



HAL
open science

Nanocomposites de silices micro et méso poreuses/nanofils de Bi élaborés sous haute pression

Yixuan Zhao

► **To cite this version:**

Yixuan Zhao. Nanocomposites de silices micro et méso poreuses/nanofils de Bi élaborés sous haute pression. Autre. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT082 . tel-02964684

HAL Id: tel-02964684

<https://theses.hal.science/tel-02964684>

Submitted on 12 Oct 2020

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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En chimie des matériaux

École doctorale sciences chimiques Balard

Unité de recherche [UMR 5253]

Nanocomposites de silices micro et méso poreuses/nanofils de Bi élaborés sous haute pression

Présentée par Yixuan ZHAO

Le 19 novembre 2019

Sous la direction de Julien HAINES et Romain VIENNOIS

Devant le jury composé de

[Dr. Laetitia LAVERSENNE, CR CNRS, Institut NEEL, Grenoble]

[Dr. Yann LE GODEC, DR CNRS, IMPMC, Paris]

[Dr. Valentina GIORDANO, CR CNRS, ILM, Lyon]

[Dr. Claire LEVELUT, DR CNRS, L2C, Montpellier]

[Dr. Romain VIENNOIS, CR CNRS, ICGM, Montpellier]

[Dr. Julien HAINES, DR CNRS, ICGM, Montpellier]

[Rapporteur]

[Rapporteur]

[Examineur]

[Président]

[Co-directeur de thèse]

[Directeur de thèse]



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

En premier lieu, la soutenance a été le moment le plus stressant de cette thèse mais aussi le plus agréable : je remercie chacun des membres du jury pour leur présence, leur déplacement, pour l'attention qu'ils ont portée à mon travail et mon manuscrit, pour leurs remarques et leurs questions pertinentes et enrichissantes. En particulier, je remercie Dr. Laetitia Laversenne et Dr. Yann Le Godec d'avoir rapporté mes travaux. Leurs analyses et commentaires ont été d'une aide précieuse. Je remercie également Dr. Claire Levelut et Dr. Valentina Giordano d'avoir accepté d'examiner mes travaux ainsi que pour toutes les questions et remarques qu'ils m'ont adressées.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Dr. Julien Haines et mon co-directeur Dr. Romain Viennois de thèse pour m'avoir donné l'occasion de faire mes premiers pas dans le monde de la recherche. Je les remercie de m'avoir fait confiance et de m'avoir choisi pour effectuer cette thèse.

Je remercie plus particulièrement l'équipe C2M de m'avoir accueilli à bras ouverts. Je vais commencer par les plus anciens. Merci Mickaël Beaudhuin, Olivier Cambon, Léa Daenens, Dominique Granier, Jérôme Rouquette, Sébastien Clément, Frédéric Fernandez, Erwan Oliviero, Véronique Viguier Je remercie à tous ces collègues formidables avec qui j'ai pu collaborer, échanger et partager au sein du laboratoire C2M et au-delà.

Je remercie également mes amis qui m'ont beaucoup aidé : Anna, Gaël, Linda, Paul, Paulo, Rocio et Valentin. Je n'oublierai jamais le moment où on partage au bureau et à la cantine.

Je ne peux terminer mes remerciements sans parler des trois personnes que j'aime le plus dans ma vie. Tout d'abord mon marie, je t'aime tellement, merci pour ton aide dans tous les domaines de la vie et aussi scientifiquement, pour l'amour que tu me portes, souvent on se comprend même sans se parler, je n'ai pas les mots pour décrire à quel point tu es importante dans ma vie. Maman, tu es la lumière de ma vie, je ne peux oublier tout ce que tu as fait pour moi. A mon père, sans qui chaque pas de ma vie n'aurait été possible, j'adore ton calme, je n'oublierai jamais à quel point tu as bossé dur juste pour nous.

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre L'état de l'art	9
I.1 Contexte.....	10
I.2 Effets thermoélectriques.....	10
I.2.1 Effet Seebeck	10
I.2.2 Effet Peltier	11
I.2.3 Effet Thomson	11
I.2.4 Conductivité thermique	11
I.2.5 Facteur de mérite adimensionnel	12
I.2.6 Réfrigérateurs et générateurs thermoélectriques	13
I.2.7 Matériaux thermoélectriques	14
I.3 Propriété de Bismuth	16
I.3.1 Structure de Bismuth.....	16
I.3.2 Structure électronique de Bismuth	19
I.3.3 Propriétés vibrationnelles de Bismuth	20
I.3.4 Influence de la réduction de dimensionnalité sur la propriété thermoélectrique	21
I.3.5 Particularité de transport électronique pour nanofils : Liquide Luttinger	24
I.3.6 Intérêt de l'utilisation des silices poreuses pour la préparation de Bismuth à 1D.....	25
I.4 Silices poreuses	26
I.4.1 Zéolithes	26
I.4.2 Zéolithes siliceuses et MFI (Mobile five).....	27
I.4.3 Nanotubes siliceux	28
I.5 Nanocomposites Bismuth / silice poreuse	29
I.5.1 Principe des insertions des liquides métalliques dans les canaux des silices poreuses	30
I.5.2 Préparation des nanofils de Bi et leurs propriétés thermoélectriques	32
Chapitre II Technique expérimentales	39
II.1 Technique de haute pression	40

II.1.1	Cellule à enclume de diamant.....	40
II.1.2	Cellule à enclume de diamant chauffante	40
II.1.3	Préparation d'une cellule	41
II.1.4	Instrument hautes pressions pour la synthèse de gros volumes solides	44
II.2	<i>Diffraction de rayons x et neutrons</i>	47
II.2.1	Théorie de la diffraction de rayons x	47
II.2.2	Technique de diffraction de rayons x	50
II.2.3	Diffraction de rayons x au synchrotron	52
II.2.4	Théorie de la diffraction de neutrons	53
II.2.5	Méthode de l'affinement de profil	57
II.3	<i>Spectroscopie Raman</i>	61
II.3.1	Théories et principes	62
II.3.2	Spectromètre Raman.....	65
II.3.3	Spectroscopie Raman sous pression	67
II.4	<i>Mesure de résistivité électrique et coefficient de Seebeck</i>	67
II.5	<i>Microscopie électronique à balayage et EDX</i>	69
II.6	<i>Microscopie électronique en transmission</i>	72
II.6.1	Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM)	73
II.6.2	Formation d'image	74
 Chapitre III Etude de Bi sous pression par spectroscopie Raman		77
III.1	<i>Introduction</i>	78
III.2	<i>Préparation et protocole</i>	78
III.3	<i>Résultats et discussion</i>	80
III.4	<i>Conclusion</i>	94
 Chapitre IV Nanocomposites Bismuth/MFI		95
IV.1	<i>Introduction</i>	96
IV.2	<i>Synthèse et préparation expérimentale</i>	96
IV.2.1	Elaboration de la silicalite-1(MFI) en poudre et en monocristal	96
IV.2.2	Synthèse de nanocomposites avec la CED.....	98
IV.2.3	Synthèse de nanocomposites avec la CONAC 28.....	99

