



HAL
open science

Matériaux d'assemblage basse température pour applications électroniques : de l'intérêt des oxalates et formiates de métaux

Pierre Roumanille

► **To cite this version:**

Pierre Roumanille. Matériaux d'assemblage basse température pour applications électroniques : de l'intérêt des oxalates et formiates de métaux. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30106 . tel-02407359

HAL Id: tel-02407359

<https://theses.hal.science/tel-02407359v1>

Submitted on 12 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Pierre ROUMANILLE

le mardi 6 mars 2018

Titre :

Matériaux d'assemblage basse température pour applications électroniques :
de l'intérêt des oxalates et formiates de métaux

École doctorale et discipline ou spécialité :
ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :
CIRIMAT UMR 5085

Directeur/trice(s) de Thèse :

Philippe TAILHADES, Directeur de Recherche CNRS, Université Toulouse
Valérie BACO-CARLES, Ingénieur de Recherche CNRS, Université Toulouse

Jury :

Nathalie AUDEBRAND, Professeur des universités, Université Rennes (rapporteuse)
Jean-François SILVAIN, Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux (rapporteur)
André AYRAL, Professeur des universités, Université Montpellier (examineur)
Marc VERELST, Professeur des universités, Université Toulouse (examineur)
Hoa LE TRONG, IRT Saint Exupéry (invité)
Philippe MONFRAIX, Thales Alenia Space (invité)

Remerciements

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre l'Institut de Recherche Technologique (IRT) Antoine de Saint Exupéry et le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT). Elle n'aurait pas pu être menée à bien sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Tout d'abord, merci à Philippe Tailhades pour avoir dirigé cette thèse, pour sa confiance, son enthousiasme et ses conseils tout au long de ce travail. Merci à Valérie Baco-Carles, ma co-directrice, pour avoir partagé ses connaissances avec moi et pour avoir supporté mon caractère. Je suis très reconnaissant de votre soutien scientifique et humain pendant ces années.

Des remerciements particuliers vont aux différentes personnes qui se sont succédé pour m'encadrer du côté à l'IRT. Merci à Philippe Monfraix qui s'est battu pour que ma thèse ait une chance d'enfin démarrer, merci à Simon Pérusin et à Laure Rocheron, pour avoir pris le relais et pour le soutien qu'ils ont pu m'apporter pour la fin de la thèse.

Forcément, un grand merci à Hoa Le Trong qui m'a guidé et motivé, aussi bien au CIRIMAT au début de ma thèse qu'à l'IRT à la fin. Ta persévérance et ton optimisme ont été très utiles pour que la conclusion de ce travail soit belle.

Je présente mes remerciements les plus sincères aux membres de mon jury. Je remercie Nathalie Audebrand et Jean-François Silvain pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de rapporter ce manuscrit. Merci à Marc Verelst pour sa participation à ce jury et à André Ayrat qui m'a fait l'honneur de le présider.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers les équipes des entreprises membres du projet de recherche de l'IRT. Merci à Guy Bonhomme (Continental Automotive), à Léonor Genthon, Lidwine Raynaud et Olivier Vendier (Thales Alenia Space), à Aurélie Ducoulombier, Mélanie Mathon, Céline Puechagut et Anne-Marie Laügt (Inventec) pour les échanges que j'ai pu avoir avec eux et tout ce que j'ai pu apprendre à leur contact.

J'ai une pensée pour toutes les personnes du CIRIMAT qui ont contribué à mon travail et sans qui je n'aurais pas pu obtenir tous ces résultats. Merci à Corine Bonningue, Michel Gougeon, Isabelle Pasquet, Jean-Jacques Demai, Benjamin Duployer, Marie-Claire Barthélémy, Abde Brahmi et Pierre Alphonse. Votre aide au quotidien a été précieuse.

Je souhaite aussi dire un grand merci à Jérémy Verdes, dont j'ai eu le plaisir d'encadrer le stage de Master 2, pour son implication et pour les résultats importants qu'il a apportés au projet.

Je tiens également à remercier Corinne Routaboul, Nathalie Saffon et Carine Duhayon des services de caractérisation de l'Institut de Chimie de Toulouse, Isabelle Fourquaux du Centre

de Microscopie Appliquée à la Biologie, Armel Descamps-Mandine, Lucien Datas et Laurent Weingarten du Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing pour leur contribution à mon travail.

Pour finir, je pense à tous les collègues en thèse, ceux des première et deuxième promotions Matériaux de l'IRT, David, Camille, Mike, Léonard, Lucie, Samuel, Marie, Nicolas, Marion, Saber, Vincent, et ceux que j'ai côtoyés au CIRIMAT, Romain, Léo, Kévin, Laura, Quentin, Inthuga, Dasha, Juliana, Precious, Glenda, Arnaud, Clément, Juliano, Anthony... Merci pour les bons moments passés et bon courage à ceux qui n'ont pas encore fini !

Table des matières

Introduction	15
I. Introduction bibliographique.....	17
I.1. Contexte de l'industrie électronique et motivation de la recherche	17
I.1.1. Législation de l'industrie électronique	17
I.1.2. Méthodes de <i>packaging</i> électronique	17
I.1.2.1. Le brasage	18
I.1.2.2. Le frittage.....	21
I.1.2.3. L'assemblage à phase liquide transitoire	22
I.1.3. Environnement d'assemblage	24
I.1.3.1. Flux de brasage	24
I.1.3.2. Atmosphères d'assemblage.....	26
I.1.3.2.1. Notions de thermodynamique	26
I.1.3.2.2. Atmosphères conventionnelles.....	27
I.1.3.2.3. Atmosphères alternatives et autres procédés sans flux	28
I.1.4. Enjeux et défis des matériaux d'assemblage sans plomb.....	29
I.2. Nanomatériaux	31
I.2.1. Propriétés de l'échelle nanométrique	31
I.2.2. Abaissement de la température de fusion.....	32
I.2.3. Développement des nanomatériaux pour l'assemblage sans plomb	34
I.2.4. Contraintes et défis du « nano » dans le domaine de l'assemblage	36
I.3. Précurseurs métal-organiques : oxalates et formiates de métaux.....	37
I.3.1. Généralités.....	37
I.3.1.1. Domaines d'application	37
I.3.1.2. Structure cristalline	37
I.3.1.3. Etudes de la décomposition thermique des carboxylates de métaux	38
I.3.2. Travaux du CIRIMAT sur les oxalates de métaux.....	43
I.3.3. Oxalate et formiate d'étain	45
I.3.3.1. Domaines d'application	45
I.3.3.2. Synthèse des précurseurs	45
I.3.3.3. Structure cristalline	46
I.3.3.4. Décomposition thermique des précurseurs	47
I.3.4. Oxalates et formiates de bismuth	48

I.3.4.1.	Domaines d'application	48
I.3.4.2.	Synthèse des précurseurs	49
I.3.4.3.	Structure cristalline	51
I.3.4.4.	Décomposition thermique des précurseurs	55
II.	Techniques expérimentales	57
II.1.	Elaboration des matériaux	57
II.1.1.	Synthèse des précurseurs.....	57
II.1.1.1.	Synthèse des oxalates de métaux	57
II.1.1.2.	Synthèse des formiates de métaux	57
II.1.2.	Décomposition des précurseurs.....	57
II.2.	Diffraction des rayons X	58
II.2.1.	Diffraction par la poudre	58
II.2.1.1.	A température ambiante	58
II.2.1.2.	En température	59
II.2.2.	Diffraction par le monocristal	59
II.3.	Spectroscopie infrarouge.....	60
II.4.	Analyses thermiques	61
II.4.1.	Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle.....	61
II.4.2.	Couplage avec la spectrométrie de masse	61
II.5.	Microscopie électronique	61
II.5.1.	Microscopie Electronique à Balayage.....	61
II.5.2.	Microscopie Electronique en Transmission	62
II.6.	Essais d'assemblage	63
II.6.1.	Préparation et assemblage	63
II.6.2.	Radiographie X	63
II.6.3.	Essais mécaniques de cisaillement.....	63
III.	Etude de l'oxalate et du formiate d'étain	65
III.1.	Etude de l'oxalate d'étain.....	65
III.1.1.	Synthèse.....	65
III.1.2.	Caractérisation structurale	66
III.1.2.1.	Diffraction des rayons X par la poudre	66
III.1.2.2.	Spectroscopie infrarouge	66
III.1.3.	Analyse morphologique.....	67
III.1.4.	Etude du comportement en température.....	69

III.1.4.1.	Décomposition sous air	69
III.1.4.2.	Décomposition sous azote	72
III.1.4.3.	Décomposition sous hydrogène.....	74
III.2.	Etude du formiate d'étain.....	84
III.2.1.	Synthèse.....	84
III.2.2.	Caractérisation structurale	86
III.2.2.1.	Diffraction des rayons X par la poudre	86
III.2.2.2.	Diffraction des rayons X par le monocristal.....	86
III.2.2.3.	Spectroscopie infrarouge	89
III.2.3.	Analyse morphologique.....	89
III.2.4.	Décomposition thermique.....	91
III.2.4.1.	Décomposition sous air et sous azote.....	91
III.2.4.2.	Décomposition sous hydrogène.....	96
III.3.	Conclusion.....	99
IV.	Etude des oxalates de bismuth	101
IV.1.	Synthèse	101
IV.2.	Caractérisation structurale.....	103
IV.2.1.	Diffraction des rayons X par la poudre	103
IV.2.2.	Diffraction des rayons X par le monocristal de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	105
IV.2.3.	Spectroscopie infrarouge	108
IV.3.	Analyse morphologique	110
IV.4.	Effets du lavage et du séchage des oxalates de bismuth	112
IV.5.	Comportement en température	113
IV.5.1.	Décomposition sous air	114
IV.5.2.	Décomposition sous azote	118
IV.5.2.1.	Analyses en température	118
IV.5.2.2.	Analyse morphologique	124
IV.5.3.	Décomposition sous hydrogène.....	126
IV.5.3.1.	Analyses en température	126
IV.5.3.2.	Analyse morphologique	127
IV.6.	Etude des propriétés thermiques des particules métalliques issues de la décomposition des oxalates de bismuth.....	129
IV.6.1.	Mesures de fusion/solidification sous azote	129
IV.6.2.	Mesures de fusion/solidification sous hydrogène.....	133

IV.6.3.	Décomposition des oxalates de bismuth à basse température	134
IV.6.3.1.	Décomposition de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous azote.....	134
IV.6.3.2.	Décomposition de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sous azote et sous hydrogène.....	136
IV.7.	Conclusion.....	139
V.	Etude des formiates de bismuth et de leur potentiel pour des applications d'assemblage	141
V.1.	Synthèse	141
V.2.	Caractérisation structurale.....	142
V.2.1.	Diffraction des rayons X par la poudre	142
V.2.2.	Diffraction des rayons X par le monocristal de $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$	143
V.2.3.	Spectroscopie infrarouge.....	146
V.3.	Analyse morphologique	147
V.4.	Effets du lavage et du séchage	148
V.5.	Décomposition thermique	150
V.5.1.	Décomposition sous air	150
V.5.2.	Décomposition sous azote.....	152
V.5.2.1.	Analyses en température	152
V.5.2.2.	Analyse morphologique	155
V.5.3.	Décomposition sous hydrogène	157
V.6.	Etude du potentiel du formiate de bismuth pour des applications d'assemblage...	159
V.6.1.	Essais de formulation de crèmes	159
V.6.2.	Essais d'assemblage à partir de formiate de bismuth.....	160
V.6.3.	Etude en température de la diffusion entre métaux.....	164
V.6.3.1.	Etude du mélange entre le formiate de bismuth et l'étain	164
V.6.3.2.	Etude du mélange entre le formiate de bismuth et l'eutectique SnBi.....	166
V.6.4.	Intérêt du formiate de bismuth pour la modification d'une crème à braser commerciale	167
	Conclusion générale	171
	Références	175
	Annexes.....	187

Liste des figures

Figure I.1 : Hiérarchie des niveaux de <i>packaging</i> électronique ³ (a) étapes de la fusion d'une crème à braser SnAgCu (fabricant : KOKI) (b) schéma du niveau 2 du <i>packaging</i> : assemblage de composants sur circuit imprimé ⁵ (c).....	18
Figure I.2 : Microstructure d'un joint brasé SnAgCu sur substrat de cuivre avec une finition OSP (<i>Organic Solderability Preservative</i>) ⁷ (a) Diagramme de phase SnAgCu, zone riche en étain ¹ (b).....	19
Figure I.3 : Microstructure d'un joint brasé SnBi sur substrat de cuivre ⁸ (a) diagramme de phase étain-bismuth (b).....	19
Figure I.4 : Section d'un assemblage de puce sur substrat de cuivre réalisé par frittage de nanoparticules d'argent ¹²	21
Figure I.5 : Etapes du frittage d'une pâte « nano-Ag » ¹⁶	22
Figure I.6 : Sections d'assemblages de puces sur substrat de cuivre réalisés par TLPB à base de poudre de cuivre et d'un alliage SnAgCu ¹⁸ (a) ; d'étain uniquement ²¹ (b).....	23
Figure I.7 : Schéma de la transformation par TLPB du mélange « eutectique SnBi + Cu » en un mélange « intermétalliques CuSn + Bi » ²³	23
Figure I.8 : Action des flux pendant le processus de refusion d'un alliage de brasure ⁵	24
Figure I.9 : Acides présents dans la colophane : acide abiétique (a) et acide pimarique (b) ...	25
Figure I.10 : Relation entre taille de particules et température de fusion, comparaison entre un métal à haut point de fusion (or ⁴⁴) et deux métaux à bas point de fusion (plomb ⁵² et étain ⁴³). Les températures de fusion ont été normalisées. ⁴⁴	34
Figure I.11 : Suivi des étapes de la décomposition de l'oxalate d'argent en nanoparticules métalliques et de la formation du réseau fritté d'argent ¹⁰⁴	44
Figure I.12 : Morphologies d'oxalate d'étain : (a) aiguilles ¹²⁸ (b) feuilles ¹¹³ (c) prismes ^{125,129} (d) nanoparticules sphériques ¹³⁰ (e) « fleurs » ¹⁰⁹ (f) tubes submicroniques ¹²⁴	46
Figure I.13 : Structure cristalline de l'oxalate d'étain vue selon l'axe b ¹³¹ (a), schéma des feuilletts 2D de la structure du formiate d'étain par projection sur le plan bc ¹²⁰ (b).....	47
Figure I.14 : Morphologies d'oxalates de bismuth : Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .6H ₂ O ¹⁵⁰ (a), Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .7H ₂ O ¹⁶⁸ (b), Bi(C ₂ O ₄)OH ¹⁵⁰ (c).....	50
Figure I.15 : Nature du formiate de bismuth qui se forme à 22°C (courbe 1) ou à 55°C (courbe 2) en fonction des paramètres « concentration initiale en acide formique » et « concentration en Bi en solution » mesurés à partir de 4h de réaction. ¹³⁹	51
Figure I.16 : Morphologie de particules du formiate de bismuth ¹³⁹ (a) et de l'oxoformiate de bismuth ¹⁵⁶ (b).....	51
Figure I.17 : Connectivité au sein de Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .6H ₂ O ⁹²	53
Figure I.18 : Connectivité au sein de Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .8H ₂ O ⁹²	53
Figure I.19 : Connectivité au sein de Bi(C ₂ O ₄)OH ¹⁶⁷	53
Figure I.20 : Schéma de l'arrangement des octaèdres Bi-O en couches distinctes dans le composé Bi(HCO ₂) ₃ ⁹¹	54
Figure I.21 : Schéma de la structure en couches de l'oxoformiate BiO(HCO ₂) ¹⁵⁶	54
Figure III.1 : Diffractogrammes des échantillons d'oxalate d'étain : (a) OxSn1 (b) OxSn2 (c) OxSn3 (d) échantillon commercial (e) référence JCPDS 051-0614.....	66

Figure III.2 : Spectre infrarouge de l'oxalate d'étain	67
Figure III.3 : Morphologies de particules d'oxalate d'étain : (a,b) échantillon commercial (c,d) échantillon OxSn1 (e,f) échantillon OxSn2 (g,h) échantillon OxSn3.....	68
Figure III.4 : Morphologies de particules d'oxalate d'étain : échantillon OxSn1.....	69
Figure III.5 : Thermogramme relatif à la décomposition de l'oxalate d'étain sous air.....	70
Figure III.6 : Suivi par DRX en température de la décomposition de l'oxalate d'étain sous air	71
Figure III.7 : Morphologie des particules d'oxyde SnO ₂ obtenu par décomposition d'oxalate d'étain sous air à 500°C	71
Figure III.8 : Thermogramme relatif à la décomposition de l'oxalate d'étain sous azote.....	72
Figure III.9 : Suivi par DRX en température de la décomposition de l'oxalate d'étain sous azote	73
Figure III.10 : Morphologie des particules d'oxyde SnO obtenu par décomposition d'oxalate d'étain sous azote à 500°C	73
Figure III.11 : Thermogramme relatif à la décomposition de l'oxalate d'étain sous hydrogène	75
Figure III.12 : Diffractogrammes des produits de décomposition de l'oxalate d'étain : (a) SnO ₂ , sous air à 500°C (b) SnO, sous azote à 500°C (c) Sn, sous hydrogène à 408°C	75
Figure III.13 : Suivi du comportement en température sous hydrogène de l'oxalate d'étain par ATG, ATD et analyse de gaz par spectrométrie de masse : pendant la montée en température (1) pendant le palier à 408°C (2).....	76
Figure III.14 : Mesure par ATD des températures de fusion et de solidification de la poudre d'étain issue de l'oxalate d'étain traité sous hydrogène (a) refroidissement après traitement thermique de l'oxalate d'étain à 408°C (b) nouvelle montée en température à 250°C (c) deuxième refroidissement du produit.....	77
Figure III.15 : Morphologie des particules au cours du traitement thermique de l'oxalate d'étain sous hydrogène, stade intermédiaire de la réduction de SnO en Sn (1h de palier à 408°C) ; en insertion : le diffractogramme du produit	78
Figure III.16 : Morphologie des particules à la fin du traitement thermique de l'oxalate d'étain sous hydrogène (3h à 408°C) ; (a) échantillon commercial (b et c) échantillon OxSn1.....	79
Figure III.17 : Observation des particules d'étain au MET haute résolution.....	81
Figure III.18 : Cartographie EDS effectuée sur une nanoparticule Sn/SnO _x (image MET, raie K de l'oxygène et raie L de l'étain)	81
Figure III.19 : Observation d'une nanoparticule Sn/SnO _x au MET à haute résolution (a), transformée de Fourier (b).....	82
Figure III.20 : Nanoparticules d'étain entourées d'une coquille amorphe d'oxyde d'étain : (a) Nayral <i>et al.</i> ¹⁸⁵ (b) Sutter <i>et al.</i> ¹⁸⁶ (c) Partridge <i>et al.</i> ¹⁸⁷	83
Figure III.21 : Morceaux du bloc métallique formé à partir de poudre d'étain chauffée à reflux dans l'acide formique (photo prise après découpe).....	85
Figure III.22 : Diffractogrammes des échantillons de formiate d'étain : (a) ForSn1 (b) ForSn2 (c) ForSn3 (d) référence ICSD 151322	86
Figure III.23: Empilement des feuillets 2D dans la structure du formiate d'étain (projection sur le plan bc).....	88

Figure III.24 : Connectivité au sein des feuillets 2D dans la structure du formiate d'étain (projection sur le plan <i>ab</i>). Un seul des deux réseaux liés au désordre est représenté. Les atomes de la couche inférieure sont visibles par transparence.	88
Figure III.25 : Spectre infrarouge du formiate d'étain.....	89
Figure III.26 : Morphologie des particules de formiate d'étain : (a et b) ForSn1 (c et d) ForSn2	90
Figure III.27 : Morphologie des cristaux de formiate d'étain ForSn3 observée au microscope optique (a et b), électronique (c)	90
Figure III.28 : Thermogrammes relatifs à la décomposition du formiate d'étain (a) sous air (b) sous azote ; comparaison du diffractogramme de l'échantillon ForSn2 (c) 1 jour après la synthèse, (d) 1 an après la synthèse ; (*) pic supplémentaire apparu avec le vieillissement de l'échantillon.....	91
Figure III.29 : Suivi par DRX en température de la décomposition du formiate d'étain sous air : (*) SnO (+) SnO ₂	93
Figure III.30 : Suivi par DRX en température de la décomposition du formiate d'étain sous azote : (*) SnO (+) SnO ₂ (x) Sn ₃ O ₄ (°) Sn.....	93
Figure III.31 : Comparaison de la largeur des pics de diffraction des échantillons de SnO obtenus à 450°C par décomposition d'oxalate d'étain (en rouge) et par décomposition du formiate d'étain (en noir)	95
Figure III.32 : Suivi du comportement en température sous azote du formiate d'étain par ATG, ATD et analyse de gaz par spectrométrie de masse	95
Figure III.33 : Thermogramme relatif à la décomposition du formiate d'étain sous hydrogène	96
Figure III.34 : Suivi du comportement en température sous hydrogène du formiate d'étain par ATG, ATD et analyse de gaz par spectrométrie de masse : pendant la montée en température (1) pendant le palier à 408°C (2).....	97
Figure III.35 : Morphologie des particules en cours de traitement thermique du formiate d'étain sous hydrogène (1h à 408°C) (a et b) ; en fin de traitement thermique du formiate d'étain sous hydrogène (5h à 408°C) (c et d).....	98
Figure IV.1 : Diffractogrammes des échantillons d'oxalate de bismuth : (a) OxBi1 et OxBi2, (b) Référence Tortet <i>et al.</i> ¹⁶⁸ , l'indexation des plans (hkl) non déterminés dans la littérature a été effectuée à partir de la maille du composé, (c) OxBi3, (d) Référence ICSD 419313 ¹⁶⁷	103
Figure IV.2 : Diffractogrammes des échantillons d'oxalate de bismuth : (a) OxBi4 (b) OxBi5 (c) Référence Tortet <i>et al.</i> ¹⁶⁸ (d) Référence ICSD 419313 ¹⁶⁷ (e) Référence ICSD 281570 ⁹² (f) Référence ICSD 281571 ⁹²	104
Figure IV.3 : Observation au microscope optique des particules d'oxalate OxBi2.....	105
Figure IV.4 : Connectivité au sein de l'oxalate de bismuth heptahydraté	106
Figure IV.5 : Superposition des couches 2D dans la maille de l'oxalate de bismuth heptahydraté, projection le long de l'axe <i>a</i>	107
Figure IV.6 : Arrangement des polyèdres Bi-O à l'intérieur d'une des couches de la structure de l'oxalate de bismuth heptahydraté, projection sur le plan <i>ab</i> . Les atomes d'oxygène isolés appartiennent à des molécules d'eau considérées comme libres.....	108
Figure IV.7 : Spectres IR des oxalates de bismuth OxBi1 (a) et OxBi3 (b)	109

Figure IV.8 : Morphologie des particules des échantillons d'oxalate $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$: (a et b) OxBi1, (c et d) OxBi2	110
Figure IV.9 Morphologie des particules de l'échantillon d'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$: (a et b) OxBi3	111
Figure IV.10 : Morphologie des particules des échantillons d'oxalate de bismuth : (a et b) OxBi4, (c et d) OxBi5	111
Figure IV.11 : (a et b) Morphologie des particules d'oxalate OxBi1 après lavage à l'eau, (c) apparition des pics de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sur le diffractogramme de l'échantillon OxBi1 après lavage	112
Figure IV.12 : Diffractogramme de l'échantillon OxBi1 après séchage à l'étuve à 80°C	113
Figure IV.13 : Suivi par ATG/ATD de la décomposition sous air des oxalates $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (a) $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (b) ; signal ATD au refroidissement $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (c), $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (d)	114
Figure IV.14 : Suivi par DRX en température de la décomposition sous air des oxalates OxBi1 (a), OxBi2 (b). (^x) Pics de diffraction relatifs à un carbonate de bismuth.....	115
Figure IV.15 : Suivi par DRX en température du refroidissement après décomposition des oxalates de bismuth OxBi1 et OxBi3 : (^o) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, JCPDS 74-1633 (a) ; ([*]) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, JCPDS 27-0050 (b) ; (+) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, JCPDS 70-8243 (c).....	117
Figure IV.16 : Suivi par ATG/ATD/spectrométrie de masse de la décomposition sous azote des oxalates de bismuth (a) $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$; signal ATD au refroidissement (c) $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$	119
Figure IV.17 : Suivi par DRX en température de la décomposition sous azote de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (b) ; suivi de la solidification du bismuth au refroidissement pour $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (c), $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (d) ; ([*]) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (^o) Bi.	120
Figure IV.18 : Diffractogrammes des échantillons traités sous azote : en dessous du point de fusion du bismuth (a) au-dessus du point de fusion du bismuth (b) ; référence Bi 85-1329 (c), référence $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 27-0050 (d)	121
Figure IV.19 : Diffractogramme du produit de décomposition de l'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sous azote après un palier de 2 heures à 270°C ; (^o) Bi, ([*]) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (^x) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	123
Figure IV.20 : Suivi de la morphologie de l'échantillon OxBi1 en fonction de la température de traitement sous azote : (a et b) en cours de décomposition, (c, d et e) en fin de décomposition, (f et g) après fusion du bismuth.....	125
Figure IV.21 : Suivi de la morphologie de l'échantillon $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ en fonction de la température de traitement de sous azote : (a et b) à 300°C , (c et d) à 400°C	126
Figure IV.22 : Suivi par ATG/ATD/spectrométrie de masse de la décomposition sous hydrogène des oxalates de bismuth (a) $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$; signal ATD au refroidissement (c) OxBi1 (d) OxBi3.....	127
Figure IV.23 : Morphologie de l'échantillon OxBi1 après traitement sous hydrogène : (a) en fin de décomposition, (b) après fusion du bismuth.....	128
Figure IV.24 : Produit de décomposition de l'échantillon OxBi3 sous hydrogène à 350°C : (a) observation au MEB, (b) observation au microscope optique	128
Figure IV.25 : Données d'ATD issues des cycles en température sous azote pour $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$: chauffage (a) et refroidissement (b).	129

Figure IV.26 : (a) Estimation de la taille des particules de bismuth à partir des valeurs expérimentales de T_f et du modèle HMM dépendant de la taille ; (b) comparaison des modèles HMM pour Bi^{199} et pour Au^{46}	132
Figure IV.27 : Evolution de la largeur du pic de diffraction $\text{Bi}(104)$ en fonction de la température de traitement de l'échantillon OxBi3 sous azote ; comparaison avec un échantillon de bismuth massif obtenu par décomposition de l'échantillon OxBi1	133
Figure IV.28 : Données d'ATD issues des cycles en température sous hydrogène pour $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$: chauffage (a) et refroidissement (b). (1) $T_{\text{max}} = 270^\circ\text{C}$; (2) $T_{\text{max}} = 280^\circ\text{C}$; (3) $T_{\text{max}} = 290^\circ\text{C}$; (4) $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$	134
Figure IV.29 : Observation après coupe au microtome d'un échantillon d'oxalate $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ décomposé sous azote à basse température (12h à 200°C) : image en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b).....	135
Figure IV.30 : Observation après coupe au microtome d'un échantillon d'oxalate $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ décomposé sous azote à basse température (12h à 200°C) (a,b) ; transformée de Fourier (c).....	135
Figure IV.31 : Observation après coupe au microtome d'un échantillon d'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ partiellement décomposé sous azote pendant une heure à 250°C	136
Figure IV.32 : Observation après coupe au microtome de deux échantillons d'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ partiellement décomposés pendant une heure à 250°C (a) sous azote (b) sous hydrogène.....	137
Figure IV.33 : Observation après coupe au microtome de deux échantillons d'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ décomposés (a) sous azote à 290°C , (c) sous hydrogène à 250°C , (b et d) transformées de Fourier associées.....	137
Figure IV.34 : Observation après coupe au microtome d'un échantillon d'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ décomposé sous azote à 290°C et transformée de Fourier associée	138
Figure V.1 : Diffractogrammes des échantillons de formiate de bismuth : (a) ForBi1, (b) Référence ICSD 151262, (c) ForBi2, (d) référence JCPDS 35-0939	143
Figure V.2 : Représentation de la structure du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$: (a) connectivité entre les trois différents atomes de Bi de la maille ; les trois types de longueur de liaison Bi-O sont indiqués (b) vue en perspective de l'arrangement en couches des octaèdres Bi-O qui sont connectés par des atomes de carbone des ions formiates.....	144
Figure V.3 : Arrangement des polyèdres Bi-O à l'intérieur d'une des couches de la structure du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$, projection sur le plan <i>ab</i>	145
Figure V.4 : Représentation de la structure du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$: prise en compte des liaisons Bi-O de type 3 et arrangement en chaînes selon l'axe <i>c</i> des polyèdres Bi-9O ; les atomes de carbone des ions formiates relient les chaînes voisines entre elles.....	145
Figure V.5 : Spectres infrarouge du formiate de bismuth (a), de l'oxoformiate de bismuth (b)	146
Figure V.6 : Morphologie des particules de formiate de bismuth (échantillon ForBi1, a et b) et d'oxoformiate de bismuth (échantillon ForBi2, c et d).....	147
Figure V.7 : Morphologie des particules de formiate de bismuth (ForBi1) en début de protocole : prélèvement à $t = 1 \text{ min}$ (a) et à $t = 15 \text{ min}$ (b)	148

Figure V.8 : Etude par DRX de l'effet du lavage du formiate de bismuth (ForBi1) : pas de lavage (a), après lavage à l'éthanol (b), après lavage à l'eau (c). (*) oxoformiate de bismuth	149
Figure V.9 : Suivi par DRX de la transformation au cours du temps du formiate de bismuth en oxoformiate de bismuth à l'air ambiant : (a) t=0, (b) 1 jour d'exposition à l'air, (c) 2 jours, (d) 3 jours, (e) 1 semaine. (*) oxoformiate de bismuth	149
Figure V.10 : Morphologie des particules du formiate de bismuth (ForBi1) après lavage à l'éthanol (a) et à l'eau (b).....	149
Figure V.11 : Suivi par ATG/ATD/Spectrométrie de masse de la décomposition sous air du formiate de bismuth (ForBi1) (a), de l'oxoformiate de bismuth (ForBi2) (b).....	151
Figure V.12 : Suivi par DRX en température de la décomposition sous air du formiate de bismuth (ForBi1) (a), de l'oxoformiate de bismuth (ForBi2) (b)	151
Figure V.13 : Suivi par ATG/ATD/Spectrométrie de masse de la décomposition sous azote du formiate de bismuth (ForBi1) (a), de l'oxoformiate de bismuth (ForBi2) (b). Signal ATD au refroidissement pour le formiate de bismuth (c), l'oxoformiate de bismuth (d).....	153
Figure V.14 : Suivi par DRX en température de la décomposition sous azote du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (a), de l'oxoformiate de bismuth $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ (b) ; (°) Bi, (*) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; (x) porte échantillon en alumine	154
Figure V.15 : Données d'ATD issues des cycles en température sous azote pour $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$: chauffage (a), refroidissement (b). (1) $T_{\text{max}} = 260^\circ\text{C}$; (2) $T_{\text{max}} = 270^\circ\text{C}$; (3) $T_{\text{max}} = 280^\circ\text{C}$; (4) $T_{\text{max}} = 290^\circ\text{C}$; (5) $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$	155
Figure V.16 : Morphologie du produit de décomposition sous azote du formiate de bismuth (ForBi1) : traitement à 200°C (a et b), au-dessus du point de fusion du bismuth (c et d)	156
Figure V.17 : Morphologie du produit de décomposition à 350°C sous azote de l'oxoformiate de bismuth (ForBi2)	156
Figure V.18 : Suivi par ATG/ATD/Spectrométrie de masse de la décomposition sous hydrogène du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (ForBi1) (a), de l'oxoformiate de bismuth $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ (ForBi2) (b). Signal ATD au refroidissement pour le formiate de bismuth (c), l'oxoformiate de bismuth (d)	157
Figure V.19 : Comparaison des pics de fusion du bismuth obtenu par décomposition d'oxoformiate $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ (ForBi2) sous azote (a), sous hydrogène (b). Les flux de chaleur ont été normalisés par rapport à la masse de bismuth dans l'échantillon.....	158
Figure V.20 : Morphologie du produit de décomposition à 350°C sous hydrogène de l'oxoformiate de bismuth (ForBi2)	158
Figure V.21 : Courbes de dilatométrie associées aux différents essais d'assemblage à partir de formiate de bismuth Profils de température appliqués pour les essais d'assemblage à partir de formiate de bismuth.....	161
Figure V.22 : Diagramme de phase Or-Bismuth ²¹⁶ . L'eutectique est noté « e »	162
Figure V.23 : Observation des échantillons assemblés à partir de formiate de bismuth : photo d'un échantillon ou le bismuth a fritté et d'un échantillon ou le mélange or/bismuth a fondu (a), images par radiographie X (b).....	162
Figure V.24 : Observation en coupe d'un échantillon assemblé à 220°C à partir de formiate de bismuth : au microscope optique (a), au MEB (b)	163

Figure V.25 : Ligne de profil et analyse de composition à l'interface entre l'alumine dorée et le bismuth poreux.....	163
Figure V.26 : Suivi par ATD de la diffusion entre le bismuth et l'étain à partir d'un mélange $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3/\text{Sn}$: (a) décomposition de $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$, (b, c et d) cycles de fusion/solidification du mélange Bi/Sn. Diagramme de phase étain-bismuth. ²¹⁷ L'eutectique est noté « e ».	165
Figure V.27 : Suivi par ATD de la diffusion entre le bismuth et l'étain à partir d'un mélange $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ /eutectique SnBi : (a) décomposition de $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$, (b) cycle de fusion/solidification du mélange Bi/Sn. Diagramme de phase Etain-Bismuth. L'eutectique est noté « e ».	166
Figure V.28 : Assemblage réalisé à l'aide d'une crème à braser SnBi modifiée par ajout de formiate de bismuth (a), montage réalisé pour étudier la chute des plots en laiton au moment du deuxième traitement thermique (b)	168
Figure V.29 : Mesure par ATD de la température de fusion de l'alliage SnBi après un premier traitement thermique : eutectique commercial (a), alliage modifié par ajout de formiate de bismuth (2,6% en masse) (b).....	168

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Température de fusion des alliages de brasure sans plomb comparés à l'eutectique SnPb ³⁷	31
Tableau I.2 : Produits de décomposition d'oxalates de métaux sous atmosphère inerte ⁹⁵	39
Tableau I.3 : Données d'analyses thermiques sous air et sous vide pour les formiates de métaux ⁸⁹	42
Tableau I.4 : Nature des produits de décomposition sous azote de formiates de métaux ⁹⁹ : produits solides (carbonate, oxyde, métal) et gazeux (proportions molaires estimées par spectroscopie) ; tr = traces.....	42
Tableau I.5 : Données cristallographiques de l'oxalate d'étain et du formiate d'étain	47
Tableau I.6 : Données cristallographiques des oxalates de bismuth	52
Tableau I.7 : Données cristallographiques des formiates de bismuth	54
Tableau III.1 : Conditions expérimentales de synthèse des échantillons d'oxalate d'étain.....	65
Tableau III.2 : Conditions expérimentales de synthèse des échantillons de formiate d'étain .	84
Tableau III.3 : Comparaison des résultats de l'affinement de structure de l'échantillon ForSn3 avec la maille de la fiche ICSD 151322 ¹²⁰	87
Tableau IV.1 : Conditions expérimentales de synthèse des échantillons d'oxalate de bismuth	102
Tableau IV.2 : Comparaison des résultats de l'affinement de structure de l'échantillon OxBi2 avec la maille décrite par Tortet <i>et al.</i> ¹⁶⁸	107
Tableau IV.3 : Données IR des oxalates de bismuth et attribution des bandes ¹⁶⁸	109
Tableau IV.4 : Données d'ATG-ATD associées à la Figure IV.25 ; T_{max} : température maximale du cycle. T_f : température de fusion du bismuth <i>onset</i> extrapolée. T_s : température de solidification du bismuth <i>onset</i> extrapolée. (* : température estimée) ; r_{Bi} : taille de particule estimée à l'aide du modèle HMM	130

Tableau IV.5 : Propriétés physico-chimiques du bismuth ^{45,199} et de l'or ⁴⁶ utilisées pour le modèle d'abaissement du point de fusion	131
Tableau IV.6 : Comparaison de l'effet de taille sur le point de fusion du bismuth ¹⁹⁹ et de l'or ⁴⁶ (calcul avec le modèle HMM).....	132
Tableau IV.7 : Distances inter-réticulaires principales pour le bismuth et l'oxyde de bismuth β	139
Tableau V.1 : Conditions expérimentales de synthèse des échantillons de formiate de bismuth	142
Tableau V.2 : Comparaison des résultats de l'affinement de structure de $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (échantillon ForBi1) avec la maille de la fiche ICSD 151262 ⁹¹	144
Tableau V.3 : Données IR des formiates de bismuth et attribution des bandes ¹⁸⁹	146
Tableau V.4 : Données d'ATG-ATD associées à la Figure V.15 ; T_{max} : température maximale du cycle. T_f : température de fusion du bismuth <i>onset</i> extrapolée ; r_{Bi} : taille de particule estimée à l'aide du modèle HMM	154
Tableau V.5 : Mesure de la résistance au cisaillement des assemblages à base de formiate de bismuth.....	164

Introduction

Le procédé de brasage constitue un aspect fondamental de la fabrication des dispositifs électroniques. La fiabilité de la connexion qu'il permet entre les différents niveaux d'assemblage est un des critères majeurs de bon fonctionnement d'un appareil électronique. Pendant plusieurs dizaines d'années, les matériaux de brasage à base de plomb ont été des références dans ce domaine. L'eutectique étain-plomb possède un ensemble de caractéristiques (température de fusion, fiabilité, coût et facilité de fabrication) qui ont fait de lui l'alliage le plus utilisé. Toutefois, la toxicité du plomb et les dangers que représente son utilisation pour la santé et l'environnement ont été reconnus. Depuis l'évolution de la législation sur l'utilisation en électronique de substances jugées dangereuses (directive européenne RoHS) et de la gestion des déchets d'équipements électriques et électroniques (réglementation européenne WEEE), le plomb a été banni de l'électronique grand public. Ce changement majeur, qui impacte déjà l'industrie de l'électronique grand public et qui devrait s'étendre prochainement à d'autres secteurs applicatifs (défense, spatial...) préservés jusqu'à ce jour, est à l'origine de nombreux travaux de recherche et de développement dans le domaine des matériaux d'assemblage.

Les matériaux mis en œuvre pour le remplacement des alliages étain-plomb pour le brasage de composants électroniques sont à base d'étain, d'argent, de cuivre, de bismuth, et d'autres éléments en proportions minoritaires. Un peu plus de dix ans après l'application de la directive RoHS (2006), l'alternative considérée comme la plus sérieuse est la famille des alliages étain-argent-cuivre proches de la composition eutectique. La transition technologique vers le brasage sans plomb a demandé des adaptations en termes économiques et techniques. Les alliages sans plomb sont plus chers que l'alliage SnPb de référence et possèdent des propriétés physico-chimiques différentes. Il faut par ailleurs tenir compte de nouvelles réactions métallurgiques d'interface et des risques liés aux fortes proportions d'étain dans les alliages. L'un des changements majeurs liés à l'intégration des alliages de type SnAgCu dans les procédés d'assemblage est en outre l'augmentation de plusieurs dizaines de degrés de la température de fusion des brasures. Au-delà du besoin d'adapter les profils de température, elle implique de nouveaux risques d'endommagement de certains constituants des circuits imprimés. Les nouveaux matériaux et problématiques de fiabilité associées créent ainsi un besoin d'adaptation pour certains secteurs d'activité et d'anticipation pour d'autres.

Dans ce contexte de développement de matériaux pour l'électronique, le projet NANO de l'IRT Saint Exupéry cherchait à répondre à la problématique de l'augmentation des températures d'assemblage, qui touche chaque acteur industriel soumis (ou prochainement soumis) à la législation contre le plomb. Il faisait intervenir des laboratoires (Institut Carnot CIRIMAT et LAAS-CNRS) ainsi que des industriels du domaine de l'électronique : Continental Automotive (automobile), Inventec Performance Chemicals (chimie) et Thales Alenia Space (spatial). La démarche proposée consistait à s'appuyer sur la décomposition thermique de précurseurs métal-organiques. Des travaux antérieurs ont montré en effet que la décomposition thermique contrôlée des oxalates de métaux était susceptible de mener à la formation de nanoparticules métalliques qui, dans un état très réactif, frittaient à basse température. L'utilisation de nanomatériaux est une des voies explorées pour mettre au point des procédés d'assemblage à

basse température pour l'électronique. Elle s'appuie sur le fait que les températures de fusion et de frittage de nanomatériaux diminuent avec la taille des particules. La mise en œuvre directe de poudres nanométriques dans les produits de brasage peut poser toutefois des problèmes d'hygiène et de sécurité. En revanche, l'intégration de précurseurs métal-organiques microniques, dans un procédé d'assemblage, génère uniquement des nanoparticules *in situ* et s'affranchit ainsi des contraintes techniques et sanitaires liées à la synthèse et à la manipulation des nanomatériaux.

C'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux de cette thèse qui présente l'étude de précurseurs métal-organiques (oxalates et formiates) de métaux en vue d'une application d'assemblage en électronique. Le choix des précurseurs s'est construit à partir des métaux à bas point de fusion utilisés aujourd'hui dans les alliages de brasage sans plomb. L'intérêt s'est naturellement porté sur les composés de l'étain, élément métallique de base des brasures actuelles, ainsi que ceux du bismuth. Le travail a porté à la fois sur la maîtrise des conditions de synthèse des différents précurseurs et sur l'étude de leur décomposition thermique sous diverses atmosphères.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres.

Le chapitre I propose dans un premier temps un aperçu du contexte industriel des matériaux pour l'assemblage en électronique et des développements liés à l'application des nouvelles réglementations qui interdisent le plomb. L'intérêt et les limites de l'utilisation des nanomatériaux pour ce type d'application sont ensuite introduits. Ce chapitre présente par ailleurs les structures et les propriétés générales de précurseurs ciblés dans le projet. Le chapitre II présente les techniques expérimentales utilisées. Le chapitre III porte sur l'étude expérimentale de la synthèse et du comportement en température de deux composés de l'étain, l'oxalate et le formiate. Le chapitre IV décrit le travail effectué avec deux formes d'oxalate de bismuth. Les différences de comportement en température d'un précurseur à l'autre sont soulignées. L'influence de l'oxydation des particules métalliques formées sur leur taille et leur point de fusion a été mise en évidence. Dans le chapitre V, une démarche similaire est appliquée à deux variétés différentes de formiate de bismuth dont l'intérêt en tant que matériau d'assemblage est finalement démontré.

I. Introduction bibliographique

I.1. Contexte de l'industrie électronique et motivation de la recherche

I.1.1. Législation de l'industrie électronique

L'industrie électronique et les matériaux d'assemblage pour le *packaging* électronique sont directement concernés par les préoccupations sanitaires et environnementales liées à l'utilisation de certaines substances.^{1,2} La directive RoHS^a s'applique depuis 2006 à la plupart des produits électroniques mis sur le marché de l'Union Européenne. Elle prévoit la limitation de l'usage de six substances dangereuses : le plomb, le mercure, le cadmium, le chrome hexavalent, les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE). Cette liste a été enrichie en 2015 par quatre phtalates : le phtalate de bis(2-éthylhexyle), le phtalate de benzyle et de butyle, le phtalate de dibutyle et le phtalate de diisobutyle. Connue comme étant la directive du « sans-plomb », RoHS est fortement liée à la directive WEEE^b qui vise à réguler la collecte et le recyclage des produits électriques et électroniques et à trouver des solutions au problème des déchets toxiques. La tendance globale vers une production plus respectueuse de l'environnement et l'évolution de la législation ont permis de généraliser l'assemblage sans plomb en Europe et ailleurs (Etats-Unis, Chine, Japon, Corée du Sud...).

I.1.2. Méthodes de *packaging* électronique

En électronique, le *packaging* concerne les interconnexions et l'environnement qui permettent aux circuits de traiter ou de stocker de l'information. Son rôle n'est pas seulement de réaliser des connexions électriques entre composants, il lui faut aussi assurer une liaison mécanique et thermique, ainsi que la protection chimique et mécanique des différents éléments électroniques. L'assemblage est un aspect fondamental de la réalisation de dispositifs électroniques et la fiabilité des joints formés est indispensable au fonctionnement de tout appareil. La liaison du circuit intégré (ou puce) à son boîtier constitue le premier niveau du *packaging*. Il s'agit des premières interconnexions électriques pour accéder aux fonctions du circuit intégré. C'est à ce niveau qu'il faut tenir compte des contraintes d'évacuation de la chaleur que génère la puce. Le deuxième niveau consiste à relier le boîtier à une carte (circuit imprimé ou *printed circuit board*) qui comporte d'autres composants^{3,4} (Figure I.1). Des techniques d'interconnexion différentes sont utilisées pour un ou plusieurs de ces niveaux d'assemblage. Elles impliquent la fusion et/ou le frittage des matériaux métalliques impliqués.

^a "Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment, directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council"

^b "Waste Electrical and Electronic Equipment, directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council"

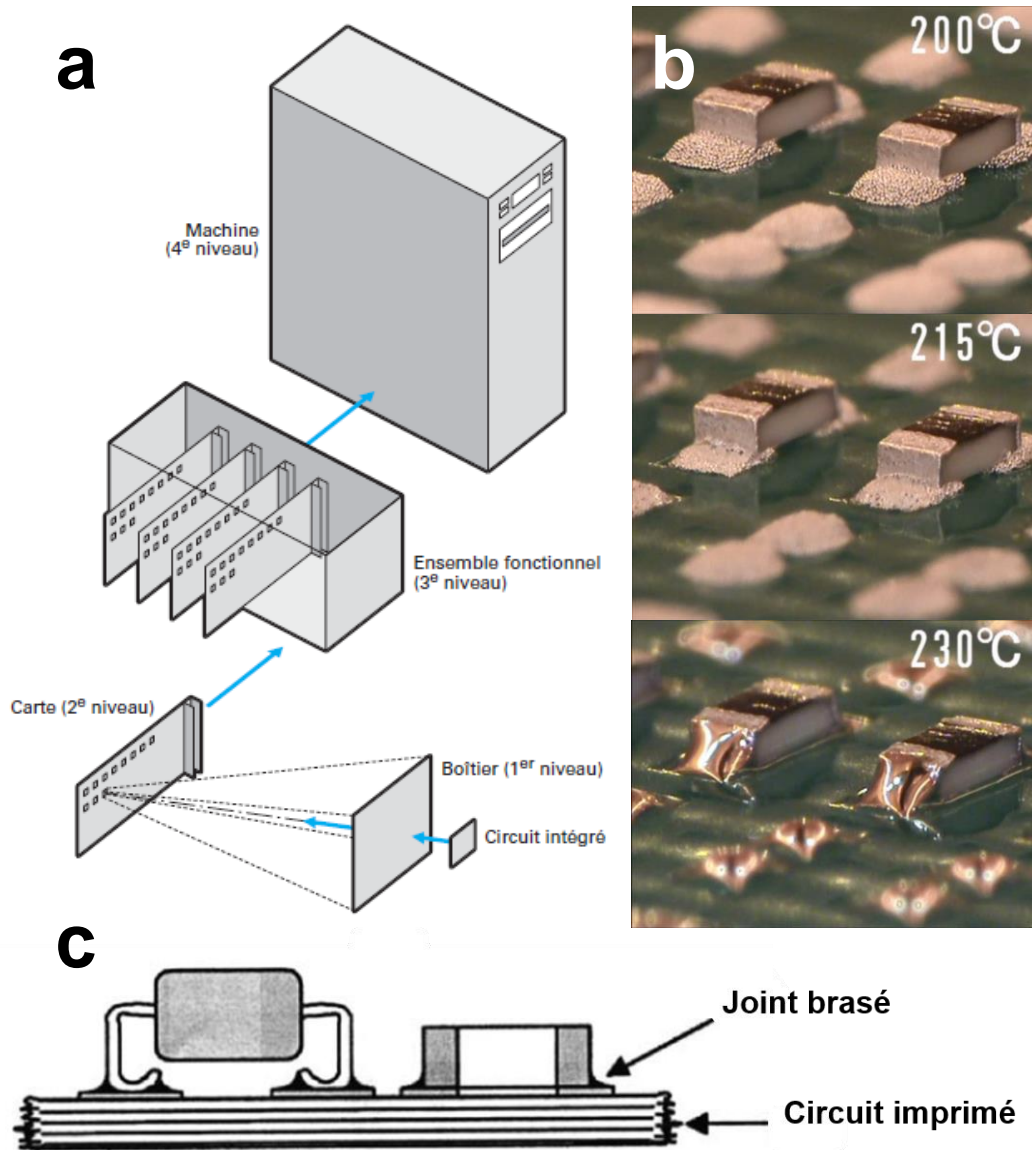


Figure I.1 : Hiérarchie des niveaux de *packaging* électronique³ (a) étapes de la fusion d'une crème à braser SnAgCu (fabricant : KOKI) (b) schéma du niveau 2 du *packaging* : assemblage de composants sur circuit imprimé⁵ (c)

I.1.2.1. Le brasage

Le brasage (*soldering* en anglais) consiste à joindre deux pièces métalliques à l'aide d'un troisième matériau métallique qui fond à des températures inférieures à celle des métaux à assembler. On parle de brasage tendre pour des températures de procédé inférieures à 450°C et de brasage fort (*brazing* en anglais) au-delà de cette température. La réalisation du joint brasé permet une continuité métallique entre les différentes parties. La brasure possède à la fois des fonctions de tenue mécanique et de conduction thermique et électrique. Les matériaux utilisés pour le brasage sont des alliages, des combinaisons d'éléments métalliques aux propriétés adaptées à l'application. Pour l'assemblage à l'échelle industrielle de composants électroniques sur circuit imprimé, le procédé le plus répandu est celui du brasage par reflux (*reflow soldering*) dans un four. L'alliage, le plus souvent à base d'étain, est manipulé sous la forme d'une crème à braser qui peut être déposée par dispense ou par sérigraphie sur les zones visées,

c'est-à-dire les pistes en cuivre d'un circuit imprimé. Le dépôt est suivi d'un traitement thermique spécifique à chaque matériau d'assemblage qui permet de fondre puis de solidifier l'alliage utilisé. La qualité et les propriétés de l'interconnexion métallique dépendent d'un ensemble de phénomènes liés à l'interaction entre l'alliage et le substrat en cuivre (mouillage de la surface par l'alliage fondu, dissolution du cuivre dans le liquide, diffusion des éléments à l'interface, croissance de composés intermétalliques, solidification de l'alliage). La réalisation de la liaison métallique passe par la réaction entre le métal de base et celui de la brasure : la dissolution du cuivre du substrat dans l'alliage fondu aboutit à la croissance d'une couche intermétallique Cu_6Sn_5 à l'interface alliage/Cu. Une épaisseur fine (quelques μm) de cette couche de Cu_6Sn_5 est préférée pour une bonne tenue du joint brasé parce qu'une épaisseur trop importante, liée à une température de traitement élevée, peut le fragiliser.⁶ Un contact prolongé entre l'alliage liquide et le substrat peut aussi entraîner la formation d'un deuxième composé Cu_3Sn entre Cu_6Sn_5 et le cuivre. La présence d'argent dans les alliages de brasure est à l'origine de composés intermétalliques Ag_3Sn au sein du joint brasé (essentiellement constitué d'une phase $\beta\text{-Sn}$) ou à proximité de l'interface avec le substrat.⁶ (Figure I.2)

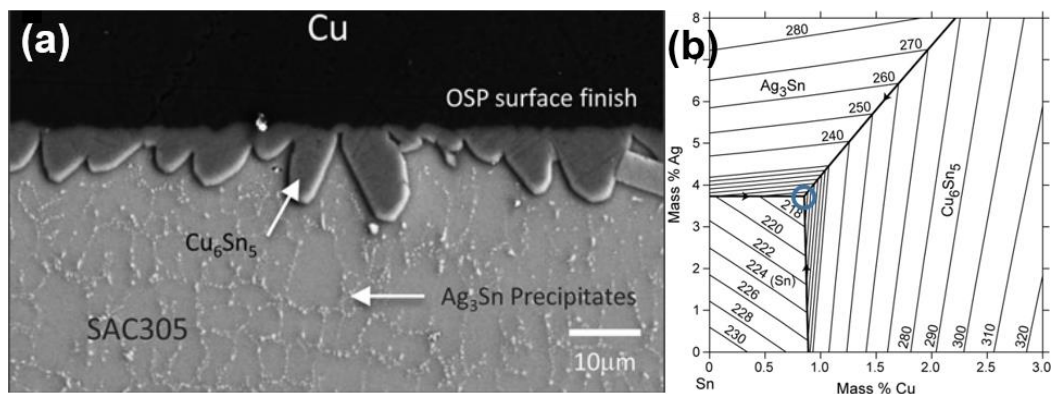


Figure I.2 : Microstructure d'un joint brasé SnAgCu sur substrat de cuivre avec une finition OSP (Organic Solderability Preservative)⁷ (a) Diagramme de phase SnAgCu, zone riche en étain¹ (b)

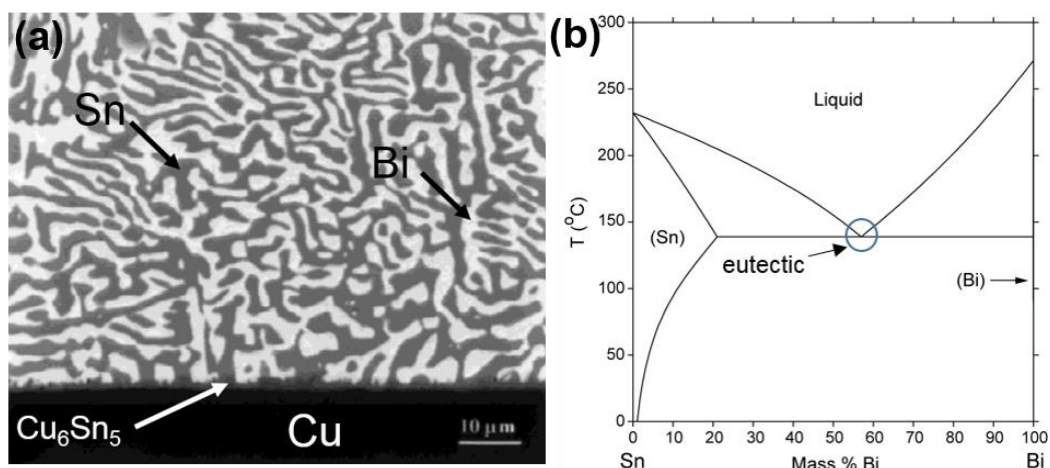


Figure I.3 : Microstructure d'un joint brasé SnBi sur substrat de cuivre⁸ (a) diagramme de phase étain-bismuth (b)

Des éléments comme le plomb ou le bismuth, également utilisés dans des alliages de brasure, ne forment en revanche pas de composé intermétallique avec l'étain ou le cuivre. Ils coexistent

avec l'étain sous forme de microstructures lamellaires biphasées (une phase β -Sn riche en étain et une deuxième phase riche en plomb ou en bismuth).^{8,9} (Figure I.3)

La température de fusion est une caractéristique critique des brasures puisqu'elle détermine la température maximale de fonctionnement du système et la température minimale que les composants électroniques doivent supporter. Pour les deux premiers niveaux de *packaging*, on fait appel à des alliages de brasure avec des températures de fusion différentes, la première supérieure à la seconde dans le but d'éviter que le joint brasé du circuit intégré ne refonde lors de l'étape suivante de l'assemblage. Il faut choisir deux alliages ayant des températures de fusion distinctes d'au moins 40°C et inférieures à la température maximale supportée par les puces (variable mais souvent inférieure à 350°C).¹⁰ Une large palette d'alliages avec ou sans plomb est disponible dans des formules adaptées à des conditions d'application particulières (mode de dépôt, gamme de température d'assemblage, exigences en termes de performances). On distingue donc les alliages de brasure destinés à l'encapsulation de circuits intégrés (niveau 1) et ceux qui sont utilisés pour le report des boîtiers sur circuit imprimé (niveau 2).

Pour le niveau 1, les alliages Pb-Sn riches en plomb (avec 5 ou 10% d'étain) servent de référence. Ils fondent à des températures proches de 300°C. Parmi les solutions sans plomb, l'or-étain Au-20Sn (20% massiques d'étain, $T_f = 280^\circ\text{C}$), beaucoup plus coûteux et fréquemment utilisé dans l'électronique spatiale, est apprécié pour ses performances thermiques, sa capacité de mouillage des surfaces et sa résistance à la déformation.¹⁰ Les alliages riches en bismuth comme le système Bi-Ag (jusqu'à 10% d'argent, $263^\circ\text{C} < T_f < 360^\circ\text{C}$) sont aussi des alternatives « haute-température » sans plomb intéressantes.

Pour le *packaging* de niveau 2, la plupart des alliages de brasure sont des eutectiques. Un système eutectique est équivalent à un corps pur sur le plan de la fusion : pour une composition eutectique, le solide et le liquide issu de sa fusion ont la même composition et la fusion se déroule à température constante. Un alliage eutectique est, parmi tous les rapports de composition possibles entre les constituants, celui qui possède la température de fusion la plus basse (Figure I.2 et Figure I.3). L'alliage traditionnel, utilisé pendant plus de 50 ans, est l'eutectique Sn-37Pb (63% d'étain, 37% de plomb, $T_f = 183^\circ\text{C}$). Il est apprécié pour son faible coût, la combinaison de ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques et sa fiabilité.^{1,2} Un alliage de composition Sn-36Pb-2Ag, plus résistant mécaniquement³, est aussi proposé pour des domaines bénéficiant d'une dérogation vis-à-vis de l'utilisation des brasures au plomb (ex : applications militaires, aéronautiques et spatiales). Depuis l'application de la directive européenne RoHS, les alliages de compositions proches de l'eutectique étain-argent-cuivre (SnAgCu ou SAC, $T_f \approx 217^\circ\text{C}$) (Figure I.2) sont communément intégrés à l'industrie électronique. En dépit d'une température de fusion supérieure de 35°C à l'eutectique SnPb, ils constituent l'alternative actuelle la plus sérieuse et la plus exploitée. Ils forment des joints brasés de bonne qualité avec le cuivre et leurs propriétés thermomécaniques sont meilleures que celles de l'eutectique de référence Sn-Pb.¹ Des alliages contenant du bismuth comme l'eutectique SnBi ($T_f = 139^\circ\text{C}$) (Figure I.3) ont reçu beaucoup d'attention en tant que candidats au remplacement des brasures plombées et constituent des solutions moins coûteuses que le SAC. Les brasures SnBi font preuve de performance mécaniques comparables à l'eutectique

SnPb mais peuvent être limitées par leur température de fusion trop basse pour certaines applications.¹ En effet, les matériaux d'assemblage sont, entre autres, jugés en fonction de leur température homologue (rapport $T_{\text{fonctionnement}}/T_{\text{fusion}}$, les températures exprimées en Kelvin) qui fixe les limites d'utilisation en température des brasures pour éviter un vieillissement accéléré. Pour un eutectique SnBi, 100°C est déjà une température de fonctionnement très élevée ($T_{\text{homologue}} = 0,9$).

I.1.2.2. Le frittage

Le frittage est un procédé thermique de consolidation de pièces très répandu dans le domaine des céramiques, des polymères et de la métallurgie des poudres.¹¹ En électronique, il constitue une alternative au brasage pour le niveau 1 du *packaging*. Comme pour les brasures, le matériau d'assemblage est manipulé sous forme d'une pâte. En revanche, cette pâte, qui contient des particules métalliques et des liants organiques, est chauffée à une température inférieure au point de fusion du métal en question. Il s'agit d'une technique d'assemblage en phase solide. Elle est basée sur la formation de jonctions entre particules associée à une diminution de porosité. Les propriétés du matériau fritté dépendent de nombreux paramètres tels que la granulométrie de la poudre initiale, la pression appliquée, l'atmosphère, la durée ainsi que la température de traitement.

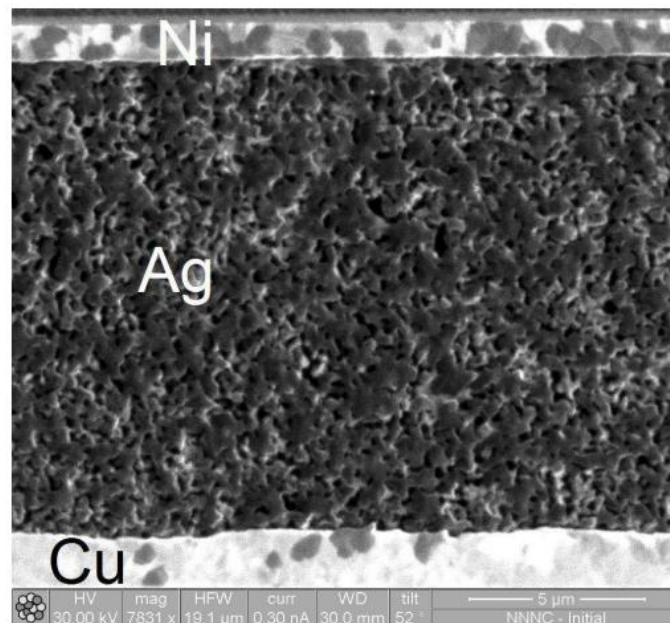


Figure I.4 : Section d'un assemblage de puce sur substrat de cuivre réalisé par frittage de nanoparticules d'argent¹²

La seule solution déjà industrialisée est basée sur le frittage de particules d'argent.¹⁰ L'argent possède une excellente conductivité thermique ($429 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) qui explique qu'il soit très apprécié pour le report de composants de puissance où la dissipation de chaleur est déterminante. L'assemblage est réalisé par un traitement à des températures inférieures à 300°C couplé à une pression de 10 à 40 MPa selon le procédé.¹⁰ Le frittage aboutit à la formation d'un joint métallique faiblement poreux stable à très haute température (théoriquement jusqu'à la

fusion de l'argent massif qui se situe à 961°C) (Figure I.4). Des procédés dits « sans pression » permettent d'obtenir des joints d'argent moins denses¹³ mais impliquent éventuellement des températures de traitement plus élevées. La plupart des solutions commerciales contiennent des particules micrométriques d'argent mais les progrès autour de la stabilisation de pâtes à fritter « nano » ont ouvert de nouvelles perspectives. Ces nouveaux produits, pour lesquels les microparticules ont été remplacées par des nanoparticules, s'appuient sur le fait que l'augmentation du rapport surface/volume à l'échelle nanométrique permet d'abaisser la température de frittage de l'argent et la pression à appliquer (potentiellement néfaste pour les puces et compliquant l'outillage) (Figure I.5).^{14,15} La difficulté à stabiliser les nanoparticules implique l'utilisation de produits organiques en plus du solvant et du liant déjà présents dans une pâte à fritter « micro » classique. Des dispersants (acides gras) vont être ajoutés pour éviter l'agglomération des nanoparticules dans la pâte.¹² Cette partie organique est éliminée par décomposition et/ou évaporation avant le début du frittage des particules métalliques.

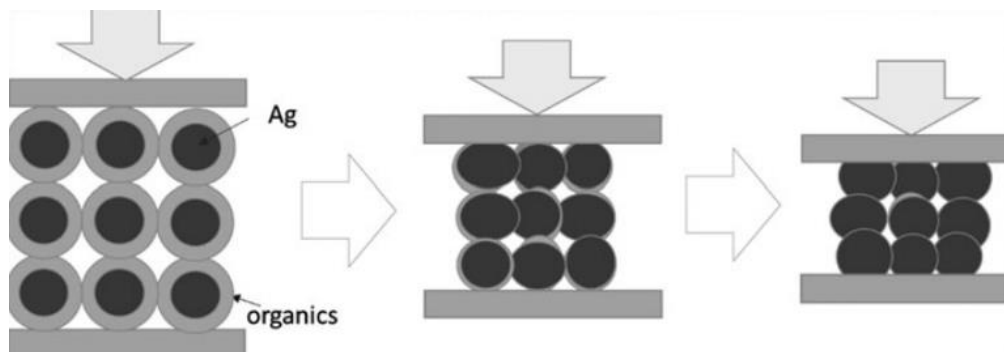


Figure I.5 : Etapes du frittage d'une pâte « nano-Ag »¹⁶

I.1.2.3. L'assemblage à phase liquide transitoire

Le TLPB (*Transient Liquid Phase Bonding*) est une méthode qui peut être vue comme intermédiaire entre brasage et frittage puisqu'elle implique au moins un matériau à bas point de fusion et un autre à haut point de fusion. Cette technique est basée sur la fusion du premier matériau et sa réaction avec le second qui reste à l'état solide. La diffusion liquide-solide entre les deux éléments aboutit à la formation de composés intermétalliques à haut point de fusion et à la densification de l'ensemble.^{17,18} On parle de solidification isotherme. Le TLPB vise le premier niveau d'assemblage, permettant de créer une liaison à une température inférieure à la température de fusion de l'assemblage final. Le système le plus représentatif du TLPB pour l'électronique de puissance (*packaging* de niveau 1) est le couple cuivre-étain. On utilise un matériau, composé d'une poudre d'étain (ou d'alliages de type SAC ou SnBi) et d'une poudre de cuivre, que l'on maintient pendant un temps donné au-dessus de la température de fusion de l'étain (ou celle de l'alliage SAC ou SnBi). Il est possible d'obtenir des joints densifiés constitués d'une base de cuivre et d'un squelette d'intermétalliques Cu_6Sn_5 ($T_f = 415^\circ\text{C}$) et Cu_3Sn ($T_f = 640^\circ\text{C}$) formé par diffusion entre le cuivre solide et l'étain fondu (Figure I.6a). Pour ce type de matériau dont la microstructure évolue avec la température et le temps de traitement, on parle aussi de frittage en phase liquide.¹⁹ Une autre solution d'assemblage par diffusion consiste à n'utiliser que le matériau à bas point de fusion (étain ou alliage d'étain).

Celui-ci va fondre et diffuser avec le cuivre des substrats pour aboutir à un joint constitué uniquement de composés intermétalliques cuivre-étain (b). Le TLPB basé sur le système Cu-Sn permet de réaliser autour de 250°C des assemblages qui résisteront à des températures supérieures (théoriquement les points de fusion des composés intermétalliques Cu-Sn formés par diffusion). La démarche peut s'appliquer de la même manière au couple Ag-Sn avec formation de composés intermétalliques Ag_3Sn au cœur du matériau et Cu_6Sn_5 à l'interface entre la brasure et le substrat.²⁰

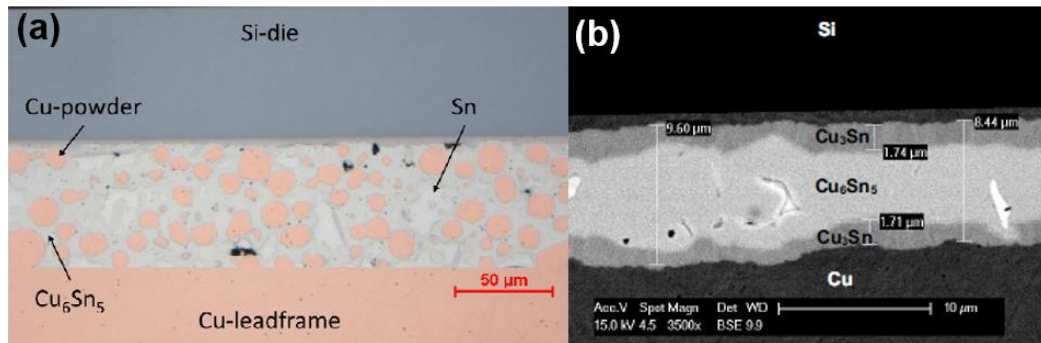


Figure I.6 : Sections d'assemblages de puces sur substrat de cuivre réalisés par TLPB à base de poudre de cuivre et d'un alliage SnAgCu¹⁸ (a) ; d'étain uniquement²¹ (b)

Si le matériau à bas point de fusion est un eutectique SnBi ($T_f = 139^\circ C$), les températures d'assemblage sont encore plus basses. Des études sur des matériaux de TLPB comprenant des particules de cuivre et d'eutectique SnBi ont montré que la formation de composés intermétalliques Cu_6Sn_5 au moment de l'assemblage entraîne l'appauvrissement en étain de l'alliage SnBi et le décalage de son point de fusion vers les hautes températures (passage de 139 à 203°C)^{22,23} (Figure I.7). Ces travaux constituent une solution intéressante pour permettre aux alliages SnBi d'être adaptés à des températures d'utilisation plus élevées, ce qui, comme il a été dit précédemment, limite aujourd'hui leur domaine d'application.

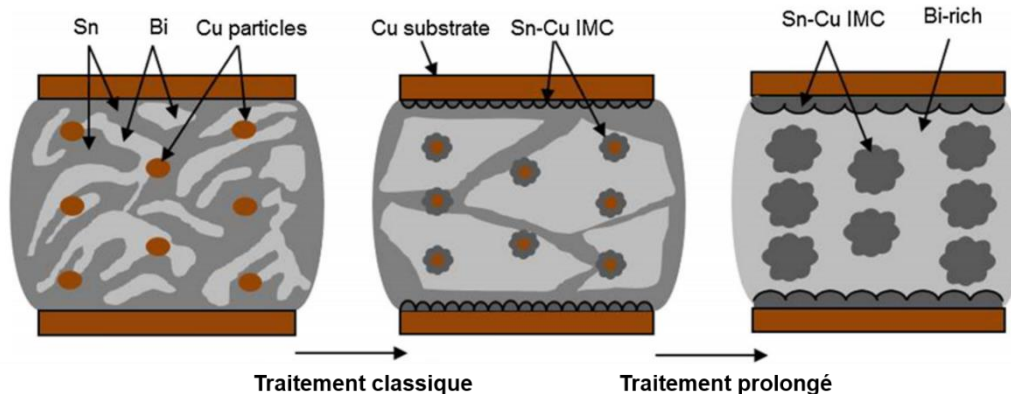


Figure I.7 : Schéma de la transformation par TLPB du mélange « eutectique SnBi + Cu » en un mélange « intermétalliques CuSn + Bi »²³

I.1.3. Environnement d'assemblage

On désigne à la fois par « environnement d'assemblage » :

- les différentes atmosphères qui peuvent être mises en place pour faciliter les résultats de brasage,
- les composés rassemblés sous le terme *flux* qui, avec la poudre métallique, entrent dans la constitution d'une crème à braser et qui, eux aussi, jouent un rôle essentiel dans la réalisation de joints fiables et de bonne qualité.

Le bon déroulement d'un procédé d'assemblage implique la propreté des surfaces à joindre. C'est le point de départ du développement des procédés autour de l'environnement d'assemblage. Avant leur mise en œuvre, les surfaces exposées à l'atmosphère ambiante sont généralement recouvertes d'oxydes et d'autres composés non métalliques qui vont jouer un rôle inhibiteur dans les phénomènes de mouillage et de formations de liaisons métalliques. Plus la température sera élevée, plus la présence d'oxygène et d'humidité sera néfaste pour la qualité de l'assemblage. Les températures de réduction et de fusion des couches d'oxyde de surface (SnO, CuO,...) sont bien supérieures aux températures de brasage. Ces oxydes empêchent le contact entre métaux, le mouillage des surfaces par les alliages fondus et les réactions de formation de composés intermétalliques.¹⁶ De multiples solutions existent en termes de matériaux, atmosphères et flux pour mettre en place un environnement propice à l'assemblage. Ces solutions peuvent être soumises à des restrictions de plus en plus sévères sur le plan de la sécurité, de la santé et de l'environnement et le choix peut s'avérer restreint quand il s'agit de développer un procédé à l'échelle industrielle.

I.1.3.1. Flux de brasage

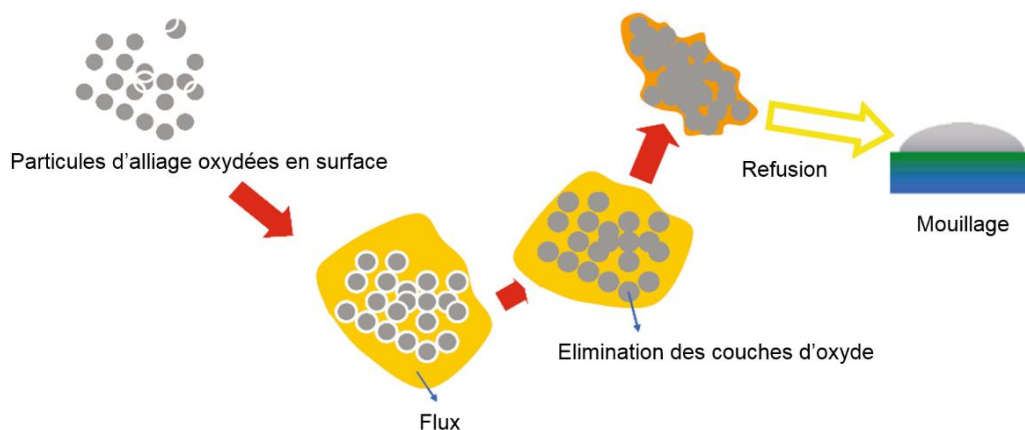


Figure I.8 : Action des flux pendant le processus de refusion d'un alliage de brasure⁵

L'utilisation de produits chimiques comme flux de brasage joue un rôle essentiel dans la fiabilité des joints réalisés. D'un point de vue technologique, le domaine des crèmes à braser est à la croisée de plusieurs disciplines, celles de la métallurgie classique et de la métallurgie des poudres, de la chimie physique, de la rhéologie et de la formulation.²⁴ Une crème à braser

est un mélange stable et homogène d'une poudre métallique, d'un flux et d'un véhicule. C'est la poudre qui est responsable de la formation de la liaison métallique. Il s'agit de billes d'alliage avec une taille inférieure à 100 µm. Le flux garantit la propreté des surfaces à braser. Il s'agit d'activateurs, des acides carboxyliques qui réagissent avec les oxydes métalliques de surface pour permettre leur dissolution et leur élimination. Le véhicule sert d'agent de transport à la poudre et au flux. Il permet de dissoudre les sels de métaux et autres produits de la réaction entre activateurs et oxydes de surface.²⁵ Il maintient les surfaces propres jusqu'à l'assemblage et protège les particules métalliques d'un contact avec l'air. Il donne à la crème la rhéologie adaptée.

On attend donc des flux de brasage un certain nombre d'actions (Figure I.8) :

- éliminer les oxydes des surfaces métalliques,
- éliminer les oxydes de la brasure fondue pour réduire la tension de surface et améliorer l'écoulement,
- prévenir une oxydation potentielle pendant le brasage,
- favoriser le transfert de chaleur vers le joint pendant le brasage.²⁶

L'élimination des oxydes de surface peut impliquer plusieurs phénomènes : dissolution, réaction avec l'oxyde conduisant à la formation d'un produit instable aux températures d'assemblage, réduction de l'oxyde.²⁶ Des produits organiques à base de colophane (*rosin* en anglais, composé issu de la résine de pin), moins agressifs que les flux inorganiques (HCl, ZnCl₂,...) mais moins efficaces en matière d'action de flux, ont été développés. Parmi les acides les plus utilisés comme agents actifs : des acides résiniques tels que l'acide abiétique, pimarique et leurs dérivés (Figure I.9). Les acides résiniques R-COOH réagissent avec des oxydes MO (ex : M = Cu, Sn)¹⁶ de la manière suivante :

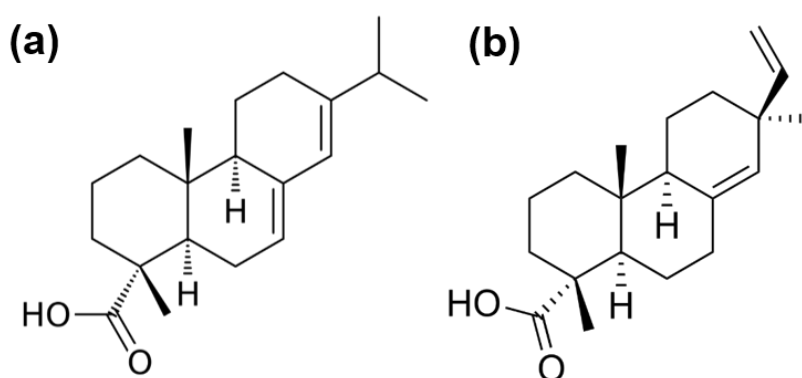
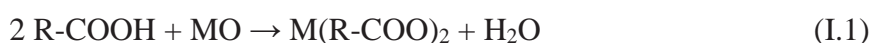


Figure I.9 : Acides présents dans la colophane : acide abiétique (a) et acide pimarique (b)

Après brasage, les résidus peuvent être la cause de défaillances (court-circuit et corrosion des matériaux). Les résidus de flux étaient généralement éliminés à l'aide de solvants chlorofluorocarbonés (CFC) mais le danger de ces produits vis-à-vis de la couche d'ozone a été démontré²⁷ ce qui a entraîné le développement de procédés sans flux, de produits de nettoyage

plus respectueux de l'environnement ou de flux dont les résidus sont considérés comme inoffensifs. A l'image de l'industrie de l'électronique, la technologie des crèmes à braser a dû faire face aux évolutions réglementaires et technologiques (cf. I.1.4). Le passage aux brasures sans plomb, la gestion des risques liés aux résidus de flux, le remplacement des CFC sont autant de paramètres à prendre en compte dans le travail de formulation des crèmes et des produits de nettoyage.

I.1.3.2. Atmosphères d'assemblage

I.1.3.2.1. Notions de thermodynamique

Dans des conditions de température et de pression partielle d'oxygène données, la thermodynamique permet de déterminer la tendance d'un métal à s'oxyder spontanément, ou à l'inverse, d'un oxyde à se dissocier. La compréhension des phénomènes d'oxydo-réduction est essentielle pour le brasage. Aux températures caractéristiques du brasage tendre ($T < 450^{\circ}\text{C}$), il n'y a pas de force motrice suffisante pour éviter l'oxydation de la plupart des métaux (excepté les métaux nobles) ou pour réduire les oxydes. La variation ΔG de l'énergie libre de Gibbs lors de l'oxydation d'un métal permet de mesurer la force de la liaison métal-oxygène en jeu et d'évaluer la stabilité de l'oxyde correspondant. Les oxydes les moins stables sont ceux des métaux nobles (Au, Ag, Pt, Pd...). Ces métaux sont les plus faciles à assembler. C'est parce que l'or ne s'oxyde pas sous air qu'il est souvent utilisé comme matériau de finition.²⁶ L'un des aspects à prendre en considération est la variabilité de composition et de structure des couches d'oxyde du fait de l'existence de différents oxydes (avec différentes stabilités) pour un même métal. D'autant plus vraie pour des matériaux de brasure multi-éléments, cette absence d'uniformité et de pureté des films oxydes de surface rend les prédictions thermodynamiques plus complexes. Elles se limiteront à une analyse semi-quantitative. La variation d'énergie libre d'une réaction d'oxydation peut-être représentée en fonction de la température sur le diagramme d'Ellingham (voir Annexe 1).^{28,29} Cet outil très utile en métallurgie permet de prédire la stabilité des oxydes et la capacité théorique d'une atmosphère à réduire les oxydes en métal, sans toutefois fournir d'information sur la cinétique des réactions.²⁶ Plus la courbe d'enthalpie libre de réaction entre métal et oxygène est basse sur le diagramme, plus l'oxyde correspondant est stable. De plus, la tendance d'un oxyde à être réduit est d'autant plus grande que l'atmosphère est pauvre en oxygène et la température est élevée. A 400°C , la réduction de l'oxyde d'étain SnO sous hydrogène est théoriquement possible avec un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ de l'ordre de 10^{-2} mais la cinétique lente de la réaction rend difficile sa réalisation à cette température.²⁶

I.1.3.2.2. Atmosphères conventionnelles

Les procédés d'assemblage peuvent être mis en place sous différentes atmosphères, selon la capacité de l'installation et les exigences liées aux matériaux à assembler²⁶ :

- oxydante (ex : air en présence de flux de brasage liquides),
- inerte (ex : azote, argon, hélium, vide),
- réductrice (ex : H₂, CO, composés halogénés).

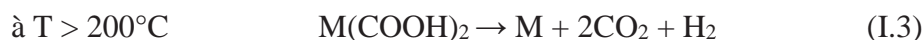
L'air est l'atmosphère oxydante la plus courante. L'assemblage sous air évite les complications liées à l'installation d'une atmosphère contrôlée et à la manipulation de gaz. Toutefois, la formation naturelle d'oxydes sur les surfaces métalliques lorsqu'elles sont chauffées à l'air implique l'application de flux sur les zones concernées.

Sur le plan pratique, l'atmosphère inerte parfaite n'existe pas car la pression partielle d'oxygène n'est jamais nulle. On peut qualifier l'atmosphère d'inerte si le niveau résiduel d'oxygène ne réagit pas pour former des films en surface et n'affecte pas le déroulement du procédé d'assemblage. L'utilisation de l'azote est un moyen classique de mettre en place une atmosphère protectrice. Les cinétiques d'oxydation d'une surface métallique sont d'autant plus faibles que la pression partielle d'oxygène est faible. En comparaison avec l'air, une atmosphère azotée permet d'apporter de la robustesse au procédé de brasage en protégeant les surfaces.²⁷ L'azote peut être enrichi par une faible proportion de dihydrogène (« *forming gas* » en anglais) pour donner un rôle légèrement réducteur à l'atmosphère d'assemblage. Sa réactivité avec l'oxygène a un effet sur la dynamique d'oxydation sans la stopper complètement.²⁷ Le vide est une autre manière de mettre en place un environnement protecteur. Il facilite la mesure et le contrôle de la pression partielle d'oxygène en comparaison avec une atmosphère gazeuse. En revanche, il rend impossible l'utilisation de flux ou constituants volatils. Le brasage dit « en phase vapeur » permet de mettre en place une atmosphère inerte en vaporisant un produit (des fluoropolymères, le perfluoropolyéther par exemple) qui ne réagit pas avec les composants et les substrats. Les matériaux à assembler sont ainsi placés dans un environnement gazeux protecteur qui a l'avantage d'uniformiser le transfert de chaleur sur les composants.³⁰

Une atmosphère réactive est capable d'éliminer chimiquement les contaminants d'une surface métallique. Le dihydrogène ne réduit pas tous les oxydes à des températures proches de celles du brasage tendre (T < 450°C). A ces températures, les vitesses de réduction des oxydes sont très faibles : l'hydrogène est plutôt considéré comme une atmosphère inerte dans ces conditions.²⁶ De plus, son utilisation est limitée par le risque d'explosion qu'elle implique pour des concentrations élevées. Des gaz chlorés ou fluorés ont un pouvoir plus réducteur que CO ou H₂ et se montrent plus efficaces pour l'élimination d'oxydes de surface. Cependant, leur utilisation implique des conditions de manipulation liées aux précautions sanitaires trop contraignantes.

