciuc, D.A., et al., *Thermal properties of electrodeposited bismuth telluride nanowires embedded in amorphous alumina.* Applied Physics Letters, 2004. **85**(24): p. 6001-6003.

32. Chen, C.L., et al., *Fabrication and Characterization of Electrodeposited Bismuth Telluride Films and Nanowires.* Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(8): p. 3385-3389.

33. Wang, W., et al., *Electrochemically assembled p-type Bi_2Te_3 nanowire arrays.* Journal of Applied Physics, 2004. **96**(1): p. 615-618.

34. Mannam, R., et al., *Electrodeposition and Thermoelectric Characterization of Bismuth Telluride Nanowires.* Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(8): p. B871-B875.

35. R Tena-Zaera, E.A., S Bastide, C Lévy-Clément et C Godart, *Synthèse de nanoparticules de chalcogénures de bismuth à partir de H_2X (X=Te, Se) générés in-situ par voie électrochimie*, in *MATERIAUX 2006*. 2006: Dijon, France.

36. Rajh, T., O.I. Micic, and A.J. Nozik, *Synthesis and characterization of surface-modified colloidal CdTe quantum dots.* Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(46): p. 11999-12003.

37. Koguchi, N., K. Ishige, and S. Takahashi, *New selective molecular-beam epitaxial-growth method for direct formation of GaAs quantum dots.* Journal of Vacuum Science & Technology B, 1993. **11**(3): p. 787-790.

38. Moseley, A.J., et al., *Code - a novel single step MOVPE technique for the fabrication of low-dimensional devices, quantum wires and quantum dots.* Journal of Crystal Growth, 1991. **108**(1-2): p. 203-218.

39. Possin, G.E., *A method for forming very small diameter wires.* Review of Scientific Instruments, 1970. **41**(5): p. 772-&.

40. Williams, W.D. and N. Giordano, *Fabrication of 80-A metal wires.* Review of Scientific Instruments, 1984. **55**(3): p. 410-412.

41. Martin, C.R., *Nanomaterials - a membrane-based synthetic approach.* Science, 1994. **266**(5193): p. 1961-1966.

42. Klein, J.D., et al., *Electrochemical fabrication of cadmium chalcogenide microdiode arrays.* Chemistry of Materials, 1993. **5**(7): p. 902-904.

43. Zhang, Z.B., J.Y. Ying, and M.S. Dresselhaus, *Bismuth quantum-wire arrays fabricated by a vacuum melting and pressure injection process.* Journal of Materials Research, 1998. **13**(7): p. 1745-1748.

44. Zhang, Z.B., et al., *Processing and characterization of single-crystalline ultrafine bismuth nanowires.* Chemistry of Materials, 1999. **11**(7): p. 1659-1665.

45. Jones, P., et al., *Electrical contact resistance of bismuth telluride nanowires*. Ict'06: Xxv International Conference on Thermoelectrics, Proceedings. 2006. 693-696.

46. Wang, W., et al., *A new type of low power thermoelectric micro-generator fabricated by nanowire array thermoelectric material.* Microelectronic Engineering, 2005. **77**(3-4): p. 223-229.

47. Deng, Y., et al., *Bi_2Te_3-Te nanocomposite formed by epitaxial growth of Bi_2Te_3 sheets on Te rod.* Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(5): p. 1575-1580.

48. Deng, Y., et al., *Organic-assisted growth of bismuth telluride nanocrystals.* Chemical Physics Letters, 2003. **374**(3-4): p. 410-415.

49. Fan, X.A., et al., *Bi_2Te_3 hexagonal nanoplates and thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3 nanocomposites.* Journal of Physics D-Applied Physics, 2007. **40**(19): p. 5975-5979.

50. Purkayastha, A., et al., *Surfactant-directed synthesis of branched bismuth telluride/sulfide core/shell nanorods.* Advanced Materials, 2008. **20**(14): p. 2679-+.

51. Yu, H., P.C. Gibbons, and W.E. Buhro, *Bismuth, tellurium, and bismuth telluride nanowires.* Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(4): p. 595-602.

52. Menke, E.J., et al., *Bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanowires: Synthesis by cyclic electrodeposition/stripping, thinning by electrooxidation, and electrical power generation.* Langmuir, 2006. **22**(25): p. 10564-10574.

53. Menke, E.J., Q. Li, and R.M. Penner, *Bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanowires synthesized by cyclic electrodeposition/stripping coupled with step edge decoration.* Nano Letters, 2004. **4**(10): p. 2009-2014.

54. Ham, J., et al., *Direct Growth of Compound Semiconductor Nanowires by On-Film Formation of Nanowires: Bismuth Telluride.* Nano Letters, 2009. **9**(8): p. 2867-2872.

55. Ham, J., et al., *Direct Growth of Bismuth Telluride nanowires by On-Film Formation of Nanowires for High-efficiency Thermoelectric Devices*. Inec: 2010 3rd International Nanoelectronics Conference, Vols 1 and 2, ed. P.K.I. Chu. 2010. 105-106.