IV.2.4 MEB et MET	100
IV.2.5 Diffraction de rayons x et neutrons	101
IV.2.6 Mesures des propriétés physique	101
<i>IV.3 Résultats et discussion</i>	<i>101</i>
<i>IV.4 Conclusion</i>	<i>115</i>
<i>Chapitre V Nanocomposites Bismuth/nanotube siliceux</i>	<i>117</i>
<i>V.1 Introduction</i>	<i>118</i>
<i>V.2 Synthèse et préparation expérimentale</i>	<i>118</i>
V.2.1 Synthèse de nanotube siliceux	118
V.2.2 Synthèse de nanocomposites avec la CED	119
V.2.3 Synthèse de nanocomposites avec la CONAC 28	120
V.2.4 Caractérisations	121
V.2.5 Mesures des propriétés physique	122
<i>V.3 Résultats et discussion</i>	<i>122</i>
<i>V.4 Conclusion</i>	<i>135</i>
<i>Conclusion et perspectives</i>	<i>137</i>
<i>Références</i>	<i>141</i>
<i>Annexe</i>	<i>151</i>

Introduction générale

A la suite des problèmes environnementaux et de l'épuisement des énergies traditionnelles, la recherche d'une énergie renouvelable devient aujourd'hui très importante. La thermoélectricité est une des sources énergies renouvelables et le facteur de mérite ZT présente sa performance à laquelle trois paramètres s'associent : la conductivité électrique (σ), le coefficient de Seebeck (S) et la conductivité thermique (κ). Il existe plusieurs matériaux thermoélectriques comme les alliages $PbTe$, Bi_2Te_3 et $SiGe$ qui sont utilisés commercialement en tant que générateur d'électricité et réfrigérateur Peltier. Le réfrigérateur Peltier présente plusieurs avantages par rapport aux frigos classiques : 1) le module de Peltier ne coûte pas cher et il est facile à construire ; 2) il ne nécessite pas un grand volume ; 3) il n'y a pas d'utilisation de fluides frigorigènes dont certains sont nuisibles pour l'environnement ; 4) certains modèles sont réversibles et peuvent servir de "réchauffeur de repas". Par contre, il exige un micro ventilateur éliminant l'air chaud qui produit du bruit. Il n'est pas possible de régler sa température. Le refroidissement par effet Peltier est efficace et économe pour des applications nécessitant une faible puissance de refroidissement (jusqu'à quelques dizaines de watts par élément) et fonctionnant à une température proche de l'ambiante (jusqu'à environ 20 °C d'écart). Le principal problème du réfrigérateur Peltier est son faible coefficient de performance comparé aux réfrigérateurs classiques.

Bi pur et son alliage $Bi_{1-x}Sb_x$ ($x < 0.2$) sont de bons matériaux TE pour cette application parce que leurs propriétés thermoélectriques sont encore pertinentes à basse température. Le bismuth pur est un matériau thermoélectrique intéressant à basse température pour les raisons suivantes : premièrement, il est beaucoup moins toxique que Pb et Sb . Deuxièmement il n'a pas besoin de s'allier avec les autres métaux avec une technique d'alliage complexe. Troisièmement, bien que Bi présente un ZT modéré sous forme massive, le bismuth posséderait un ZT exceptionnel à basse dimension (ex, les nanofils de Bi) dû au plusieurs effets de basse dimension (ex, confinement quantique). Ces derniers permettent de modifier les trois paramètres de ZT de manière indépendante et donc d'améliorer le ZT théoriquement. Un autre atout de Bi est d'avoir plusieurs excellentes propriétés physiques par rapport aux autres métaux donc il est facile de contrôler son confinement quantique.

La synthèse des nanofils de Bi est toujours un défi. Les silices poreuses offrent une possibilité de créer les fils de Bi parce qu'elles présentent des canaux dans les différentes directions et peuvent être utilisées comme un matrice. Leurs diamètres de pores sont souvent suffisamment grands pour insérer les atomes de Bi . Pour réaliser une insertion, le traitement de haute pression

et haute température est nécessaire afin de dépasser la force due à la tension superficielle entre la surface des canaux et le liquide. La haute pression est assurée par la cellule à enclume de diamant (CED) et la presse de type CONAC 28 qui peuvent atteindre une pression jusqu'à quelques GPa. Les silices poreuses utilisées dans la thèse sont la zéolithe de type MFI et les nanotubes siliciques synthétisés à partir de chrysotile.

L'objectif de ce travail est d'élaborer les fils de Bi dans les silices poreuses sous formes de composites Bi/silices poreuses en utilisant la technique de haute pression. Les S , σ et κ sont ensuite mesurés sur ces composites pour confirmer l'hypothèse. Ce manuscrit est composé de 5 chapitres qui sont suivis d'une conclusion générale et de perspectives.

Le chapitre I décrit les propriétés physico-chimiques de Bi à basse dimension et des matériaux siliciques (zéolithe et nanotube silicique) ainsi que le principe de l'insertion sous haute pression des atomes métalliques dans les matériaux poreux. Les travaux précédents sur les composites Bi/zéolithe ou nanotubes siliciques sont résumés en fin de chapitre.

Le chapitre II explique les techniques de synthèse sous haute pression (CED et CONAC 28) et des caractérisations nécessaires au cours de la thèse.

Le chapitre III présente une étude de Bi sous pression par spectroscopie Raman. Dans ce chapitre, la stabilité en pression et la dynamique des réseaux des différentes phases de Bi sont étudiées par les calculs DFT et les spectres Raman. La transformation des différentes phases est effectuée par la technique de haute pression : la cellule à enclume de diamant.

Le chapitre IV montre le travail concernant l'élaboration du composite Bi/MFI : l'élaboration sous pression est tout d'abord réalisée dans la CED puis dans la CONAC 28 pour avoir un échantillon de gros volume. Plusieurs caractérisations sont effectuées afin de savoir si les chaînes de Bi sont obtenues dans les pores. Les mesures physiques qui permettent de confirmer l'amélioration de ZT sont aussi montrées dans ce chapitre.