I.1.3.2.3. Atmosphères alternatives et autres procédés sans flux

La plupart des solutions commerciales de brasage implique l'utilisation de flux liquides. Leur présence rend le brasage possible dans des conditions peu contraignantes (sous air à pression atmosphérique). Toutefois, d'autres procédés ont été développés à plus petite échelle pour proposer une alternative aux flux liquides conventionnels et leurs inconvénients, celui du nettoyage post-brasage notamment, tout en assurant leurs fonctions protectrices. Pour des brasures à base d'étain, la possibilité d'enrichir l'atmosphère de traitement thermique avec un flux réactif à l'état gazeux a été explorée. Le potentiel de vapeurs d'acides (formique, acétique, adipique) diluées dans l'azote a été démontré pour réagir avec des couches fines d'oxyde formées en surface. Contrairement à CO et aux gaz halogénés (CF₂Cl₂, CF₄, SF₆), l'acide formique HCOOH est actif aux températures de brasage^{26,31-33}. Son action vis-à-vis des oxydes notés MO peut être décrite par :



L'acide formique est suffisamment actif entre 150 et 200°C pour réagir avec les oxydes (ex : CuO, SnO) et former un formiate de métal. Au-delà de 200°C, les formiates se décomposent en métal M. Une réaction plus globale traduisant une action réductrice de l'acide formique a aussi été proposée³³ :



La possibilité d'utiliser une faible proportion d'acide formique combiné à l'azote permet donc de mettre en place un procédé économique et stable (moins dangereux que l'hydrogène) en limitant la formation de films oxydes. Des fours à acide formique sont commercialisés (Heller, Pink, Finetech, Inseto) pour des applications spécifiques. Si l'hydrogène moléculaire se montre quasiment incapable de réduire les oxydes de brasure aux températures concernées, l'hydrogène atomique lui se révèle beaucoup plus réactif. La production de ces espèces à partir d'H₂ peut avoir lieu à l'aide d'un plasma d'argon à condition qu'elles soient générées à une faible distance de la zone à traiter.^{26,34,35} Une technique d'« *electron attachment* » permet de produire des ions H[•] à partir d'un mélange non explosif N₂/H₂ vers 200-300°C et de réduire les oxydes de métaux.³⁶ Le procédé « *Plasma Assisted Dry Soldering* » permet de produire du fluor atomique qui convertit les oxydes d'étain en oxyfluorures d'étain.²⁶ Le produit de la réaction avec l'oxyde d'étain de la brasure peut être facilement dissous dans la brasure fondue mais le fluor peut s'avérer agressif vis-à-vis des matériaux utilisés en électronique.

I.1.4. Enjeux et défis des matériaux d'assemblage sans plomb

Dirigé par des préoccupations sanitaires et environnementales, le développement des matériaux d'assemblage sans plomb a été accéléré par l'application de la nouvelle législation en Europe et dans d'autres régions du monde. La réflexion sur une évolution vers le brasage sans plomb étant partie du constat alarmant que le plomb de l'industrie électronique n'était pas recyclé, les défis, environnementaux dans un premier temps, se sont ensuite révélés techniques et économiques. Le brasage est une technologie possédant une certaine maturité mais la contrainte du bannissement du plomb a exigé une forte adaptation, tant sur le plan industriel que sur celui de la compréhension technique et scientifique. L'industrie électronique, ses procédés, ses composants et ses matériaux ont été développés par rapport à l'eutectique étain-plomb traditionnel, apprécié pour la combinaison de ses propriétés physiques, chimiques, thermiques et mécaniques. Les matériaux candidats au remplacement de l'étain-plomb font face à des défis sur le plan du coût (le plomb est connu pour être bon marché, huit fois moins cher que l'étain en août 2016²), des exigences en matière de fiabilité, de compatibilité et de connaissance des nouvelles réactions métallurgiques en jeu (mouillage, dissolution et formation de composés intermétalliques)³³. On attend bien sûr des nouveaux matériaux d'assemblage des performances supérieures ou égales à celles des systèmes étain-plomb. Les alliages choisis doivent être compatibles avec les métallisations (Au, Ag, Pt, Pd, Ni, Sn, Cu) des matériaux à assembler et la chimie des flux déjà en place. Le passage aux brasures sans plomb implique une augmentation de la part d'étain dans les alliages. Les éléments auxquels l'étain sera associé doivent répondre à certains critères¹ :

- réduire la tension de surface de l'étain pour améliorer les propriétés de mouillage du substrat,
- favoriser la formation rapide et contrôlée de composés intermétalliques entre la brasure et le substrat,
- réduire la température de fusion de l'étain ($T_f = 232^\circ\text{C}$) pour permettre un assemblage à des températures proches de celles en vigueur pour l'étain-plomb ($T_f = 183^\circ\text{C}$, température de procédé de brasage entre 210 et 230°C)²⁶,
- satisfaire aux exigences mécaniques (résistance au fluage, à la fatigue thermo-mécanique, au vieillissement dû à la température et au cisaillement, à la corrosion,...)
- prévenir la croissance excessive des « barbes » d'étain (*whiskers* en anglais), filaments responsables de courts-circuits,
- être compatible avec les procédés de production en matière de coût et d'abondance des éléments sur Terre.

La R&D autour des matériaux d'assemblage a été fortement stimulée par le besoin de remplacer le plomb et la littérature du brasage sans plomb se révèle extrêmement riche.^{16,25,26,37} Les matériaux privilégiés aujourd'hui sont les alliages SnAgCu avec les familles SnAg(+X), SnCu(+X), BiSn(+X) et SnZn(+X), X étant des éléments additifs minoritaires (Zn, Sb, In, Co, Ni, Al,...) (Tableau I.1). Le large choix d'éléments à mélanger à l'étain offre une palette de combinaisons possibles mais implique aussi le risque de systèmes multi-éléments très complexes à analyser et à maîtriser. Le développement d'alliages implique la connaissance et

la maîtrise de la formation de l'interface brasure/substrat (contrôle de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des composés intermétalliques) ainsi que la fiabilité des joints au niveau mécanique.² Le bismuth est recommandé comme additif dans les alliages sans plomb pour avoir un effet bénéfique sur la température de fusion, le mouillage du substrat et les propriétés mécaniques.^{2,26} Il est en revanche risqué d'utiliser du bismuth en cas de contamination au plomb car des phases à bas point de fusion ($< 100^{\circ}\text{C}$) et des joints de grains cassants Sn-Pb-Bi sont formés. De petites quantités de Bi ont été ajoutées à des alliages de type SAC avec des résultats variables en matière de température de fusion et de propriétés mécaniques selon la proportion d'additif.^{38,39} L'eutectique étain-bismuth ($T_f = 139^{\circ}\text{C}$) est adapté à des applications basse température. Ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques sont bien comprises du fait de son utilisation dans l'électronique grand public.¹ Contrairement au plomb, le bismuth n'est pas considéré comme toxique. En revanche, sa disponibilité pourrait bien être limitée par les restrictions sur le plomb, puisque la source principale de bismuth est un sous-produit du raffinage du plomb. L'utilisation du zinc a l'avantage d'éviter la croissance excessive de composés intermétalliques pendant le vieillissement, ce qui améliore la force du joint brasé. L'eutectique SnZn ($T_f = 198^{\circ}\text{C}$) a la température de fusion la plus proche de l'étain-plomb à remplacer. Le zinc est peu cher et abondant cependant il forme naturellement un oxyde ce qui implique une perte en mouillage et en surface de contact.^{1,37} L'antimoine a été identifié comme un élément nocif par le Programme des Nations Unies pour l'environnement³⁷. La faible abondance et le coût de l'indium l'excluent des applications à grande échelle, au-delà de sa forte tendance à former des oxydes. Le matériau de brasure qui a été massivement adopté pour les applications en microélectronique est l'alliage SAC305 ($T_f = 217^{\circ}\text{C}$, 96,5% en masse d'étain, 3% d'argent et 0,5% de cuivre, composition proche de l'eutectique SnAgCu). Il fond plus bas que l'eutectique SnCu ($T_f = 227^{\circ}\text{C}$) et coûte un peu moins cher que l'eutectique SnAg. Il constitue un bon compromis en termes de facilité d'utilisation, fiabilité des joints formés avec le cuivre, et propriétés mécaniques, malgré les inconvénients liés à la forte proportion d'étain.

La température de fusion de la brasure a un impact direct sur le procédé d'assemblage, ainsi que sur la fiabilité des composants électroniques. Un point de fusion trop bas est limitant vis-à-vis de la température de fonctionnement du dispositif électronique tandis que des températures d'assemblage trop élevées augmentent le risque de l'exposition au stress et aux chocs thermiques, sources d'endommagement pour les matériaux et composants à assembler.^{1,5,40} L'augmentation de la température de fusion avec le passage aux alliages de type SAC (Tableau I.1) a fait naître de nouvelles problématiques de fabrication. Elle implique de revenir sur l'utilisation de certains substrats polymères de circuit imprimé à basse température de transition vitreuse ainsi que certains flux des crèmes à braser qui possèdent des températures d'activation et d'évaporation trop basses.³⁷ Les températures d'assemblage plus élevées entraînent aussi l'augmentation de la dissolution dans la brasure fondue du cuivre et du nickel des substrats, ainsi que l'accélération de la formation de composés intermétalliques avec ces mêmes métaux.³⁷

Tableau I.1 : Température de fusion des alliages de brasure sans plomb comparés à l'eutectique SnPb³⁷

Système	T _f eutectique (°C)	Composition en étain de l'eutectique (wt %)
Sn-Cu	227	99,3
Sn-Ag	221	96,5
Sn-3,0Ag-0,5Cu	217	96,5
Sn-Zn	199	91
Sn-Pb	183	63
Sn-Bi	139	42
Sn-In	118	48

Avec un besoin croissant et urgent de solutions de brasage sans plomb à haute performance et respectueuses de l'environnement, de nouvelles voies d'exploration se sont ouvertes, au-delà du développement traditionnel d'alliages. Les dernières tendances, encore loin du stade de la commercialisation, concernent par exemple l'étude des propriétés de brasures composites et de l'influence de renforts (intermétalliques, céramiques inertes, particules métalliques) en faible proportion sur la microstructure et la fiabilité des joints brasés.²⁶ La tendance à la miniaturisation et la multi-fonctionnalisation des dispositifs électroniques crée aussi un besoin de nouveaux matériaux d'interconnexion pour un *packaging* avancé. Le domaine des nanotechnologies en constante progression peut aujourd'hui apporter des réponses aux défis des brasures sans plomb et participer au développement de cette nouvelle génération de matériaux d'assemblage.

I.2. Nanomatériaux

I.2.1. Propriétés de l'échelle nanométrique

Les nanotechnologies comprennent la conception, la fabrication et l'ingénierie des nanomatériaux. Ces derniers ont été définis par la Commission Européenne en 2011 comme des matériaux « contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm ». Alors que beaucoup de domaines scientifiques impliquent d'une manière ou d'une autre la matière structurée à l'échelle nanométrique sans être pour autant qualifiés de tels, il est courant de parler de nanotechnologie lorsque les fonctions spécifiques sont liées à la dimension nanométrique.⁴⁰ Il s'agit des cas où les propriétés des matériaux sont modifiées à petite échelle. La diminution du rayon d'une particule sphérique implique l'augmentation du rapport surface/volume et de la proportion des atomes de surface. Ces atomes s'avèrent plus réactifs car exempts des interactions existant au cœur d'un cristal. Les nanomatériaux voient leurs propriétés de surface exacerbées, sur le plan optique, électronique, magnétique et mécanique, parmi lesquelles⁴⁰ :

- l'abaissement de la température de fusion (*melting point depression* en anglais) associé à la diminution de la taille des particules,
- le frittage, thermiquement activé, par autodiffusion de surface, qui permet la liaison à basse température de nanoparticules en contact,
- le blocage de Coulomb, mécanisme de contrôle du porteur de charge à l'unité, utilisé dans les transistors à un électron,
- l'obtention pour des structures mono-grain, telles que des nanoparticules, de valeurs théoriques maximales de résistances mécaniques,
- des propriétés particulières de diffusion de la lumière par des nanoparticules dont les dimensions sont d'un à deux ordres de grandeurs plus petites que les longueurs d'onde du visible,
- la réactivité chimique exacerbée des nanoparticules, exploitée en catalyse et d'autres effets liés à l'augmentation du rapport surface/volume.

Les nanotechnologies sont déjà présentes dans notre quotidien avec l'objectif de l'améliorer. Les connaissances et la maîtrise de l'échelle nanométrique et des propriétés associées progressent chaque jour. Les programmes de recherche incluant des nanomatériaux pour l'électronique sont monnaie courante. La littérature et les conférences associées en témoignent. Le « nano » ouvre de nouvelles perspectives pour le développement du *packaging* électronique. De nombreuses études récentes ont été menées sur l'apport que peut avoir l'échelle nanométrique dans l'amélioration des propriétés des matériaux d'assemblage sans plomb.

I.2.2. Abaissement de la température de fusion

C'est la propriété des nanomatériaux la plus intéressante dans le contexte de notre étude. Pour de petites tailles, les métaux à l'état nanométriques fondent à des températures significativement plus basses que lorsqu'ils sont à l'état massif. L'augmentation de l'énergie de surface et du rapport surface/volume pour des particules nanométriques est reconnue comme une des forces motrices du phénomène d'abaissement de T_f . En 1909, Pawlow⁴¹ a proposé un premier modèle thermodynamique reliant linéairement la température de fusion et l'inverse de la taille des particules. Cette dépendance a été vérifiée expérimentalement par Takagi⁴² pour des particules d'étain, de plomb, et de bismuth. D'autres travaux ont suivi pour confirmer l'effet de taille pour ces trois métaux ainsi que pour l'indium, l'or, le cuivre, l'argent et l'aluminium⁴³⁻⁴⁹. Les premières observations du phénomène ont été effectuées par microscopie électronique en transmission en suivant la perte de cristallinité du matériau en fonction de la température^{42,45,46} ou en constatant un changement de la vitesse d'évaporation des nanoparticules⁴⁴. Les progrès d'autres techniques comme la diffraction des rayons X et la calorimétrie ont permis depuis d'étudier plus précisément la fusion des nanoparticules.

Le modèle thermodynamique classique proposé pour décrire la variation de la température de fusion en fonction du rayon r d'une nanoparticule sphérique est aussi appelé équation de Gibbs-Thomson⁵⁰ :

$$T_f(r) = T_f^{bulk} - \left(\frac{2T_f^{bulk} \sigma_{SL}}{H_f^{bulk} \rho_s} \right) \left(\frac{1}{r} \right) \quad (I.5)$$

Où $T_f(r)$ est la température de fusion dépendant de la taille, T_f^{bulk} est la température de fusion du matériau massif, σ_{SL} est la tension de surface solide-liquide, H_f^{bulk} est la chaleur latente de fusion, ρ_s est la densité de la phase solide. D'autres modèles ont été développés, basés eux aussi sur une dépendance de T_f en $\frac{1}{r}$. Dans les nouvelles équations, σ_{SL} est remplacé par un coefficient α dépendant du modèle^{49,51} :

$$T_f(r) = T_f^{bulk} - \left(\frac{2T_f^{bulk}}{H_f^{bulk} \rho_s} \right) \left(\frac{\alpha}{r} \right) \quad (I.6)$$

Selon le modèle de fusion homogène (*homogeneous melting model*, HMM) qui suppose une fusion complète quand T_f est atteinte, sans phénomène de pré-fusion de surface :

$$\alpha_{HMM} = \sigma_{SV} - \sigma_{LV} \left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right)^{2/3} \quad (I.7)$$

où σ_{SV} est la tension de surface solide-vapeur, σ_{LV} est la tension de surface liquide-vapeur et ρ_L est la densité de la phase liquide. Selon le modèle qui suppose une couche liquide d'épaisseur r_0 en équilibre à la surface de la particule solide (*liquid shell model*, LSM) :

$$\alpha_{LSM} = \frac{\sigma_{SL}}{1 - \frac{r_0}{r}} + \sigma_{LV} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_L} \right) \quad (I.8)$$

Selon le modèle qui considère que la fusion commence par la nucléation d'une couche liquide à la surface et se poursuit par la croissance de cette couche (*liquid nucleation and growth model*, LNG) :

$$\sigma_{SL} < \alpha_{LNG} < \frac{3}{2} \left(\sigma_{SV} - \sigma_{LV} \frac{\rho_s}{\rho_L} \right) \quad (I.9)$$

Le point de fusion des nanoparticules métalliques chute pour des dimensions inférieures à 10 nm (Figure I.10). Un comportement différent du matériau massif est également constaté au refroidissement. Les nanogouttes manifestent des degrés variables de surfusion. La surfusion d'un matériau correspond à un état liquide métastable à une température inférieure à son point de fusion. Ce phénomène est communément observé lors de la solidification des métaux. Il est d'ailleurs bien connu dans le domaine des brasures et considéré comme néfaste à l'ère de l'assemblage sans plomb (la surfusion est plus importante dans les alliages SAC riches en étain que dans l'eutectique étain-plomb).^{1,33} La surfusion est favorisée par l'absence de site de nucléation hétérogène et de tout élément susceptible de catalyser la solidification. Dans un matériau massif, la probabilité de trouver ce type d'élément est plus grande que dans le volume d'une nanoparticule, donc la probabilité d'observer de la surfusion est plus faible. Takagi⁴² a relevé jusqu'à 150°C de surfusion environ pour des nanoparticules de plomb et de bismuth. Le degré de surfusion que l'on peut observer dépend donc d'un ensemble de facteurs (nature,

environnement et dimensions du matériau, présence ou non de sites de nucléation, conditions de refroidissement).

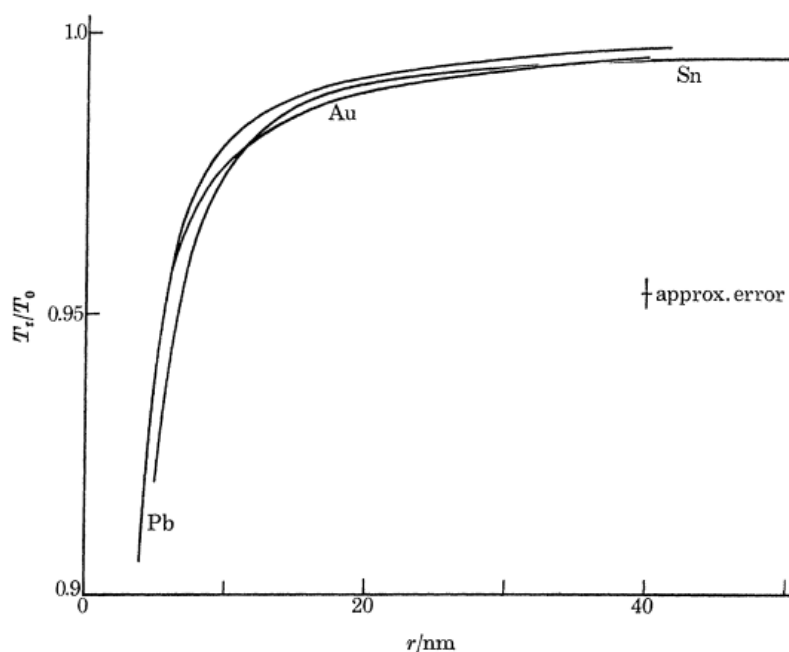


Figure I.10 : Relation entre taille de particules et température de fusion, comparaison entre un métal à haut point de fusion (or⁴⁴) et deux métaux à bas point de fusion (plomb⁵² et étain⁴³). Les températures de fusion ont été normalisées.⁴⁴

I.2.3. Développement des nanomatériaux pour l'assemblage sans plomb

Plusieurs voies sont explorées pour développer l'utilisation des nanomatériaux dans l'assemblage pour les niveaux 1 et 2 du *packaging* électronique. Les solutions commerciales et les travaux de recherche autour de cette thématique profitent des perspectives ouvertes par les progrès de la science à l'échelle nanométrique. Les nouvelles démarches s'appuient sur les propriétés originales de la matière à l'état nano pour moduler les propriétés des métaux et alliages de brasure.

Pour le niveau 1 d'assemblage (entre la puce et son boîtier), il a été décrit précédemment que certaines pâtes à fritter à base de nanoparticules d'argent existent déjà sous forme commerciale et constituent une alternative aux « micro-pâtes » à fritter couramment utilisées. Le passage du matériau d'assemblage à l'échelle nanométrique est un moyen de diminuer à la fois la température, la pression et la durée du procédé de frittage. La réactivité plus importante de ces nanoparticules demande en contrepartie un meilleur contrôle de leur dispersion pour éviter une agglomération prématurée (cf. I.2.4). En ce qui concerne l'assemblage de composants sur circuit imprimé (niveau 2), l'une des solutions envisagées pour faire face à l'augmentation des températures de fusion avec le passage des alliages SnPb aux alliages SnAgCu est l'élaboration d'alliages nanostructurés^{5,53}. La démarche consiste à synthétiser des nanoparticules de même composition que les alliages de brasure sans plomb. Le développement de crèmes à braser « nano » est théoriquement un moyen de travailler avec des matériaux sans plomb à des

températures semblables à celles de l'eutectique Sn-Pb. Dans la littérature, peu de résultats sur ce type de crème sont disponibles, au contraire des travaux sur l'abaissement de la température de fusion des alliages⁵⁴⁻⁵⁸. Jiang *et al.*⁵ ont étudié la synthèse, la température de fusion, les propriétés de mouillage et la stabilisation de nanoparticules d'eutectique Sn-3,5Ag et SAC305. Ces travaux ont permis de démontrer la possibilité d'abaisser considérablement le point de fusion des alliages de type SAC en élaborant des nanoparticules stabilisées par un tensioactif (199°C pour des particules de 10 nm de diamètre au lieu de 217°C pour l'alliage massif). Une crème a été préparée à partir des nanoparticules de SAC et traitée à 230°C sur une plaque de cuivre. Ces premiers essais de refusion confirment le mouillage par l'alliage fondu et la formation de composés intermétalliques Cu-Sn à l'interface brasure/substrat. Liu *et al.*⁵³ ont en revanche mis en évidence la difficulté d'obtenir des résultats de refusion aussi bons qu'avec une crème classique. Roshangias *et al.*⁵⁹ ont par la suite souligné la mauvaise qualité de joints brasés obtenus à partir de nanoparticules de SAC, due à une oxydation de surface difficile à combattre.

Au-delà de l'abaissement de la température de fusion des matériaux, les nanoparticules peuvent jouer un autre rôle dans le développement de l'assemblage sans plomb. Des progrès intéressants peuvent être réalisés par préparation de brasures nano-composites.^{1,53,56,60} On désigne par le terme de « brasure composite » un matériau de brasure auquel on a incorporé des renforts (par mélange mécanique de poudres ou par ajout d'une petite quantité de particules à une crème). L'objectif principal est de développer et stabiliser une microstructure fine et de manière plus globale d'améliorer les propriétés mécaniques de la brasure. Les renforts ne doivent pas altérer la température de fusion de la matrice mais peuvent augmenter efficacement la température de fonctionnement de la brasure en améliorant les performances mécaniques. Le renfort d'alliages conventionnels par ajout de particules nanométriques (métalliques, intermétalliques et oxydes) permet donc d'augmenter la résistance à la fatigue thermo-mécanique et au fluage en retardant le glissement aux joints de grains.^{1,40,60} L'addition de nanoparticules métalliques à des brasures à base SnAg a par exemple démontré des effets bénéfiques sur la croissance et la taille de grains des composés intermétalliques, sur la résistance au fluage et sur le mouillage.⁴⁰ L'ajout de nanoparticules d'argent a permis d'affiner la microstructure d'une matrice eutectique Sn-58Bi tout en améliorant la résistance au cisaillement de la brasure.⁶¹ L'addition de particules d'oxyde de zinc ZnO à un alliage Sn-5Sb-0,5Cu a entraîné une très légère augmentation de la température de fusion combinée à une amélioration de la résistance à la traction.⁶²

I.2.4. Contraintes et défis du « nano » dans le domaine de l'assemblage

Certains aspects, considérés comme des freins au développement des nanomatériaux, sont régulièrement soulignés et méritent d'être traités avec sérieux. Aujourd'hui, les risques sanitaires et environnementaux des nanomatériaux ne sont pas encore parfaitement connus. Les effets potentiels sur la santé humaine font l'objet de nombreuses études. La compréhension des impacts de l'industrialisation des nanomatériaux sur la santé humaine, l'environnement et les espèces biologiques, doit cibler tout le cycle de vie, de la fabrication jusqu'à l'utilisation, éventuellement par le grand public ainsi que le recyclage. Il y a une réelle volonté de progresser dans la connaissance des propriétés physico-chimiques de ces nouveaux matériaux, de leurs effets toxicologiques, l'évaluation de l'exposition potentielle pour l'opérateur et le consommateur, les moyens de détection, la mise en place de procédures efficaces d'hygiène et sécurité. La capacité des nanoparticules à franchir les barrières des organismes et à s'accumuler dans les organes est avérée avec un certain nombre d'effets toxiques sur la circulation sanguine, les poumons, le cœur...^{63,64}

Au-delà des préoccupations liées aux questions de santé publique, les nanomatériaux font face à d'autres défis comme le coût de leur élaboration ou la complexité de leur stabilisation. Le cas particulier de l'utilisation de ces matériaux pour l'assemblage en électronique est une bonne illustration des obstacles à franchir. Les premières contraintes sont liées à la complexité de synthétiser des nanoparticules d'alliage ou d'oxyde à l'échelle de l'industrie électronique. Il faut également faire en sorte de préparer des nanoparticules suffisamment petites pour profiter d'un abaissement significatif du point de fusion. Leur mise en œuvre et la maîtrise de leur dispersion sont des enjeux supplémentaires. La diminution de la taille des particules est souvent favorable à leur agrégation et rend difficile l'obtention d'une dispersion homogène. La formation d'agrégats entraîne par la suite des problèmes de mouillage et l'expulsion des particules lors de la fusion.^{1,53,60} Dans le cas des matériaux de brasure nano-composites décrits précédemment, la distribution homogène des renforts nanométriques au sein de la matrice est primordiale mais loin d'être facile. La compatibilité entre les nanoparticules et la matrice de brasure est aussi un facteur important car il n'y a pas toujours de liaison forte entre les deux, surtout dans le cas de renforts chimiquement inertes.⁶⁰ A noter qu'un élément comme l'étain et ses alliages s'oxydent facilement. Pour des composés nano-structurés, le haut rapport surface/volume des particules favorise cette oxydation. L'utilisation de tensioactifs, ou agents d'encapsulation est une solution de prévention de l'agrégation, mais aussi de l'oxydation des nanoparticules.^{1,5,40} Ces agents recouvrent la surface des particules pour servir de barrière contre l'action de l'oxygène ou contre l'agrégation. Le choix des tensioactifs pour la formulation de crèmes à braser en développement contenant des nanoparticules métalliques est d'autant plus important qu'il doit permettre une forte concentration en nanoparticules.⁴⁰ Le développement de nouveaux flux adaptés semble être une nécessité pour l'application de ce type de matériaux.⁵³ Les pâtes à fritter commerciales à base de nanoparticules d'Ag contiennent par exemple des agents d'encapsulation. Ces dispersants possèdent des groupements –COOH capables de protéger la surface des nanoparticules contre l'agrégation.

L'Institut Carnot CIRIMAT a développé en collaboration avec le CNES et Thales Alenia Space des matériaux et une méthode originale d'assemblage⁶⁵ qui permettent de s'affranchir de certaines difficultés liées aux nanomatériaux telles que les précautions de manipulation et d'exposition et les contraintes de synthèse et de stabilisation des nanoparticules. Cette méthode est basée sur l'utilisation de composés métal-organiques et sur la génération *in situ* de nanoparticules par décomposition thermique de précurseurs (cf. I.3.2).

I.3. Précurseurs métal-organiques : oxalates et formiates de métaux

I.3.1. Généralités

I.3.1.1. Domaines d'application

Les oxalates de métaux font preuve d'attractivité dans de nombreux domaines et ce, grâce à leur facilité de synthèse et leur décomposition thermique à des températures relativement basses qui leur permettent d'être utilisés notamment comme précurseurs dans la synthèse de matériaux métalliques⁶⁶⁻⁷⁰ et oxydes⁷¹⁻⁷⁶. Le contrôle de la synthèse et de la décomposition des oxalates donne accès à un large éventail de morphologies, tailles de particules et propriétés pour les précurseurs et les produits finaux. La polyvalence des ligands carboxyliques ouvre de nombreuses possibilités structurales pour l'élaboration de matériaux de type *open-framework*⁷³ et de polymères de coordination métal-organiques^{77,78}.

L'étude des formiates de métaux et de leur comportement en température a suscité de l'intérêt dans les domaines de la chimisorption et de la catalyse : l'adsorption d'alcools et d'aldéhydes à la surface des oxydes métalliques peut conduire à la formation de formiates.^{79,80} La décomposition à basse température des formiates de métaux les rend intéressants pour des procédés de *Metal Organic Decomposition* (MOD), souvent appliqués à la réalisation de couches minces. Des encres conductrices pour l'électronique imprimée ont par exemple été développées à base de formiate de cuivre pour la réalisation de films de cuivre par traitement thermique.^{81,82} Le potentiel de précurseurs métal-organiques à basse température de décomposition, tels que les formiates, a également été souligné, tant pour la production de poudres de métaux purs et d'alliages⁸³⁻⁸⁵ que de matériaux oxydes^{86,87}.

I.3.1.2. Structure cristalline

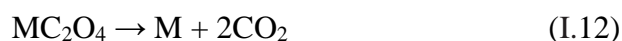
Les oxalates simples de métaux répondent à la formule générale $M^{m+}(C_2O_4)_{n/2}$ où M est un élément métallique. Les oxalates sont identifiés par l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$. Les oxalates existent sous forme simple dans laquelle l'ion oxalate est combiné avec un ou plusieurs cations métalliques. On rencontre aussi des formes plus complexes pour lesquelles des groupements organiques ou des molécules d'eau sont présents dans la structure du composé. Il existe plusieurs variétés de structure cristalline des oxalates de métaux. Celle-ci dépend notamment de la valence du cation métallique. Les oxalates hydratés de métaux divalents $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$

(pour lesquels $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Mg}$) se révèlent être isomorphes avec une structure en feuillets qui s'empilent. Chaque feuillet consiste en un ensemble de rubans $(MC_2O_4)_n$.⁸⁸ Du côté de la structure cristalline des formiates, il a été démontré que des formiates hydratés de métaux de transition divalents comme Co, Ni, Cu, Zn, Fe et Mn sont isomorphes. Leurs similitudes structurales ont été étudiées par spectroscopie IR et par DRX.^{80,89,90} Chaque cation métallique se trouve dans un environnement octaédrique. Les polyèdres sont connectés par des ions formiates et des liaisons hydrogène, créant un réseau polymère en 3D. Par ailleurs, des composés métal-organiques (oxalates, formiates et autres) avec des cations métalliques de valence supérieure à 2 (bismuth^{91,92}, antimoine⁹³) et des taux d'hydratation variables peuvent aboutir à des structures polymériques 3D plus complexes (cf. Figure I.17 à 21).

I.3.1.3. Etudes de la décomposition thermique des carboxylates de métaux

La décomposition thermique des oxalates de métaux a été le sujet de nombreux travaux et sert souvent de modèle pour l'étude du comportement en température des autres oxydes. Trois voies différentes de décomposition des oxalates sont répertoriées selon la nature de l'élément métallique qui les compose^{94,95} :

- la première (ex : $M = \text{Li, Na, K, Ca}$) correspond à la formation d'un carbonate de métal accompagné d'un dégagement de monoxyde de carbone (équation (I.10)),
- la deuxième voie de décomposition (ex : $M = \text{Fe, Mn, Sn, Zn}$) correspond à la formation d'un oxyde métallique, de CO et CO₂ gazeux (équation (I.11)),
- le troisième type de décomposition (ex : $M = \text{Cu, Ni, Co}$) mène au métal accompagné de dioxyde de carbone (équation (I.12)).

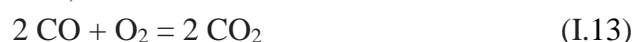


Un point important à considérer dans l'étude et le contrôle du processus de décomposition est la sensibilité des réactions vis-à-vis de l'atmosphère de traitement. La plupart des réactions de décomposition sont endothermiques en milieu inerte (exceptions pour le cuivre, le mercure et l'argent) et exothermiques en présence d'oxygène. Les réactions de déshydratation qui précèdent la décomposition lors de la montée en température sont endothermiques quelle que soit l'atmosphère. Dans le cas d'oxalates de métaux à valence variable, la décomposition dans l'azote (atmosphère inerte) mène à la formation de l'oxyde de plus basse valence. Dans l'air, ce sera l'oxyde stable dans les conditions de température de la réaction qui sera obtenu.^{95,96} Un autre groupe, les oxalates de terres rares, est caractérisé par un produit de décomposition contenant des traces de carbone dans des proportions variables. La décomposition d'oxalates comme celui de cuivre, de nickel, de cobalt ou de cadmium mène à un produit métallique dans une atmosphère d'azote et à un produit oxydé lorsque la réaction est menée sous air (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Produits de décomposition d'oxalates de métaux sous atmosphère inerte⁹⁵

Oxalate	Produit de la décomposition
Argent, Cuivre, Plomb, Nickel, Cobalt, Cadmium	Métal
Antimoine, Bismuth	Mélange métal/oxyde
Fer, Chrome(III), Manganèse(II), Etain, Zinc, Aluminium, Magnésium	Oxyde
Cérium(III), Thorium(IV), Praséodyme, Lanthane	Oxyde et traces de carbone
Lithium, Sodium, Potassium, Calcium, Strontium, Barium	Carbonate

Sur le plan thermodynamique, il est possible selon Dollimore⁹⁵ de déterminer quelle réaction entre (I.11) et (I.12) sera privilégiée en comparant l'enthalpie libre des réactions (I.13) et (I.14) (pour un métal M divalent) :



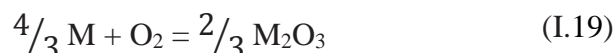
Si l'enthalpie libre de la réaction (I.13) est supérieure à celle de la réaction (I.14), alors la formation d'oxyde prédomine. Si l'enthalpie libre de la réaction (I.14) est la plus élevée, alors la décomposition mènera à la formation du métal. Pour un métal M trivalent, les considérations sont les mêmes, trois réactions de décomposition de l'oxalate sont possibles⁹⁵ :



Dans ce cas, la formation d'oxyde MO prédomine par rapport à la production de métal M si l'enthalpie libre de la réaction (I.13) est supérieure à celle de la réaction (I.14). La formation d'oxyde M_2O_3 est favorable par rapport à celle de MO si l'enthalpie libre de la réaction (I.13) est supérieure à celle de la réaction (I.18) :



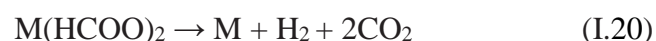
Enfin, la production de M_2O_3 est privilégiée par rapport à la formation du métal M si l'enthalpie libre de la réaction (I.13) est supérieure à celle de la réaction (I.19) :



Ces considérations thermodynamiques s'appuient sur le diagramme d'Ellingham^{28,29} qui retranscrit graphiquement la variation de l'énergie libre de Gibbs de formation des oxydes métalliques en fonction de la température, sous une pression partielle d'oxygène donnée (voir Annexe 1). A noter qu'il s'agit de considérations qui s'appliquent dans des conditions d'équilibre. Il est possible d'adapter les conditions expérimentales (contrôle des pressions partielles de gaz et paramètres de traitement thermique) pour déplacer les équilibres en fonction des produits de réaction envisagés. L'élimination par un flux inerte des produits gazeux au fur et à mesure de leur formation favoriserait un produit de réaction solide unique (métal ou oxyde) plutôt qu'un mélange des deux⁹⁵.

L'intérêt de la production de métaux par décomposition de carboxylates (oxalates et autres) réside dans le fait qu'elle s'effectue en général en dessous du point de fusion des métaux massifs (intéressant d'un point de vue pratique et économique) et qu'elle aboutit à une forme particulière très réactive.⁸⁴ Dans la plupart des cas, les conditions expérimentales favorisent la formation d'oxydes et occultent le processus de décomposition générant un intermédiaire réactionnel métallique. Sous air, le métal formé par décomposition d'un sel est soumis instantanément à une oxydation, ce qui pourrait amener à croire que la voie principale de décomposition thermique mène à l'oxyde. Pour isoler cet intermédiaire réactionnel, le procédé doit être mis en place dans une atmosphère inerte ou réductrice. Le produit métallique porté en température est amené à subir le phénomène de frittage qui implique l'augmentation de la taille des particules et la réduction de la surface spécifique. La décomposition thermique d'oxysels adaptés est donc une voie de production de poudres et matériaux métalliques frittés. Par exemple, le produit final de la décomposition contrôlée de mélanges d'oxalates de métaux est, selon Dollimore⁸⁴, un mélange intime de poudres des métaux correspondants. Un tel procédé se révèle utile pour la préparation d'alliages à des températures inférieures au point de fusion des métaux concernés. L'utilisation d'oxalates mixtes, à l'intérieur desquels les atomes métalliques sont mélangés à l'échelle quasi moléculaire, pourrait même favoriser la formation de ces alliages.

La réflexion sur la préparation de particules métalliques par décomposition thermique de précurseurs peut s'étendre aux carboxylates de métaux, comme Dollimore⁸⁴ le suggère en appliquant les mêmes considérations thermodynamiques à l'équilibre à d'autres familles de composés comme les formiates, acétates et citrates de métaux. Tout comme il a été démontré pour les oxalates, il est possible de prévoir quelle réaction et quel produit sont privilégiés dans une atmosphère inerte. Le raisonnement appliqué aux oxalates est le même pour la décomposition d'autres oxysels comme les formiates, par exemple, où plusieurs réactions sont en compétition selon l'atmosphère :



La pyrolyse contrôlée de précurseurs solides comme les citrates et les oxalates sert déjà à la préparation d'oxydes mixtes hautement dispersés et de solutions solides⁹⁷. La structure et la stœchiométrie de ces carboxylates de métaux sont généralement bien définies. Leur décomposition thermique s'effectue à des températures modérées. Le produit de la décomposition se trouve sous une forme particulière fine avec une certaine réactivité qui peut être exploitée dans des applications de catalyse ou de métallurgie⁹⁸ pour obtenir des formes et des porosités contrôlées⁸⁴.

Les formiates de métaux de transition sont les précurseurs carboxyliques les plus simples et les plus étudiés. Leurs propriétés structurales et thermiques sont connues et font d'eux des précurseurs adaptés à la préparation de particules métalliques et oxydes par décomposition thermique. Le comportement en température (étapes et produits de décomposition) est semblable à celui observé pour les oxalates. Cependant, les températures de décomposition des formiates de métaux de transition rapportées dans la littérature sont, de manière globale, inférieures à celles des oxalates (de 100 à 250°C d'écart, selon les composés). Les oxydes ZnO, CdO, PbO, NiO et CuO ont été obtenus par décomposition thermique des formiates de métaux correspondants dans une atmosphère oxydante entre 120 et 200°C⁹⁹ (Tableau I.3). Il a été proposé comme hypothèse que le formaldéhyde soit le produit principal de la réaction de décomposition des formiates de métaux de transition et qu'il soit le précurseur des quantités importantes de produits gazeux organiques de décomposition (méthanol, acide formique, formiate de méthyle, méthane)⁹⁹ (Tableau I.4). Le comportement est différent pour les formiates de métaux alcalins : le dihydrogène et le monoxyde de carbone sont majoritaires par rapport aux composés organiques. Les températures de déshydratation des formiates étudiés varient peu entre l'air et le vide. Mais des différences significatives peuvent être rencontrées en ce qui concerne la température finale de décomposition (inférieure dans l'air). Comme pour les oxalates, Baraldi⁸⁰ avance que des considérations thermodynamiques à l'équilibre s'appuyant sur la méthode d'Ellingham²⁹ permettent d'expliquer ces observations. Ainsi, on attend un produit de décomposition métallique pour les formiates de Ni, Cu, Cd et Co et un produit oxyde pour les formiates de Zn, Mg, Fe et Mn (Tableau I.3 et I.4). Les faibles quantités d'oxyde (< 4%) observées parmi les produits de décomposition sous vide des formiates de Cu, Co et Ni peuvent être attribuées aux conditions expérimentales et à la présence d'une faible pression partielle d'oxygène.

Tableau I.3 : Données d'analyses thermiques sous air et sous vide pour les formiates de métaux⁸⁹

Formiate	Atmosphère	Température de décomposition (°C)	Produits solides de décomposition
Cu	Air	150	CuO + Cu ₂ O
	Vide	165	Cu + Cu ₂ O
Zn	Air	145	ZnO
	Vide	150	ZnO
Cd	Air	150	CdO
	Vide	170	Cd (sublimé)
Fe	Air	120	Fe ₂ O ₃
	Vide	185	Fe ₃ O ₄
Co	Air	190	Co ₃ O ₄
	Vide	220	Co + CoO
Ni	Air	200	NiO
	Vide	190	Ni + NiO
Mn	Air	160	Mn ₃ O ₄
	Vide	220	MnO

Tableau I.4 : Nature des produits de décomposition sous azote de formiates de métaux⁹⁹ : produits solides (carbonate, oxyde, métal) et gazeux (proportions molaires estimées par spectroscopie) ; tr = traces

Formule du formiate	Produits solides				Produits gazeux (%)						
	Carbonate	Oxyde métallique	Métal	Carbone	HCHO	CH ₃ OH	HCO ₂ H	HCO ₂ CH ₃	CH ₄	CO	CO ₂
(HCO ₂) ₂ Sn		+		tr	6,5	tr		29,0			64,5
(HCO ₂) ₃ Bi	+	+	+			2,0	17,0			1,0	80,0
(HCO ₂)BiO	+	+	+								100,0
(HCO ₂) ₂ Mn		+				2,0		1,0		48,0	49,0
(HCO ₂) ₂ Fe		+				1,0		6,0	1,0	36,0	56,0
(HCO ₂) ₂ Co		+	+						5,0	24,0	71,0
(HCO ₂) ₂ Ni		+	+					1,5	1,5	16,0	81,0
(HCO ₂) ₂ Cu		+	+				7,0			1,0	92,0

I.3.2. Travaux du CIRIMAT sur les oxalates de métaux

Le CIRIMAT possède une expérience et un savoir-faire dans l'élaboration d'oxalates de métaux et le contrôle des propriétés spécifiques des matériaux issus de la décomposition thermique de ces oxalates. La maîtrise du procédé de synthèse des précurseurs par précipitation chimique en milieu aqueux ou hydro-alcoolique permet de jouer sur la taille et la morphologie des particules. Les matériaux développés par le laboratoire couvrent un large spectre d'applications. Des ferrites $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ⁷⁵ et $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ^{88,100} ont par exemple été obtenus par décomposition d'oxalates mixtes Ni-Cu-Fe et Co-Cu-Fe pour les domaines de l'électrochimie et des matériaux magnétiques respectivement. Des poudres métalliques de fer, de nickel et de cobalt ont été élaborées par décomposition des oxalates correspondants.⁶⁸⁻⁷⁰ Des nanoparticules de cuivre ont également été préparées par décomposition contrôlée d'oxalate de cuivre.¹⁰¹

Une des thématiques de recherche plus récentes du laboratoire est celle des matériaux pour l'assemblage en électronique. Un nouveau matériau d'interconnexion à forte conductivité thermique pour le niveau 1 du *packaging* électronique a été développé dans le cadre d'une collaboration⁶⁵ entre le CNES, le CIRIMAT et Thales Alenia Space, notamment au cours des travaux de thèse de K. Kiryukhina¹⁰²⁻¹⁰⁴. Ce matériau se positionne comme une alternative à l'alliage AuSn et aux pâtes à fritter à base d'argent (micro ou nanoparticules) qui sont utilisés pour le report de composants de puissance. La méthode est basée sur l'utilisation de l'oxalate d'argent comme précurseur d'un matériau métallique d'assemblage. L'oxalate d'argent peut être décomposé sous différentes atmosphères (oxydante, inerte ou réductrice) à des températures inférieures à 200°C et donner des nanoparticules d'argent très réactives *i.e* avec une forte propension au frittage. La réaction de décomposition s'avère fortement exothermique et cet apport d'énergie local favorise le frittage des particules fraîchement formées et plus globalement le procédé d'assemblage. On obtient alors une couche métallique poreuse à des températures modérées. L'originalité du procédé réside dans la possibilité d'obtenir par décomposition thermique du précurseur oxalique une brasure qui sera stable à des températures bien plus élevées (l'argent massif fond à 961°C) que la température de mise en œuvre. Un autre avantage par rapport aux nanomatériaux est à souligner sur le plan de la santé et des précautions de sécurité requises pour la manipulation des nanoparticules : la taille des particules d'oxalate est micrométrique et en fin de procédé la brasure d'argent fritté est à l'état massif. L'état nanométrique du matériau ne concerne qu'une étape intermédiaire, apparaissant sur un temps bref lors de la décomposition du précurseur. La manipulation ne présente pas de danger pour l'opérateur, ni pour l'environnement. Les étapes de la décomposition thermique de l'oxalate, la formation de nanoparticules métalliques et leur frittage ont été observés au MEB en effectuant des arrêts de la réaction par simple refroidissement à l'air ambiant. La croissance à partir de la matrice oxalate de ces nanoparticules avec l'augmentation de la température est suivie de leur frittage pour aboutir à un réseau d'argent poreux. Afin d'évaluer le potentiel du matériau, des assemblages ont été réalisés à partir du précurseur oxalique mis en suspension dans l'éthylène glycol. Ces suspensions ont été déposées entre deux substrats ou un substrat et une puce, séchées sous vide puis frittées après une montée en température jusqu'à 300°C. Les essais de résistance au cisaillement ont donné des résultats suffisants pour répondre aux exigences de l'électronique spatiale (norme MIL 883¹⁰⁵). La conductivité thermique a été estimée une

première fois à partir de la porosité du matériau puis mesurée par thermographie IR micro-Raman intégrée. Une valeur proche de $100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a été obtenue ce qui confirme l'intérêt du nouveau matériau d'assemblage pour le report de composants de puissance.

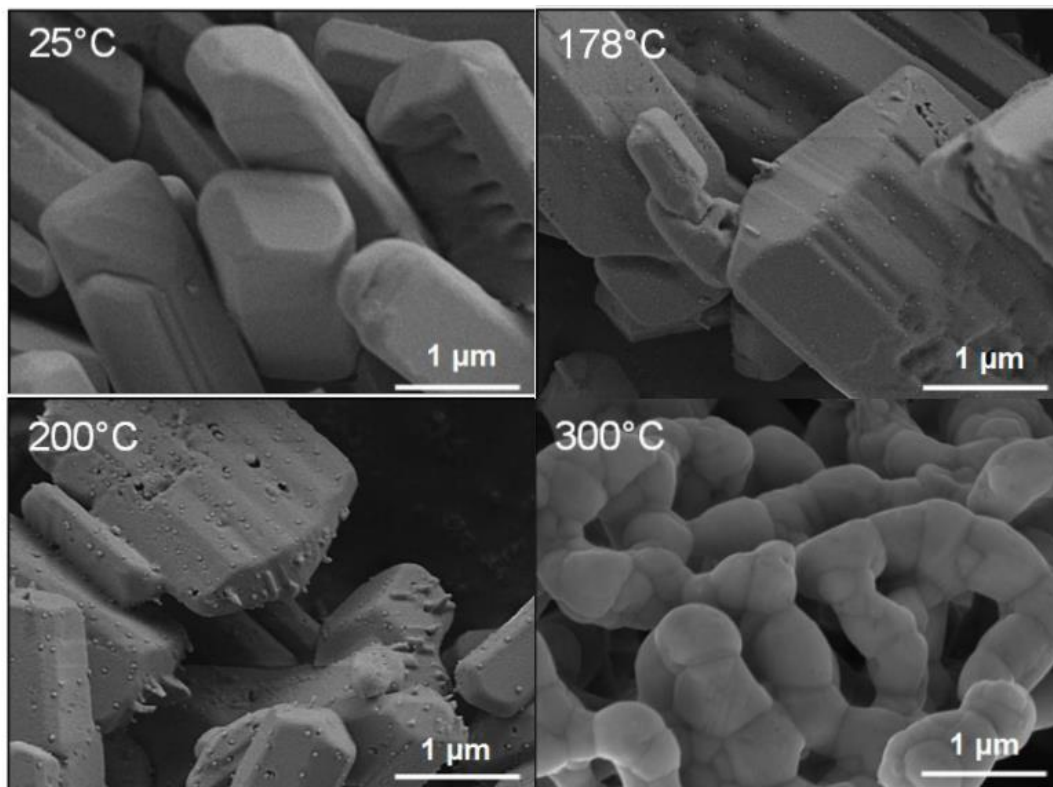


Figure I.11 : Suivi des étapes de la décomposition de l'oxalate d'argent en nanoparticules métalliques et de la formation du réseau fritté d'argent¹⁰⁴

Ces résultats ont ouvert de nouvelles perspectives en appliquant le concept de *Metal Organic Decomposition* à l'assemblage pour l'électronique. L'utilisation de composés métal-organiques pour l'amélioration des propriétés des brasures sans plomb a déjà été rapportée.^{106,107} Ces travaux présentent les résultats du dopage de crèmes SnAgCu par de faibles quantités de composés de ce type (oxalates de cobalt et de fer, acétate de cobalt et d'aluminium, stéarate d'aluminium,...) et les effets obtenus sur la microstructure (incorporation à basse température d'éléments comme le cobalt dans les composés intermétalliques), le mouillage et la résistance au cisaillement. Avec une démarche différente, le CIRIMAT utilise des composés tels que les oxalates de métaux pour constituer la matière principale du joint final. La voie « oxalate » appliquée à l'assemblage n'en est qu'à ses débuts. L'intérêt d'étudier des composés métal-organiques d'autres métaux comme l'étain et le bismuth est d'élargir la méthodologie à des types d'assemblage différents comme le report de composants sur circuit imprimé par brasage.

I.3.3. Oxalate et formiate d'étain

I.3.3.1. Domaines d'application

La décomposition thermique sous air de **l'oxalate d'étain** SnC_2O_4 donne du dioxyde d'étain SnO_2 , semi-conducteur de type n dont les nombreuses applications (capteurs de gaz^{108,109}, anodes de batteries Li-ion^{109,110}, électrodes transparentes¹¹¹, photocatalyse¹¹²) en font un matériau très étudié et amplement décrit dans la littérature. La voie de synthèse par décomposition de l'oxalate d'étain a l'avantage de permettre un contrôle de la nanostructure de l'oxyde final et d'envisager une amélioration des propriétés du matériau massif en vue de son application.¹⁰⁹ Il est établi que les caractéristiques morphologiques de l'oxyde d'étain sont directement liées à la taille et la morphologie des particules de précurseur¹¹³, d'où l'importance du contrôle du procédé de synthèse de l'oxalate d'étain. Quelques travaux font état d'applications possibles pour l'oxalate d'étain comme catalyseur dans la synthèse de polyesters¹¹⁴ ou anode de batteries Li-ion^{115,116}.

Les rares travaux autour du **formiate d'étain** $\text{Sn}(\text{HCOO})_2$ ¹¹⁷⁻¹²² ne suggèrent aucune application spécifique pour ce composé, bien que la famille des carboxylates d'étain ait été largement étudiée. Ils portent essentiellement sur sa caractérisation structurale et l'étude de sa décomposition thermique.

I.3.3.2. Synthèse des précurseurs

La préparation de **l'oxalate d'étain** s'effectue en solution par précipitation à partir de chlorure d'étain et d'une source d'ions oxalate (acide oxalique ou oxalate d'ammonium)^{109,113,123-127}. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée pour éliminer les traces de chlorure et à l'éthanol pour éviter l'agrégation des particules par effet de redissolution. La plupart des protocoles issus de la littérature décrivent une étape finale de séchage à température ambiante sous vide ou autour de 100°C. Les variations des conditions expérimentales de synthèse (rapport Sn^{2+} /oxalate, solvants) aboutissent à des tailles et morphologies de particule différentes (Figure I.12). On trouve dans la littérature des particules aciculaires¹²⁸, des structures feuilletées¹¹³, des tubes submicroniques organisés dans des structures de type fleur¹²⁴ et des morphologies angulaires ou prismatiques en fonction des proportions entre ion oxalate et cation métallique^{125,129}. Xu *et al.*¹³⁰ ont obtenu des nanoparticules sphériques en utilisant du cyclohexane comme solvant et des tensioactifs dans leur synthèse.

La synthèse du **formiate d'étain** est beaucoup moins décrite dans la littérature que celle de l'oxalate. Donaldson et Knifton¹¹⁷ ont retenu un protocole parmi plusieurs évoqués avant d'effectuer une série de caractérisations : le formiate d'étain $\text{Sn}(\text{HCO}_2)_2$ a été obtenu à partir d'oxyde d'étain SnO et d'acide formique en excès en solution aqueuse. La réaction a lieu à reflux (100-105°C) sous azote. Le produit est filtré, lavé à l'acétone puis à l'éther et enfin séché sous vide. Le même protocole de synthèse a ensuite été repris dans les travaux postérieurs¹²⁰⁻¹²². Deux informations contradictoires sur la stabilité du formiate d'étain sont données dans la littérature. Il peut être conservé pendant plusieurs mois à l'air libre et pendant des périodes plus

longues dans le noir et sous vide d'après Donaldson et Knifton¹¹⁷ tandis que Haines¹²² affirme que le sel est instable et s'oxyde sous air et à la lumière.

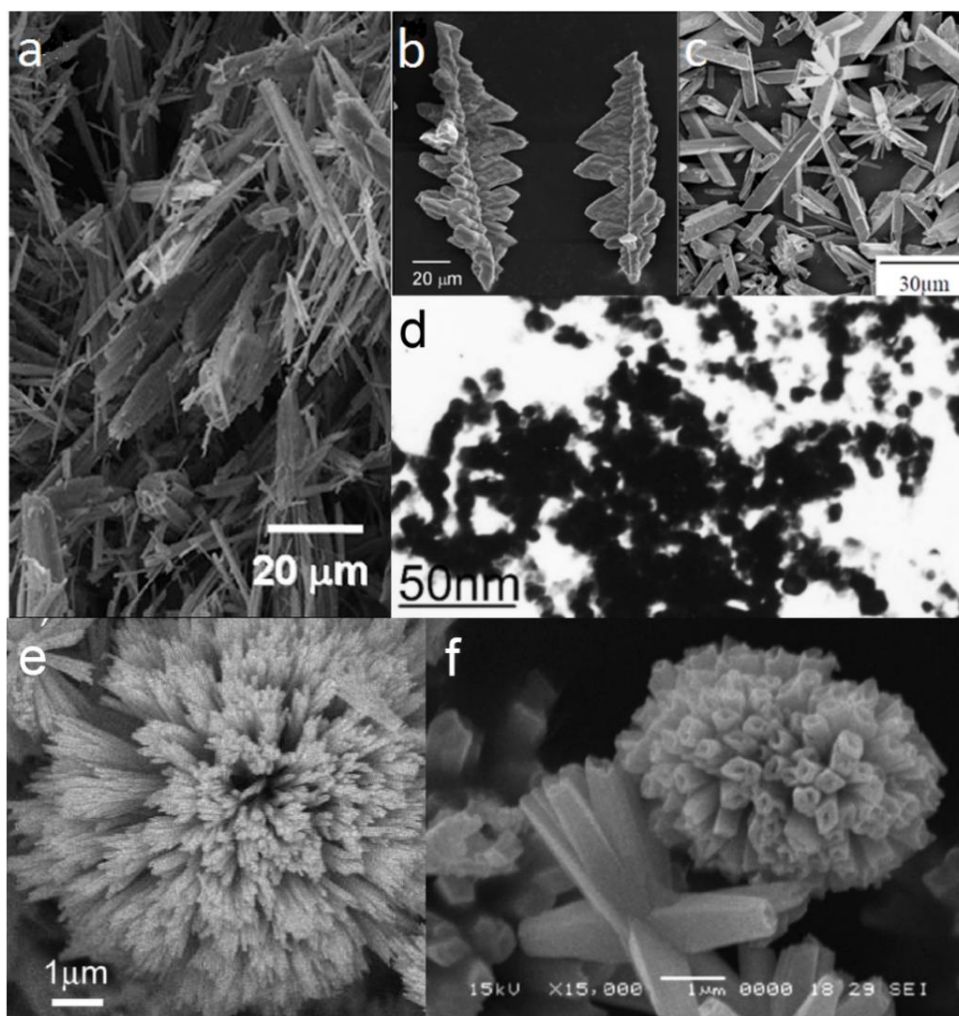


Figure I.12 : Morphologies d'oxalate d'étain : (a) aiguilles¹²⁸ (b) feuilles¹¹³ (c) prismes^{125,129} (d) nanoparticules sphériques¹³⁰ (e) « fleurs »¹⁰⁹ (f) tubes submicroniques¹²⁴

I.3.3.3. Structure cristalline

L'oxalate d'étain cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ (système monoclinique). La structure du composé a été déterminée par DRX par le monocristal la même année par Gleizes et Galy¹³¹ d'une part et Christie *et al.*¹³² d'autre part (Tableau I.5). La structure se présente sous la forme de chaînes infinies faites d'une succession alternative d'atomes d'étain et de groupements oxalate (Figure I.13). Chaque oxalate « chélate » deux atomes d'étain, formant ainsi des anneaux à 5 membres. De même, chaque Sn est « chélaté » par deux oxalates et se trouve dans une bipyramide trigonale déformée SnO_4E avec deux distances Sn-O(1) de 2,23 Å et deux distances Sn-O(2) de 2,39 Å, E étant le doublet non liant stériquement actif occupant un des sommets de la base trigonale du polyèdre (Figure I.13a).

Tableau I.5 : Données cristallographiques de l'oxalate d'étain et du formiate d'étain

	SnC ₂ O ₄		Sn(HCO ₂) ₂
	Gleizes et Galy ¹³¹	Christie <i>et al.</i> ¹³²	Harrison et Thornton ¹²⁰
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	triclinique
Groupe d'espace	C2/c	C2/c	P $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10,375(3)	10,342(7)	5,303(2)
<i>b</i> (Å)	5,504(2)	5,497(4)	8,834(3)
<i>c</i> (Å)	8,234(3)	8,776(9)	5,271(2)
α (°)	-	-	104,38(2)
β (°)	125,11(2)	129,81(5)	105,75(2)
γ (°)	-	-	82,82(2)
V (Å ³)	384,6(3)	383,3	229,8
Z	4	4	2

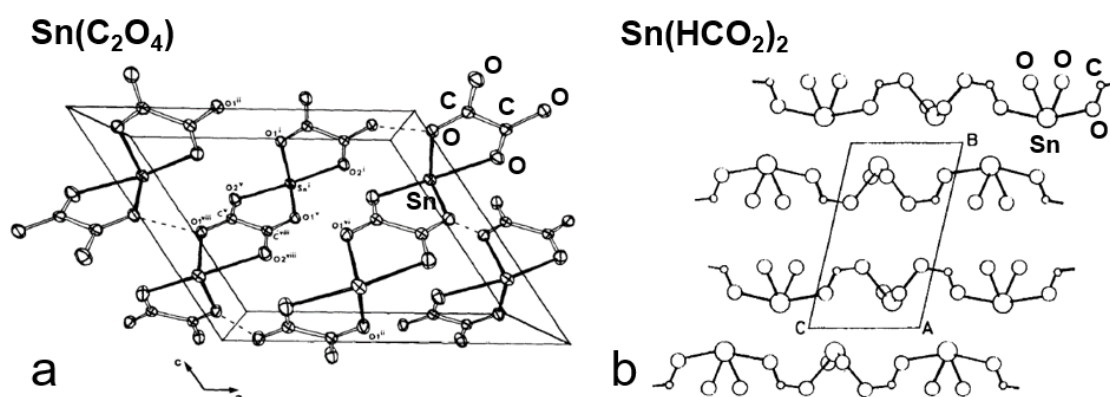


Figure I.13 : Structure cristalline de l'oxalate d'étain vue selon l'axe *b*¹³¹ (a), schéma des feuillets 2D de la structure du formiate d'étain par projection sur le plan *bc*¹²⁰ (b)

Le **formiate d'étain** cristallise dans une symétrie triclinique (Tableau I.5). La structure du composé a été déterminée par Harrison et Thornton¹²⁰ à partir de données de diffraction par le monocristal. Le formiate d'étain est constitué de feuillets 2D infinis à l'intérieur desquels chaque atome d'étain est lié à 4 atomes d'oxygène de 4 ligands formiates différents, formant une bipyramide pseudo-trigonale déformée et le doublet d'électrons de l'étain occupant une position équatoriale (Figure I.13b). Il y a un désordre dans la structure qui aboutit à deux types d'environnement différents de l'étain et à la superposition de deux réseaux 2D. Les liaisons Sn-O axiales sont identiques dans les deux réseaux (2,36 Å) et les liaisons équatoriales sont différentes (2,14 Å et 2,20 Å).

I.3.3.4. Décomposition thermique des précurseurs

Les composés de l'étain (II) qui contiennent de l'oxygène se décomposent sous air en oxyde d'étain (II) ou (IV). La nature du produit de décomposition dépend du caractère donneur d'électron de l'anion. Pour des donneurs faibles comme le sulfate, le produit sera à base d'étain (IV), pour des donneurs forts comme le formiate et l'acétate, ce sera de l'étain (II).¹²¹

L'oxalate d'étain fait partie des oxalates bivalents qui ne donnent pas le même oxyde selon la nature de l'atmosphère de décomposition thermique. Dans la littérature, la décomposition sous air de l'oxalate d'étain est, de manière générale, exploitée pour la production d'oxyde d'étain SnO₂ nanostructuré avec une morphologie contrôlée. Les différents résultats d'analyses thermiques sous air font état d'une décomposition de l'oxalate d'étain à des températures comprises entre 290 et 370°C.^{94,108,113,123,127,133} Sous atmosphère inerte, la formation du monoxyde SnO a été mise en évidence^{94,113,134} à des températures un peu supérieures, entre 350 et 390°C. La démarche de préparer de l'étain métallique pur à partir d'un précurseur oxalique n'a a priori pas été étudiée, du moins pas publiée. Du fait de la tendance naturelle de l'oxalate d'étain à se décomposer en oxyde, la mise en place d'une atmosphère réductrice semble la meilleure solution pour obtenir un produit métallique. Des alliages thermoélectriques PbTe-SnTe ont été préparés par décomposition thermique de différents précurseurs (oxalate d'étain et acétate de plomb) à 350°C sous flux d'hydrogène.¹³⁵⁻¹³⁷ Huidobro *et al.*¹³⁸ ont préparé des catalyseurs PtSn sur support TiO₂ à partir d'un précurseur oxalique d'étain et ont constaté par une analyse XPS que l'étain reste majoritairement dans un état oxydé même après réduction sous hydrogène à 250 et 500°C. L'hypothèse d'une stabilisation de l'oxyde d'étain par le support en oxyde de titane est avancée.

En ce qui concerne le **formiate d'étain**, les températures de décompositions rapportées dans la littérature sont bien inférieures à celle de l'oxalate d'étain. Donaldson et Knifton¹¹⁷ ont décrit succinctement une décomposition en SnO, dioxyde de carbone et formaldéhyde à 200°C. Le formiate préparé par Harrison et Thornton¹²⁰ selon le même protocole que Donaldson et Knifton « devient noir » à 200°C. Fenerty *et al.*¹²¹ ont étudié le comportement en température du composé par ATD sous air, azote et argon. Un double endotherme entre 200 et 210°C marque la décomposition en SnO combinée à la fusion du formiate d'étain. D'après Haines¹²², la fusion du formiate précède de peu la décomposition et l'étain ne passe pas par l'état métallique pendant la réaction. Un formiate d'étain préparé à partir de formiate de baryum et de sulfate d'étain se décompose également en SnO sous azote.⁹⁹

I.3.4. Oxalates et formiates de bismuth

I.3.4.1. Domaines d'application

D'un point de vue global, les carboxylates de bismuth sont utilisés dans la synthèse de matériaux oxydes¹³⁹, de médicaments et produits cosmétiques^{140,141}. La décomposition sous air d'oxalates mixtes contenant du bismuth est considérée comme une voie chimique intéressante pour la préparation d'oxydes supraconducteurs¹⁴²⁻¹⁴⁴ et ferroélectriques¹⁴⁵⁻¹⁴⁷. Les carboxylates de bismuth (formiates, oxalates et autres) ont été envisagés pour générer *in situ* des phases oxydes dans des catalyseurs supportés MoO₃ ou WO₃.^{97,148} Différentes formes d'oxalate de bismuth ont été étudiées pour la synthèse d'oxyde de bismuth à morphologie contrôlée, pour des applications en photocatalyse^{149,150} et en électrochimie¹⁵¹. L'oxalate¹⁵²⁻¹⁵⁵ et le formiate¹⁵⁶⁻¹⁶⁰ de bismuth font aussi l'objet d'études en tant que matériaux photocatalytiques eux-mêmes.

I.3.4.2. Synthèse des précurseurs

Plusieurs méthodes de préparation des carboxylates de bismuth sont possibles¹⁴¹ :

- par réaction de substitution entre Bi-X et un anion carboxylate,
- par clivage de la liaison Bi-C de Ar_3Bi à l'aide d'un acide carboxylique,
- par échange de ligand entre différents carboxylates de bismuth,
- par traitement de $Bi(NO_3)_3$ ou Bi_2O_3 avec un acide carboxylique.

Typiquement, la préparation de **l'oxalate de bismuth** a lieu par précipitation à partir de nitrate de bismuth et d'acide oxalique. Les solvants utilisés dans la littérature sont l'eau^{161,162} et l'acide nitrique dilué¹⁶³⁻¹⁶⁶. Au moment de la solubilisation du nitrate de bismuth, l'acide nitrique est privilégié par Popa *et al.*¹⁶⁶ afin d'éviter la précipitation d'un nitrate de bismuth basique $Bi(OH)_2NO_3$. Selon le protocole de synthèse, le mélange réactionnel peut être chauffé à 50-60°C.^{97,162,167} Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et/ou à l'éthanol puis séché à l'air libre¹⁶¹ ou sous air anhydre¹⁶³⁻¹⁶⁵. Une autre voie de synthèse proposée par Muruganandham *et al.*¹⁵⁰ est un procédé hydrothermal dans lequel les réactifs mis en solution sont transférés dans un autoclave. Les variations des conditions expérimentales de synthèse aboutissent à des composés et des morphologies de particules différents. L'équipe de Diez, Monnereau et Tortet^{163-165,168} a montré l'influence du pH et des rapports entre réactifs sur la formule du composé obtenu :

- $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ précipite à $0,5 < pH < 1$ avec un excès d'ions oxalate et un chauffage à 75°C,
- on obtient $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ à $pH < 0,5$ à température ambiante,
- l'hydroxyoxalate $Bi(C_2O_4)OH$ précipite à $2 < pH < 3$ et avec un excès d'ions bismuth. Umabala *et al.*¹⁴⁶ et Rivenet *et al.*¹⁶⁷ ont obtenu le même composé, respectivement à $pH = 5$ et $3,5 < pH < 4$, ce qui confirme que l'hydroxyoxalate de bismuth est stable dans des conditions moins acides que les deux composés précédents.

Ces trois variétés d'oxalate de bismuth sont distinguables par la formule chimique, la structure cristalline et la morphologie de particules. La forme hexahydratée possède une morphologie prismatique (Figure I.14.a), le composé heptahydraté existe sous forme de plaquettes avec une géométrie hexagonale (Figure I.14.b) et l'hydroxyoxalate cristallise sous forme de bâtonnets (Figure I.14.c).

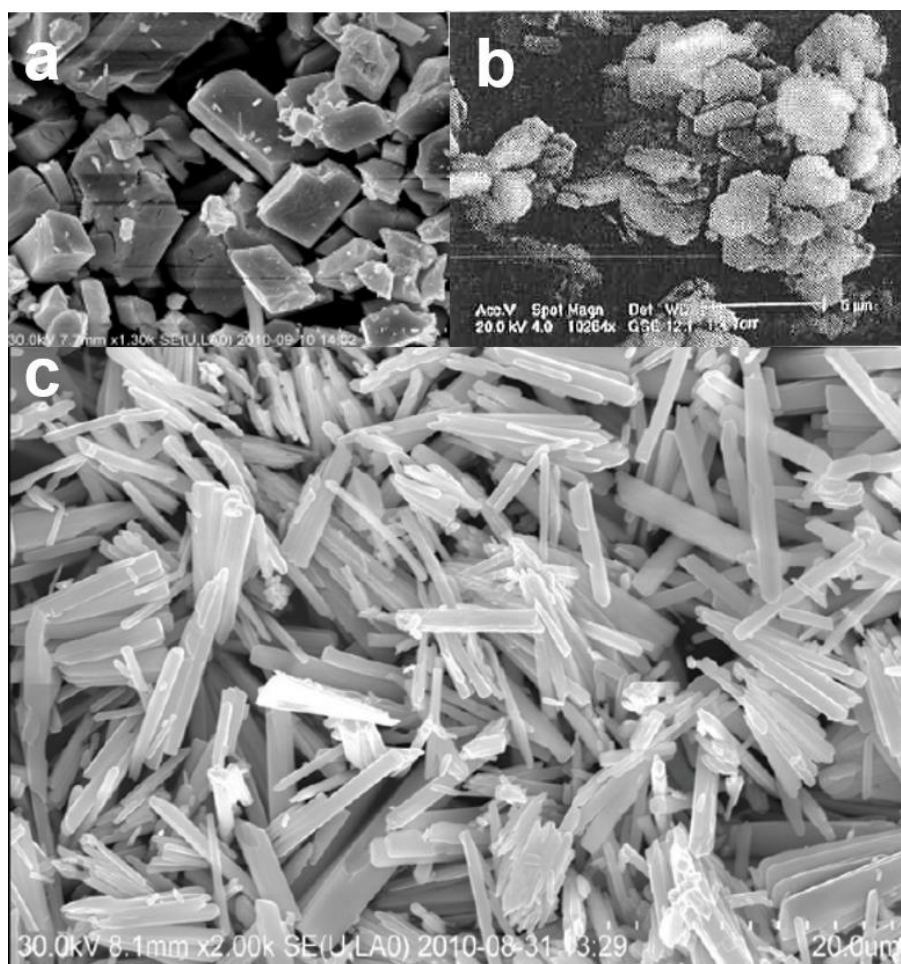


Figure I.14 : Morphologies d'oxalates de bismuth : $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{150}$ (a), $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{168}$ (b), $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}^{150}$ (c)

Le **formiate de bismuth** est préparé par réaction entre l'oxyde de bismuth et une solution d'acide formique chauffée à reflux^{97,99,139} ou maintenue à température ambiante¹³⁹. Les cristaux préparés par Devillers *et al.*⁹⁷ sont lavés à l'acétone puis séchés à l'air ambiant sans dégradation visible. Généralement, le rendement est faible à cause de la faible solubilité de l'oxyde de bismuth dans l'acide formique¹³⁹. La réaction entre l'oxyde de bismuth et l'acide formique peut aboutir à la formation de deux composés d'après Mishchenko *et al.*¹³⁹ : l'oxoformiate de bismuth $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ pour les concentrations en acide formique les plus faibles (inférieures à 5M) et le triformiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$, au-delà d'une concentration en acide de 5M (Figure I.15). En ce qui concerne la stabilité du composé, Stalhandske *et al.*⁹¹ rapportent que le formiate est instable à l'air et se décompose sous l'effet des rayons X (passage d'une couleur blanche à noire). D'après Devillers⁹⁷, une hydrolyse partielle à l'air ambiant du formiate de bismuth en oxoformiate est constatée. Selon Gattow et Sarter¹⁶⁹ et Gorski et Krasnicka⁹⁹, l'oxoformiate $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ (appelé aussi *anhydrous bismuthyl formate* ou *bismuth oxide formate*) peut être obtenu par précipitation dans l'éthanol à partir d'une solution de triformiate de bismuth dans l'acide formique. Les deux variétés de formiate de bismuth sont distinguables par la formule chimique, la structure cristalline et la morphologie de particules. Le triformiate cristallise sous forme de bâtonnets (Figure I.16.a) alors que l'oxoformiate forme des ensembles de petits feuillets (Figure I.16.b).

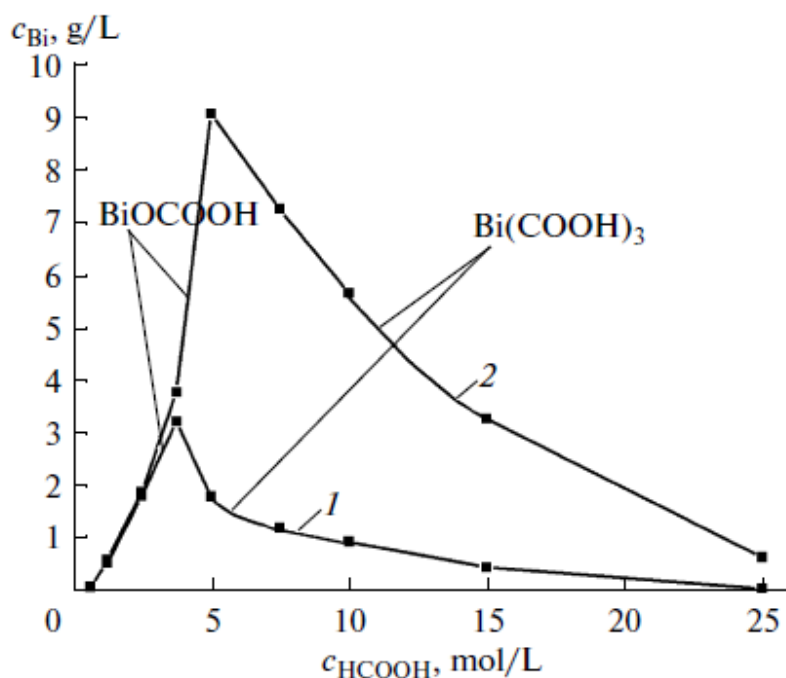


Figure I.15 : Nature du formiate de bismuth qui se forme à 22°C (courbe 1) ou à 55°C (courbe 2) en fonction des paramètres « concentration initiale en acide formique » et « concentration en Bi en solution » mesurés à partir de 4h de réaction.¹³⁹

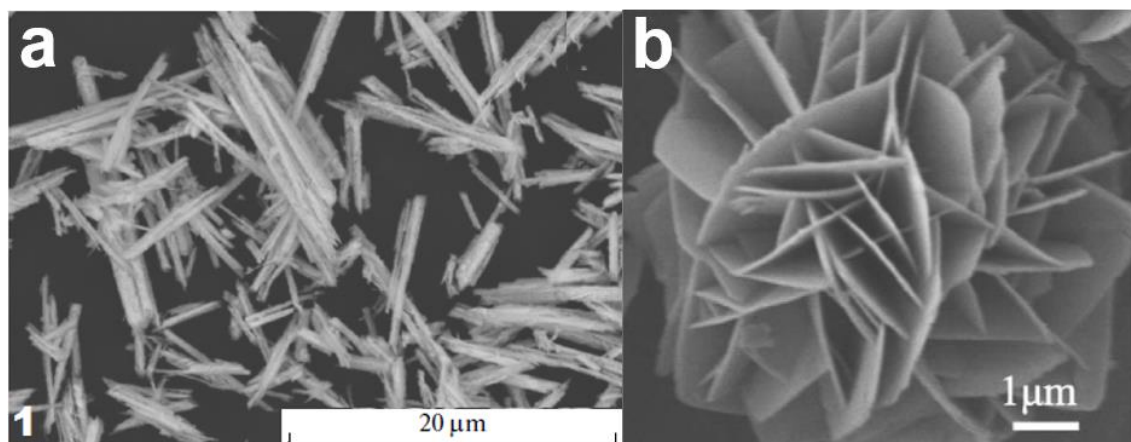


Figure I.16 : Morphologie de particules du formiate de bismuth¹³⁹ (a) et de l'oxoformiate de bismuth¹⁵⁶ (b)

I.3.4.3. Structure cristalline

Les carboxylates trivalents comme l'oxalate et le formiate de bismuth sont susceptibles d'exister sous plusieurs formes chimiques et composés hydratés. On peut relever un certain nombre de points communs entre les structures des oxalates et des formiates qui sont connues à ce jour :

- dans l'arrangement des polyèdres bismuth-oxygène en chaînes,
- dans les réseaux 3D formés à partir de ces polyèdres.

La détermination de la structure cristalline d'un certain nombre d'oxalates de bismuth a été effectuée par diffraction de rayons X par le monocristal. Kolitsch⁹² a préparé un mélange de deux variétés hydratées différentes d'oxalate de bismuth de formule $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,8\text{H}_2\text{O}$ et révisé les résultats d'affinement de structure obtenus précédemment par Polla *et al*¹⁷⁰. A partir de données de diffraction par la poudre, Tortet *et al*.¹⁶⁸ ont déterminé les paramètres de maille des oxalates $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. La structure exacte du dernier composé, l'hydroxyoxalate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ a été résolue sur monocristal par Rivenet *et al*¹⁶⁷ (Tableau I.6).

Tableau I.6 : Données cristallographiques des oxalates de bismuth

	Composé 1 ⁹²	Composé 2 ⁹²	Composé 3 ¹⁶⁸	Composé 4 ¹⁶⁷
Formule	$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$
Système cristallin	monoclinique	triclinique	hexagonal	orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	non déterminé	$Pnma$
<i>a</i> (Å)	9,776(2)	9,194(2)	9,932(2)	6,0853(2)
<i>b</i> (Å)	8,211(2)	9,458(2)	-	11,4479(3)
<i>c</i> (Å)	10,224(2)	11,176(2)	14,635(3)	5,9722(2)
α (°)	-	101,15(3)	-	-
β (°)	99,75(3)	101,76(3)	-	-
γ (°)	-	106,17(3)	-	-
V (Å³)	808,8(3)	880,9(4)	1250,25	416,05(2)
Z	2	2	3	4

Les structures des composés 1 et 2 peuvent être décrites comme des réseaux tridimensionnels d'atomes de bismuth reliés par des groupements oxalates bis-bidentates et entourés de 9 atomes d'oxygène⁹² (Figure I.17 et Figure I.18). La géométrie de coordination indique que le doublet non liant n'est pas stériquement actif. Une partie des molécules d'eau est liée aux atomes de bismuth, l'autre est considérée comme libre et n'est maintenue dans la structure que par des liaisons hydrogène. Dans la structure de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ décrite par Rivenet *et al*.¹⁶⁷, chaque atome de bismuth est entouré de 6 atomes d'oxygène. On compte 2 distances Bi-O courtes avec des atomes d'oxygène du groupement hydroxyl et 4 distances intermédiaires avec des atomes d'oxygène appartenant à deux ions oxalates au comportement bidentate, donnant lieu à un polyèdre BiO_6E . L'activité stéréochimique du doublet non liant E du bismuth est responsable de la géométrie en bipyramide pentagonale autour du cation métallique. Les entités BiO_6E sont liées entre elles par un atome d'oxygène du groupement hydroxyl commun pour former des chaînes en zigzag (Figure I.19) et ces chaînes sont connectées par des liaisons faibles Bi-O pour former un réseau 3D.

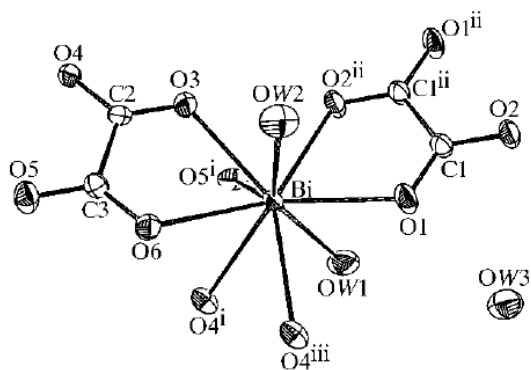


Figure I.17 : Connectivité au sein de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{92}$

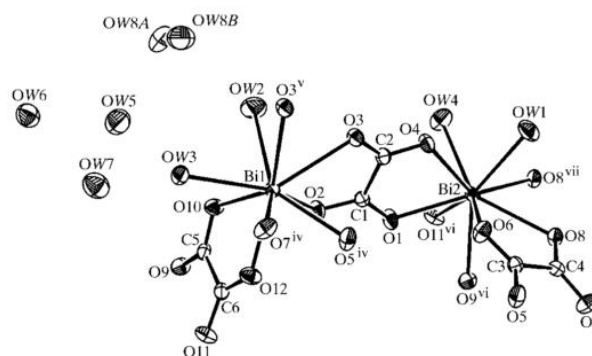


Figure I.18 : Connectivité au sein de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{92}$

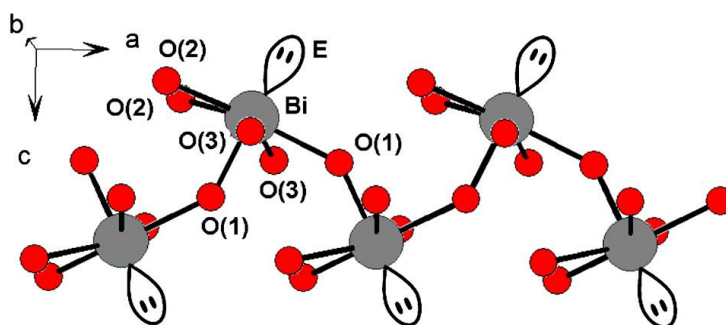


Figure I.19 : Connectivité au sein de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}^{167}$

Le triformiate de bismuth possède une structure en couches⁹¹. Les atomes de bismuth sont entourés de 9 atomes d'oxygène, avec trois longueurs de liaison Bi-O différentes. En ne considérant que les deux plus courtes, la géométrie du polyèdre de coordination peut être décrite comme un octaèdre déformé et la structure globale comme un empilement de feuillets de formule $[\text{Bi}(\text{OOCH})_3]_n$ connectés par les liaisons Bi-O les plus longues (Figure I.20). L'oxoformiate cristallise dans le système quadratique (Tableau I.7). Sa structure consiste en une superposition de couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ de type fluorine séparées par des doubles couches d'ions formiates^{156,171} (Figure I.21).

Tableau I.7 : Données cristallographiques des formiates de bismuth

Formule	$\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3^{91}$	$\text{BiO}(\text{HCO}_2)^{156,171}$
Système cristallin	trigonal	quadratique
Groupe d'espace	$R3m$	$P4/nmm$
a (Å)	10,5663(4)	3,89
b (Å)	-	-
c (Å)	4,1193(2)	10,16
V (Å ³)	328,29(3)	154
Z	3	2

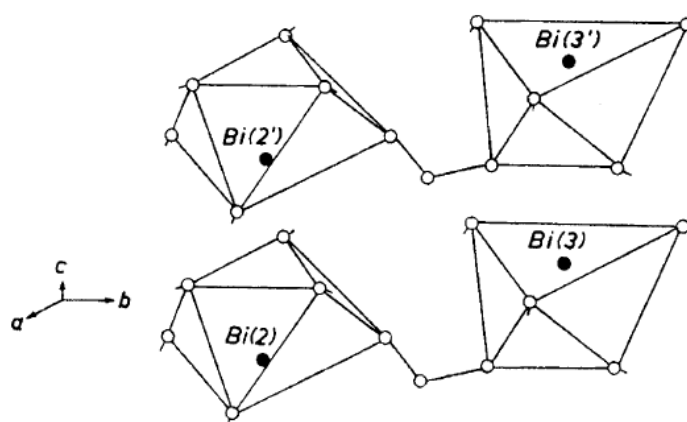


Figure I.20 : Schéma de l'arrangement des octaèdres Bi-O en couches distinctes dans le composé $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3^{91}$

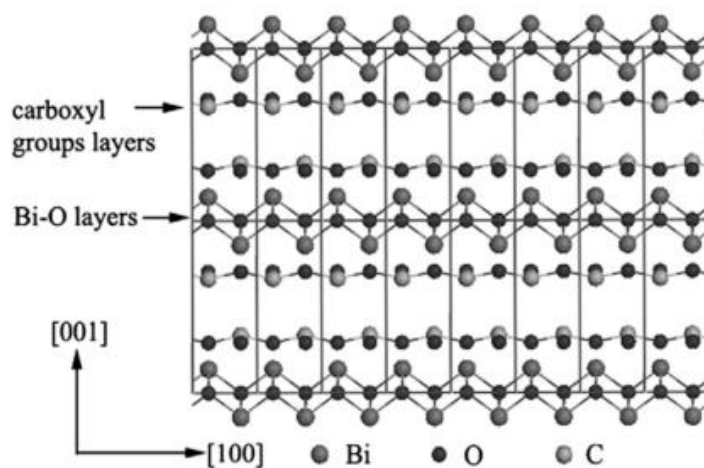


Figure I.21 : Schéma de la structure en couches de l'oxoformiate $\text{BiO}(\text{HCO}_2)^{156}$

I.3.4.4. Décomposition thermique des précurseurs

L'oxalate de bismuth fait partie des oxalates trivalents qui ne donnent pas le même produit selon l'atmosphère de traitement thermique. Les premiers travaux d'analyse thermique sur l'oxalate de bismuth ont été publiés par Dollimore^{94,134}. Pour le composé⁹⁴ $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui n'a jamais été décrit ailleurs, Dollimore a rapporté la formation d'oxyde Bi_2O_3 sous air autour de 250°C et d'un mélange Bi/BiO sous azote autour de 270°C. Dans des publications plus récentes, les températures de décomposition sous air des différentes formes d'oxalate de bismuth étudiées par l'équipe de Diez, Monnereau et Tortet^{163-165,168} varient entre 250 et 300°C. Ces valeurs sont confirmées par d'autres travaux sur les oxalates de bismuth.^{97,146,150,167,172} La température de décomposition de l'hydroxyoxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ est un peu supérieure à celles des oxalates hydratés (plutôt autour de 300°C). Par ailleurs, Diez *et al.*¹⁶³ et Monnereau *et al.*¹⁶⁴ ont obtenu du bismuth à l'état métallique sous vide secondaire à 205°C. Contrairement à l'oxalate d'étain, la production du métal pur sous vide à partir d'un précurseur oxalique a été réalisée pour le bismuth lors d'études qui visaient initialement la synthèse de matériaux oxydes. Un autre exemple est l'étude de l'oxalate hydraté mixte d'ammonium et de bismuth $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷³ qui a montré qu'on peut obtenir du bismuth métallique sous argon (avec des traces de carbone et d'oxygène) entre 250 et 300°C.