56. Shim, W., et al., *On-Film Formation of Bi Nanowires with Extraordinary Electron Mobility.* Nano Letters, 2009. **9**(1): p. 18-22.

57. Donges, E., *Uber chalkogenohalogenide des dreiwertigen antimons und wismuts .3. uber tellurohalogenide des dreiwertigen antimons und wismuts und uber antimon-tellurid und wismut(iii)-tellurid und wismut(iii)-selenid.* Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1951. **265**(1-3): p. 56-61.

58. Greenawa.Dl and G. Harbeke, *Band structure of bismuth telluride bismuth selenide and their respective alloys.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1965. **26**(10): p. 1585-&.

59. Ioffe, A., Doklady Akademie nauk SSSR, 1956. **106**: p. 981.

60. Ioffe, A.V. and A.F. Ioffe, *Thermal conductivity of semiconductor solid solutions.* Soviet Physics-Solid State, 1960. **2**(5): p. 719-728.

61. Brebrick, R.F., *Characterization of phases in 50i60 at percent te region of Bi-Te system by X-ray powder diffraction patterns.* Journal of Applied Crystallography, 1968. **1**: p. 241-&.

62. Francombe, M.H., *Structure-cell data and expansion coefficients of bismuth telluride.* British Journal of Applied Physics, 1958. **9**(10): p. 415-417.

63. Michel, S., et al., *Galvanostatic and potentiostatic deposition of bismuth telluride films from nitric acid solution: effect of chemical and electrochemical parameters.* Journal of Crystal Growth, 2005. **277**(1-4): p. 274-283.

64. Drabble, J.R. and C.H.L. Goodman, *Chemical bonding in bismuth telluride.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1958. **5**(1-2): p. 142-144.

65. Jenkins, J.O., R.W. Ure, and J.A. Rayne, *Elastic-moduli and phonon properties of Bi_2Te_3.* Physical Review B, 1972. **5**(8): p. 3171-&.

66. Kullmann, W., et al., *Effect of hydrostatic and uniaxial pressure on structural-properties and raman active lattice-vibrations in Bi_2Te_3.* Physica Status Solidi B-Basic Research, 1984. **125**(1): p. 131-138.

67. Satterthwaite, C.B. and R.W. Ure, *Electrical and thermal properties of Bi_2Te_3.* Physical Review, 1957. **108**(5): p. 1164-1170.

68. Zhukov, A.A., et al., *On the melting-point of master alloy Bi_2Te_3.* Russian Metallurgy, 1983(1): p. 153-154.

69. Tedenac, J., *Les matériaux actuels de la thermoélectricité*, in *Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : théorie, matériaux et applications*, B.L.e.C.S. S Hébert, Editor. 2009.

70. Harman, T.C., et al., *Preparation and some physical properties of Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, and As_2Te_3.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1957. **2**(3): p. 181-190.

71. Horak, J., P. Lostak, and A. Montaner, *point-defects in Ga-doped Bi_2Se_3 single-crystals.* Physica Status Solidi B-Basic Research, 1983. **119**(1): p. K17-K21.

72. Miller, G.R. and C.Y. Li, *Evidence for existence of antistructure defects in bismuth telluride by density measurements.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1965. **26**(1): p. 173-&.

73. Fleurial, J., *Elaboration et caractérisation de monocristaux de Bi_2Te_3 de haute qualité : optimisation de leurs propriétés thermoélectriques*, in *INPL*. 1988: Nancy.

74. Austin, I.G., *The optical properties of bismuth telluride.* Proceedings of the Physical Society of London, 1958. **72**(466): p. 545-552.

75. Drabble, J.R., R.D. Groves, and R. Wolfe, *Galvanomagnetic effects in n-type bismuth telluride.* Proceedings of the Physical Society of London, 1958. **71**(459): p. 430-443.

76. Drabble, J.R. and R. Wolfe, *Anisotropic galvanomagnetic effects in semiconductors.* Proceedings of the Physical Society of London Section B, 1956. **69**(11): p. 1101-1108.

77. Mallinso.Rb, J.A. Rayne, and R.W. Ure, *De Haas-Van Alphen effect in n-type Bi_2Te_3.* Physical Review, 1968. **175**(3): p. 1049-&.

78. Kohler, H., *Non-parabolic E(k) relation of lowest conduction-band in Bi_2Te_3.* Physica Status Solidi B-Basic Research, 1976. **73**(1): p. 95-104.

79. Gryaznov, O.S., R.N. Ignatev, and B.Y. Moizhes, *Nonparabolicity of the spectrum of narrow-gap semiconductors with extrema shifted in the k-space (Bi_2Te_3 and its analogs).* Soviet Physics Semiconductors-Ussr, 1983. **17**(6): p. 716-718.

80. Das, V.D. and N. Soundararajan, *Size and temperature effects on the thermoelectric-power and electrical-resistivity of bismuth telluride thin-films.* Physical Review B, 1988. **37**(9): p. 4552-4559.