Le chapitre V concerne l'élaboration d'un autre composite Bi/nanotube de silice à l'aide de la CED et de la CONAC28 et les techniques de caractérisations qui permet la confirmation de l'insertion de Bi. Les différences entre les deux composites au niveau de la synthèse et des caractérisations sont reportées. A la fin de ce chapitre, les mesures physiques similaires au chapitre IV sont aussi reportées. Enfin, la conclusion générale résume tous les résultats obtenus et les difficultés rencontrées lors de thèse. Les perspectives présentent des travaux de recherche potentiels suite à cette thèse.

Chapitre I Etat de l'art

Sommaire

<i>I.1 Contexte</i>	10
<i>I.2 Effets thermoélectriques</i>	10
I.2.1 Effet Seebeck	10
I.2.2 Effet Peltier	11
I.2.3 Effet Thomson	11
I.2.4 Conductivité thermique	11
I.2.5 Facteur de mérite adimensionnel	12
I.2.6 Réfrigérateurs et générateurs thermoélectriques	13
I.2.7 Matériaux thermoélectrique	14
<i>I.3 Propriété de Bismuth</i>	16
I.3.1 Structure de Bismuth	16
I.3.2 Structure électronique de Bismuth	19
I.3.3 Propriétés vibrationnelles de Bismuth	20
I.3.4 Influence de la réduction de dimensionnalité sur la propriété thermoélectriques ..	21
I.3.5 Particularité de transport électronique pour nanofils : Liquide Luttinger	24
I.3.6 Intérêt de l'utilisation des silices poreux pour la préparation de Bismuth à 1D	25
<i>I.4 Silices poreuses</i>	26
I.4.1 Zéolithes	26
I.4.2 Zéolithes siliceuses et MFI (Mobile five)	27
I.4.3 Nanotubes siliceux	28
<i>I.5 Nanocomposites Bismuth / silice poreuse</i>	29
I.5.1 Principe des insertions des liquides métallique dans les canaux des silices poreuses	30
I.5.2 Préparation des nanofils de Bi et leurs propriétés thermoélectriques	32

Chapitre I Etat de l'art

I.1 Contexte

Aujourd'hui, il existe plusieurs sources d'énergie. Certaines sont non renouvelables tel que le charbon et le pétrole qui produisent actuellement 80% de l'énergie, mais ils ne répondent pas à la demande énergétique. Ils conduisent à certains problèmes environnementaux : la pollution d'eau, la pollution d'air, l'effet de serre, etc... Par conséquent, la recherche de nouvelles sources d'énergies renouvelables (ex. l'énergie solaire et hydraulique) est devenue un défi majeur.

L'énergie thermoélectrique est un type d'énergies renouvelables. Les effets thermoélectriques permettent la conversion entre la chaleur et l'énergie électrique. Ce type d'énergie pourrait être appliqué à la production de l'électricité à partir de la chaleur perdue ou l'inverse.

I.2 Effets thermoélectriques

Il existe 3 effets thermoélectriques qui permettent d'expliquer le phénomène thermoélectrique : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson.

I.2.1 Effet Seebeck

Si un échantillon est soumis à un gradient de température, un champ électrique pourra être généré. On peut observer aussi un courant électrique dans l'échantillon.¹

$$dV = SdT$$

Avec

V : Potentiel électrique.

S : Coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck est sensible à la concentration des porteurs de charge présents dans le matériau :

$$S \propto m^* T n^{-2/3}$$

m^* est la masse effective des porteurs de charges et n est la concentration des porteur de charge.

Le courant circule à partir de la température chaude vers la température froide, les trous et les électrons vont aller à l'endroit où il y a moins d'énergie (endroit le plus stable...)

I.2.2 Effet Peltier

Le passage d'un courant à travers une jonction de deux matériaux a et b peut s'accompagner d'un dégagement de chaleur au niveau de la jonction.²

$$Q = (\pi_a - \pi_b)I$$

Avec

Q : Chaleur dégagée

π : Coefficient Peltier

I : courant parcouru

La jonction va s'échauffer si $\pi_a > \pi_b$ ou se refroidir si $\pi_a < \pi_b$.

I.2.3 Effet Thomson

Un échange de chaleur avec le milieu extérieur apparaît lorsque l'échantillon est traversé par un courant électrique j et soumis à un gradient de température. La quantité de chaleur Q_T émise ou absorbée par unité de temps et unité de volume s'exprime par³ :

$$Q_T = -\tau j \nabla T$$

Avec

τ est le coefficient Thomson,

j est le flux de charge,

∇T gradient de température

Les relations de Kelvin relient ces trois coefficients S , π et τ ³ :

$$\pi = ST$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT}$$

I.2.4 Conductivité thermique

La loi de Fourier peut traduire le transport thermique dans un échantillon⁴ :

$$\vec{q} = -K\nabla T$$

où ∇T est le gradient de température et K est la conductivité thermique du matériau.

Dans les métaux, la loi Wiedemann-Franz exprime la conductivité thermique due aux électrons⁴ :

$$K_e = \frac{L}{\rho} T$$

Avec

L : le nombre de Lorenz ($2,45 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$) dans le cas d'un métal standard

ρ : résistivité électrique

Dans un matériau isolant, le transport de la chaleur s'effectue via les vibrations atomiques du réseau ou phonons. La conductivité thermique λ_p , peut être donnée par la relation de Debye :

$$K_{ph} = \frac{1}{3} clv$$

Avec

c : Chaleur spécifique volumique

l : Libre parcours moyen des phonons

v : Vitesse de son

Dans les semi-conducteurs, la chaleur peut être transportée à la fois par les porteurs de charge et par les phonons. Ainsi, la conductivité thermique totale égal la somme de K_e et K_{ph} .

I.2.5 Facteur de mérite adimensionnel

La performance des matériaux thermoélectrique est exprimée par le facteur de mérite adimensionnel que l'on souhaite maximiser⁵ :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{K} T = \frac{S^2}{\rho K} T$$

Où σ est la conductivité électrique qui est le produit de la charge électrique e, la concentration des porteurs de charge n et leur mobilité μ .

$$\sigma = ne\mu$$

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*}$$

Avec

q : la charge élémentaire

τ : le temps moyen entre deux collisions

m^* : la masse effective de la particule

I.2.6 Réfrigérateurs et générateurs thermoélectriques

Les effets thermoélectriques Seebeck et Peltier offrent la possibilité aux matériaux de conversion entre l'énergie thermique et énergie électrique. Il existe deux types de convertisseur thermoélectrique : le réfrigérateur et le générateur électrique basés sur les effets thermoélectriques. Leurs modules (figure 1-1) sont constitués de couples d'un matériau de type p ($S > 0$) et d'un matériau de type n ($S < 0$). Ces deux matériaux sont connectés par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul.