Comme pour les précurseurs d'étain, les **formiates de bismuth** se décomposent à plus basse température que leurs homologues oxaliques. Les deux variétés différentes de formiate de bismuth préparés par Mishchenko *et al.*¹³⁹ se décomposent en bismuth métallique sous argon autour de 200°C. Lors d'un traitement thermique sous air, le bismuth métallique formé s'oxyde en Bi_2O_3 . Devillers *et al.*⁹⁷ ont rapporté une décomposition en une étape du formiate $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ en Bi_2O_3 sous air à 210°C.

II. Techniques expérimentales

II.1. Elaboration des matériaux

II.1.1. Synthèse des précurseurs

II.1.1.1. Synthèse des oxalates de métaux

Les poudres d'oxalates de métaux ont été obtenues par précipitation chimique en solution. La méthode consiste à faire réagir une première solution de sel métallique avec une deuxième solution d'acide oxalique. Dans le cas des oxalates de bismuth, un protocole spécifique consiste à ajouter simultanément les deux solutions à une troisième solution aqueuse au pH contrôlé. La précipitation est effectuée au goutte-à-goutte. Ce dernier est réglé par une pompe péristaltique (débit : 40 mL/min, 4 points d'introduction) et la solution d'acide est agitée par une pale à 300 tours/min. L'influence des paramètres étudiés tels que la nature des réactifs, la concentration des solutions, le pH du milieu réactionnel, les conditions de lavage et de séchage, sur la nature et les caractéristiques physico-chimiques des précipités obtenus, sera discutée dans les différentes parties expérimentales du manuscrit.

II.1.1.2. Synthèse des formiates de métaux

Les poudres de formiates de métaux ont été obtenues par réaction entre une poudre d'oxyde et une solution d'acide formique. L'oxyde est ajouté lentement avec une spatule à la solution d'acide, le tout sous agitation magnétique. La réaction a lieu, selon les cas, à température ambiante ou à reflux. Elle est effectuée à chaque fois dans un ballon équipé d'un réfrigérant car l'acide formique s'évapore partiellement à température ambiante. L'influence des paramètres étudiés tels que la nature des réactifs, la concentration des solutions, la température du milieu réactionnel, les conditions de lavage et de séchage, sur la nature et les caractéristiques physico-chimiques des composés synthétisés, sera discutée dans les différentes parties expérimentales du manuscrit.

II.1.2. Décomposition des précurseurs

Des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée à différentes températures ont permis d'étudier la décomposition des poudres de précurseurs (déshydratation, nature et morphologie des produits de décomposition). Les traitements thermiques ont été effectués dans des fours de type ADAMEL équipés d'un réacteur en silice (volume utile ≈ 2 L) permettant de contrôler l'atmosphère par un balayage de gaz (azote, hydrogène, débit ≈ 7 L/h).

II.2. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique de caractérisation de la matière utilisée pour l'identification de phases cristallines, la détermination de la structure cristalline et des paramètres de maille, l'évaluation de la taille des cristallites ou l'analyse quantitative dans le cas de mélanges de phases. Elle est fondée sur la diffraction des rayons X par la matière cristallisée. Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un milieu cristallin, il interagit avec le nuage électronique des atomes et les différentes ondes diffusées interfèrent entre elles. La périodicité du cristal est à l'origine d'interférences constructives et destructives entre les ondes diffusées par les atomes. Les directions pour lesquelles l'intensité est maximale correspondent aux pics de diffraction. Les conditions d'interférences constructives d'un faisceau de longueur d'onde λ par un cristal sont données par la loi de Bragg^{174,175} :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

d_{hkl} étant la distance interréticulaire, θ l'angle de Bragg entre le faisceau incident et les plans réticulaire et n un nombre entier. La position et l'intensité des pics de diffraction permettent une identification des phases cristallines présentes ainsi que la détermination des données structurales (paramètres de maille et positions atomiques).

Dans ce travail, la diffraction des rayons X a été utilisée pour

- identifier la nature des phases cristallines des précurseurs synthétisés,
- résoudre la structure cristalline de certains précurseurs,
- identifier la nature des produits de la décomposition thermique des précurseurs sous différentes atmosphères,
- suivre le comportement en température (chauffe et refroidissement) des précurseurs et des produits de leur décomposition sous différentes atmosphères.

II.2.1. Diffraction par la poudre

II.2.1.1. A température ambiante

Les analyses de diffraction par la poudre ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D4 Endeavor avec une anticathode de cuivre comme source de rayonnement ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2}$, $\lambda = 1,5443 \text{ \AA}$). Le rayonnement de la raie K_{β} est éliminé par un filtre en nickel en amont. L'appareil est équipé d'un détecteur 1D LynxEye (pas = $0,02^\circ$, temps de comptage = $0,13 \text{ s/pas}$). Les données ont été enregistrées dans la gamme $2\theta = 10\text{-}100^\circ$. La taille des cristallites L a été estimée en utilisant l'équation de Scherrer^{175,176} :

$$L = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

L'élargissement des raies de diffraction a été calculé en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM, *full width at half maximum*) et en tenant compte par déconvolution de l'élargissement

instrumental, lui-même déterminé à l'aide de disques frittés standard en alumine (corindon, NIST SRM 1976). La valeur de 0,9 a été utilisée pour le facteur de forme K , également appelé constante de Scherrer. Cette méthode s'applique à des tailles de cristallites comprises entre 10 et 100 nm, si et seulement si il n'y a pas d'effet de distorsions réticulaires.

II.2.1.2. En température

Les acquisitions en température ont été effectuées sous balayage d'air ou d'azote, sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, équipé d'un détecteur 1D LynxEye (pas = 0,02°, temps de comptage = 0,13 s/pas). Les données ont été enregistrées dans la gamme $2\theta = 10-60^\circ$. Les échantillons ont été chauffés dans une chambre Anton Paar HTK 1200N à une vitesse de 2°C/min. Les analyses sous atmosphère hydrogénée (3,9% vol. H₂/N₂) n'ont pas été réalisables en raison d'une incompatibilité du gaz hydrogène avec la nature de certaines pièces du diffractomètre. Les valeurs des températures indiquées par l'appareil ont été corrigées à l'aide d'une calibration réalisée par mesure du point de fusion de poudres commerciales d'étain ($T_f = 232^\circ\text{C}$) et de bismuth ($T_f = 271^\circ\text{C}$). Dans cette gamme de température, les températures indiquées par l'appareil étaient sous-estimées de 15°C environ.

II.2.2. Diffraction par le monocristal

Les acquisitions de données et les 3 résolutions des structures ont été effectuées par les services de Diffraction des Rayons X de l'Institut de Chimie de Toulouse (ICT) (2 structures sur le site du Laboratoire de Chimie de Coordination et 1 sur le site de l'Université Paul Sabatier). Les cristaux, de très petite taille, ont d'abord été déposés dans une huile perfluorée puis sélectionnés sous binoculaire. Ils ont ensuite été montés sur un support MicroLoop de MiTegen et rapidement refroidis. Les données ont été collectées en utilisant la radiation K_α du molybdène ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) sur trois diffractomètres différents :

- Pour le formiate d'étain, un diffractomètre à quatre cercles Oxford Diffraction Gemini équipé de 2 sources Mo et Cu, d'un détecteur bidimensionnel EOS et d'un système basse-température Cryojet d'Oxford Instruments.
- Pour l'oxalate de bismuth, un diffractomètre à quatre cercles Bruker-AXS Kappa équipé d'une microsource Mo, d'un détecteur bidimensionnel APEX II et d'un système basse-température Cryostream 800 d'Oxford Cryosystems.
- Pour le formiate de bismuth, un diffractomètre à quatre cercles Bruker-AXS Quazar équipé d'une microsource Mo, d'un détecteur bidimensionnel APEX II et d'un système basse-température Cryostream 700 d'Oxford Cryosystems.

Pour chaque structure, les pics de diffraction, ou intensités diffractées I_{hkl} (hkl étant les indices de Miller de l'intensité mesurée I_{hkl}), ont été recherchés, la maille cristalline a été déterminée puis affinée. Les données ont été réduites, intégrées à l'aide des logiciels propres aux diffractomètres (CrysAlis Pro V38.46 pour le formiate d'étain, APEX2 Bruker-AXS pour l'oxalate et le formiate de bismuth) et corrigées de l'absorption grâce à une correction semi-empirique de type Multi-scan. Les structures ont été résolues dans le groupe d'espace approprié grâce aux logiciels SIR92 (formiate d'étain), SUPERFLIP (oxalate de bismuth), SHELXS-97¹⁷⁷

(formiate de bismuth). Les paramètres structuraux (positions atomiques, facteurs de déplacement atomique, longueurs de liaison et angles) ont été affinés selon la méthode des moindres carrés avec CRYSTALS (formiate d'étain et oxalate de bismuth) ou SHELXL-2014¹⁷⁸ (formiate de bismuth).

Pour toutes les structures, la validité du modèle proposé a été évaluée, principalement grâce aux facteurs d'accord R_{int} (caractéristique de l'homogénéité entre valeurs d'intensités diffractées I_{hkl} mesurées plusieurs fois), R_1 (facteur de reliabilité) et wR_2 (facteur de reliabilité pondéré), avec lesquels on vérifie que le modèle calculé (caractérisé par les $F_{c(hkl)}$, facteurs de structure calculés) converge bien vers la structure réelle, caractérisée par des facteurs de structure observés $F_{o(hkl)}$ (les intensités mesurées étant proportionnelles au carré des modules des facteurs de structures : $I_{hkl} \sim |F_{o(hkl)}|^2$). Plus faibles sont les facteurs R_1 et wR_2 , meilleure est la qualité des structures.

$$R_1 = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|} \quad (\text{II.3})$$

$$wR_2 = \left(\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right)^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

II.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'identification de la nature des groupements ou liaisons chimiques des composés présents dans un échantillon donné. Elle est basée sur le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles vibrent et tournent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets. Les modes de vibration sont actifs dans l'infrarouge s'ils sont associés à des modifications du moment dipolaire électrique de la molécule. La valeur des fréquences de résonance permet de remonter à la nature des liaisons et à leur environnement. Les spectres infrarouge des précurseurs métal-organiques ont été enregistrés dans la gamme 4000-400 cm^{-1} (16 scans, résolution de 4 cm^{-1}) à l'aide d'un spectromètre ThermoNicolet Nexus à réflectance totale atténuée (ATR) du Service de Spectroscopies de l'Institut de Chimie de Toulouse.

II.4. Analyses thermiques

Le comportement en température des précurseurs et des produits de leur décomposition a été étudié à l'aide de différentes méthodes d'analyses thermiques. La comparaison et la combinaison des résultats de ces analyses permettent d'identifier les réactions de déshydratation, la nature des produits intermédiaires et finaux de décomposition, les transitions de phase, le caractère endothermique ou exothermique des réactions ainsi que les températures correspondant à ces phénomènes.

II.4.1. Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température appliquée. Le couplage de l'ATG avec l'analyse thermodifférentielle (ATD) apporte des informations sur les échanges de chaleur ayant lieu au cours des expériences effectuées sur l'échantillon. L'ATD consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une référence inerte pour déterminer le caractère endo/exothermique des phénomènes. Les analyses ont été effectuées sur plusieurs thermobalances de la marque SETARAM, sous différentes atmosphères (air, azote, argon, hydrogène pur) : TG-DTA 92, TG 16 et TG-DTA Setsys Evo. Pour le dernier appareil mentionné, la résolution est de 0,002 μg en ATG et de 0,4 μW en ATD. Pour des analyses effectuées sous une atmosphère autre que l'air, un dégazage sous vide ($\approx 10^{-2}$ mbar pendant 1h) a été effectué à température ambiante avant le remplissage de l'appareil par le gaz utilisé.

II.4.2. Couplage avec la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique de détection et d'identification de molécules ou de leurs fragments par mesure de leur masse. Les molécules préalablement ionisées sont séparées au sein de l'analyseur en fonction du rapport m/z (masse divisée par la charge), puis comptées par un détecteur dont le signal électrique en fonction de la masse des entités analysées permet de constituer un spectre. L'utilisation d'un spectromètre de masse en sortie d'une thermobalance permet d'identifier la nature des gaz dégagés tout au long du profil en température et de compléter les informations sur les réactions qui sont en jeu. Dans ce travail, le suivi des réactions de décomposition des précurseurs a été effectué avec une thermobalance TG-DTA Setsys Evo couplée à un spectromètre de masse quadrupolaire Pfeiffer ThermoStar.

II.5. Microscopie électronique

II.5.1. Microscopie Electronique à Balayage

En Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons focalisé. Les produits de l'interaction faisceau/échantillon (électrons secondaires et rétrodiffusés, photons X) sont recueillis pour reconstruire l'image de la surface de l'objet observé (mode électrons secondaires), obtenir des informations sur des différences

de composition chimique ou de topographie (mode électrons rétrodiffusés) ou déterminer par analyse qualitative ou semi-quantitative la nature et la proportion atomique des éléments chimiques qui composent l'échantillon. Un MEB à effet de champ (MEB-FEG) permet d'obtenir des images de haute résolution en travaillant à des tensions d'accélération plus faibles que pour un MEB classique. Il est équipé d'un canon à émission de champ, ou source FEG (*Field Emission Gun*), qui produit des électrons à froid.

Les échantillons sous forme de poudres (précurseurs et produits de décomposition) ont été collés sur un scotch carbone double-faces et métallisés à l'or ou à l'argent. Les observations ont été effectuées sur différents appareils de la marque JEOL :

- MEB JSM-6510 LV (20 kV) équipé d'un détecteur EDS PGT Prism 2000 Si(Li)
- MEB-FEG JSM-7800F (résolution de 0,8 nm pour une tension d'accélération de 5kV).

II.5.2. Microscopie Electronique en Transmission

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) donne des informations sur la microstructure, la structure et la chimie de l'échantillon à l'échelle atomique. La technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Les échantillons doivent donc être suffisamment minces pour être transparents aux électrons. Le MET permet de travailler dans l'espace réel pour l'imagerie et dans l'espace réciproque pour la diffraction des électrons.

Deux techniques de préparation d'échantillons ont été utilisées :

- les précurseurs ont été dispersés dans l'éthanol avant d'être déposés sur des grilles en cuivre recouvertes d'un film de carbone,
- après l'inclusion dans une résine des produits de la décomposition des précurseurs, des coupes de 70 nm d'épaisseur ont été effectuées à l'aide d'un ultramicrotome Leica EM UC7 du CMEAB, puis déposées sur des grilles en cuivre.

Les observations ont été effectuées sur plusieurs appareils :

- HITACHI HT-7700 (80 kV, résolution de 0,2 nm), du Centre de Microscopie Electronique Appliquée à la Biologie (CMEAB, Toulouse), utilisé pour observer la morphologie et la taille des particules de précurseurs,
- JEOL JSM 2100F (200 kV, résolution de 2,3 Å), du Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing (Toulouse), utilisé pour caractériser les produits métalliques issus de leur décomposition (nature, taille et morphologie)
- JEOL JEM-ARM200F (200 kV, résolution < 1,9 Å) du Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing (Toulouse) utilisé pour étudier à plus haute résolution les différences cœur/surface des nanoparticules métalliques.

II.6. Essais d'assemblage

II.6.1. Préparation et assemblage

Des essais d'assemblage de « puces » d'alumine dorée (4 x 4 mm²) ont été effectués par traitement thermique des précurseurs sous atmosphère hydrogénée (3,9% vol. H₂/N₂). Des disques de poudre compactée ont été préparés par mise en forme uniaxiale dans une matrice de 5 millimètres de diamètre, sous une pression de 0,5 tonne. Ils ont ensuite été placés entre une puce et un substrat d'alumine dorée (10 x 10 mm²). La réalisation des assemblages dans un dilatomètre SETARAM TMA Setsys Evolution 16 a permis de suivre la contraction linéaire de l'échantillon tout au long du profil de température. Les variations selon l'axe *z* ont été enregistrées à l'aide d'un palpeur en contact avec l'échantillon.

II.6.2. Radiographie X

La radiographie X est une technique d'imagerie en transmission de rayons X, couramment utilisée en électronique comme outil de contrôle pour l'inspection d'assemblages. Elle permet de reconstruire une image de la structure interne de l'échantillon. Le contraste dépend de l'épaisseur de l'échantillon et du pouvoir absorbant des matériaux analysés. Les puces assemblées sur substrat ont été observées sur un appareil d'inspection RX SAKI BF-X2 de Thales Alenia Space (Toulouse).

II.6.3. Essais mécaniques de cisaillement

Le test mécanique de cisaillement (*shear test* en anglais) consiste à caractériser la résistance au cisaillement d'un assemblage. Une force est appliquée sur l'assemblage à l'aide d'un couteau jusqu'à la rupture. Le type de rupture et la valeur de la charge supportée permettent de qualifier les matériaux étudiés. Les essais ont été effectués sur un appareil Dage Series 4000 Bondtester de Thales Alenia Space (Toulouse). Les échantillons assemblés ont été testés dans les gammes 10 kg et 20 kg.

III. Etude de l'oxalate et du formiate d'étain

Ce chapitre est consacré à l'étude des conditions de synthèse et du comportement en température de deux composés métal-organiques : l'oxalate d'étain SnC_2O_4 et le formiate d'étain $\text{Sn}(\text{HCO}_2)$. Il décrit, d'une part, le travail d'élaboration de ces deux composés, et d'autre part, l'étude de l'influence de l'atmosphère sur le produit de la décomposition thermique de ces précurseurs (nature, caractéristiques morphologiques et granulométriques). L'objectif du travail étant d'évaluer le potentiel de ces composés comme précurseurs de particules métalliques d'étain à basse température, l'accent a été mis sur l'analyse de leur comportement en température plus que sur l'influence des paramètres de leur synthèse.

III.1. Etude de l'oxalate d'étain

III.1.1. Synthèse

L'oxalate d'étain est obtenu par précipitation entre un sel d'étain (II) et une source d'ion oxalate. En se basant sur la littérature (voir I.3.3.2), les cations Sn^{2+} sont introduits sous forme de chlorure. Dans ce travail, deux sources différentes d'ion oxalate ont été considérées : l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et l'oxalate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Conditions expérimentales de synthèse des échantillons d'oxalate d'étain

Echantillon	Solution A		Solution B	
	Réactif	Solvant	Réactif	Solvant
OxSn1	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	eau/éthylène glycol (40/60 v/v)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	éthanol
OxSn2	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	eau/éthylène glycol (10/90 v/v)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	éthanol
OxSn3	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	eau/éthylène glycol (40/60 v/v)	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$	éthanol

Le chlorure d'étain (II) est solubilisé dans un mélange eau/éthylène glycol (solution A, concentration : 2M). Deux rapports eau/éthylène glycol différents ont été considérés. La solubilisation étant difficile, le milieu est encore trouble au bout d'une heure d'agitation. L'acide oxalique est solubilisé dans l'éthanol, juste avant le début de la précipitation pour éviter une réaction d'estérification (solution B, concentration : 0,5M). La solution A est ajoutée à la solution B sous agitation constante (300 tours/min). Le goutte-à-goutte est réglé par une pompe péristaltique (débit : 40 mL/min). Les points d'addition de la solution A sont dispersés. Le précipité obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les ions chlorures. La solution est centrifugée afin de séparer le précipité des eaux mères ou de lavage. Le dernier lavage à l'éthanol et le passage à l'étuve à 80°C permettent de sécher rapidement le précipité et d'éviter une évolution morphologique par dissolution et recristallisation des particules.

III.1.2. Caractérisation structurale

III.1.2.1. Diffraction des rayons X par la poudre

L'analyse DRX des différents échantillons synthétisés (Figure III.1) montre qu'il s'agit du même composé de formule chimique SnC_2O_4 (maille monoclinique, groupe d'espace $C2/c$, $a = 10,37 \text{ \AA}$, $b = 5,50 \text{ \AA}$, $c = 8,78 \text{ \AA}$, $\beta = 129,92^\circ$). Un échantillon commercial d'oxalate d'étain (*Alfa Aesar*, 98% de pureté) a également été analysé, à titre de comparaison (Figure III.1.d). Quel que soit l'échantillon, la position des pics de diffraction est en accord avec la fiche JCPDS 051-0614. En revanche, les différences d'intensités relatives des pics, observées d'un échantillon à l'autre laissent supposer des orientations préférentielles des grains de poudre anisotropes lors de leur mise en place dans le porte-échantillon.

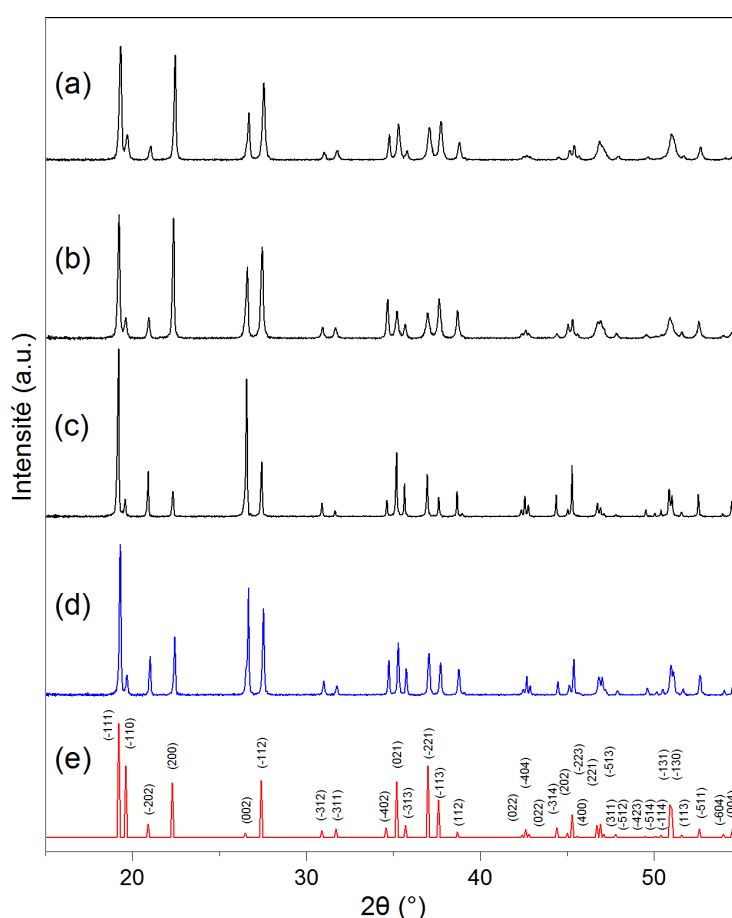


Figure III.1 : Diffractogrammes des échantillons d'oxalate d'étain : (a) OxSn1 (b) OxSn2 (c) OxSn3 (d) échantillon commercial (e) référence JCPDS 051-0614

III.1.2.2. Spectroscopie infrarouge

Tous les échantillons d'oxalate étain analysés présentent des spectres IR identiques. L'un de ces spectres est présenté en Figure III.2. Les modes de vibration caractéristiques de l'oxalate d'étain ont déjà été rapportés dans la littérature^{113,115,126,133}, ce qui nous permet d'identifier les différents signaux sur le spectre obtenu. La bande à 1597 cm^{-1} et le doublet à $1341\text{-}1291 \text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux modes d'élongation asymétrique et symétrique ν_{C-O} . A 789

cm^{-1} , on retrouve le signal caractéristique de la déformation $\delta_{\text{O-C=O}}$. Les deux signaux à 478 et 423 cm^{-1} sont attribués aux déformations de cycle et à l'élongation $\nu_{\text{Sn-O}}$.

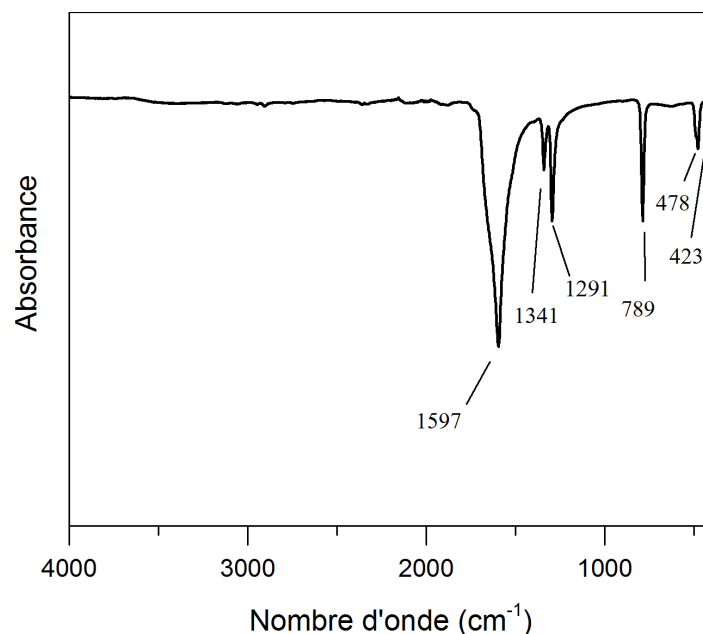


Figure III.2 : Spectre infrarouge de l'oxalate d'étain

III.1.3. Analyse morphologique

L'observation au MEB des différents échantillons d'oxalate d'étain montre que la morphologie varie en fonction de la source (commerciale ou synthétisée au laboratoire) ainsi que des conditions de synthèse (Tableau III.1). L'oxalate d'étain commercial (paramètres de synthèse inconnus) est constitué de particules de forme légèrement anisotrope et de taille comprise entre quelques microns et plusieurs dizaines de microns. Les particules des échantillons OxSn1 et OxSn2 préparés au laboratoire se présentent sous forme d'aiguilles de plusieurs dizaines de microns de long. La forte anisotropie de la structure de l'oxalate d'étain favorise l'obtention de morphologies à une dimension.⁷⁶ On constate une légère différence entre ces deux échantillons dans la manière dont les aiguilles s'agglomèrent. Dans l'échantillon OxSn2, les particules aciculaires semblent également plus courtes que dans l'échantillon OxSn1. On pourrait attribuer ces différences au changement de rapport eau/éthylène glycol d'un échantillon à l'autre et donc aux différences de tensions superficielles entre les faces cristallines et le solvant.

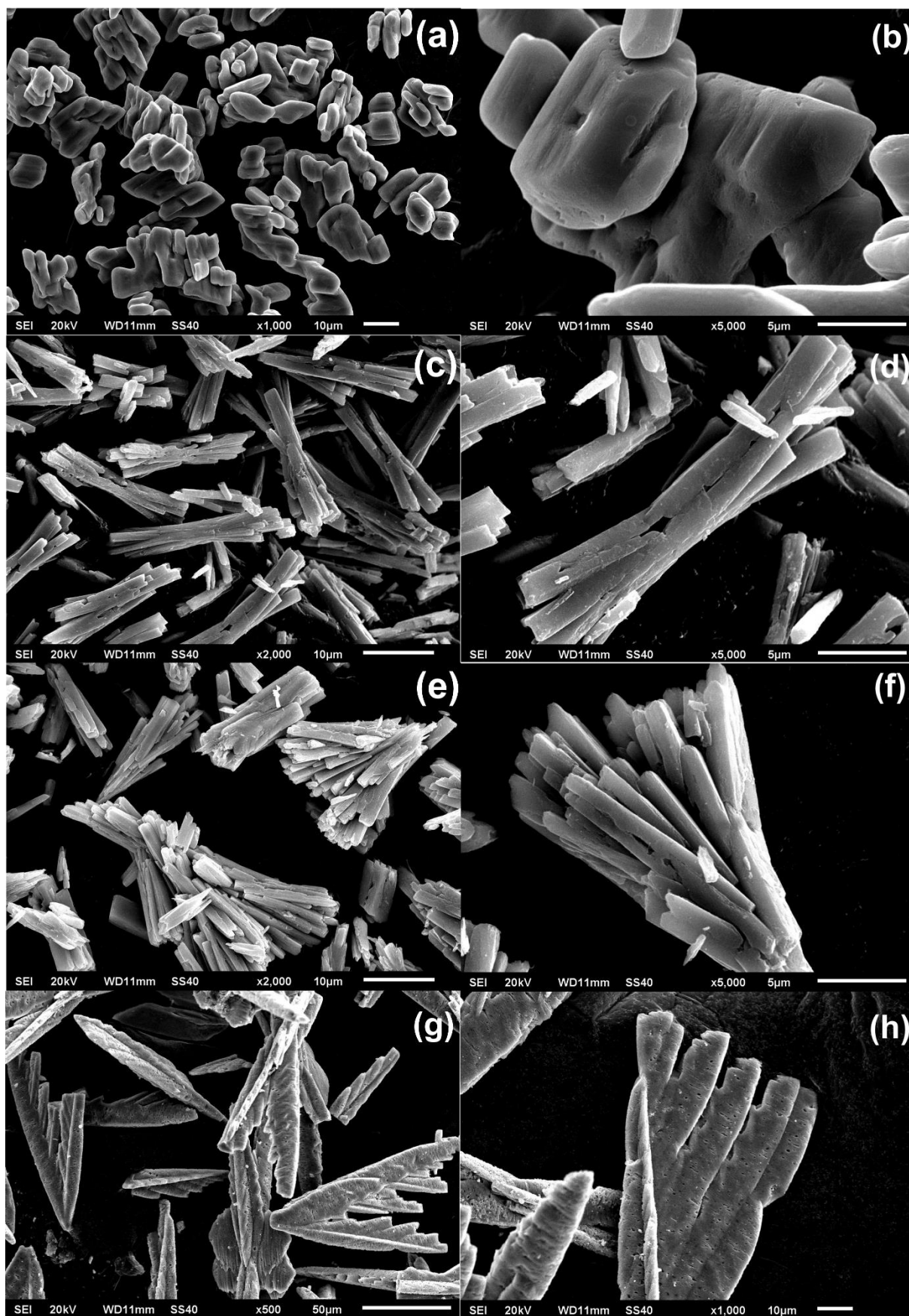


Figure III.3 : Morphologies de particules d'oxalate d'étain : (a,b) échantillon commercial (c,d) échantillon OxSn1 (e,f) échantillon OxSn2 (g,h) échantillon OxSn3

La taille et la morphologie de l'échantillon OxSn3, pour lequel l'oxalate d'ammonium a été utilisé, sont encore différentes. Les particules ont, elles aussi, une forme allongée, mais avec une taille beaucoup plus importante et un relief feuilleté (croissance d'aiguilles dans différentes directions au sein d'une même particule) qui rappelle des morphologies décrites dans la littérature (voir Figure I.12)¹¹³. Dans ce travail, les morphologies observées sont essentiellement aciculaires. Les variations de taille, de rapport d'acicularité L/d et de type d'agglomération des aiguilles entre elles confirment l'impact des conditions expérimentales d'élaboration de la poudre.

L'échantillon OxSn1 a été utilisé pour étudier le comportement en température de l'oxalate d'étain sous différentes atmosphères. L'observation à plus haute résolution (MEB-FEG) de l'échantillon montre que les particules aciculaires sont elles-mêmes constituées de plusieurs aiguilles (Figure III.4).

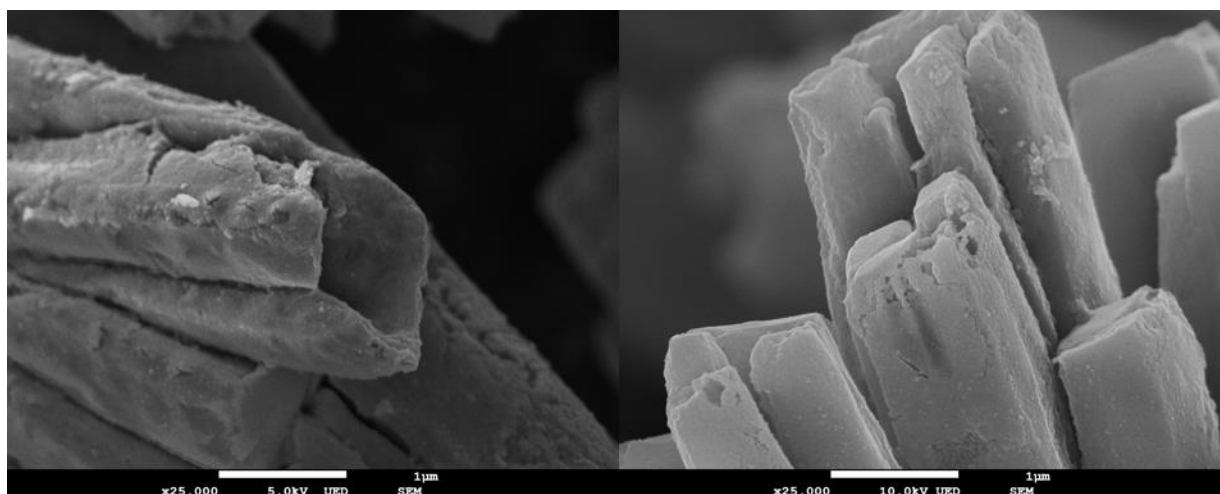


Figure III.4 : Morphologies de particules d'oxalate d'étain : échantillon OxSn1

III.1.4. Etude du comportement en température

Le comportement en température de l'oxalate d'étain a été étudié sous plusieurs atmosphères. La dépendance de la nature du produit solide de décomposition des oxalates de métaux vis-à-vis de l'atmosphère est connue grâce à la littérature^{94,95}. L'oxyde d'étain existant avec différentes valences, l'oxalate d'étain se décompose théoriquement en SnO₂ sous air et SnO sous atmosphère inerte. Des résultats de production d'étain pur par décomposition d'oxalate d'étain n'ont pas été rapportés dans la littérature. Les différentes analyses ont été effectuées sur l'échantillon OxSn1.

III.1.4.1. Décomposition sous air

L'analyse thermogravimétrique sous air montre que la décomposition thermique de l'oxalate d'étain en dioxyde d'étain SnO₂ se déroule en une étape entre 250 et 320°C (Figure III.5). La perte de masse globale (26,6%) est légèrement inférieure au calcul (27,09%, voir Annexe 2). L'écart au calcul pourrait s'expliquer par des résidus carbonés qui seraient éliminés sous forme

de CO₂ à plus haute température. La température de décomposition et la nature du produit solide de cette décomposition sont confirmées par une analyse DRX en température (Figure III.6). Les premiers pics de diffraction de l'oxyde SnO₂, larges et peu intenses, peuvent être détectés dès 250°C, en plus de ceux de l'oxalate d'étain. Le produit final obtenu à 500°C est uniquement constitué d'oxyde, en accord avec la fiche 70-6153 (SnO₂, maille quadratique, groupe d'espace *P42/mnm*, $a = 4,74 \text{ \AA}$ et $c = 3,20 \text{ \AA}$). La largeur des pics de diffraction de l'oxyde laisse supposer qu'il est nanocristallisé. En utilisant l'équation de Scherrer et la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (110), (101) et (211), la taille des cristallites est estimée entre 11 et 13 nm. Une observation de la taille des grains au MET aurait pu compléter ce résultat. L'observation au MEB-FEG de l'échantillon traité à 500°C montre une forte conservation de la morphologie aciculaire de l'oxalate d'étain pendant la décomposition sous air (Figure III.7). On parle de réaction pseudomorphe. Les aiguilles d'oxyde d'étain sont constituées de grains nanométriques, ce qui confirme l'hypothèse issue de l'élargissement des pics de diffraction. Ce résultat est également en accord avec ceux de travaux sur la préparation de nanostructures poreuses de SnO₂ par voie oxalique.^{108,179} La porosité entre les grains d'oxyde est attribuée à la formation et au mouvement des produits gazeux de la décomposition de l'oxalate d'étain.

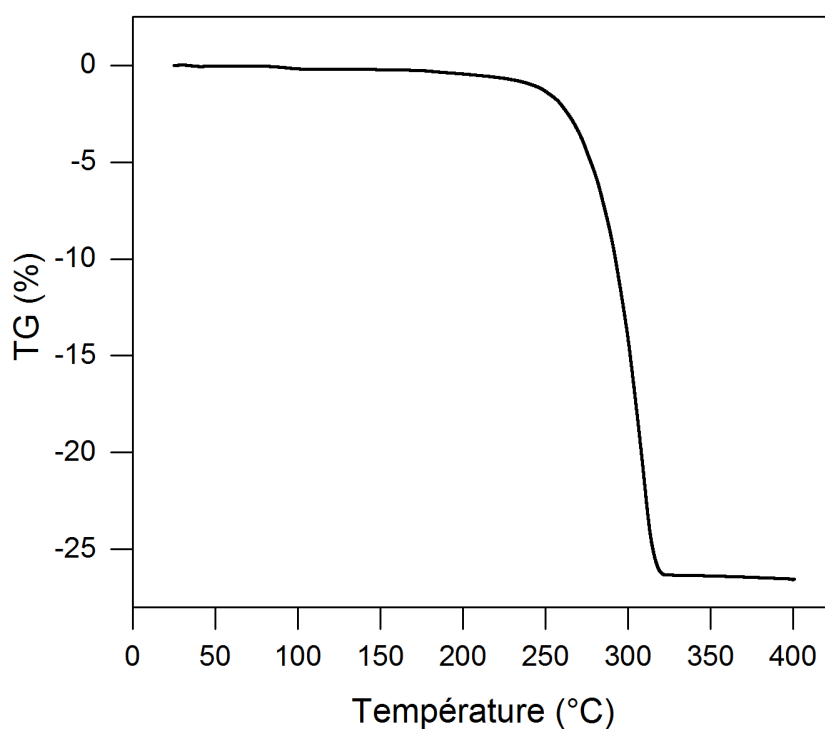


Figure III.5 : Thermogramme relatif à la décomposition de l'oxalate d'étain sous air

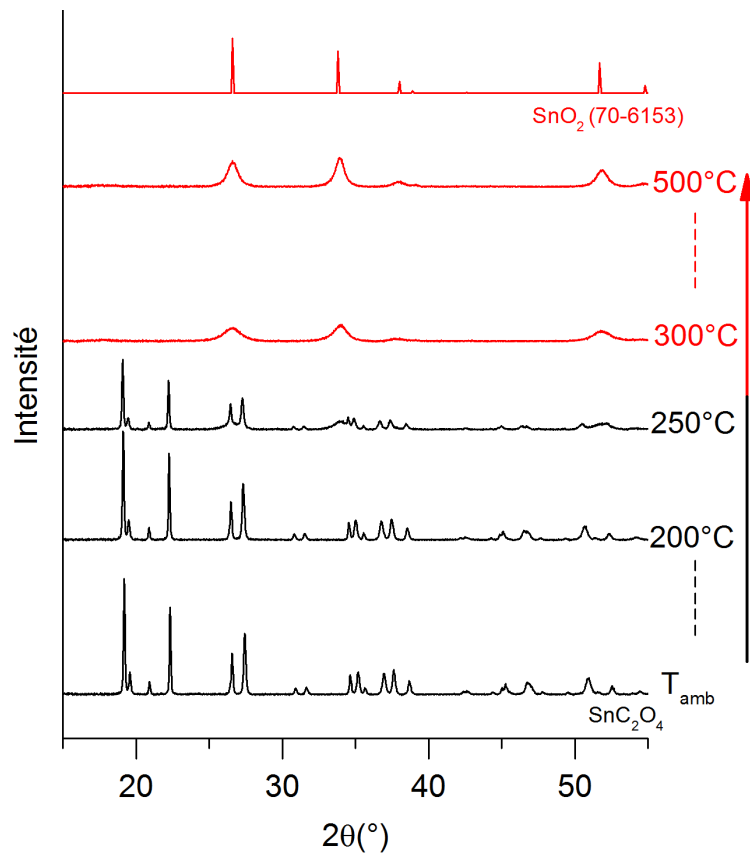


Figure III.6 : Suivi par DRX en température de la décomposition de l'oxalate d'étain sous air

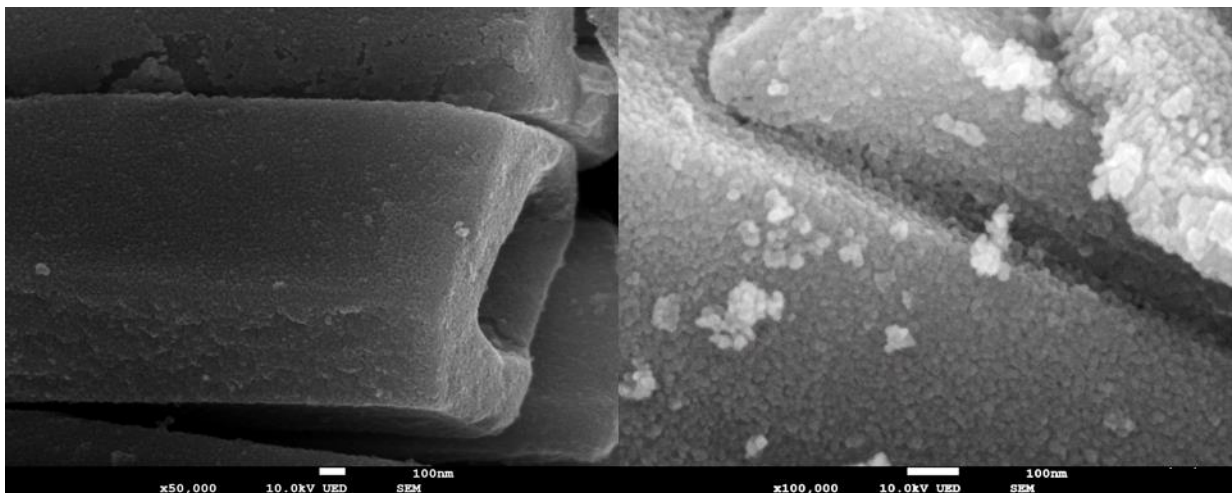


Figure III.7 : Morphologie des particules d'oxyde SnO_2 obtenu par décomposition d'oxalate d'étain sous air à 500°C

III.1.4.2. Décomposition sous azote

D'après le thermogramme enregistré sous azote (99,995%), la décomposition de l'oxalate d'étain en monoxyde SnO se déroule majoritairement entre 300 et 375°C (Figure III.8). La perte de masse globale de 34,6% est en accord avec la théorie (34,83%, voir Annexe 2). La température de décomposition et la nature du produit solide de décomposition sont confirmées par une analyse DRX en température (Figure III.9). Les tout premiers pics de diffraction de SnO sont visibles à partir de 300°C. Le diffractogramme du produit final est en accord avec la fiche 06-0395 (SnO, maille quadratique, groupe d'espace $P4/nmm$, $a = 3,80 \text{ \AA}$ et $c = 4,84 \text{ \AA}$). Contrairement au produit obtenu sous air, on ne constate pas d'élargissement significatif des pics de diffraction du monoxyde SnO. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (101), (110), (200) et (211) n'est pas dans le domaine d'application de l'équation de Scherrer. On en déduit que la taille moyenne des cristallites est supérieure à 100 nm. On peut voir sur la Figure III.10 que la morphologie aciculaire est partiellement conservée pendant la décomposition de l'oxalate d'étain sous azote. Cependant, la comparaison avec les particules de précurseur (Figure III.4) révèle un effondrement notable de la structure oxalique. L'atmosphère inerte induit visiblement un mécanisme de décomposition différent de celui observé sous air car le produit oxyde de décomposition ne présente pas de nanostructure homogène comme le dioxyde SnO₂. L'évolution morphologique de la décomposition de l'oxalate d'étain au cours de sa décomposition en SnO n'a pas été décrite dans la littérature.

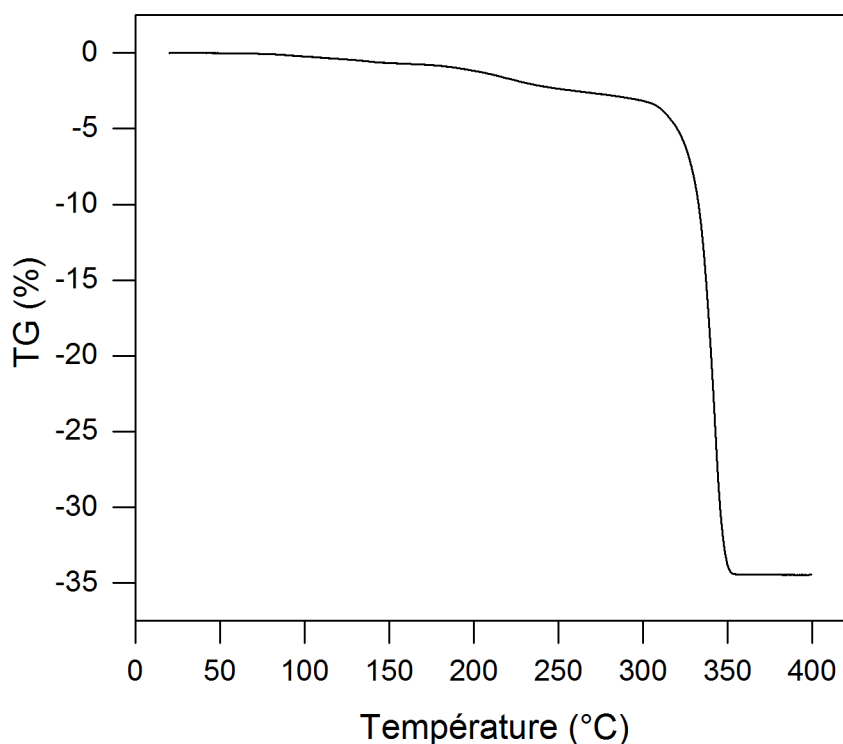


Figure III.8 : Thermogramme relatif à la décomposition de l'oxalate d'étain sous azote

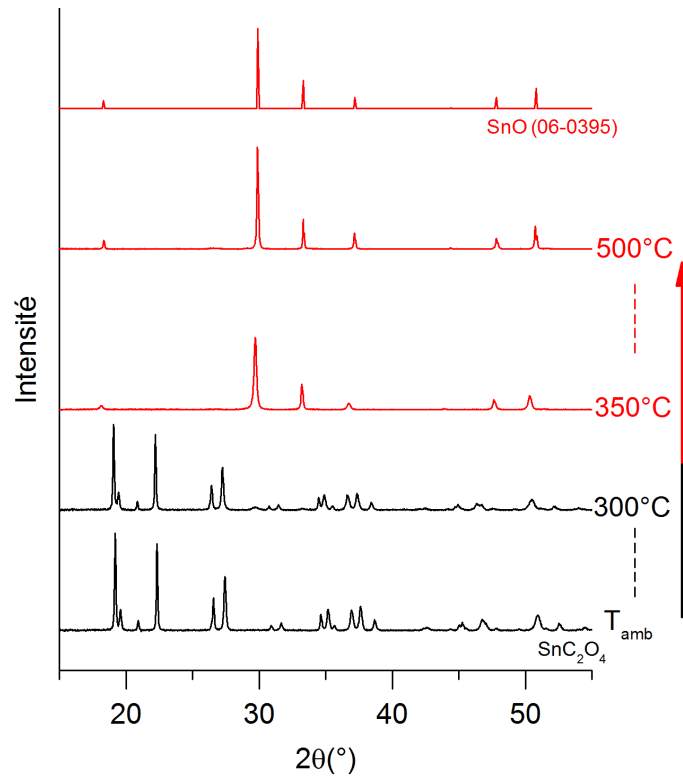


Figure III.9 : Suivi par DRX en température de la décomposition de l'oxalate d'étain sous azote

Les résultats obtenus sous azote confirment certaines informations issues de la littérature :

- le passage d'une atmosphère oxydante à une atmosphère inerte augmente la température de décomposition de l'oxalate d'étain et aboutit à un oxyde dans lequel l'étain est à une valence plus basse,^{94,95}
- l'oxalate d'étain appartient bien au groupe des oxalates de métaux qui, d'après les considérations thermodynamiques liées au diagramme d'Ellingham, se décomposent en oxyde sous atmosphère inerte plutôt qu'en métal.⁹⁴

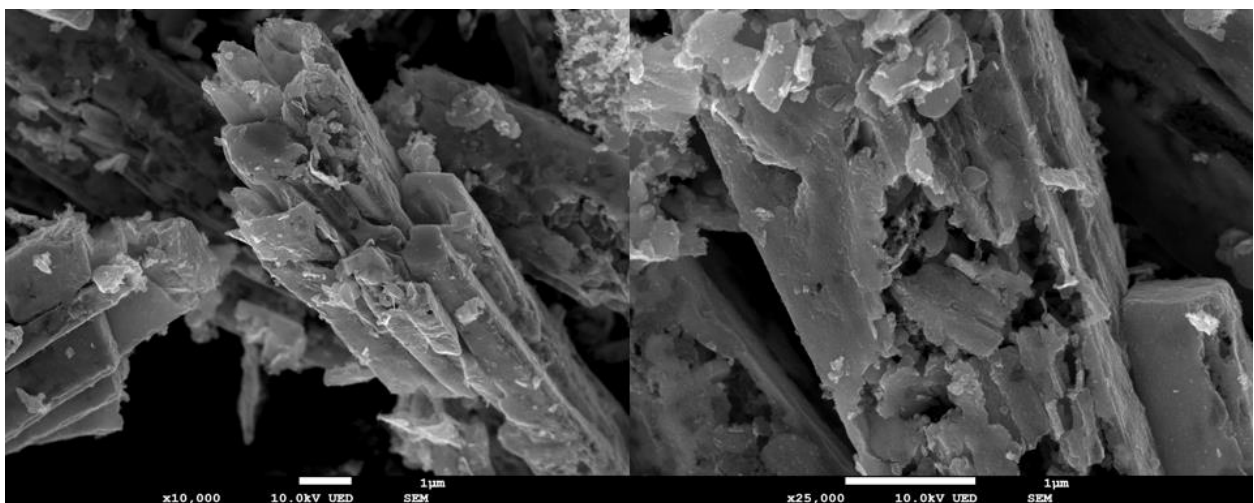


Figure III.10 : Morphologie des particules d'oxyde SnO obtenu par décomposition d'oxalate d'étain sous azote à 500°C

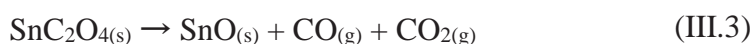
III.1.4.3. Décomposition sous hydrogène

Il est connu, grâce au diagramme d'Ellingham et aux résultats de certaines études, que la réduction sous hydrogène des oxydes d'étain est difficile en dessous de 450-500°C.^{26,180,181} En revanche, aucune étude n'a décrit, à notre connaissance, le comportement en température de l'oxalate d'étain sous atmosphère réductrice. Nous avons montré qu'une atmosphère inerte ne permettait pas la rupture des liaisons Sn-O à 400°C, ni au sein de l'oxalate au cours de sa décomposition, ni au sein du monoxyde issu de la décomposition. L'intérêt de ce travail est de déterminer si une atmosphère hydrogénée pourrait être suffisamment réactive pour :

- conduire directement à la formation d'étain métallique en cassant la liaison Sn-O au cours de la décomposition thermique de l'oxalate d'étain,
- former de l'étain à basse température ($T < 300^\circ\text{C}$) par réduction sous hydrogène des particules de SnO issues de la décomposition thermique de l'oxalate d'étain sous cette atmosphère, dans l'hypothèse où la réactivité des particules de monoxyde serait fortement modifiée (grains de petite taille, fort rapport surface/volume).

La température maximale durant les analyses thermiques sous hydrogène pur a été fixée à 400°C, en raison des caractéristiques techniques de l'appareil d'ATG utilisé et de l'accentuation des risques liés à la sécurité des expérimentations sous hydrogène pur au-delà de 400°C. Un palier de 3h à 400°C (valeur réelle mesurée : 408°C) a été effectué pour s'assurer d'obtenir une masse stable de l'échantillon en fin d'analyse. Le refroidissement a également été réalisé sous balayage d'hydrogène. Le temps est représenté en abscisse du thermogramme (Figure III.11) pour mieux distinguer les différents phénomènes mis en jeu. La décomposition thermique de l'oxalate d'étain sous une atmosphère de dihydrogène pur se déroule en deux étapes notées (1) et (2) sur la Figure III.11 :

- la décomposition de l'oxalate en monoxyde d'étain SnO entre 300 et 370°C, comparable à un comportement sous azote :



- la réduction du monoxyde d'étain en étain métallique Sn, à partir de 350-360°C, et pendant le palier de 3 heures à 408°C :



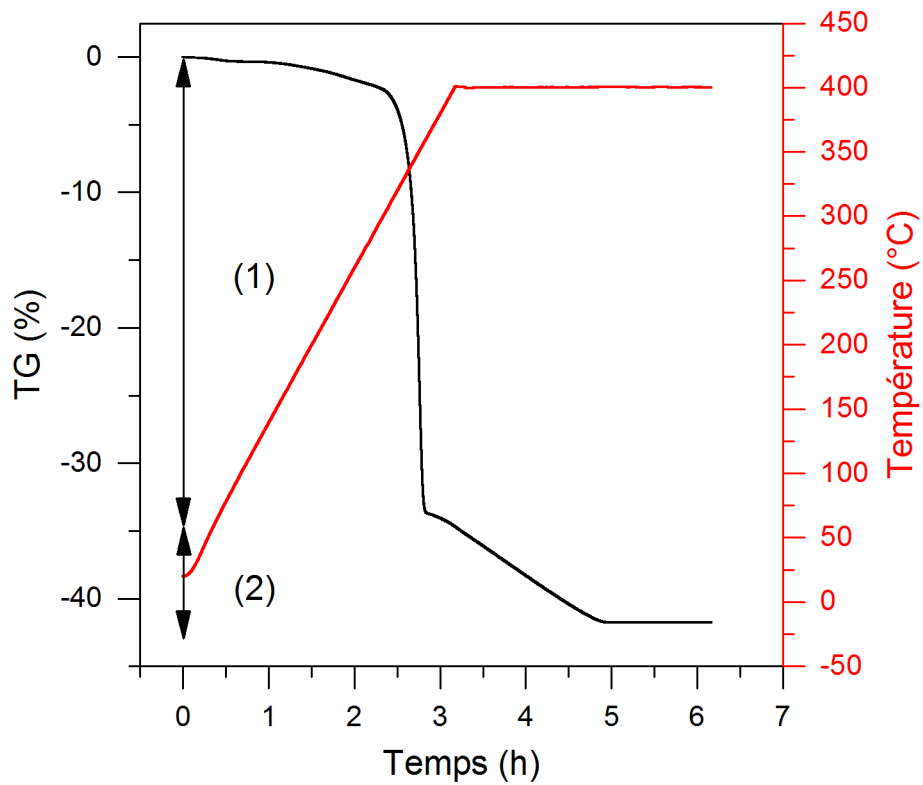


Figure III.11 : Thermogramme relatif à la décomposition de l'oxalate d'étain sous hydrogène

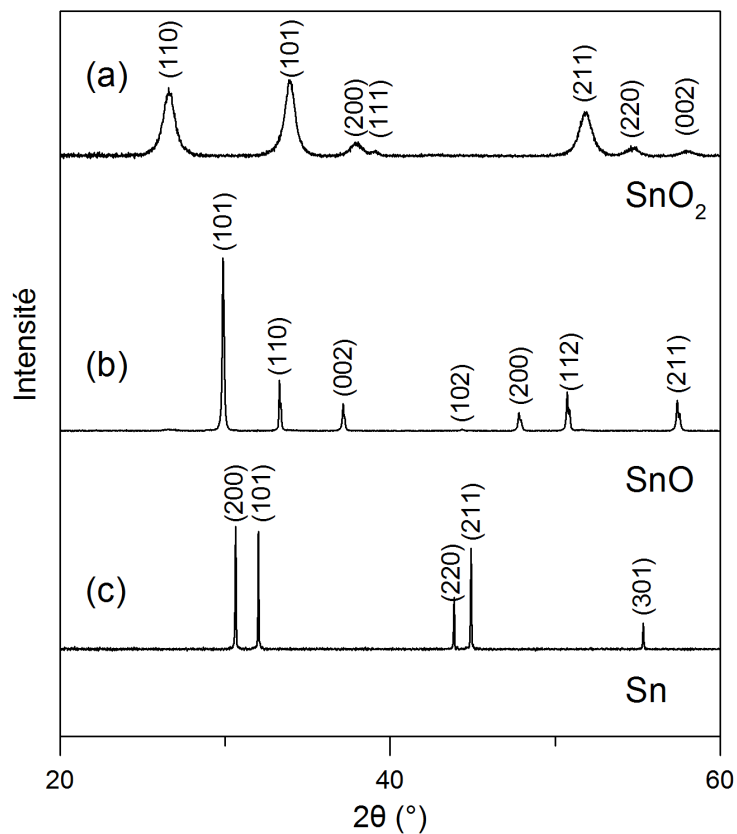


Figure III.12 : Diffractogrammes des produits de décomposition de l'oxalate d'étain : (a) SnO₂, sous air à 500°C (b) SnO, sous azote à 500°C (c) Sn, sous hydrogène à 408°C

La perte de masse globale de 42,5% est cohérente avec la valeur calculée pour une réduction totale en étain (42,57%, voir Annexe 2). La nature métallique du produit solide en fin d'analyse est confirmée par une analyse DRX (Figure III.12). Seuls les pics de l'étain β sont visibles, en accord avec la fiche 04-0673 (Sn, maille quadratique, groupe d'espace $I41/amd$, $a = 5,83 \text{ \AA}$ et $c = 3,18 \text{ \AA}$).

L'expérience a été répétée sur un appareil qui permettait d'enregistrer un signal ATD et d'analyser les gaz de décomposition par spectrométrie de masse. Les étapes (1) et (2) sont à nouveau représentées sur la Figure III.13. La décomposition de l'oxalate sous hydrogène est endothermique. Elle est accompagnée d'un dégagement de CO ($m/z = 28$) et de CO₂ ($m/z = 44$). La réduction lente de SnO en Sn par l'hydrogène commence avant 400°C. Elle est accompagnée d'un dégagement d'eau ($m/z = 18$).

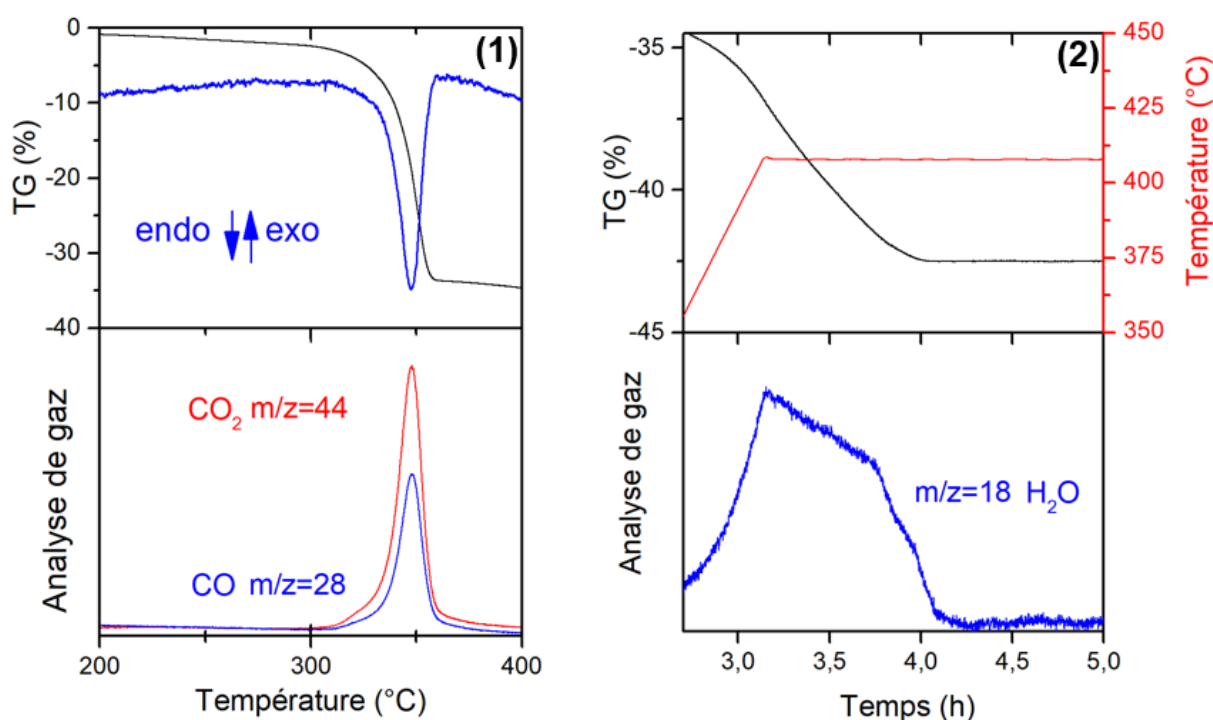


Figure III.13 : Suivi du comportement en température sous hydrogène de l'oxalate d'étain par ATG, ATD et analyse de gaz par spectrométrie de masse : pendant la montée en température (1) pendant le palier à 408°C (2)

La formation du métal ayant lieu entre 120 et 170°C au-dessus de sa température de fusion ($T_f = 232^\circ\text{C}$), on enregistre par ATD le signal exothermique de la solidification de l'étain au refroidissement (Figure III.14). Le signal est faible et s'étend sur une large gamme de température (115-75°C). Après le retour à T_{amb} , l'échantillon est chauffé une nouvelle fois jusqu'à 250°C pour mesurer la température de fusion du produit métallique. On mesure une température « *onset* » du pic endothermique de fusion à 229°C. Au deuxième refroidissement, la solidification est toujours étalée, mais sur une gamme de température différente (125-100°C) caractérisée par des pics exothermiques mieux définis. On constate donc une grande différence entre les valeurs de températures de fusion et de solidification de l'étain. On parle de surfusion de la matière (cf. I.2.2). Ce phénomène est souvent relié à la grande pureté du matériau fondu

et à la faible taille des gouttes. Ces deux caractéristiques sont défavorables à la présence de sites de nucléation hétérogène qui déclenchent la cristallisation. La surfusion est couramment observée pour l'étain et peu appréciée dans le domaine de l'assemblage à cause des effets indésirables sur la microstructure et les propriétés mécaniques des brasures. Des valeurs de surfusion de l'étain de 15 à 40°C sont couramment obtenues pour les alliages de brasure SAC.¹⁸² Par ailleurs, le degré de surfusion de l'étain peut atteindre des valeurs beaucoup plus importantes (de 120 à 190°C)^{42,183,184} dans des conditions contrôlées de refroidissement ou avec des gouttes de taille nanométrique isolées les unes des autres. Alors qu'on aurait pu s'attendre à obtenir une bille d'étain dans ces conditions de traitement thermique (400°C sous hydrogène pur), l'échantillon final est une poudre de couleur gris/noir. Les valeurs importantes de surfusion observées dans ce travail ainsi que les larges gammes de température sur lesquelles s'étale la solidification pourraient être liées à la présence de l'étain dans l'échantillon sous la forme de petites particules avec une grande dispersion de taille et l'absence de coalescence des gouttes de métal au moment de la fusion. Les dimensions de ces particules ne seraient toutefois pas assez faibles pour abaisser de manière significative la température de fusion (15-20°C pour des particules de 20 nm de diamètre^{44,48}). Cette hypothèse a pu être validée par des observations en microscopie électronique.

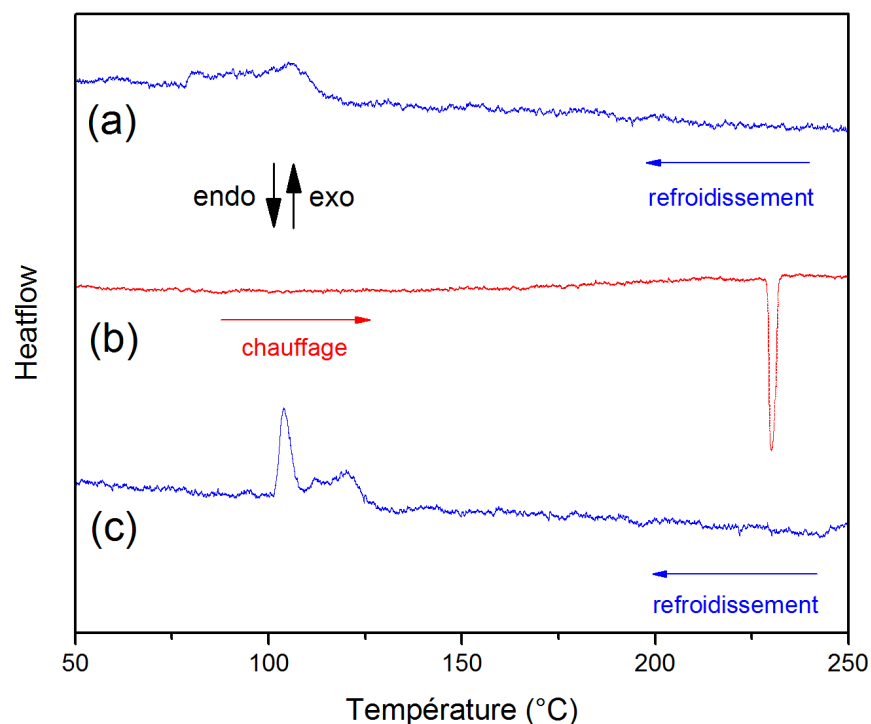


Figure III.14 : Mesure par ATD des températures de fusion et de solidification de la poudre d'étain issue de l'oxalate d'étain traité sous hydrogène (a) refroidissement après traitement thermique de l'oxalate d'étain à 408°C (b) nouvelle montée en température à 250°C (c) deuxième refroidissement du produit

L'observation au MEB de la poudre à des stades différents du traitement thermique sous hydrogène à 408°C (au début et à la fin du palier) permet de visualiser l'étape (2) de réduction de SnO. La morphologie aciculaire des particules est conservée pour l'oxyde SnO obtenu par décomposition sous hydrogène de l'oxalate d'étain OxSn1 (Figure III.15). On observe à la surface de ces aiguilles de petites particules sphériques, avec des diamètres allant de quelques

dizaines à quelques centaines de nanomètres. La combinaison des résultats d'analyses thermiques (Figure III.13) et de DRX (insert en Figure III.15) permettent de conclure que ces nanoparticules sont métalliques et témoignent du début de l'étape (2) de réduction de l'oxyde SnO en étain.

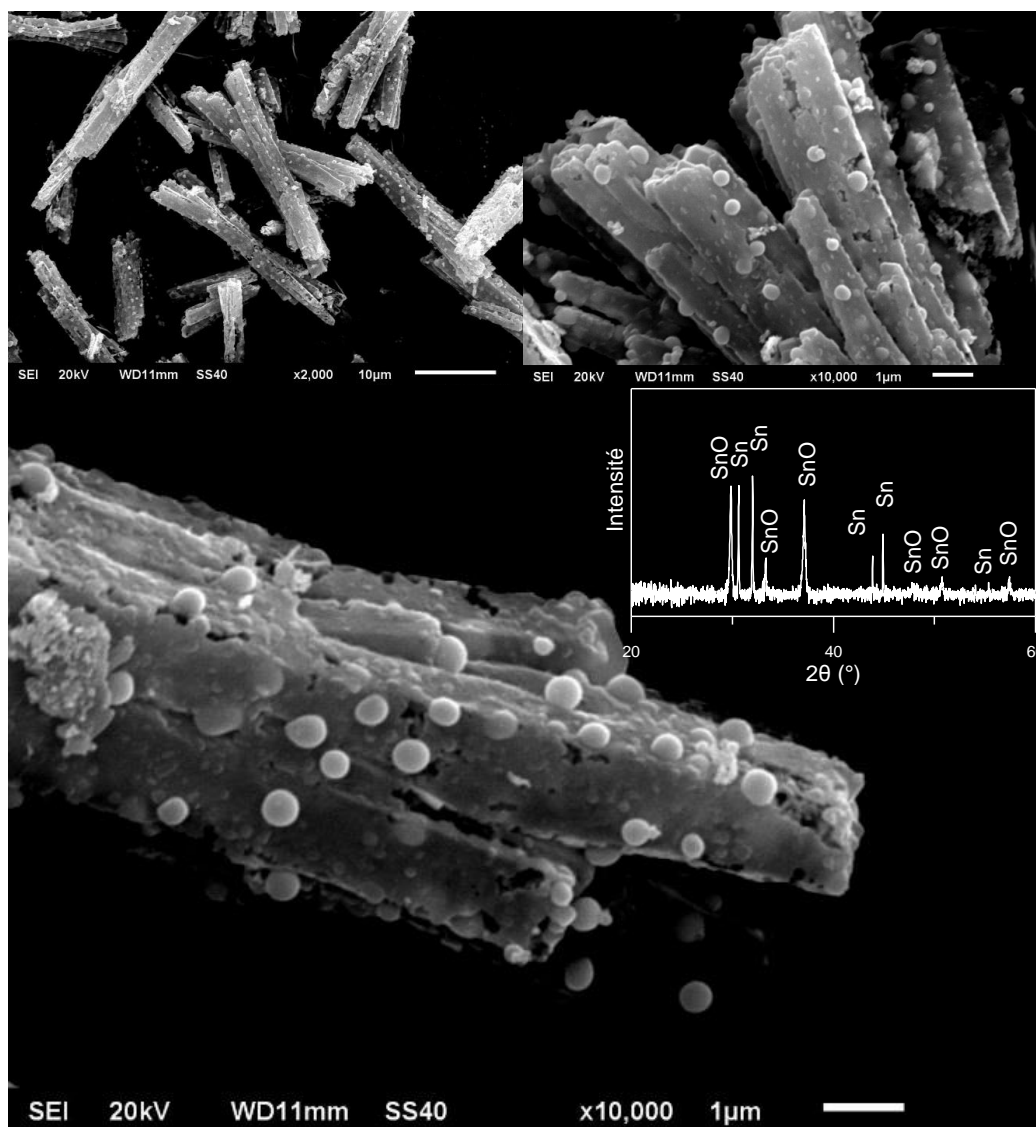


Figure III.15 : Morphologie des particules au cours du traitement thermique de l'oxalate d'étain sous hydrogène, stade intermédiaire de la réduction de SnO en Sn (1h de palier à 408°C) ; en insertion : le diffractogramme du produit

Les images MEB du produit en fin de traitement thermique (Figure III.16.b et c) le confirment : l'échantillon est constitué en intégralité de particules métalliques sphériques agglomérées, preuve que la réduction en étain est complète. La taille des particules que l'on distingue varie entre quelques dizaines de nanomètres et 2 microns. La distribution de taille importante peut s'expliquer par la lenteur de la réduction de SnO en Sn. Les plus grosses particules sont issues de la coalescence des petites formées en début de réduction et les plus petites ont été créées en fin de réduction. On peut constater que les agglomérats de particules d'étain possèdent encore la mémoire de la forme aciculaire du précurseur oxalique (Figure III.16.b). Le même traitement thermique a été appliqué à l'oxalate d'étain commercial. Le produit final est aussi une poudre

constituée de particules sphériques avec une très grande distribution de taille de 0,1 à 20 microns (Figure III.16.a).

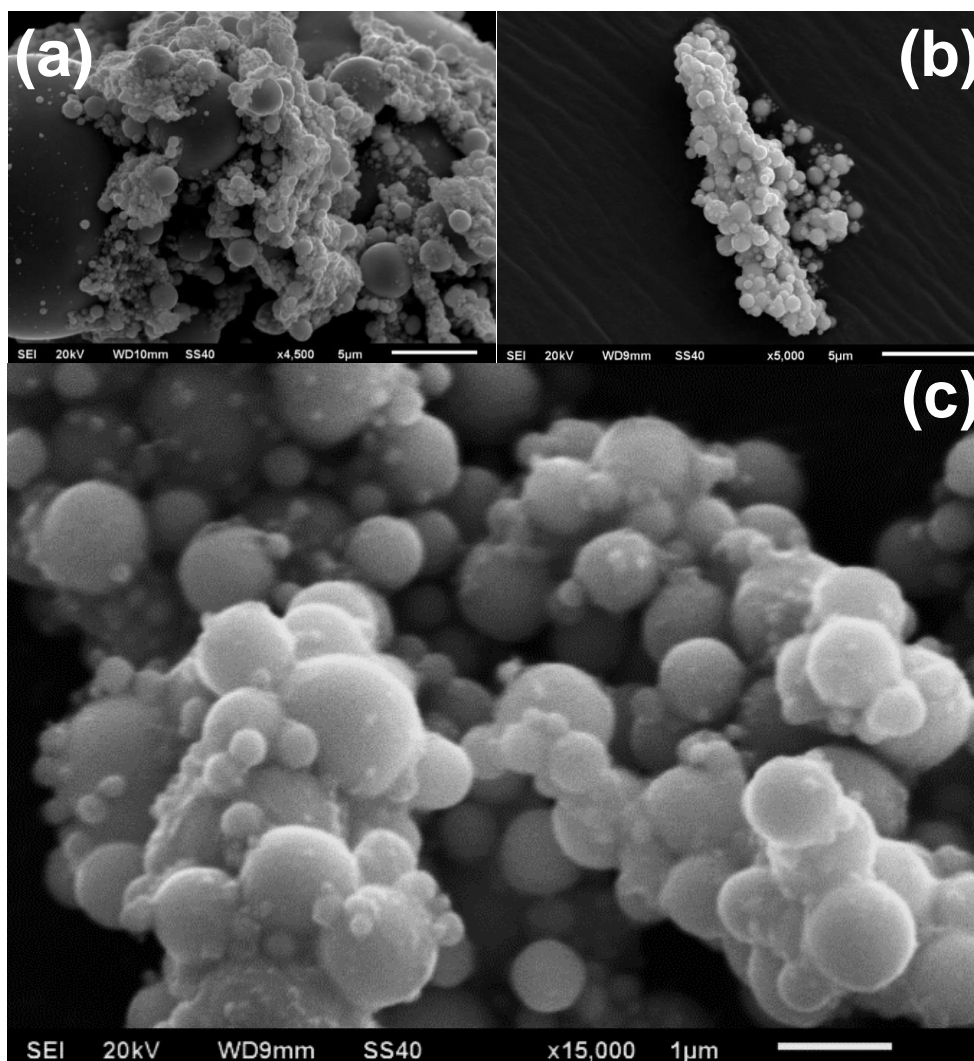
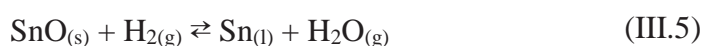


Figure III.16 : Morphologie des particules à la fin du traitement thermique de l'oxalate d'étain sous hydrogène (3h à 408°C) ; (a) échantillon commercial (b et c) échantillon OxSn1

La morphologie du produit en fin de traitement thermique sous hydrogène est en accord avec les hypothèses issues de l'aspect macroscopique du matériau (poudre métallique et non massif) et des mesures du comportement de l'étain à la solidification. Les particules métalliques sont au contact les unes des autres mais leur coalescence complète n'a pas eu lieu au moment où elles étaient fondues. L'oxydation de surface est connue pour être un frein à la coalescence des particules métalliques, que ce soit pour le frittage ou le brasage des matériaux. L'hypothèse la plus probable serait qu'une fine couche d'oxyde d'étain soit présente à la surface des particules métalliques et soit responsable du maintien de l'étain à l'état de poudre. Cet oxyde pourrait être généré par l'eau résiduelle issue du traitement de réduction du monoxyde en métal, selon l'équation III.4, qui viendrait simultanément réoxyder la surface des particules métalliques formées. L'équation de l'étape (2) de réduction s'écrirait plutôt comme un équilibre entre le monoxyde d'étain et le métal :



L'oxyde serait en quantité suffisamment faible pour ne pas être détecté par DRX et pour ne pas influencer de manière significative les variations de masse mesurées par analyse thermogravimétrique. Les particules d'étain obtenues à partir de l'échantillon $OxSn1$ sous hydrogène ont été observées au microscope électronique en transmission (MET). Leur très large distribution de taille est confirmée. Le MET permet de mettre en évidence les particules les plus petites autour de 20 nanomètres de diamètre, probablement les dernières à avoir été générées par réduction de SnO . Il est aussi possible qu'elles aient été les premières à s'oxyder en surface ce qui a empêché leur coalescence avec les autres particules. A faible résolution, on distingue une couronne en surface de certaines particules. L'étude de l'échantillon à plus haute résolution permet de confirmer l'existence d'une couronne amorphe d'oxyde d'étain autour d'un cœur cristallisé d'étain (β -Sn, maille quadratique) (Figure III.17). L'état amorphe de cet oxyde de surface, associé à sa faible proportion, permettent d'expliquer pourquoi il n'est pas détecté par analyse DRX. L'analyse de composition élémentaire par cartographie EDS effectuée sur quelques particules confirme que la couronne est plus riche en oxygène que le cœur (exemple en Figure III.19). Elle est composée d'oxyde d'étain SnO_x (x étant proche de 1). L'épaisseur de cette couche d'oxyde de surface (4 à 5 nm) ne varie pas avec la taille des particules.

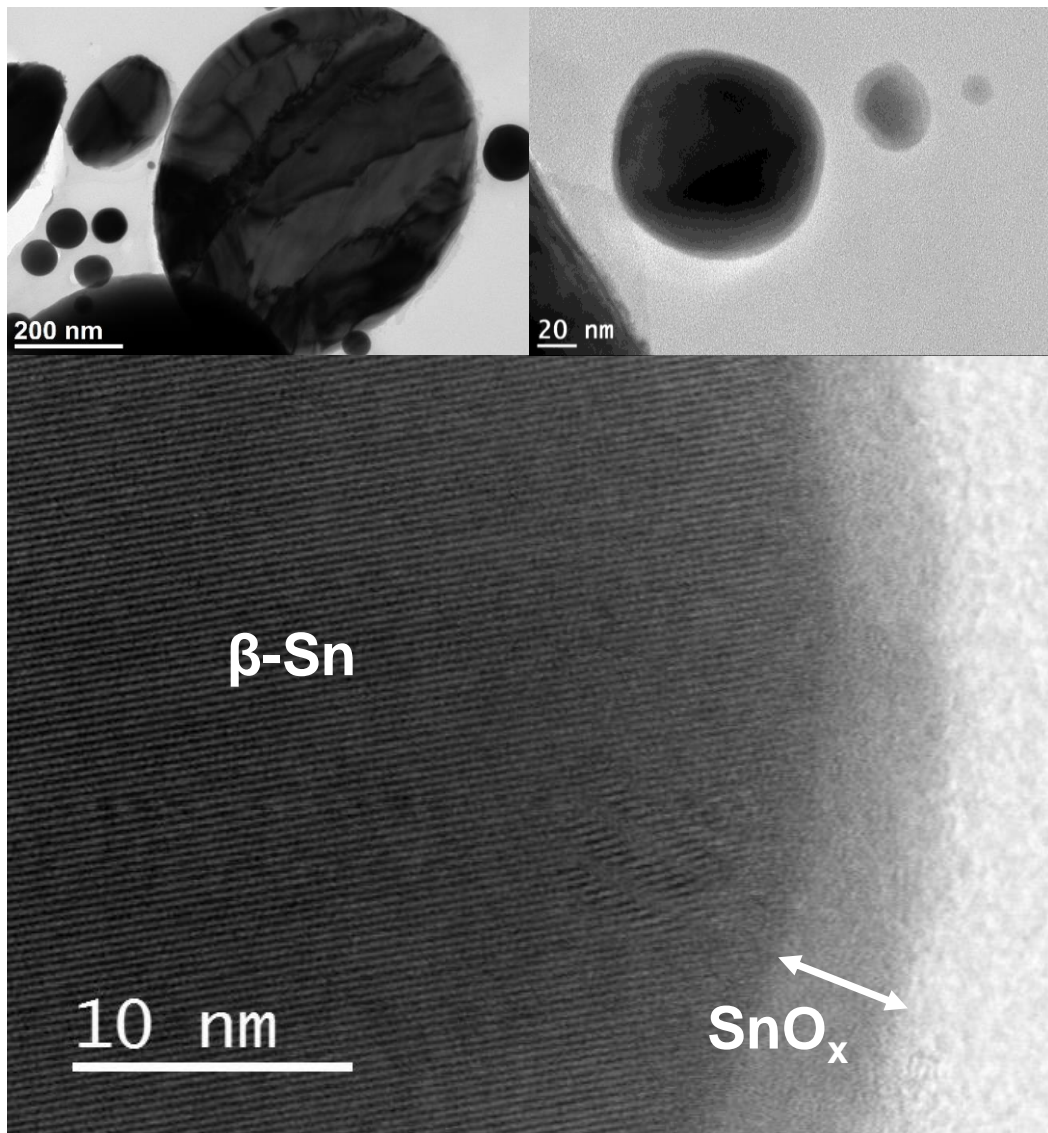


Figure III.17 : Observation des particules d'étain au MET haute résolution

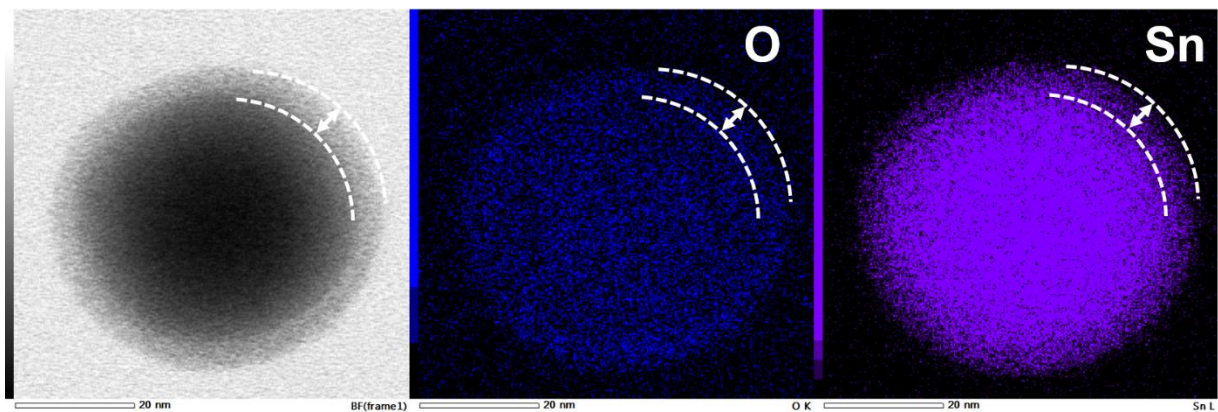


Figure III.18 : Cartographie EDS effectuée sur une nanoparticule Sn/SnO_x (image MET, raie K de l'oxygène et raie L de l'étain)

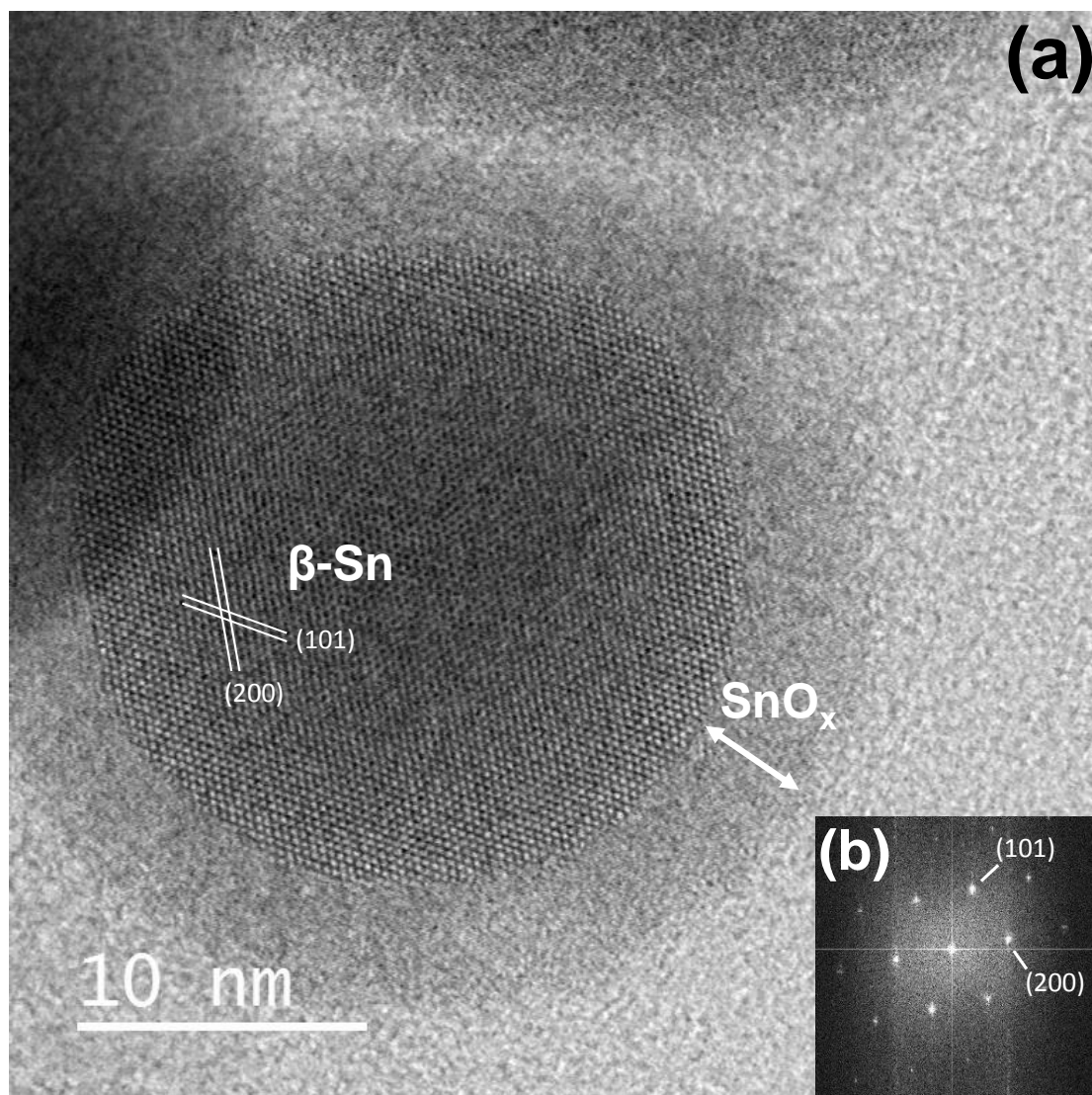


Figure III.19 : Observation d'une nanoparticule Sn/SnO_x au MET à haute résolution (a), transformée de Fourier (b)

L'observation des franges de réseau sur le cœur métallique des particules a permis de mesurer deux distances inter-réticulaires caractéristiques de l'étain β : $d_{200} \approx 2,9 \text{ \AA}$ et $d_{101} \approx 2,8 \text{ \AA}$ (Figure III.19.a). On retrouve ces valeurs en simulant le cliché de diffraction des électrons en sélection d'aire par transformée de Fourier de l'image de microscopie (Figure III.19.b).