81. Dennis, J.H., *Anisotropy of thermoelectric power in bismuth telluride*. 1961, Massachusetts Institute of Technology: Cambridge, Massachusetts.

82. Efimova, B.A., et al., *Anisotropy of the galvanomagnetic effects in p-type Bi_2Te_3.* Soviet Physics-Solid State, 1962. **3**(9): p. 2004-2014.

83. Goldsmid, H.J., *The electrical conductivity and thermoelectric power of bismuth telluride.* Proceedings of the Physical Society of London, 1958. **71**(460): p. 633-646.

84. Walker, P.A., *The thermal conductivity and thermoelectric power of bismuth telluride at low temperatures.* Proceedings of the Physical Society of London, 1960. **76**(487): p. 113-126.

85. Drabble, J.R., *Galvanomagnetic effects in p-type bismuth telluride.* Proceedings of the Physical Society of London, 1958. **72**(465): p. 380-390.

86. Allgaier, R.S. and W.W. Scanlon, *Mobility of electrons and holes in PbS, PbSe, and PbTe between room temperature and 4.2-degrees-K.* Physical Review, 1958. **111**(4): p. 1029-1037.

87. Birkholz, U., *Untersuchung der intermetallischen verbindung Bi_2Te_3 sowie der festen losungen $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ und $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ hinsichtlich ihrer eignung als material fur halbleiter-thermoelemente.* Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie, 1958. **13**(9): p. 780-792.

88. Goldsmid, H.J., *Heat conduction in bismuth telluride.* Proceedings of the Physical Society of London, 1958. **72**(463): p. 17-26.

89. Macdonald, D.K.C., et al., *On the possibility of thermoelectric refrigeration at very low temperatures.* Philosophical Magazine, 1959. **4**(40): p. 433-446.

90. Fleurial, J.P., et al., *Thermal-properties of high-quality single-crystals of bismuth telluride .1. experimental characterization.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1988. **49**(10): p. 1237-1247.

91. Chitroub, M., in *INPL*. 1986: Nancy.

92. Mansfield, R., *The magnetic susceptibility of bismuth telluride.* Proceedings of the Physical Society of London, 1959. **74**(479): p. 599-603.

93. Mansfield, R. and W. Williams, *The electrical properties of bismuth telluride.* Proceedings of the Physical Society of London, 1958. **72**(467): p. 733-741.

94. Kagarakis, C.A., *Chemical bonding in bismuth telluride.* Journal of Materials Science, 1978. **13**(7): p. 1594-1596.

95. GS Nolas, J.S., HJ Goldsmid, ed. *Thermoelectrics : Basic principles and new materials development*. ed. S. Verlag. 2001: New York.

96. Bardi, G., et al., *Vaporization behavior and the vapor-pressure of solid Bi_2Te_3.* High Temperature Science, 1983. **16**(6): p. 377-385.

97. Bando, H., et al., *The time-dependent process of oxidation of the surface of Bi2Te3 studied by x-ray photoelectron spectroscopy.* Journal of Physics-Condensed Matter, 2000. **12**(26): p. 5607-5616.

98. Sander, M.S., et al., *Structure of bismuth telluride nanowire arrays fabricated by electrodeposition into porous anodic alumina templates.* Chemistry of Materials, 2003. **15**(1): p. 335-339.

99. Gibson, A.F. and T.S. Moss, *The photoconductivity of bismuth sulphide and bismuth telluride.* Proceedings of the Physical Society of London Section A, 1950. **63**(362): p. 176-177.

100. S. Suano, I.M., K. Yukie,, Proceedings of the 13th Int. Conf. On Thermoelectrics, 1994.

101. T. Ohta, T.U., T. Tokiai, N. Nosaka, T. Kajikawa, Trans. IEEE of Japan 111-B, 1991: p. 670.

102. George, W.R., R. Sharples, and J.E. Thompson, *The sintering of bismuth telluride.* Proceedings of the Physical Society of London, 1959. **74**(480): p. 768-770.

103. Tokiai, T., T. Uesugi, and K. Koumoto, *Relationship between thermoelectric properties and microstructure on n-type $(Bi_2Te_3)_{0.95}$ $(Bi_2Se_3)_{0.05}$ ceramics prepared from mixed powders.* Journal of the Ceramic Society of Japan, 1995. **103**(9): p. 917-922.

104. Abrikosov, N.K., T.E. Svechnikova, and S.N. Chizhevskaya, *Doping single-crystals of solid-solution $Bi_2Te_{2.88}Se_{O,12}$ with halides of group-v elements.* Inorganic Materials, 1978. **14**(1): p. 32-34.

105. Laudise, R.A., et al., *Czochralski growth of doped single-crystals of Bi_2Te_3.* Journal of Crystal Growth, 1989. **94**(1): p. 53-61.