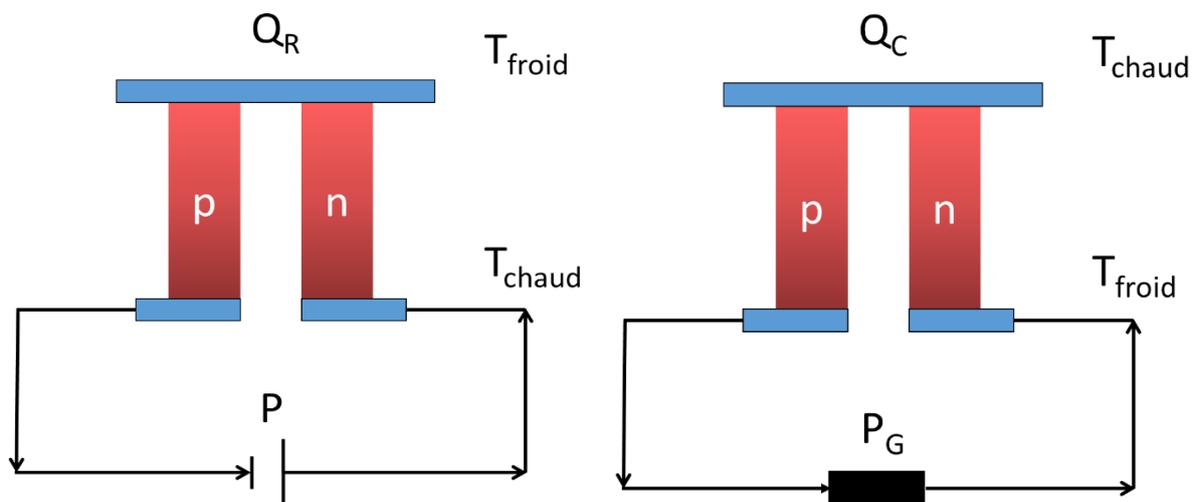


Figure 1-1 : module de thermocouple d'un mode réfrigérateur (gauche) et d'un mode d'un générateur (droite)

L'efficacité d'un réfrigérateur ou coefficient de performance COP, est caractérisée par le rapport de la puissance thermique du réfrigérateur Q_R en contact avec les parties froides sur la puissance P de la source de courant extérieure :

$$COP = \frac{Q_R}{P}$$

Son coefficient de performance maximal est

$$(\text{COP})_{\text{max}} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{\text{pn}} T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{\text{pn}} T_m} + 1}$$

Un rendement d'un générateur η égal la puissance électrique utile fournie au milieu extérieur divisé par la puissance thermique créée par la source chaude:

$$\eta = \frac{P_G}{Q_C}$$

Ce rendement devient optimisé lorsque

$$\eta_{\text{max}} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{\text{pn}} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{\text{pn}} T_m} + \frac{T_c}{T_f}}$$

où $T_m = \frac{T_c + T_f}{2}$ est appelé la température moyenne de réfrigérateur ou de générateur, $Z_{\text{pn}} T_m$ est le facteur de mérite de la jonction pur.

I.2.7 Matériaux thermoélectrique

Des matériaux ayant des valeurs de ZT élevées et appliqués dans la gamme de température la plus large possible sont idéaux pour l'application thermoélectrique. Afin d'avoir un ZT élevé, le matériau doit posséder un fort coefficient Seebeck S , une faible résistivité électrique ρ et une faible conductivité thermique λ . Malheureusement, ces trois paramètres sont dépendants les uns des autres car ils sont tous reliés à la concentration des porteurs de charge. Le figure 1-2 montre les dépendances des trois paramètres en fonction de la concentration de porteurs de charge n pour différentes familles de matériaux à température ambiante. Les valeurs de ZT sont modélisées à partir du matériau modèle Bi_2Te_3 . Le facteur de mérite ZT est maximum pour $10^{19} \ll n \ll 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ce qui correspond aux semi-conducteurs fortement dopés.

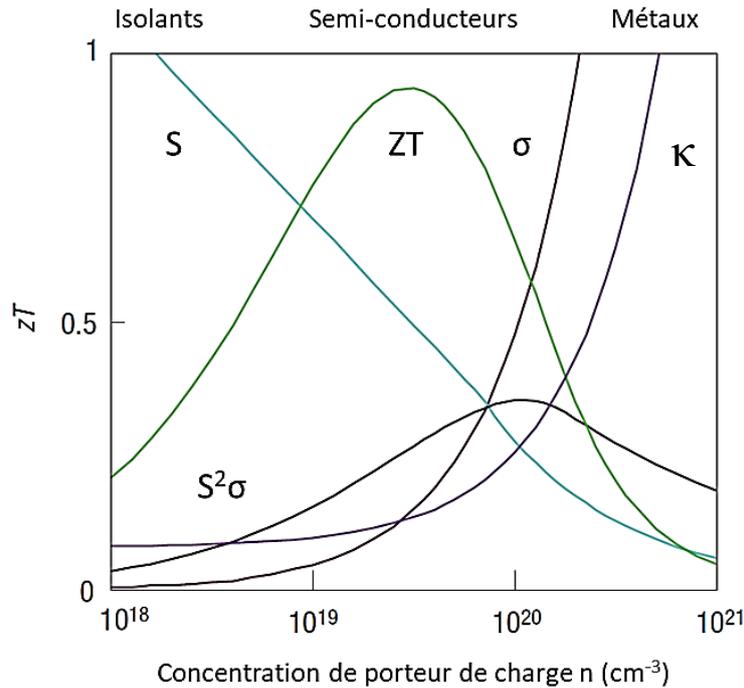


Figure 1-2 : les valeurs S , σ , κ et ZT en fonction de n : les semi-conducteurs dopés présentent un ZT plus optimisé que les isolants et les métaux.⁶

Pour instant, les semi-conducteurs thermoélectriques conventionnels à base de tellure, antimoine, bismuth sont déjà commercialisés (figure 1-3).