Si la manière de produire ces particules est originale, les observations au MET restent en accord avec des résultats de travaux obtenus lors de la préparation de nanoparticules d'étain par un procédé autre que la voie oxalique et de l'étude de leur oxydation de surface spontanée (Figure III.20).¹⁸⁵⁻¹⁸⁷

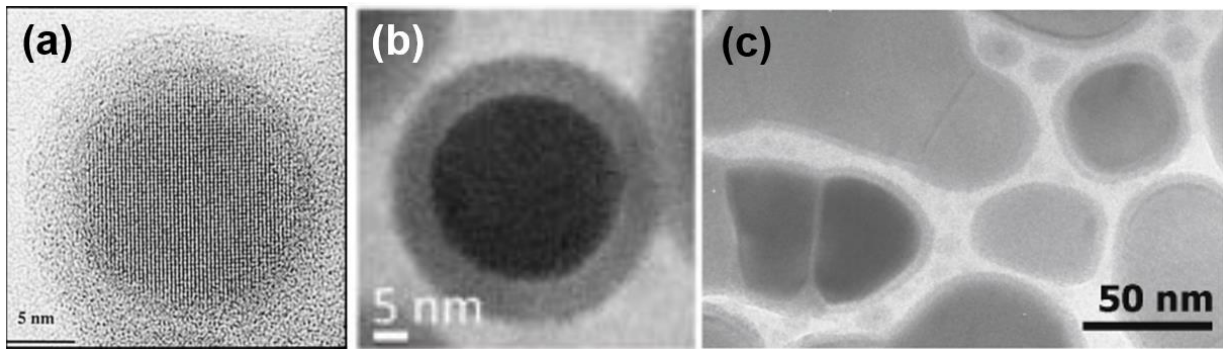


Figure III.20 : Nanoparticules d'étain entourées d'une coquille amorphe d'oxyde d'étain : (a) Nayral *et al.*¹⁸⁵ (b) Sutter *et al.*¹⁸⁶ (c) Partridge *et al.*¹⁸⁷

Les résultats de l'étude du comportement en température de l'oxalate d'étain ont permis de confirmer une partie des données issues de la littérature qui laissait supposer une décomposition sous atmosphère inerte de l'oxalate en oxyde d'étain à des températures élevées ($T > 300^{\circ}\text{C}$). D'autre part, ce travail a permis d'étudier le comportement en température de l'oxalate sous atmosphère réductrice qui n'était pas décrit dans la littérature. Le dihydrogène pur a le même effet qu'une atmosphère inerte sur le mécanisme de décomposition thermique de l'oxalate d'étain : il conduit à la formation de SnO dans la même gamme de température (entre 300 et 370°C). En revanche, le monoxyde d'étain est réduit sous hydrogène pur en étain métallique à partir de 350 - 360°C , ce qui n'est pas le cas avec une atmosphère inerte. Une réponse sur la stabilité de la liaison Sn-O au sein de l'oxalate d'étain a été apportée. Les différentes atmosphères étudiées (air, azote, dihydrogène) n'ont pas permis de casser cette liaison pendant la décomposition thermique de l'oxalate, pour conduire à la formation directe d'étain. Le produit métallique visé a été obtenu uniquement par réduction sous hydrogène pur du monoxyde SnO issu de la décomposition thermique de l'oxalate, à des températures cependant trop élevées (350 - 410°C) pour l'application visée (brasage à basse température). Ces éléments rendent donc l'oxalate d'étain inadapté pour servir de précurseur de particules métalliques à basse température ($T < 250$ - 300°C), comme il est envisagé dans ce travail. Dans la perspective d'abaisser la température de décomposition de l'oxalate d'étain et la température de réduction du monoxyde d'étain, des essais de mélanges avec de l'acide oxalique ou de l'oxalate de nickel ont été effectués. Un abaissement de quelques dizaines de degrés de la température de réduction de SnO en Sn a été observé, sans qu'il soit suffisant pour l'application visée.

III.2. Etude du formiate d'étain

La perspective d'étudier d'autres composés métal-organiques d'étain avec une température de décomposition inférieure à celle de l'oxalate d'étain a donc été envisagée. Le formiate d'étain $\text{Sn}(\text{HCO}_2)_2$ est un candidat potentiel. Il fait partie des composés ciblés au cours de l'état de l'art. Il est beaucoup moins étudié, utilisé et décrit dans la littérature que l'oxalate d'étain. La recherche d'une référence commerciale n'a donné aucun résultat. Les deux composés sont pourtant proches, au moins par la formule chimique (2 atomes d'hydrogène de différence).

III.2.1. Synthèse

L'étude des conditions de synthèse du formiate d'étain s'est inspirée du protocole proposé par Donaldson et Knifton¹¹⁷ et repris par la suite dans d'autres travaux¹²⁰⁻¹²². Le meilleur rendement a été obtenu lors de ces travaux pour une synthèse à partir de monoxyde d'étain chauffé à reflux dans l'acide formique HCOOH , le tout étant placé sous balayage d'azote. Les mêmes auteurs ont rapporté qu'un essai de synthèse à partir d'étain métallique et d'acide formique n'avait en revanche donné aucun produit solide après évaporation du solvant.

Dans un souci de recherche d'un protocole de synthèse facile à mettre en œuvre, les essais de synthèse de formiate d'étain n'ont pas été réalisés sous balayage d'azote dans ce travail. Dans la même optique, la synthèse du composé a été effectuée à reflux mais aussi à température ambiante. Pour être proche des méthodes décrites dans la littérature, le monoxyde SnO et l'étain Sn ont été tous les deux utilisés comme source d'ions Sn^{2+} (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Conditions expérimentales de synthèse des échantillons de formiate d'étain

Echantillon	Réactifs		Température
ForSn1	SnO	Acide formique	101°C (reflux)
ForSn2	Sn	Acide formique	T _{ambiante}
ForSn3	Sn	Acide formique	101°C (reflux)

Pour notre protocole expérimental, le mélange réactionnel (SnO ou Sn dans l'acide formique) est maintenu sous agitation pendant quatre heures. Contrairement à ce qui est décrit dans la littérature, la dissolution de la poudre de métal ou d'oxyde n'est pas constatée, quelle que soit la température du mélange. Le changement de couleur de la poudre sous agitation dans l'acide constitue un indicateur d'avancement de la réaction. La poudre noire de monoxyde d'étain devient beige (échantillon ForSn1) et la poudre grise d'étain prend une teinte gris clair (ForSn2). Le produit solide obtenu est filtré et séché à l'air libre sans être lavé. L'acide formique résiduel s'élimine par évaporation lors du séchage. La caractérisation par DRX montre que les réactifs SnO ou Sn ne sont plus présents en fin de réaction (cf. III.2.2). L'échantillon ForSn1 a

été préparé dans des conditions proches de celles décrites dans la littérature. En revanche, l'échantillon ForSn2 a été obtenu dans des conditions différentes. Il démontre la possibilité de préparer le formiate d'étain sans chauffage, sans balayage d'azote et à partir d'étain métallique. Les conditions de synthèse de l'échantillon ForSn3 ont donné un résultat original : le chauffage à reflux du mélange de l'acide formique et de la poudre métallique a abouti au frittage de la majeure partie des grains d'étain qui se sont rassemblés en un bloc très dur au bout de deux heures d'agitation. Une analyse DRX a montré que la surface extérieure du bloc formé était composée à la fois d'étain et de formiate d'étain. En revanche, la découpe du bloc a révélé un cœur métallique dense et brillant (Figure III.21).



Figure III.21 : Morceaux du bloc métallique formé à partir de poudre d'étain chauffée à reflux dans l'acide formique (photo prise après découpe)

Une petite partie de l'étain a réagi avec l'acide pour former des cristaux translucides de formiate d'étain de plusieurs centaines de microns de dimensions (Figure III.27). Ces cristaux ont permis la résolution de la structure du composé par DRX par le monocristal (voir III.2.2.2). Ce comportement implique un mauvais rendement de la synthèse de formiate d'étain. Il confirme toutefois la capacité des acides organiques comme l'acide formique à activer la surface des particules métalliques et à favoriser le contact entre ces particules par dissolution des oxydes de surface. C'est sur cette réactivité que s'appuient la chimie des flux (cf. I.1.3.1) et le brasage en présence de vapeur d'acide formique (I.1.3.2.3). Ici, les conditions très favorables (acide concentré chauffé à 101°C et agitation de la solution) ont permis un fort contact entre particules métalliques, bien en dessous du point de fusion de l'étain (232°C). On constate que l'acide formique réagit lentement à température ambiante avec les particules d'étain pour conduire à la formation de formiate d'étain. C'est donc le chauffage qui active les surfaces métalliques et facilite, après dissolution de l'oxyde de surface par l'acide, le frittage de l'étain, au détriment de la formation de formiate d'étain. On obtient dans un cas une poudre uniquement constituée de formiate d'étain (échantillon ForSn2 préparé à température ambiante) et dans l'autre cas un mélange de formiate d'étain et d'étain fritté (échantillon ForSn3 préparé par chauffage à reflux). Ce résultat très intéressant révèle que l'on peut procéder au frittage de l'étain aux environs de 100°C seulement. Nous n'avons toutefois pas su l'exploiter dans un procédé de brasage conventionnel. Les conditions décrites ci-dessus sont difficiles à reproduire dans l'espace confiné réservé aux joints brasés. Dans un contexte très proche, un brevet Motorola⁷¹ propose de modifier la surface de particules d'alliage de brasure à base d'étain par réaction avec l'acide formique à reflux. L'idée est de former une couche surfacique de formiate de métal qui protège

l'alliage de l'oxydation jusqu'à l'étape d'assemblage. Cette couche protectrice est éliminée au moment du brasage par décomposition/vaporisation.

III.2.2. Caractérisation structurale

III.2.2.1. Diffraction des rayons X par la poudre

L'analyse DRX des différents échantillons synthétisés (Figure III.22) a montré qu'il s'agit de formiate d'étain de formule chimique $\text{Sn}(\text{HCO}_2)_2$ (maille triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$, $a = 5,30 \text{ \AA}$, $b = 8,83 \text{ \AA}$, $c = 5,27 \text{ \AA}$, $\alpha = 104,4^\circ$, $\beta = 105,8^\circ$, $\gamma = 82,8^\circ$), en accord avec la fiche ICSD 151322¹²⁰. Pour les échantillons ForSn1 et ForSn2, les différences des intensités relatives des pics de diffraction avec la référence résultent d'orientations préférentielles des grains de poudres, anisotropes, lors de leur mise en place dans les porte-échantillons. Bien que les cristaux de ForSn3 aient été broyés avant l'analyse DRX, le diffractogramme indique une orientation préférentielle caractéristique d'un échantillon quasi-monocristallin. Seuls les pics (001), (01 $\bar{1}$), (110) et (003) sont bien définis dans la gamme $2\theta = 10\text{-}40^\circ$.

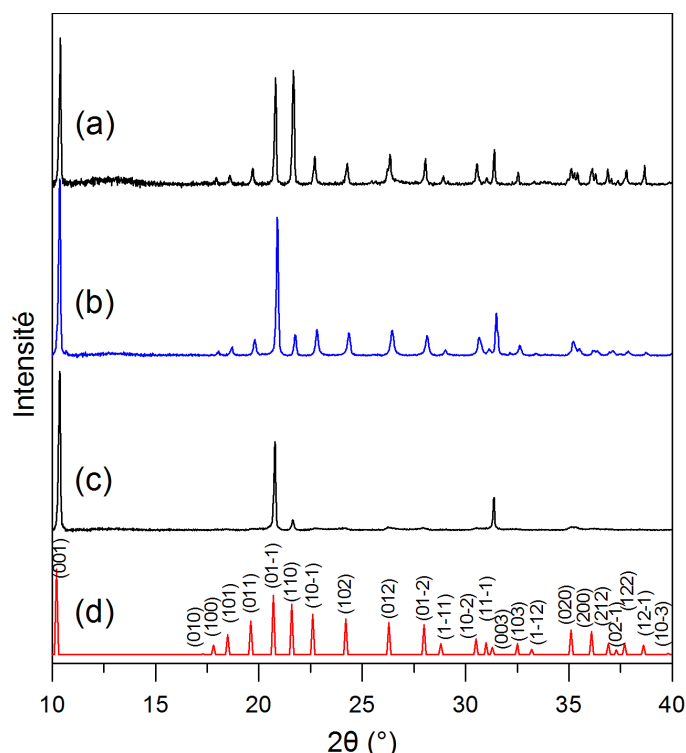


Figure III.22 : Diffractogrammes des échantillons de formiate d'étain :
(a) ForSn1 (b) ForSn2 (c) ForSn3 (d) référence ICSD 151322

III.2.2.2. Diffraction des rayons X par le monocristal

L'observation des cristaux de l'échantillon ForSn3 sous lumière polarisée a confirmé leur caractère monocristallin. Un cristal a été sélectionné pour l'acquisition des données de diffraction des rayons X, ce qui a permis l'affinement de la structure cristalline. Les résultats

sont en accord avec la structure décrite par Harrison et Thornton en 1978¹²⁰ qui a donné lieu à la fiche ICSD 151322 (Tableau III.3). La représentation graphique de la structure a été effectuée à l'aide du logiciel VESTA¹⁸⁸ (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*). Comme il a été expliqué en I.3.3.3, le formiate d'étain possède une structure en feuillets 2D (Figure III.23) dans laquelle l'étain est entouré de 4 atomes d'oxygène provenant chacun d'un groupement formiate différent. Les polyèdres SnO₄E sont déformés par l'activité stérique du doublet non liant E de l'étain. Le désordre de la structure explique l'occupation ½ des sites pour les atomes de carbone et d'oxygène et l'environnement différent pour deux atomes d'étain adjacents (Figure III.24). Le détail des résultats de l'affinement est donné en Annexe 5.

Tableau III.3 : Comparaison des résultats de l'affinement de structure de l'échantillon ForSn3 avec la maille de la fiche ICSD 151322¹²⁰

	Echantillon ForSn3	Sn(HCO₂)₂ ICSD 151322¹²⁰
Groupe d'espace	Triclinique, $P\bar{1}$	Triclinique, $P\bar{1}$
a (Å)	5,2683(3)	5,271(2)
b (Å)	5,3088(3)	5,303(2)
c (Å)	8,8245(5)	8,834(3)
α (°)	82,706(4)	82,82(2)
β (°)	75,495(5) ($\equiv 180 - 104,505$)	104,38(2)
γ (°)	73,987(4) ($\equiv 180 - 106,013$)	105,75(2)
V (Å³)	229,227(13)	229,8
Masse volumique (g.cm⁻³)	3,02	3,02
Z	2	2
F(000)	196	192
Type de radiation	Mo-K α ($\lambda = 0,7107$ Å)	Mo-K α ($\lambda = 0,7107$ Å)
μ (mm⁻¹)	5,467	5,462

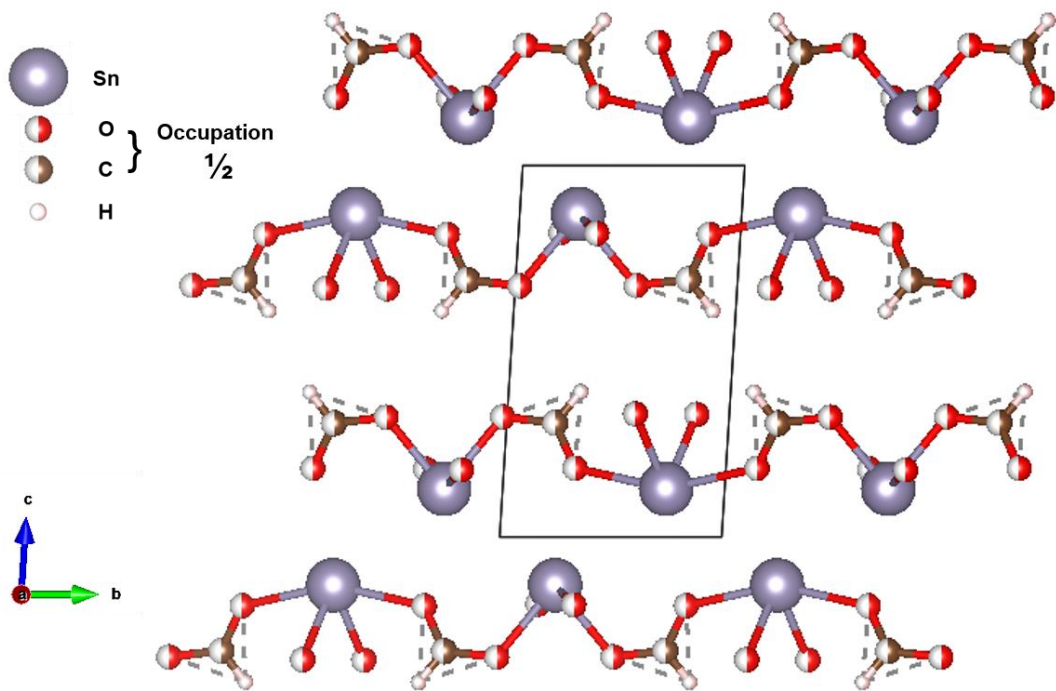


Figure III.23: Empilement des feuillets 2D dans la structure du formiate d'étain (projection sur le plan bc)

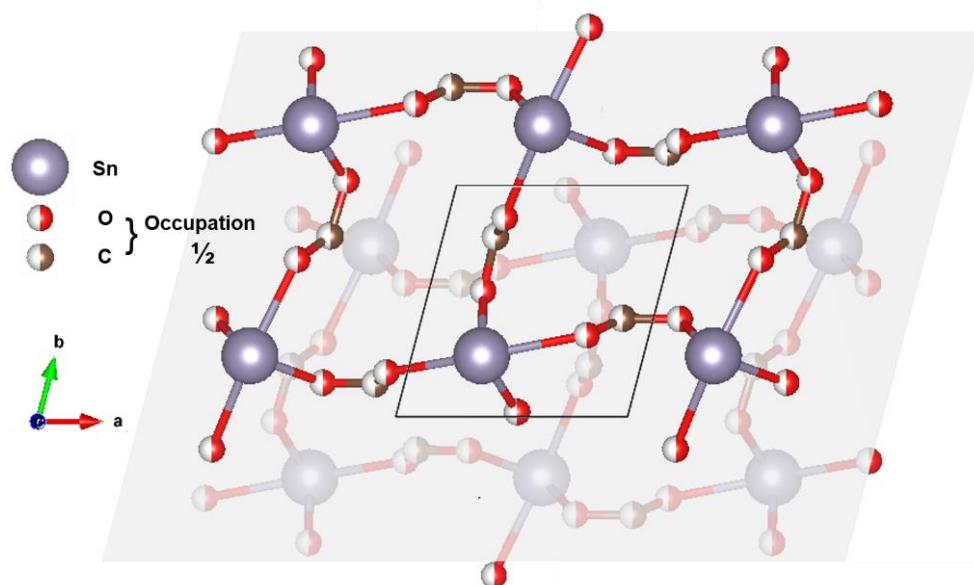


Figure III.24 : Connectivité au sein des feuillets 2D dans la structure du formiate d'étain (projection sur le plan ab). Un seul des deux réseaux liés au désordre est représenté. Les atomes de la couche inférieure sont visibles par transparence.

III.2.2.3. Spectroscopie infrarouge

Les modes de vibration caractéristiques du formiate d'étain ont déjà été rapportés dans la littérature^{120,189}, ce qui nous permet d'identifier les différents signaux du spectre obtenu (Figure III.25). La bande à 2875 cm^{-1} est caractéristique de l'élongation $\nu_{\text{C-H}}$. Les signaux à 1545 cm^{-1} et 1337 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes d'élongation asymétrique et symétrique $\nu_{\text{O-C=O}}$. Les bandes à 1366 cm^{-1} et 1061 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux déformations dans le plan et hors du plan $\delta_{\text{C-H}}$. La bande à 780 cm^{-1} est caractéristique de la déformation symétrique $\delta_{\text{O-C=O}}$.

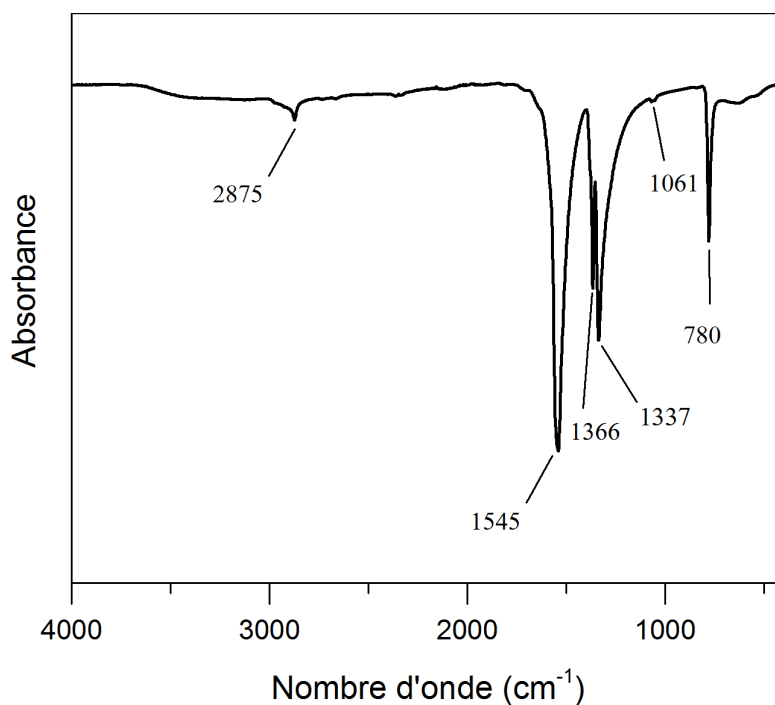


Figure III.25 : Spectre infrarouge du formiate d'étain

III.2.3. Analyse morphologique

L'observation au MEB des échantillons ForSn1 et ForSn2 montre que la plupart des particules sont facettées avec des contours bien définis (Figure III.26). Leur taille est de l'ordre de 20 microns mais on observe des particules beaucoup plus petites et sans forme géométrique particulière. Les cristaux de l'échantillon ForSn3 ont été à la fois observés en microscopie optique et électronique (Figure III.27). Ils possèdent la même géométrie et des faces aussi bien définies que les particules des poudres des échantillons précédents.

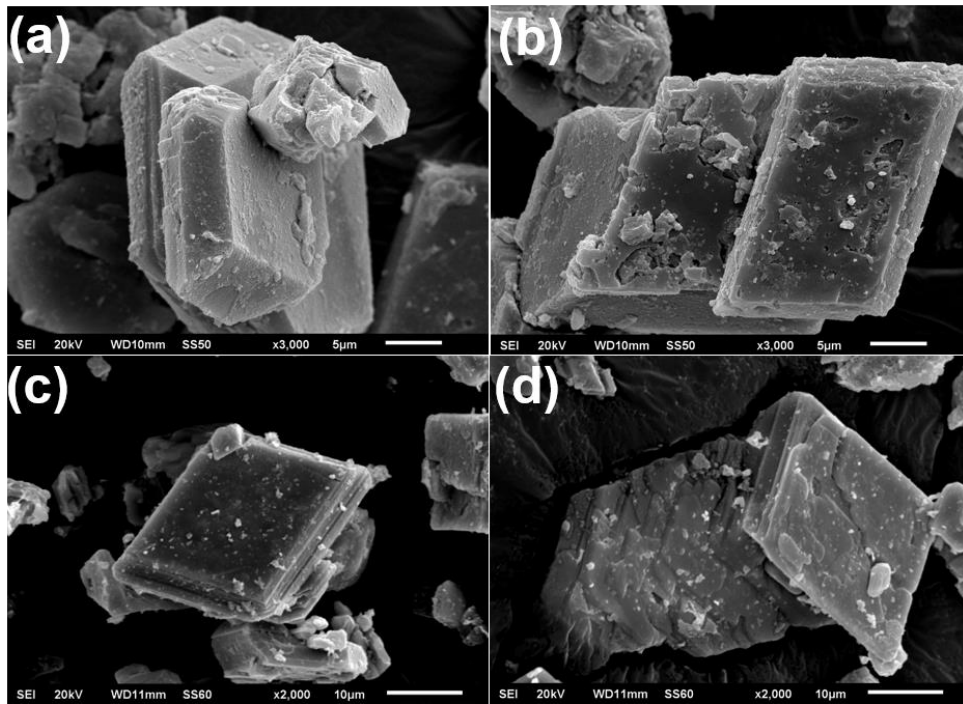


Figure III.26 : Morphologie des particules de formiate d'étain : (a et b) ForSn1 (c et d) ForSn2

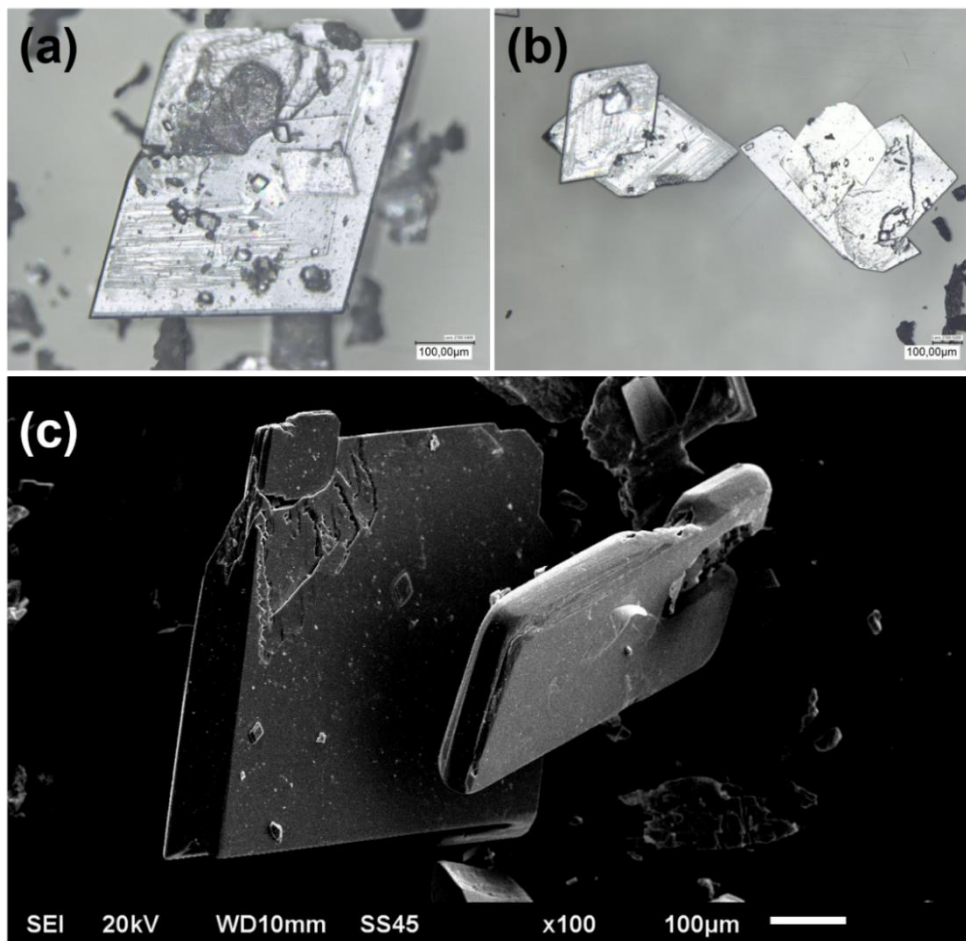


Figure III.27 : Morphologie des cristaux de formiate d'étain ForSn3 observée au microscope optique (a et b), électronique (c)

III.2.4. Décomposition thermique

III.2.4.1. Décomposition sous air et sous azote

Les comportements en température du formiate d'étain (échantillon ForSn2) sous air et sous azote ont été étudiés en parallèle car SnO est attendu comme produit de décomposition dans les deux cas, d'après Fenerty *et al.*¹²¹ (cf. I.3.3.4). La décomposition est étalée entre 120 et 220°C (Figure III.28) mais le comportement n'est pas le même au-delà de 220°C. Sous air, la décomposition est suivie d'une prise de masse de 3,1% jusqu'à stabilisation autour de 700°C qui peut être attribuée à une oxydation de SnO en SnO₂. Sous azote, la masse de l'échantillon est stable dès la fin de l'étape de décomposition. Les pertes de masse globales ne sont donc pas les mêmes. Les valeurs (23,0% sous air et 31,4% sous azote) sont toutes les deux inférieures à la valeur calculée de la décomposition du formiate d'étain en SnO (35,46%, voir Annexe 2). La perte de masse globale sous air est même inférieure à la valeur calculée pour une décomposition complète en SnO₂ (27,79%).

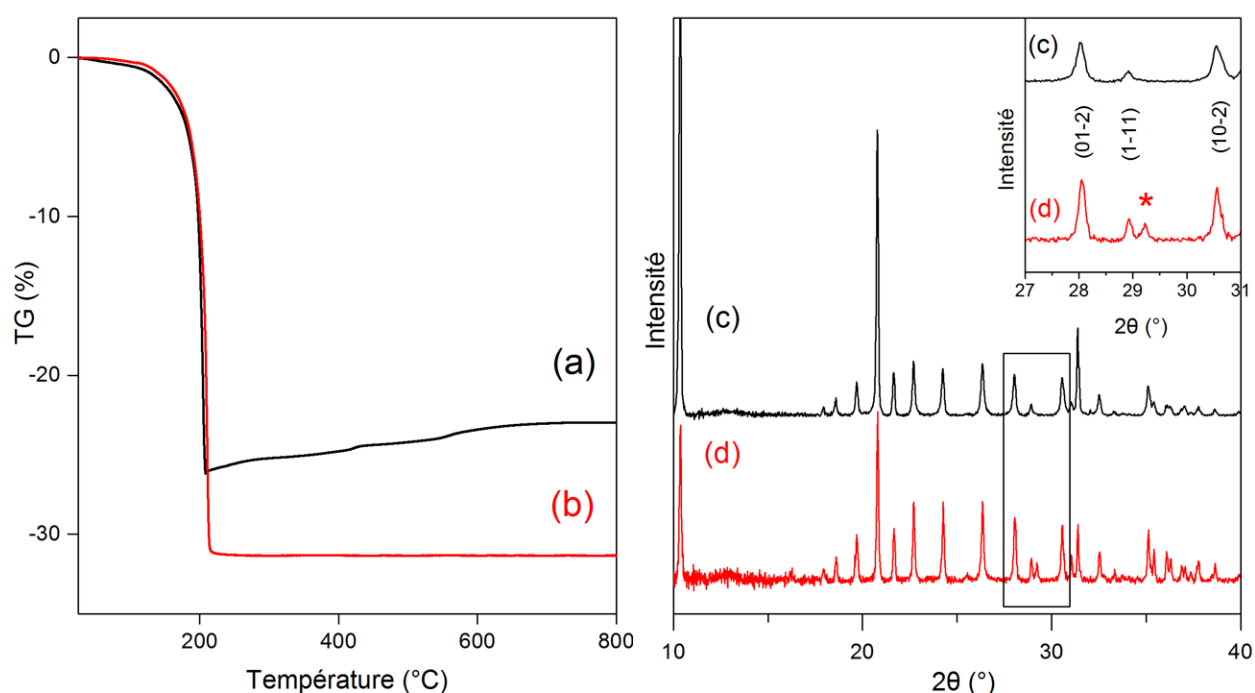
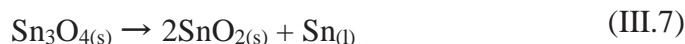
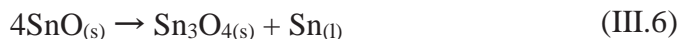


Figure III.28 : Thermogrammes relatifs à la décomposition du formiate d'étain (a) sous air (b) sous azote ; comparaison du diffractogramme de l'échantillon ForSn2 (c) 1 jour après la synthèse, (d) 1 an après la synthèse ; (*) pic supplémentaire apparu avec le vieillissement de l'échantillon

La comparaison des deux thermogrammes laisse supposer que le monoxyde SnO est le produit de décomposition privilégié et que son oxydation en SnO₂ est favorisée par l'air. Cette première hypothèse est confirmée par des analyses DRX en température sous air (Figure III.29) et sous azote (Figure III.30). Sous air, le produit de décomposition à 150°C se révèle être un mélange de SnO et SnO₂. La montée en température entraîne l'oxydation progressive du monoxyde en dioxyde. Sous azote, le formiate d'étain se décompose uniquement en SnO, stable jusqu'à 475°C. Cet oxyde subit ensuite une réaction de dismutation, décrite dans la littérature¹⁹⁰⁻¹⁹², en Sn et Sn₃O₄ (équation III.6). L'oxyde Sn₃O₄ se dismute à son tour en Sn et SnO₂ (équation

III.7). Lors de l'analyse, le traitement, stoppé à 500°C, n'a pas abouti à une dismutation complète. C'est pourquoi les pics de diffraction des trois oxydes SnO, Sn₃O₄ et SnO₂ sont présents sur le diffractogramme final (après retour à la température ambiante). Les pics de l'étain n'apparaissent qu'au refroidissement car celui-ci est formé au-dessus de son point de fusion. A l'état liquide, il n'est pas détecté par analyse DRX.



Les résultats de DRX permettent de compléter les informations issues des thermogrammes. Il y a deux produits de décomposition oxydes du formiate d'étain sous air mais le produit obtenu au-delà de 700°C est uniquement du SnO₂. La dismutation du SnO sous azote n'est pas visible par ATG car elle n'implique pas de variation de masse. Le produit obtenu à 800°C après une dismutation complète est un mélange de métal Sn et de dioxyde SnO₂. Cependant, ces résultats n'expliquent pas les écarts importants de perte de masse par rapport aux valeurs théoriques pour une décomposition totale en SnO₂ ou SnO. De l'eau présente dans l'échantillon de formiate d'étain aura plutôt tendance à augmenter la perte de masse par rapport à la valeur calculée. Si l'échantillon n'est pas constitué de formiate d'étain pur, alors les impuretés faussent la valeur de la perte de masse sans être éliminées sous forme gazeuse pendant l'analyse. Haines¹²² a rapporté que le formiate d'étain est un composé instable qui s'oxyde facilement à l'air. L'analyse DRX de l'échantillon ForSn2 (celui qui a servi à étudier le comportement en température du formiate d'étain) après un an de stockage dans un pilulier pourrait confirmer en partie l'hypothèse que le formiate se décompose partiellement au contact de l'air ambiant. On constate qu'un petit pic de diffraction non indexé ($2\theta = 29,2^\circ$) est visible sur le diffractogramme de l'échantillon qui a vieilli (Figure III.28.d). Cet unique pic supplémentaire ne coïncide pas parfaitement avec un pic de référence d'oxyde d'étain mais est proche du pic principal de deux variétés de monoxyde SnO :

- plan (101), $2\theta = 29,9^\circ$, SnO, maille quadratique, fiche 06-0395,
- plan (112), $2\theta = 28,6^\circ$, SnO, maille orthorhombique, fiche 77-2296.

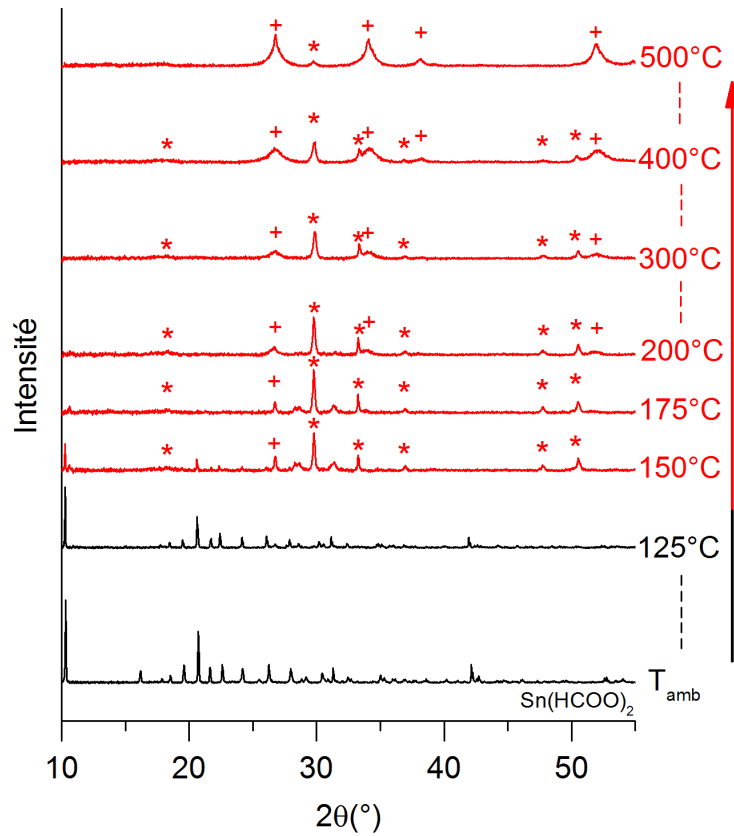


Figure III.29 : Suivi par DRX en température de la décomposition du formiate d'étain sous air : (*) SnO (+) SnO₂

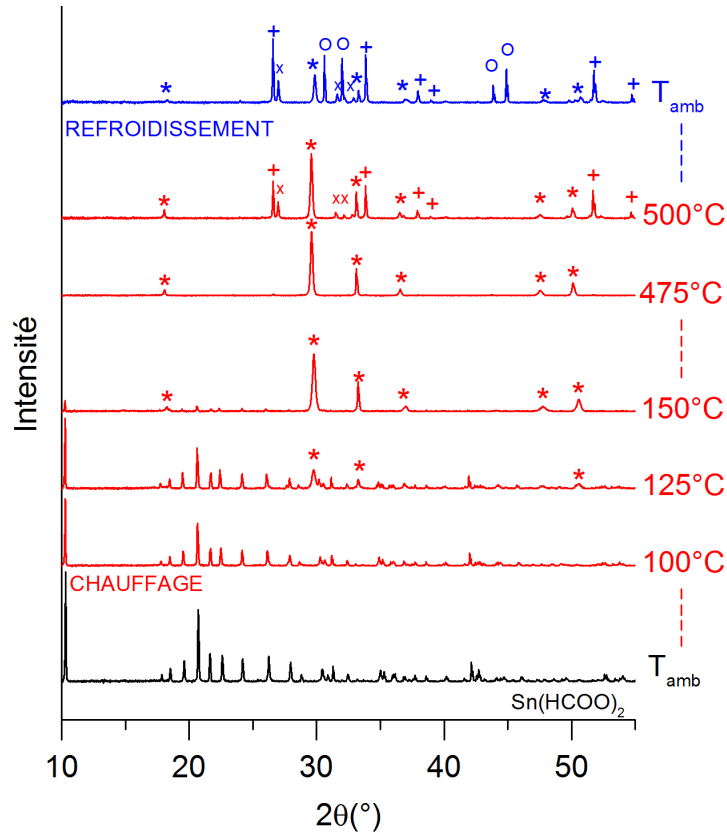
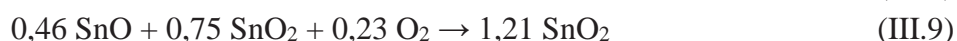


Figure III.30 : Suivi par DRX en température de la décomposition du formiate d'étain sous azote : (*) SnO (+) SnO₂ (x) Sn₃O₄ (o) Sn

En émettant l'hypothèse que l'échantillon de formiate d'étain utilisé pour les analyses thermiques contient une certaine proportion de monoxyde d'étain mal cristallisé, les pertes de masse globales (23,0% sous air et 31,4% sous azote) sont en accord avec une valeur de 17,5 mol% de SnO (rapport $\text{Sn}(\text{HCO}_2)_2/\text{SnO}$ de 1/0,21), soit 12,0% en masse. La valeur de la perte de masse (26,1%) sous air à 210°C, qui marque le passage de l'étape de décomposition du formiate d'étain à celle d'oxydation du monoxyde d'étain (Figure III.28.a), permet de remonter au rapport monoxyde/dioxyde à ce moment de la réaction (rapport molaire 1 : 1,63). On peut résumer les deux étapes du thermogramme sous air par les équations suivantes :



L'hypothèse de la présence de dioxyde d'étain mène à une valeur de 22,5 mol% (rapport $\text{Sn}(\text{HCO}_2)_2/\text{SnO}_2$ de 1/0,29), soit 17,3% en masse. Mais cette hypothèse est moins probable que celle du monoxyde car on ne retrouve aucune trace de dioxyde d'étain dans le produit de décomposition du formiate d'étain sous azote (jusqu'à l'étape de dismutation du monoxyde d'étain, Figure III.30).

Pour revenir au phénomène de dismutation, on constate que dans les mêmes conditions de traitement thermique, l'oxyde SnO obtenu par décomposition d'oxalate d'étain n'a pas subi de dismutation (Figure III.12), au contraire de l'échantillon d'oxyde obtenu par décomposition de formiate d'étain. Des variations de morphologie et de taille de particules d'un échantillon à l'autre pourraient expliquer cette différence de réactivité. La comparaison d'échantillons de SnO obtenus à 450°C (avant la dismutation) montre que les pics de diffraction de l'oxyde issu de la décomposition du formiate d'étain sont un peu plus larges que ceux de l'oxyde obtenu à partir de l'oxalate d'étain (Figure III.31). L'application de l'équation de Scherrer permet d'estimer la taille des cristallites de SnO entre 45 et 55 nm pour le formiate d'étain et entre 85 et 100 nm (à la limite du domaine d'application de l'équation) pour l'oxalate d'étain. La taille plus importante des cristallites de SnO issus de l'oxalate d'étain pourrait être à l'origine d'une température de dismutation plus élevée (au-delà de 500°C). Ces estimations de taille moyenne ne prennent pas en compte la forme des cristallites et l'influence de possibles distorsions. Il est important de noter que la littérature ne décrit pas le phénomène comme ayant lieu à une température ponctuelle mais plutôt sur une plage de température qui semble varier selon l'origine de l'échantillon et la méthode utilisée pour l'étude.

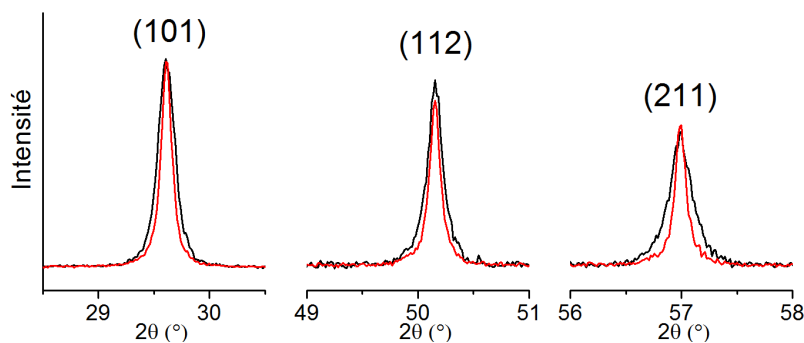


Figure III.31 : Comparaison de la largeur des pics de diffraction des échantillons de SnO obtenus à 450°C par décomposition d'oxalate d'étain (en rouge) et par décomposition du formiate d'étain (en noir)

La nature des gaz de décomposition du formiate d'étain sous azote a été étudiée par spectrométrie de masse (Figure III.32). L'analyse confirme que la décomposition endothermique a lieu en une étape avec un dégagement simultané de dioxyde de carbone ($m/z = 44$), d'eau ($m/z = 18$) et de formaldéhyde ($m/z = 28, 29$ et 30). L'hypothèse d'un dégagement de CO est écartée car le signal $m/z = 28$ est négligeable après soustraction de la contribution de CO_2 et CH_2O .

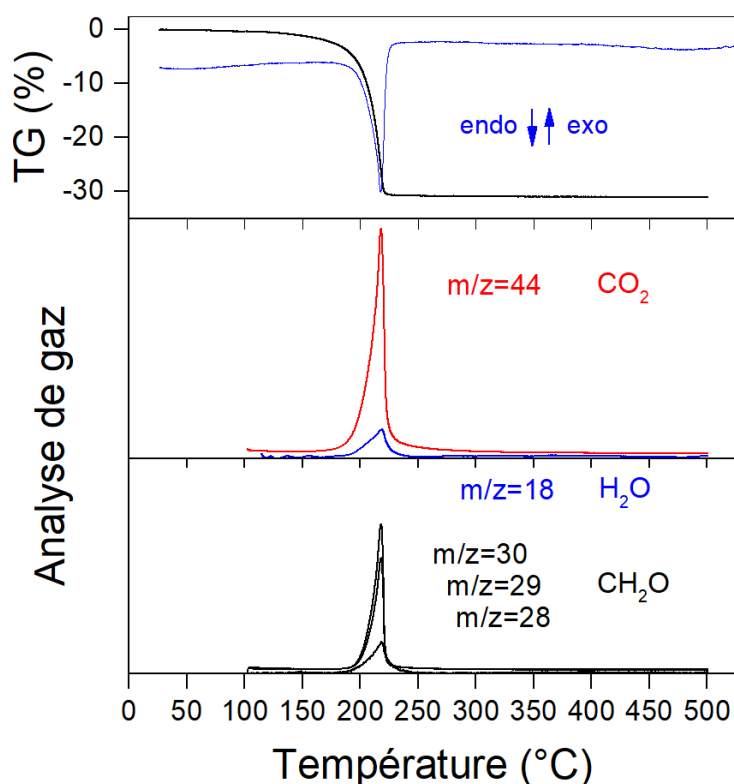


Figure III.32 : Suivi du comportement en température sous azote du formiate d'étain par ATG, ATD et analyse de gaz par spectrométrie de masse

III.2.4.2. Décomposition sous hydrogène

Un palier de cinq heures à 408°C a été effectué pour s'assurer d'obtenir une masse stable en fin d'analyse. Le refroidissement est également réalisé sous balayage d'hydrogène. Le temps est représenté en abscisse du thermogramme (Figure III.33) pour mieux distinguer les différents phénomènes mis en jeu. La décomposition thermique du formiate d'étain sous une atmosphère de dihydrogène pur se déroule en deux étapes notées (1) et (2) sur la Figure III.33 :

- la décomposition du formiate en monoxyde d'étain SnO entre 120 et 220°C,
- la réduction du monoxyde d'étain en étain métallique Sn, à partir de 350-360°C, et pendant le palier à 408°C. On constate que la réduction est plus lente que pour l'oxalate d'étain traité dans les mêmes conditions.

La perte de masse (39,5%) est inférieure à la valeur calculée pour la décomposition d'un formiate pur en métal (43,12%, voir Annexe 2), mais est cohérente avec le taux de monoxyde d'étain (17,5% en masse) présent en début d'analyse qui a été calculé précédemment. La nature métallique du produit final est confirmée par une analyse DRX, en accord avec la fiche 04-0673.

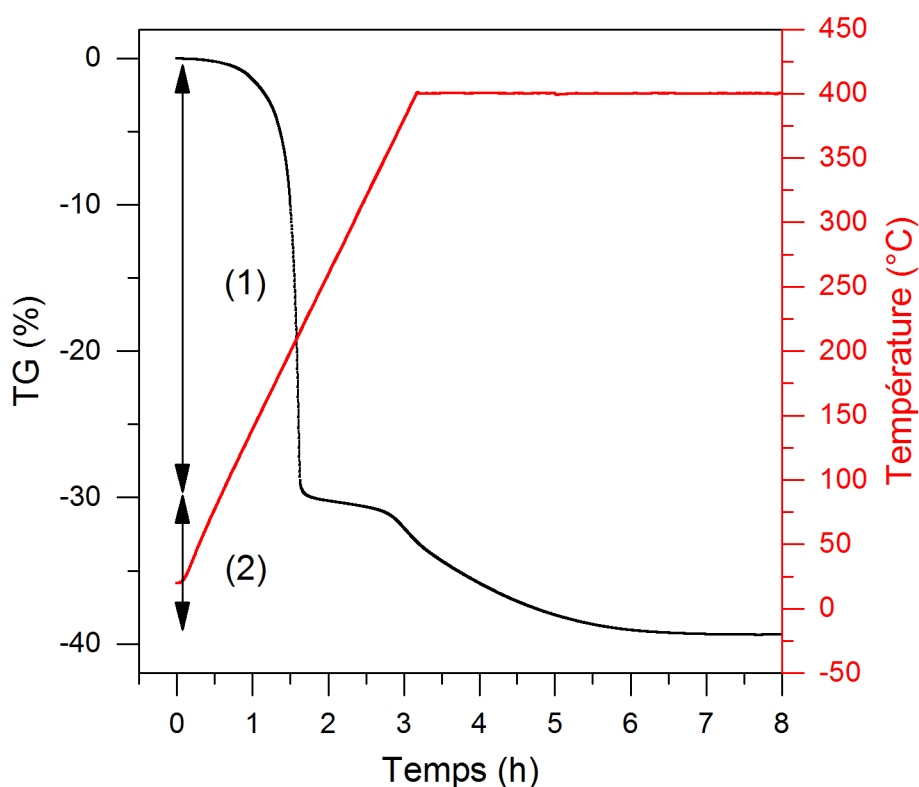


Figure III.33 : Thermogramme relatif à la décomposition du formiate d'étain sous hydrogène

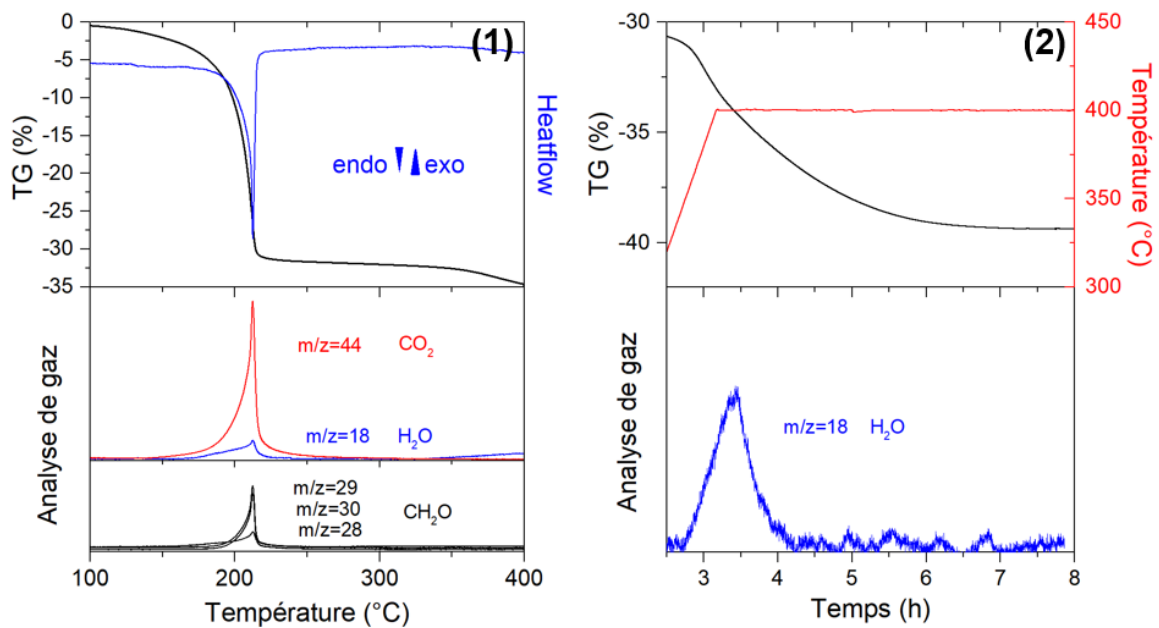


Figure III.34 : Suivi du comportement en température sous hydrogène du formiate d'étain par ATG, ATD et analyse de gaz par spectrométrie de masse : pendant la montée en température (1) pendant le palier à 408°C (2)

La nature des gaz de décomposition du formiate d'étain sous hydrogène a été étudiée par spectrométrie de masse (Figure III.34). Cela permet d'effectuer une comparaison, à la fois avec l'analyse du formiate d'étain sous azote, et avec l'oxalate d'étain sous hydrogène. Les gaz de décomposition sont les mêmes que sous azote (dioxyde de carbone, eau et formaldéhyde). Comme dans le cas de l'oxalate d'étain sous hydrogène, un faible dégagement d'eau lié à la réduction du monoxyde d'étain en métal est enregistré au moment de l'étape (2). Il y a donc deux dégagements d'eau distincts lors du traitement en température sous hydrogène du formiate d'étain. L'hypothèse d'une réoxydation de surface par l'eau résiduelle issue de la réduction de SnO en Sn a déjà été formulée précédemment pour expliquer l'absence de coalescence des petites particules d'étain à une température aussi élevée que 408°C. L'eau issue de la décomposition du formiate d'étain entraînerait un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ plus élevé que dans le cas de l'oxalate d'étain. Cela pourrait expliquer la réduction plus lente du monoxyde SnO , en comparaison avec l'étape (2) de l'analyse de l'oxalate d'étain sous hydrogène dans les mêmes conditions de traitement thermique.

L'observation au MEB de la poudre à des stades différents du traitement thermique sous hydrogène (au début et à la fin du palier à 408°C) apporte le même type d'information que pour l'oxalate d'étain. Au cours de la réduction du monoxyde d'étain, des particules sphériques d'étain de quelques centaines de nanomètres de diamètre sont visibles à la surface des particules de SnO (Figure III.35.a et b). La réduction de SnO en Sn est complète en fin de traitement thermique (Figure III.35.c et d). L'échantillon est constitué intégralement de particules métalliques sphériques. Leur taille varie entre quelques dizaines de nanomètres et 10 μm . Le résultat est semblable à celui obtenu avec l'oxalate d'étain. A cette température de traitement, bien supérieure au point de fusion de l'étain, l'oxydation de surface, due à une réaction entre la surface des particules d'étain et l'eau résiduelle provenant de la réduction du monoxyde d'étain,

joue le rôle de barrière contre la coalescence des gouttes de métal fondu. Il n'y a pas eu d'observation au MET pour ces échantillons.

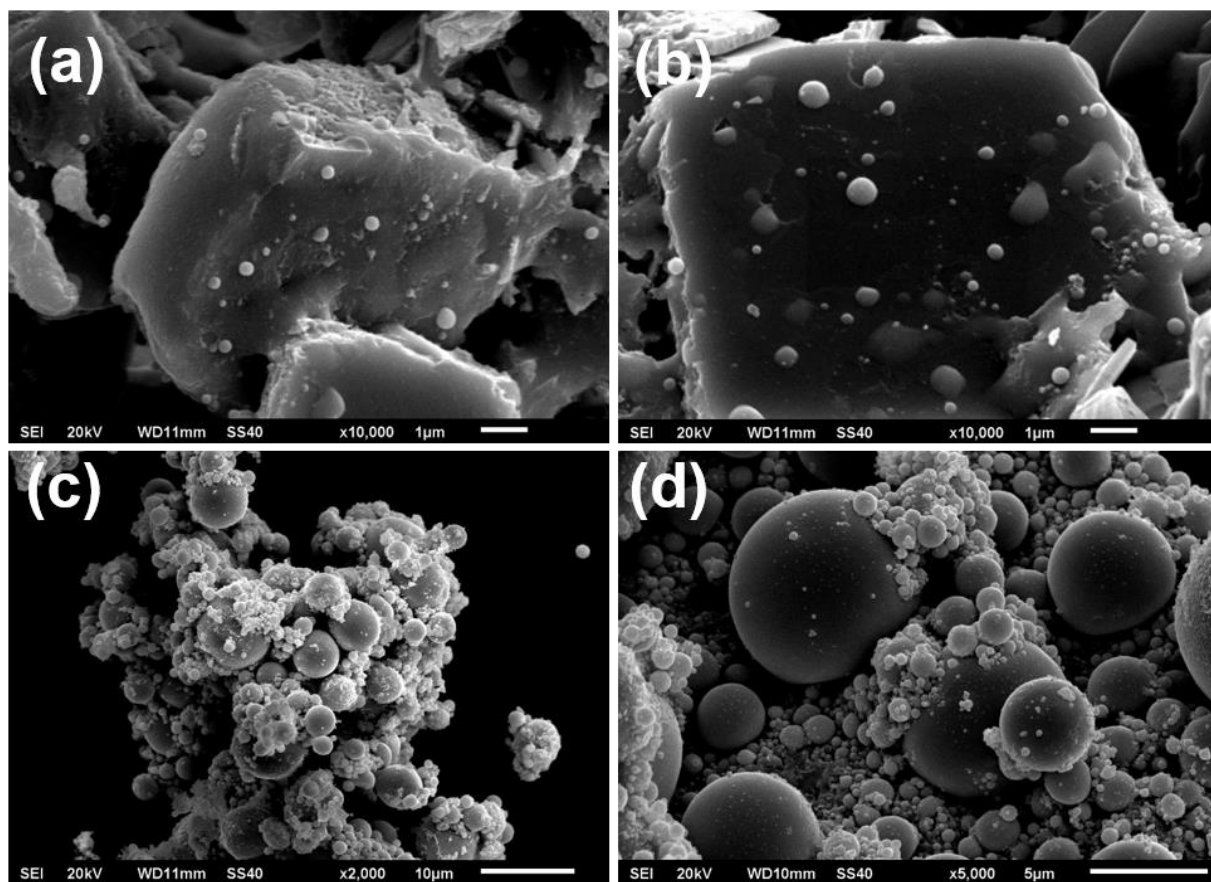


Figure III.35 : Morphologie des particules en cours de traitement thermique du formiate d'étain sous hydrogène (1h à 408°C) (a et b) ; en fin de traitement thermique du formiate d'étain sous hydrogène (5h à 408°C) (c et d)

III.3. Conclusion

Les résultats de l'étude du comportement en température du formiate d'étain ont permis de confirmer une partie des rares travaux issus de la littérature qui laissaient entendre une décomposition naturelle en oxyde d'étain à des températures proches de 200°C. Comme pour l'oxalate d'étain, ce travail a également pu apporter des informations sur le comportement en température du formiate d'étain sous atmosphère réductrice.

On peut mettre en parallèle les résultats de l'étude de la décomposition thermique du formiate d'étain et de l'oxalate d'étain. Selon l'atmosphère, la différence de température de décomposition entre formiate et oxalate varie entre 100 et 150°C. Avec une température de décomposition beaucoup plus basse, le formiate d'étain est plus intéressant que l'oxalate pour les objectifs de la thèse. En revanche, le produit de décomposition sous atmosphère inerte ou réductrice est le même. L'oxalate et le formiate d'étain se décomposent en monoxyde d'étain SnO. Sous atmosphère inerte, une différence de réactivité entre les échantillons de monoxyde a été constatée puisque la dismutation de SnO en Sn₃O₄ et Sn, et de Sn₃O₄ en SnO₂ et Sn est observée autour de 500°C pour le formiate d'étain, mais pas dans le cas de l'oxalate d'étain. Pour les deux précurseurs, l'obtention d'étain sous hydrogène pur est possible en montant jusqu'à 360°C où une réduction lente du monoxyde en métal a lieu et atteint un équilibre après un palier à 408°C.

L'étude du comportement en température du formiate et de l'oxalate d'étain sous hydrogène confirme la stabilité de la liaison Sn-O dans ces familles de composés (oxalate et formiate). Les essais effectués n'ont pas permis de trouver la voie pour obtenir de petites particules d'étain à basse température ($T < 250^\circ\text{C}$), qui était un des objectifs des travaux de thèse.

On notera enfin que, d'après les analyses thermogravimétriques, le formiate d'étain étudié tend à se transformer progressivement en oxyde dès la température ambiante. L'utilisation de composés de ce type pour une application technologique nécessiterait donc probablement un stockage à basse température et sous atmosphère inerte.

IV. Etude des oxalates de bismuth

Ce chapitre est consacré à l'étude des conditions de synthèse et du comportement en température de différents oxalates de bismuth. Contrairement aux composés à base d'étain étudiés et décrits dans le chapitre précédent, les carboxylates de bismuth sont susceptibles d'exister sous plusieurs formes que l'on peut distinguer par la formule chimique, la structure cristalline et la morphologie de leurs particules (cf. I.3.4). Dans ce travail, deux de ces variétés ont été isolées et comparées, tant sur le plan des propriétés physico-chimiques que sur celui de la décomposition thermique sous différentes atmosphères. La nature du composé obtenu étant dépendante des conditions d'élaboration (concentrations des réactifs et acidité du milieu réactionnel), une part plus importante du travail a été consacrée aux paramètres de synthèse, en comparaison avec le Chapitre III.

IV.1. Synthèse

D'après la littérature, les oxalates de bismuth sont obtenus par précipitation entre le nitrate de bismuth (III) et l'acide oxalique. Un certain nombre de composés est décrit dans la littérature (cf. I.3.4.2), avec des formules chimiques et des taux d'hydratation différents. Les détails sur les conditions de synthèse et le degré de connaissance des propriétés physico-chimiques des oxalates de bismuth varient beaucoup d'une publication à l'autre. Comme il a été expliqué dans le Chapitre I, le paramètre qui semble être essentiel dans la maîtrise de la synthèse d'une variété d'oxalate de bismuth ou d'une autre est le pH du milieu réactionnel. Le pH de la solution de nitrate de bismuth (III) est aussi important car le nitrate n'est pas soluble dans l'eau. L'acide nitrique dilué permet de solubiliser le nitrate de bismuth. A un pH supérieur à 1, une hydrolyse des sels de bismuth a lieu et mène à la formation de composés de type $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ qui donnent une couleur blanchâtre à la solution. A un tel pH, c'est un oxalate de bismuth « basique », ou hydroxyoxalate de bismuth qui précipite en présence d'ion oxalate.^{144,193} La synthèse d'oxalate de bismuth a été brièvement étudiée au CIRIMAT dans le cadre de travaux sur le dopage d'oxyde de zinc pour l'élaboration de varistances (Thèse d'Isabelle Guy¹⁹⁴, 1995).

Le protocole mis en place dans cette thèse s'est fortement inspiré des travaux de Tortet *et al.*¹⁶⁸ dans la perspective d'isoler une variété hydratée (échantillons OxBi1 et OxBi2) et une variété anhydre d'oxalate de bismuth (échantillon OxBi3). Pour cela, le pH du milieu réactionnel a été volontairement modifié pour favoriser la précipitation d'un composé ou d'un autre. A titre de comparaison, des essais de synthèse ont également été effectués sans action sur le pH du milieu (OxBi4 et OxBi5) ainsi qu'en milieu alcoolique (OxBi5).

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales de synthèse des échantillons d'oxalate de bismuth

		Echantillon			
		OxBi1 OxBi2	OxBi3	OxBi4	OxBi5
Rapport Bi/C₂O₄		2/3	1/1	1/1	2/3
Solution					
A	Réactif	Bi(NO ₃) ₃ ,5H ₂ O			
	Solvant	HNO ₃ 1M	HNO ₃ 1M	HNO ₃ 1M	EtOH + HNO ₃
B	Réactif	H ₂ C ₂ O ₄ ,2H ₂ O			
	Solvant	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	EtOH
C	Solvant	H ₂ O + HNO ₃ concentré	H ₂ O + NH ₄ OH concentré	H ₂ O	EtOH
	pH modifié	<1	>7	≈1	≈1
Composé obtenu		Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ,7H ₂ O	Bi(C ₂ O ₄)OH	mélange	mélange

Le nitrate de bismuth (III) est solubilisé dans de l'acide nitrique 1M (solution A, concentration : 0,2M). L'acide oxalique est solubilisé dans l'eau (solution B, concentration : 0,3M). Une troisième solution aqueuse C est préparée pour servir de milieu de précipitation. Son pH est contrôlé par ajout d'acide nitrique ou d'ammoniaque, en fonction du composé que l'on cherche à synthétiser. Les solutions A et B sont ajoutées simultanément à la solution C sous agitation constante (300 tours/min). Le goutte-à-goutte est réglé par une pompe péristaltique (débit : 40 mL/min). Les points d'addition des solutions A et B sont dispersés. Le pH décroît jusqu'à 1 au moment de la précipitation. L'ajout d'HNO₃ permet de l'amener à une valeur inférieure à 1. Pour s'assurer d'une valeur du pH supérieure à 7, l'ammoniaque est ajoutée avant, pendant et après la précipitation. En effet le pH chute au moment de l'ajout des solutions A et B. Une étape d'une heure de mûrissement sous agitation est effectuée. Le précipité est ensuite lavé plusieurs fois à l'éthanol. La solution est centrifugée afin de séparer le précipité des eaux mères. Les poudres sont séchées à l'air ambiant plutôt qu'à l'étuve pour éviter la modification du taux d'hydratation des composés.

Pour un pH inférieur à 1 et avec un excès de 10% de solution d'acide oxalique, les échantillons **OxBi1** et **OxBi2** ont été obtenus. Pour un pH supérieur à 7 et avec un excès de 10% de solution de nitrate de bismuth, l'échantillon obtenu est appelé **OxBi3**. Lorsque le pH du milieu réactionnel (pH ≈ 1) n'est pas modifié et qu'un excès de 10% de solution de nitrate de bismuth est apporté, l'échantillon est appelé **OxBi4**. Un autre essai de synthèse a été effectué sans modification du pH et en remplaçant l'eau par l'éthanol dans les solutions A, B et C. Aucune précipitation n'a lieu au moment de l'ajout des solutions A et B à la solution C. La précipitation n'a lieu que lorsqu'on ajoute de l'eau au milieu réactionnel. Le précipité est alors appelé **OxBi5**.

IV.2. Caractérisation structurale

IV.2.1. Diffraction des rayons X par la poudre

L'analyse DRX des différents échantillons d'oxalate de bismuth permet de distinguer les composés synthésés, qu'ils soient purs ou sous forme de mélange de phases (Figure IV.1 et Figure IV.2).

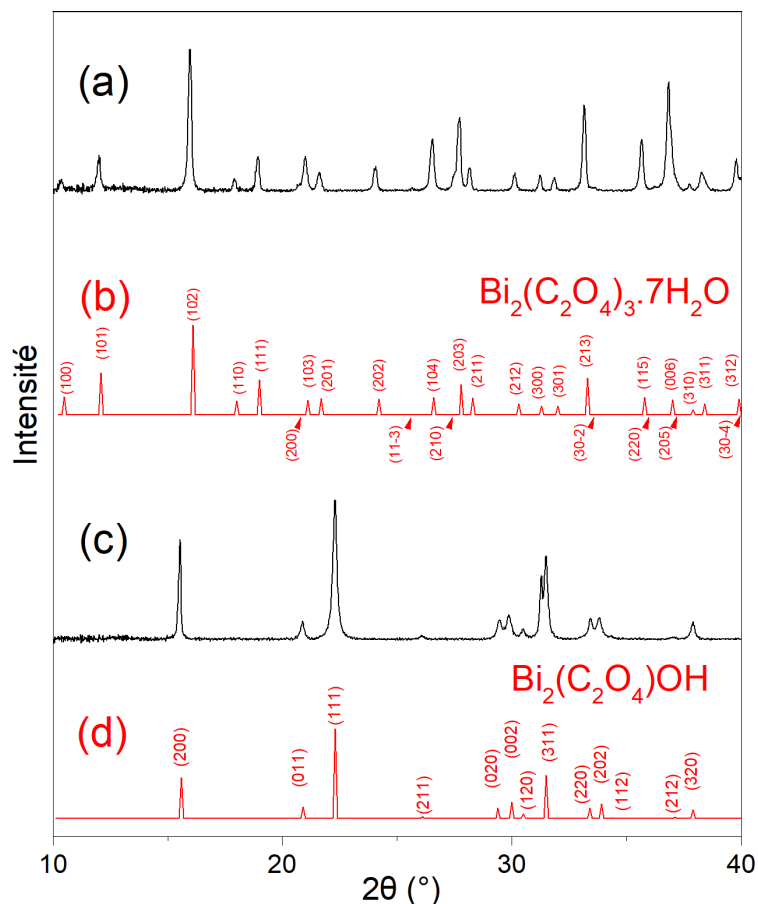


Figure IV.1 : Diffractogrammes des échantillons d'oxalate de bismuth : (a) OxBi1 et OxBi2, (b) Référence Tortet *et al.*¹⁶⁸, l'indexation des plans (hkl) non déterminés dans la littérature a été effectuée à partir de la maille du composé, (c) OxBi3, (d) Référence ICSD 419313¹⁶⁷

Les échantillons OxBi1 et OxBi2 ont le même diffractogramme (Figure III.1.a). Il est en accord avec les résultats de Tortet *et al.*¹⁶⁸ pour l'oxalate heptahydraté $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Il n'existe pas de fiche de référence pour ce composé mais Tortet *et al.*¹⁶⁸ ont déterminé les paramètres d'une maille hexagonale par affinement à partir de données de DRX par la poudre ($a = 9,932(2)$ Å, $c = 14,635(3)$ Å). De petits pics de diffraction et épaulements présents sur le diffractogramme expérimental d'OxBi1 et OxBi2 n'ont pas été rapportés par Tortet *et al.*¹⁶⁸. Le logiciel VESTA¹⁸⁸ permet de calculer la position théorique des pics de diffraction à partir des paramètres de maille et de la symétrie du cristal. Les pics supplémentaires ont ainsi pu être attribués au composé $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et associés aux indices h,k,l correspondants (Figure III.1.b). Le prélèvement d'un cristal au sein de l'échantillon OxBi2 a permis l'affinement de la structure du composé par DRX par le monocristal (cf. IV.2.2).

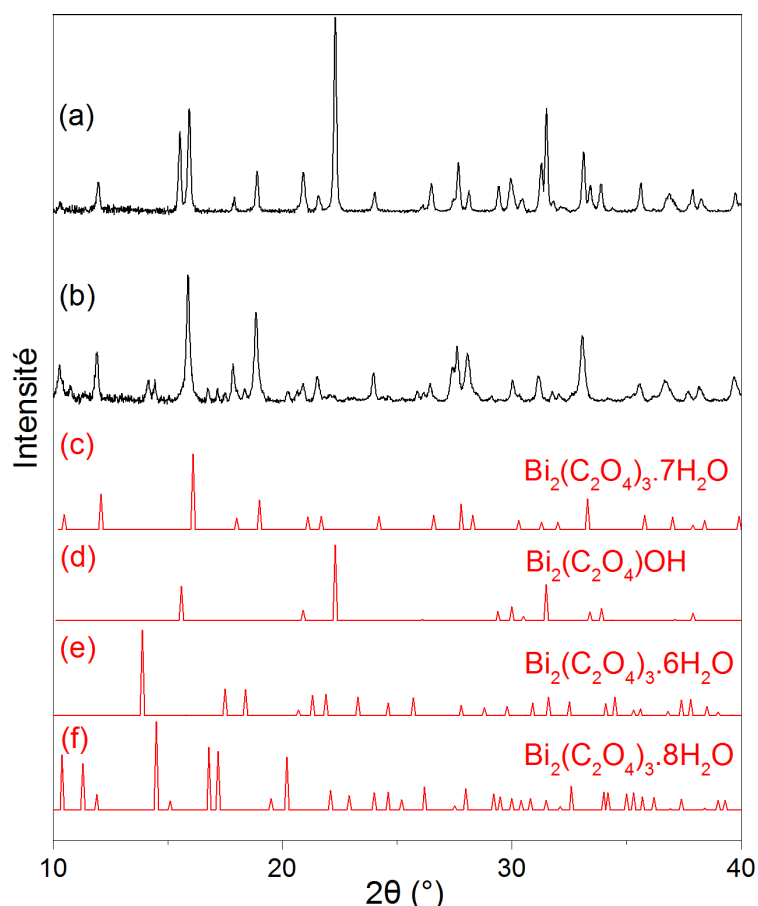


Figure IV.2 : Diffractogrammes des échantillons d'oxalate de bismuth : (a) OxBi4 (b) OxBi5 (c) Référence Tortet *et al.*¹⁶⁸ (d) Référence ICSD 419313¹⁶⁷ (e) Référence ICSD 281570⁹² (f) Référence ICSD 281571⁹²

L'échantillon OxBi3 correspond à l'hydroxyoxalate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (Figure III.1.c). Les données sont à la fois en accord avec les résultats de Tortet *et al.*¹⁶⁸ (affinement des paramètres de maille à partir de données sur poudre, maille orthorhombique, $a = 11,427 \text{ \AA}$, $b = 6,072 \text{ \AA}$ et $c = 5,971 \text{ \AA}$) et avec la fiche de référence ICSD 419313¹⁶⁷, issue de données de DRX par le monocristal (groupe d'espace $Pnma$, $a = 11,4479(3) \text{ \AA}$, $b = 6,0853(2) \text{ \AA}$ et $c = 5,9722(2) \text{ \AA}$).

L'échantillon OxBi4 est un mélange des deux composés cités précédemment. Le pH du milieu réactionnel situé autour de 1 n'a pas été modifié. Cela a entraîné la précipitation simultanée de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, stable à $\text{pH} < 1$ et de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$, stable à $\text{pH} > 1$.

L'échantillon OxBi5 est principalement constitué de l'oxalate de bismuth heptahydraté mais un ensemble de petits pics de diffraction supplémentaires montre qu'une partie minoritaire a précipité sous des formes hydratées différentes : hexahydratée et octahydratée, en accord avec les fiches ICSD 281570 et 281571⁹². La littérature ne décrit pas les conditions expérimentales qui favorisent la formation des deux derniers composés. Les auteurs (Polla *et al.*¹⁷⁰ et Kolitsch⁹²) de l'affinement des deux structures cristallines affirment même avoir obtenu ces

deux formes simultanément et choisi au sein d'un même échantillon deux cristaux de morphologies différentes pour l'analyse DRX par le monocristal.

Deux composés ont donc été isolés lors du travail de synthèse : $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (échantillons OxBi1 et OxBi2) et $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (échantillon OxBi3). L'échantillon OxBi2 a été étudié par DRX sur monocristal (cf. IV.2.2). Les échantillons OxBi1 et OxBi3 ont fait l'objet d'une comparaison au niveau du comportement en température (cf. IV.5).

IV.2.2. Diffraction des rayons X par le monocristal de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

L'observation au microscope optique (Figure IV.3) et au MEB (Figure IV.8.c et d) de l'échantillon OxBi2 ne poussait pas à croire que les particules d'oxalate de bismuth étaient adaptées à une acquisition de données de DRX par le monocristal. La qualité de l'analyse risquait d'être limitée à cause :

- de la faible taille des cristaux ($< 50 \mu\text{m}$). Les cristaux analysés par DRX sont généralement de l'ordre de la centaine de micromètres,
- de l'aspect des particules dont l'observation en tranche semble révéler un empilement lamellaire.

Un cristal sélectionné pour l'acquisition des données de diffraction des rayons X a toutefois permis la résolution de la structure cristalline puis l'affinement du modèle structural. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le service de Diffraction des Rayons X de l'Institut de Chimie de Toulouse.

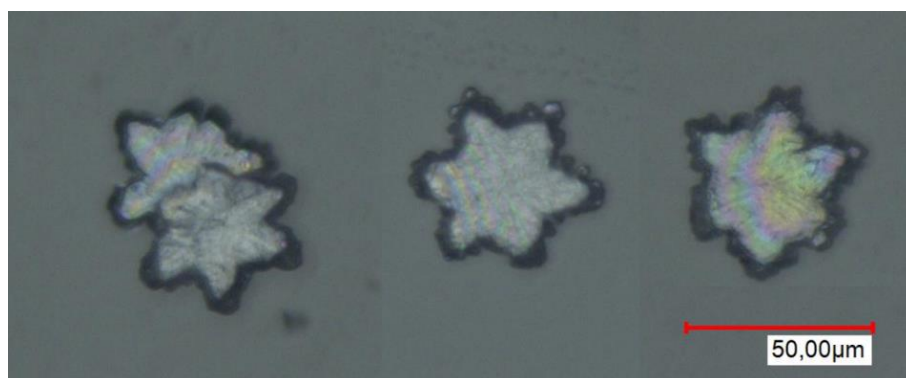


Figure IV.3 : Observation au microscope optique des particules d'oxalate OxBi2

Les paramètres de maille sont en accord avec ceux affinés par Tortet *et al.*¹⁶⁸ à partir de données de diffraction par la poudre (Tableau III.1). Il n'existe pas de fiche de référence pour cette forme d'oxalate de bismuth et la structure (positions des atomes dans la maille, longueurs de liaisons,...) n'a jamais été décrite avant ce travail. La représentation graphique de la structure a été effectuée à l'aide du logiciel VESTA¹⁸⁸ (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*). L'oxalate de bismuth heptahydraté possède une maille contenant deux types d'atomes de bismuth différents. Chaque atome de bismuth est entouré de neuf atomes d'oxygène. Sept d'entre eux proviennent de quatre ligands oxalates différents et les deux autres appartiennent à deux molécules d'eau (Figure IV.4). Les atomes notés O(6) et O(12), appartenant à des ligands oxalates, sont liés aux deux atomes de bismuth (Figure IV.4). On parle de ligand oxalate bis-bidentate. Les polyèdres de coordination BiO_9 sont peu déformés,

ce qui signifie que le doublet non liant du bismuth n'est pas stériquement actif.^{92,167} Un cristal non centrosymétrique, tel que celui qui est décrit ici, est susceptible de manifester un phénomène de macle (un assemblage de plusieurs cristaux de même nature reliés par une opération de symétrie) par inversion. Le paramètre de Flack¹⁹⁵ est un nombre compris entre 0 et 1 qui est affiné pour déterminer la configuration absolue d'un modèle structural. La valeur de 0,46(2) obtenue dans ce travail est proche de ½. Elle laisse supposer une macle racémique, *i.e.* un mélange en proportions égales d'énantiomères. De ce point de vue, les Figures IV.4 à 6 sont représentatives d'un seul des deux énantiomères présents dans le cristal analysé.

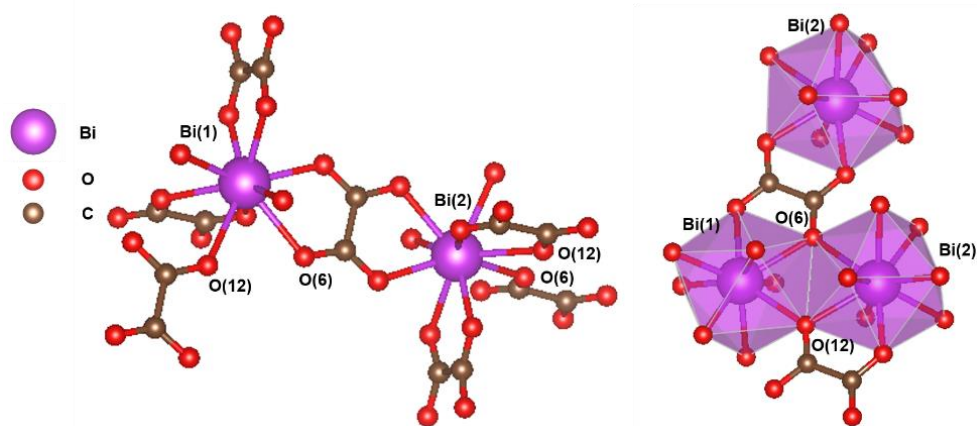


Figure IV.4 : Connectivité au sein de l'oxalate de bismuth heptahydraté

Les différents atomes de bismuth sont liés entre eux par des ligands oxalates bis-bidentates afin de former des chaînes en zig-zag le long des axes *a* et *b*. Ces chaînes sont elles-mêmes interconnectées pour former des couches 2D qui s'empilent le long de l'axe *c* (Figure IV.5). L'une d'entre elles est représentée par projection sur le plan *ab* (Figure IV.6). Les couches sont liées entre elles par les ions oxalates bis-bidentates, créant ainsi un réseau tridimensionnel. Les longueurs de liaisons Bi-O moyennes (2,51 Å) sont équivalentes à celles mesurées pour les autres types d'oxalate de bismuth hydraté⁹² et pour l'hydroxyoxalate de bismuth¹⁶⁷. Trois autres molécules d'eau, qui peuvent être considérées comme très faiblement liées, sont situées à des distances plus importantes (à 4,54 Å en moyenne de Bi(1) et à 4,40 Å de Bi(2)). En tenant compte des deux types de molécules d'eau différents dans la structure, la formule du composé peut être réécrite comme $[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 4\text{H}_2\text{O}], 3\text{H}_2\text{O}$. Le détail des résultats de l'affinement (positions des atomes, facteurs de déplacement atomique, longueurs de liaisons) est donné en Annexe 6.