106. Nagao, J., E. Hatta, and K. Mukasa, *Inelastic electron tunneling into p-Bi_2Te_3 crystals.* Journal of Applied Physics, 1998. **83**(9): p. 4807-4809.

107. Yim, W.M. and F.D. Rosi, *Compound tellurides and their alloys for peltier cooling - review.* Solid-State Electronics, 1972. **15**(10): p. 1121-&.

108. Machet, C., P. Lebon, and A. Septier, *A thermoelectric receptor with thin-layer semiconductor elements with a high-sensitivity and large surface-area.* Vide-Science Technique Et Applications, 1982. **37**(211): p. 125-141.

109. Shing, Y.H., et al., *Sputtered Bi_2Te_3 and PbTe thin-films.* Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1983. **1**(2): p. 503-506.

110. Volklein, F., et al., *transport-properties of flash-evaporated $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ films .1. optimization of film properties.* Thin Solid Films, 1990. **187**(2): p. 253-262.

111. Dauscher, A., A. Thomy, and H. Scherrer, *Pulsed laser deposition of Bi_2Te_3 thin films.* Thin Solid Films, 1996. **280**(1-2): p. 61-66.

112. Makala, R.S., K. Jagannadham, and B.C. Sales, *Pulsed laser deposition of Bi_2Te_3-based thermoelectric thin films.* Journal of Applied Physics, 2003. **94**(6): p. 3907-3918.

113. Charles, E., E. Groubert, and A. Boyer, *Structural and electrical-properties of bismuth telluride films grown by the molecular-beam technique.* Journal of Materials Science Letters, 1988. **7**(6): p. 575-577.

114. Boulouz, A., et al., *Preparation and characterization of MOCVD bismuth telluride thin films.* Journal of Crystal Growth, 1998. **194**(3-4): p. 336-341.

115. Scidone, L., et al., *Electroless method for Bi_2Te_3 film deposition.* Materials Letters, 2005. **59**(7): p. 746-748.

116. Anderson, M.E., S.S.N. Bharadwaja, and R.E. Schaak, *Modified polyol synthesis of bulk-scale nanostructured bismuth antimony telluride.* Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(38): p. 8362-8367.

117. Kim, K.T., et al., *Bismuth-telluride Thermoelectric Nanoparticles Synthesized by Using a Polyol Process.* Journal of the Korean Physical Society, 2010. **57**(4): p. 1037-1040.

118. Fleurial, J.P., et al., *Miniaturized radioisotope solid state power sources*, in *Space Technology and Applications International Forum, Pts 1 and 2*, M.S. ElGenk, Editor. 2000. p. 1500-1507.

119. Golia, S., et al., *Electrochemically deposited bismuth telluride thin films.* Current Applied Physics, 2003. **3**(2-3): p. 195-197.

120. Martin-Gonzalez, M., et al., *Insights into the electrodeposition of Bi_2Te_3.* Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(11): p. C546-C554.

121. Michel, S., et al., *Optimization of chemical and electrochemical parameters for the preparation of n-type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ thin films by electrodeposition.* Journal of Applied Electrochemistry, 2003. **33**(1): p. 23-27.

122. Miyazaki, Y. and T. Kajitani, *Preparation of Bi_2Te_3 films by electrodeposition.* Journal of Crystal Growth, 2001. **229**(1): p. 542-546.

123. P. Magri, C.B., J.M. Lecuire. in *13th International Conference on Thermoelectrics*. 1994. Kansas City.

124. Takahashi, M., et al., *Electrodeposition of Bi-Te alloy-films.* Journal of the Electrochemical Society, 1993. **140**(9): p. 2550-2553.

125. Piraux, L., et al., *Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires.* Applied Physics Letters, 1994. **65**(19): p. 2484-2486.

126. Stickney, J.L., et al., *Super-lattices formed by electrodeposition of silver on iodine-pretreated Pt(111) - studies by leed, auger-spectroscopy and electrochemistry.* Surface Science, 1983. **130**(2): p. 326-347.

127. Hsu, C.L., et al., *Well-aligned, vertically Al-doped ZnO nanowires synthesized on ZnO : Ga/glass templates.* Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(5): p. G378-G381.

128. Illy, B., et al., *Electrochemical growth of ZnO nanoplates.* Nanotechnology, 2005. **16**(2): p. 320-324.

129. Tseng, Y.K., et al., *Growth of epitaxial needlelike ZnO nanowires on GaN films.* Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(1): p. G95-G98.

130. Konenkamp, R., et al., *Thin film semiconductor deposition on free-standing ZnO columns.* Applied Physics Letters, 2000. **77**(16): p. 2575-2577.

131. Pauporte, T., et al., *Toward laser emission of epitaxial nanorod arrays of ZnO grown by electrodeposition.* Applied Physics Letters, 2006. **89**(23).

132. Pourbaix, M., ed. *Atlas d'équilibres électrochimique à 25°C*. ed. G.-V. Cie. 1963: Paris.

133. Köse, H., et al., *The underpotential deposition of $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ thin films by an electrochemical co-deposition method.* Electrochimica Acta, 2009. **54**(6): p. 1680-1686.