On voit que pour un même alliage, la performance thermoélectrique dépend du type de dopage ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$) et du rapport élémentaire ($\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ et $\text{Bi}_{0.835}\text{Sb}_{0.165}$). Le nouveau matériau CsBi_4Te_6 a été observé la première fois en 2004. Tous les alliages présentent leurs meilleures performances à basse température et $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ de type p a le meilleur ZT (1,05). Le bismuth pur est un matériau thermoélectrique modéré sous forme massive. Lorsqu'il est allié avec le Sb, il s'agit du meilleur matériau thermoélectrique de type n en dessous de -100°C , mais ses propriétés sont notablement moins bonnes dans le cas du type p. Néanmoins, les ZT de Bi et $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ sont encore modérés pour les applications à la température ambiante. Donc, les matériaux qui ont un ZT plus élevé et qui peuvent être utilisés dans la gamme de température entre 250°C et 1000°C sont demandés.⁷ La recherche récente indique que les matériaux nanostructurés à basse dimension permettent de couper l'interdépendance des paramètres et ainsi encore d'améliorer énormément leurs ZT .⁸ Ces matériaux aux basses dimensions sont des super-réseaux (2D), des nanofils ou nanotube (1D) et des plots quantiques (0D). Parmi ces matériaux à base de Bismuth, Bismuth pur présente un grand intérêt comme matériaux thermoélectrique à basse dimension grâce à ses propriétés physico-chimique particuliers.

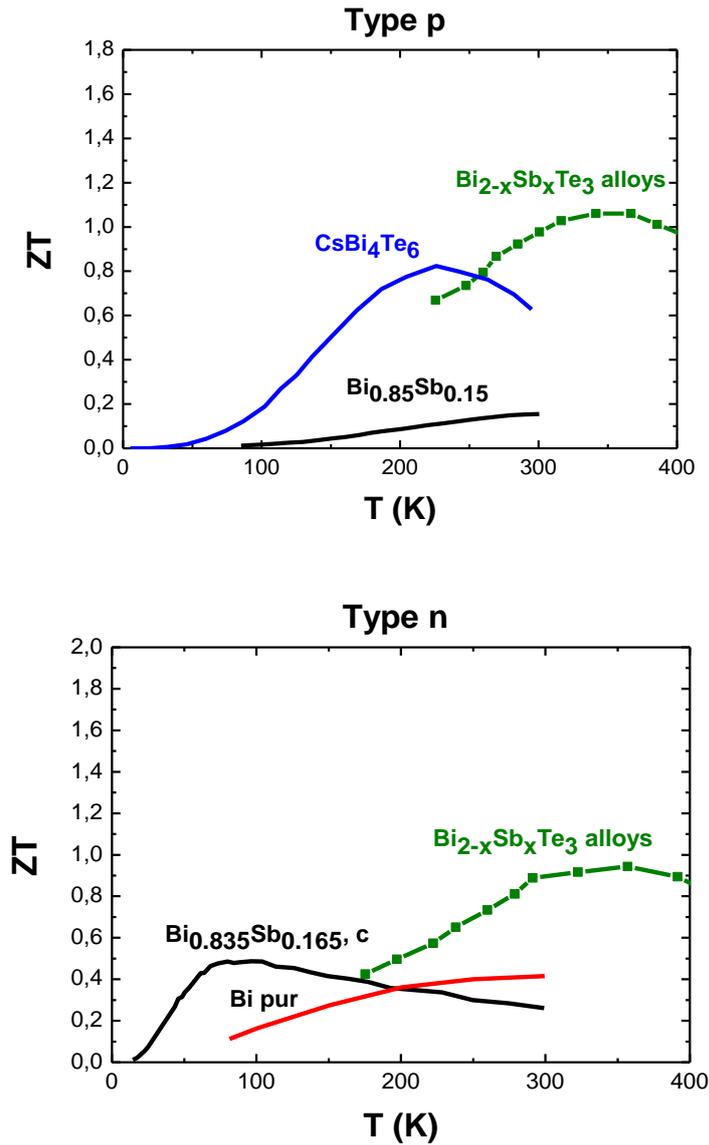


Figure 1-3 : Quelques matériaux à base de Bi avec différents types de dopages : ces alliages à base de Bi_2Te_3 sont déjà commercialisés sauf CsBi_4Te_6 ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ⁹, CsBi_4Te_6 ¹⁰, $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ ¹¹, $\text{Bi}_{0.835}\text{Sb}_{0.165}$ ¹², Bi ¹³).

I.3 Propriété de Bismuth

I.3.1 Structure de Bismuth

Le bismuth est un semi-métal blanc d'argent. Il s'agit de l'élément atomique non radioactif le plus lourd et beaucoup moins toxique que les éléments atomiques l'avoisinant tels que Tl, Sb et Pb. Quelques propriétés atomiques et physiques sont décrites dans le tableau suivant.¹⁴

Numéro atomique	Z = 83
Masse atomique relative	208.98040
Rayon atomique	160 pm
Masse volumique	9,78 g·cm ⁻³ (20 °C)
Point de fusion	271,3 °C
Point d'ébullition	1 564 °C

Tableau 1-1 : propriétés atomiques et physique de bismuth

Le bismuth a un diagramme de phase complexe et présente plusieurs structures cristallines sous haute pression. (Figure 1-4 et figure 1-5).

Bi a 4 phases sous pression à la température ambiante. Bi I présente une structure rhomboédrique de type A7 (group espace : $R-3m$).¹⁵ La phase II est monoclinique qui a été déterminée par diffraction des neutrons (group espace : $C2/m$)¹⁶ et sa structure a été récemment affinée en 2003.¹⁷ La structure de Bi III a été décrite comme monoclinique¹⁸ et tétragonale¹⁹ et orthorhombique²⁰ auparavant mais aucune de ces structures ne décrit bien les mesures expérimentales. Chen et al²¹ ont proposé en 1995 une structure tétragonale qui est en bon accord avec les résultats de DRX. En revanche, cette structure n'a pas pu expliquer certains petits pics de Bragg et la variation de volume calculée entre les phases II et III n'était pas cohérents avec celle mesurée.²² Plus récemment, M. I. McMahon et al²³ ont découvert une structure de type host-guest qui est la structure la plus plausible : une structure tétragonale hôte contenant des chaînes invitées formant un réseau tétragonale interpénétré le long de l'axe de l'hôte (voir figure 1-4). Sa caractérisation a été effectuée par DRX en dispersion angulaire au synchrotron. Toutes les réflexions de cette structure complexe sont cohérentes avec celle mesurés. Les variations de volume calculées pour cette structure étaient 3.5(1) % (II à III) et 1.1(1) % (III à V)²³, ce qui correspond bien aux valeurs mesurées (3.3(3) % et 1.2(3) % respectivement).²² La dernière phase V possède une structure cubique centrée²⁴ qui est stable jusqu'à 220 GPa.²⁵

Le diagramme de phase de Bi a été beaucoup investigué. La transformation de I à II commence à 2.52 GPa à la température ambiante.²⁶ La phase II reste stable dans une gamme de pression très réduite jusqu'à 2.7 GPa. La phase III se transforme en phase V à 7,7 GPa.²⁷ La stabilité de la troisième phase reste toujours controversée car il existerait 2 phases additionnelles : III' et III''. Elles ont été observées de 4 à 4.4 GPa²⁸⁻³⁴ et de 5.2 GPa à 6.4 GPa^{28-31, 35} respectivement. En revanche, ces deux transitions ne sont pas très évidentes et elles n'ont pas été observées en

DRX. Donc, ces deux phases additionnelles ont besoin d'investigations additionnelles pour confirmer leurs existences.