Tableau IV.2 : Comparaison des résultats de l'affinement de structure de l'échantillon OxBi2 avec la maille décrite par Tortet *et al.*¹⁶⁸

	OxBi2 $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Tortet <i>et al.</i> ¹⁶⁸ (affinement sur poudre)
Groupe d'espace	$P3_1$ (n°144)	-
a (Å)	9,945(6)	9,932(2)
c (Å)	14,605(9)	14,635(3)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	120	120
V (Å ³)	1250,9(8)	1250,25
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3,22	3,32(1)

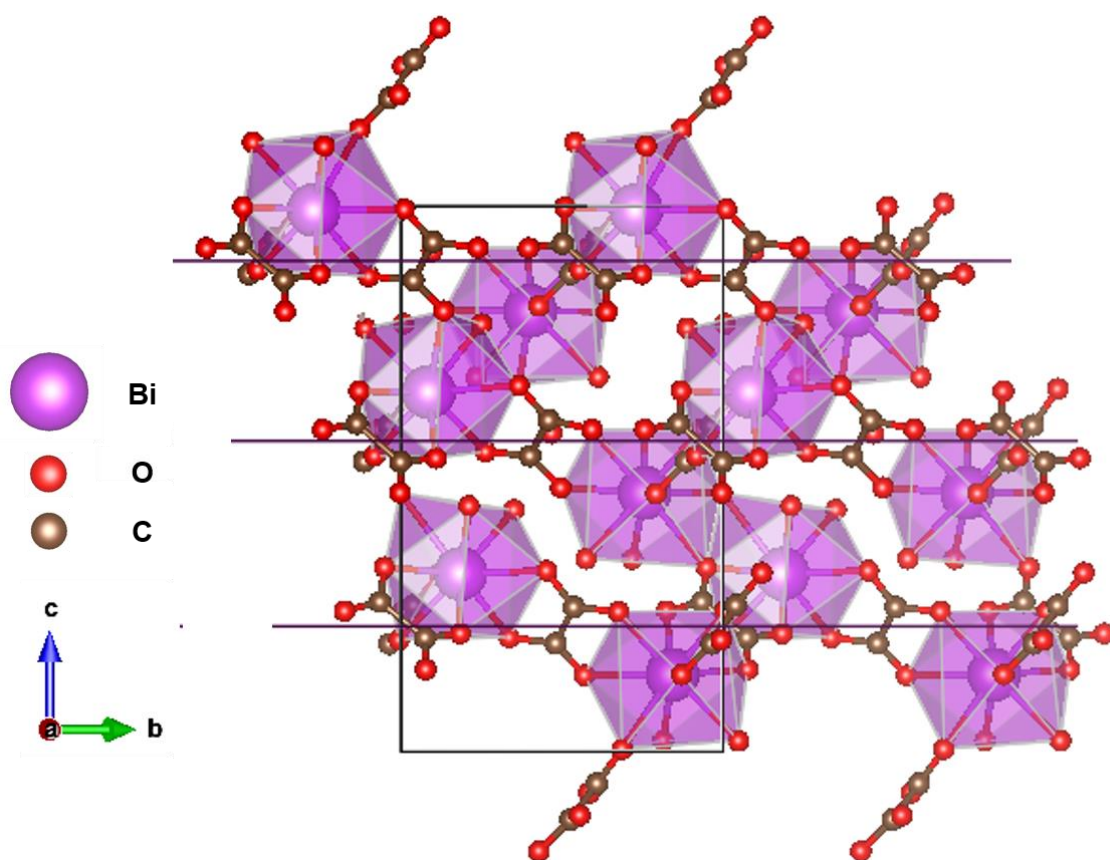


Figure IV.5 : Superposition des couches 2D dans la maille de l'oxalate de bismuth heptahydraté, projection le long de l'axe a

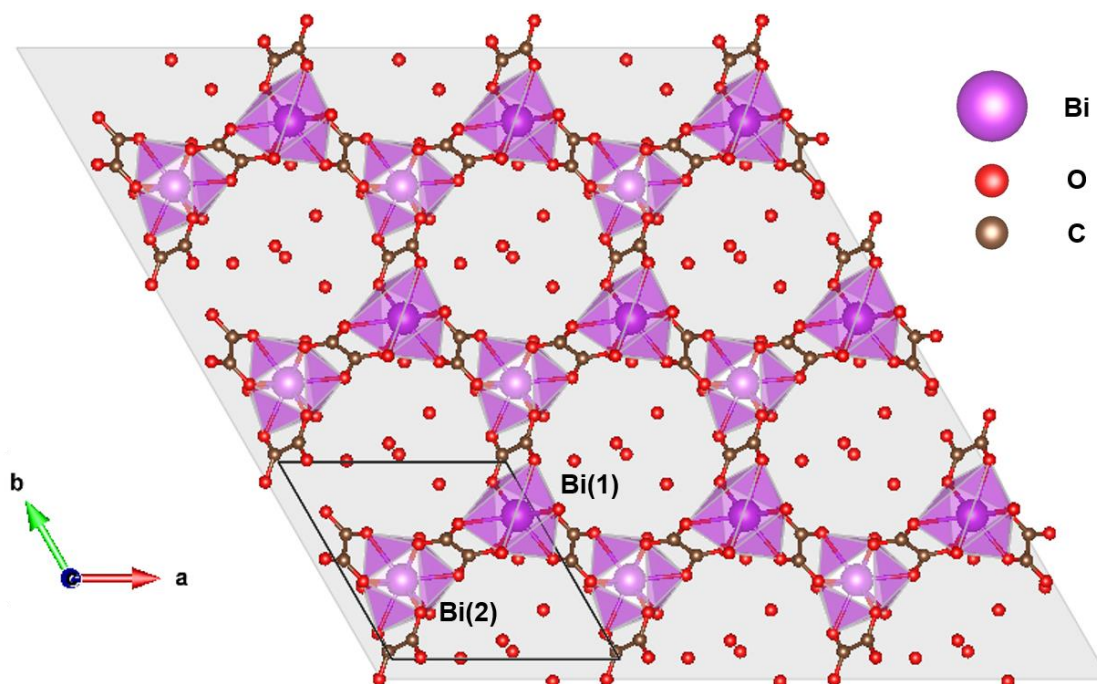


Figure IV.6 : Arrangement des polyèdres Bi-O à l'intérieur d'une des couches de la structure de l'oxalate de bismuth heptahydraté, projection sur le plan ab . Les atomes d'oxygène isolés appartiennent à des molécules d'eau considérées comme libres.

IV.2.3. Spectroscopie infrarouge

Les modes de vibration caractéristiques de différents oxalates de bismuth hydratés ainsi que ceux de l'hydroxyoxalate de bismuth ont déjà été rapportés dans la littérature.¹⁶⁸ Cela nous permet d'identifier les différents signaux associés aux composés $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. Les bandes entre 3700 et 2500 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation $\nu_{\text{O-H}}$. Entre 1710 et 700 cm^{-1} , on retrouve les signaux caractéristiques de l'anion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et des vibrations de la liaison Bi-O. Pour l'échantillon OxBi3, Tortet *et al.*¹⁶⁸ ont associé plusieurs bandes, absentes sur le spectre d'OxBi1, aux modes de vibration liés aux groupements Bi-O-H dans l'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$: les modes d'élongation $\nu_{\text{Bi-O-H}}$ (2740 et 2160 cm^{-1}) et un mode de déformation dans le plan $\delta_{\text{Bi-O-H}}$ (1084 cm^{-1}). En effet, la structure cristalline de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$, décrite par Rivenet *et al.*¹⁶⁷, a la particularité de comporter des groupements hydroxyl qui relient les polyèdres de coordination BiO_6E entre eux (E étant le doublet non liant du bismuth).

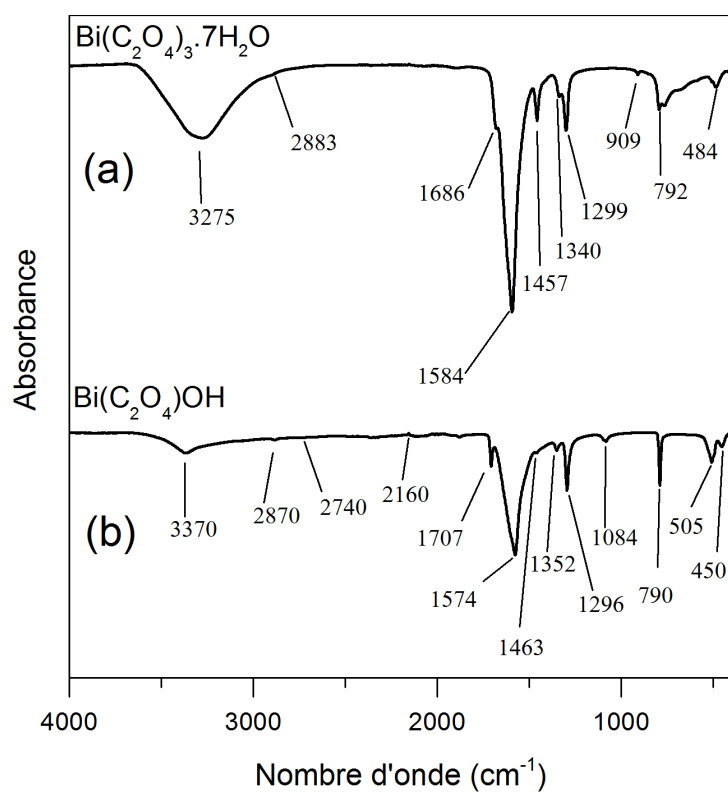


Figure IV.7 : Spectres IR des oxalates de bismuth OxBi1 (a) et OxBi3 (b)

Tableau IV.3 : Données IR des oxalates de bismuth et attribution des bandes¹⁶⁸

	OxBi1 $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	OxBi3 $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$
Mode de vibration IR	Nombre d'onde (cm^{-1})	
Elongation $\nu_{\text{O-H}}$	3275	3370
Combinaison	1584 + 1299 = 2883	1574 + 1296 = 2870
Elongation $\nu_{\text{Bi-O-H}}$	-	2740
		2160
Elongation $\nu_{\text{C=O}}$	1686 (épaulement) 1584	1707 1574
Elongation $\nu_{\text{C-O}}$ et $\nu_{\text{C-C}}$	1457 1340	1463 1352
Elongation $\nu_{\text{C-O}}$ et déformation $\delta_{\text{O-C=O}}$	1299	1296
Déformation dans le plan $\delta_{\text{Bi-O-H}}$	-	1084
Elongation $\nu_{\text{C-O}}$ et déformation $\delta_{\text{O-C=O}}$	909	902
Déformation $\delta_{\text{O-C=O}}$ et élongation $\nu_{\text{Bi-O}}$	792	790
Elongation $\nu_{\text{Bi-O}}$ et $\nu_{\text{C-C}}$	484	505
Elongation $\nu_{\text{Bi-O}}$ et déformation de cycle $\delta_{\text{Bi-O}}$		450

IV.3. Analyse morphologique

La morphologie des particules d'OxBi1 et OxBi3 est en accord avec des résultats déjà publiés. Il n'existe dans la littérature qu'un résultat d'analyse morphologique de l'oxalate $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Figure I.14.b¹⁶⁸). La poudre OxBi1 obtenue dans ce travail est constituée d'empilements de plaquettes de 10 à 20 microns avec une forme hexagonale (Figure IV.8.a et b). La forme en étoile des particules OxBi2, en revanche, est nouvelle. La différence de taille par rapport à OxBi1 laisse supposer un temps de croissance plus long, bien que les deux échantillons aient été préparés dans les mêmes conditions (concentrations, temps de précipitation et de mûrissement, séchage et lavage).

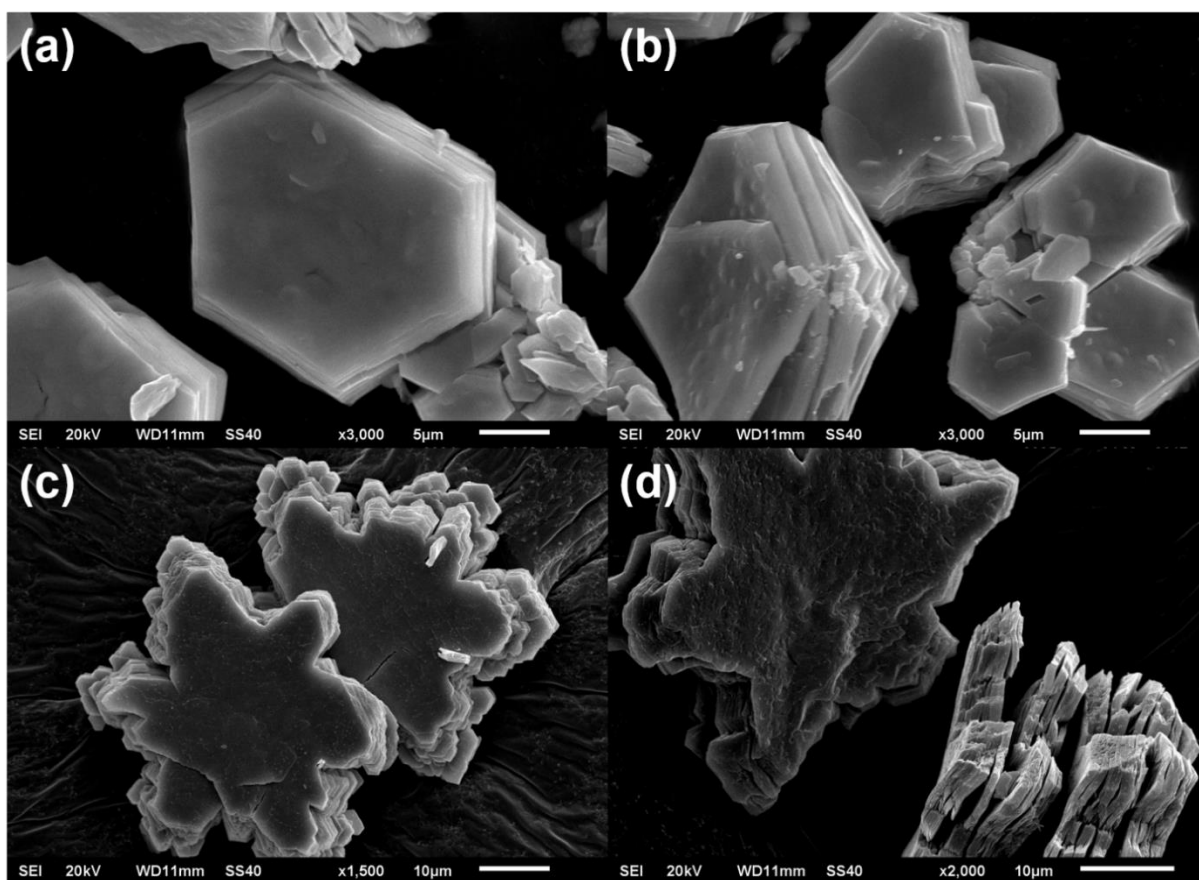


Figure IV.8 : Morphologie des particules des échantillons d'oxalate $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: (a et b) OxBi1, (c et d) OxBi2

Les résultats de travaux sur $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sont plus nombreux.^{150,152,154,168} L'échantillon OxBi3 et ceux qui sont décrits dans la littérature ont en commun la forme aciculaire de leurs particules. Dans ce travail, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ a été obtenu sous forme de bâtonnets de quelques microns de long et de quelques centaines de nanomètres de diamètre, agglomérés en fagots (Figure IV.9).

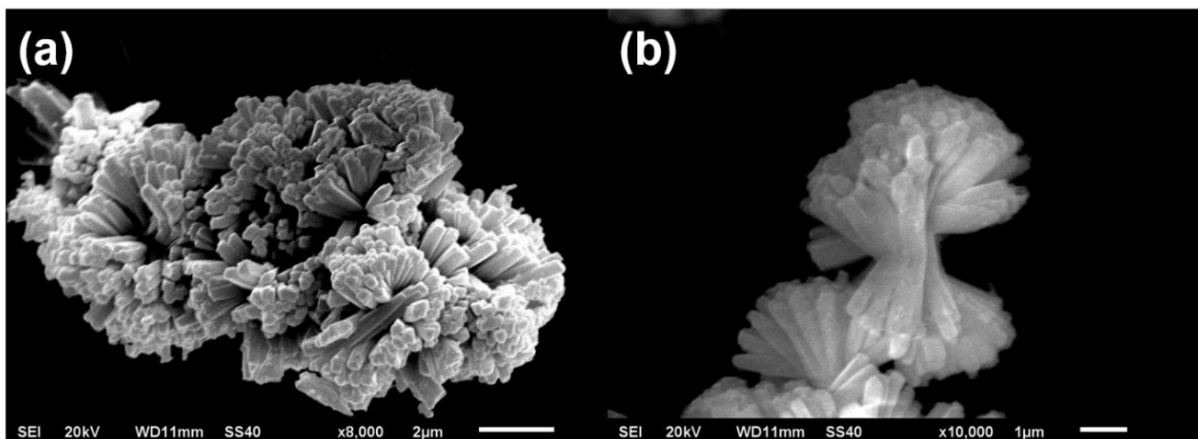


Figure IV.9 Morphologie des particules de l'échantillon d'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$: (a et b) OxBi3

En ce qui concerne les deux derniers échantillons, plusieurs morphologies de particules ont été mises en évidence. Les agrégats de l'échantillon OxBi4 sont composés à la fois de plaquettes et de bâtonnets intimement mélangés (Figure IV.10.a et b). Les plaquettes sont caractéristiques de la forme heptahydratée de l'oxalate de bismuth (cf. Figure IV.8) et les bâtonnets témoignent de la présence de l'hydroxyoxalate de bismuth. Ces observations sont en accord avec l'analyse DRX (Figure IV.2.a). Ces résultats confirment qu'un maintien du pH autour de 1 ne favorise pas une forme d'oxalate de bismuth par rapport à une autre.

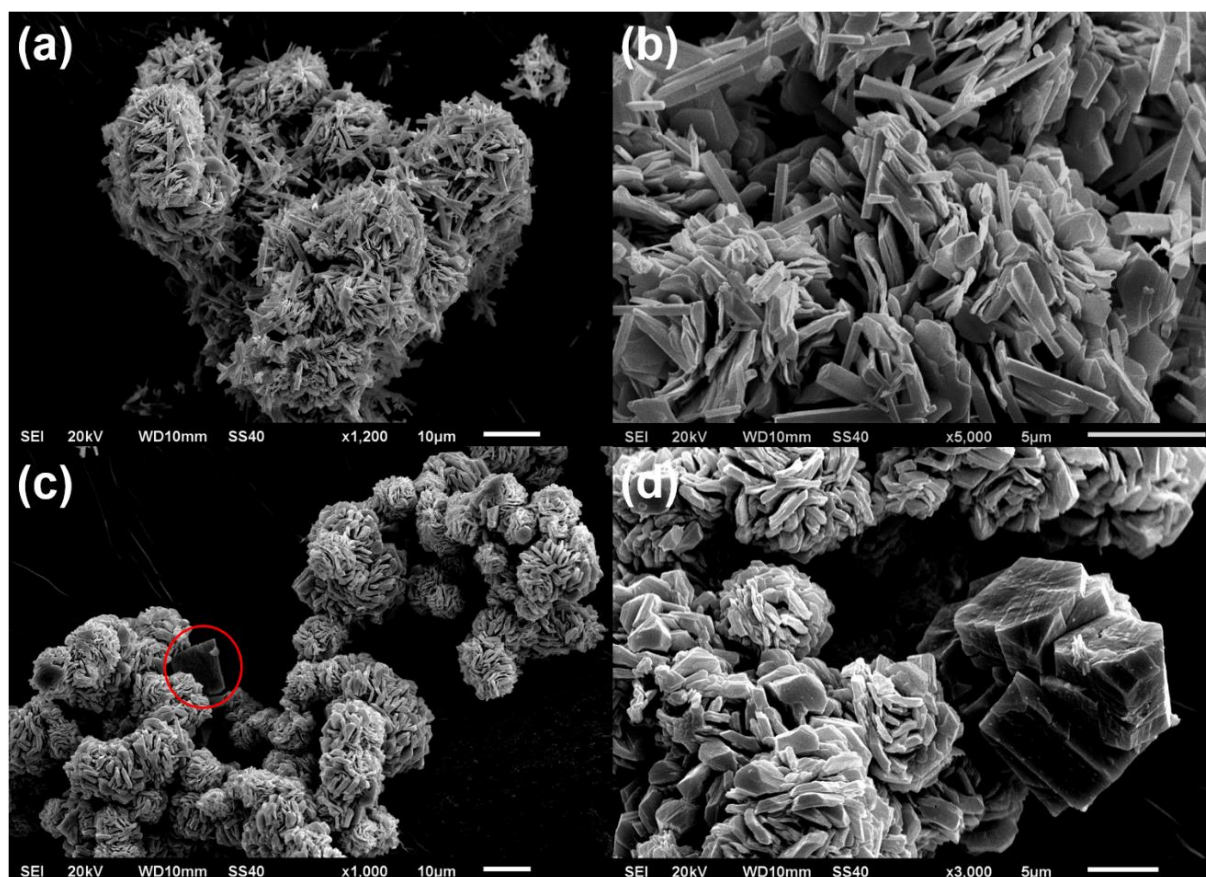


Figure IV.10 : Morphologie des particules des échantillons d'oxalate de bismuth : (a et b) OxBi4 , (c et d) OxBi5

Pour l'échantillon OxBi5, la majorité des particules observées correspond à des agrégats de plaquettes caractéristiques de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. On distingue toutefois une deuxième morphologie tabulaire (entourée en rouge sur la Figure IV.10.c et mieux visible sur la Figure IV.10.d) qui rappelle la forme hexahydratée de l'oxalate de bismuth.^{150,168} Elle témoigne de la présence minoritaire d'une autre variété hydratée d'oxalate de bismuth dans l'échantillon, ce qui a été constaté par analyse DRX (Figure IV.2.b). Une troisième morphologie, caractéristique de l'oxalate de bismuth octahydraté, mis en évidence par DRX, n'a en revanche pas été observée.

IV.4.Effets du lavage et du séchage des oxalates de bismuth

Le protocole détaillé précédemment privilégie une étape de lavage à l'éthanol, plutôt qu'à l'eau, conformément à la méthode de synthèse de Tortet *et al.*¹⁶⁸. Le choix du liquide de lavage n'a cependant pas été justifié dans cette publication. Des essais de lavage à l'eau ou à l'éthanol ont également été effectués sur les échantillons OxBi1 et OxBi3 pour évaluer l'influence du milieu liquide utilisé pour laver les poudres d'oxalate. Pour OxBi3, aucune différence de phase cristalline ou de morphologie n'a été engendrée par un lavage à l'eau ou à l'éthanol. En revanche, le lavage à l'eau a entraîné une modification partielle de l'échantillon OxBi1 et la formation d'une deuxième phase stable à $\text{pH} > 1$: l'hydroxyoxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$, identifiable grâce à sa morphologie aciculaire caractéristique (Figure IV.11.a et b) et à ses petits pics de diffraction (Figure IV.11.c).

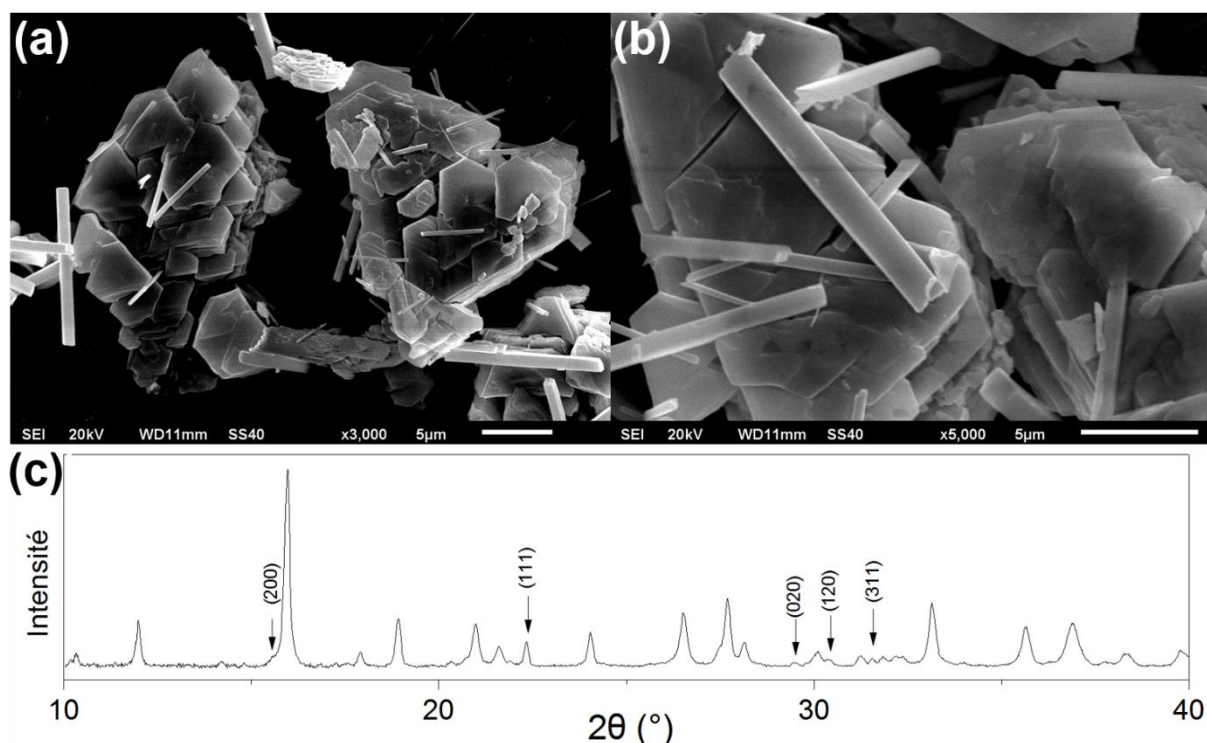


Figure IV.11 : (a et b) Morphologie des particules d'oxalate OxBi1 après lavage à l'eau, (c) apparition des pics de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sur le diffractogramme de l'échantillon OxBi1 après lavage

Au terme des lavages, le protocole comporte une étape de séchage à l'air libre et à température ambiante. Ce choix découle de résultats d'essais de séchage à l'étuve à 80°C. Le séchage à l'étuve n'a pas d'effet sur la phase cristalline ou la morphologie de l'échantillon OxBi3 qui est constitué d'un composé anhydre. En revanche, le séchage à 80°C a entraîné une perte de masse de 11,1% pour l'échantillon OxBi1 dont la formule chimique est $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (cf. IV.2.1). Cette déshydratation correspond au départ de 5 molécules d'eau du composé et modifie son diffractogramme (Figure IV.12.c). L'oxalate de bismuth dihydraté est très mal cristallisé. Il n'a pas été possible d'associer les quelques pics de diffraction mis en évidence à une structure connue d'oxalate de bismuth.

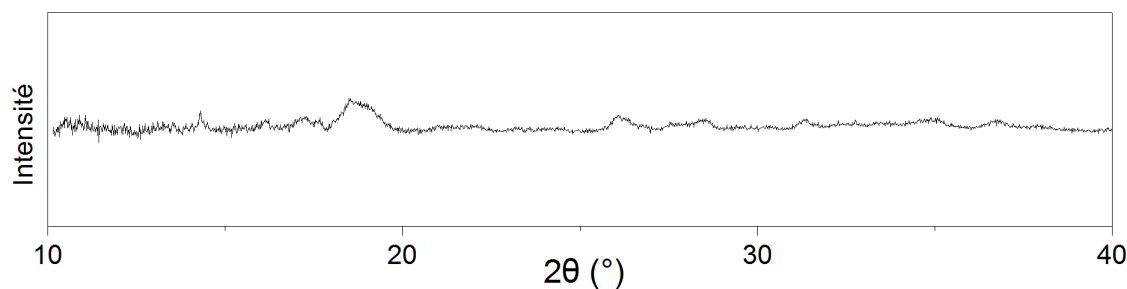


Figure IV.12 : Diffractogramme de l'échantillon OxBi1 après séchage à l'étuve à 80°C

L'échantillon d'OxBi1 déshydraté a été exposé à l'air ambiant pendant une semaine et n'a pas récupéré l'eau de constitution perdue pendant le séchage à l'étuve. En revanche, la mise en solution de cet échantillon pendant une semaine a entraîné une transformation du composé. Dans l'eau distillée, l'oxalate de bismuth récupère son eau de constitution et une partie se transforme en hydroxyoxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. L'échantillon qui en résulte est comparable à l'oxalate OxBi1 qui a été lavé à l'eau (Figure IV.11). En revanche, dans une solution faiblement concentrée d'acide oxalique 0,05M, la formation de l'hydroxyoxalate est empêchée. Le composé récupéré après l'évaporation de la solution est l'oxalate de bismuth heptahydraté.

IV.5. Comportement en température

Le comportement en température des deux variétés d'oxalate de bismuth qui ont été isolées a été étudié sous plusieurs atmosphères. La dépendance de la nature du produit solide de décomposition des oxalates de métaux vis-à-vis de l'atmosphère est connue grâce à la littérature. Les travaux sur la décomposition des oxalates de bismuth, seuls ou sous forme d'oxalates mixtes, ont été systématiquement menés sous air. La formation de bismuth métallique pur a de même été rarement étudiée par le passé.^{163,164,173} Le comportement en température des oxalates $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (OxBi1) et $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (OxBi3) sous azote et sous hydrogène n'a en outre jamais été publié avant ces travaux de thèse.

IV.5.1. Décomposition sous air

Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O (échantillon OxBi1) - D'après le thermogramme obtenu sous air (Figure IV.13.a), la déshydratation endothermique de l'oxalate a lieu en deux étapes entre la température ambiante et 220°C. La première correspond au départ de cinq molécules d'eau et la deuxième au départ des deux molécules d'eau restantes. Ce résultat n'est pas cohérent avec les deux types de molécules d'eau (trois faiblement liées et quatre fortement liées) déterminés par résolution de structure. C'est toutefois en accord avec le thermogramme publié par Tortet *et al.*¹⁶⁸ Les mêmes auteurs ont également étudié la décomposition de l'oxalate de bismuth hexahydraté dont la déshydratation (départ de quatre molécules d'eau, puis deux) ne suit pas la logique de répartition de l'eau faiblement liée (deux molécules) et fortement liée (quatre molécules). L'hypothèse d'une réorganisation de l'eau de constitution en température a été formulée par Tortet *et al.* et pourrait s'appliquer à tous les types d'oxalate de bismuth hydraté.

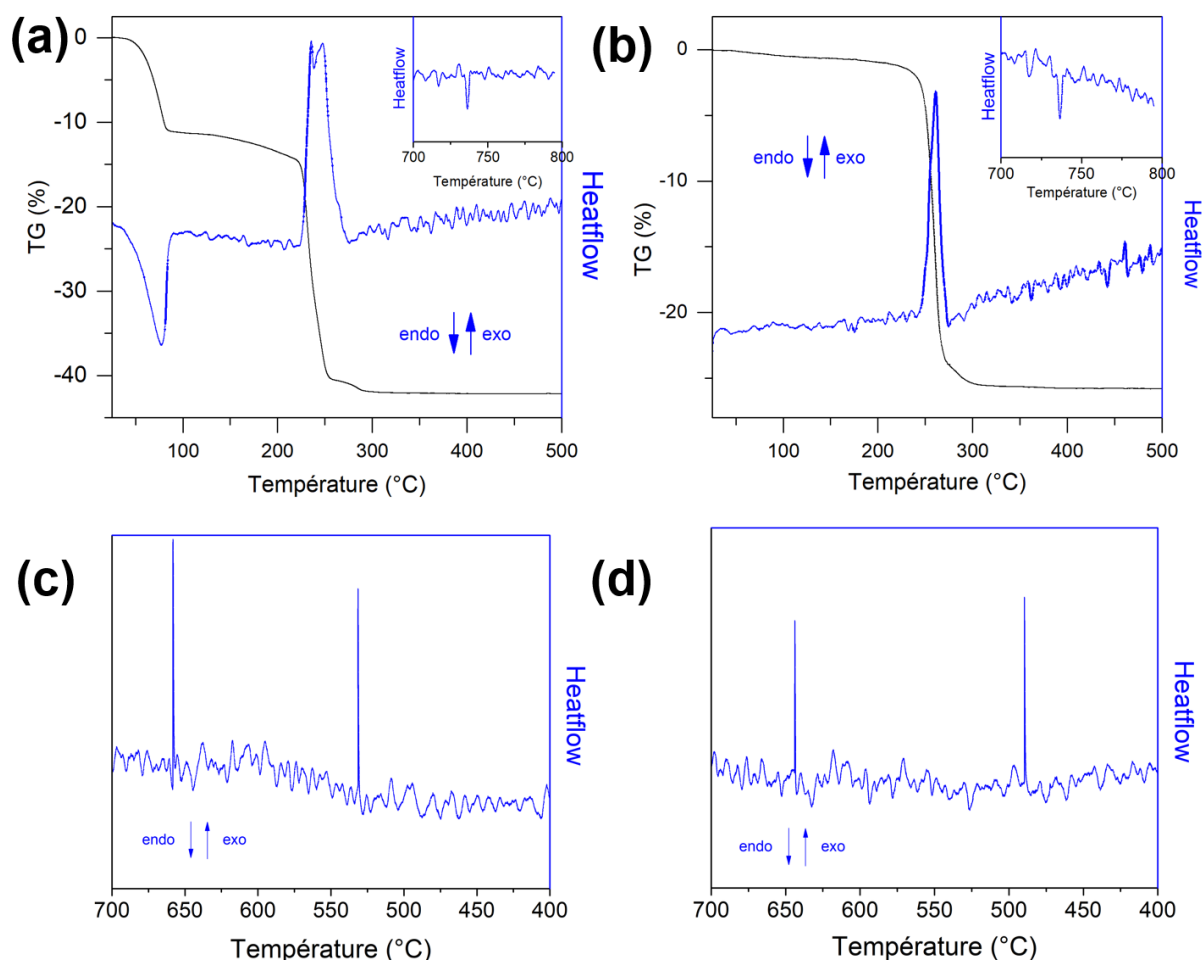


Figure IV.13 : Suivi par ATG/ATD de la décomposition sous air des oxalates Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O (a) Bi(C₂O₄)OH (b) ; signal ATD au refroidissement Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O (c), Bi(C₂O₄)OH (d)

La perte de masse plus importante au-delà de 220°C, associée à un double pic exothermique, correspond à la décomposition de l'oxalate anhydre Bi₂(C₂O₄)₃ en oxyde Bi₂O₃. La perte de masse globale de 42,2% est en accord avec la valeur calculée (42,33%). En revanche, une petite perte de masse de 1,8% entre 260 et 300°C laisse supposer un mécanisme de décomposition en

deux étapes. Tortet *et al.*¹⁶⁸ ont publié un thermogramme identique et ont soupçonné la formation, puis l'élimination d'une faible proportion de carbonate de bismuth à ces températures. La même équipe de recherche avait déjà mis en évidence un mélange d'oxyde de bismuth β et d'oxycarbonate $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ dans le produit de décomposition de cet oxalate.¹⁶³

Les résultats de l'analyse DRX en température et la comparaison avec $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ permettent de confirmer cette hypothèse. Cette analyse permet de suivre les étapes de la décomposition de l'oxalate hydraté sous air (Figure IV.14.a). Le diffractogramme évolue entre la température ambiante et 200°C, ce qui confirme que la déshydratation a une influence sur la structure cristalline du composé (déjà observé en IV.4). L'oxalate de bismuth anhydre obtenu à 200°C ne possède pas de pics de diffraction bien définis. Il semble très mal cristallisé, comme il a été suggéré par Tortet *et al.*¹⁶⁸ Les pics de diffraction de l'oxyde quadratique $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS 27-0050) sont visibles à 250°C. Cela confirme les résultats de certains travaux^{163,164,168} sur la décomposition de l'oxalate anhydre en $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ qui est la forme métastable de l'oxyde de bismuth, généralement observée à des températures bien plus élevées en refroidissant la phase cubique $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.^{196,197}

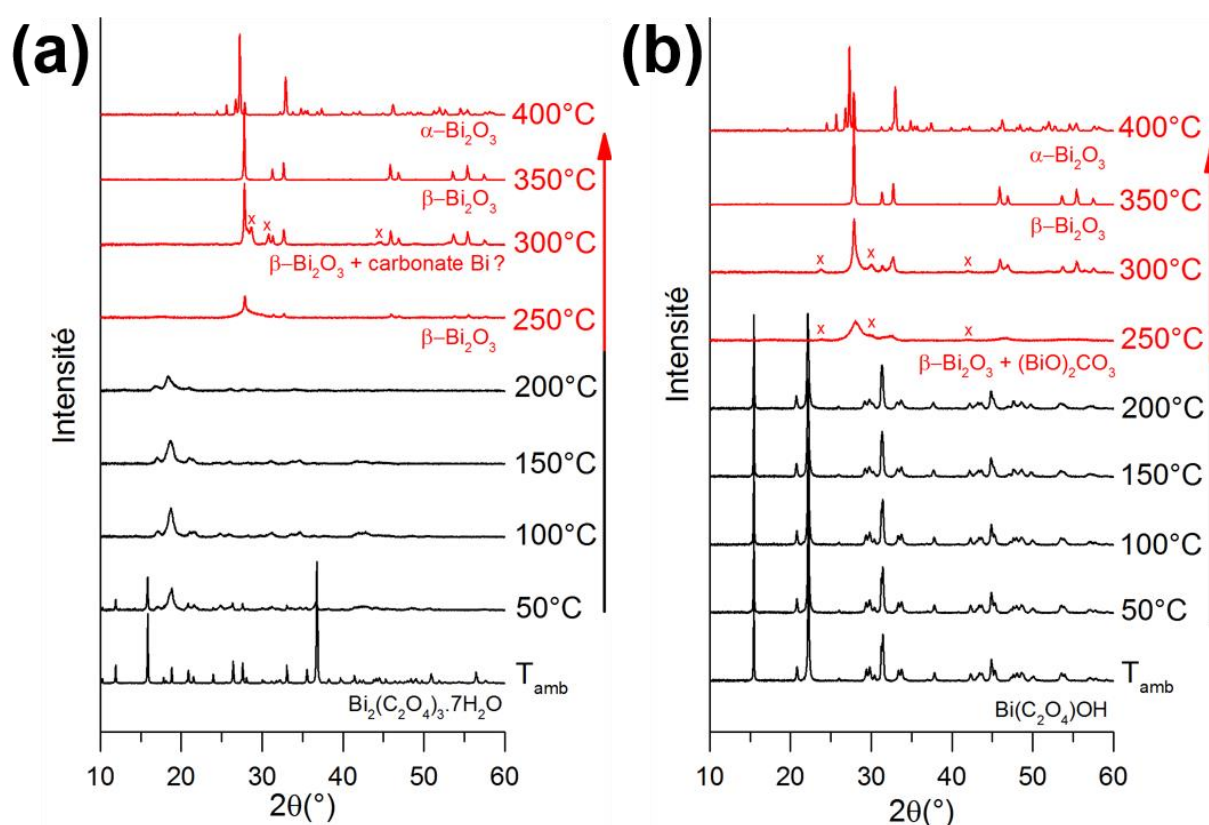


Figure IV.14 : Suivi par DRX en température de la décomposition sous air des oxalates OxBi1 (a), OxBi2 (b). (x) Pics de diffraction relatifs à un carbonate de bismuth

A une température de 300°C, de petits pics visibles à 28,7°, 30,7° et 44,5° et marqués par un (x) sur la Figure IV.14.a ne correspondent pas à l'oxyde de bismuth. Il pourrait s'agir de l'oxycarbonate de bismuth cité précédemment, ou d'une autre forme de carbonate, puisque ces pics disparaissent à plus haute température. La waltherite¹⁹⁸, par exemple, est un carbonate de bismuth de formule et de structure mal définies dont le pic principal est à 28,7° d'après la fiche

JCPDS 06-0036. Une autre transition est observée entre 350°C et 400°C : le passage de l'oxyde β - Bi_2O_3 à la forme monoclinique stable α - Bi_2O_3 (JCPDS 70-8243). Un dernier phénomène qui n'est pas représenté sur la Figure IV.14.a a lieu autour de 730°C. Il s'agit de la transition entre l'oxyde α - Bi_2O_3 et la forme cubique δ - Bi_2O_3 (JCPDS 74-1633), que révèle également un petit pic endothermique à 736°C en ATD (en insertion dans la Figure III.5.a).

Bi(C₂O₄)OH (échantillon OxBi3) - Sur le thermogramme obtenu sous air, une première petite perte de masse, attribuée à de l'eau adsorbée, est enregistrée entre la température ambiante et 215°C, avant la décomposition en Bi_2O_3 entre 215 and 300°C, associée à un pic exothermique (Figure IV.13.b). La perte de masse globale (25,8%) est égale à la valeur calculée. On distingue également une petite perte de masse de 2% entre 270 et 310°C, bien que la différence de courbure soit moins marquée que dans le cas de l'oxalate de bismuth hydraté.

Des échantillons traités à 300°C et à 400°C correspondent respectivement aux variétés allotropiques β (métastable) et α (stable à température ambiante) de Bi_2O_3 , comme il a été expliqué dans le cas de l'échantillon OxBi1. Monnereau *et al.*¹⁶⁴ ont déjà fait remarquer la possibilité de stabiliser la phase β - Bi_2O_3 (habituellement observée à des températures plus élevées) par décomposition des deux oxalates de bismuth étudiés dans ces travaux de thèse. Rivenet *et al.*¹⁶⁷ ont attribué un petit pic exothermique à la transition entre β - Bi_2O_3 et α - Bi_2O_3 pendant l'analyse ATG/ATD de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sous air. Ce pic n'est pas visible sur notre thermogramme (Figure IV.13.b). Il est peut-être masqué par le bruit de fond. Un autre pic endothermique a été enregistré à 736°C (en insertion en Figure IV.13.b). Il est attribué à la transition de phase entre α - Bi_2O_3 et δ - Bi_2O_3 .

Une étude par DRX en température de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sous air a déjà été publiée par Rivenet *et al.*¹⁶⁷ Le schéma réactionnel suivant a été proposé : $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH} \rightarrow \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Il a été confirmé dans notre travail (Figure IV.14.b). La transition entre α - Bi_2O_3 et δ - Bi_2O_3 autour de 730°C n'est pas représentée sur la figure. En revanche, la présence à 250 et 300°C de petits pics de diffraction de l'oxycarbonate de bismuth $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ à 23,8°, 30,0° et 42,1°, marqués par un (x) sur la figure, confirme qu'une partie de l'oxalate de bismuth ne se décompose pas directement en oxyde de bismuth. La mise en évidence de ce carbonate de bismuth est en accord avec la variation de courbure du thermogramme entre 270 et 310°C, phénomène présent dans les résultats de Rivenet *et al.*¹⁶⁷ mais qui n'a pas été interprété par ces auteurs.

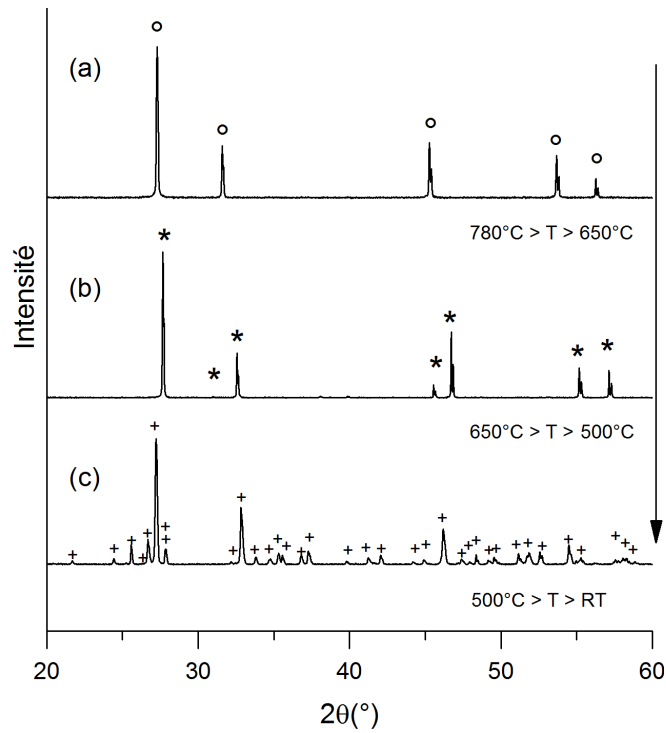
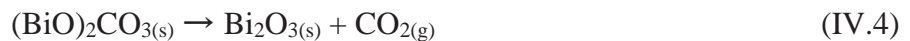
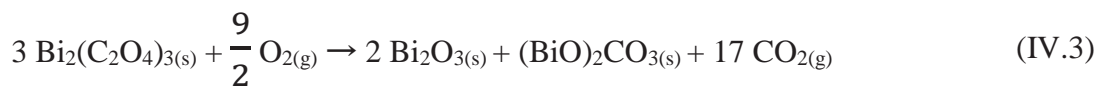
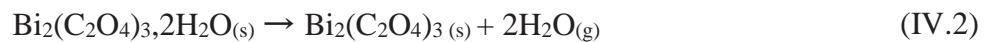
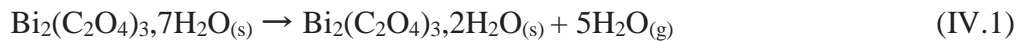


Figure IV.15 : Suivi par DRX en température du refroidissement après décomposition des oxalates de bismuth OxBi1 et OxBi3 : (°) δ - Bi_2O_3 , JCPDS 74-1633 (a) ; (*) β - Bi_2O_3 , JCPDS 27-0050 (b) ; (+) α - Bi_2O_3 , JCPDS 70-8243 (c)

Pour les deux oxalates de bismuth étudiés, le suivi du refroidissement (Figure IV.13.c et d et Figure IV.15) a mis en évidence deux transitions de phases bien connues de l'oxyde de bismuth^{196,197} : une transition entre δ - Bi_2O_3 et β - Bi_2O_3 (mesurée par DRX autour de 650°C et par ATD à 658°C pour OxBi1 et à 644°C pour OxBi3) et une autre entre β - Bi_2O_3 et α - Bi_2O_3 (mesurée par DRX autour de 500°C et par ATD à 531°C pour OxBi1 et à 490°C pour OxBi3). Les écarts de température de transition d'un échantillon à l'autre et d'une technique d'analyse à une autre ne sont pas incohérents car ce type de transition de phase n'a pas lieu à une température déterminée mais plutôt sur une plage de température.^{196,197}

Pour l'oxalate $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (OxBi1), la perte de masse entre 260 et 300°C est de 1,8%. En supposant qu'elle corresponde à la décomposition d'oxycarbonate de bismuth en oxyde, cela signifie que le produit de décomposition de l'oxalate anhydre à 260°C est un mélange carbonate/oxyde avec un rapport molaire 1/2. On peut proposer en conséquence la série d'équations de décomposition suivante :



Pour l'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (OxBi3), la perte de masse entre 270 et 310°C est de 2,0%. En supposant qu'elle corresponde à la décomposition de carbonate de bismuth en oxyde, cela signifie que le produit de décomposition de l'hydroxyoxalate à 270°C est un mélange carbonate/oxyde avec un rapport molaire 2/5. On peut proposer en conséquence la série d'équations de décomposition suivante :



IV.5.2. Décomposition sous azote

IV.5.2.1. Analyses en température

$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (OxBi1) - Une première perte de masse de 11,0% qui n'apparaît pas sur le thermogramme sous azote (Figure IV.16.a) a lieu pendant la purge sous vide ($\approx 10^{-2}$ mbar) qui est effectuée avant de remplir la thermobalance avec le gaz inerte. Elle est attribuée au départ de cinq molécules d'eau (calcul : 11,1%). Une deuxième perte de masse (5,0%) entre 100 et 215°C correspond au départ des deux molécules d'eau restantes. Le dégagement d'eau associé est mesuré par spectrométrie de masse ($m/z = 18$). Entre 215°C et 250°C, une perte de masse plus importante de 32,4% est associée à la décomposition exothermique de l'oxalate de bismuth anhydre $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ en bismuth métallique. La nature exothermique de la décomposition n'est pas en accord avec les résultats d'ATD de Dollimore *et al.*¹³⁴ obtenus en 1970 avec un oxalate de bismuth commercial de formule supposée $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O}$. Le pic exothermique intense situé à 236°C ne semble pas être lié à une oxydation de CO en CO_2 , mentionnée dans la littérature^{95,168}. En effet, le pic de dégagement de CO_2 mesuré par spectrométrie de masse ($m/z = 44$) lié à la décomposition de l'oxalate de bismuth est décalé par rapport au pic exothermique observé. Ce pic pourrait témoigner d'un phénomène de cristallisation dû à la croissance des petites particules métalliques formées au début de la décomposition. La perte de masse globale de 48,4% est proche de la valeur calculée pour une décomposition de l'oxalate hydraté en bismuth pur (48,27%). Le caractère métallique du produit de décomposition est confirmé par une analyse DRX (en accord avec la fiche JCPDS 85-1329, Figure IV.18.a).

Un pic endothermique supplémentaire est attribué à la fusion du bismuth. La largeur du pic (264-272°C) suggère une plage de fusion de quelques degrés mais les valeurs mesurées peuvent être assimilées au comportement du bismuth massif ($T_f = 271,4^\circ\text{C}$ ³³). Au refroidissement, la solidification du métal s'étale entre 210 et 180°C où l'on mesure un large signal exothermique. On constate donc une surfusion importante de 60 à 90°C. Ce phénomène sera discuté en IV.6.

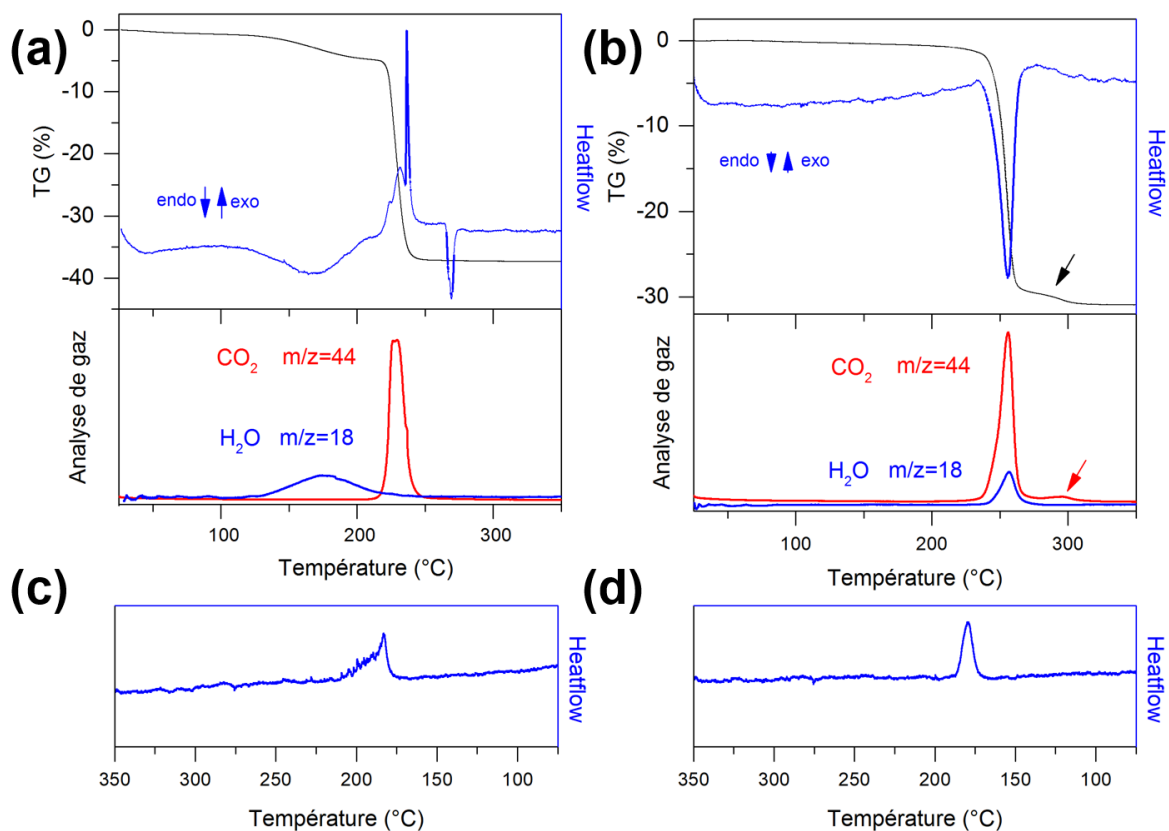


Figure IV.16 : Suivi par ATG/ATD/spectrométrie de masse de la décomposition sous azote des oxalates de bismuth (a) $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$; signal ATD au refroidissement (c) $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$

Il a également été constaté que les échantillons chauffés au-delà du point de fusion du bismuth subissaient une oxydation partielle, même sous azote de qualité 99,995%. Les pics supplémentaires (Figure IV.18.b) ont en effet été attribués à l'oxyde $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, même si aucune prise de masse significative n'a été mesurée par ATG au-dessus de la température de fusion. Cela peut être compris comme une augmentation de la sensibilité du métal liquide vis-à-vis de l'oxygène présent en très faible quantité dans l'atmosphère d'azote sous laquelle est réalisée l'expérience.

Entre la température ambiante et 200°C , l'évolution du diffractogramme de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ (OxBi1) est la même sous air et sous azote (Figure IV.17.a). Le même composé très mal cristallisé est obtenu après l'étape de déshydratation. A 225°C , les premiers pics de diffraction du bismuth confirment que l'oxalate heptahydraté se décompose en métal sous gaz neutre. Autour de 270°C , l'intensité des pics du métal diminue fortement et de petits pics de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ témoignent du début d'un processus d'oxydation dépendant de la température. A 275°C , les pics de diffraction du bismuth ne sont plus visibles, ce qui confirme la fusion du métal mesurée par ATD (Figure IV.16.a). Seuls les pics de l'oxyde de bismuth restent visibles et gagnent en intensité avec la température, à cause de l'augmentation de la cinétique d'oxydation.

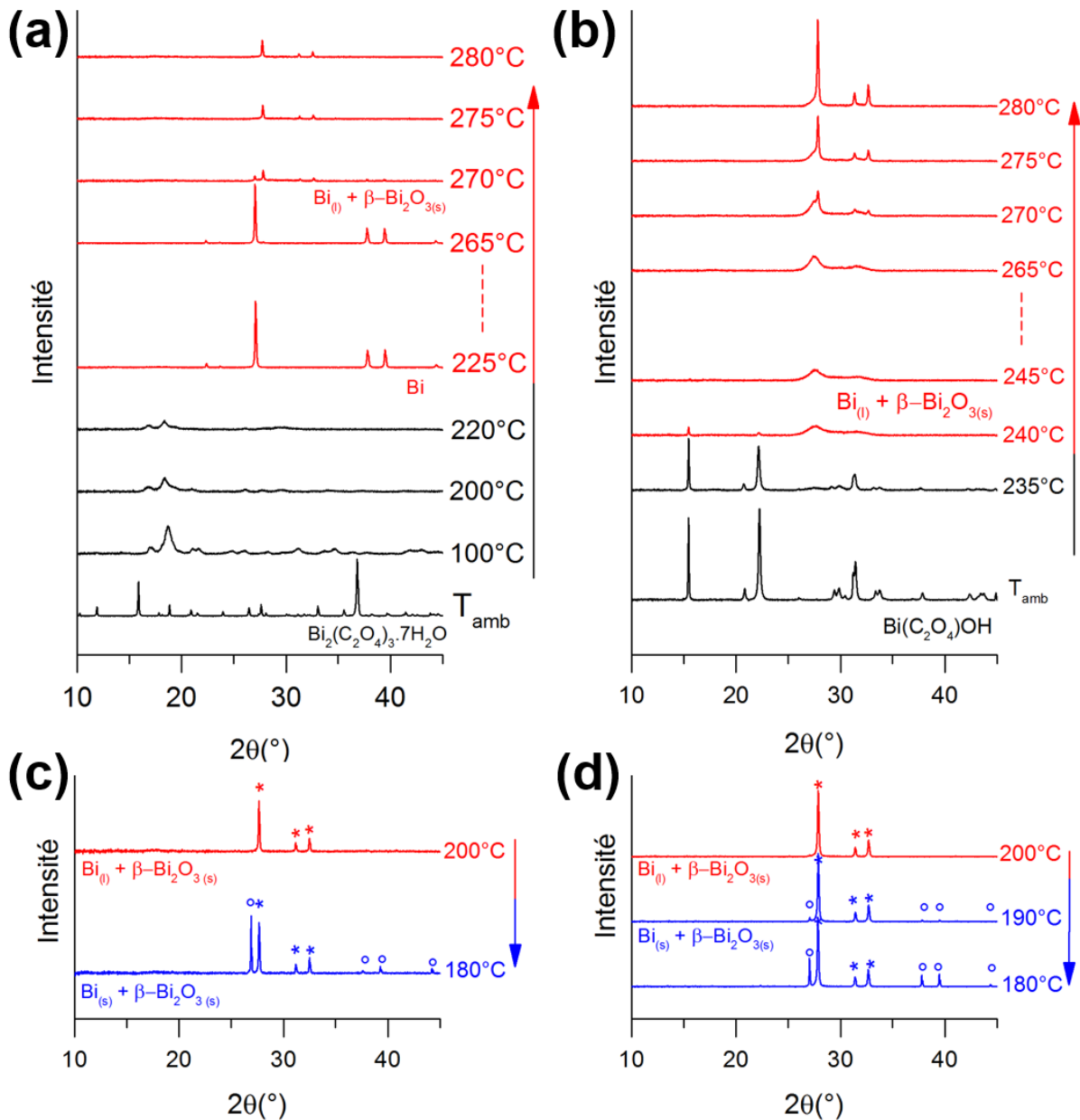
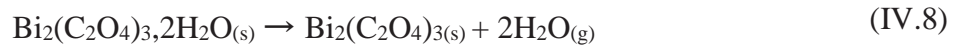


Figure IV.17 : Suivi par DRX en température de la décomposition sous azote de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (b) ; suivi de la solidification du bismuth au refroidissement pour $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (c), $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (d) ; (*) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (°) Bi.

On peut proposer la série de réactions de décomposition suivante, jusqu'à la formation du bismuth :



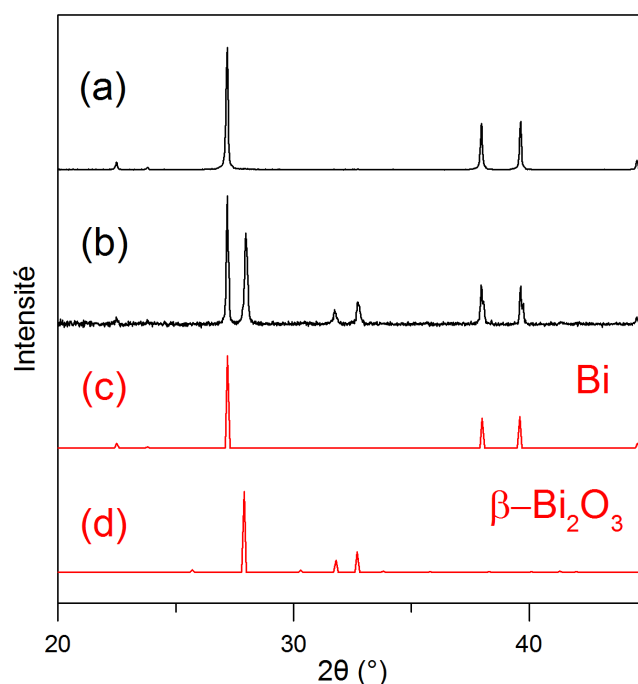


Figure IV.18 : Diffractogrammes des échantillons traités sous azote : en dessous du point de fusion du bismuth (a) au-dessus du point de fusion du bismuth (b) ; référence Bi 85-1329 (c), référence β - Bi_2O_3 27-0050 (d)

$\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (OxBi3) – Sur le thermogramme de l’hydroxyoxalate de bismuth enregistré sous azote, une très faible perte de masse est observée entre la température ambiante et 230°C, avant la décomposition endothermique de l’oxalate de bismuth entre 230 et 320°C. La décomposition est associée à des dégagements d’eau et de CO_2 mesurés par spectrométrie de masse. Une petite perte de masse (1,4% entre 270 et 320°C), distincte de la perte de masse majoritaire, est à l’origine d’un dégagement de CO_2 supplémentaire (indiqué par une flèche sur la Figure IV.16.b). Elle rappelle le comportement des deux oxalates de bismuth sous air pour lesquels un carbonate de bismuth intermédiaire a été mis en évidence. La formation d’oxycarbonate de bismuth sous azote est discutée plus loin. La perte de masse globale (30,9%) est inférieure à la valeur calculée pour une décomposition totale en bismuth (33,44%). Cet écart s’explique par une analyse DRX. En effet, le produit métallique de la décomposition est partiellement oxydé, même à des températures inférieures au point de fusion du bismuth massif (271°C).

Il est intéressant de souligner qu’aucun phénomène endothermique n’est observé autour de 271°C, là où on aurait pu s’attendre au pic de fusion du bismuth. Cela pourrait s’expliquer par un point de fusion abaissé du bismuth lié à la très petite taille des premières particules métalliques formées. En s’appuyant sur le fait que la décomposition des oxalates de métaux passe par la formation de nanoparticules métalliques^{101,103}, il serait possible d’expliquer cet état liquide anticipé par une dépendance de la température de fusion vis-à-vis de la taille¹⁹⁹. La présence d’oxyde de bismuth dans le produit de décomposition obtenu à une température inférieure à 271°C serait cohérente avec la fusion anticipée du bismuth dont il a été montré précédemment la forte propension à l’oxydation. Le mélange final de Bi et β - Bi_2O_3 a également été obtenu par Monnereau *et al.*¹⁶⁴ avec le même oxalate de bismuth après un traitement sous vide. On peut également rapprocher ces résultats de ceux obtenus par Dollimore *et al.*^{94,134} sous

azote avec un échantillon commercial d'oxalate de bismuth. En effet, une décomposition endothermique sans aucun pic de fusion du bismuth a été observée, ainsi que la formation d'un mélange de métal et d'oxyde. Ces résultats sont proches de ceux obtenus dans ce travail de thèse. On peut supposer que l'oxalate commercial que Dollimore *et al.* ont étudié était du type $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ plutôt que $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, comme il a été précisé par les auteurs.

Les résultats d'analyse DRX en température sous azote nous permettent de mieux comprendre les données d'ATG/ATD pour $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. A 240°C , le diffractogramme de l'oxalate de bismuth a presque disparu et il est possible de distinguer deux bosses à 26° and 33° , là où on pourrait attendre les pics de diffraction du bismuth et de l'oxyde de bismuth : $\text{Bi}(100)$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (201), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (002) et $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (220). Les bosses sont progressivement remplacées par trois pics mieux définis de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ à partir de 270°C . Ces pics gagnent en intensité avec l'augmentation de la température. C'est intéressant et important de noter qu'aucun pic de diffraction du bismuth métallique n'est visible pendant la montée en température. Les premiers signaux de diffraction liés au métal apparaissent au refroidissement, à 190°C . On peut attribuer cette température au point de solidification du bismuth qui est en accord avec le signal exothermique mesuré à 185°C par ATD (Figure IV.16.d). Ces résultats signifient que le mécanisme de décomposition de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sous atmosphère inerte implique un passage direct de l'oxalate de bismuth solide au bismuth liquide. Bien qu'aucun signal de fusion du bismuth ne puisse être mesuré pendant le chauffage, le suivi du refroidissement permet de mettre en évidence l'étape de solidification et de confirmer que le métal était fondu auparavant. Pour appuyer cette hypothèse, une autre analyse DRX en température sous azote a été effectuée avec la même vitesse de chauffage et une température maximale de traitement de 250°C soit 21°C en dessous de T_f^{bulk} , le point de fusion du bismuth massif. Nous avons pu faire le même constat que lors de l'essai décrit sur la Figure IV.17.b : aucun pic de diffraction du bismuth n'est visible jusqu'au refroidissement du produit de décomposition. Les pics de diffraction du métal apparaissent à 180°C , ce qui confirme qu'il était fondu avant, à des températures inférieures à 271°C .

Avec une démarche similaire, l'hydroxyoxalate de bismuth (OxBi_3) a été décomposé lentement (palier de 12h à 210°C) sous azote. Après le palier à 210°C , un pic de solidification a été enregistré au refroidissement par ATD à 174°C . Cela signifie que le métal était fondu à une température de 210°C (61°C en dessous de T_f^{bulk}). En revanche, on ne peut pas affirmer qu'il s'agit du point de fusion de l'échantillon car la température que l'on mesure au moment de la nouvelle montée en température est de 256°C (15°C en dessous de T_f^{bulk}). Une réflexion autour des propriétés thermiques du produit métallique de décomposition des oxalates de bismuth est détaillée en IV.6.

Lors du suivi par DRX de la décomposition sous azote de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$, aucun pic de diffraction de l'oxycarbonate de bismuth n'a été observé. Le thermogramme laisse pourtant supposer que l'oxalate de bismuth se décompose en un mélange métal/oxyde/carbonate avant que le carbonate de bismuth, peu ou pas cristallisé, se décompose lui-même en oxyde.

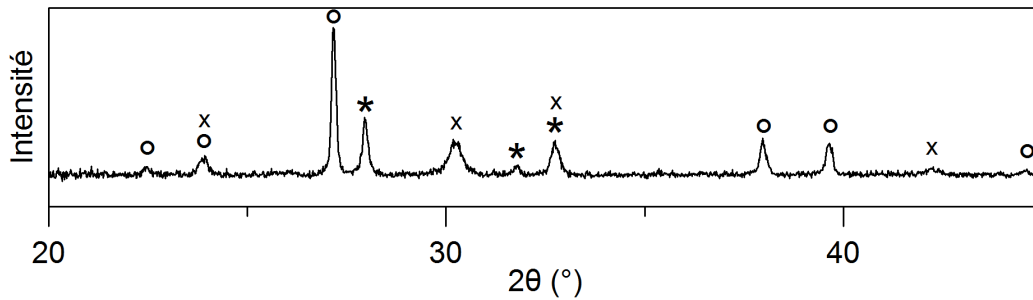


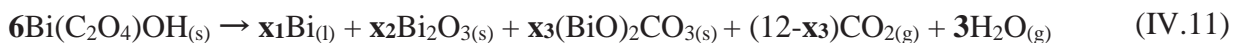
Figure IV.19 : Diffractogramme du produit de décomposition de l'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sous azote après un palier de 2 heures à 270°C ; (°) Bi, (*) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (x) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$

La présence d'oxycarbonate de bismuth dans le produit intermédiaire de décomposition de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ a été confirmée en effectuant un traitement thermique sous azote en limitant la température maximale à 270°C et en la maintenant durant deux heures. La température choisie a permis de stabiliser le mélange des trois phases, évitant ainsi que le carbonate de bismuth se décompose. Le palier en température a facilité le début de la cristallisation de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, ce qui l'a rendu identifiable par analyse DRX (Figure IV.19).

La perte de masse globale de 30,9% est compatible avec un rapport molaire métal/oxyde de 4/1 à la fin de la décomposition. Cela nous permet d'écrire l'équation globale de décomposition :



Le dégagement de CO_2 entre 270 et 320°C associé à une perte de masse de 1,4% est en accord avec un rapport molaire oxyde/carbonate de 2/3 à 270°C . La décomposition en deux étapes pouvant être décrite par les deux équations suivantes :



Et sachant, d'après ce qui précède, que $x_1 = 4(x_2 + x_3)$ et $x_2/x_3 = 2/3$

On en déduit pour $x_1 = 4$ que $x_2 = 0,4$; $x_3 = 0,6$



IV.5.2.2. Analyse morphologique

L'observation au MEB a permis de suivre l'évolution morphologique des oxalates $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (OxBi1) et $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (OxBi3) pendant leur décomposition thermique. Des échantillons ont été chauffés sous azote à des températures différentes puis refroidis pour une observation au MEB.

Au cours de la décomposition de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, une porosité se crée au sein des particules d'oxalate (Figure IV.20.a et b). A la fin de la décomposition à 250°C , la porosité s'est accentuée et le produit obtenu est une poudre constituée de particules poreuses de bismuth qui ont conservé la mémoire de la morphologie de l'oxalate de départ (Figure IV.20.c, d et e). Lorsque les échantillons sont chauffés au-delà du point de fusion du bismuth, le produit final est composé d'un ensemble de billes brillantes avec des tailles variant de 50 à 200 microns (Figure IV.20.f et g). La température n'a pas d'influence sur la taille des billes car l'oxydation de surface limite leur croissance au-delà des dimensions citées ci-dessus (cf. Figure IV.18.b).

L'évolution de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ au cours de la décomposition thermique est plus difficile à suivre par microscopie électronique car la morphologie des agglomérats de particules évolue peu. Après un traitement à 300°C sous azote (Figure IV.21.a et b), on peut encore reconnaître la forme globale des ensembles de bâtonnets alors que la décomposition de l'oxalate de bismuth est quasiment terminée. Bien que l'on distingue l'extrémité des bâtonnets, un frittage a visiblement eu lieu au cœur des fagots, ce qui donne à l'échantillon une morphologie de type « chou-fleur ».

Le produit obtenu par un traitement à 300°C est donc une poudre, malgré le fait que le métal est à l'état liquide dès les premiers stades de la décomposition oxalique. En comparaison avec $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ chauffé à la même température, aucun signe de coalescence -microscopique ou macroscopique- n'est observé. En connaissant la nature des espèces en présence dans l'échantillon, il est possible d'imaginer que l'oxyde et/ou l'oxycarbonate de bismuth sont un frein à la coalescence du métal. On retrouve la même morphologie en chou-fleur dans les échantillons traités à 400°C (Figure IV.21.c et d) mais la présence de particules métalliques arrondies de plusieurs microns de diamètre témoigne d'une coalescence partielle du bismuth. On peut supposer qu'une température de traitement plus élevée permet aux gouttes de métal de percer la barrière d'oxyde qui empêche une coalescence totale.

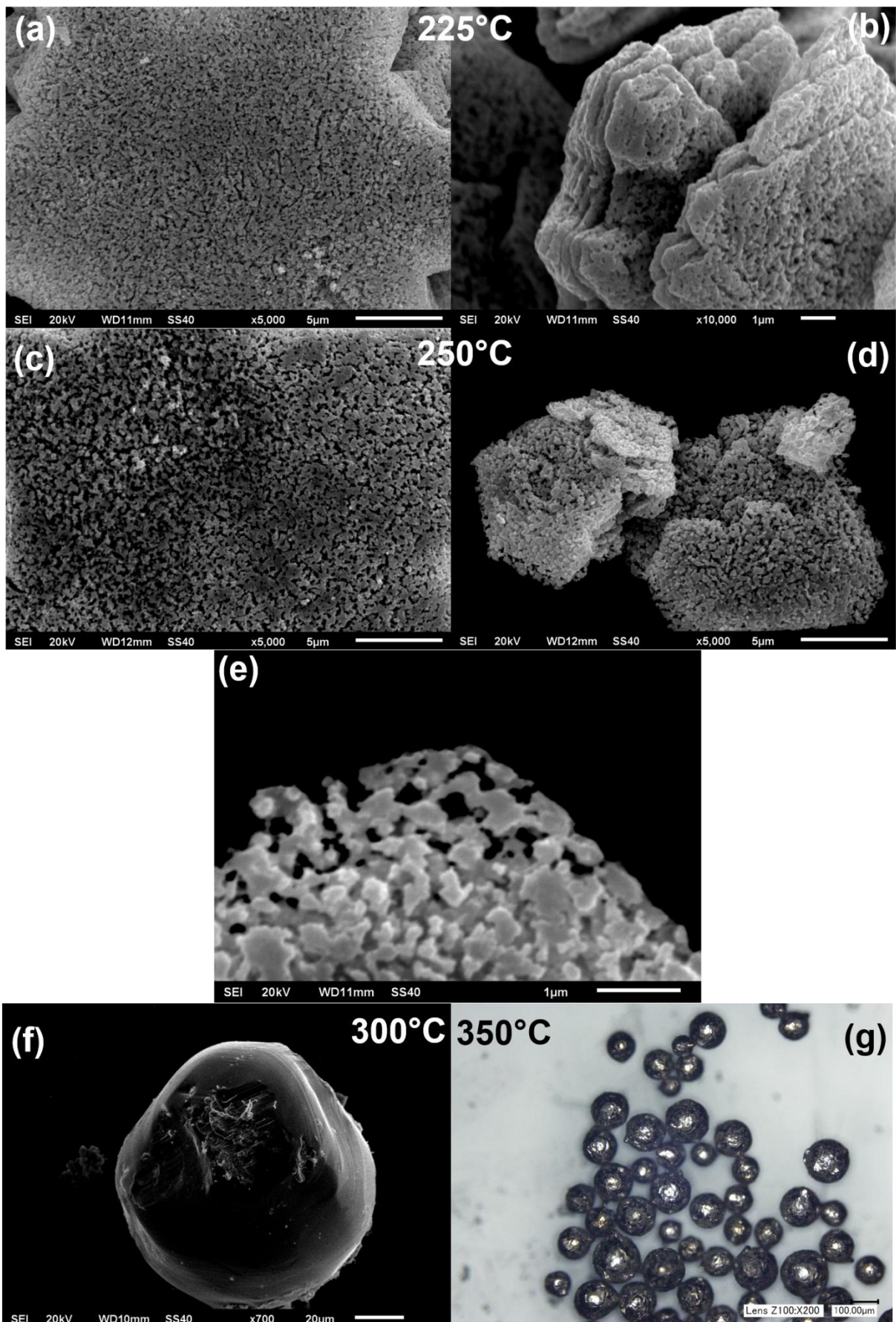


Figure IV.20 : Suivi de la morphologie de l'échantillon OxBi1 en fonction de la température de traitement sous azote : (a et b) en cours de décomposition, (c, d et e) en fin de décomposition, (f et g) après fusion du bismuth.

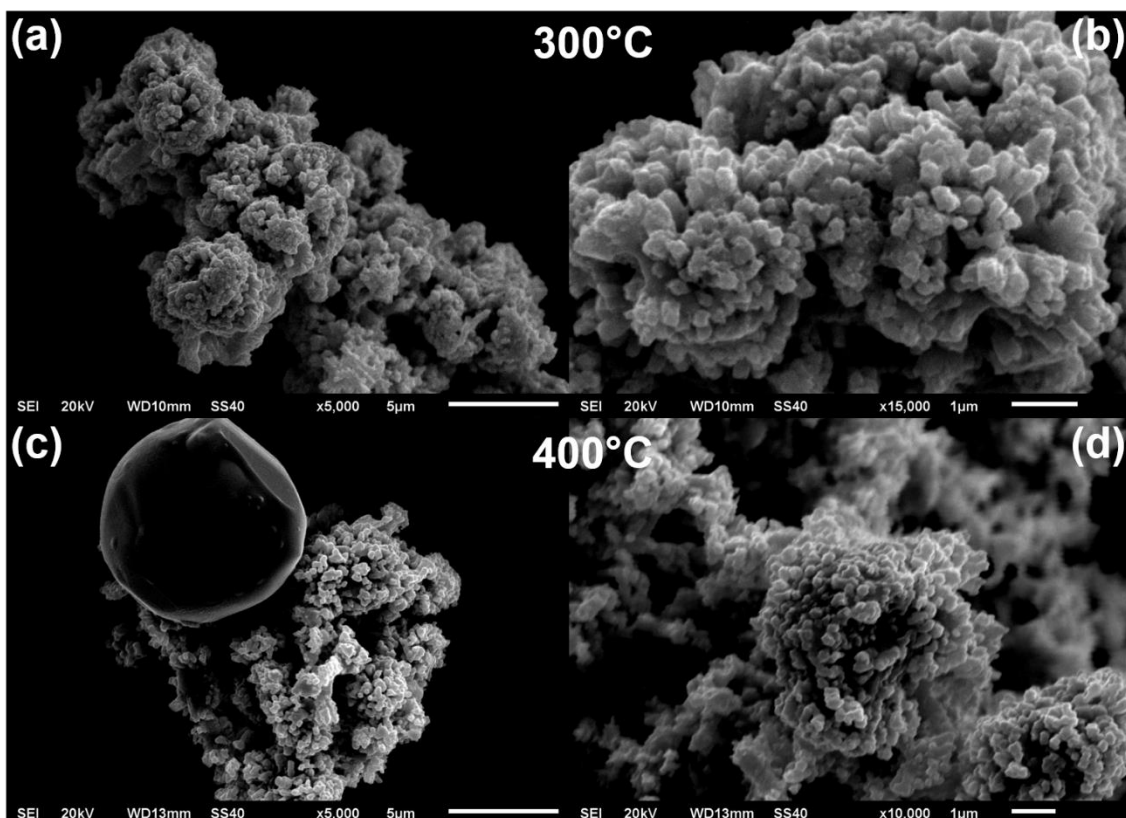


Figure IV.21 : Suivi de la morphologie de l'échantillon $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ en fonction de la température de traitement de sous azote : (a et b) à 300°C , (c et d) à 400°C

IV.5.3. Décomposition sous hydrogène

IV.5.3.1. Analyses en température

L'étude du comportement en température sous hydrogène des oxalates de bismuth permet de mettre en lumière le lien entre l'oxydation de surface du bismuth et les résultats d'analyse thermique et morphologique obtenus sous azote (99,995%). Pour $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (OxBi1), les données d'ATG/ATD (température de décomposition, perte de masse, décomposition exothermique) sont quasi-identiques sous azote et sous hydrogène. En revanche, c'est la mesure de la fusion et de la solidification du bismuth qui est différente (Figure IV.22.a et c). Le pic endothermique de fusion est moins large sous hydrogène et plus centré sur la valeur connue pour le métal massif (271°C). Le pic de solidification est unique et observé à une température plus élevée (251°C) que le large signal enregistré sous azote (Figure IV.16.c). La surfusion du bismuth existe toujours sous hydrogène, mais elle est réduite. Le fait que le pic de solidification soit unique sous hydrogène est cohérent avec la nature du produit récupéré en fin d'analyse (une seule bille de métal). L'atmosphère réductrice favorise donc la coalescence du métal et la formation d'une bille unique. Cela confirme qu'une oxydation de la surface métallique empêche les microbilles formées sous azote (qualité 99,995 %) d'atteindre des tailles plus importantes.

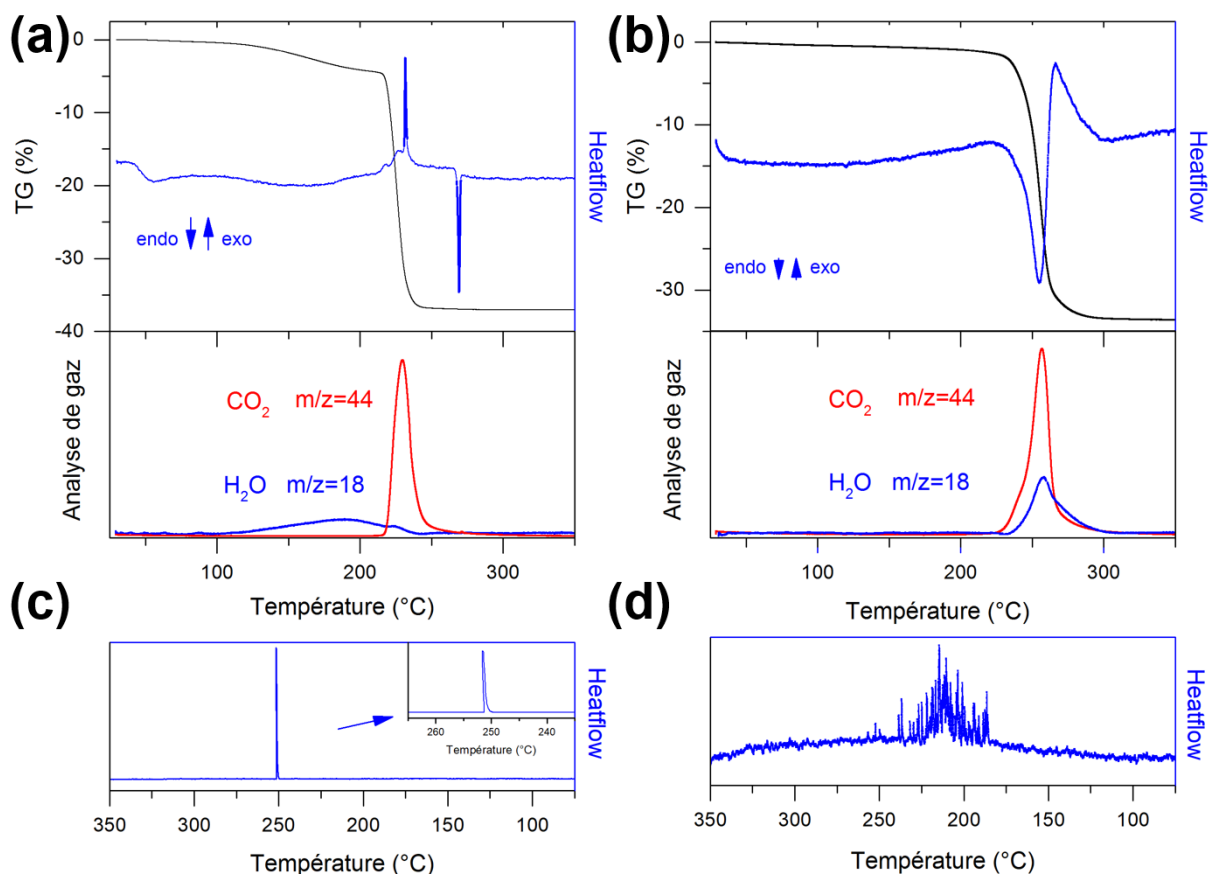


Figure IV.22 : Suivi par ATG/ATD/spectrométrie de masse de la décomposition sous hydrogène des oxalates de bismuth (a) $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$; signal ATD au refroidissement (c) OxBi1 (d) OxBi3

Pour $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (OxBi3), la perte de masse sous hydrogène (33,3%) est en accord avec une décomposition totale en métal (33,44%). Le bas de la courbe d'ATG (entre 270 et 320°C) n'a pas la même forme que celle obtenue sous azote et le dégagement de CO_2 associé à la décomposition est unique (Figure IV.22.b). Ces résultats incitent à penser que l'atmosphère réductrice prévient la formation de carbonate intermédiaire et d'oxyde de bismuth au moment de la décomposition de l'hydroxyoxalate. Comme sous azote, aucun pic de fusion du bismuth n'est enregistré, ce qui signifie que, dans ces conditions, le métal est également fondu au moment de sa formation dès 230°C. La solidification du bismuth se manifeste par plusieurs dizaines de petits pics exothermiques compris entre 252 et 185°C (Figure IV.22.d), qui laissent supposer de multiples événements de nucléation, catalysés par des sites différents, et qui ont lieu à des degrés variables de surfusion. Cela a déjà été observé pour le bismuth (de 50 à 150K de surfusion).^{200,201}

IV.5.3.2. Analyse morphologique

L'évolution morphologique de l'oxalate de bismuth heptahydraté sous hydrogène est proche de celle observée sous azote. Une porosité se crée dans les particules d'oxalate lors de leur décomposition thermique en métal et l'échantillon traité à 250°C est une poudre (Figure IV.23.a). La fusion du métal à 271°C aboutit à la coalescence totale des particules de bismuth pour former une bille (Figure IV.23.b).