134. Feliu, J.M., et al., *Electrochemical behavior of irreversibly adsorbed tellurium dosed from solution on Pt (h, k, l) single-crystal electrodes in sulfuric and perchloric acid media.* Surface Science, 1993. **297**(2): p. 209-222.

135. Rodriguez, P., et al., *Tellurium adatoms as an in-situ surface probe of (111) two-dimensional domains at platinum surfaces.* Langmuir, 2006. **22**(25): p. 10329-10337.

136. Magri, P., C. Boulanger, and J.M. Lecuire, *Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films.* Journal of Materials Chemistry, 1996. **6**(5): p. 773-779.

137. Wen, S.X., et al., *Kinetics and initial stages of bismuth telluride electrodeposition.* Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(9): p. C595-C602.

138. Tittes, K., et al., *Electrochemical deposition of Bi2Te3 for thermoelectric microdevices.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2003. **7**(10): p. 714-723.

139. Glatz, W., et al., *Novel mixed method for the electrochemical deposition of thick layers of Bi2+xTe3-x with controlled stoichiometry.* Electrochimica Acta, 2008. **54**(2): p. 755-762.

140. Takahashi, M., et al., *The composition and conductivity of electrodeposited Bi-Te alloy-films.* Thin Solid Films, 1994. **240**(1-2): p. 70-72.

141. Mamedov, M.N., et al., *Polarization in electrodeposition of a bismuth-tellurium alloy from chloride-fluoride electrolytes.* Russian Journal of Electrochemistry, 1998. **34**(10): p. 1094-1097.

142. J.P. Fleurial, A.B., M. A. Ryan, W.M. Philipps, J.G.Snyder, T. Caillat, E.A. and J.A.H. Kolawa, P. Mueller, M. Nicolet, Materials Research Society, 1999. **545**(493).

143. Michel, S., et al., *Effect of electrochemical deposition conditions on the crystallographic texture of bismuth telluride alloys.* Journal of Crystal Growth, 2006. **293**(2): p. 227-233.

144. Wang, W.L., Y.Y. Wang, and C.C. Wan, *Composition control of electrodeposited Bi-Te based on mass-transfer manipulation.* Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(6): p. C400-C404.

145. Michel, S., *Contribution à l'élaboration d'électrodépôts de matériaux thermoélectriques de type Bi_2Te_3 et $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$*. 2003, UPV-M: Metz.

146. Zimmer, A., *Caractérisations optiques et électrochimiques de films électrodéposés de type Bi_2Te_3*. 2006, University Paul verlaine-Metz: Metz.

147. Li, S., et al., *Fabrication of Nanostructured Thermoelectric Bismuth Telluride Thick Films by Electrochemical Deposition.* Chem. Mater., 2006. **18**(16): p. 3627-3633.

148. Del Frari, D., et al., *Pulsed electrodeposition of $(Bi_{1-x}Sb_x)_{(2)}Te_{-3}$ thermoelectric thin films.* Journal of Applied Electrochemistry, 2006. **36**(4): p. 449-454.

149. Diliberto, S., et al. *Influence of pulsed electrodeposition on stoichiometry and thermoelectric properties of bismuth telluride films*. in *Fall Meeting of the European-Materials-Research-Society*. 2008.

150. Richoux, V., et al., *Pulsed electrodeposition of bismuth telluride films: Influence of pulse parameters over nucleation and morphology.* Electrochimica Acta, 2007. **52**(9): p. 3053-3060.

151. Li, F.H., W. Wang, and J.P. Gao, *Electrodeposition of $Bi_xSb_{2-x}Te_y$ Thermoelectric Films from DMSO Solution.* Journal of Electronic Materials, 2010. **39**(9): p. 1562-1565.

152. Kim, S.H. and B.K. Park, *Effects of Te nanowire microstructure and Bi^{3+} reduction rate on Bi_2Te_3 nanotubes.* Journal of Applied Physics, 2010. **108**(10).

153. Zhang, G.Q., W. Wang, and X.G. Li, *Enhanced Thermoelectric Properties of Core/Shell Heterostructure Nanowire Composites.* Advanced Materials, 2008. **20**(19): p. 3654-+.

154. Xiao, F., et al., *Synthesis of Bi_2Te_3 nanotubes by galvanic displacement.* Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(33): p. 10068-+.

155. Rauber, M., et al., *Segmented All-Platinum Nanowires with Controlled Morphology through Manipulation of the Local Electrolyte Distribution in Fluidic Nanochannels during Electrodeposition.* Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(51): p. 22502-22507.

156. Schuchert, I.U., et al., *Electrochemical copper deposition in etched ion track membranes - Experimental results and a qualitative kinetic model.* Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**(4): p. C189-C194.

157. Li, L., et al., *Fabrication and characterization of single-crystalline ZnTe nanowire arrays.* Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(25): p. 12394-12398.