Le bismuth a aussi des phases à haute température et haute pression : les phases II' et IV. La phase II' a été découverte par Tikhomirova et al³⁶ (de 1.7 à 2 GPa et de 180 à 192°C) en utilisant l'analyse thermique. Elle a été considérée comme la phase β -Bi trouvé en 2006 par Principi *et al.*³⁷ Lin et al ont confirmé son existence^{38, 39} et ont montré que Bi II' présente une structure tétragonale qui est similaire à Sn- β plus tard. La structure de Bi-IV a été proposée comme une orthorhombique centré (*oC16*) dont groupe d'espace est *Cmca* .⁴⁰ Cette proposition est confirmée en 2012 avec la DRX sur monocristal au synchrotron.⁴¹

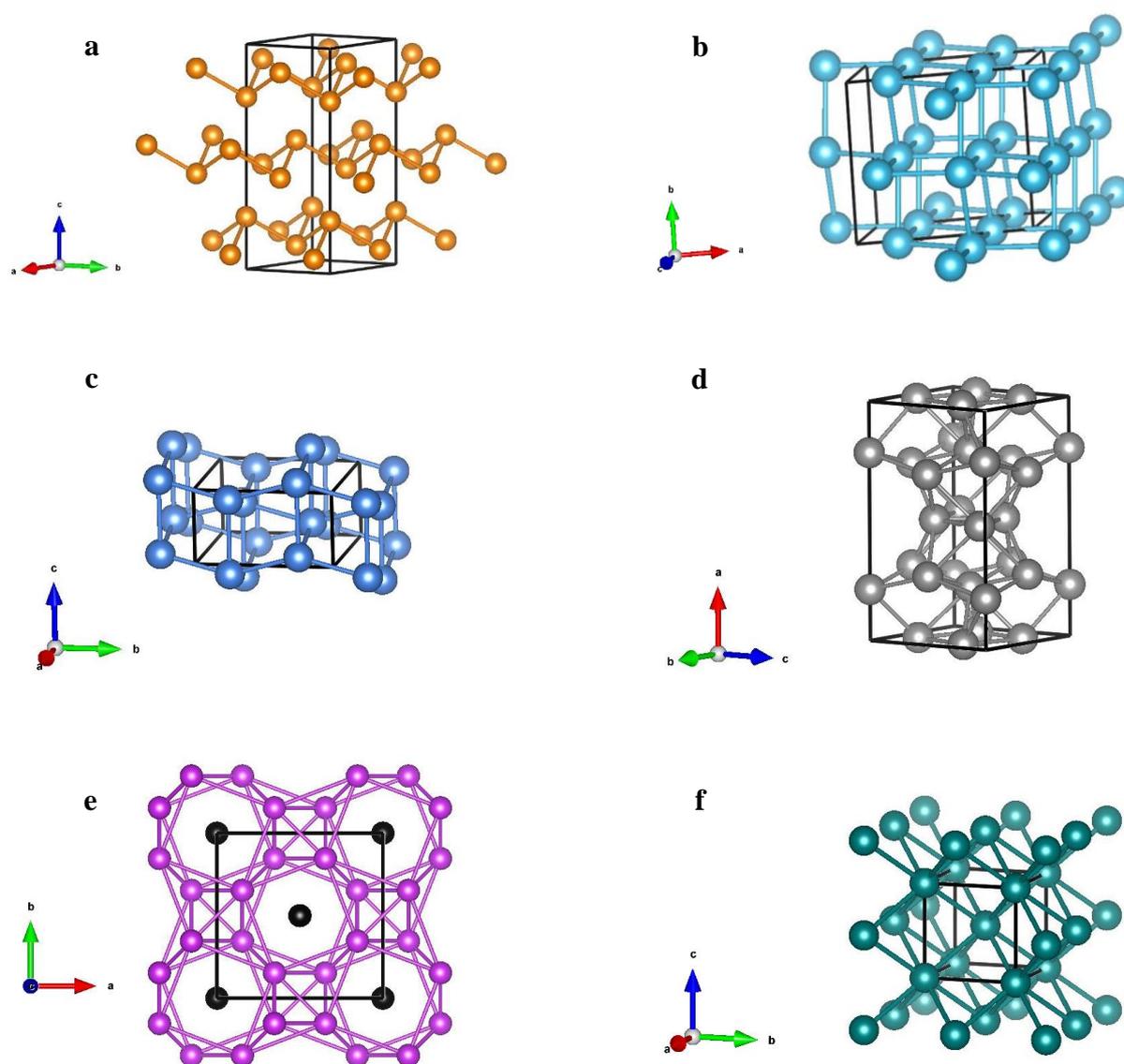


Figure 1- 4: Différentes structures cristallines sous pression a)¹⁵ Bi phase I, b)⁴² phase II, c)⁴³ phase II', d)⁴¹ phase IV, e)⁴⁴ phase III, f)⁴⁵ phase IV.

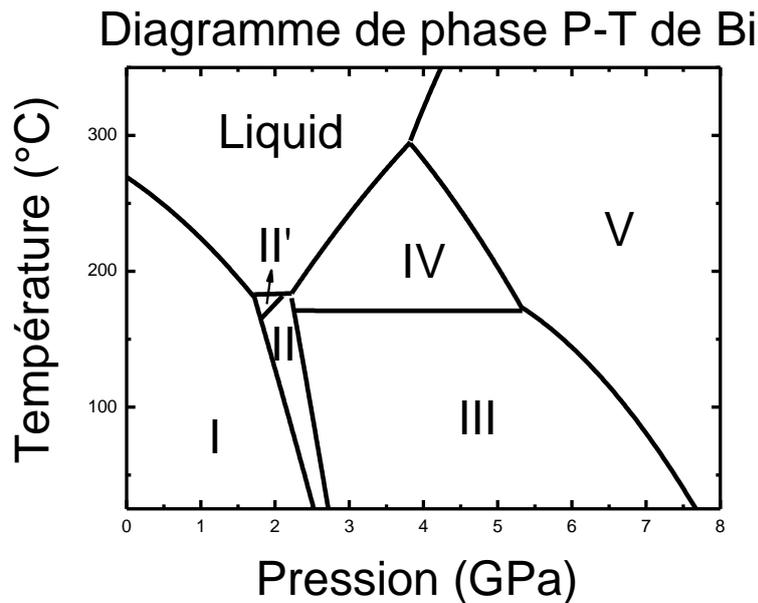


Figure 1-5 : Diagramme de phase P-T de Bi adapté à la revue de Cannon³¹.