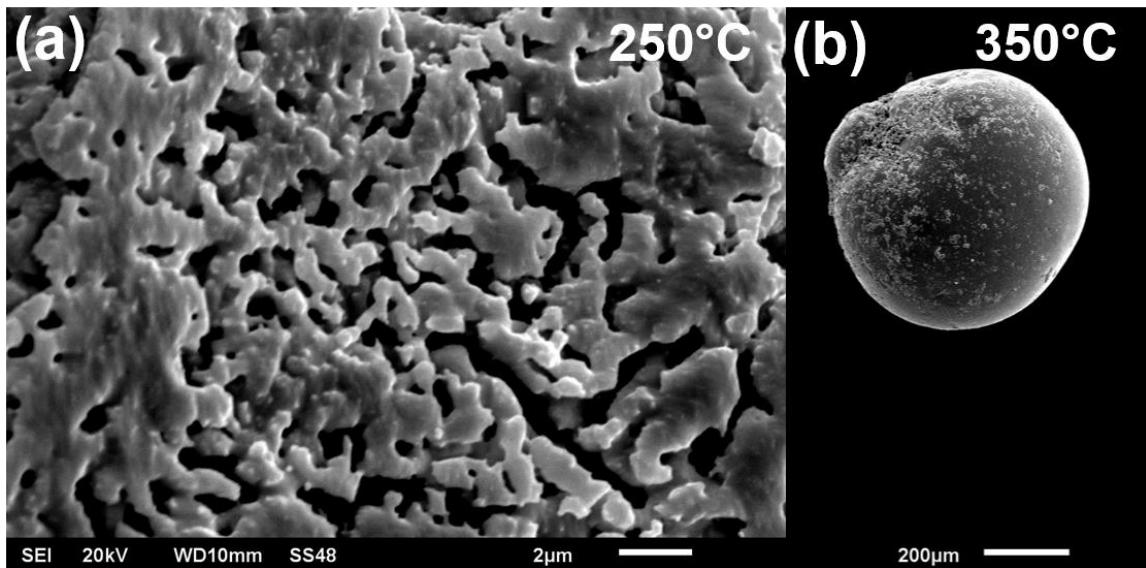


Figure IV.23 : Morphologie de l'échantillon OxBi1 après traitement sous hydrogène : (a) en fin de décomposition, (b) après fusion du bismuth

La morphologie du produit en fin de décomposition de l'hydroxyoxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ est bien différente de celle observée sous azote. L'hydrogène annule l'effet causé par la présence d'oxyde de bismuth sur la conservation partielle de la morphologie des particules. Le produit métallique est sous forme de nombreuses billes (Figure IV.24), ce qui pourrait expliquer que la multiplication des événements de nucléation constatée par ATD au refroidissement (Figure IV.22.d).

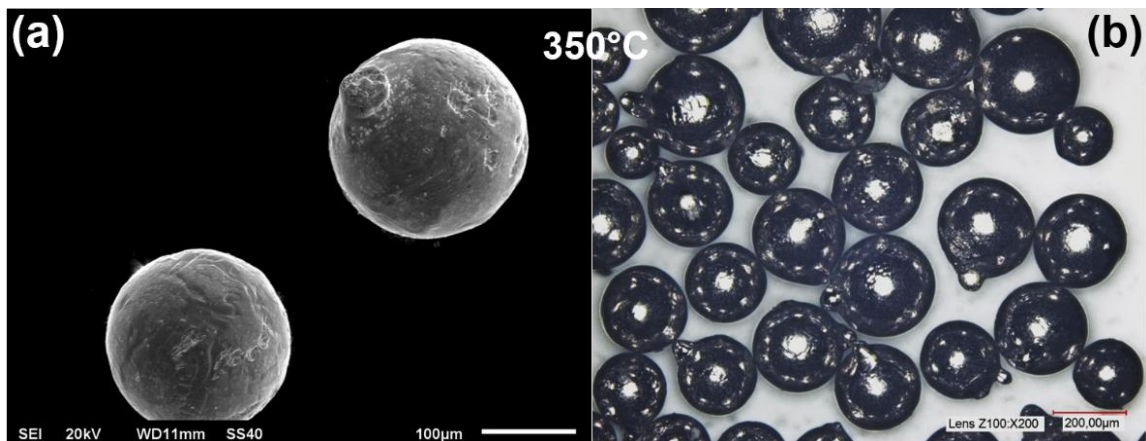


Figure IV.24 : Produit de décomposition de l'échantillon OxBi3 sous hydrogène à 350°C : (a) observation au MEB, (b) observation au microscope optique

IV.6. Etude des propriétés thermiques des particules métalliques issues de la décomposition des oxalates de bismuth

Les résultats présentés en IV.5.2 et IV.5.3 sur la décomposition en métal des oxalates de bismuth sous des atmosphères contrôlées ont été complétés par d'autres analyses. L'objectif de ces essais était de confirmer et d'illustrer les hypothèses émises sur :

- le passage par un état nanométrique lors de la décomposition des oxalates en bismuth,
- l'effet de taille sur la température de fusion du bismuth,
- l'influence de l'oxydation sur la croissance des particules de bismuth et la coalescence des gouttes au moment de la fusion.

IV.6.1. Mesures de fusion/solidification sous azote

Le fait que le bismuth soit fondu à des températures inférieures à T_f^{bulk} laisse supposer un effet de taille. Cela serait cohérent avec le mode de décomposition des oxalates de métaux sous atmosphère contrôlée, qui implique le passage du produit métallique par un état nanométrique (ex : Cu^{101} , Ag^{103}). Cependant, le passage direct de l'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ au métal liquide au cours de la décomposition ne permet pas de mesurer une température de fusion du bismuth. Afin d'étudier les températures de fusion et de solidification des particules de bismuth formées, nous nous sommes appuyés sur l'idée que l'oxydation de surface maintient les particules isolées les unes des autres. Si la température de traitement n'est pas trop élevée au-dessus du point de fusion du métal, l'oxyde de bismuth permet au métal de conserver l'effet de taille sur la température de fusion.

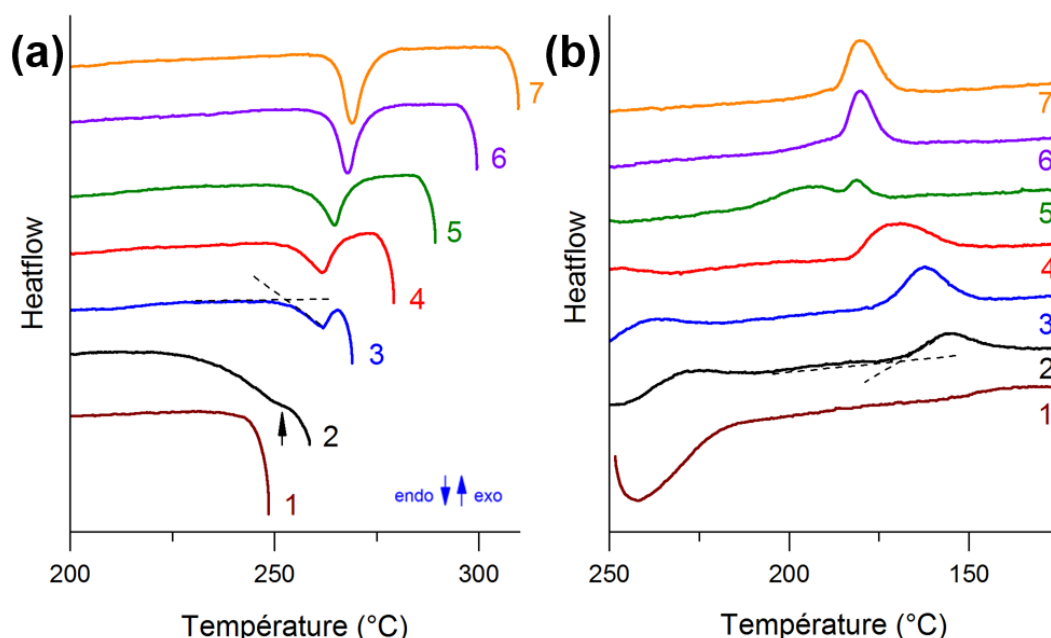


Figure IV.25 : Données d'ATD issues des cycles en température sous azote pour $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$: chauffage (a) et refroidissement (b).

En une seule analyse ATG/ATD sous azote, un échantillon de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (OxBi3) a été chauffé et refroidi plusieurs fois de suite. La température maximale a été augmentée de 10°C à

chaque cycle pour décomposer progressivement l'oxalate et suivre la relation entre la température de fusion des particules métalliques et la température de traitement (Figure IV.25). Il a été possible de mesurer une première température de solidification au deuxième cycle ($T_s = 168,0^\circ\text{C}$) et une première température de fusion au troisième cycle ($T_f = 254,0^\circ\text{C}$). Le premier pic exothermique de cristallisation laisse supposer que la fusion du bismuth a déjà eu lieu lors de la chauffe du cycle n°2. Il pourrait s'agir du faible signal que l'on distingue autour de 251°C (marqué par une flèche sur la Figure IV.25.a). Les températures de fusion/solidification sont mesurées à l'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion (températures *onset*, cf. Tableau IV.4). On peut d'abord relever que les températures de fusion mesurées sont plus basses que la valeur associée au bismuth massif et que les températures de solidification témoignent d'une surfusion importante (de 60 à 100°C). Il est également important de noter que les températures de fusion et de solidification augmentent à chaque cycle chauffe/refroidissement.

Tableau IV.4 : Données d'ATG-ATD associées à la Figure IV.25 ; T_{\max} : température maximale du cycle. T_f : température de fusion du bismuth *onset* extrapolée. T_s : température de solidification du bismuth *onset* extrapolée. (* : température estimée) ; r_{Bi} : taille de particule estimée à l'aide du modèle HMM

N° Cycle	T_{\max} ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)		r_{Bi} (nm)
1	250	-			
2	260	251*	168,0		19
3	270	254,0	174,8		23
4	280	255,0	182,9		24
5	290	258,0	212,6	187,9	29
6	300	263,1	186,9		47
7	310	266,3	187,0		77

En se basant sur le modèle de dépendance entre la taille et la température de fusion des nanoparticules^{55,199}, cela signifie d'une part, que le produit métallique de décomposition de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ est nanométrique et, d'autre part, que la taille des particules augmente progressivement avec les cycles de chauffe successifs. Limmer *et al.*²⁰² ont constaté de manière similaire que le traitement thermique de nanofils de bismuth aboutit à une croissance de la taille des grains ainsi qu'à une conservation de la morphologie grâce à une couche d'oxyde de bismuth qui empêche la coalescence du métal fondu si le matériau n'est pas chauffé trop au-dessus du point de fusion du bismuth. Le produit de décomposition métallique nanométrique de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ se trouve en présence de carbonate et d'oxyde au moment de sa formation. Le fait qu'il soit liquide justifie d'autant plus une oxydation de surface, liée à une réactivité plus importante et à la pression partielle résiduelle en oxygène (cf. IV.5.2.1). C'est cette oxydation partielle (et peut-être la présence de carbonate de bismuth en-dessous de 300°C) qui fait que le métal ne forme pas une unique goutte massive au moment de sa fusion. Le matériau peut être vu comme un ensemble de gouttes de métal, isolées les unes des autres par de l'oxyde solide

qui évite leur coalescence à basse température. Dans un matériau nanocomposite bismuth-céramique, Meitl *et al.*²⁰³ ont également constaté la conservation de la nanostructuration du bismuth après des cycles de fusion/solidification.

En partant des mesures expérimentales du point de fusion, il a été possible d'estimer une taille moyenne des particules de bismuth dans l'échantillon décomposé de Bi(C₂O₄)OH aux différentes étapes de l'analyse ATG/ATD décrite précédemment. Le phénomène d'abaissement de la température de fusion a déjà été étudié pour des nanoparticules de bismuth.^{42,45,199,201,204,205} La plupart des modèles utilisés pour décrire cette dépendance entre taille et point de fusion des nanoparticules sont de la forme :¹⁹⁹

$$T_f(r) = T_f^{bulk} - \left(\frac{2T_f^{bulk}}{H_f^{bulk} \rho_s} \right) \left(\frac{\alpha}{r} \right) = T_f^{bulk} - \left(\frac{A}{r} \right) \quad (IV.15)$$

où $T_f(r)$ est la température de fusion du bismuth dépendant de la taille, T_f^{bulk} est la température de fusion du bismuth massif, H_f^{bulk} est la chaleur latente de fusion, ρ_s est la densité du bismuth solide et α est un paramètre dépendant du modèle de fusion (cf. I.2.2.). Le modèle de fusion homogène (HMM) peut être appliqué pour des nanoparticules de bismuth.^{199,206} Il suppose une fusion complète quand la température de fusion est atteinte, sans aucun phénomène de pré-fusion de surface. Le paramètre α_{HMM} s'écrit de la manière suivante :

$$\alpha_{HMM} = \sigma_{SV} - \sigma_{LV} \left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right)^{2/3} \quad (IV.16)$$

où σ_{SV} est la tension de surface solide-vapeur, σ_{LV} est la tension de surface liquide-vapeur et ρ_L est la densité du bismuth liquide. Les données du Tableau IV.5 ont été utilisées pour calculer les valeurs de α_{HMM} et A : $\alpha_{HMM} = 182$ mJ/m² et A = 390 nm.K. L'utilisation du modèle et des valeurs expérimentales de T_f ont permis d'estimer l'évolution de la taille des particules de bismuth en fonction des cycles de chauffe sous azote : la taille moyenne des nanoparticules varierait entre 19 et 77 nm (Tableau IV.4 et Figure IV.26.a).

Tableau IV.5 : Propriétés physico-chimiques du bismuth^{45,199} et de l'or⁴⁶ utilisées pour le modèle d'abaissement du point de fusion

Métal	T_f^{bulk}	H_f^{bulk}	σ_{SV}	σ_{LV}	ρ_s	ρ_L
Bi	271,4 °C	51,9 J/g	550 mJ/m ²	375 mJ/m ²	9,8 g/cm ³	10,1 g/cm ³
Au	1064,2 °C	63,7 J/g	1380 mJ/m ²	1135 mJ/m ²	18,4 g/cm ³	17,3 g/cm ³

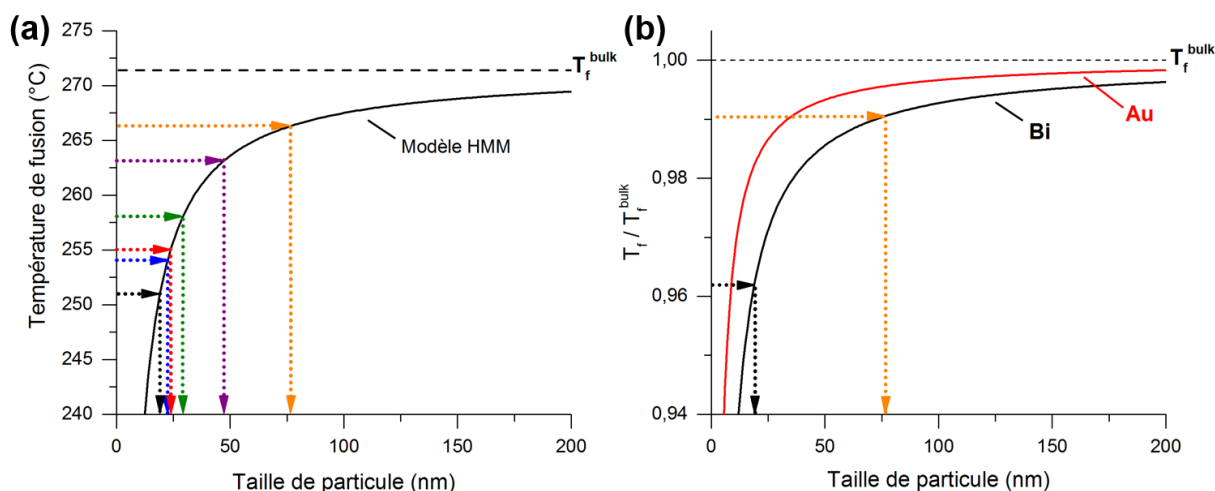


Figure IV.26 : (a) Estimation de la taille des particules de bismuth à partir des valeurs expérimentales de T_f et du modèle HMM dépendant de la taille ; (b) comparaison des modèles HMM pour Bi¹⁹⁹ et pour Au⁴⁶

Si l'on veut visualiser ce que représente cet abaissement de température de fusion par rapport à la valeur de T_f^{bulk} , il est d'usage de représenter la variation du rapport $T_f(r) / T_f^{bulk}$ en fonction de r , les températures étant exprimées en Kelvin (Figure IV.26.b). Il est ainsi possible de comparer les variations des températures de fusion normalisées du bismuth (métal à bas point de fusion) et de l'or (haut point de fusion, $T_f^{bulk} = 1064^\circ\text{C}$), calculées à l'aide du modèle HMM et des caractéristiques propres aux deux métaux. Les courbes ont la même forme mais ne se superposent pas. On constate que pour des tailles supérieures à 20 nm, l'abaissement relatif de T_f est faible mais à taille égale, il est un peu plus important pour le bismuth que pour l'or. Cette différence est visible sur la Figure IV.26.b. Elle est aussi mise en évidence dans le Tableau IV.6, dans la gamme de taille estimée à partir des mesures ATD.

Tableau IV.6 : Comparaison de l'effet de taille sur le point de fusion du bismuth¹⁹⁹ et de l'or⁴⁶ (calcul avec le modèle HMM)

Taille de particule (nm)	$T_f^{bulk} - T_f(\text{Bi})$ (°C)	$T_f(\text{Bi}) / T_f^{bulk}$ (T en K)	$T_f^{bulk} - T_f(\text{Au})$ (°C)	$T_f(\text{Au}) / T_f^{bulk}$ (T en K)
19	20	0,962	24	0,982
77	5	0,991	6	0,995

L'augmentation de la taille des cristallites en fonction de la température de traitement a été confirmée en appliquant l'équation de Scherrer à l'élargissement du pic de diffraction du bismuth (104) ($2\theta = 38,0^\circ$). Ce pic ne chevauche aucun autre pic du bismuth ou de l'oxyde de bismuth. Les échantillons traités à 250°C, 280°C et 310°C ont révélé des largeurs de pic différentes, correspondant à des tailles moyennes des cristallites de 30, 45 et 90 nanomètres respectivement (Figure IV.27). Ce résultat confirme que la taille des nanocristallites de bismuth issues de la décomposition thermique de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ augmente avec la température de traitement, sans atteindre des dimensions permettant d'observer le comportement du métal massif. Les valeurs sont plutôt cohérentes avec celles calculées à l'aide du modèle HMM, en sachant que c'est le rayon des particules qui est pris en compte dans l'équation (IV.15). A titre

de comparaison, l'application de l'équation de Scherrer a permis d'estimer la taille des cristallites du bismuth à 75 nanomètres pour des échantillons de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ traités à 250°C tandis qu'aucun élargissement des pics de diffraction n'a été constaté pour des échantillons traités au-dessus du point de fusion du métal massif.

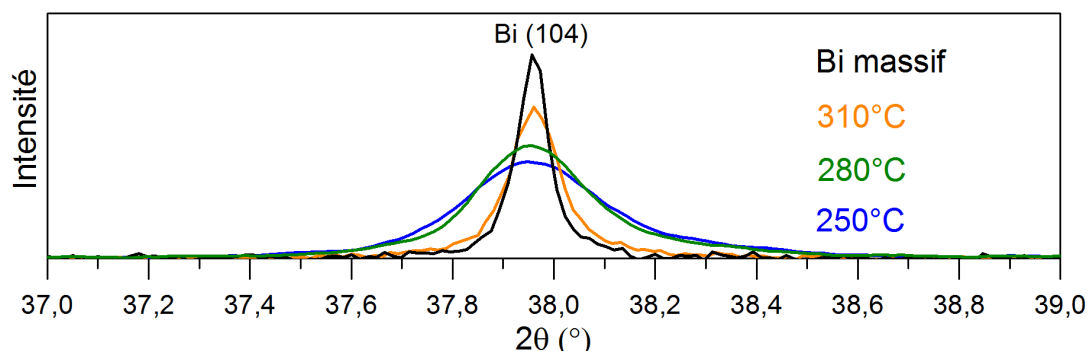


Figure IV.27 : Evolution de la largeur du pic de diffraction Bi(104) en fonction de la température de traitement de l'échantillon OxBi3 sous azote ; comparaison avec un échantillon de bismuth massif obtenu par décomposition de l'échantillon OxBi1

Même si l'abaissement du point de fusion du bismuth est connu pour être principalement dû à la taille des particules^{45,201,203}, l'équation (IV.15) a été utilisée dans ce travail comme une première approximation pour l'estimation des tailles de particule. L'interaction entre le métal et le substrat est négligée dans le modèle HMM. L'interface métal/oxyde, qui explique le confinement des nanoparticules de bismuth dans ce travail, n'est pas prise en compte dans l'équation. Plusieurs travaux ont été menés autour de la fusion de bismuth nanostructuré et intégré à différentes matrices (métallique²⁰¹, verre métallique²⁰⁷, céramique²⁰⁸, polymère²⁰⁹). Les matrices permettent d'empêcher la coalescence des nanoparticules et d'effectuer plusieurs mesures de fusion successives. L'influence possible sur le point de fusion de l'interface entre le bismuth et le matériau qui l'entoure n'a pas été prouvée de manière claire. Le comportement en température différent de celui du métal massif a donc été attribué au seul effet de taille. Cependant, des modèles de fusion dépendant de la taille et incluant un paramètre lié à la matrice ont déjà été proposés pour des nanocristaux.²¹⁰

IV.6.2. Mesures de fusion/solidification sous hydrogène

Une manière différente de souligner l'importance de l'oxyde de bismuth dans l'étude de la fusion des particules métalliques préparées par décomposition d'hydroxyoxalate de bismuth est d'effectuer le même type d'analyse sous atmosphère réductrice. L'étude de la décomposition des oxalates de bismuth sous hydrogène (IV.5.3) a montré que, tout comme sous azote, le métal était fondu dès le début de la décomposition de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. En revanche, le produit de décomposition est purement métallique en raison de l'atmosphère réductrice. Pour enregistrer un signal complet de fusion, il est nécessaire de le refroidir, puis de le chauffer jusqu'à une température supérieure à $T_f^{\text{bulk}}(\text{Bi})$. C'est pourquoi les essais de mesures de températures de fusion/solidification sous hydrogène pur ne donnent pas les mêmes résultats que sous atmosphère inerte (Figure IV.28). On n'observe pas de pic de fusion entier pour des températures de traitement inférieures à $T_f^{\text{bulk}}(\text{Bi})$ et la position des pics de fusion n'évolue pas

avec la température de traitement supérieure à $T_f^{\text{bulk}}(\text{Bi})$. Les pics mesurés pour les cycles de chauffage 2 à 4 sont centrés sur 271°C mais ont une certaine largeur. Un deuxième petit pic ou épaulement est visible à 267°C (pointé par une flèche sur la figure). Il témoigne de deux évènements thermiques rapprochés : un de type « bulk » et l'autre, minoritaire, avec un abaissement de quelques degrés par rapport au métal massif. Ces deux évènements sont probablement révélateurs de l'existence de deux populations de particules. L'hydrogène annule donc l'effet de la présence d'oxyde de bismuth sur l'abaissement de la température de fusion des particules métalliques. Comme il a été constaté en IV.5.3, c'est sous hydrogène que les degrés de surfusion les plus faibles sont observés. Mais contrairement à l'analyse sous hydrogène en un cycle chauffe/refroidissement présentée en Figure IV.22.d, le pic de solidification est unique (la température varie entre 257 et 259°C). En effet, la répétition des cycles sous atmosphère réductrice a favorisé la coalescence totale du bismuth pour ne former plus qu'une seule bille.

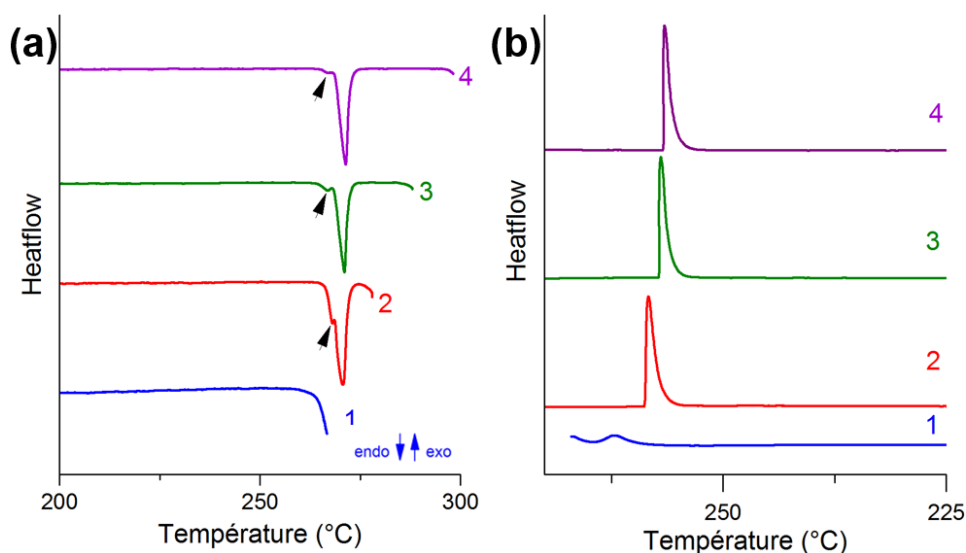


Figure IV.28 : Données d'ATD issues des cycles en température sous hydrogène pour $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$: chauffage (a) et refroidissement (b). (1) $T_{\text{max}} = 270^\circ\text{C}$; (2) $T_{\text{max}} = 280^\circ\text{C}$; (3) $T_{\text{max}} = 290^\circ\text{C}$; (4) $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$

IV.6.3. Décomposition des oxalates de bismuth à basse température

IV.6.3.1. Décomposition de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous azote

L'oxalate de bismuth heptahydraté (OxBi1) a été décomposé lentement (palier de 12h à 200°C) sous azote pour mettre en évidence le passage du produit métallique par un état nanométrique. Le traitement à basse température permet de décomposer le précurseur en évitant la croissance des particules de bismuth. L'observation de l'échantillon après coupe au microtome révèle la porosité formée au sein des particules pendant la décomposition de l'oxalate de bismuth (Figure IV.29). L'observation au microscope électronique en transmission (Figure IV.30) permet de distinguer des cristallites métalliques et de mesurer trois distances inter-réticulaires du bismuth : $d_{012} \approx 3,27 \text{ \AA}$, $d_{104} \approx 2,36 \text{ \AA}$ et $d_{110} \approx 2,27 \text{ \AA}$.

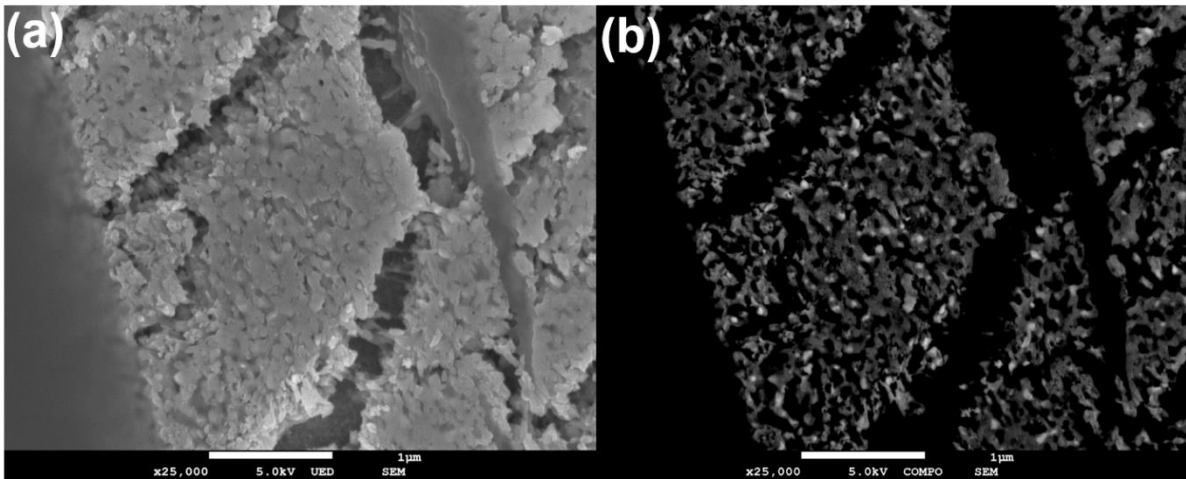


Figure IV.29 : Observation après coupe au microtome d'un échantillon d'oxalate $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ décomposé sous azote à basse température (12h à 200°C) : image en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b)

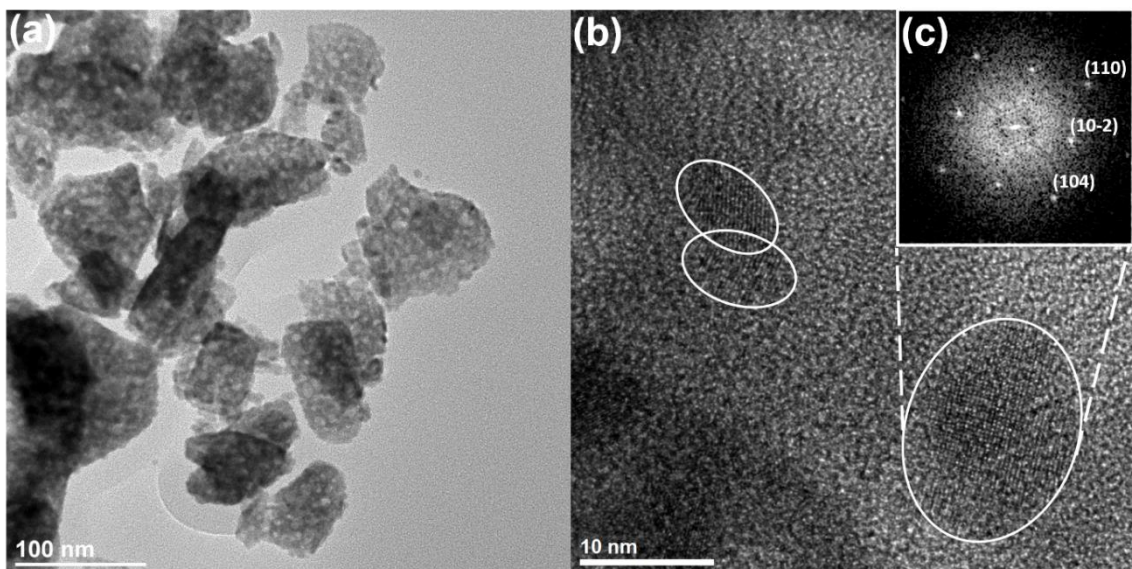


Figure IV.30 : Observation après coupe au microtome d'un échantillon d'oxalate $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ décomposé sous azote à basse température (12h à 200°C) (a,b) ; transformée de Fourier (c)

On montre donc grâce à ces images que la décomposition de l'oxalate de bismuth heptahydraté passe bien par la formation de nanoparticules. Ces dernières ne peuvent être mises en évidence qu'au terme d'une décomposition très lente à basse température. Leur protection moins importante par l'oxydation ne leur autorise en effet qu'une existence fugace lors de traitements thermiques à des vitesses continues jusqu'à des températures plus élevées. Pour la plupart, elles ne peuvent révéler leur faible température de fusion avant de coalescer avec d'autres particules.

IV.6.3.2. Décomposition de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sous azote et sous hydrogène

L'observation d'échantillons de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ partiellement décomposés (une heure à 250°C) a également montré la création d'une porosité au sein des particules aciculaires d'hydroxyoxalate (Figure IV.31.a). Cette porosité est associée à la formation de nanoparticules de bismuth. Les particules claires que l'on distingue sur la Figure IV.31.b ont des dimensions comprises entre 20 et 30 nanomètres.

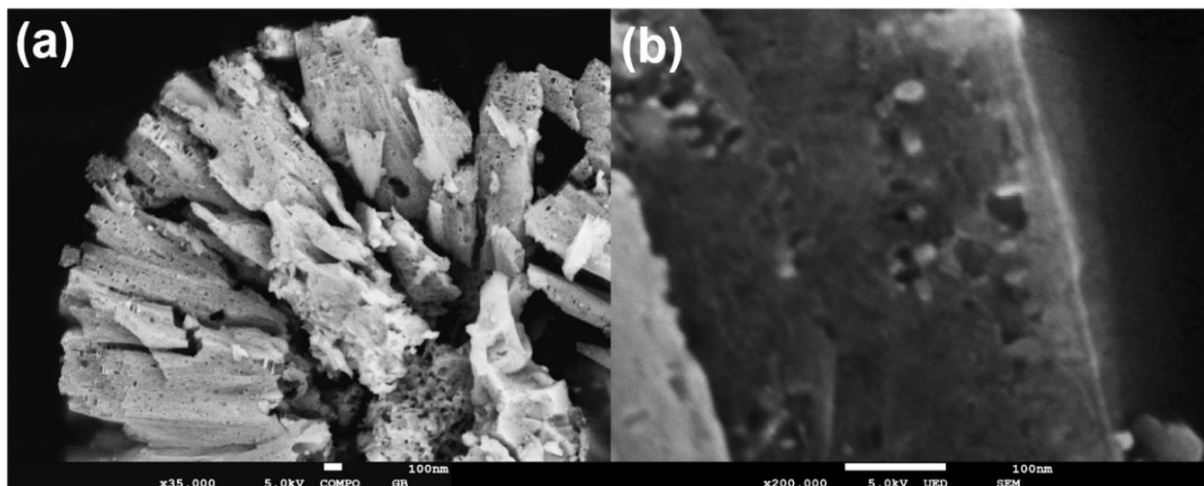


Figure IV.31 : Observation après coupe au microtome d'un échantillon d'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ partiellement décomposé sous azote pendant une heure à 250°C

Les morphologies des produits de décomposition de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ sous azote et sous hydrogène ont été comparées. L'objectif était de confirmer par des observations au MET que la coalescence du métal liquide est freinée sous azote par la présence d'oxyde de bismuth et favorisée sous hydrogène en l'absence d'oxyde. La distinction entre les deux types de produits s'avère pourtant difficile. Pour une même température de traitement (décomposition partielle à 250°C), on note une certaine ressemblance entre le produit obtenu sous azote et celui obtenu sous hydrogène (Figure IV.32). Une fragmentation de la structure de l'oxalate de bismuth est observée à l'échelle nanométrique. En parcourant l'échantillon traité sous hydrogène, nous n'avons pas observé de particule plus grosse qui aurait pu témoigner d'un début de coalescence. La taille des particules métalliques que l'on distingue est faible car la décomposition de l'oxalate n'est que partielle. La taille moyenne des particules formées sous hydrogène à ce stade (Figure IV.32.b) est toutefois plus importante que celle des particules obtenues sous azote (Figure IV.32.a).

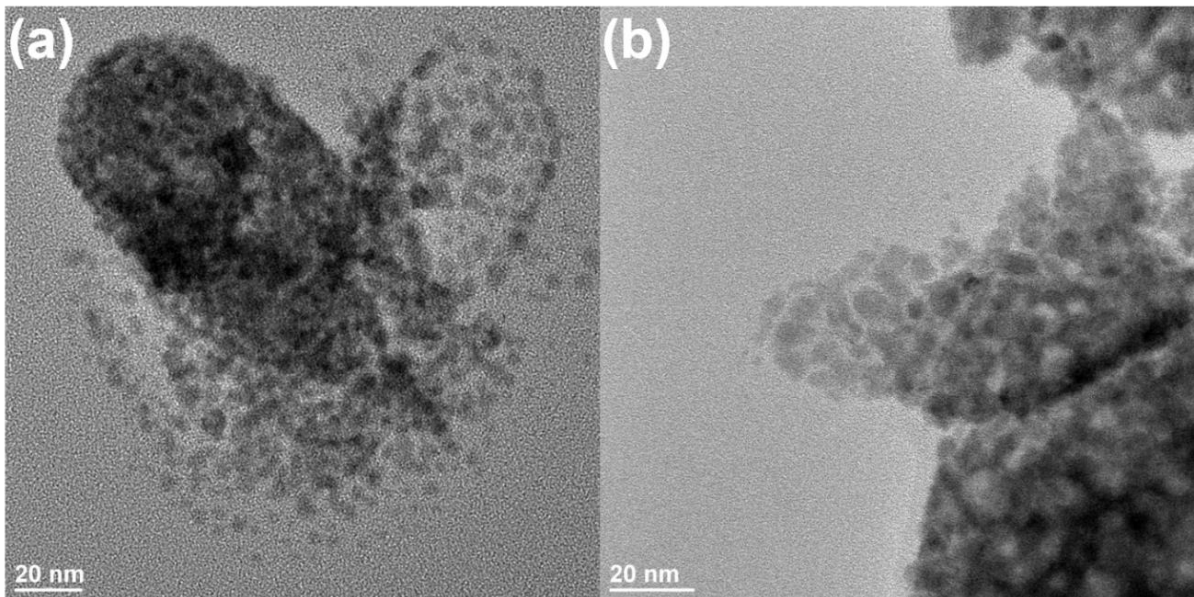


Figure IV.32 : Observation après coupe au microtome de deux échantillons d'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ partiellement décomposés pendant une heure à 250°C (a) sous azote (b) sous hydrogène

L'augmentation de la température de traitement est supposée accentuer les différences de comportement entre l'azote et l'hydrogène. Sous hydrogène, les particules de bismuth sont libres de tout oxyde et croissent jusqu'à former des billes submillimétriques. Sous azote, leur taille moyenne est bloquée en dessous de 100 nanomètres à cause de la présence d'oxyde de bismuth, plus ou moins cristallisé selon la température de traitement.

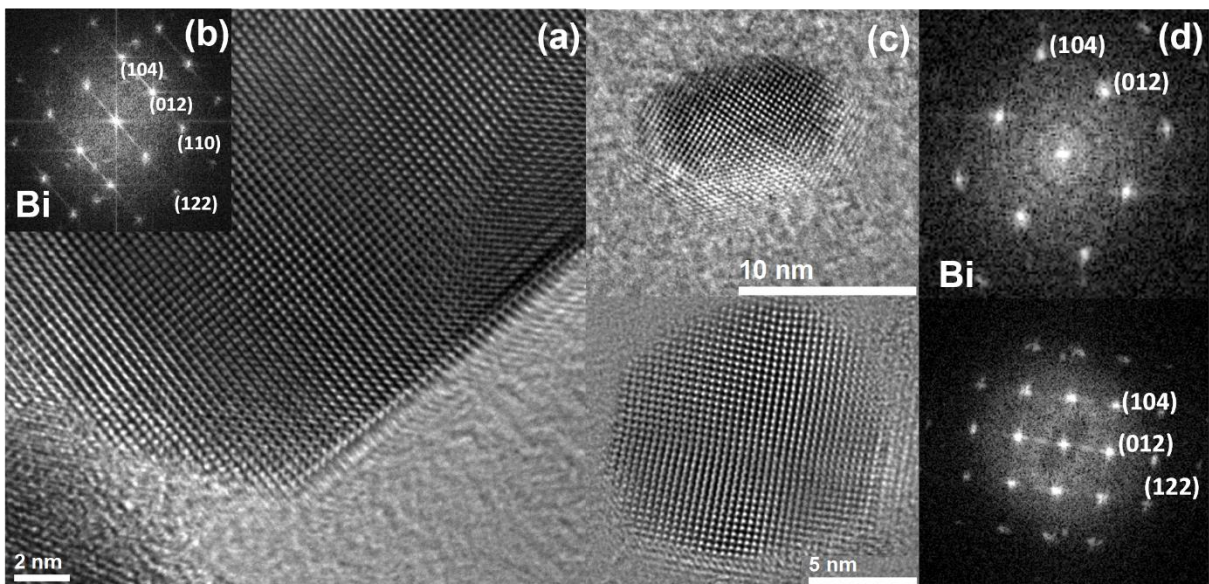


Figure IV.33 : Observation après coupe au microtome de deux échantillons d'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ décomposés (a) sous azote à 290°C , (c) sous hydrogène à 250°C , (b et d) transformées de Fourier associées

L'observation d'un échantillon traité à 290°C dans lequel l'oxyde de bismuth β est bien cristallisé (d'après le résultat d'une analyse DRX) n'a cependant pas permis de mettre en évidence une oxydation à la périphérie des particules métalliques cristallisées (Figure IV.33.a

et b). Il n'a pas donc été possible de différencier la nature de la surface des particules de bismuth traitées sous azote de celles traitées sous hydrogène (Figure IV.33.c et d). En revanche, la transformée de Fourier effectuée sur une image de l'échantillon comprenant plusieurs zones cristallisées qui se recouvrent apporte des informations différentes (Figure IV.34). Des tâches diffuses permettent de retrouver plusieurs distances inter-réticulaires. Les valeurs mesurées de 3,2Å et 1,9Å peuvent correspondre à des d_{hkl} du bismuth ou de l'oxyde de bismuth (cf. Tableau IV.7). La distance de 2,7Å confirme la présence d'oxyde de bismuth β dans la zone analysée ($d_{220} = 2,74 \text{ \AA}$). Il est donc probable que l'oxyde $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ existe sous la forme d'une matrice qui empêche la croissance des particules métalliques, plutôt que sous la forme d'une coquille à la surface de chaque particule de bismuth.

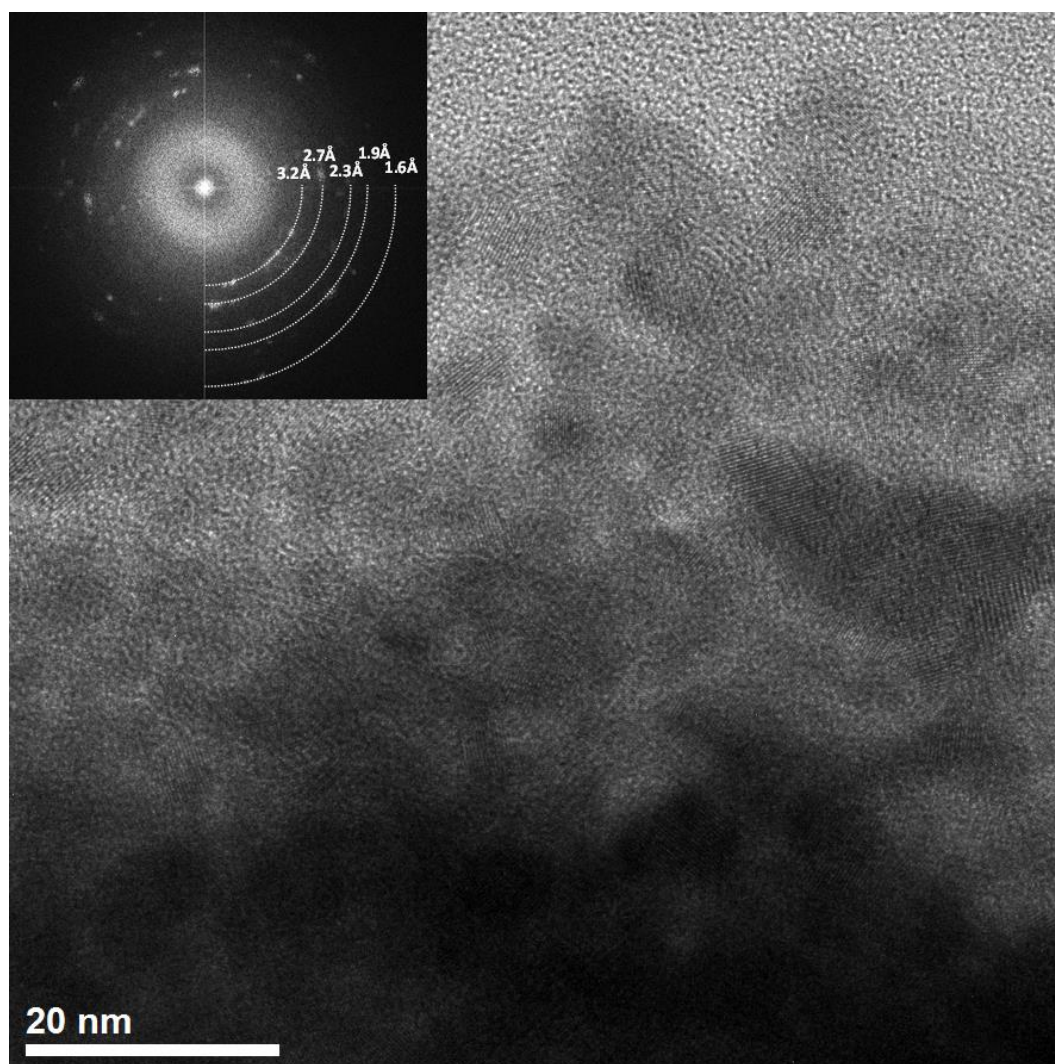


Figure IV.34 : Observation après coupe au microtome d'un échantillon d'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ décomposé sous azote à 290°C et transformée de Fourier associée

Une autre hypothèse pourrait être formulée afin d'expliquer que l'on ne distingue pas de couche surfacique d'oxyde autour des particules métalliques, alors que la formation de cet oxyde a été suivie par DRX. Il est possible que l'oxyde de bismuth soit réduit en métal lors des observations microscopiques, qui se font sous vide secondaire et au cours desquelles le faisceau électronique focalisé apporte une énergie importante susceptible de provoquer la réaction chimique. Ce type

de phénomène a déjà été mis en évidence pour des nanoparticules « cœur-coquille » $\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$.²¹¹

Tableau IV.7 : Distances inter-réticulaires principales pour le bismuth et l'oxyde de bismuth β

Bi		$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	
(hkl)	d_{hkl} (Å)	(hkl)	d_{hkl} (Å)
(012)	3,28	(201)	3,19
(104)	2,37	(220)	2,74
(110)	2,27	(222)	1,96
(202)	1,87	(203)	1,69
(122)	1,44	(421)	1,65

IV.7. Conclusion

Deux oxalates de bismuth différents (une variété hydratée et une variété hydroxyde) ont été synthétisés puis comparés au niveau de leur comportement en température. L'influence de l'atmosphère sur les produits de leur décomposition thermique a été étudiée. Les résultats obtenus sous air sont en accord avec la littérature. De nouveaux résultats ont été apportés sur le comportement en température des oxalates de bismuth sous azote (99,995%) et sous hydrogène. La possibilité de décomposer les deux oxalates de bismuth en métal a été démontrée.

Les propriétés de fusion/solidification du produit métallique de décomposition ont également été étudiées. L'un des résultats les plus significatifs est l'état liquide à basse température du bismuth obtenu par décomposition de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. Des mesures ATD ont permis de confirmer l'abaissement (de 5 à 20°C) du point de fusion du métal et de souligner que le bismuth est déjà fondu au début même de la décomposition thermique de l'hydroxyoxalate (phénomène observé pour des températures aussi basses que 210°C soit 61°C en dessous de T_f^{bulk}). En revanche, nous n'avons pas réussi à démontrer l'état liquide à basse température des nanoparticules de bismuth issues de la décomposition thermique de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ a été décomposé partiellement pour mettre en évidence le processus de formation et de croissance des nanoparticules de bismuth. Des traitements thermiques successifs sous azote ont révélé que la taille des nanoparticules augmente avec la température de traitement. Cependant, l'oxydation de surface permet de confiner les nanoparticules de bismuth issues de la décomposition et empêche leur coalescence rapide et totale lorsqu'elles sont chauffées au-dessus de leur point de fusion. Le modèle d'abaissement du point de fusion en fonction de la taille des particules et l'élargissement des pics de diffraction ont été utilisés pour estimer l'évolution de la taille des particules de bismuth. Ces résultats montrent clairement que la température de fusion du bismuth est fortement dépendante de la taille des nanoparticules (dans la gamme 19-77 nm qui a été étudiée). D'autre part, la comparaison du comportement en température des deux variétés d'oxalate de bismuth et l'étude sous hydrogène ont confirmé que la présence d'oxyde de bismuth empêche la formation du métal massif. Sans oxyde, les nanoparticules métalliques grossissent et forment des billes après un traitement au-dessus du point de fusion.

L'oxalate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ est donc un bon candidat pour former des nanoparticules de bismuth métallique dont le point de fusion est abaissé (jusqu'à deux dizaines de degrés) par rapport à celui du métal massif (271°C), lorsque leur taille décroît au-dessous de 77 nm. En revanche, la présence minoritaire associée d'oxyde de bismuth, obtenue par décomposition thermique de ce précurseur sous gaz neutre, s'oppose à la coalescence des particules métalliques et exclut ce précurseur des candidats potentiels à la réalisation de brasures basse température. L'utilisation d'un gaz réducteur tel que l'hydrogène, à la place d'un gaz neutre, ou d'un flux de brasage, semble être l'alternative pour empêcher la formation d'oxyde et permettre au métal de coalescer, rendant ainsi envisageable son utilisation pour la réalisation d'assemblages basse température. Contrairement à $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$, l'oxalate de bismuth hydraté $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se décompose en métal pur sous azote, favorisant ainsi une coalescence totale des particules métalliques. Sa température de décomposition est cependant un peu trop élevée (250°C) pour répondre à une utilisation potentielle dans les procédés d'assemblage. Il devient alors intéressant de se pencher sur le comportement en température d'autres précurseurs métal-organiques tels que les formiates de bismuth. En effet, les formiates de métaux sont connus pour se décomposer à des températures globalement plus basses que les oxalates de métaux correspondants.

V. Etude des formiates de bismuth et de leur potentiel pour des applications d'assemblage

Ce chapitre est consacré dans un premier temps à l'étude des conditions de synthèse et du comportement en température des formiates de bismuth. La démarche suivie est semblable à celle des chapitres précédents. La deuxième partie décrit des essais effectués afin d'évaluer et d'exploiter le potentiel d'intégration des formiates de bismuth à un procédé d'assemblage.

V.1. Synthèse

L'étude des conditions de synthèse des formiates de bismuth s'est inspirée du protocole proposé par Mishchenko *et al.*¹³⁹ qui ont établi un lien entre la concentration en acide formique du mélange réactionnel et le type de formiate de bismuth obtenu (cf. I.3.4.2). Les auteurs de travaux^{91,97,99,139} sur la synthèse de formiate de bismuth préconisent l'utilisation d'oxyde de bismuth et d'acide formique comme réactifs. Afin de suivre une démarche similaire à l'étude du formiate d'étain (III.2), le bismuth et l'oxyde de bismuth ont été tous les deux utilisés dans ce travail comme réactifs. Cependant, l'essai de synthèse à partir de bismuth métallique et d'acide formique a révélé que la réaction de formation du formiate de bismuth n'était pas totale au bout de 6 heures d'agitation, ce qui laisse supposer une réactivité plus faible de la poudre de bismuth en comparaison avec l'étain pour ce type de réaction. L'utilisation d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 a permis d'obtenir de meilleurs résultats.

Pour notre protocole expérimental, la poudre d'oxyde de bismuth est ajoutée à la spatule à une solution d'acide formique de concentration donnée (Tableau V.1). Du fait des fortes concentrations nécessaires en acide formique, les ions formiates sont en grand excès par rapport aux ions bismuth (III). En effet, une bonne agitation du mélange réactionnel nécessite un certain volume de solution. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante. Comme dans le cas du formiate d'étain, la dissolution de la poudre d'oxyde ne peut être mise en évidence. Le changement de couleur de la poudre sous agitation dans l'acide laisse supposer que la réaction de formation du formiate de bismuth est très rapide (cf. V.3). La poudre jaune pâle d'oxyde de bismuth devient en effet blanche. La réaction a lieu à température ambiante. Le produit solide obtenu est filtré et séché à l'air ambiant sans être lavé. Une fois que l'acide formique résiduel est éliminé par évaporation, la poudre est soigneusement stockée dans des piluliers étanches.

Tableau V.1 : Conditions expérimentales de synthèse des échantillons de formiate de bismuth

	Echantillon			
	ForBi1		ForBi2	
Concentration HCOOH	8M	16M	26,5M	2M
pH	1,4	1,3	1,2	1,7
Composé obtenu	Bi(HCO ₂) ₃		BiO(HCO ₂)	

L'utilisation de différentes solutions d'acide formique a permis de confirmer l'influence de la concentration en acide formique sur la nature du composé obtenu (Tableau V.1). Des solutions 2M, 8M et 16M ont été préparées par dilution d'acide formique pur (26,5M, l'acide est liquide à T_{amb}). Une première variété de formiate de bismuth (échantillon **ForBi1**), a été obtenue pour les concentrations les plus élevées en acide formique (8M, 16M et acide pur) et une deuxième variété (échantillon **ForBi2**) pour une concentration de 2M en acide formique. Les deux composés ont été analysés et différenciés par des analyses structurales et morphologiques (cf. V.2 et V.3). Ces résultats sont en accord avec ceux de Mishchenko *et al.*¹³⁹ et confirment, comme pour les oxalates de bismuth, que l'acidité du milieu et la prédominance des espèces en solution (Bi³⁺ pour un pH proche de 1 et BiO⁺ pour un pH proche de 2)²¹² ont une influence sur la nature du composé qui est synthétisé.

V.2. Caractérisation structurale

V.2.1. Diffraction des rayons X par la poudre

L'analyse DRX des différents échantillons permet de distinguer les deux types de formiate de bismuth synthétisés (Figure V.1). Le diffractogramme des échantillons préparés avec des concentrations élevées d'acide formique (**ForBi1**) est en accord avec la référence ICSD 151262 du composé **Bi(HCO₂)₃** (maille triangulaire, groupe d'espace *P3m1*, $a = 10,5663(4)$ Å, et $c = 4,1193(2)$ Å), que l'on appelle triformiate de bismuth ou plus communément formiate de bismuth. Le diffractogramme de l'échantillon préparé dans l'acide formique 2M (**ForBi2**) correspond à celui de l'oxoformiate de bismuth **BiO(HCO₂)** (maille quadratique, groupe d'espace *P4/nmm*, $a = 3,896$ Å et $c = 10,180$ Å), en accord avec la fiche JCPDS 35-0939.

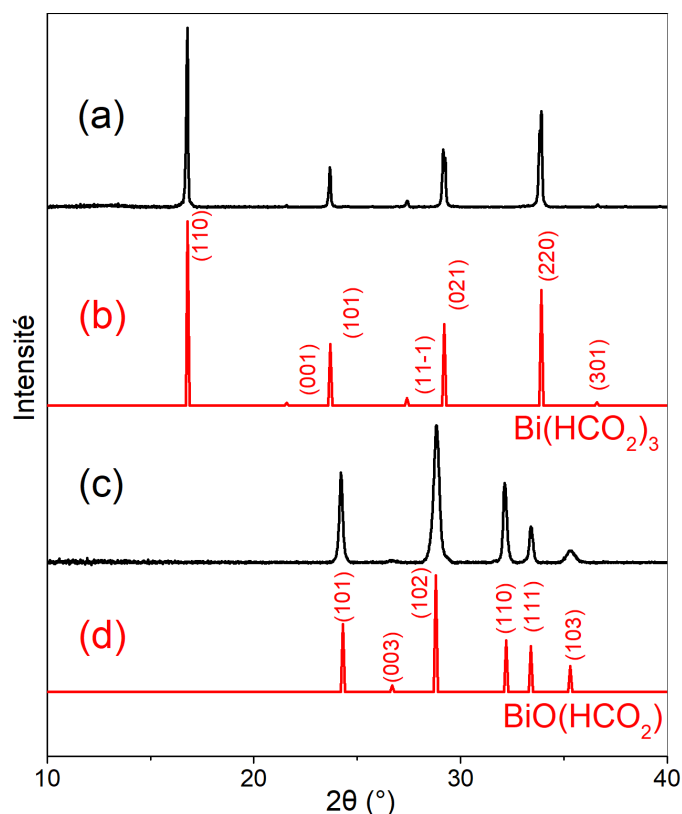


Figure V.1 : Diffractogrammes des échantillons de formiate de bismuth : (a) ForBi1, (b) Référence ICSD 151262, (c) ForBi2, (d) référence JCPDS 35-0939

V.2.2. Diffraction des rayons X par le monocristal de Bi(HCO₂)₃

L'échantillon de Bi(HCO₂)₃ (**ForBi1**) est une poudre fine mais la sélection d'un cristal a permis une analyse DRX par le monocristal et l'affinement de la structure du formiate de bismuth. Les résultats sont en accord avec la fiche ICSD 151262 du composé Bi(HCO₂)₃, issue des travaux de Stålhandske *et al.*⁹¹ qui ont décrit la structure en 1969 (I.3.4.3 et Tableau V.2). La maille contient trois types d'atomes de bismuth différents. Chaque atome de bismuth est entouré de 9 atomes d'oxygène, appartenant chacun à un ion formiate différent. On distingue trois types de longueur de liaison Bi-O (Figure V.2.a) : 2,35-2,39 Å (type 1), 2,50-2,54 Å (type 2) et 2,76-2,82 Å (type 3). En ne considérant que les liaisons de type 1 et 2, la géométrie du polyèdre de coordination peut être décrite comme un octaèdre déformé. Ces octaèdres sont liés entre eux par des ions formiates pour former des couches qui s'empilent les unes sur les autres (Figure V.2.b). En tenant compte des liaisons Bi-O de type 3, on peut décrire la structure comme des chaînes de polyèdres BiO₉ le long de l'axe *c* (Figure V.4). Ces chaînes sont connectées aux chaînes voisines par des ions formiates, créant ainsi un réseau tridimensionnel. Le détail des résultats de l'affinement est donné en Annexe 7.

L'affinement de structure de l'oxoformiate de bismuth (**ForBi2**) n'a pas été effectué à cause de la très faible taille des cristaux synthétisés.

Tableau V.2 : Comparaison des résultats de l'affinement de structure de $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (échantillon ForBi1) avec la maille de la fiche ICSD 151262⁹¹

	Echantillon ForBi1	ICSD 151262
Groupe d'espace	Trigonal, $P3m1$ (n°156)	Trigonal, $P3m1$ (n°156)
a (Å)	10,5452(7)	10,5663(4)
b (Å)	10,5452(7)	10,5663(4)
c (Å)	4,1210(3)	4,1193(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	120	120
V (Å ³)	396,86(6)	398.29
Masse volumique	4,318 g.cm ⁻³	4,30 g.cm ⁻³
Z	3	3
Type de radiation	Mo-K α	Cu-K α_1
μ (mm ⁻¹)	33,284	32,6

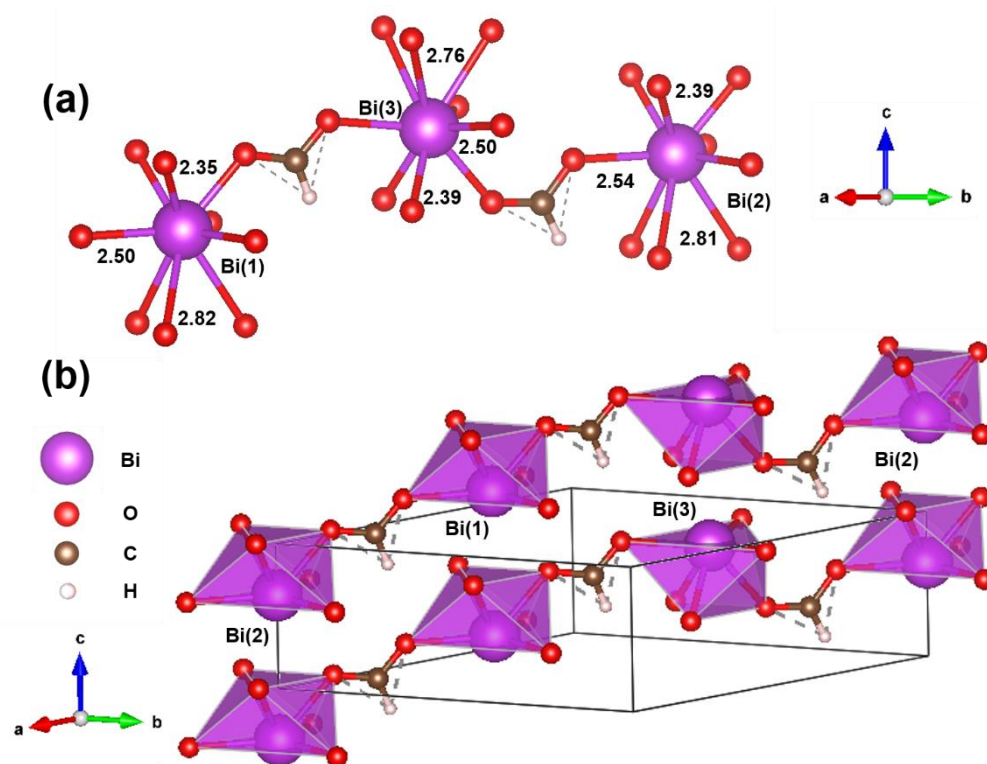


Figure V.2 : Représentation de la structure du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$: (a) connectivité entre les trois différents atomes de Bi de la maille ; les trois types de longueur de liaison Bi-O sont indiqués (b) vue en perspective de l'arrangement en couches des octaèdres Bi-O qui sont connectés par des atomes de carbone des ions formiates

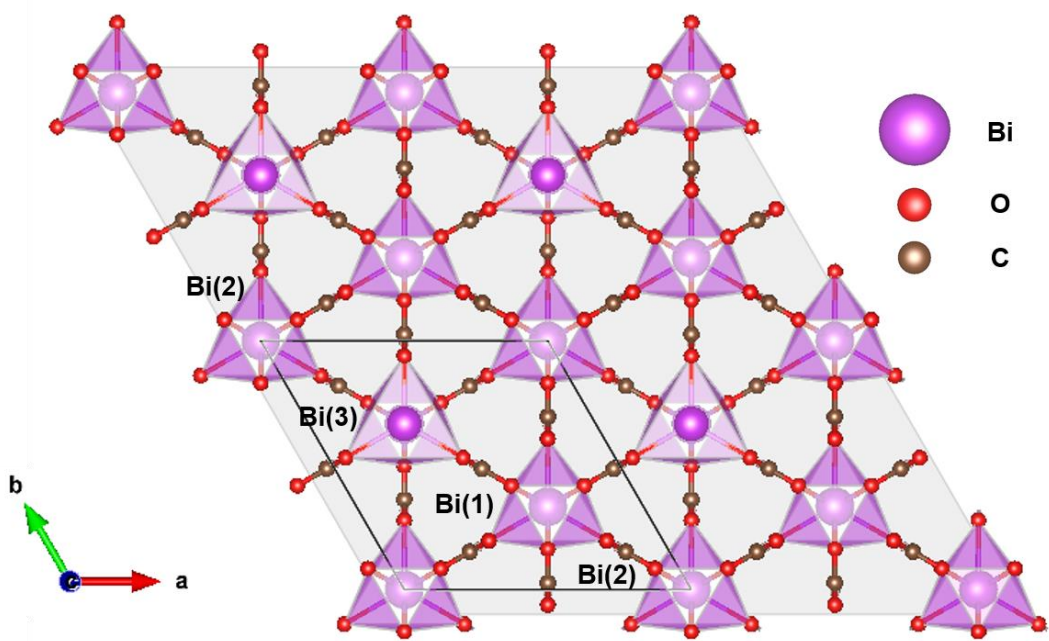


Figure V.3 : Arrangement des polyèdres Bi-O à l'intérieur d'une des couches de la structure du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$, projection sur le plan *ab*.

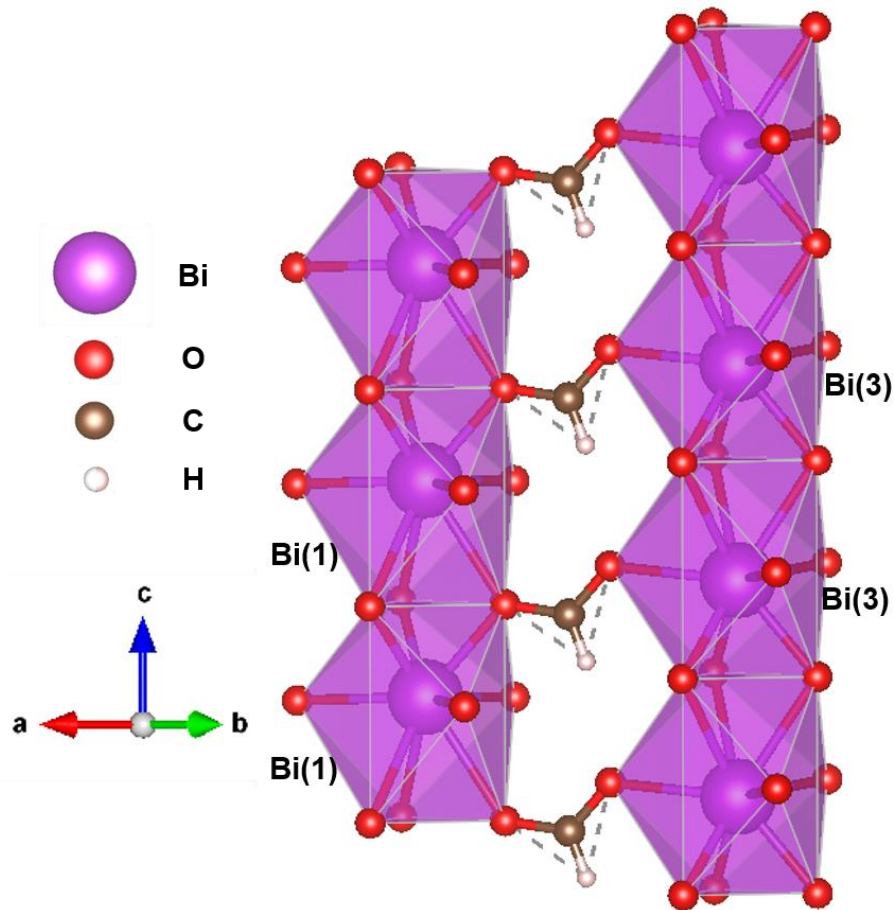


Figure V.4 : Représentation de la structure du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$: prise en compte des liaisons Bi-O de type 3 et arrangement en chaînes selon l'axe *c* des polyèdres Bi-9O ; les atomes de carbone des ions formiates relient les chaînes voisines entre elles

V.2.3. Spectroscopie infrarouge

Les modes de vibration caractéristiques des deux variétés de formiate de bismuth ont déjà été rapportés dans la littérature^{97,139,169,189}, ce qui nous permet d'identifier les différents signaux sur les spectres obtenus (Figure V.5).

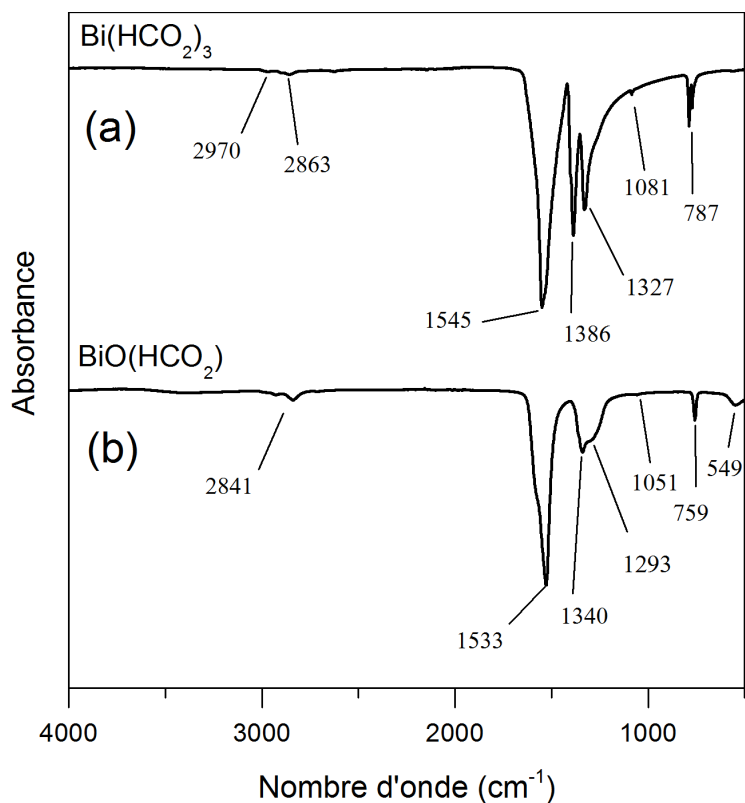


Figure V.5 : Spectres infrarouge du formiate de bismuth (a), de l'oxoformiate de bismuth (b)

Tableau V.3 : Données IR des formiates de bismuth et attribution des bandes¹⁸⁹

Mode de vibration IR	ForBi1	ForBi2
	Bi(HCO ₂) ₃	BiO(HCO ₂)
	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	
Elongation ν _{C-H}	2970 2863	2841
Elongation asymétrique ν _{O-C=O}	1545	1533
Déformation dans le plan δ _{C-H}	1386	1340
Elongation symétrique ν _{O-C=O}	1327	1293
Déformation hors du plan δ _{C-H}	1081	1051
Déformation symétrique δ _{O-C=O}	787	759
Elongation ν _{Bi-O}	-	549

Les bandes entre 3000 et 2800 cm^{-1} sont caractéristiques du mode d'élongation $\nu_{\text{C-H}}$. Les signaux entre 1550 et 1530 cm^{-1} et entre 1330 et 1290 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes d'élongation $\nu_{\text{O-C=O}}$ asymétrique et symétrique. Les bandes entre 1390 et 1340 cm^{-1} et entre 1080 et 1050 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux déformations $\delta_{\text{C-H}}$ dans le plan et hors du plan. Les bandes à 787 cm^{-1} et à 759 cm^{-1} sont caractéristiques de la déformation symétrique $\delta_{\text{O-C=O}}$. La seule bande qui permet de distinguer clairement les deux composés est celle à 549 cm^{-1} (élongation $\nu_{\text{Bi-O}}$) qui n'est visible que pour l'oxoformiate de bismuth.

V.3. Analyse morphologique

La morphologie des particules des échantillons de $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (**ForBi1**) et de $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ (**ForBi2**) est en accord avec des résultats déjà publiés et permet de distinguer clairement les deux composés synthétisés. Le formiate de bismuth (**ForBi1**) se présente sous forme de particules aciculaires de plusieurs dizaines de micromètres de long et de quelques micromètres de large (Figure V.6.a et b), comme l'ont décrit certains auteurs^{91,139} auparavant. Les particules d'oxoformiate de bismuth (**ForBi2**) sont beaucoup plus petites. Elles sont constituées de fines plaquettes agglomérées de quelques micromètres de large et de moins de 100 nanomètres d'épaisseur. Différents modes d'agglomération de ces plaquettes ont été décrits dans la littérature.^{156-159,213}

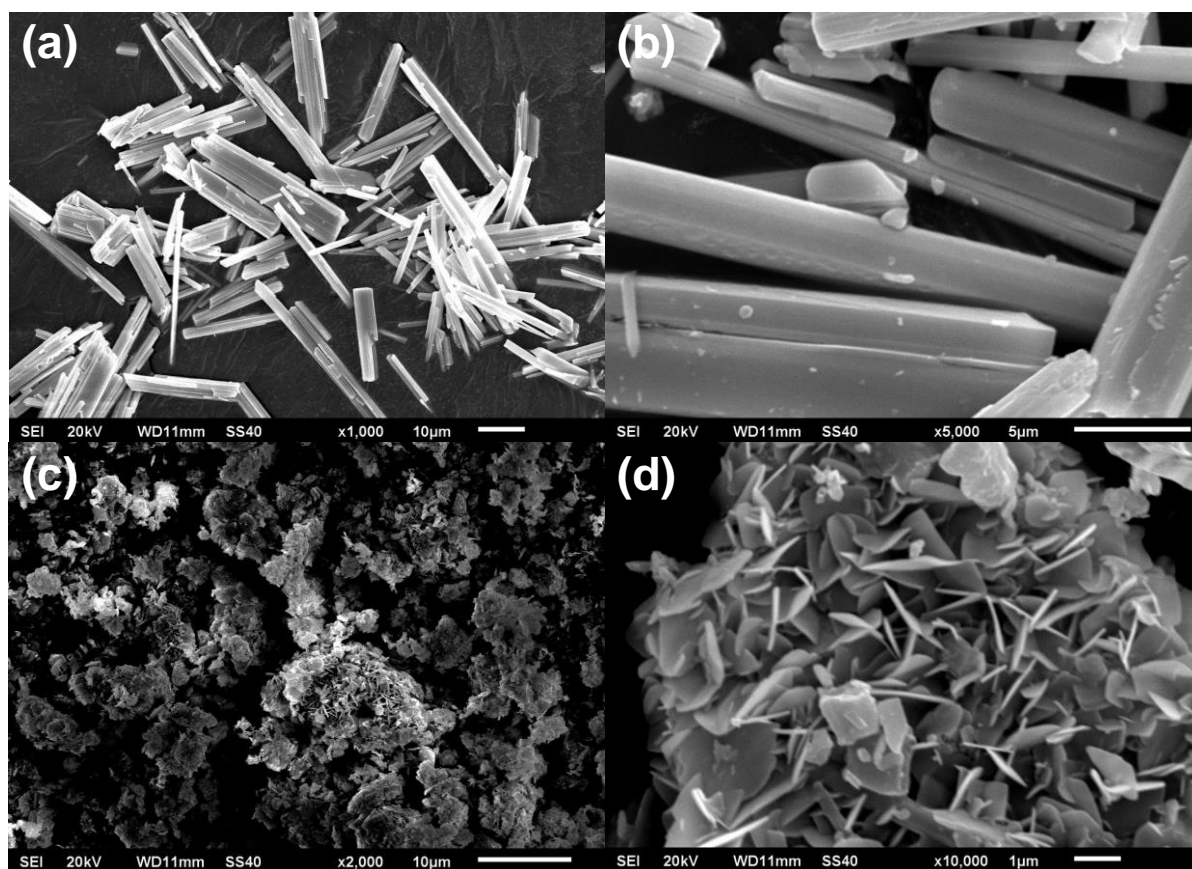


Figure V.6 : Morphologie des particules de formiate de bismuth (échantillon ForBi1, a et b) et d'oxoformiate de bismuth (échantillon ForBi2, c et d)

Comme il a été expliqué en V.1, le changement de couleur (du jaune clair au blanc) de la poudre d'oxyde de bismuth au moment de son ajout à l'acide formique laissait supposer une réaction de formation du formiate de bismuth très rapide. Pour le confirmer, des prélèvements du mélange réactionnel ont été effectués aux premiers instants du protocole de synthèse : à $t = 1$ min et 15 min après l'ajout de la poudre d'oxyde. Les poudres analysées après séchage présentent le diffractogramme du formiate de bismuth. Les particules aciculaires ont des longueurs de plusieurs dizaines de micromètres (Figure V.7) et semblent moins agglomérées que les particules de formiate de bismuth obtenues après une demi-heure d'agitation (Figure V.6.a). Ces résultats confirment que la synthèse de formiate de bismuth est très rapide et suggèrent que le temps d'agitation a un léger effet sur l'agglomération en faisceau des particules aciculaires.

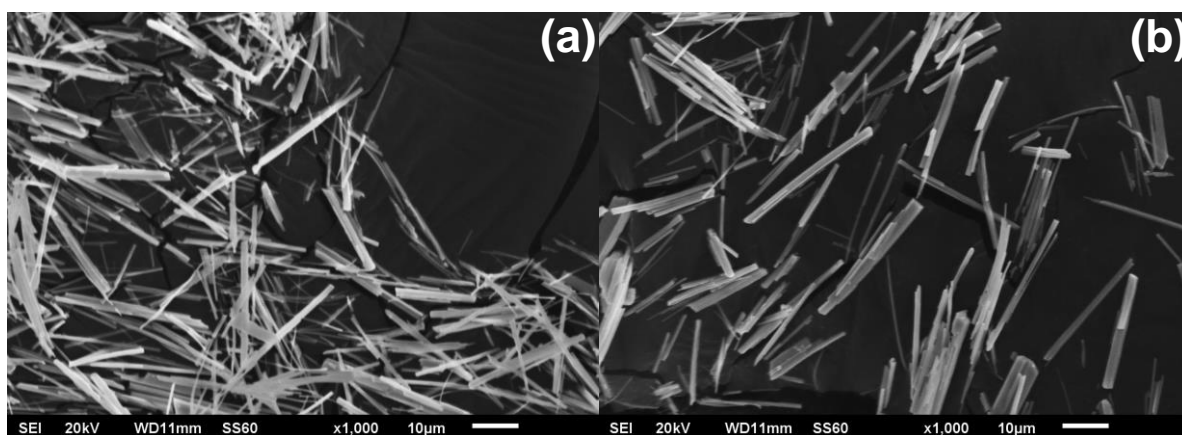


Figure V.7 : Morphologie des particules de formiate de bismuth (ForBi1) en début de protocole : prélèvement à $t = 1$ min (a) et à $t = 15$ min (b)

V.4. Effets du lavage et du séchage

Dans les protocoles de synthèse que l'on trouve dans la littérature^{91,139,169}, aucun lavage n'est préconisé. Lors de la mise au point d'un protocole dans le cadre de ce travail, des essais de lavage à l'eau et à l'éthanol ont été effectués sur les échantillons **ForBi1** et **ForBi2**. L'objectif était d'évaluer l'influence du produit utilisé pour laver les poudres de formiate. Pour l'oxoformiate de bismuth (**ForBi2**), aucune différence de phase cristalline ou de morphologie n'a été constatée après les lavages. En revanche, un lavage à l'eau a entraîné la transformation totale de l'échantillon **ForBi1**, passant du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ à l'oxoformiate de bismuth $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ (Figure V.8.c). La morphologie aciculaire du formiate de bismuth a complètement disparu pour laisser place à celle de l'oxoformiate de bismuth (Figure V.10.b). Un lavage à l'éthanol est à l'origine d'une transformation partielle du formiate de bismuth en oxoformiate de bismuth, identifiable par l'apparition de petits pics de diffraction attribués à cette phase (Figure V.8.b) et de la morphologie en plaquettes caractéristique de l'oxoformiate de bismuth, observée à la surface des particules aciculaires de formiate de bismuth (Figure V.10.a). C'est pourquoi le produit de la synthèse n'est pas lavé.

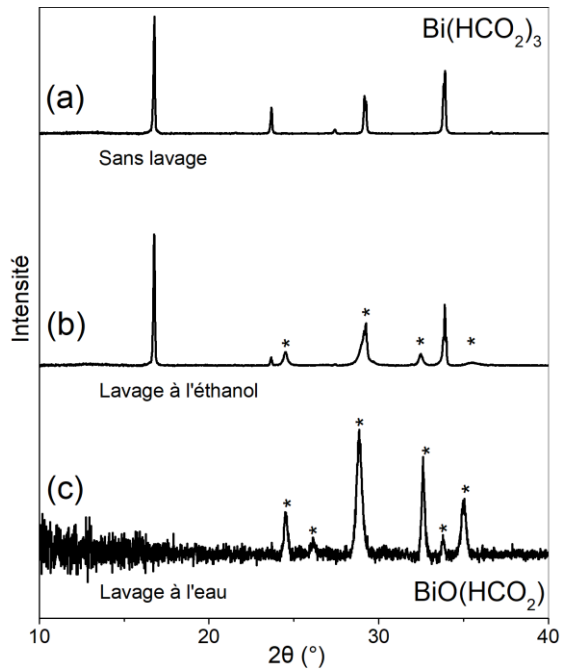


Figure V.8 : Etude par DRX de l'effet du lavage du formiate de bismuth (ForBi1) : pas de lavage (a), après lavage à l'éthanol (b), après lavage à l'eau (c). (*) oxoformiate de bismuth

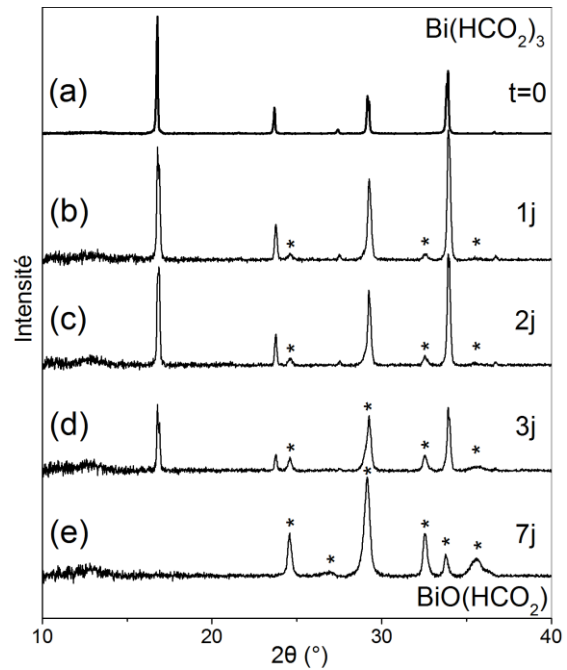


Figure V.9 : Suivi par DRX de la transformation au cours du temps du formiate de bismuth en oxoformiate de bismuth à l'air ambiant : (a) t=0, (b) 1 jour d'exposition à l'air, (c) 2 jours, (d) 3 jours, (e) 1 semaine. (*) oxoformiate de bismuth

Le protocole que nous avons mis au point préconise un stockage des échantillons dans un pilulier étanche ou en atmosphère sèche, comme l'ont fait Gattow et Sarter¹⁶⁹. Notre choix découle de résultats d'essais de séchage à l'étuve à 80°C et d'exposition prolongée à l'air ambiant. Dans notre cas, le séchage à 80°C a entraîné une transformation partielle du formiate de bismuth (**ForBi1**) en oxoformiate de bismuth. En revanche, le passage à l'étuve n'a pas d'effet sur la phase cristalline ou la morphologie de l'oxoformiate de bismuth (**ForBi2**). Le formiate de bismuth (**ForBi1**) a également été exposé à l'air ambiant pendant une semaine et s'est entièrement transformé en oxoformiate de bismuth.

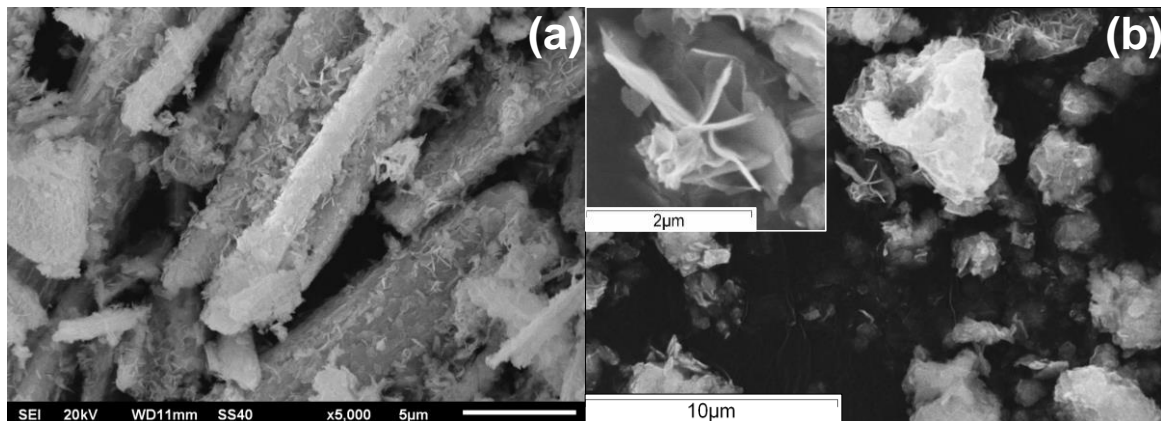


Figure V.10 : Morphologie des particules du formiate de bismuth (ForBi1) après lavage à l'éthanol (a) et à l'eau (b)

Les résultats issus du lavage à l'eau et du contact prolongé avec l'air ambiant incitent à penser que le formiate de bismuth subit une réaction d'hydrolyse qui aboutit à la formation d'oxoformiate de bismuth. L'humidité de l'air ambiant est suffisante pour que cette réaction ait lieu et qu'elle soit totale au bout d'une semaine. Cette sensibilité à l'humidité implique des précautions particulières de stockage de la poudre de formiate de bismuth afin de conserver un produit pur (pilulier avec absorbeur d'humidité ou conservation sous vide) en inhibant la réaction d'hydrolyse. Par ailleurs, dans les cas où l'étape de séchage du formiate de bismuth a été interrompue, nous avons pu constater que l'hydrolyse n'avait pas lieu grâce à l'acide formique qui était encore adsorbé.