158. Cornelius, T.W., et al., *Finite-size effects in the electrical transport properties of single bismuth nanowires.* Journal of Applied Physics, 2006. **100**(11).

159. Xu, X.C., et al., *Template synthesis of heterostructured polyaniline/Bi_2Te_3 nanowires.* Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(6): p. 2163-2166.

160. Li, X.H., et al., *Electrodeposition of Bi_2Te_3 and Bi_2Te_3 derived alloy nanotube Arrays.* Crystal Growth & Design, 2008. **8**(3): p. 771-775.

161. Wang, W., G. Zhang, and X. Li, *Manipulating Growth of Thermoelectric Bi_2Te_3/Sb Multilayered Nanowire Arrays.* J. Phys. Chem. C, 2008. **112**(39): p. 15190-15194.

162. Xue, F.H., et al., *Direct electrodeposition of highly dense Bi/Sb superlattice nanowire arrays.* Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(44): p. 15348-15349.

163. Yoo, B., et al., *Electrodeposition of thermoelectric superlattice nanowires.* Advanced Materials, 2007. **19**(2): p. 296-+.

164. Jin, C.G., et al., *Electrochemical fabrication of large-area, ordered Bi_2Te_3 nanowire arrays.* Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(6): p. 1844-1847.

165. Wang, W.L., C.C. Wan, and Y.Y. Wang, *Investigation of Electrodeposition of Bi_2Te_3 Nanowires into Nanoporous Alumina Templates with a Rotating Electrode.* J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(26): p. 12974-12980.

166. Trahey, L., C.R. Becker, and A.M. Stacy, *Electrodeposited bismuth telluride nanowire arrays with uniform growth fronts.* Nano Letters, 2007. **7**(8): p. 2535-2539.

167. Picht, O., *Growth and characterization of bismuth telluride nanowires*. 2010, University of Heidelberg, Germany.

168. Li, L., et al., *Pulsed electrodeposition of single-crystalline Bi_2Te_3 nanowire arrays.* Nanotechnology, 2006. **17**(6): p. 1706-1712.

169. Xiao, F., et al., *Electro-transport studies of electrodeposited $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_{(2)}Te_{-3}$ nanowires.* Nanotechnology, 2007. **18**(33).

170. Lee, J., et al., *Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi_2Te_3 nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition.* Nanotechnology, 2008. **19**(36): p. 8.

171. Zhou, J.H., et al., *Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires.* Applied Physics Letters, 2005. **87**(13).

172. Mavrokefalos, A., et al., *Thermoelectric and structural characterizations of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires.* Journal of Applied Physics, 2009. **105**(10).

173. Lee, J., et al., *Power factor measurements of bismuth telluride nanowires grown by pulsed electrodeposition.* Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2010. **4**(1-2): p. 43-45.

174. Prieto, A.L., et al., *Electrodeposition of ordered Bi_2Te_3 nanowire arrays.* Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(29): p. 7160-7161.

175. Sander, M.S., et al., *Fabrication of high-density, high aspect ratio, large-area bismuth telluride nanowire arrays by electrodeposition into porous anodic alumina templates.* Advanced Materials, 2002. **14**(9): p. 665-667.

176. Sapp, S.A., B.B. Lakshmi, and C.R. Martin, *Template synthesis of bismuth telluride nanowires.* Advanced Materials, 1999. **11**(5): p. 402-404.

177. Biswas, K.G., et al., *Thermal conductivity of bismuth telluride nanowire array-epoxy composite.* Applied Physics Letters, 2009. **94**(22): p. 3.

178. Mannam, R.S. and D. Davis, *High Seebeck Coefficient BiSbTe Nanowires.* Electrochemical and Solid State Letters, 2010. **13**(11): p. P15-P17.

179. Koukharenko, E., et al., *Towards a nanostructured thermoelectric generator using ion-track lithography.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 2008. **18**(10).

180. Li, X.H., et al., *High density p-type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ nanowires by electrochemical templating through ion-track lithography.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(18): p. 3584-3590.

181. Ditlov, V.A., et al., *The radial etching velocity for tracks in polymer film.* Radiation Measurements, 1997. **28**(1-6): p. 137-144.

182. Glauert, A.M., *Fixation, Dehydration and Embedding of Biological Specimens*, in *Practical Methods in Electron Microscopy*. 1975. p. 130-148.

183. Dehaye, F., et al., *Chemical modifications induced in bisphenol A polycarbonate by swift heavy ions.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **209**: p. 103-112.

184. Sun, Y.M., et al., *Swift heavy ion induced amorphisation and chemical modification in polycarbonate.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **209**: p. 188-193.

185. Petersen, F. and W. Enge, *Energy-loss dependent transversal etching rates of heavy-ion tracks in plastic.* Radiation Measurements, 1995. **25**(1-4): p. 43-46.

186. Apel, P.Y., et al., *Etching of nanopores in polycarbonate irradiated with swift heavy ions at 15 K.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006. **245**(1): p. 284-287.