I.3.2 structure électronique du Bismuth

Bismuth est un semi-métal qui a des applications diverses, par exemple, il peut être utilisé comme un semi-conducteur en alliage avec Sb. Bi pur présente plusieurs avantages pour son application thermoélectrique grâce à ses propriétés uniques : Bi présente une structure de bande électronique anisotropique dans le zone Brillouin (bande de conduction au point L et bande de valence au point T, voir figure I-6). Le recouvrement entre les deux bandes est faible et a une énergie égale à 38 meV.^{46, 47} Il a aussi une faible conductivité thermique des phonons car c'est un métal lourd avec un faible parcours libre moyen des phonons (phonons de faible énergies). En plus, il possède une masse effective électronique faible ($m^* = 0.001$), un grand libre parcours moyen des électrons (1mm) et grande longueur d'onde de Fermi (70 nm).^{48,49,50} Donc, le contrôle du confinement quantique (confinement quantique : dans le cas de diamètres inférieurs à la longueur d'onde de fermi) de Bi par la réduction de diamètre est plus facile que pour les autres matériaux thermoélectrique conventionnels. Un matériau thermoélectrique est de basse dimension (nanofils en bismuth^{46, 51-55} ou nanocomposites avec Bi⁵⁶) lorsque son diamètre est réduit en dessous de 50nm. En effet, le Bi devient semi-conducteur par réduction de sa dimensionnalité, ce qui le rend plus attractif pour des applications thermoélectriques à basse température. Les détails seront décrits dans I.3.3.

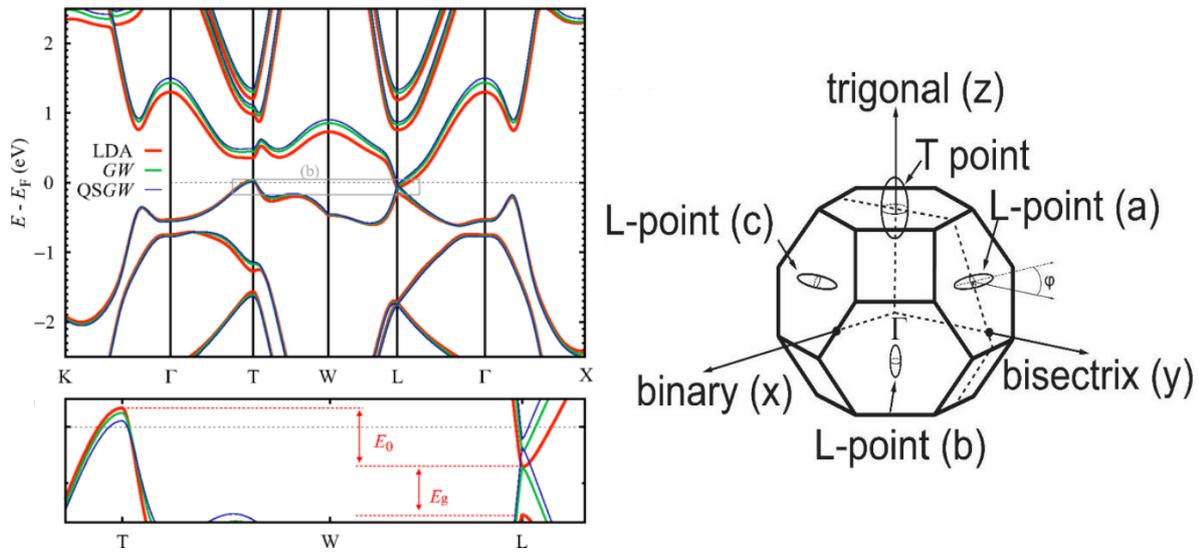


Figure I-6 : a) la structure de bande de Bi calculé par calculs DFT (LDA) et post DFT (GW, QSGW) avec plusieurs approches,⁵⁷ b) schéma de la surface de Fermi de Bi dans le zone de Brillouin.⁵⁸

I.3.3 Propriétés vibrationnelles de Bismuth

Les propriétés vibrationnelles du bismuth ont été étudiée expérimentalement par la spectroscopie Raman ainsi que par calculs DFT.

La règle de sélection pour les modes vibrationnels dépend de la structure cristalline et le nombre d'atomes. Sachant que la structure de phase I a 2 atomes par maille, donc sa décomposition en représentations irréductibles vibrationnelles est :

$$\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus A_{2u}(z) \oplus E_u(x,y)$$

Les modes de symétries A_{2u} et E_u sont les modes acoustiques. Les modes A_{1g} et E_g sont actifs en Raman et il n'y a pas de mode actif en infrarouge. Puis, les études par spectroscopies de Raman pour les phases Bi I⁵⁹⁻⁶¹ ont été effectuées. H. Olijnyk *et al*⁶² a mesuré pour la première fois le spectre de Bi II en augmentant la pression jusqu'à 2.7 GPa et deux pics était apparu dans le spectre vers 40 cm^{-1} et 80 cm^{-1} .

Concernant l'études DFT, Diaz-Sanchez *et al*⁶³ ont réalisé les calculs sur les fréquences de mode des phonons acoustiques et des phonons optiques E_g et A_{1g} de Bi I avec interaction spin-orbitale, puis ont comparé avec celles expérimentales obtenue par la diffusion neutronique inélastique^{64, 65} le long de la direction Γ -T (figure I-7).