V.5. Décomposition thermique

Le comportement en température des deux variétés de formiate de bismuth a été étudié sous plusieurs atmosphères. Les résultats d'études en température des formiates de bismuth sont peu nombreux dans la littérature mais indiquent qu'ils se décomposent autour de 200°C en oxyde sous air et en métal sous atmosphère inerte.^{97,139} Gorski et Krasnika⁹⁹ ont obtenu un mélange de métal, d'oxyde et de carbonate de bismuth par décomposition des formiates de bismuth sous azote. Une analyse détaillée du comportement en température des deux types de formiate de bismuth et de l'influence de l'atmosphère sur le produit de décomposition n'a pas été publiée avant ce travail de thèse.

V.5.1. Décomposition sous air

Les comportements en température sous air du formiate de bismuth (**ForBi1**) et de l'oxoformiate de bismuth (**ForBi2**) peuvent être mis en parallèle. En effet, la comparaison des résultats d'analyse thermogravimétrique (Figure V.11) et DRX en température (Figure V.12) a permis de montrer que le formiate de bismuth se décompose d'abord en oxoformiate de bismuth entre 125 et 160°C. La réaction exothermique est accompagnée de dégagements d'eau ($m/z = 18$) et de CO₂ ($m/z = 44$).

Au-delà de 180°C, les thermogrammes (Figure V.11.a et b) et l'évolution des diffractogrammes en température (Figure V.12.a et b) des échantillons ForBi1 et ForBi2 sont comparables :

- L'oxoformiate de bismuth se décompose en oxycarbonate de bismuth (BiO)₂CO₃ entre 180 et 220°C. La réaction exothermique est accompagnée de dégagements d'eau et de CO₂. Les dégagements de gaz mesurés par spectrométrie de masse sont difficiles à voir sur la Figure V.11.a car ils sont très faibles par comparaison avec les dégagements qui ont lieu au moment de la décomposition du formiate en oxoformiate de bismuth. La reprise de masse entre 270 et 300°C visible sur la Figure V.11.b pourrait être interprétée comme une captation par l'échantillon du CO₂ issu de la décomposition. Il ne semble pas s'agir d'un artefact de mesure car une courbe identique a été publiée²¹² pour le même composé, sans être commentée. La similarité des structures en couches [Bi₂O₂] de type fluorine de l'oxoformiate (cf. Figure I.21) et de l'oxycarbonate incite à penser que

l'oxoformiate $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ pourrait se décomposer en intermédiaire $[\text{BiO}]$ qui réagirait avec CO_2 pour donner l'oxycarbonate $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (cf. équations V.2 et V.3).

- L'oxycarbonate de bismuth se décompose en oxyde de bismuth β entre 270 et 340°C. Un dégagement de CO_2 et un petit pic exothermique sont mesurés pendant la réaction. Il est possible de faire un bref parallèle avec les oxalates de bismuth étudiés dans le chapitre précédent. En effet, l'oxycarbonate de bismuth fait partie des produits de décomposition des oxalates de bismuth sous air. Il est minoritaire dans le cas des oxalates tandis que les formiates se décomposent totalement en oxycarbonate de bismuth.

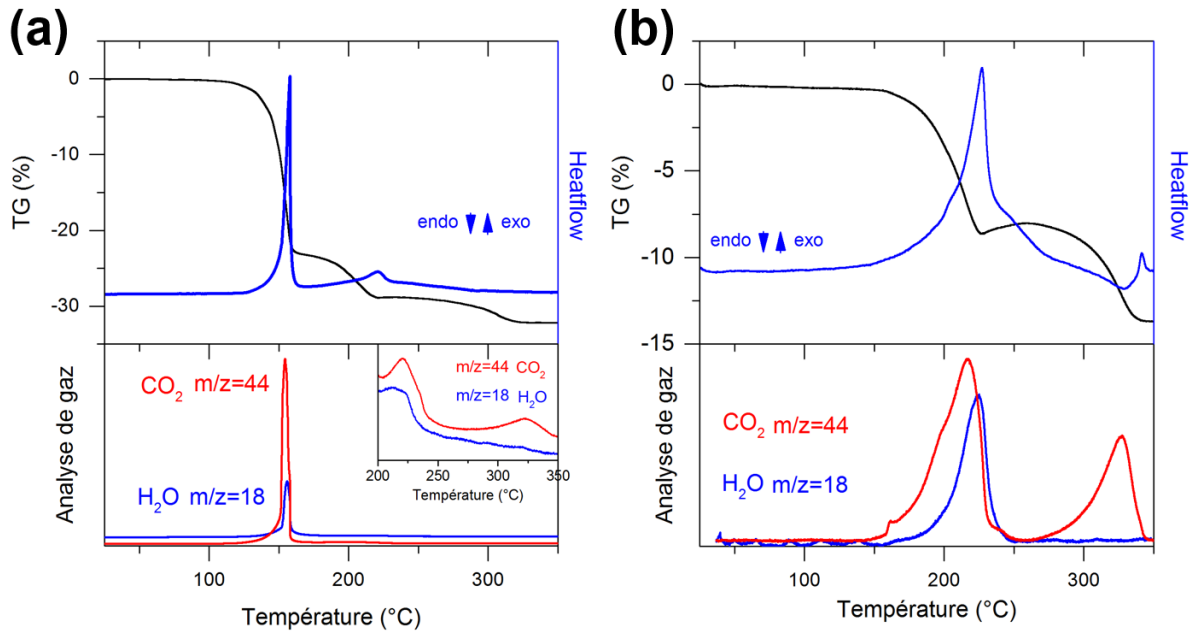


Figure V.11 : Suivi par ATG/ATD/Spectrométrie de masse de la décomposition sous air du formiate de bismuth (ForBi1) (a), de l'oxoformiate de bismuth (ForBi2) (b)

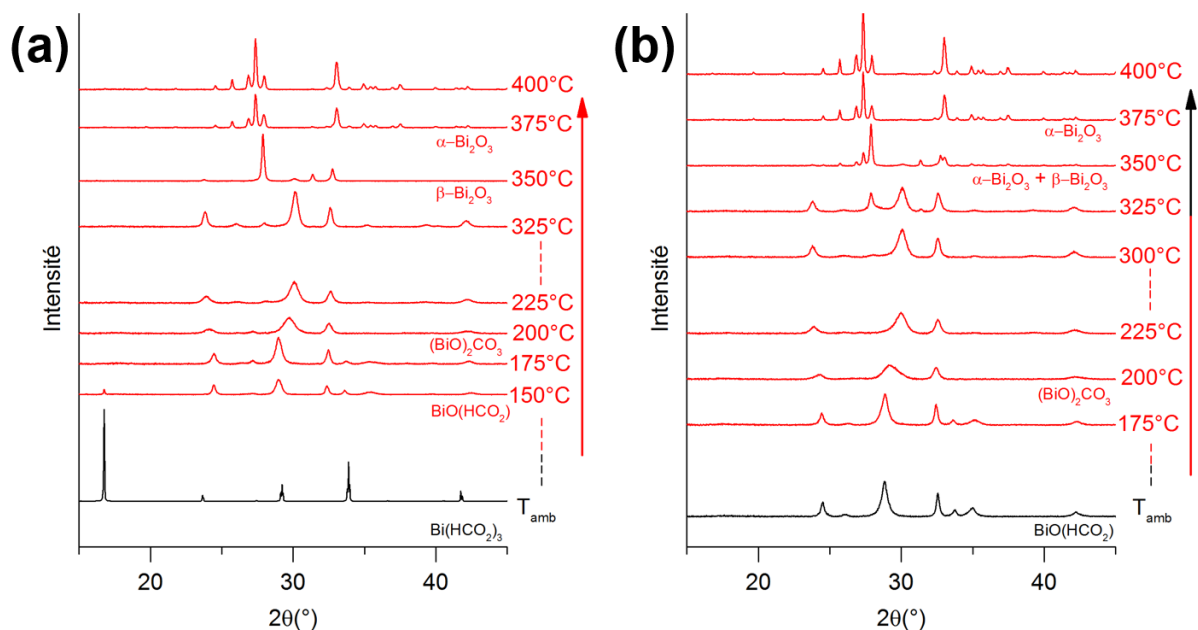
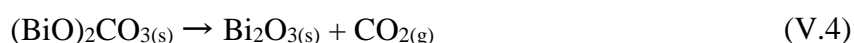
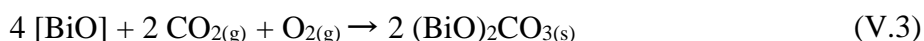
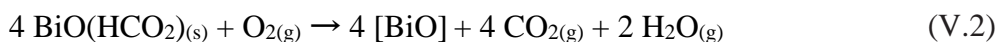
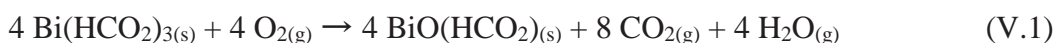


Figure V.12 : Suivi par DRX en température de la décomposition sous air du formiate de bismuth (ForBi1) (a), de l'oxoformiate de bismuth (ForBi2) (b)

Il y a une petite différence entre les deux analyses DRX en température en ce qui concerne la transition entre les oxydes β -Bi₂O₃ et α -Bi₂O₃, déjà décrite dans le Chapitre IV. A 350°C, la transition a déjà commencé pour l'échantillon ForBi2. Les pertes de masses globales pour l'échantillon **ForBi1** (32,2%) et pour l'échantillon **ForBi2** (13,8%) sont en accord avec les valeurs calculées pour une décomposition totale du formiate (32,27%) et de l'oxoformiate (13,70%) en oxyde de bismuth. A partir des résultats des différentes analyses en température, on peut proposer la série d'équations suivante pour la décomposition des deux variétés de formiate de bismuth :



V.5.2. Décomposition sous azote

V.5.2.1. Analyses en température

Bi(HCO₂)₃ (ForBi1) – D'après les résultats d'analyses thermiques, la décomposition du formiate de bismuth sous azote est endothermique et a lieu en une étape entre 150 et 180°C (Figure V.13.a). Elle est associée à des dégagements d'eau, de CO et de CO₂. La perte de masse globale (39,3%) est en accord avec la valeur calculée pour une décomposition complète en métal (39,25%). On peut écrire l'équation de décomposition du formiate de bismuth selon :



Un deuxième pic endothermique, fin et intense, marque la fusion du produit métallique de décomposition à 271°C, caractéristique du bismuth massif. Le pic de solidification mesuré à 240°C au refroidissement (31°C de surfusion) est également très fin (Figure V.13.c). Ces signaux d'ATD sont cohérents avec la bille de bismuth que l'on récupère en fin d'analyse. Les résultats d'ATG/ATD sont confirmés par l'analyse DRX en température (Figure V.14.a). Les pics de diffraction du bismuth apparaissent dès 150°C et ne sont plus visibles à 275°C après sa fusion. La coalescence totale du métal liquide fait apparaître les pics de diffraction de l'alumine du porte échantillon utilisé pour l'analyse. Après refroidissement, le produit final est un bloc de bismuth. Il n'a plus la forme adaptée à l'acquisition d'un bon signal de diffraction. Les pics du métal sont très faibles. On distingue également les pics de diffraction de l'oxyde β -Bi₂O₃ qui témoignent d'une oxydation de surface du bismuth à des températures supérieures à son point de fusion.

BiO(HCO₂) (ForBi2) – Pour l'oxoformiate de bismuth, la décomposition se déroule en deux étapes. Une première perte de masse a lieu entre 175 et 240°C et une deuxième entre 260 et 320°C (Figure V.13.b). Les résultats d'analyse DRX en température (Figure V.14.b) révèlent que le produit de la première étape de décomposition est un mélange de bismuth et d'oxycarbonate de bismuth (BiO)₂CO₃. La deuxième étape correspond à la décomposition de

l'oxycarbonate en oxyde β - Bi_2O_3 . Le produit final est donc un mélange de métal et d'oxyde. La perte de masse globale (19,6%) est comprise entre la valeur calculée pour une décomposition complète en oxyde (13,70%) et celle pour une décomposition en métal (22,59%). Elle est équivalente à un rapport molaire $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ de 4/1. On en déduit que l'oxoformiate de bismuth se décompose en un mélange métal/carbonate avec un rapport de 4/1 pendant la première étape. On peut écrire les deux équations correspondant aux deux étapes de décomposition :

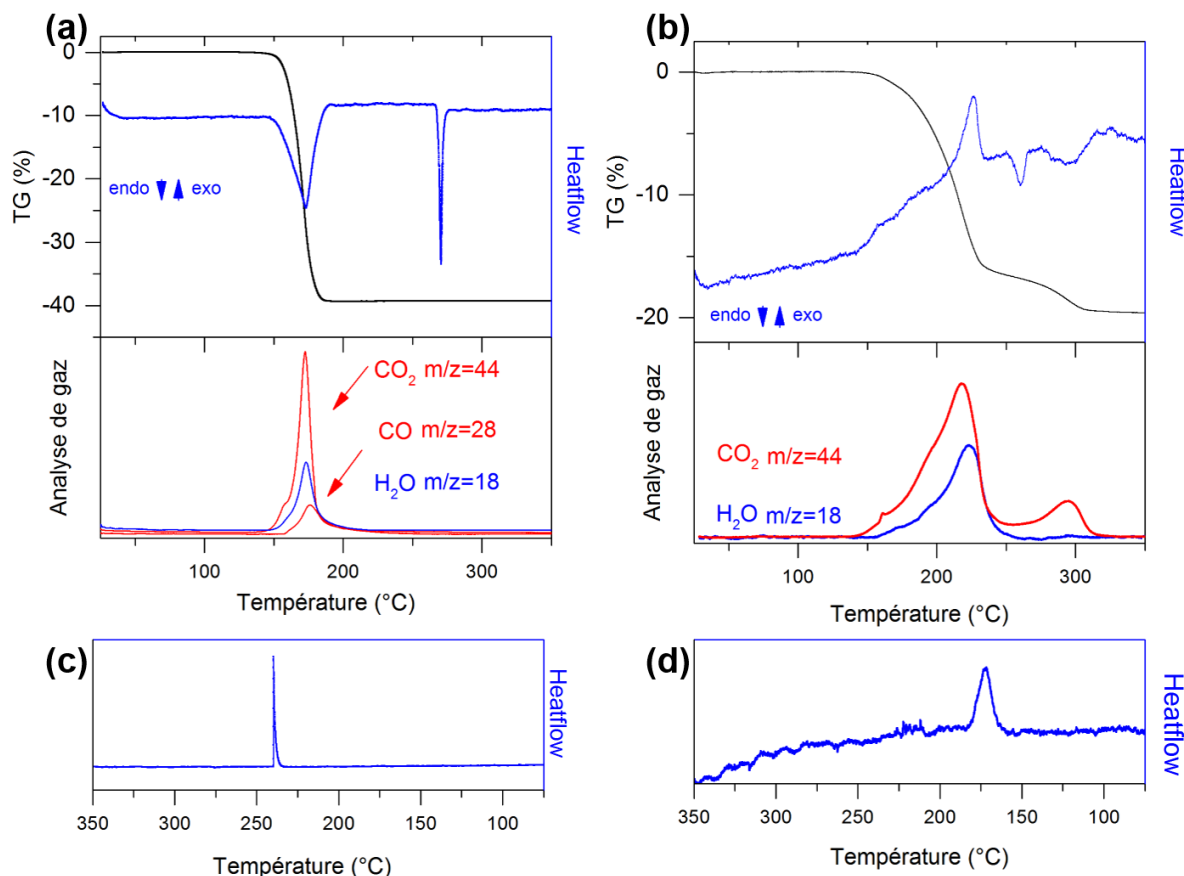
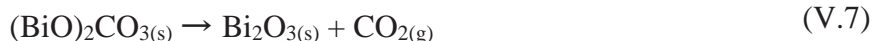
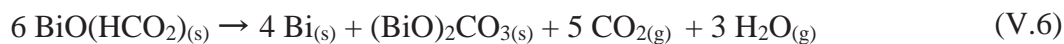


Figure V.13 : Suivi par ATG/ATD/Spectrométrie de masse de la décomposition sous azote du formiate de bismuth (ForBi1) (a), de l'oxoformiate de bismuth (ForBi2) (b). Signal ATD au refroidissement pour le formiate de bismuth (c), l'oxoformiate de bismuth (d)

Situé entre les deux pertes de masse, un pic endothermique est attribué à la fusion du bismuth. Il est plus large et moins intense que le pic de fusion mesuré dans le cas du formiate de bismuth (Figure V.13.a), mais il est surtout situé à une température nettement plus basse. La température *onset* (intersection des tangentes) est à 255°C, soit 16°C en dessous du point de fusion du bismuth massif. Ce résultat révèle un abaissement notable de la température de fusion du métal, vraisemblablement dû à un effet de taille. Cela signifierait, d'après les résultats des analyses précédentes, que l'oxycarbonate de bismuth, présent dès le début de la décomposition du précurseur, freine la croissance des nanoparticules de bismuth et leur permet de conserver un point de fusion inférieur à T_f^{bulk} . D'après le modèle HMM déjà décrit dans les Chapitres I et IV, une température de fusion de 255°C correspond à une taille de particule de 24 nanomètres.

Après la fusion du métal, cet oxycarbonate se décompose en oxyde de bismuth et la formation de bismuth massif est empêchée. Cela explique la nature pulvérulente du produit final. La solidification du bismuth est mesurée au refroidissement à 180°C (91°C de surfusion).

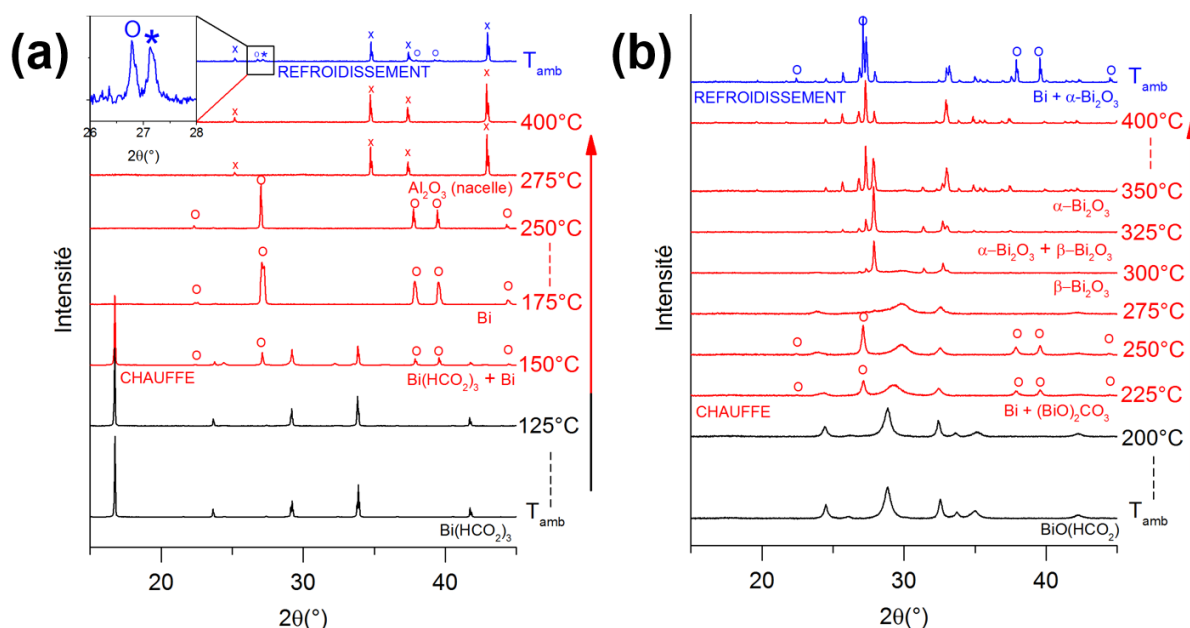


Figure V.14 : Suivi par DRX en température de la décomposition sous azote du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (a), de l'oxoformiate de bismuth $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ (b) ; (°) Bi, (*) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; (x) porte échantillon en alumine

Afin de vérifier si le confinement des nanoparticules de bismuth est comparable à celui constaté avec l'hydroxyoxalate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$, un essai similaire d'analyse par différents cycles de fusion/solidification sous azote a été effectué (Figure V.15).

Tableau V.4 : Données d'ATG-ATD associées à la Figure V.15 ; T_{max} : température maximale du cycle. T_f : température de fusion du bismuth *onset* extrapolée ; r_{Bi} : taille de particule estimée à l'aide du modèle HMM

N° Cycle	T_{max} (°C)	T_f (°C)	r_{Bi} (nm)
1	260	-	-
2	270	-	-
3	280	259,7	33
4	290	266,2	75
5	300	268,2	122

Un signal complet de fusion a pu être enregistré au troisième cycle mais les pics de solidification des cycles 1 et 2 laissent supposer que la fusion a déjà eu lieu avant. Les températures de fusion mesurées aux cycles 3, 4 et 5 augmentent avec la valeur de la température de traitement (Tableau IV.4). Le phénomène de confinement des nanoparticules de bismuth est de nouveau constaté mais il est moins marqué que dans le cas de l'oxalate de bismuth. Au cycle 5 ($T_{\text{max}} =$

300°C), le pic de fusion est presque assimilable au métal massif. Le bas du pic est à 271°C et la taille estimée à l'aide du modèle HMM, égale à 122 nanomètres, ne permet plus d'utiliser le terme « nanoparticule ».

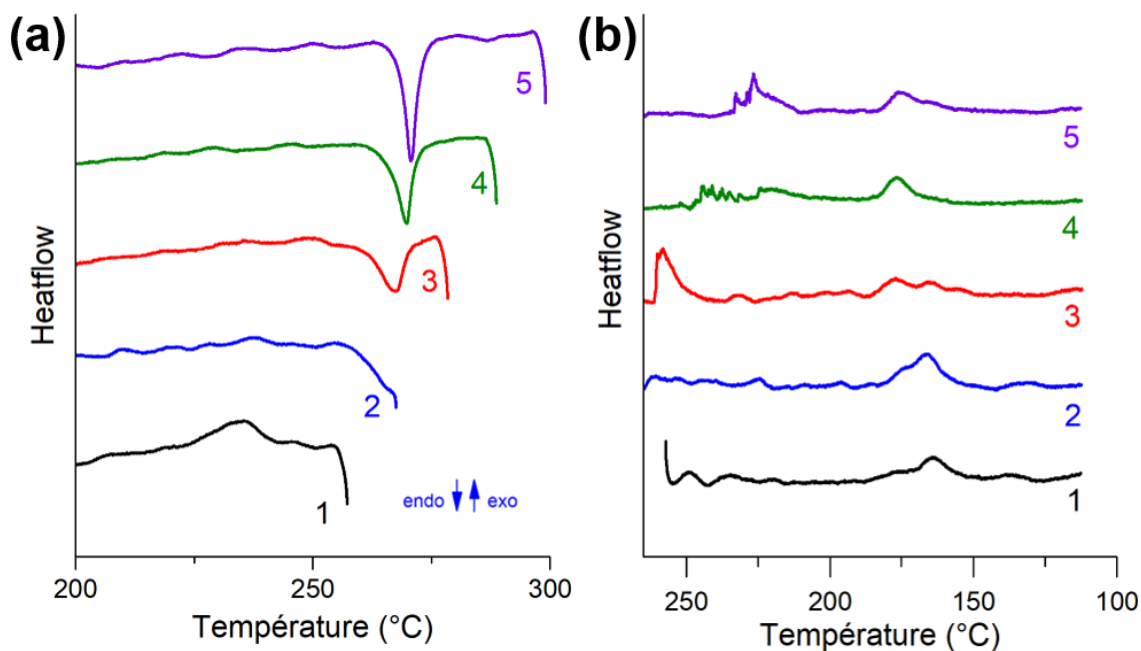


Figure V.15 : Données d'ATD issues des cycles en température sous azote pour $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$: chauffage (a), refroidissement (b). (1) $T_{\text{max}} = 260^\circ\text{C}$; (2) $T_{\text{max}} = 270^\circ\text{C}$; (3) $T_{\text{max}} = 280^\circ\text{C}$; (4) $T_{\text{max}} = 290^\circ\text{C}$; (5) $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$

V.5.2.2. Analyse morphologique

L'observation au MEB a permis de caractériser la morphologie des produits de décomposition sous azote des formiates $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (**échantillon ForBi1**) et $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ (**ForBi2**). A la fin de la décomposition du formiate de bismuth (**ForBi1**), le produit est une poudre métallique constituée de grosses particules avec des dimensions de l'ordre de 100 microns. Les particules sont constituées d'un réseau poreux de grains de bismuth interconnectés (Figure V.16.a et b). Cette morphologie disparaît au moment de la fusion du métal dont la coalescence est totale en l'absence d'oxyde (ou de carbonate) de bismuth. On obtient une bille millimétrique à la sortie d'une analyse thermogravimétrique et un morceau dense de métal à la fin d'une analyse DRX en température (Figure V.16.c et d). Cela constitue un bon indicateur de la pureté du produit métallique de décomposition du précurseur. En effet, une poudre métallique commerciale de bismuth traitée dans les mêmes conditions n'a pas montré pas de signe de coalescence, alors qu'une oxydation partielle avait été constatée par analyse du produit commercial.

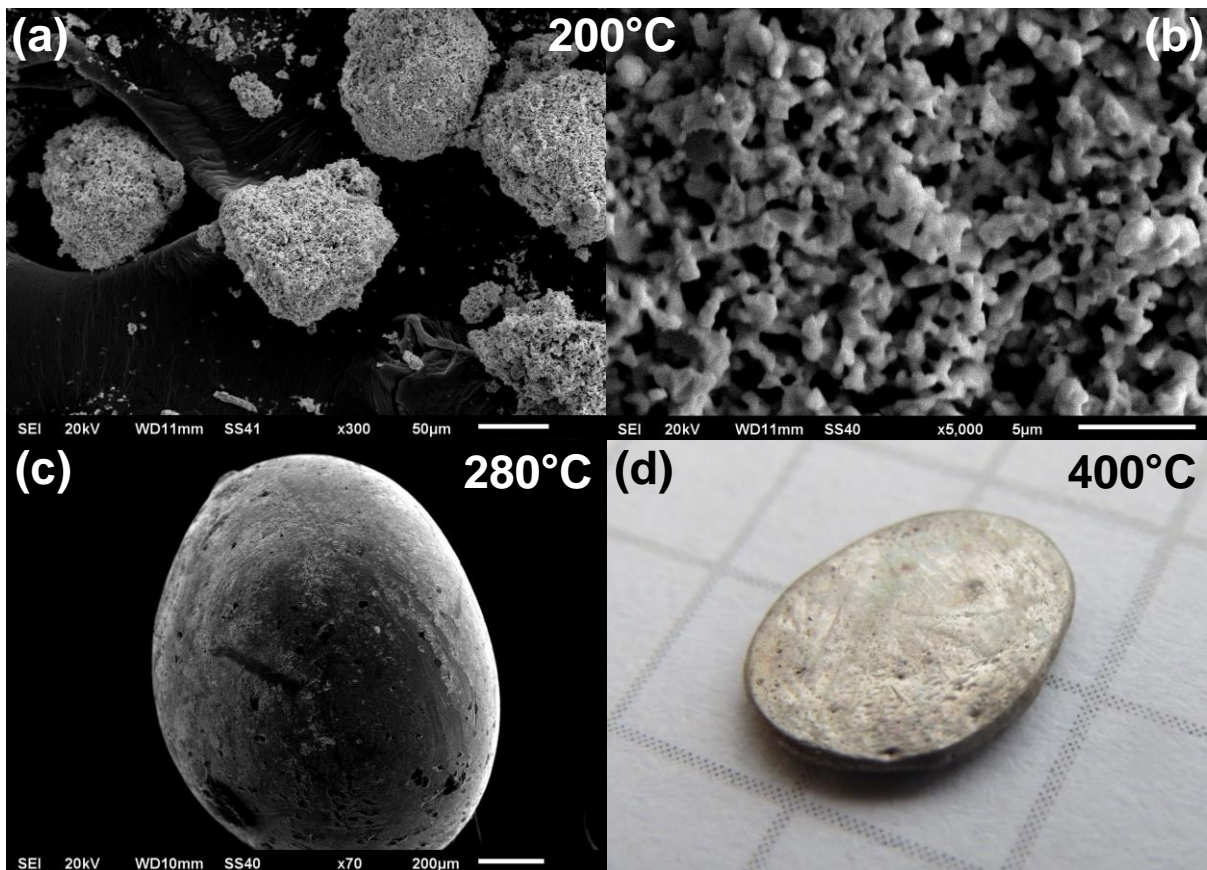


Figure V.16 : Morphologie du produit de décomposition sous azote du formiate de bismuth (ForBi1) : traitement à 200°C (a et b), au-dessus du point de fusion du bismuth (c et d)

Le produit de décomposition de l'oxoformiate de bismuth (**ForBi2**) reste une poudre malgré un traitement thermique au-delà du point de fusion du bismuth. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par analyses thermiques et DRX. La croissance et la coalescence des particules de bismuth sont ralenties par la présence d'oxycarbonate en dessous de 300°C et d'oxyde au-delà de 300°C. La distribution de taille des grains, obtenus par décomposition sous azote à 350°C, est large (Figure V.17).

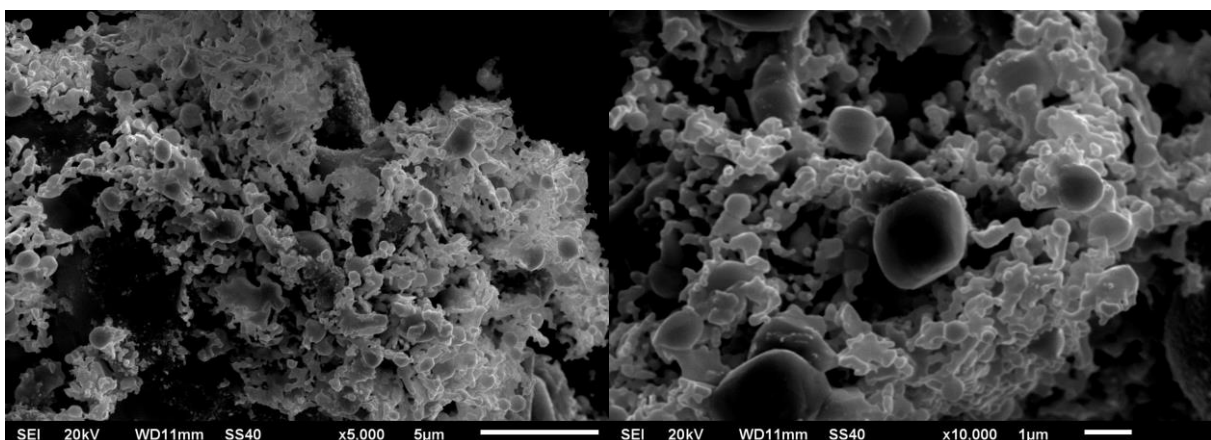


Figure V.17 : Morphologie du produit de décomposition à 350°C sous azote de l'oxoformiate de bismuth (ForBi2)

V.5.3. Décomposition sous hydrogène

L'étude du comportement en température sous hydrogène des formiates de bismuth permet de mettre en lumière le lien entre la présence d'oxycarbonate et d'oxyde de bismuth et les résultats d'analyse thermique et morphologique obtenus sous azote (99,995%). Pour **Bi(HCO₂)₃ (ForBi1)**, les données d'ATG/ATD (température de décomposition, perte de masse, décomposition exothermique) sont identiques sous azote et sous hydrogène (Figure V.18.a et c). Pour **BiO(HCO₂) (ForBi2)**, la décomposition s'étale entre 175 et 300°C. La perte de masse sous hydrogène (22,5%) est en accord avec une décomposition totale en métal (22,59%). La courbe d'ATG n'a pas la même forme que celle obtenue sous azote. Les signaux de dégagement gazeux semblent être la somme de deux événements rapprochés (Figure V.18.b). Il pourrait s'agir de la superposition de la décomposition de l'oxoformiate en un mélange métal/oxycarbonate et de la décomposition de l'oxycarbonate en métal (équations V.10 et V.11). Ces résultats incitent à penser que l'atmosphère réductrice limite la formation d'oxycarbonate intermédiaire et empêche la formation d'oxyde au moment de la décomposition de l'oxoformiate de bismuth. Le constat est le même que pour l'hydroxyoxalate de bismuth Bi(C₂O₄)OH (IV.5.3.1).

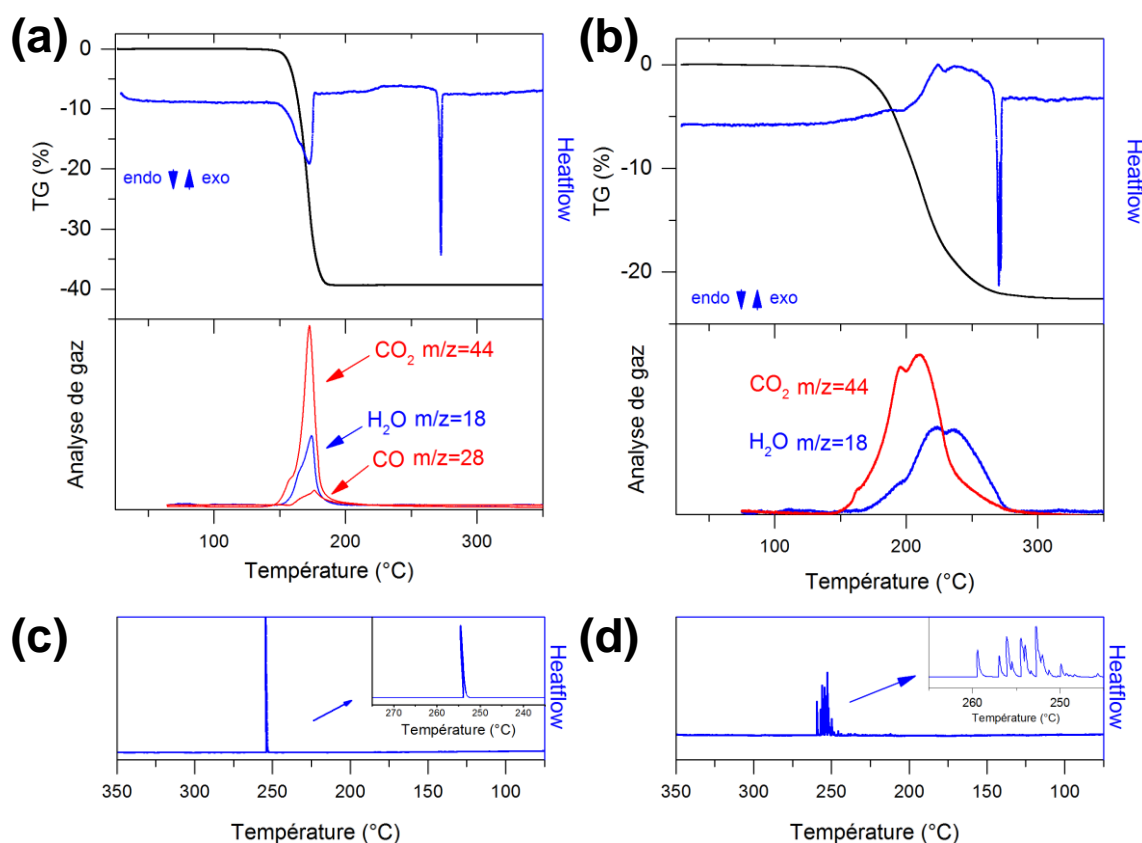


Figure V.18 : Suivi par ATG/ATD/Spectrométrie de masse de la décomposition sous hydrogène du formiate de bismuth Bi(HCO₂)₃ (ForBi1) (a), de l'oxoformiate de bismuth BiO(HCO₂) (ForBi2) (b). Signal ATD au refroidissement pour le formiate de bismuth (c), l'oxoformiate de bismuth (d)

La température de fusion des particules de bismuth ainsi formées n'est plus abaissée car leur croissance n'a pas été freinée par la présence de carbonate ou d'oxyde. Le pic de fusion mesuré est lui-même constitué de deux pics très rapprochés (Figure V.19). La solidification du bismuth se manifeste par de nombreux petits pics exothermiques compris entre 260 et 235°C (Figure V.18.d), qui laissent supposer, comme dans le cas de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (Figure IV.22.d), de multiples événements de nucléation, liés au grand nombre de billes obtenues en fin d'analyse (Figure V.20). On peut constater une différence d'aire entre les pics de fusion du bismuth mesurés sous azote et sous hydrogène. A noter que les flux de chaleur ont été ramenés à la masse de bismuth métallique dans l'échantillon. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'enthalpie de fusion des nanoparticules diminue avec leur taille, comme il a été démontré dans le cas d'autres métaux (Sn^{48} , In^{49}). Or, la taille des particules métalliques formées sous azote a été estimée à 24 nanomètres à partir de leur T_{fusion} (V.5.2). On peut proposer, pour la décomposition des formiates de bismuth sous hydrogène, les deux équations suivantes :

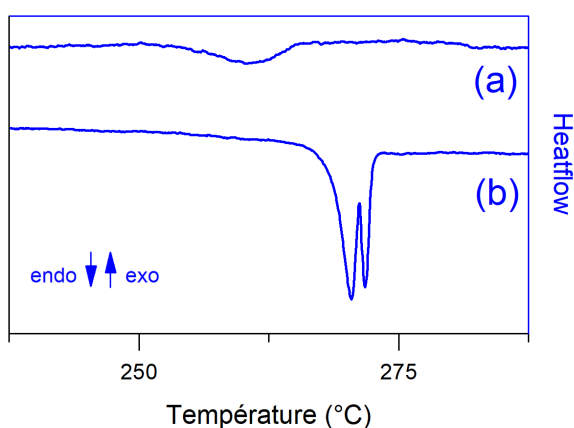
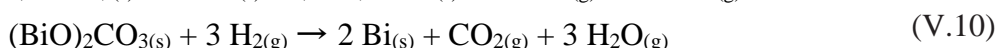
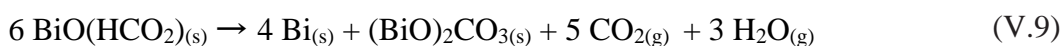
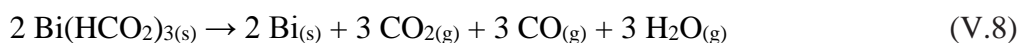


Figure V.19 : Comparaison des pics de fusion du bismuth obtenu par décomposition d'oxoformiate $\text{BiO}(\text{HCO}_2)$ (ForBi2) sous azote (a), sous hydrogène (b). Les flux de chaleur ont été normalisés par rapport à la masse de bismuth dans l'échantillon

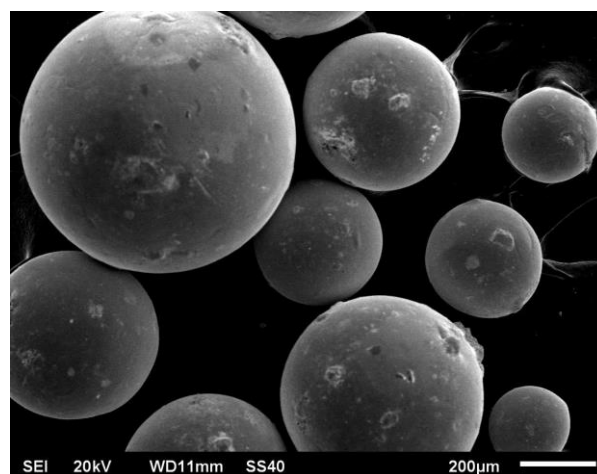


Figure V.20 : Morphologie du produit de décomposition à 350°C sous hydrogène de l'oxoformiate de bismuth (ForBi2)

Le travail sur l'influence de l'atmosphère sur la nature et les propriétés du produit de décomposition des formiates de bismuth a permis de confirmer un certain nombre d'informations issues de la littérature et de les compléter par des analyses plus ciblées. Il a été possible d'effectuer des comparaisons avec le travail effectué sur les oxalates de bismuth, de souligner les similitudes et les différences entre ces deux familles de composés :

- Les formiates de bismuth se décomposent à des températures plus basses que les oxalates (de 30 à 50°C selon l'atmosphère et le précurseur considérés).

- La température de décomposition et la nature du produit de décomposition varient d'un type de formiate de bismuth à l'autre.
- La décomposition de l'oxoformiate de bismuth peut être mise en parallèle avec celle de l'hydroxyoxalate de bismuth. Le fait que leur produit de décomposition sous azote ne soit pas du métal pur a permis de mettre en évidence l'effet de la taille des particules de bismuth confinées sur leur point de fusion. La formation d'oxycarbonate et d'oxyde de bismuth dans les deux cas rend ces précurseurs difficiles à exploiter dans un procédé d'assemblage qui ne se déroulerait pas sous atmosphère réductrice.

Les caractéristiques de décomposition sous azote du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (basse température de décomposition, 150-180°C, et produit métallique pur) font de ce précurseur un candidat intéressant à l'intégration à un procédé d'assemblage. Les essais qui ont suivi l'étude fondamentale du comportement en température des formiates de bismuth ont eu pour objectif d'évaluer dans différentes configurations le potentiel de $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ en tant que matériau d'assemblage.

V.6. Etude du potentiel du formiate de bismuth pour des applications d'assemblage

V.6.1. Essais de formulation de crèmes

Un travail de formulation a été effectué en collaboration avec l'entreprise Inventec qui fabrique, entre autres, des produits de brasage et de nettoyage pour le secteur de l'assemblage en électronique. L'objectif était d'élaborer un produit sous forme de pâte adapté à la manipulation et à l'utilisation dans des conditions standard de brasage. Typiquement, une crème à braser est un mélange d'une poudre métallique et d'une partie organique minoritaire (cf. I.1.3.1). La partie organique permet d'éliminer les oxydes présents sur les surfaces métalliques (poudre d'alliage, surfaces des composants et des circuits imprimés). Les molécules acides qui la constituent n'ont pas une action réductrice mais réagissent plutôt avec les oxydes par dissolution ou par formation de composés instables en température. La partie organique donne également au mélange une viscosité adaptée à un dépôt par sérigraphie. La démarche suivie dans ce travail a consisté à remplacer la partie métallique par une poudre de formiate de bismuth. L'objectif était d'étudier la compatibilité entre le précurseur et la partie organique, ainsi que l'influence de cette partie organique sur la décomposition thermique du formiate de bismuth. Plusieurs formulations pour la « partie organique » mise au point par Inventec ont été mélangées au formiate de bismuth.

La partie organique ne semble pas dégrader le formiate de bismuth puisque des analyses DRX effectuées sur les mélanges ont confirmé la présence des pics de diffraction du précurseur, même plusieurs semaines après la date de la formulation. En revanche, la manipulation des mélanges du formiate de bismuth avec la partie organique a été fortement limitée à cause d'un séchage et d'un durcissement ayant lieu après leur préparation. Ce comportement montre qu'un ajustement des concentrations serait *a minima* nécessaire pour éviter la transformation à courte échéance, du gel en un produit solide.

Les crèmes ont été traitées en température sous différentes atmosphères. Les températures maximales de traitement étaient caractéristiques des matériaux d'assemblage à base de plomb :

- sous air dans un four de brasage à convection, avec une température maximale de 230°C,
- sous atmosphère protectrice, dans un four de brasage en phase vapeur (cf. I.1.3.2.2), avec une température maximale de 180, 200 ou 220°C,
- sur une plaque chauffante à l'intérieur d'une enceinte sous balayage d'azote, avec une température maximale de 230°C.

Les échantillons obtenus ont été analysés par DRX afin de déterminer la nature des produits issus des traitements thermiques. Des mélanges bismuth/oxyde de bismuth ont été retrouvés dans les échantillons traités sous air. Nous en déduisons que la partie organique a protégé partiellement le formiate de bismuth de l'oxygène présent dans l'air. Nous avons également retrouvé les pics de diffraction du formiate de bismuth dans les échantillons traités à 180°C, ce qui signifie que la décomposition n'est pas complète dans ces conditions. Les résultats les plus intéressants (décomposition complète et produit métallique unique) ont été obtenus pour des températures de traitement supérieures à 180°C et dans des atmosphères pauvres en oxygène (phase vapeur ou balayage d'azote). Cela confirme l'influence de l'environnement sur la nature du produit de décomposition du formiate de bismuth, déjà mise en évidence en V.5 à l'aide d'analyses en température. Ces échantillons décomposés entièrement en bismuth métallique se présentent sous forme de croûte friable et faiblement accrochée au support céramique sur lequel ils ont été déposés. Les différents essais effectués n'ont pas permis de valoriser l'apport de la partie organique dans le processus de décomposition/frittage/fusion qui est envisagé. Les résultats obtenus ont ouvert des voies d'amélioration en ce qui concerne la proportion de la partie organique utilisée, la quantité de résidus de partie organique dans le produit final et la conservation dans le temps de l'aspect pâteux des mélanges.

V.6.2. Essais d'assemblage à partir de formiate de bismuth

Des essais d'assemblage de « puces » d'alumine dorée ont été effectués par traitement thermique des précurseurs sous atmosphère partiellement hydrogénée (3,9% vol. H₂/N₂) (cf. II.6.1). Du fait de la difficulté à formuler une crème à base de formiate de bismuth (cf. V.6.1) ou à mettre simplement en suspension le formiate de bismuth dans l'alcool sans l'hydrolyser partiellement (V.4), le choix a été fait de compacter la poudre de précurseur sous forme de disques de 5 millimètres de diamètre. Ces compacts de formiate de bismuth s'apparentent aux préformes parfois utilisées dans le domaine du brasage. Ils ont été placés entre une puce et un substrat d'alumine dorée.

Les empilements ont été traités à différentes températures ($T_{\max} = 200^{\circ}\text{C}$, 220°C , 250°C , 280°C) afin de suivre l'évolution du matériau d'assemblage et d'étudier l'influence de la température sur les caractéristiques des assemblages. Un profil en température inspiré des travaux de K. Kiryukhina¹⁰⁴ sur l'oxalate d'argent, a été appliqué (Figure V.21) : la montée en température a lieu en deux étapes (vitesse de 3°C/min jusqu'à 120°C puis 6°C/min jusqu'à T_{\max}) et un palier de 30 minutes est effectué à T_{\max} avant le refroidissement. La décomposition du formiate de

bismuth est à l'origine d'une contraction verticale qui a été suivie par dilatométrie (Figure V.21). Cette variation d'épaisseur commence à 200°C et sa valeur dépend de la température T_{\max} à laquelle le palier est effectué. Des retraits de 43% et 60% ont été enregistrés pour les traitements effectués à 200 et 220°C respectivement. Pour les traitements à plus haute température, une deuxième variation d'épaisseur de 25% est observée entre 250 et 280°C. Elle est associée à un écoulement du produit métallique liquide en dehors de l'espace compris entre les deux surfaces dorées (Figure V.23.a). Cette gamme de température représente un abaissement significatif vis-à-vis du point de fusion du bismuth massif, pourtant mesuré à 271°C dans le cas des particules métalliques issues de la décomposition du formiate de bismuth (Figure V.13.a).

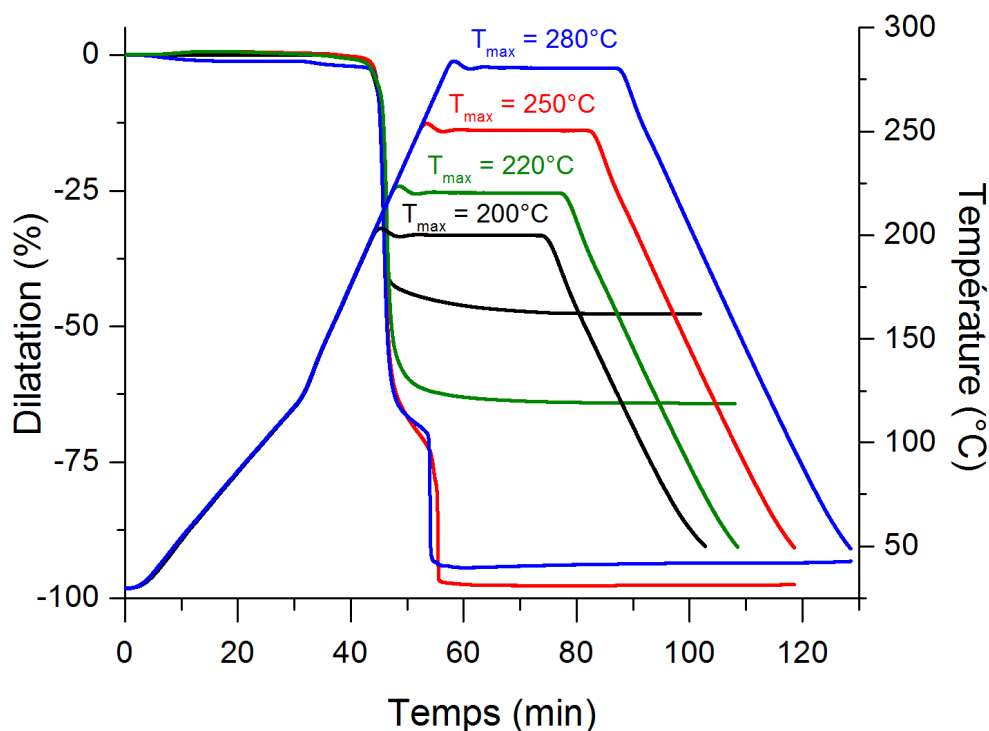


Figure V.21 : Courbes de dilatométrie associées aux différents essais d'assemblage à partir de formiate de bismuth Profils de température appliqués pour les essais d'assemblage à partir de formiate de bismuth

Sachant que le diagramme Au-Bi présente un eutectique à 241°C pour une proportion de 87 at.% de bismuth²¹⁴⁻²¹⁶ (Figure V.22), il est probable que l'interface or-bismuth soit à l'origine d'un phénomène de fusion à une température inférieure à $T_f^{\text{bulk}}(\text{Bi})$. Cela a ainsi entraîné le passage à l'état liquide de la majorité du bismuth présent dans l'assemblage. Malgré l'écoulement constaté pour les températures de traitement de 250 et 280°C, tous les échantillons étaient solidement assemblés à la sortie du four.

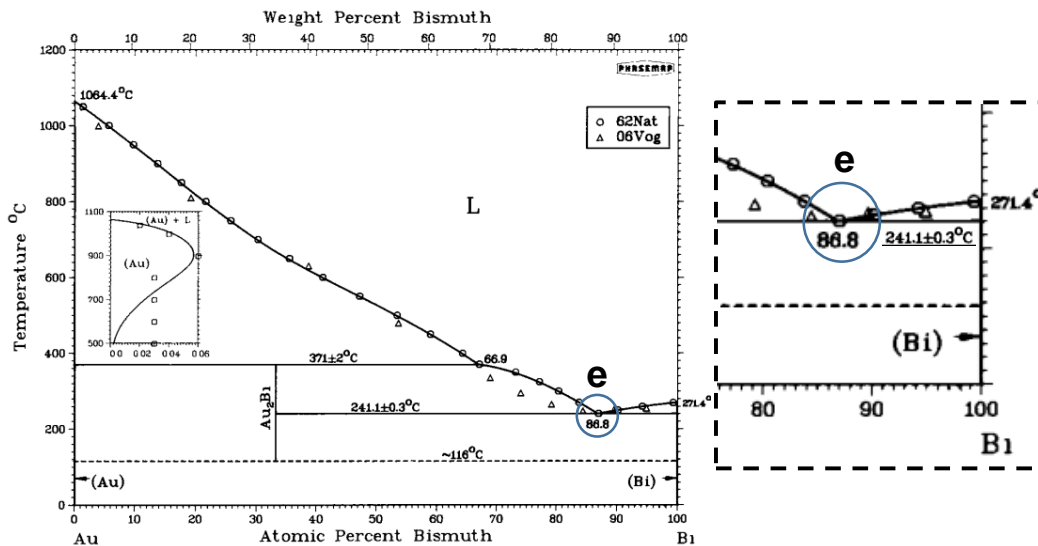


Figure V.22 : Diagramme de phase Or-Bismuth²¹⁶. L'eutectique est noté « e »

L'observation par radiographie X a révélé les différences de densité de matière à l'intérieur des assemblages (Figure V.23.b). Les échantillons traités à 200 et 220°C montrent qu'un frittage du bismuth a eu lieu sans atteindre la densité caractéristique du métal massif. L'observation des échantillons traités à plus haute température (250 et 280°C) permet de confirmer qu'une partie de la matière a quitté la zone d'assemblage par écoulement pour former des blocs métalliques denses. Le bloc n'est pas visible pour le deuxième échantillon traité à 280°C car il s'est décollé de la surface.

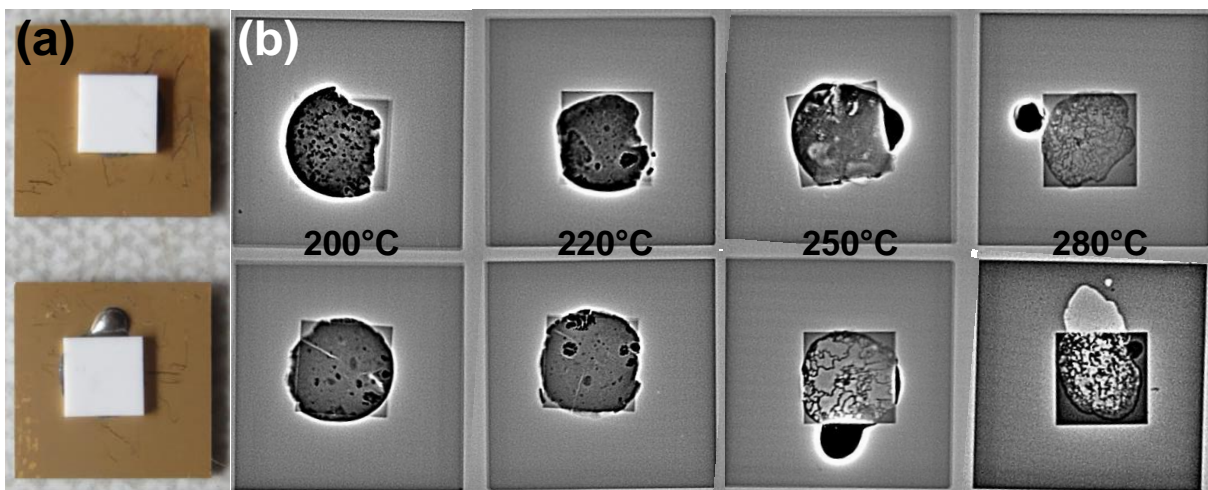


Figure V.23 : Observation des échantillons assemblés à partir de formiate de bismuth : photo d'un échantillon où le bismuth a fritté et d'un échantillon où le mélange or/bismuth a fondu (a), images par radiographie X (b)

Un des échantillons assemblés par frittage à 220°C a été analysé au microscope optique et au MEB après microsection (Figure V.24). Les observations ont mis en évidence la porosité du réseau de bismuth formé par décomposition du formiate de bismuth. Le joint fritté en bismuth a une épaisseur de 95 microns. L'analyse de composition de l'échantillon a permis de distinguer l'alumine, la couche de métallisation à l'or de 5-6 microns et le bismuth poreux (Figure V.25).

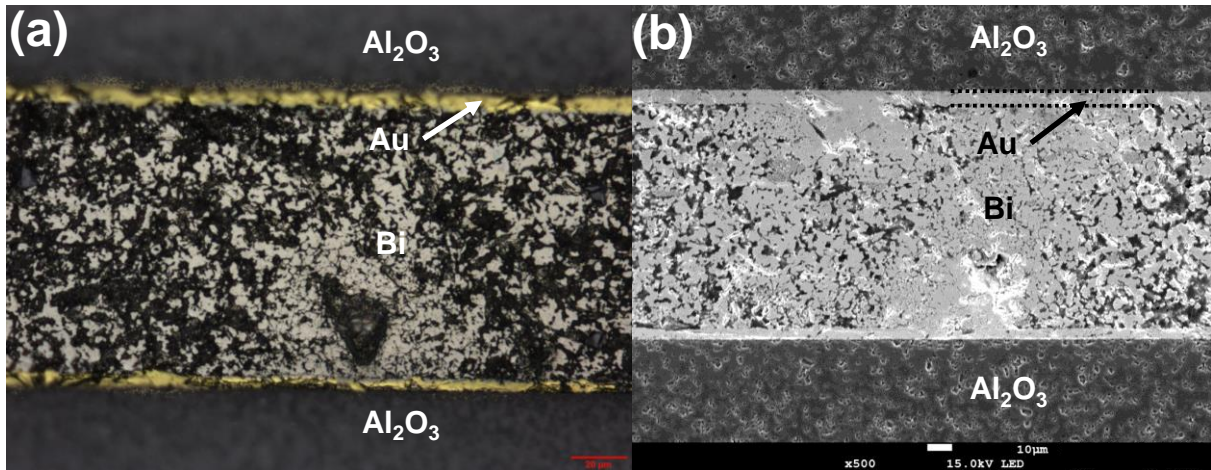


Figure V.24 : Observation en coupe d'un échantillon assemblé à 220°C à partir de formiate de bismuth : au microscope optique (a), au MEB (b)

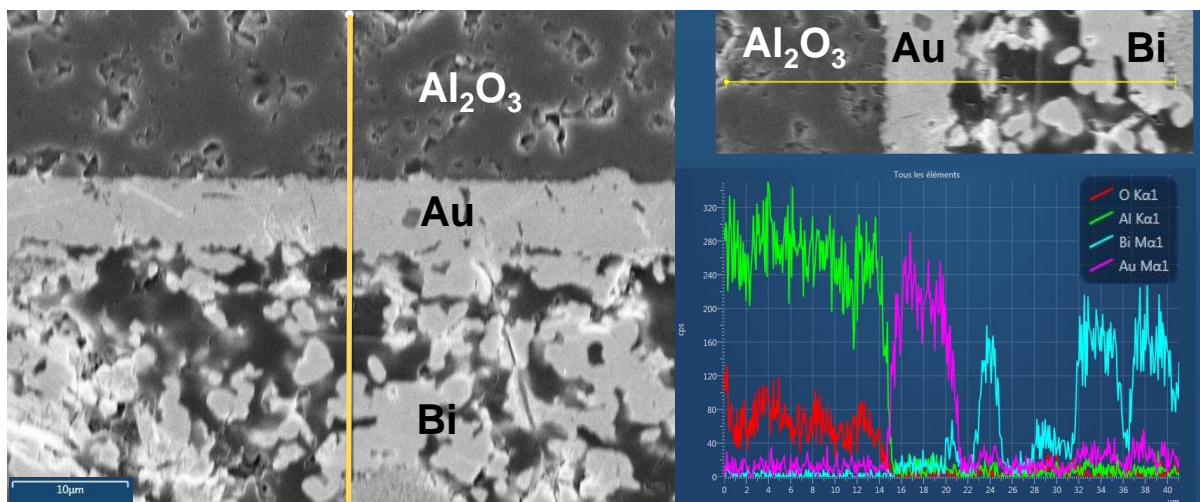


Figure V.25 : Ligne de profil et analyse de composition à l'interface entre l'alumine dorée et le bismuth poreux

La résistance au cisaillement des échantillons assemblés a été mesurée et comparée à la norme MIL-STD-883¹⁰⁵ qui fixe des critères de test pour l'électronique spatiale. Pour une surface brasée de 16 mm², un échantillon est accepté s'il résiste à une charge de 5 kg. Cinq échantillons ont passé ce seuil et trois d'entre eux ont résisté à la charge maximale de 10 kg du premier essai effectué (Tableau V.5). Ils ont donc été soumis à un deuxième test avec une charge maximale de 20 kg. Des valeurs de résistance au cisaillement des assemblages, comprises entre 11 et 13 kg, ont été obtenues. Les trois meilleurs résultats ont donc été obtenus pour des échantillons assemblés à basse température (200 et 220°C). Cela signifie que le frittage du bismuth a permis d'assurer la cohésion de l'assemblage. On peut supposer que l'écoulement d'une partie de la matière, dans le cas des échantillons où la fusion a eu lieu, a pu fragiliser les assemblages et fausser les résultats de cisaillement. L'analyse MEB/EDX des échantillons décollés a montré que la fusion à l'interface or/bismuth avait dissous une partie de la couche d'or, dénudé le substrat et révélé la couche inférieure de TiW liée au procédé de métallisation du fabricant.

Cela indique une interaction forte du bismuth avec la finition or, au-delà d'une certaine température de traitement.

Tableau V.5 : Mesure de la résistance au cisaillement des assemblages à base de formiate de bismuth

Echantillon	Température d'assemblage	Masse maximale supportée en cisaillement (kg)	
		10 kg max	20 kg max
1	200°C	3,7	-
2		10,0	13,0
3	220°C	10,0	10,9
4		10,0	12,8
5	250°C	1,2	-
6		2,9	-
7	280°C	8,8	-
8		6,1	-

Ces résultats montrent la possibilité d'utiliser la décomposition contrôlée du formiate de bismuth pour réaliser de petits assemblages. Il est important de souligner que le contact entre les particules a été favorisé par la mise en forme de disques de poudre compactée. Un travail complémentaire sur la mise en suspension du précurseur dans un liquide sans eau faciliterait la manipulation et le dépôt du produit et permettrait d'envisager des épaisseurs d'assemblage plus faibles. Des finitions autres que l'or pourraient également être envisagées. Par ailleurs, l'utilisation d'un précurseur de bismuth seul sera limitée par les propriétés physiques du bismuth. Les faibles conductivités électriques et thermiques de ce métal ne lui permettent pas d'être utilisé comme unique constituant d'un matériau d'assemblage. Le bismuth est utilisé dans des proportions variables dans les alliages sans plomb (en tant qu'additif ou bien élément majoritaire dans les brasures SnBi et BiAg, cf. I.1.2.1 et I.1.4).

Ainsi, dans l'optique d'exploiter le potentiel du formiate de bismuth en tant que matériau d'assemblage, des essais ont été effectués pour montrer que le produit métallique issu de la décomposition pouvait s'allier à d'autres éléments métalliques.

V.6.3. Etude en température de la diffusion entre métaux

V.6.3.1. Etude du mélange entre le formiate de bismuth et l'étain

Le comportement en température d'un mélange de formiate de bismuth et d'étain a été suivi par ATD. Le formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (échantillon ForBi1) a été mélangé à une poudre d'étain commerciale avec un rapport massique Sn/Bi de 3/1. Le mélange a été soumis à plusieurs cycles de chauffage/refroidissement sous azote (Figure V.26) afin d'étudier l'évolution des températures de fusion des phases métalliques en présence (métaux purs et alliages). Pendant le premier cycle ($T_{\text{max}} = 205^\circ\text{C}$, Figure V.26.a), la décomposition du formiate

de bismuth en métal se manifeste par une perte de masse de 14% mesurée par ATG (cohérente avec la proportion de précurseur dans le mélange) et par un épaulement endothermique large entre 180 et 190°C (marqué par une flèche). Suivent trois autres pics endothermiques à 195, 199 et 203°C, qui sont attribués à la fusion d'alliages étain-bismuth de composition proche de $\text{Sn}_{75}\text{Bi}_{25}$ (proportions massiques). La mesure au refroidissement de deux pics exothermiques à 190 et 130°C confirment cette hypothèse. Le mélange a été chauffé en dessous du point de fusion de l'étain pur (232°C) et on mesure pourtant la fusion et la solidification du matériau. En tenant compte d'une surfusion d'une dizaine de degrés, les deux pics exothermiques correspondent au liquidus et au solidus respectivement (cf. diagramme de phase SnBi).

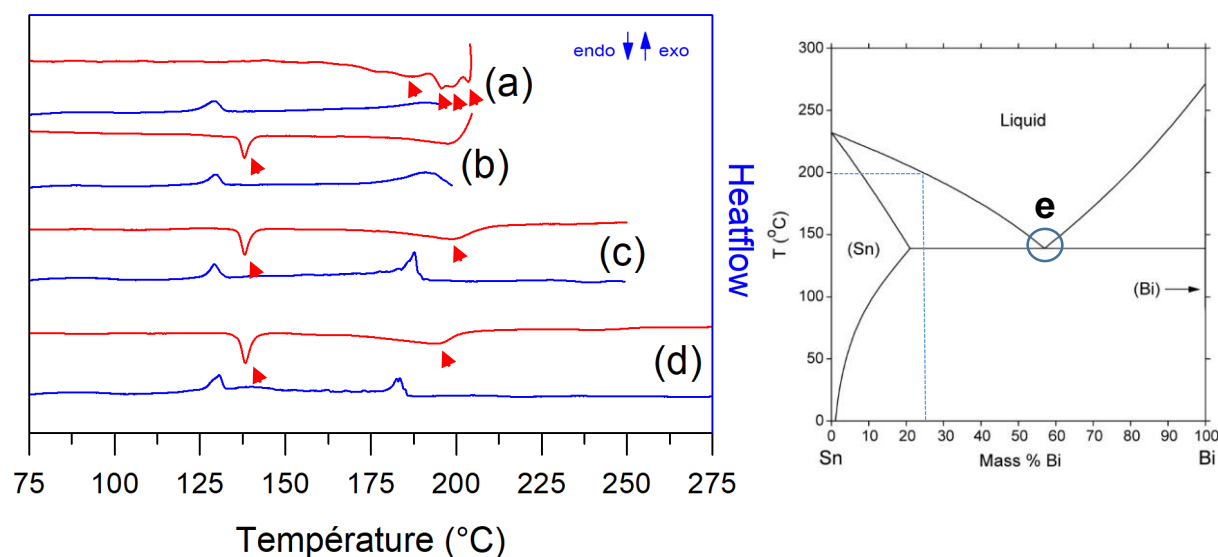


Figure V.26 : Suivi par ATD de la diffusion entre le bismuth et l'étain à partir d'un mélange $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3/\text{Sn}$: (a) décomposition de $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$, (b, c et d) cycles de fusion/solidification du mélange Bi/Sn. Diagramme de phase étain-bismuth.²¹⁷ L'eutectique est noté « e ».

Les phénomènes mesurés pendant les cycles suivants (Figure V.26.b, c et d), effectués avec des températures maximales de traitement de plus en plus élevées ($T_b = 205^\circ\text{C}$, $T_c = 250$ et $T_d = 275^\circ\text{C}$), sont en accord avec ce qui a été proposé précédemment. La composition du mélange s'est homogénéisée par diffusion entre l'étain et le bismuth et on mesure au chauffage deux pics de fusion (marqués par des flèches) : un à 139°C (solidus) et un large entre 180 et 200°C (liquidus). Entre ces deux températures, le matériau est un mélange d'une phase liquide et d'une phase solide. L'absence de pics aux températures de fusion des deux métaux purs (232°C pour l'étain et 271°C pour le bismuth) confirme que le mélange se comporte comme un alliage. Les diffractogrammes des produits analysés à la fin du premier et du dernier cycle comportent à la fois les pics de diffraction de l'étain et du bismuth. Les brassures SnBi ont la particularité d'exister sous la forme d'un mélange de deux phases métalliques (cf. I.1.2.1) Ces résultats montrent qu'à partir d'un mélange d'étain et de formiate de bismuth, on peut former dès la première montée en température un mélange SnBi avec une température de fusion de l'ordre de 200°C .

V.6.3.2. Etude du mélange entre le formiate de bismuth et l'eutectique SnBi

La même démarche a été suivie en remplaçant la poudre d'étain par des microbilles d'eutectique SnBi. Le formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (échantillon ForBi1) a été mélangé à une poudre d'alliage de brasure eutectique SnBi avec un rapport massique Bi/Sn de 4/1. Le mélange a été soumis à deux cycles de chauffage/refroidissement sous azote (Figure V.27) afin d'étudier l'évolution de la température de fusion. Pendant le premier cycle ($T_{\text{max}} = 250^\circ\text{C}$, Figure V.27.a), l'alliage eutectique fond d'abord à 140°C (pic endothermique marqué par une flèche). Ensuite, la décomposition du formiate de bismuth en métal se manifeste par un pic endothermique large entre 180 et 190°C . Un autre pic endothermique, entre 200°C et 208°C est attribué à la fusion d'un alliage étain-bismuth de composition proche de $\text{Sn}_{20}\text{Bi}_{80}$ (proportions massiques). La mesure au refroidissement de deux pics exothermiques, entre 200°C et 190°C et entre 135°C et 125°C , confirment l'hypothèse. En tenant compte de la surfusion, les deux pics exothermiques correspondent au liquidus et au solidus respectivement. Dans ce cas, on se situe dans la partie riche en bismuth du diagramme de phase SnBi (Figure V.27).

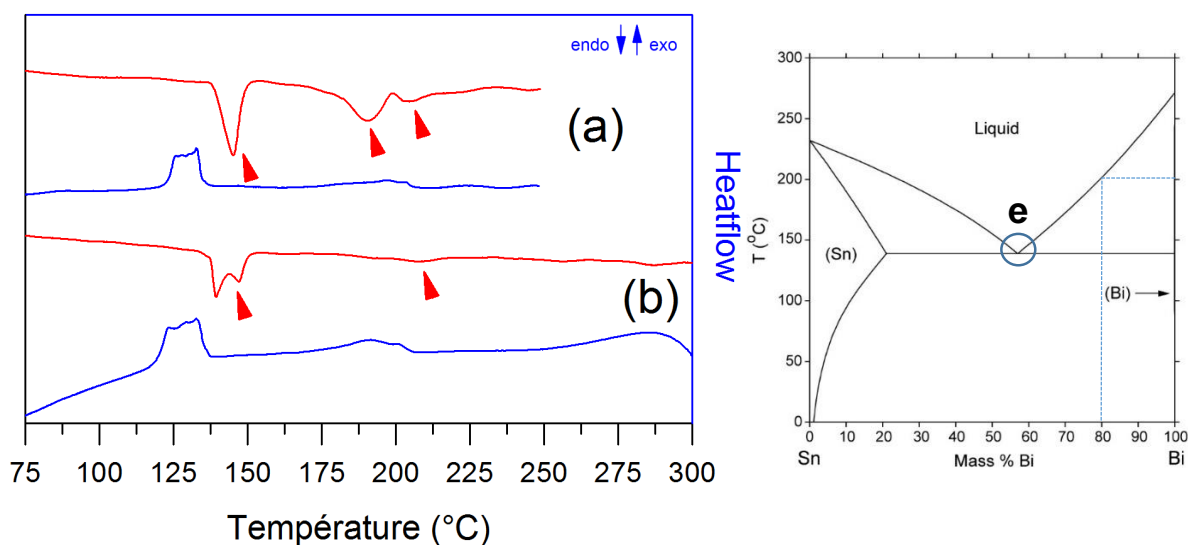


Figure V.27 : Suivi par ATD de la diffusion entre le bismuth et l'étain à partir d'un mélange $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ /eutectique SnBi : (a) décomposition de $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$, (b) cycle de fusion/solidification du mélange Bi/Sn. Diagramme de phase Etain-Bismuth. L'eutectique est noté « e ».

Au deuxième cycle, on mesure un double pic de fusion autour de la température eutectique (solidus). Le pic de fusion mesuré précédemment à 200 - 208°C est toujours présent à 200 - 215°C (liquidus), bien que difficile à discerner. L'absence de pic à la température de fusion du bismuth pur (271°C) confirme qu'il y a bien eu une diffusion entre le produit de décomposition du formiate et l'alliage eutectique. La température de fusion de l'alliage a été décalée par modification de la composition.

V.6.4. Intérêt du formiate de bismuth pour la modification d'une crème à braser commerciale

La modification des températures de fusion d'alliages comme SnBi par assemblage à phase liquide transitoire a été décrite dans le Chapitre I (I.1.2.3). Ce type de procédé permet de répondre à des problématiques d'assemblage où plusieurs étapes sont nécessaires (assemblage 3D à plusieurs niveaux ou sur les deux faces d'un même circuit imprimé)²¹⁸. La conception des différents niveaux d'assemblage d'un système électronique et des procédés associés doit permettre d'éviter qu'un joint brasé ne subisse une nouvelle fusion lors des étapes suivantes. Dans le cas contraire, les risques liés à cette nouvelle fusion (fragilisation de l'ensemble, chute par gravité des composants électroniques situés sur la face inférieure du circuit imprimé) doivent être pris en compte ou évités. Lorsque le même alliage conventionnel est utilisé pour les deux faces d'un circuit imprimé, les composants brasés sur la première face sont généralement ceux qui possèdent les plus faibles rapports poids/surface brasée. Au moment du retournement du circuit imprimé et de l'assemblage sur la deuxième face, leur maintien est dû à la tension de surface entre l'alliage fondu et le substrat.²¹⁹

Les méthodes de brasage basées sur les phénomènes de diffusion vont permettre de réaliser un assemblage à une température T_A et d'obtenir un matériau qui aura besoin d'une température $T_B > T_A$ pour fondre à nouveau. Le constituant métallique qui permet cette diffusion est incorporé sous forme de poudre (granulométrie variant de quelques microns²³ à plusieurs dizaines de microns¹⁸) ou de feuillet (épaisseur de quelques microns²¹⁸). La durée des procédés de ce genre (plusieurs dizaines de minutes) est beaucoup plus longue que celle d'un profil standard de brasage par refusion (quelques minutes) afin de permettre la diffusion entre les différents constituants. L'utilisation d'un précurseur métal-organique, de type formiate, qui génère de petites particules métalliques capables de diffuser rapidement au sein de l'alliage, constitue une approche innovante. La démarche de dopage de crèmes à braser SnAgCu à l'aide d'oxalates, d'acétates et de stéarates de métaux a déjà été décrite (cf. I.3.2).^{106,107} L'incorporation des dopants dans les composés intermétalliques, l'évolution du mouillage et de la résistance au cisaillement ont déjà été étudiées. En revanche, la méthode d'utilisation de formiates de métaux et l'étude de l'effet de leur décomposition sur la température de fusion d'alliages de brasure sont nouvelles.

Afin de concrétiser la démarche entamée en V.6.3, le formiate de bismuth a été mélangé mécaniquement à une crème à braser commerciale qui contient des microbilles d'alliage eutectique SnBi et une partie organique (flux de brasage). Ce mélange a été utilisé pour braser de petits pions en laiton (4 mm de diamètre) sur une surface plane constituée du même alliage de cuivre et de zinc. Le choix a été fait de limiter le rôle du formiate de bismuth à celui d'additif et de restreindre les essais à l'ajout de faibles proportions de précurseur (< 3% en masse) à la crème. La démarche proposée dans ce cas était de mettre en évidence un effet d'une modification mineure de la composition de la crème commerciale sans bouleverser sa formulation. Le brasage des plots en laiton a été réalisé lors d'un premier traitement thermique (Figure V.28.a). Différents taux d'additif ont été appliqués et comparés à un échantillon témoin (crème à braser sans additif). La plaque en laiton a été retournée (Figure V.28.b) avant de subir

un deuxième traitement thermique afin de simuler l'étape d'assemblage de la deuxième face d'un circuit imprimé. L'objectif était de suivre la chute des pions au moment de la fusion de la brasure. Ces derniers ont été alourdis par de petites rondelles métalliques, d'abord pour déterminer la contrainte critique poids/surface brasée qui entraîne la chute de l'élément assemblé, ensuite pour faciliter la chute lors des essais de deuxième traitement thermique.

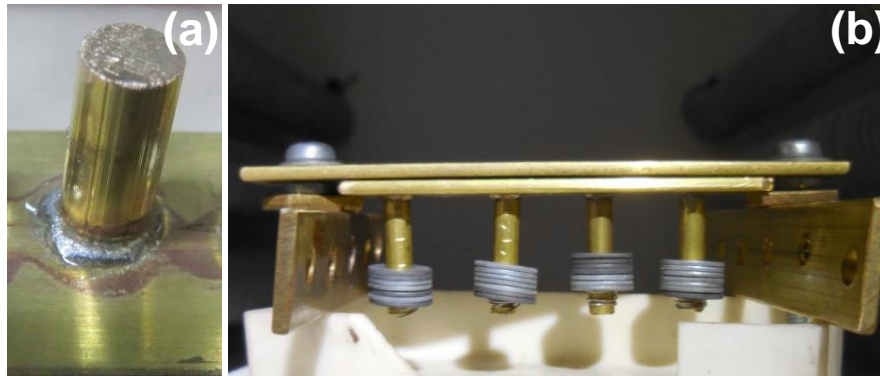


Figure V.28 : Assemblage réalisé à l'aide d'une crème à braser SnBi modifiée par ajout de formiate de bismuth (a), montage réalisé pour étudier la chute des plots en laiton au moment du deuxième traitement thermique (b)

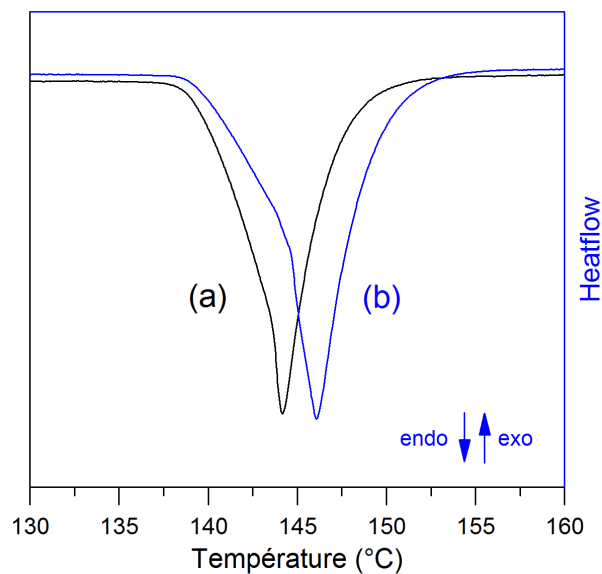


Figure V.29 : Mesure par ATD de la température de fusion de l'alliage SnBi après un premier traitement thermique : eutectique commercial (a), alliage modifié par ajout de formiate de bismuth (2,6% en masse) (b)

Pendant cette deuxième montée en température, il a été constaté que le pion brasé avec la crème sans additif tombait avant les pions brasés à l'aide de la crème modifiée par ajout de formiate de bismuth. Dans les conditions d'essai qui ont été choisies, le gain en température estimé est de quelques degrés. La comparaison par ATD d'un échantillon issu de la fusion de l'eutectique non modifié et d'un échantillon issu du traitement en température de l'eutectique dopé avec du formiate de bismuth (2,6% en masse) confirme le léger effet sur la température de fusion du matériau (Figure V.29). Du fait des taux de précurseur incorporé (de 0,5 à 2,6% en masse), le

gain est faible. Il est en revanche fort si l'on considère l'augmentation de la contrainte d'arrachement à la température de brasage. La valeur de 0,8 kPa, mesurée pour une brasure témoin sans additif, est multipliée par quatre (3,1 kPa) pour un taux d'additif de 2,6%. Cela revient à augmenter considérablement la tolérance en ce qui concerne la masse des composants électroniques que l'on place sur la première face du circuit imprimé.

Ces résultats montrent l'intérêt concret de l'utilisation d'un précurseur comme le formiate de bismuth, en tant qu'additif à la composition d'une crème à braser. Il sera cependant nécessaire d'approfondir la compréhension des effets induits par cette modification de composition. Etant donné que l'augmentation de température de fusion est mineure pour les proportions d'additif employées, d'autres grandeurs physiques pourraient entrer en jeu dans l'évolution de la contrainte d'arrachement (viscosité du mélange solide/liquide, mouillage des surfaces brasées). La méthode de modification de la crème à braser qui a été choisie était la plus simple, mais une démarche d'optimisation de la formulation pourrait être proposée. La poudre de formiate de bismuth serait ajoutée dans un premier temps à l'alliage, avant d'utiliser une partie organique adaptée en volume et en composition qui permettrait la meilleure association possible entre les constituants. L'ensemble des travaux qui viennent d'être décrits a conduit au dépôt d'un brevet d'invention élargi à l'utilisation des formiates de métaux à la modification des propriétés de crèmes à braser à basse température.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier le comportement en température de différents composés métal-organiques, dans l'optique de les utiliser pour des applications d'assemblage basse température en électronique, et de répondre à une problématique industrielle très importante suscitée par le remplacement du plomb pour des questions sanitaires et environnementales.

L'étude bibliographique a permis d'identifier les tendances du développement des matériaux d'assemblage sans plomb et de cibler un certain nombre de précurseurs métal-organiques d'étain et de bismuth. La démarche adoptée découlait à la fois :

- d'un besoin de solutions innovantes pour répondre aux problématiques d'augmentation des températures d'assemblage liées à l'utilisation d'alliages sans plomb en remplacement de l'eutectique SnPb,
- de l'expérience du CIRIMAT dans le domaine d'étude et de la méthodologie d'assemblage développée auparavant avec le CNES et Thales Alenia Space.

Le chapitre III a porté sur la recherche des conditions expérimentales pour obtenir des particules métalliques par décomposition d'oxalate d'étain ou de formiate d'étain. Les comportements en température de ces deux composés ont été étudiés. Leurs différences et points communs ont été soulignés. Le formiate d'étain se décompose 100 à 150°C plus bas que l'oxalate mais la stabilité de la liaison Sn-O au sein de ces composés ne permet qu'une décomposition directe en monoxyde d'étain SnO. Un traitement sous hydrogène à la température de réduction du monoxyde en métal (360°C environ) est nécessaire pour obtenir les premières particules métalliques. Cette température de réduction est trop élevée pour satisfaire les exigences de l'assemblage à basse température.

Le chapitre IV s'est concentré, d'une part, sur l'étude des paramètres de synthèse de différentes variétés d'oxalate de bismuth, et d'autre part, sur la comparaison du comportement en température de ces composés. La modification du pH du mélange réactionnel a permis de contrôler la nature du précipité d'oxalate. La possibilité d'une décomposition contrôlée des oxalates de bismuth en particules métalliques, très peu décrite dans la littérature, a été confirmée. Le passage par un état nanométrique, transitoire ou prolongé, du produit métallique de la décomposition sous azote des oxalates a été mis en évidence. Selon le mécanisme de décomposition du précurseur oxalique, les propriétés thermiques des particules de bismuth varient et un abaissement de leur température de fusion peut être constaté. Les phénomènes observés sont essentiellement liés à la présence ou non d'oxyde de bismuth qui a un impact direct sur la taille des particules métalliques. Plus le métal obtenu est pur, plus sa température de fusion est proche de celle du bismuth massif, les particules de bismuth frittant dès les basses températures pour former des entités de grande taille. A l'inverse, une oxydation partielle du produit métallique de décomposition des oxalates entraîne un confinement des particules de bismuth à l'échelle nanométrique, ce qui a une influence directe sur leur point de fusion. Grâce

à ce confinement, l'effet d'abaissement de la température de fusion en fonction de la taille des nanoparticules métalliques a pu être confirmé et étudié.