187. Apel, P.Y., et al., *Influence of temperature during irradiation on the structure of latent track in polycarbonate.* Radiation Measurements, 2009. **44**(9-10): p. 759-762.

188. Cornelius, T.W., et al., *Nanopores in track-etched polymer membranes characterized by small-angle x-ray scattering.* Nanotechnology, 2010. **21**(15).

189. Desorbo, W., *Ultraviolet effects and aging effects on etching characteristics of fission tracks in polycarbonate film.* Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1979. **3**(1-2): p. 13-32.

190. Pepy, G., et al., *Cylindrical nanochannels in ion-track polycarbonate membranes studied by small-angle X-ray scattering.* Journal of Applied Crystallography, 2007. **40**: p. S388-S392.

191. Zhu, Z., et al., *Role of UV light illumination and DMF soaking in production of PET ion track membranes.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **217**(3): p. 449-456.

192. Cornelius, T.W., et al., *Investigation of nanopore evolution in ion track-etched polycarbonate membranes.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007. **265**(2): p. 553-557.

193. Prieto, A.L., et al., *The electrodeposition of high-density, ordered arrays of Bi1-xSbx nanowires.* Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(9): p. 2388-2389.

194. Zhu, W., et al., *The underpotential deposition of bismuth and tellurium on cold rolled silver substrate by ECALE.* Electrochimica Acta, 2005. **50**(27): p. 5465-5472.

195. Motoyama, M., et al., *Initial stages of electrodeposition of metal nanowires in nanoporous templates.* Electrochimica Acta, 2007. **53**(1): p. 205-212.

196. Lourié, Y., *Aide mémoire de chimie analytique*, E.d. Moscou, Editor. 1975. p. 357-358.

197. Artham, T. and M. Doble, *Fouling and Degradation of Polycarbonate in Seawater: Field and Lab Studies.* Journal of Polymers and the Environment, 2009. **17**(3): p. 170-180.

198. Braun, P., et al., *Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17 alpha-ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry.* Journal of Chromatography A, 2003. **988**(1): p. 41-51.

199. Grause, G., et al., *Pyrolytic hydrolysis of polycarbonate in the presence of earth-alkali oxides and hydroxides.* Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(7): p. 1119-1124.

200. Pud, A.A., S.P. Rogalsky, and G.S. Shapoval, *Electrochemical properties of organic low molecular carbonates and polycarbonates at the cathode.* Teoreticheskaya I Eksperimentalnaya Khimiya, 1998. **34**(6): p. 376-379.

201. Pud, A.A., et al., *Indirect electrochemical reductive degradation of polycarbonates.* Teoreticheskaya I Eksperimentalnaya Khimiya, 1998. **34**(5): p. 319-323.

202. Adzic, R.R., J. Wang, and B.M. Ocko, *Structure of metal adlayers during the course of electrocatalytic reactions - O_2 reduction on Au(111) with Tl adlayers in acid-solutions.* Electrochimica Acta, 1995. **40**(1): p. 83-89.

203. Bicelli, L.P., et al., *A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition.* International Journal of Electrochemical Science, 2008. **3**(4): p. 356-408.

204. Boschloo, G.K., A. Goossens, and J. Schoonman, *Investigation of the potential distribution in porous nanocrystalline TiO_2 electrodes by electrolyte electroreflection.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997. **428**(1-2): p. 25-32.

205. Whetten, R.L., et al., *Correspondence between electron-binding energy and chemisorption reactivity of iron clusters.* Physical Review Letters, 1985. **54**(14): p. 1494-1497.

206. Vanderputten, A.M.T. and J.W.G. Debakker, *Geometrical effects in the electroless metallization of fine metal patterns.* Journal of the Electrochemical Society, 1993. **140**(8): p. 2221-2228.

207. Richoux, V., *Elaboration electrochimique en mode pulse de tellurure de bismuth Bi_2Te_3 et de l'alliage ternaire $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$*. 2008, UPV-M: Metz.

208. Vatankhah, G., et al., *Dependence of the reliability of electrochemical quartz-crystal nanobalance mass responses on the calibration constant, C-f: analysis of three procedures for its determination.* Electrochimica Acta, 2003. **48**(11): p. 1613-1622.

209. Bewick, A., H.R. Thirsk, and M. Fleischmann, *Kinetics of electrocrystallization of thin films of calomel.* Transactions of the Faraday Society, 1962. **58**(479): p. 2200-&.

210. Scharifker, B. and G. Hills, *THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF MULTIPLE NUCLEATION.* Electrochimica Acta, 1983. **28**(7): p. 879-889.

211. Allongue, P. and E. Souteyrand, *Metal electrodeposition on semiconductors .2. Description of the nucleation processes.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993. **362**(1-2): p. 79-87.

212. Schonenberger, C., et al., *Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: Electrochemistry and morphology.* Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(28): p. 5497-5505.