Dans le chapitre V, la démarche de recherche de conditions adaptées à une décomposition thermique en métal a été appliquée à deux types de formiate de bismuth. Au moment de la synthèse, la concentration en acide formique influe sur la nature du formiate de bismuth obtenu. L'étude a permis de mesurer des températures de décomposition inférieures (plusieurs dizaines de degrés) à celles des oxalates de bismuth et plus conformes aux objectifs de la thèse ($T < 200^{\circ}\text{C}$). Des comportements en température comparables aux oxalates, impliquant un effet de l'oxydation sur la taille et la température de fusion des particules de bismuth obtenues, ont été observés. Une approche à visée plus applicative a cherché à tirer profit des propriétés intéressantes du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ (basse température de décomposition et produit métallique de décomposition pur sous azote) pour la réalisation d'assemblages. L'aptitude des petites particules de bismuth issues de la décomposition à diffuser rapidement avec des métaux comme l'étain a permis d'envisager et de proposer une méthode de modification des propriétés de crèmes à braser basse température. L'utilisation des formiates de métaux comme additifs à la composition d'une crème à braser constitue une nouvelle voie de développement d'assemblages impliquant des phénomènes de diffusion.

Les perspectives de ce travail sont de natures diverses.

Les résultats obtenus à la fin de la thèse ont permis de concrétiser l'intérêt que peuvent avoir les matériaux étudiés pour l'application visée. Ils ont conduit au dépôt d'un brevet sur l'utilisation des formiates de métaux dans le domaine des matériaux pour l'assemblage en électronique. De plus, ils ont motivé la mise en place d'un nouveau projet de recherche qui permettra d'élargir le concept à d'autres formiates de métaux et d'autres alliages de brasure sans plomb.

D'un point de vue plus fondamental, les résultats de la thèse pourraient être complétés par d'autres essais. Le suivi de la décomposition des oxalates et des formiates de bismuth pourrait être effectué par MET en température. Cette technique permettrait d'illustrer les différents stades de décomposition et les changements d'état du bismuth, déjà mis en évidence par analyse thermique. Par ailleurs, il serait intéressant d'évaluer la possibilité d'élaborer des oxalates ou formiates mixtes contenant plusieurs cations métalliques dans leur structure, afin de faciliter le contact entre les métaux et la formation d'alliages au moment de la décomposition des précurseurs. Les résultats issus de l'étude des nanoparticules de bismuth pourraient également être enrichis par d'autres types d'analyse. Au-delà du lien avéré entre la taille des nanoparticules et leur point de fusion, une étude calorimétrique complémentaire permettrait de confirmer et de quantifier l'effet de taille sur l'enthalpie de fusion du bismuth. Dans une optique différente de celle de ces travaux de thèse, les propriétés magnétiques des nanoparticules de bismuth pourraient être comparées à celles du métal massif. En effet, dans le cas de l'oxalate d'argent, un comportement paramagnétique original a été constaté et étudié pour des nanoparticules métalliques issues de la décomposition de l'oxalate. Des effets sur les propriétés magnétiques du bismuth pourraient donc potentiellement se manifester. Une première mesure effectuée sur

une poudre nanométrique de bismuth métallique montre certes un comportement diamagnétique classique pour ce métal. En revanche, la susceptibilité obtenue est très différente de celle du bismuth massif. Il serait donc intéressant de confirmer ce résultat et de relier de manière systématique l'évolution des propriétés magnétiques à la taille des particules et de progresser dans la compréhension de l'influence de leur surface sur les propriétés physiques de ce métal.

Références

- (1) Kotadia, H. R.; Howes, P. D.; Mannan, S. H. A Review: On the Development of Low Melting Temperature Pb-Free Solders. *Microelectronics Reliability* **2014**, *54* (6–7), 1253–1273.
- (2) Cheng, S.; Huang, C.-M.; Pecht, M. A Review of Lead-Free Solders for Electronics Applications. *Microelectronics Reliability* **2017**.
- (3) Saint Martin, X. Packaging Des Circuits Intégrés. *Techniques de l'Ingénieur* **2005**, *33*, 1–24.
- (4) Dehaine, G. Assemblage Des Circuits Intégrés. *Techniques de l'ingénieur* **1987**, 1–19.
- (5) Jiang, H.; Moon, K.; Wong, C. P. Recent Advances of Nanolead-Free Solder Material for Low Processing Temperature Interconnect Applications. *Microelectronics Reliability* **2013**, *53* (12), 1968–1978.
- (6) Lee, L. M.; Mohamad, A. A. Interfacial Reaction of Sn-Ag-Cu Lead-Free Solder Alloy on Cu: A Review. *Advances in Materials Science and Engineering* **2013**, *2013*, 1–11.
- (7) Lee, T.-K.; Bieler, T. R.; Kim, C.-U.; Ma, H. *Fundamentals of Lead-Free Solder Interconnect Technology*; Springer US: Boston, MA, 2015.
- (8) Liu, P. L.; Shang, J. K. Interfacial Embrittlement by Bismuth Segregation in Copper/Tin–bismuth Pb-Free Solder Interconnect. *Journal of Materials Research* **2001**, *16* (06), 1651–1659.
- (9) Lin, D. C.; Liu, S.; Guo, T. M.; Wang, G.-X.; Srivatsan, T. S.; Petraroli, M. An Investigation of Nanoparticles Addition on Solidification Kinetics and Microstructure Development of Tin–lead Solder. *Materials Science and Engineering: A* **2003**, *360* (1–2), 285–292.
- (10) Buttay, C. Modules et Boîtiers de Puissance (Packaging). *Techniques de l'ingénieur* **2010**, *tome D3116*, 1–18.
- (11) German, R. M. Introduction. In *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*; Elsevier, 2014; pp 1–12.
- (12) Buttay, C.; Masson, A.; Li, J.; Johnson, M.; Lazar, M.; Raynaud, C.; Morel, H. Die Attach of Power Devices Using Silver Sintering – Bonding Process Optimisation and Characterization. *Additional Conferences (Device Packaging, HiTEC, HiTEN, & CICMT)* **2011**, 84–90.
- (13) Bley, V.; Allard, B.; Ménager, L. Conditionnement Des Modules de Puissance. *Techniques de l'ingénieur* **2010**, *tome E3385*, 1–16.
- (14) Siow, K. S. Are Sintered Silver Joints Ready for Use as Interconnect Material in Microelectronic Packaging? *Journal of Electronic Materials* **2014**, *43* (4), 947–961.
- (15) Siow, K. S.; Lin, Y. T. Identifying the Development State of Sintered Silver (Ag) as a Bonding Material in the Microelectronic Packaging Via a Patent Landscape Study. *Journal of Electronic Packaging* **2016**, *138* (2), 020804.
- (16) Lu, D.; Wong, C. P. *Materials for Advanced Packaging*; Springer US: Boston, MA, 2009.
- (17) Greve, H.; Chen, L.-Y.; Fox, I.; McCluskey, F. P. Transient Liquid Phase Sintered Attach for Power Electronics; IEEE, 2013; pp 435–440.
- (18) Ehrhardt, C.; Hutter, M.; Oppermann, H.; Lang, K.-D. A Lead Free Joining Technology for High Temperature Interconnects Using Transient Liquid Phase Soldering (TLPS); IEEE, 2014; pp 1321–1327.
- (19) German, R. M.; Suri, P.; Park, S. J. Review: Liquid Phase Sintering. *Journal of Materials Science* **2009**, *44* (1), 1–39.
- (20) Sharif, A.; Gan, C. L.; Chen, Z. Transient Liquid Phase Ag-Based Solder Technology for High-Temperature Packaging Applications. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *587*, 365–368.

- (21) Guth, K.; Oeschler, N.; Boewer, L.; Speckels, R.; Strotmann, G.; Heuck, N.; Ciliox, A. New Assembly and Interconnect Technologies for Power Modules; IEEE, 2012; pp 1–5.
- (22) Pan, B.; Yeo, C. K. Transient Liquid Phase Sintering (TLPS) Conductive Adhesives for High Temperature Automotive Applications. *SAE International Journal of Materials and Manufacturing* **2014**, 7 (2), 320–327.
- (23) Mokhtari, O.; Nishikawa, H. Transient Liquid Phase Bonding of Sn–Bi Solder with Added Cu Particles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2016**, 27 (5), 4232–4244.
- (24) Lau, J. *Solder Joint Reliability: Theory and Applications*; Springer, 1991.
- (25) Subramanian, K. N. *Lead-Free Solders: Materials Reliability for Electronics*; Wiley, 2012.
- (26) Jacobson, D.; Humpston, G. *Principles of Soldering*; ASM International, 2004.
- (27) Boettinger, W. J.; Handwerker, C. a.; Kattner, U. R. *The Mechanics of Solder Alloy Wetting and Spreading*; Yost, F. G., Hosking, F. M., Frear, D. R., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1994.
- (28) Ellingham, H. J. T. Reducibility of Oxides and Sulfides in Metallurgical Processes. *Journal of the Society of Chemical Industry* **1944**, 63, 125–133.
- (29) Dannatt, C. W.; Ellingham, H. J. T. 11 . Roasting and Reduction Processes - A General Survey. *Discussions of the Faraday Society* **1948**, 4, 126–139.
- (30) Dušek, K.; Bušek, D.; Plaček, M.; Géczy, A.; Krammer, O.; Illés, B. Influence of Vapor Phase Soldering Fluid Galden on Wetting Forces (Tombstone Effect). *Journal of Materials Processing Technology* **2018**, 251, 20–25.
- (31) Lin, W.; Lee, Y. C. Study of Fluxless Soldering Using Formic Acid Vapor. *IEEE Transactions on Advanced Packaging* **1999**, 22 (4), 592–601.
- (32) Matsuki, H.; Matsui, H.; Watanabe, E.; Div, F. D. Fluxless Bump Reflow Using Carboxylic Acid. *International Symposium on Advanced Packaging Materials* **2001**, 135–139.
- (33) Puttlitz, K. J.; Stalter, K. A. *Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*; CRC Press, 2004.
- (34) Scholz, C.; Boucke, K.; Poprawe, R. Investigation of Indium Solder Interfaces for High-Power Diode Lasers; Zediker, M. S., Ed.; 2003; p 60.
- (35) Ishii, T.; Aoyama, S. Fluxless Fabrications of Sn–Au Solder Microbumps by a Hydrogen Plasma Reflow Technique. *Journal of Electronic Materials* **2005**, 34 (5), 630–634.
- (36) Dong, C. C.; Patrick, R. E.; Karwacki, E. J. Electron Attachment: A New Approach to H₂ Fluxless Solder Reflow for Wafer Bumping. *IEEE Transactions on Advanced Packaging* **2007**, 30 (3), 485–490.
- (37) Tu, K. *Solder Joint Technology*; Springer Series in Materials Science; Springer New York: New York, NY, 2007; Vol. 117.
- (38) Liu, Y.; Sun, F.; Liu, X. Improving Sn-0.3Ag-0.7Cu Low-Ag Lead-Free Solder Performance by Adding Bi Element; IEEE, 2010; pp 343–346.
- (39) Ahmed, S.; Basit, M.; Suhling, J. C.; Lall, P. Effects of Aging on SAC–Bi Solder Materials; IEEE, 2016; pp 746–754.
- (40) Morris, J. E. *Nanopackaging*; Springer US: Boston, MA, 2008.
- (41) Pawlow, P. Über Die Abhängigkeit Des Schmelzpunktes von Der Oberflächenenergie Eines Festen Körpers. *Z. Phys. Chem.* **1909**, 65, 1–35.
- (42) Takagi, M. Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films. *Journal of the Physical Society of Japan* **1954**, 9 (3), 359–363.
- (43) Wronski, C. R. M. The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin. *British Journal of Applied Physics* **1967**, 18 (12), 1731–1737.
- (44) Sambles, J. R. An Electron Microscope Study of Evaporating Gold Particles: The Kelvin Equation for Liquid Gold and the Lowering of the Melting Point of Solid Gold Particles.

- Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1971**, 324 (1558), 339–351.
- (45) Allen, G. L.; Bayles, R. A.; Gile, W. W.; Jesser, W. A. Small Particle Melting of Pure Metals. *Thin Solid Films* **1986**, 144 (2), 297–308.
 - (46) Buffat, P.; Borel, J.-P. Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles. *Physical Review A* **1976**, 13 (6), 2287–2298.
 - (47) Castro, T.; Reifengerger, R.; Choi, E.; Andres, R. P. Size-Dependent Melting Temperature of Individual Nanometer-Sized Metallic Clusters. *Physical Review B* **1990**, 42 (13), 8548–8556.
 - (48) Lai, S. L.; Guo, J. Y.; Petrova, V.; Ramanath, G.; Allen, L. H. Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements. *Physical Review Letters* **1996**, 77 (1), 99–102.
 - (49) Zhang, M.; Efremov, M. Y.; Schiettekatte, F.; Olson, E. A.; Kwan, A. T.; Lai, S. L.; Wisleder, T.; Greene, J. E.; Allen, L. H. Size-Dependent Melting Point Depression of Nanostructures: Nanocalorimetric Measurements. *Physical Review B* **2000**, 62 (15), 10548–10557.
 - (50) Jackson, C. L.; McKenna, G. B. The Melting Behavior of Organic Materials Confined in Porous Solids. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, 93 (12), 9002–9011.
 - (51) Sun, J.; Simon, S. L. The Melting Behavior of Aluminum Nanoparticles. *Thermochimica Acta* **2007**, 463 (1–2), 32–40.
 - (52) Coombes, C. J. The Melting of Small Particles of Lead and Indium. *Journal of Physics F: Metal Physics* **1972**, 2 (3), 441–449.
 - (53) Liu, J.; Andersson, C.; Gao, Y.; Zhai, Q. Recent Development of Nano-Solder Paste for Electronics Interconnect Applications. In *2008 10th Electronics Packaging Technology Conference*; IEEE, 2008; pp 84–93.
 - (54) Gao, Y.; Zou, C.; Yang, B.; Zhai, Q.; Liu, J.; Zhuravlev, E.; Schick, C. Nanoparticles of SnAgCu Lead-Free Solder Alloy with an Equivalent Melting Temperature of SnPb Solder Alloy. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 484 (1–2), 777–781.
 - (55) Zou, C.; Gao, Y.; Yang, B.; Zhai, Q. Melting and Solidification Properties of the Nanoparticles of Sn_{3.0}Ag_{0.5}Cu Lead-Free Solder Alloy. *Materials Characterization* **2010**, 61 (4), 474–480.
 - (56) Zhang, L.; Tu, K. N. Structure and Properties of Lead-Free Solders Bearing Micro and Nano Particles. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2014**, 82, 1–32.
 - (57) Shu, Y.; Rajathurai, K.; Gao, F.; Cui, Q.; Gu, Z. Synthesis and Thermal Properties of Low Melting Temperature Tin/Indium (Sn/In) Lead-Free Nanosolders and Their Melting Behavior in a Vapor Flux. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 626, 391–400.
 - (58) Frongia, F.; Piloni, M.; Scano, A.; Ardu, A.; Cannas, C.; Musinu, A.; Borzone, G.; Delsante, S.; Novakovic, R.; Ennas, G. Synthesis and Melting Behaviour of Bi, Sn and Sn–Bi Nanostructured Alloy. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 623, 7–14.
 - (59) Roshanghias, A.; Khatibi, G.; Yakymovych, A.; Bernardi, J.; Ipser, H. Sn–Ag–Cu Nanosolders: Solder Joints Integrity and Strength. *Journal of Electronic Materials* **2016**, 45 (8), 4390–4399.
 - (60) Shen, J.; Chan, Y. C. Research Advances in Nano-Composite Solders. *Microelectronics Reliability* **2009**, 49 (3), 223–234.
 - (61) Li, Y.; Chan, Y. C. Effect of Silver (Ag) Nanoparticle Size on the Microstructure and Mechanical Properties of Sn₅₈Bi–Ag Composite Solders. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 645, 566–576.
 - (62) Fouda, a. N.; Eid, E. a. Influence of ZnO Nano-Particles Addition on Thermal Analysis, Microstructure Evolution and Tensile Behavior of Sn–5.0wt% Sb–0.5wt% Cu Lead-Free Solder Alloy. *Materials Science and Engineering: A* **2015**, 632, 82–87.
 - (63) Savolainen, K.; Pylkkänen, L.; Norppa, H.; Falck, G.; Lindberg, H.; Tuomi, T.; Vippola, M.; Alenius, H.; Hämeri, K.; Koivisto, J.; et al. Nanotechnologies, Engineered

- Nanomaterials and Occupational Health and Safety – A Review. *Safety Science* **2010**, *48* (8), 957–963.
- (64) Ferreira, A. J.; Cemlyn-Jones, J.; Robalo Cordeiro, C. Nanoparticles, Nanotechnology and Pulmonary Nanotoxicology. *Revista Portuguesa de Pneumologia (English Edition)* **2013**, *19* (1), 28–37.
- (65) Vendier, O.; Raynaud, L.; Baco, V.; Gougeon, M.; Le Trong, H.; Tailhades, P. Procédé de Fabrication d'un Dispositif Comprenant Des Brasures Réalisées à Partir d'oxalate Métallique. EP2540437 A1, 2011.
- (66) Deffeyes, R. J.; Tyler, W. R. Acicular Metallic Powders Produced from the Organometallic Salts. US 4004917 A, 1977.
- (67) Tailhades, P.; Carles, V.; Rousset, A. Method of Preparing Metal Powders, Metal Powders Prepared in This Way and Compacts That Include These Powders. US6464750, 2002.
- (68) Poquillon, D.; Lemaitre, J.; Baco-Carles, V.; Tailhades, P.; Lacaze, J. Cold Compaction of Iron Powders - Relations between Powder Morphology and Mechanical Properties: Part I: Powder Preparation and Compaction. *Powder Technology* **2002**, *126*, 65–74.
- (69) Baco-Carles, V.; Arnal, A.; Poquillon, D.; Tailhades, P. Correlation between the Morphology of Cobalt Oxalate Precursors and the Microstructure of Metal Cobalt Powders and Compacts. *Powder Technology* **2008**, *185* (3), 231–238.
- (70) Panteix, P. J.; Baco-Carles, V.; Tailhades, P.; Rieu, M.; Lenormand, P.; Ansart, F.; Fontaine, M. L. Elaboration of Metallic Compacts with High Porosity for Mechanical Supports of SOFC. *Solid State Sciences* **2009**, *11* (2), 444–450.
- (71) Davis, J. L.; Nounou, F.; Suppelsa, A. B.; Pennisi, R. W. Solder Paste Having Solder Alloy/Formate Complexes as Oxide Scavengers, and Method for Preparing Same. US 5116433 A, 1992.
- (72) Tailhades, P.; Brieu, M.; Mollard, P.; Rousset, A.; Chassaigne, Y. High Performances Boron Doped Gamma -Fe₂O₃ Particles Prepared from Oxalic Precursors. *IEEE Transactions on Magnetics* **1990**, *26* (1), 63–65.
- (73) Audebrand, N.; Vaillant, M.-L.; Auffrédic, J.-P.; Louër, D. Synthesis, Open-Framework Structure and Thermal Behaviour of Ammonium Tin Oxalate, Sn₂(NH₄)₂(C₂O₄)₃·3H₂O. *Solid State Sciences* **2001**, *3* (4), 483–494.
- (74) Yu, C.; Zhang, L.; Shi, J.; Zhao, J.; Gao, J.; Yan, D. A Simple Template-Free Strategy to Synthesize Nanoporous Manganese and Nickel Oxides with Narrow Pore Size Distribution, and Their Electrochemical Properties. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18* (10), 1544–1554.
- (75) Baco-Carles, V.; Pasquet, I.; Laurent, V.; Gabriel, A.; Tailhades, P. Preparation and Electrical Properties of Dense Micro-Cermets Made of Nickel Ferrite and Metallic Copper. *Solid State Sciences* **2009**, *11* (8), 1503–1506.
- (76) Wang, D.; Wang, D.; Wang, T. Shape-Controlled Synthesis of Porous SnO₂ Nanostructures via Morphology Conserved Transformation from SnC₂O₄ Precursor Approach. *Nano-Micro Letters* **2011**, *3* (1).
- (77) Kitagawa, S.; Okubo, T.; Kawata, S.; Kondo, M.; Katada, M.; Kobayashi, H. An Oxalate-Linked Copper(II) Coordination Polymer, [Cu₂(Oxalate)₂(Pyrazine)₃]_n, Constructed with Two Different Copper Units: X-Ray Crystallographic and Electronic Structures. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34* (19), 4790–4796.
- (78) Lu, J. Y. Crystal Engineering of Cu-Containing Metal–organic Coordination Polymers under Hydrothermal Conditions. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *246* (1–2), 327–347.
- (79) Greenler, R. G. Infrared Study of the Adsorption of Methanol and Ethanol on Aluminum Oxide. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *37* (9), 2094–2100.
- (80) Baraldi, P. Thermal Behaviour of Metal Carboxylates: Metal Formates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1979**, *35* (8), 1003–1007.

- (81) Yabuki, A.; Arriffin, N.; Yanase, M. Low-Temperature Synthesis of Copper Conductive Film by Thermal Decomposition of Copper–amine Complexes. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (19), 6530–6533.
- (82) Shin, D.-H.; Woo, S.; Yem, H.; Cha, M.; Cho, S.; Kang, M.; Jeong, S.; Kim, Y.; Kang, K.; Piao, Y. A Self-Reducible and Alcohol-Soluble Copper-Based Metal–Organic Decomposition Ink for Printed Electronics. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (5), 3312–3319.
- (83) Khimchenko, Y. I.; Vasilenko, V. P.; Radkevich, L. S.; Myalkovskii, V. V.; Chubar', T. V.; Chegoryan, V. M. Decomposition of Iron, Cobalt, Nickel, and Copper Formates. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1977**, *16* (5), 327–332.
- (84) Dollimore, D. The Production of Metals and Alloys by the Decomposition of Oxysalts. *Thermochimica Acta* **1991**, *177*, 59–75.
- (85) Tukhtaev, R. K.; Yukhin, Y. M.; Udalova, T. A.; Bokhonov, B. B.; Lyakhov, N. Z. Synthesis of Metal Nanopowders by Reduction in Organic Liquids; IEEE, 2008; pp 239–242.
- (86) Koleva, V.; Stoilova, D.; Mehandjiev, D. Formation of Copper–Manganese Oxides from $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Mixed Crystals. *Journal of Solid State Chemistry* **1997**, *133* (2), 416–422.
- (87) Kenfack, F.; Langbein, H. Synthesis and Thermal Decomposition of Freeze-Dried Copper–iron Formates. *Thermochimica Acta* **2005**, *426* (1–2), 61–72.
- (88) Villette, C. Elaboration et Caractérisation de Fines Particules de Ferrites Spinelles Substitués (Cuivre/Cobalt/Manganese): Relations Structure-Propriétés Magnétiques, Thèse, Toulouse, 1995.
- (89) Baraldi, P.; Manfredini, T. A Thermal Study on Isomorphous Metal Formates. *Thermochimica Acta* **1990**, *162* (1), 75–81.
- (90) Kaufman, A.; Afshar, C.; Rossi, M.; Zacharias, D. E.; Glusker, J. P. Metal Ion Coordination in Cobalt Formate Dihydrate. *Structural Chemistry* **1993**, *4* (3), 191–198.
- (91) Stålhandske, C.-I.; Kjekshus, A.; Svensson, S.; Holme, T.; Lindberg, A. A.; Jansen, G.; Lamm, B.; Samuelsson, B. The Crystal Structure of Bismuth(III) Formate. *Acta Chemica Scandinavica* **1969**, *23*, 1525–1533.
- (92) Kolitsch, U. Two Bismuth Oxalate Hydrates and Revision of Their Chemical Formulae. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **2003**, *59* (12), m501–m504.
- (93) Kaduk, J. A.; Toft, M. A.; Golab, J. T. Crystal Structure of Antimony Oxalate Hydroxide, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. *Powder Diffraction* **2010**, *25* (01), 19–24.
- (94) Dollimore, D.; Griffiths, D. L.; Nicholson, D. 488. The Thermal Decomposition of Oxalates. Part II. Thermogravimetric Analysis of Various Oxalates in Air and in Nitrogen. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1963**, 2617.
- (95) Dollimore, D. The Thermal Decomposition of Oxalates. A Review. *Thermochimica Acta* **1987**, *117*, 331–363.
- (96) Macklen, E. D. Influence of Atmosphere on the Thermal Decomposition of Some Transition Metal Oxalates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1968**, *30* (1960), 2689–2695.
- (97) Devillers, M.; De Smet, F.; Tirions, O. Bismuth and Mixed Bismuth-Lanthanide Carboxylates as Precursors for Pure and Ln-Promoted Bismuth Molybdate Catalysts. *Thermochimica Acta* **1995**, *260*, 165–185.
- (98) Mu, J.; Perlmutter, D. D. Thermal Decomposition of Carbonates, Carboxylates, Oxalates, Acetates, Formates, and Hydroxides. *Thermochimica Acta* **1981**, *49*, 207–218.
- (99) Górski, A.; Kraśnicka, A. Origin of Organic Gaseous Products Formed in the Thermal Decomposition of Formates. *Journal of Thermal Analysis* **1987**, *32* (4), 1243–1251.

- (100) Tailhades, P.; Villette, C.; Rousset, A.; Kulkarni, G. U.; Kannan, K. R.; Rao, C. N. R.; Lenglet, M. Cation Migration and Coercivity in Mixed Copper–Cobalt Spinel Ferrite Powders. *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, *141* (1), 56–63.
- (101) Baco-Carles, V.; Datas, L.; Tailhades, P. Copper Nanoparticles Prepared from Oxalic Precursors. *ISRN Nanotechnology* **2011**, 1–7.
- (102) Kiryukhina, K.; Le Trong, H.; Tailhades, P.; Lacaze, J.; Gougeon, M.; Baco, V.; Courtade, F.; Dareys, S.; Vendier, O.; Raynaud, L. Silver Oxalate: Towards a New Solder Material for Highly Dissipative Electronic Assemblies. *International Symposium on Microelectronics* **2013**, No. 1, 000836–000841.
- (103) Kiryukhina, K.; Le Trong, H.; Tailhades, P.; Lacaze, J.; Baco, V.; Gougeon, M.; Courtade, F.; Dareys, S.; Vendier, O.; Raynaud, L. Silver Oxalate-Based Solders: New Materials for High Thermal Conductivity Microjoining. *Scripta Materialia* **2013**, *68* (8), 623–626.
- (104) Kiryukhina, K. Pâtes à Braser à Base d’oxalate d’argent Pour Applications Électroniques Fortement Dissipatives : De l’intérêt Des Particules Nanométriques Issues de La Décomposition de l’oxalate d’argent, Thèse, Toulouse, 2014.
- (105) US Department of Defense, “Test Method Standard, Microcircuits, MIL-STD 883.”
- (106) Zerrer, P.; Fix, A.; Hutter, M.; Pape, U. NanoFlux - Doping of Solder Pastes; IEEE, 2008; pp 923–928.
- (107) Zerrer, P.; Fix, A.; Hutter, M.; Reichl, H. Solidification and Wetting Behaviour of SnAgCu Solder Alloyed by Reactive Metal Organic Flux. *Soldering & Surface Mount Technology* **2010**, *22* (1), 19–25.
- (108) Xu, K.; Zeng, D.; Tian, S.; Zhang, S.; Xie, C. Hierarchical Porous SnO₂ Micro-Rods Topologically Transferred from Tin Oxalate for Fast Response Sensors to Trace Formaldehyde. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *190*, 585–592.
- (109) Jiang, L.-Y.; Wu, X.-L.; Guo, Y.-G.; Wan, L.-J. SnO₂-Based Hierarchical Nanomicrostructures: Facile Synthesis and Their Applications in Gas Sensors and Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (32), 14213–14219.
- (110) Wang, X.; Zhao, C.; Liu, R.; Liu, X.; Shen, Q. Preparation and Comparative Structural Properties of Porous SnO₂ Microrods and Submicrorods. *Ionics* **2014**, *20* (6), 841–848.
- (111) Minami, T. Substitution of Transparent Conducting Oxide Thin Films for Indium Tin Oxide Transparent Electrode Applications. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (7), 1314–1321.
- (112) Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films. *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (6), 2812–2816.
- (113) Kitabayashi, S.; Koga, N. Physico-Geometrical Mechanism and Overall Kinetics of Thermally Induced Oxidative Decomposition of Tin(II) Oxalate in Air: Formation Process of Microstructural Tin(IV) Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (31), 17847–17861.
- (114) Ren, Y. R.; Jia, S. Y.; Zhang, S. C.; Liu, C. L.; Cui, Y. C. Stannous Oxalate as a Novel Catalyst for the Synthesis of Polytrimethylene Terephthalate. *Chinese Chemical Letters* **2007**, *18*, 872–874.
- (115) Alcántara, R.; Fernández Madrigal, F. J.; Lavela, P.; Pérez-Vicente, C.; Tirado, J. L. Tin Oxalate as a Precursor of Tin Dioxide and Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2001**, *6*, 55–62.
- (116) Kim, J. W.; Lee, J. K.; Choi, J.; Lee, H.; Lee, J. Facile Preparation of SnC₂O₄ Nanowires for Anode Materials of a Li Ion Battery. *Current Applied Physics* **2014**, *14* (6), 892–896.
- (117) Donaldson, J. D.; Knifton, J. F. 925. Tin(II) Formate. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1964**, 4801.
- (118) Donaldson, J. D.; Knifton, J. F.; Ross, S. D. The Vibrational Spectra of Some Tin (II) Carboxylate Complexes. *Spectrochimica Acta* **1965**, *21* (6), 1043–1046.

- (119) Kennard, C. H. L.; Van Der Zee, J. J. Comment on the Powder Pattern of Tin(II) Formate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1972**, *34* (2), 774–775.
- (120) Harrison, P. G.; Thornton, E. W. Derivatives of Bivalent Germanium, Tin, and Lead. Part 21. Tin(II) Formate: A Reinvestigation. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1978**, No. 10, 1274.
- (121) Fenerty, J.; Humphries, P. G.; Pearce, J. The Reconstructive Decomposition of Tin(II) Formate in Oxidising and Inert Atmospheres. *Thermochimica Acta* **1983**, *61* (3), 319–327.
- (122) Haines, P. J. Problem Solving and Applications of Thermal Methods. In *Thermal Methods of Analysis*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1995; pp 206–272.
- (123) Kim, K.-W.; Cho, P.-S.; Lee, J.-H.; Hong, S.-H. Preparation of SnO₂ Whiskers via the Decomposition of Tin Oxalate. *Journal of Electroceramics* **2006**, *17* (2–4), 895–898.
- (124) Sun, H.; Kang, S.-Z.; Mu, J. Synthesis of Flowerlike SnO₂ Quasi-Square Submicrotubes from Tin (II) Oxalate Precursor. *Materials Letters* **2007**, *61* (19–20), 4121–4123.
- (125) Taib, H.; Sorrell, C. C. Synthesis of Tin Oxide (SnO₂) by the Oxalate Route: Effects of Addition Method and Ageing. *Materials Science Forum* **2007**, *561–565*, 973–976.
- (126) Wladimirsky, A.; Palacios, D.; D'Antonio, M. C.; González-Baró, A. C.; Baran, E. J. Vibrational Spectra of Tin(II) Oxalate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2010**, *77* (1), 334–335.
- (127) Szirtes, L.; Megyeri, J.; Kuzmann, E.; Beck, A. Organic Derivatives of Tin(II/IV): Investigation of Their Structure. *Radiation Physics and Chemistry* **2011**, *80* (7), 786–791.
- (128) Cho, P. S.; Kim, K. W.; Lee, J. H. Improvement of Dynamic Gas Sensing Behavior of SnO₂ Acicular Particles by Microwave Calcination. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2007**, *123*, 1034–1039.
- (129) Taib, H.; Sorrell, C. C. Synthesis of Tin Oxide (SnO₂) by Precipitation. *Materials Science Forum* **2007**, *561–565* (42), 969–972.
- (130) Xu, C.; Zhao, X.; Liu, S.; Wang, G. Large-Scale Synthesis of Rutile SnO₂ Nanorods. *Solid State Communications* **2003**, *125*, 301–304.
- (131) Gleizes, A.; Galy, J. Polyèdre de coordination de l'Étain(II) dans SnC₂O₄: Relations structurales entre SnC₂O₄, Na₂C₂O₄ et Na₂Sn(C₂O₄)₂. *Journal of Solid State Chemistry* **1979**, *30* (1), 23–33.
- (132) Christie, A. D.; Howie, R. A.; Moser, W. Tin(II) Oxalate Structures. *Inorganica Chimica Acta* **1979**, *36*, L447–L448.
- (133) Stanulis, A.; Hardy, A.; De Dobbelaere, C.; D'Haen, J.; Van Bael, M.; Kareiva, A. SnO₂ Thin Films from an Aqueous Citrato Peroxo Sn(IV) Precursor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, *62* (1), 57–64.
- (134) Dollimore, D.; Griffiths, D. L. Differential Thermal Analysis Study of Various Oxalates in Oxygen and Nitrogen. *Journal of Thermal Analysis* **1970**, *2* (3), 229–250.
- (135) Leontyev, V. G.; Ivanova, L. D.; Bente, K.; Gremenok, V. F. Fabrication of Bulk Materials from Fine Particles of PbTe-SnTe Solid Solutions Prepared through Thermal Decomposition of Salts. *Inorganic Materials* **2012**, *48* (10), 991–996.
- (136) Leontyev, V. G.; Ivanova, L. D.; Bente, K.; Gremenok, V. F. Synthesis of PbTe-SnTe Particles by Thermal Decomposition of Salts to Create Nano-Structured Thermoelectric Materials. *Crystal Research and Technology* **2012**, *47* (5), 561–566.
- (137) Ivanova, L. D.; Leontyev, V. G.; Petrova, L. I.; Granatkina, Y. V.; Avilov, E. S. Thermoelectric Properties of a Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te Solid Solution Prepared through Thermal Decomposition of Salts. *Inorganic Materials* **2014**, *50* (2), 124–129.
- (138) Huidobro, A.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Vapor-Phase Hydrogenation of Crotonaldehyde on Titania-Supported Pt and PtSn SMSI Catalysts. *Journal of Catalysis* **2002**, *212* (1), 94–103.

- (139) Mishchenko, K. V.; Yukhin, Y. M.; Vorsina, I. A. Interaction of Bismuth(III) Oxide With Formic Acid Solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *57* (4), 564–568.
- (140) Briand, G. G.; Burford, N. Bismuth Compounds and Preparations with Biological or Medicinal Relevance. *Chemical reviews* **1999**, *99* (9), 2601–2658.
- (141) Suzuki, H.; Ogawa, T. Organobismuth(III) Compounds. In *Organobismuth Chemistry*; Elsevier, 2001; pp 21–245.
- (142) Hagberg, J.; Uusimäki, A.; Levoska, J.; Leppävuori, S. Preparation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O High T_C Superconducting Material via Oxalate Route at Various PH Values. *Physica C: Superconductivity* **1989**, *160* (3–4), 369–374.
- (143) Marta, L.; Zaharescu, M.; Ciontea, L.; Petrisor, T. Chemical Route to the Synthesis of Superconducting Bismuth Oxide System. *Applied Superconductivity* **1993**, *1* (3–6), 677–691.
- (144) Popa, M.; Țoțovăniță, A.; Popescu, L.; Drăgan, N.; Zaharescu, M. Reactivity of the Bi, Sr, Ca, Cu Oxalate Powders Used in BSCCO Preparation. *Journal of the European Ceramic Society* **1998**, *18* (9), 1265–1271.
- (145) Villegas, M.; Moure, C.; Fernandez, J. F.; Duran, P. Low-Temperature Sintering of Submicronic Randomly Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Materials. *Ceramics International* **1996**, *22* (1), 15–22.
- (146) Umabala, A.; Suresh, M.; Prasadarao, A. Bismuth Titanate from Coprecipitated Stoichiometric Hydroxide Precursors. *Materials Letters* **2000**, *44* (3–4), 175–180.
- (147) Lv, J.; Karaki, T.; Adachi, M. Oxalate Precursor Route for Preparing $(\text{Bi,Na})_{0.83}\text{Ba}_{0.17}\text{TiO}_3$ Nanopowder and Ceramics. *Physica Status Solidi (a)* **2011**, *208* (5), 1056–1060.
- (148) Devillers, M.; Tirions, O.; Cadus, L.; Ruiz, P.; Delmon, B. Bismuth Carboxylates as Precursors for the Incorporation of Bismuth in Oxide-Based Materials. *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, *126* (2), 152–160.
- (149) Chen, R.; Shen, Z.-R.; Wang, H.; Zhou, H.-J.; Liu, Y.-P.; Ding, D.-T.; Chen, T.-H. Fabrication of Mesh-like Bismuth Oxide Single Crystalline Nanoflakes and Their Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509* (5), 2588–2596.
- (150) Muruganandham, M.; Amutha, R.; Lee, G.-J.; Hsieh, S.-H.; Wu, J. J.; Sillanpää, M. Facile Fabrication of Tunable Bi_2O_3 Self-Assembly and Its Visible Light Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (23), 12906–12915.
- (151) Wang, H.; Yang, H.; Lu, L. Topochemical Synthesis of Bi_2O_3 Microribbons Derived from a Bismuth Oxalate Precursor as High-Performance Lithium-Ion Batteries. *RSC Advances* **2014**, *4* (34), 17483.
- (152) Peng, Y.; Yu, P.-P.; Chen, Q.-G.; Zhou, H.-Y.; Xu, A.-W. Facile Fabrication of $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ Type II Heterostructures with High Visible Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (23), 13032–13040.
- (153) Xiao, K.; Tian, N.; Guo, Y.; Huang, H.; Li, X.; Zhang, Y. Facile Synthesis, Electronic Structure and Photocatalytic Activity of a Novel Bi-Based Hydroxyl Oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. *Inorganic Chemistry Communications* **2015**, *52*, 5–8.
- (154) Xu, J.; Teng, F.; Yao, W.; Zhu, Y. Morphology-Dependent Photoelectrochemical Properties of Multi-Scale Layered $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. *RSC Advances* **2016**, *6* (28), 23537–23549.
- (155) Liu, Z.; Wang, H.; Pan, G.; Niu, J.; Feng, P. Facile Synthesis, Structure and Enhanced Photocatalytic Activity of Novel $\text{BiOBr}/\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ Composite Photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *486*, 8–15.
- (156) Duan, F.; Zheng, Y.; Liu, L.; Chen, M.; Xie, Y. Synthesis and Photocatalytic Behaviour of 3D Flowerlike Bismuth Oxide Formate Architectures. *Materials Letters* **2010**, *64* (14), 1566–1569.

- (157) Xiong, J.; Cheng, G.; Lu, Z.; Tang, J.; Yu, X.; Chen, R. BiO₂COOH Hierarchical Nanostructures: Shape-Controlled Solvothermal Synthesis and Photocatalytic Degradation Performances. *CrystEngComm* **2011**, *13* (7), 2381.
- (158) Xia, S.-H.; Dong, C.; Wei, X.-W.; Wang, J.; Wu, K.-L.; Hu, Y.; Ye, Y. Reduced Graphene Oxide Modified Flower-like BiO₂COOH Architectures with Enhanced Photocatalytic Activity. *Materials Letters* **2015**, *156*, 36–38.
- (159) Feng, X.; Cui, W.; Zhong, J.; Liu, X.; Dong, F.; Zhang, Y. Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Br-Doped Bismuth Oxide Formate Nanosheets. *Molecules* **2015**, *20* (10), 19189–19202.
- (160) Chai, B.; Wang, X. Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of BiOI/BiO₂COOH Composites Synthesized via Ion Exchange Strategy. *RSC Adv.* **2015**, *5* (10), 7589–7596.
- (161) Chen, R.; Shen, Z. R.; Wang, H.; Zhou, H. J.; Liu, Y. P.; Ding, D. T.; Chen, T. H. Fabrication of Mesh-like Bismuth Oxide Single Crystalline Nanoflakes and Their Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509* (5), 2588–2596.
- (162) Sørbye, Ø.; Kruse, I.; Salmenperä, A.; Block-Bolten, A.; Toguri, J. M.; Flood, H. Studies on the Coagulation of Chicken Blood. VII. Use of Nickel Oxalate, Bismuth Oxalate, Cadmium Phosphate and Bismuth Phosphate for Differentiation and Assay of Strontium Carbonate Non-Adsorbable Labile Factors. *Acta Chemica Scandinavica* **1962**, *16*, 1662–1674.
- (163) Diez, E.; Monnereau, O.; Tortet, L.; Vacquier, G.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. Synthesis of Bismuth (III) Oxide from Oxalate: A Study by Controlled Transformation Rate Thermal Analysis (CRTA). *J. Optoelectron. Adv. Mater* **2000**, *2* (5), 552–556.
- (164) Monnereau, O.; Tortet, L.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F.; Vacquier, G. Synthesis of Bi₂O₃ by Controlled Transformation Rate Thermal Analysis: A New Route for This Oxide? *Solid State Ionics* **2003**, *157* (1–4), 163–169.
- (165) Tortet, L.; Monnereau, O.; Roussel, P.; Conflant, P. Synthesis and Characterisation of a New Hydrated Bismuth (III) Oxalate: Bi₂(C₂O₄)₃·6H₂O. *Journal de Physique IV (Proceedings)* **2004**, *118*, 43–50.
- (166) Popa, M.; Țoțovăniță, A.; Popescu, L.; Drăgan, N.; Zaharescu, M. Reactivity of the Bi, Sr, Ca, Cu Oxalate Powders Used in BSCCO Preparation. *Journal of the European Ceramic Society* **1998**, *18* (97), 1265–1271.
- (167) Rivenet, M.; Roussel, P.; Abraham, F. One-Dimensional Inorganic Arrangement in the Bismuth Oxalate Hydroxide Bi(C₂O₄)OH. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, *181* (10), 2586–2590.
- (168) Tortet, L.; Monnereau, O.; Conflant, P.; Vacquier, G. Synthesis and Characterization of New Hydrated Bismuth (III) Oxalates. *Annales de chimie Science des Matériaux* **2007**, *32* (1), 69–80.
- (169) Gattow, G.; Sarter, K. Bismut(III)-Formiate. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1980**, *463* (1), 163–166.
- (170) Polla, G.; Baggio, R. F.; Manghi, E.; De Perazzo, P. K. Gel Growth and Characterization of Bismuth Oxalate Single Crystals. *Journal of Crystal Growth* **1984**, *67* (1), 68–74.
- (171) Aurivillius, B.; Gloor, U. X-Ray Studies of Bismuth Oxide Acetate, CH₃COO·OBi and Related Compounds. *Acta Chemica Scandinavica* **1955**, *9*, 1213–1218.
- (172) Xie, D.; Su, Q.; Zhang, J.; Du, G.; Xu, B. Graphite Oxide-Assisted Sonochemical Preparation of α-Bi₂O₃ Nanosheets and Their High-Efficiency Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Science* **2014**, *49* (1), 218–224.
- (173) Vanhoyland, G.; Le Bail, A.; Mullens, J.; Van Poucke, L. C. Characterization and Structure Determination of Ammonium Bismuth Oxalate Hydrate, Bi(NH₄)(C₂O₄)₂·xH₂O. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43* (2), 785–789.

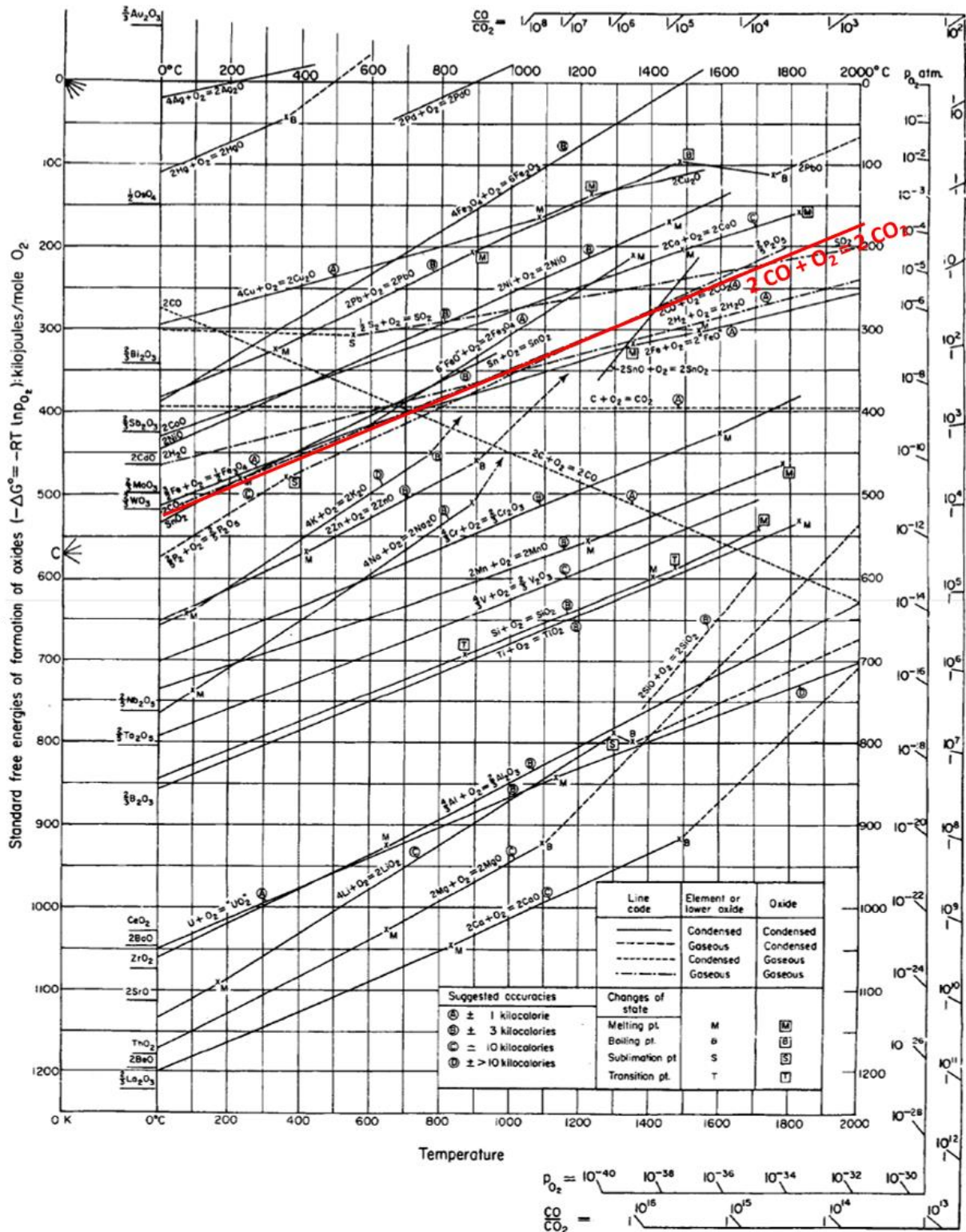
- (174) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1913**, 88 (605), 428–438.
- (175) Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed.; Prentice-Hall: New York, 2001.
- (176) Scherrer P. Bestimmung Der Größe Und Der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 1918, 98–100.
- (177) Sheldrick, G. M. Phase Annealing in SHELX-90: Direct Methods for Larger Structures. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **1990**, 46 (6), 467–473.
- (178) Sheldrick, G. M. *SHELXT* – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* **2015**, 71 (1), 3–8.
- (179) Alcántara, R.; Madrigal, F. F.; Lavela, P.; Pérez-Vicente, C.; Tirado, J. Tin Oxalate as a Precursor of Tin Dioxide and Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2001**, 6 (1), 55–62.
- (180) Dong, C. C.; Schwartz, A.; Roth, D. V. Effects of Atmosphere Composition on Soldering Performance of Lead-Free Alternatives; 1997; pp 211–221.
- (181) Kim, B.-S.; Lee, J.; Yoon, H.-S.; Kim, S.-K. Reduction of SnO₂ with Hydrogen. *Materials Transactions* **2011**, 52 (9), 1814–1817.
- (182) Swenson, D. The Effects of Suppressed Beta Tin Nucleation on the Microstructural Evolution of Lead-Free Solder Joints. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2006**, 18 (1–3), 39–54.
- (183) Pound, G. M.; Mer, V. K. L. Kinetics of Crystalline Nucleus Formation in Supercooled Liquid Tin. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74 (9), 2323–2332.
- (184) Perepezko, J. H. Nucleation in Undercooled Liquids. *Materials Science and Engineering* **1984**, 65 (1), 125–135.
- (185) Nayral, C.; Viala, E.; Fau, P.; Senocq, F.; Jumas, J.-C.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. Synthesis of Tin and Tin Oxide Nanoparticles of Low Size Dispersity for Application in Gas Sensing. *Chemistry* **2000**, 6 (22), 4082–4090.
- (186) Sutter, E.; Ivars-Barcelo, F.; Sutter, P. Size-Dependent Room Temperature Oxidation of Tin Particles. *Particle & Particle Systems Characterization* **2014**, 31 (8), 879–885.
- (187) Partridge, J. G.; Field, M. R.; Peng, J. L.; Sadek, A. Z.; Kalantar-zadeh, K.; Du Plessis, J.; McCulloch, D. G. Nanostructured SnO₂ Films Prepared from Evaporated Sn and Their Application as Gas Sensors. *Nanotechnology* **2008**, 19 (12), 125504.
- (188) Momma, K.; Izumi, F. *VESTA 3* for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, 44 (6), 1272–1276.
- (189) Donaldson, J. D.; Knifton, J. F.; Ross, S. D. The Fundamental Vibrational Spectra of the Formates of the Main Group Elements. *Spectrochimica Acta* **1964**, 20 (5), 847–851.
- (190) Gauzzi, F.; Verdini, B.; Maddalena, A.; Principi, G. X-Ray Diffraction and Mössbauer Analyses of SnO Disproportionation Products. *Inorganica Chimica Acta* **1985**, 104 (1), 1–7.
- (191) Moreno, M. Kinetic Study of the Disproportionation of Tin Monoxide. *Solid State Ionics* **2001**, 144 (1–2), 81–86.
- (192) Machado-Bailly, C.; Delalu, H.; Létoffé, J. M.; Metz, R. Études Cinétiques de La Dismutation Du Monoxyde d'étain SnO. *Journal de Physique IV (Proceedings)* **2004**, 113, 135–138.
- (193) Narlikar, A. V. *The BSCCO System*; Nova Publishers, 2001; Vol. 35.
- (194) Guy, I. Elaboration et Caractérisation de Poudres et de Varistances à Base d'oxyde de Zinc Dopé, Thèse, Toulouse, 1995.

- (195) Flack, H. D. On Enantiomorph-Polarity Estimation. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **1983**, 39 (6), 876–881.
- (196) Medernach, J. W.; Snyder, R. L. Powder Diffraction Patterns and Structures of the Bismuth Oxides. *Journal of the American Ceramic Society* **1978**, 61 (11–12), 494–497.
- (197) Harwig, H. A.; Gerards, A. G. The Polymorphism of Bismuth Sesquioxide. *Thermochimica Acta* **1979**, 28 (1), 121–131.
- (198) Frondel, C. Mineralogy of the Oxides and Carbonates of Bismuth. *American Mineralogist* **1943**, 28, 521.
- (199) Olson, E. A.; Efremov, M. Y.; Zhang, M.; Zhang, Z.; Allen, L. H. Size-Dependent Melting of Bi Nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **2005**, 97 (3), 034304.
- (200) Chattopadhyay, K.; Goswami, R. Melting and Superheating of Metals and Alloys. *Progress in Materials Science* **1997**, 42 (1–4), 287–300.
- (201) Goswami, R.; Chattopadhyay, K. Melting of Bi Nanoparticles Embedded in a Zn Matrix. *Acta Materialia* **2004**, 52 (19), 5503–5510.
- (202) Limmer, S. J.; Yelton, W. G.; Erickson, K. J.; Medlin, D. L.; Siegal, M. P. Recrystallized Arrays of Bismuth Nanowires with Trigonal Orientation. *Nano Letters* **2014**, 14 (4), 1927–1931.
- (203) Meitl, M. A.; Dellinger, T. M.; Braun, P. V. Bismuth–Ceramic Nanocomposites with Unusual Thermal Stability via High-Energy Ball Milling. *Advanced Functional Materials* **2003**, 13 (10), 795–799.
- (204) Zou, C. D.; Gao, Y. L.; Yang, B.; Zhai, Q. J. Melting and Undercooling of Bismuth Nanocrystals by Solvothermal Synthesis. *Physica B: Condensed Matter* **2009**, 404 (21), 4045–4050.
- (205) Peppiatt, S. J. The Melting of Small Particles. II. Bismuth. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1975**, 345 (1642), 401–412.
- (206) Pavlovska, A.; Dobrev, D.; Bauer, E. Surface Melting versus Surface Non-Melting: An Equilibrium Shape Study. *Surface Science* **1993**, 286 (1–2), 176–181.
- (207) Goswami, R.; Chattopadhyay, K. Depression of Melting Point of Multidomained Bismuth in Aluminum Based Metallic Glass Nanocomposites. *Applied Physics Letters* **1996**, 69 (7), 910–912.
- (208) Meitl, M. A.; Dellinger, T. M.; Braun, P. V. Bismuth–Ceramic Nanocomposites with Unusual Thermal Stability via High-Energy Ball Milling. *Advanced Functional Materials* **2003**, 13 (10), 795–799.
- (209) Liu, M.; Wang, R. Y. Size-Dependent Melting Behavior of Colloidal In, Sn, and Bi Nanocrystals. *Scientific Reports* **2015**, 5 (1).
- (210) Shi, F. G. Size Dependent Thermal Vibrations and Melting in Nanocrystals. *Journal of Materials Research* **1994**, 9 (05), 1307–1314.
- (211) Weis, F.; Schneider, R.; Seipenbusch, M.; Kasper, G. Synthesis of Bi₂O₃/SiO₂ Core–shell Nanoparticles by an Atmospheric CVS/CVD Process and Their Modification by Hydrogen or Electron-Beam Induced Reduction. *Surface and Coatings Technology* **2013**, 230, 93–100.
- (212) Erdey, L.; Belcher, R.; Gordon, L. *Gravimetric Analysis Part II*; Pergamon Press, 1965.
- (213) Li, S.; Xu, K.; Hu, S.; Jiang, W.; Zhang, J.; Liu, J.; Zhang, L. Synthesis of Flower-like Ag₂O/BiO₂COOH p-n Heterojunction with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science* **2017**, 397, 95–103.
- (214) Nathans, M. W.; Leider, M. Studies On Bismuth Alloys. I. Liquidus Curves Of The Bismuth–Copper, Bismuth–Silver, and Bismuth–Gold Systems. *The Journal of Physical Chemistry* **1962**, 66 (10), 2012–2015.
- (215) Elliott, R. P.; Shunk, F. A. The Au–Bi (Gold-Bismuth) System. *Journal of Phase Equilibria* **1982**, 2 (4), 479–481.

- (216) Okamoto, H.; Massalski, T. B. The Au–Bi (Gold-Bismuth) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1983**, *4* (4), 401–407.
- (217) Phase Diagrams and Computational Thermodynamics Metallurgy Division, The National Institute Of Standards And Technology (NIST). <https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/bisn.html>.
- (218) Yoon, S. W.; Glover, M. D.; Mantooth, H. A.; Shiozaki, K. Reliable and Repeatable Bonding Technology for High Temperature Automotive Power Modules for Electrified Vehicles. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2013**, *23* (1), 015017.
- (219) Liu, Y.; Geiger, D. A.; Shangguan, D. Component Candidacy of Second Side Reflow with Lead-Free Solder. *Materials Transactions* **2006**, *47* (6), 1577–1583.

Annexes

Annexe 1 : Diagramme d'Ellingham



Annexe 2 : Pertes de masse théoriques pour l'oxalate et le formiate d'étain

Produit Précurseur	SnO₂ M : 150.71 g/mol	SnO M : 134.71 g/mol	Sn M : 118.71 g/mol
SnC₂O₄ M : 206.71 g/mol	$\Delta m/m = 27.09\%$	$\Delta m/m = 34.83\%$	$\Delta m/m = 42.57\%$
Sn(HCO₂)₂ M : 208.71 g/mol	$\Delta m/m = 27.79\%$	$\Delta m/m = 35.46\%$	$\Delta m/m = 43.12\%$

Annexe 3 : Pertes de masse théoriques pour les oxalates et les formiates de bismuth

	Bi₂(C₂O₄)₃ M : 682.02 g/mol	Bi₂O₃ M : 465.98 g/mol	Bi M : 208.98 g/mol
Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O M : 808,02 g/mol	$\Delta m/m = 15.59\%$ (déshydratation)	$\Delta m/m = 42.33\%$	$\Delta m/m = 48.27\%$
Bi(C₂O₄)OH M : 313,98 g/mol	-	$\Delta m/m = 25.80\%$	$\Delta m/m = 33.44\%$

	BiO(HCO₂) M : 269.98 g/mol	(BiO)₂CO₃ M : 509.98 g/mol	Bi₂O₃ M : 465.98 g/mol	Bi M : 208.98 g/mol
Bi(HCO₂)₃ M : 343.98 g/mol	$\Delta m/m = 21.51\%$	$\Delta m/m = 25.87\%$	$\Delta m/m = 32.27\%$	$\Delta m/m = 39.25\%$
BiO(HCO₂) M : 269.98 g/mol	-	$\Delta m/m = 5.55\%$	$\Delta m/m = 13.70\%$	$\Delta m/m = 22.59\%$

**Annexe 4 : Récapitulatif des phases obtenues par décomposition
des différents précurseurs étudiés**

Atmosphère	Sn(C₂O₄)	Sn(HCO₂)
Air		
220°C	-	SnO + SnO ₂
300°C	SnO ₂	SnO + SnO ₂
400°C	SnO ₂	SnO + SnO ₂
700°C		SnO ₂
Azote		
220°C	-	SnO
350°C	SnO	SnO
500°C	SnO	SnO + Sn + Sn ₃ O ₄
>500°C		Sn + SnO ₂
Hydrogène		
220°C		SnO
350°C	SnO	SnO
400°C (palier)	Sn	Sn
Atmosphère		
Atmosphère	Bi₂(C₂O₄)₃.7H₂O	Bi(C₂O₄)OH
Air		
100°C	Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .2H ₂ O	-
260°C	β-Bi ₂ O ₃ + (BiO) ₂ CO ₃	β-Bi ₂ O ₃ + (BiO) ₂ CO ₃
300°C	β-Bi ₂ O ₃	β-Bi ₂ O ₃
350-400°C	α-Bi ₂ O ₃	α-Bi ₂ O ₃
730°C	δ-Bi ₂ O ₃	δ-Bi ₂ O ₃
Azote		
250°C	Bi	-
270°C	Bi + β-Bi ₂ O ₃	Bi + β-Bi ₂ O ₃ + (BiO) ₂ CO ₃
320°C	Bi + β-Bi ₂ O ₃	Bi + β-Bi ₂ O ₃
Hydrogène		
250°C	Bi	-
300°C	Bi	Bi

Atmosphère	Bi(HCO₂)₃	BiO(HCO₂)
Air		
150°C	BiO(HCO ₂)	-
250°C	(BiO) ₂ CO ₃	(BiO) ₂ CO ₃
300°C	β-Bi ₂ O ₃	β-Bi ₂ O ₃
350-400°C	α-Bi ₂ O ₃	α-Bi ₂ O ₃
Azote		
180°C	Bi	-
250°C	Bi	Bi + (BiO) ₂ CO ₃
300°C	Bi + β-Bi ₂ O ₃	Bi + β-Bi ₂ O ₃
350-400°C	Bi + β-Bi ₂ O ₃	Bi + α-Bi ₂ O ₃
Hydrogène		
200°C	Bi	-
250°C	Bi	Bi

Annexe 5 : Données de l'affinement de structure du formiate d'étain (échantillon ForSn3)

Echantillon	ForSn3
Dimensions (μm)	20 \times 250 \times 250
Température	273 K
Système	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	5.2683(3)
<i>b</i> (Å)	5.3088(3)
<i>c</i> (Å)	8.8245(5)
α (°)	82.706(4)
β (°)	75.495(5)
γ (°)	73.987(4)
<i>V</i> (Å ³)	229.227(13)
<i>h, k, l</i>	-7 \leq <i>h</i> \leq 7 -7 \leq <i>k</i> \leq 7 0 \leq <i>l</i> \leq 12
Masse volumique	3.02 g.cm ⁻³
<i>Z</i>	2
F(000)	196
Diffractomètre	Gemini Oxford Diffraction
Type de radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.7107$ Å)
Correction d'absorption	Multi-scan 0.64 < <i>T</i> < 0.90
θ_{min} (°)	4.001
θ_{max} (°)	30.798
μ (mm ⁻¹)	5.467
<i>R</i> _{int} (ou <i>R</i> _{eq})	0.0309
Réflexions mesurées	5821
Réflexions uniques	1316
Réflexions utilisées	1270
Affinement	
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e ⁻ .Å ⁻³)	-0.75
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e ⁻ .Å ⁻³)	1.26

R ₁	0.0202
wR ₂ (ou R _w)	0.0242
GoF	1.07
Paramètres affinés	119

Pondération

$$w = w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$$

$$w' = [P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots + P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$$

où P_i sont les coefficients d'un polynôme de Chebychev en t_i(x),
 $x = F_{\text{calc}} / F_{\text{calcmax}}$.
P₀ - P_{n-1} = 11.5 -6.18 8.29

Positions atomiques et facteurs de déplacement atomique isotropes (Å²)

Atome	Occupation	x	y	z	U_{iso}
Sn(1)	1	0.30167(3)	0.26355(3)	0.869938(16)	0.0248
O(1)	0.50	0.6462(8)	0.1472(8)	0.6697(5)	0.0346
O(2)	0.50	-0.0909(8)	0.1909(9)	0.8194(5)	0.0340
O(3)	0.50	0.1142(8)	0.4229(8)	0.6688(5)	0.0343
O(4)	0.50	0.3966(9)	0.6797(7)	0.8146(5)	0.0351
O(5)	0.50	0.5188(8)	0.0204(7)	0.6765(5)	0.0338
O(6)	0.50	0.7311(8)	0.3527(9)	0.8175(5)	0.0345
O(7)	0.50	0.2340(9)	0.5444(7)	0.6773(5)	0.0325
O(8)	0.50	0.2438(10)	-0.1400(8)	0.8150(5)	0.0371
C(1)	0.50	0.8734(10)	0.1443(11)	0.6933(6)	0.0298
C(2)	0.50	0.5115(10)	-0.2183(10)	0.6926(6)	0.0294
C(3)	0.50	-0.1336(10)	0.4253(10)	0.6921(6)	0.0291
C(4)	0.50	0.2258(11)	0.7782(9)	0.6937(6)	0.0300
H(1)	0.50	-0.2177(10)	0.4829(10)	0.6090(6)	0.0367
H(2)	0.50	0.5953(10)	-0.3242(10)	0.6089(6)	0.0367
H(3)	0.50	0.2026(11)	0.8960(9)	0.6096(6)	0.0382
H(4)	0.50	1.0232(10)	0.0989(11)	0.6115(6)	0.0380

Facteurs de déplacement atomique anisotropes (Å²)

Atome	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Sn(1)	0.02731(12)	0.02490(12)	0.02438(12)	0.00172(6)	0.00505(7)	0.01060(7)
O(1)	0.0273(16)	0.0404(19)	0.040(2)	-0.0124(15)	-0.0077(14)	-0.0105(15)
O(2)	0.0272(16)	0.044(2)	0.0338(18)	-0.0086(15)	-0.0053(14)	-0.0131(15)
O(3)	0.0269(16)	0.043(2)	0.0346(18)	0.0061(15)	-0.0098(14)	-0.0122(15)
O(4)	0.047(2)	0.0250(16)	0.0334(18)	-0.0062(13)	0.0008(15)	-0.0154(15)
O(5)	0.0397(19)	0.0243(15)	0.0358(19)	-0.0065(13)	0.0017(15)	-0.0129(14)
O(6)	0.0310(17)	0.044(2)	0.0338(18)	0.0012(15)	-0.0100(14)	-0.0177(15)
O(7)	0.045(2)	0.0252(15)	0.0329(17)	0.0011(13)	-0.0137(15)	-0.0148(15)
O(8)	0.052(2)	0.0273(16)	0.037(2)	0.0001(14)	-0.0149(17)	-0.0147(16)
C(1)	0.0242(19)	0.036(2)	0.029(2)	-0.0064(17)	-0.0026(16)	-0.0096(17)
C(2)	0.033(2)	0.027(2)	0.028(2)	-0.0056(16)	-0.0051(17)	-0.0066(17)
C(3)	0.027(2)	0.034(2)	0.029(2)	-0.0003(17)	-0.0112(16)	-0.0092(17)
C(4)	0.036(2)	0.024(2)	0.029(2)	0.0044(16)	-0.0070(18)	-0.0101(17)

Longueurs de liaisons (Å) dans les deux types de polyèdres de coordination autour de l'étain

Sn(1) – O(1)	2.202(4)	Sn(1) – O(5)	2.158(4)
Sn(1) – O(2)	2.360(4)	Sn(1) – O(6)	2.360(4)
Sn(1) – O(3)	2.209(4)	Sn(1) – O(7)	2.147(4)
Sn(1) – O(4)	2.363(4)	Sn(1) – O(8)	2.370(4)
C(1) – O(1)	1.261(6)	C(3) – O(3)	1.266(6)
C(1) – O(2)	1.239(7)	C(3) – O(6)	1.237(7)
C(2) – O(4)	1.235(7)	C(4) – O(7)	1.237(7)
C(2) – O(5)	1.267(6)	C(4) – O(8)	1.239(7)

**Annexe 6 : Données de l'affinement de structure de l'oxalate de bismuth $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
(échantillon OxBi2)**

Echantillon	OxBi2
Dimensions (μm)	? x 20 x 20
Température	273 K
Système	Trigonal
Groupe d'espace	P 3 ₁
a (Å)	9.945(6)
b (Å)	9.945(6)
c (Å)	14.605(9)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å ³)	1250.9(8)
h, k, l	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 20
Masse volumique	3.22 g.cm ⁻³
Z	3
F(000)	1068
Diffractomètre	Bruker-AXS Kappa
Type de radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.7107$ Å)
Correction d'absorption	Multi-scan 0.65 < T < 0.94
θ_{min} (°)	2.365
θ_{max} (°)	30.477
μ (mm ⁻¹)	21.175
R_{int} (ou R_{eq})	0.097
Réflexions mesurées	33164
Réflexions uniques	5048
Réflexions utilisées	3511
Affinement	
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e ⁻ .Å ⁻³)	-0.97
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e ⁻ .Å ⁻³)	1.07

R ₁	0.0321
wR ₂ (ou R _w)	0.0303
GoF	1.1021
Paramètres affinés	197
Flack	0.46(2)

$$w = w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$$

$$w' = [P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots + P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$$

où P_i sont les coefficients d'un polynôme de

Pondération

Chebychev en t_i(x),

$$x = F_{\text{calc}} / F_{\text{calcmax}}$$

$$P_0 - P_{n-1} = 1.19 \ -0.729 \ 0.462$$

Positions atomiques et facteurs de déplacement atomique isotropes (Å²)

Atome	Occupation	x	y	z	U _{iso}	
Bi(1)	1	0.27070(6)	0.18459(6)	0.3266(2)	0.0182	
Bi(2)	1	0.59876(6)	0.84199(6)	0.1416(2)	0.0182	
C(1)	1	0.365(2)	0.4796(18)	0.1990(13)	0.0245	
C(2)	1	0.498(2)	0.536(2)	0.2652(14)	0.0300	
O(1)	Oxalate	1	0.2529(17)	0.3358(17)	0.2094(12)	0.0318
O(2)	1	1	0.4905(14)	0.4509(13)	0.3321(9)	0.0295
O(3)	1	1	0.3607(15)	0.5693(15)	0.1402(10)	0.0346
O(4)	1	1	0.6044(16)	0.6752(15)	0.2570(11)	0.0268
C(3)	1	1	0.4736(18)	0.0736(18)	0.2094(9)	0.0166
C(4)	1	1	0.3921(18)	-0.0662(18)	0.2749(9)	0.0176
O(5)	Oxalate	1	0.4455(17)	0.1837(16)	0.2168(11)	0.0317
O(6)	2	1	0.3137(14)	-0.0514(14)	0.3383(7)	0.0183
O(7)	1	1	0.5722(12)	0.0761(13)	0.1510(6)	0.0176
O(8)	1	1	0.4166(15)	-0.1759(15)	0.2580(10)	0.0230
C(5)	1	1	-0.099(2)	0.039(2)	0.2684(11)	0.0244
C(6)	1	1	-0.0384(18)	-0.0363(19)	0.1981(11)	0.0195
O(9)	Oxalate 3	1	-0.0098(13)	0.1201(11)	0.3281(7)	0.0203
O(10)	1	1	0.1012(17)	-0.0068(15)	0.2051(10)	0.0262
O(11)	1	1	-0.2377(15)	0.0059(14)	0.2575(9)	0.0219
O(12)	1	1	-0.1323(13)	-0.1287(12)	0.1415(8)	0.0221
O(13)	1	1	0.4604(17)	0.2107(17)	0.4507(11)	0.0431
O(14)	1	1	0.2389(13)	0.3504(15)	0.4435(9)	0.0306
O(15)	1	1	0.3878(16)	0.8135(17)	0.0207(8)	0.0334
O(16)	H ₂ O	1	0.7660(18)	1.0478(17)	0.0203(8)	0.0373
O(17)	1	1	0.7012(13)	0.1915(15)	0.3698(8)	0.0470
O(18)	1	1	0.5623(15)	0.4670(19)	0.5839(12)	0.0702
O(19)	1	1	-0.0069(19)	0.2965(17)	0.1181(11)	0.0652
H(1)	1	1	0.2139(13)	0.3926(15)	0.4044(9)	0.0409
H(2)	1	1	0.1638(13)	0.2925(15)	0.4751(9)	0.0409

Facteurs de déplacement atomique anisotropes (Å²)

Atome	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Bi(1)	0.0185(3)	0.0169(3)	0.0199(5)	0.00076(16)	0.00137(16)	0.00937(19)
Bi(2)	0.0163(3)	0.0176(3)	0.0206(5)	0.00118(16)	0.00116(16)	0.00824(18)
C(1)	0.021(3)	0.012(2)	0.035(3)	0.010(2)	0.006(2)	0.005(2)
C(2)	0.027(3)	0.018(2)	0.041(3)	0.010(2)	0.006(2)	0.007(2)
O(1)	0.028(3)	0.019(2)	0.043(3)	0.010(2)	0.006(2)	0.008(2)
O(2)	0.026(3)	0.017(2)	0.040(3)	0.010(2)	0.006(2)	0.007(2)
O(3)	0.031(3)	0.022(2)	0.045(3)	0.010(2)	0.006(2)	0.010(2)
O(4)	0.025(6)	0.016(5)	0.032(6)	0.006(4)	-0.008(5)	0.004(4)
C(3)	0.017(2)	0.023(3)	0.006(2)	0.003(2)	-0.0017(19)	0.007(2)
C(4)	0.018(2)	0.024(3)	0.007(2)	0.003(2)	-0.0017(19)	0.007(2)
O(5)	0.037(7)	0.022(6)	0.039(7)	0.001(5)	-0.003(5)	0.016(5)
O(6)	0.018(2)	0.025(3)	0.008(2)	0.003(2)	-0.0017(19)	0.008(2)
O(7)	0.018(2)	0.024(3)	0.007(2)	0.003(2)	-0.0017(19)	0.007(2)
O(8)	0.029(5)	0.023(5)	0.023(5)	0.005(4)	0.010(4)	0.017(4)
C(5)	0.023(6)	0.028(7)	0.020(6)	0.000(5)	-0.001(4)	0.011(5)
C(6)	0.014(3)	0.021(4)	0.026(4)	0.004(3)	0.003(3)	0.010(3)
O(9)	0.020(4)	0.016(4)	0.021(4)	-0.010(3)	0.001(3)	0.006(4)
O(10)	0.026(6)	0.022(5)	0.036(7)	-0.006(5)	-0.001(5)	0.015(5)
O(11)	0.016(4)	0.028(5)	0.020(5)	-0.016(4)	-0.006(3)	0.010(4)
O(12)	0.016(3)	0.023(4)	0.029(4)	0.004(3)	0.003(3)	0.011(3)
O(13)	0.029(6)	0.027(6)	0.068(10)	-0.001(6)	-0.012(6)	0.011(5)
O(14)	0.009(4)	0.025(5)	0.056(9)	-0.008(5)	0.006(5)	0.006(4)
O(15)	0.040(7)	0.044(7)	0.023(6)	-0.004(5)	-0.005(5)	0.027(6)
O(16)	0.037(7)	0.043(7)	0.021(6)	-0.004(5)	0.004(5)	0.012(6)
O(17)	0.043(6)	0.058(7)	0.049(7)	-0.024(6)	-0.013(5)	0.032(6)
O(18)	0.043(7)	0.073(11)	0.090(12)	-0.032(9)	-0.007(7)	0.026(7)
O(19)	0.062(9)	0.039(7)	0.053(9)	0.018(6)	-0.013(7)	-0.007(7)

Longueurs de liaisons (Å) ; en italique, les liaisons (ou distances) avec des atomes d'oxygène de molécules d'eau

Autour de Bi(1)		Autour de Bi(2)	
Bi(1) – O(1)	2.343(17)Å	Bi(2) – O(3)	2.558(13)Å
Bi(1) – O(2)	2.452(12)Å	Bi(2) – O(4)	2.385(14)Å
Bi(1) – O(5)	2.369(17)Å	Bi(2) – O(6)	2.658(11)Å
Bi(1) – O(6)	2.593(13)Å	Bi(2) – O(7)	2.475(12)Å
Bi(1) – O(9)	2.531(11)Å	Bi(2) – O(8)	2.424(14)Å
Bi(1) – O(10)	2.531(15)Å	Bi(2) – O(11)	2.348(12)Å
Bi(2) – O(12)	2.746(14)Å	Bi(2) – O(12)	2.542(11)Å
<i>Bi(1) – O(13)</i>	<i>2.534(15)Å</i>	<i>Bi(2) – O(15)</i>	<i>2.647(16)Å</i>
<i>Bi(1) – O(14)</i>	<i>2.501(13)Å</i>	<i>Bi(2) – O(16)</i>	<i>2.587(14)Å</i>
Longues distances Bi-O			
<i>Bi(1) – O(17)</i>	<i>4.294(16)Å</i>	<i>Bi(2) – O(17)</i>	<i>4.548(14)Å</i>
<i>Bi(1) – O(18)</i>	<i>4.720(17)Å</i>	<i>Bi(2) – O(18)</i>	<i>4.377(18)Å</i>
<i>Bi(1) – O(19)</i>	<i>4.60(2)Å</i>	<i>Bi(2) – O(19)</i>	<i>4.266(13)Å</i>
Oxalate 1		Oxalate 2	
C(1)-C(2)	1.500(19)Å	C(3)-C(4)	1.543(15)Å
C(1)-O(1)	1.31(2)Å	C(3)-O(5)	1.26(2)Å
C(1)-O(3)	1.25(2)Å	C(3)-O(7)	1.289(18)Å
C(2)-O(2)	1.27(2)Å	C(4)-O(6)	1.26(2)Å
C(2)-O(4)	1.26(2)Å	C(4)-O(8)	1.26(2)Å
Oxalate 3			
C(5)-C(6)	1.560(17)Å		
C(5)-O(9)	1.22(2)Å		
C(5)-O(11)	1.26(2)Å		
C(6)-O(12)	1.24(2)Å		
C(2)-O(10)	1.27(3)Å		

**Annexe 7: Données de l'affinement de structure du formiate de bismuth $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$
(échantillon ForBi1)**

Echantillon	ForBi1
Dimensions (μm)	3x3x30
Température	193 K
Système	Trigonal
Groupe d'espace	P 3m1
a (Å)	10.5452(7)
b (Å)	10.5452(7)
c (Å)	4.1210(3) Å
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å ³)	396.86(6)
h, k, l	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 12$ $-5 \leq l \leq 5$
Masse volumique	4.318 g.cm ⁻³
Z	3
F(000)	456
Diffractomètre	Bruker-AXS Quazar
Type de radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.7107$ Å)
Correction d'absorption	Multi-scan $0.5780 < T < 0.7461$
θ_{min} (°)	5.429
θ_{max} (°)	28.349
μ (mm ⁻¹)	33.284
R_{int} (ou R_{eq})	0.0706
Réflexions mesurées	4759
Réflexions uniques	753
Réflexions utilisées	682
Affinement	
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e ⁻ .Å ⁻³)	-1.123
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e ⁻ .Å ⁻³)	1.059

R ₁	0.0255
wR ₂ (ou R _w)	0.0380
GoF	0.971
Paramètres affinés	64
Flack	-0.034(17)

$$w = w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$$

$$w' = [P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots + P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$$

où P_i sont les coefficients d'un polynôme de

Pondération

Chebychev en t_i(x),

$$x = F_{\text{calc}} / F_{\text{calcmax}}$$

$$P_0 - P_{n-1} = 11.5 - 6.18 \ 8.29$$

Positions atomiques et facteurs de déplacement atomique isotropes (Å²)

Atome	Occupation	x	y	z	U_{iso}
Bi(1)	1	-0.3333	0.3333	0.2875(3)	0.007(1)
Bi(2)	1	0	1.0000	0.6446(2)	0.008(1)
Bi(3)	1	0.3333	0.6667	0.8373(3)	0.008(1)
C(1)	1	-0.0270(20)	0.4866(10)	0.6730(40)	0.011(3)
C(2)	1	0.1811(11)	0.8189(11)	0.3800(40)	0.010(3)
C(3)	1	-0.1524(9)	1.1524(9)	1.0380(30)	0.007(3)
O(1)	1	-0.1967(6)	0.1967(6)	0.2660(20)	0.015(3)
O(2)	1	-0.1638(12)	0.4181(6)	0.7170(20)	0.008(2)
O(3)	1	0.0610(14)	0.5305(7)	0.8980(20)	0.015(2)
O(4)	1	0.2489(7)	0.7511(7)	0.3940(20)	0.009(2)
O(5)	1	0.1391(7)	0.8609(7)	0.6270(20)	0.016(3)
O(6)	1	-0.0844(6)	1.0844(6)	1.0760(20)	0.007(2)
H(1)	1	0.0095	0.5047	0.4568	0.013
H(2)	1	0.1590	0.8410	0.1716	0.012
H(3)	1	-0.1711	1.1711	0.8232	0.008

Facteurs de déplacement atomique anisotropes (Å²)

Atome	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Bi(1)	0.007(1)	0.007(1)	0.006(1)	0	0	0.003(1)
Bi(2)	0.009(1)	0.009(1)	0.006(1)	0	0	0.004(1)
Bi(3)	0.007(1)	0.007(1)	0.010(1)	0	0	0.004(1)
C(1)	0.008(5)	0.015(5)	0.007(5)	0.000(2)	-0.001(4)	0.004(3)
C(2)	0.013(4)	0.013(4)	0.011(5)	0.001(2)	-0.001(2)	0.011(5)
C(3)	0.009(5)	0.009(5)	0.005(6)	-0.001(3)	0.001(3)	0.006(5)
O(1)	0.026(6)	0.026(6)	0.006(6)	-0.001(2)	0.001(2)	0.022(7)
O(2)	0.004(5)	0.009(4)	0.008(5)	0.000(2)	0.000(4)	0.002(2)
O(3)	0.011(6)	0.022(5)	0.009(5)	0.001(2)	0.001(4)	0.005(3)
O(4)	0.010(4)	0.010(4)	0.008(5)	0.003(2)	-0.003(2)	0.005(5)
O(5)	0.018(5)	0.018(5)	0.012(5)	0.001(2)	-0.001(2)	0.009(5)
O(6)	0.007(4)	0.007(4)	0.006(5)	0.000(2)	0.000(2)	0.004(5)

Longueurs de liaisons (Å) ; en italique, les liaisons de type 3 qui relient les feuillets [Bi(HCO₂)₃]_n

Autour de Bi(1)		Autour de Bi(2)	
Bi(1) – O(1) x3	2.497(12)Å	Bi(2) – O(5) x3	2.542(13)Å
Bi(1) – O(2) x3	2.353(10)Å	Bi(2) – O(6) x3	2.352(10)Å
<i>Bi(1) – O(2) x3</i>	<i>2.815(10)Å</i>	<i>Bi(2) – O(6) x3</i>	<i>2.805(9)Å</i>
Autour de Bi(3)			
	Bi(3) – O(3) x3	2.499(13)Å	
	Bi(3) – O(4) x3	2.392(10)Å	
	<i>Bi(3) – O(4) x3</i>	<i>2.764(9)Å</i>	
Formiate 1		Formiate 2	
C(1)-O(3)	1.23(2)Å	C(2)-O(4)	1.24(2)Å
C(1)-O(2)	1.26(2)Å	C(2)-O(5)	1.27(2)Å
C(1)-H(1)	0.9500Å	C(2)-H(2)	0.9500Å
Formiate 3			
	C(3)-O(1)	1.240(17)Å	
	C(3)-O(6)	1.252(19)Å	
	C(3)-H(3)	0.9500Å	

Auteur : Pierre Roumanille

Titre : Matériaux d'assemblage basse température pour applications électroniques : de l'intérêt des oxalates et formiates de métaux

Résumé : Dans le domaine de la microélectronique, les préoccupations environnementales et sanitaires et l'évolution de la législation ont contraint l'industrie à limiter son utilisation du plomb. Les matériaux (à base d'étain, d'argent, de cuivre, de bismuth...) destinés au brasage de composants électroniques font l'objet de nombreux développements pour être conformes aux exigences réglementaires et techniques. Le potentiel des carboxylates de métaux en électronique a déjà été démontré dans le cadre du développement de procédés de décomposition métal-organique. La décomposition thermique sous atmosphère contrôlée de tels précurseurs mène à la création de nanoparticules métalliques avec une réactivité accrue par rapport à celle de particules de taille micronique. L'utilisation de nanomatériaux est une des voies explorées pour mettre au point des procédés d'assemblage à basse température pour l'électronique. Elle s'appuie sur le fait que les températures de fusion et de frittage de nanomatériaux diminuent avec la taille des particules. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de cette thèse, qui présente l'étude de la décomposition contrôlée de précurseurs métal-organiques destinés à être intégrés à un procédé d'assemblage sans plomb à basse température. Le comportement en température de différents précurseurs métal-organiques d'étain et de bismuth et l'influence de l'atmosphère de décomposition ont été étudiés. La relation entre la taille des particules métalliques et leur point de fusion a été soulignée, ainsi que l'influence majeure de l'oxydation sur l'évolution de la taille des particules et leur capacité à former des assemblages.

Mots clés : métal-organique, nanoparticules, électronique, brasure

Title : Low temperature joining materials for electronics : on the interest of metal oxalates and formates

Abstract : Due to environmental and health concerns, new regulations led to a restriction in the use of lead in electronic equipment. Joining materials (based on tin, silver, copper, bismuth...) for surface-mount technology are subject to many development work in order to comply with regulatory and technical requirements. The potential of metal carboxylates in electronics has already been demonstrated in the development of metal-organic decomposition processes. The thermal decomposition under controlled atmosphere of such precursors leads to the creation of metal nanoparticles with an increased reactivity compared to that of micron sized particles. The use of nanomaterials is a seriously considered way for developing low temperature joining processes for electronics. It is based on the well-known decrease of melting and sintering temperatures of nanomaterials with particle size. In this context, this work of thesis presents the study of the controlled decomposition of metal-organic precursors intended to be integrated into a low-temperature lead-free joining process. The thermal behavior of several metal-organic precursors of tin and bismuth, as well as the influence of the decomposition atmosphere, were studied. The relationship between the metal particles size and their melting point has been emphasized, as well as the major influence of oxidation on the evolution of particles size and their ability to make reliable joints.

Keywords : metal-organic, nanoparticles, electronics, solder