213. Tourillon, G., et al., *Electrochemically synthesized Co and Fe nanowires and nanotubes.* Electrochemical and Solid State Letters, 2000. **3**(1): p. 20-23.

214. Valizadeh, S., et al., *Electrochemical deposition of Co nanowire arrays; quantitative consideration of concentration profiles.* Electrochimica Acta, 2001. **47**(6): p. 865-874.

215. Schoenleber, J., *Synthèse de nanofils de matériaux thermoélectriques*. 2011, Institut Jean Lamour: Université Paul Verlaine Metz.

216. Dou, X., G. Li, and H. Lei, *Kinetic versus Thermodynamic Control over Growth Process of Electrodeposited Bi/BiSb Superlattice Nanowires.* Nano Letters, 2008. **8**(5): p. 1286-1290.

217. Tian, M., et al., *Electrochemical Growth of Single-Crystal Metal Nanowires via a Two-Dimensional Nucleation and Growth Mechanism.* Nano Letters, 2003. **3**(7): p. 919-923.

218. Huang, X.H., et al., *Initial Growth of Single-Crystalline Nanowires: From 3D Nucleation to 2D Growth.* Nanoscale Research Letters, 2010. **5**(6): p. 1057-1062.

219. Schonenberger, C., et al., J. Phys. Chem. B, 1997. **101**(null): p. 5497.

220. Toimil-Molares, M.E., et al., *Etched heavy ion tracks in polycarbonate as template for copper nanowires.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **185**: p. 192-197.

221. Takahashi, M., et al., *Electric and thermoelectric properties of electrodeposited bismuth telluride (Bi_2Te_3) films.* Journal of Applied Physics, 2004. **96**(10): p. 5582-5587.

222. Klammer, J., et al., *Electrochemical route to thermoelectric nanowires via organic electrolytes.* Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2010. **247**(6): p. 1384-1392.

Résumé

Le tellurure de bismuth (Bi_2Te_3) est le matériau thermoélectrique de référence à température ambiante. De ses propriétés thermiques et électroniques se définit son facteur de mérite qui permet d'évaluer son efficacité. Parmi les voies récentes visant l'amélioration de ce facteur, la nanostructuration apparait comme une approche prometteuse.

Des réseaux de nanofils de Bi_2Te_3 ont été élaborés par électrodéposition dans les pores de membranes en polycarbonate, de 30 µm de longueur et de 30 à 120 nm de diamètre. Le projet visant l'utilisation de membranes remplies comme éléments thermoélectriques, les travaux se sont focalisés sur trois aspects. Tout d'abord, le taux de remplissage des membranes a été amélioré via l'ajout de 50 % v/v DMSO dans l'électrolyte, permettant d'augmenter cette valeur de 40% à 80%. La seconde partie a concerné l'étude des systèmes électrochimiques et les pics voltammétriques ont été identifiés ; la présence de DMSO implique un décalage négatif des potentiels de déposition tandis que l'emploi des membranes entraîne un décalage positif. La connaissance de ces systèmes a permis de maîtriser la composition des dépôts. La morphologie, la microstructure et la composition des nanofils ont été étudiées par microscopie électronique en transmission. La composition est homogène sur la quasi-totalité des nanofils sauf à leurs deux extrémités. Toutefois, ces variations localisées peuvent être réduites en ajustant le potentiel de déposition. Les structures sont polycristallines et fortement orientées perpendiculairement aux plans (01.5). Finalement, des mesures thermoélectriques ont été réalisées sur des réseaux de nanofils et sur des nanofils isolés.

* * *

Summary

Bismuth telluride (Bi_2Te_3) is the thermoelectric reference material at room temperature. Its figure of merit is defined from its thermal and electronic properties and allows estimating its efficiency. Among recent ways to improve this factor, nanostructuration appears to be a promising approach.

Bi_2Te_3 nanowire arrays have been obtained by electrochemical deposition within the pores of polycarbonate membranes of 30 µm length and homogeneous diameter from 30 nm to 120 nm. The project aims the use of filled membranes as efficient thermoelectric elements and the studies were focused on three main aspects. First of all, the filling ratio of the porous volume has been improved by adding 50 % v/v of DMSO in the electrolyte, allowing raising this value from 40 % to 80 %. The second part concerned the electrochemical behavior in-depth studies. The identified voltammetric peaks showed that the DMSO leads to a negative shift of the deposition potential whereas the membrane involves a positive shift. The understanding of electrochemical systems offered the opportunity to monitor the nanowire chemical composition. The nanowire morphology, microstructure and composition were mainly studied by Transmission Electron Microscopy. Calibrated Energy Dispersive X-ray Spectroscopy revealed a homogeneous composition along the nanowires excepted at both their extremities. However, these localized deviations can be partially inhibited by adjusting the deposition potential. Diffraction analyses revealed textured polycrystalline structures with strong orientation perpendicular to (01.5) planes. Finally, thermoelectric measurements were carried out for nanowire arrays and for individual nanowires.