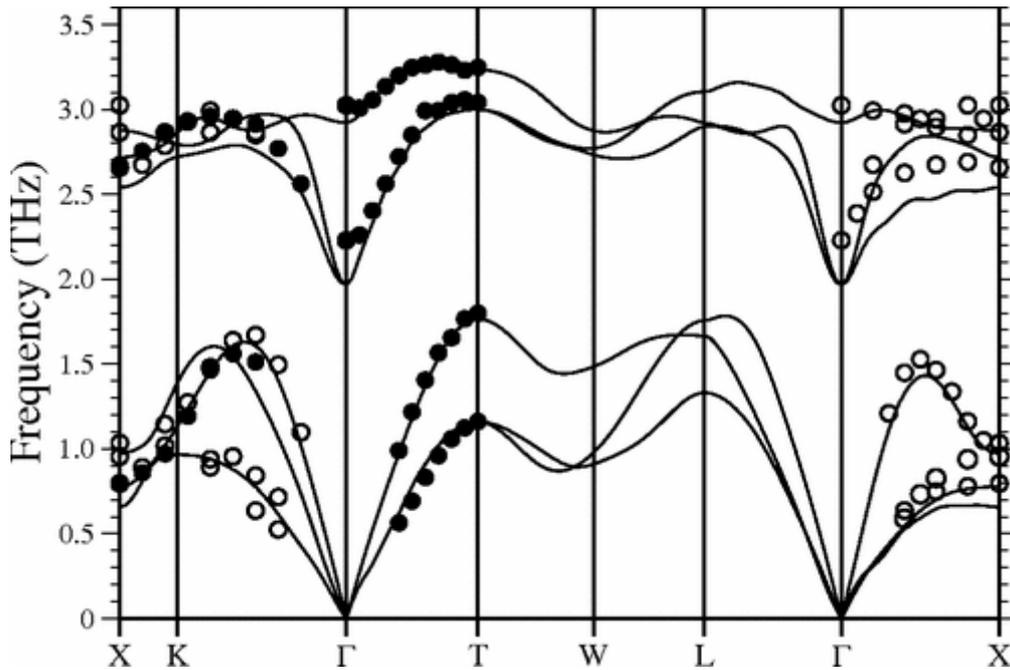


Figure I-7 : Fréquences de mode de phonon E_g et A_{1g} (lignes) calculé avec interaction spin-orbitale et celles expérimentales (points pleins et vides).⁶³

I.3.4 Influence de la réduction de dimensionnalité sur les propriétés thermoélectriques de Bismuth

Grâce à l'effet quantique, les métaux ou semi-conducteurs de petit dimension possède quelques nouvelles propriétés électroniques très spéciales. En fait, la réduction de dimensionnalité a un grand effet sur la structure de bande électronique du bismuth et la conductivité thermique.

Modification de de la structure de bande électronique

Tout d'abord, cet effet conduit à une transition semimétal-semiconducteur (SM-SC) qui améliore significativement le coefficient de Seebeck.^{46, 66} Cette transition a été prédite théoriquement⁶⁷ et ensuite observée expérimentalement.⁶⁸ Elle affecte beaucoup le coefficient de Seebeck et la conductivité σ .

Le coefficient de Seebeck S est composé de deux coefficients partiels : un S_e dû aux électrons et un S_h dû aux trous. Les deux S s'annulent l'un à l'autre à cause des signes opposés, ce qui donne un S total faible pour un semi-métal.

$$S_{Bimassif} = \frac{\sigma_h S_h + \sigma_e S_e}{\sigma_h + \sigma_e}$$

Où $S_e = -486 \mu\text{VK}^{-1}$ et $S_h = 669 \mu\text{V K}^{-1}$.⁵¹

La transition SM-SC permet d'éliminer la contribution minoritaire S_e en gardant le niveau de Fermi E_f dans la bande de valence qui a une contribution majoritaire S_h (figure 1-8). Par conséquent, S_{Bimassif} pourrait être théoriquement amélioré. L'augmentation de S est la motivation majeure pour améliorer ZT parce que ZT est proportionnel à S^2 .

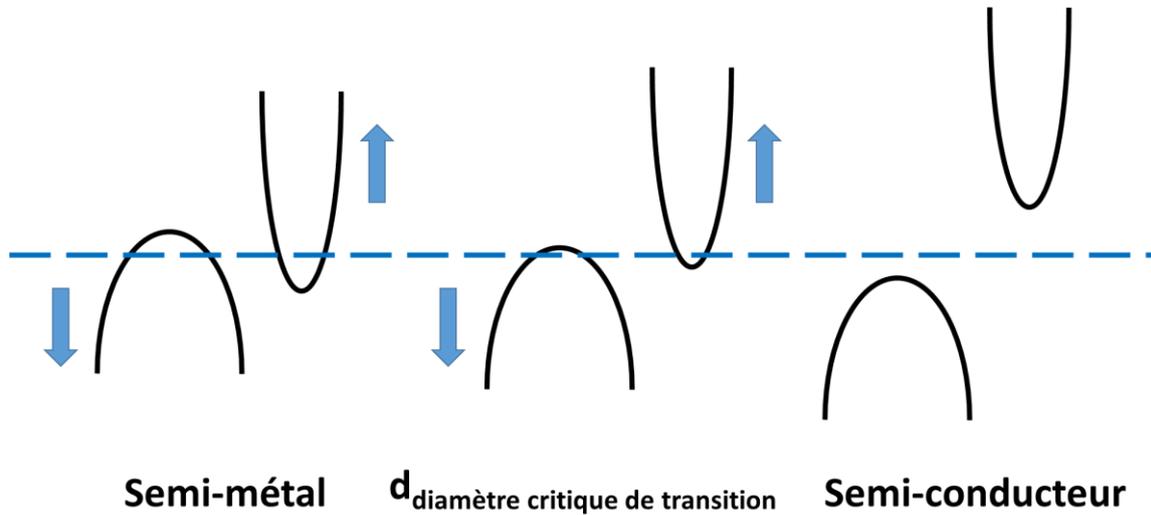


Figure 1-8 : schéma simplifié de la transition SM-SC pour Bi.

Le diamètre critique qui permet d'induire cette transition était estimé par plusieurs chercheurs : 70 nm⁶⁹ avec une masse effective considérée comme une constante, l'énergie de gap à point L (36 meV), l'énergie de gap à point T (200 meV), l'énergie recouverte entre la bande de valence et la bande de conduction (98 meV), l'énergie de Fermi (56 meV). Lorsque l'effet de couplage est pris en compte entre les deux bandes en utilisant le modèle de deux bandes, le diamètre critique de transition devient 35 nm. Dans l'article de Lin et al,⁴⁶ les diamètres critiques ont été calculés donnant 58, 50, ou 40 nm à 77 K au long de l'axe trigonale, bisectrice ou binaire, respectivement.

Pourtant, la modification de la bande électronique a un effet négatif sur la conductivité électrique σ . σ est réduit avec la réduction de diamètre due à la diminution de concentration de porteurs de charge (électron) à la transition SM-SC.^{46, 69-71}

$$\sigma = en_h\mu + en_e\mu$$

En même temps, la masse effective des porteurs de charge augmente avec l'élargissement de l'énergie de gap, ce qui permet en plus de réduire σ . En outre, le confinement de matériaux favorise la diffusion des électrons aux surfaces non miroir, qui diminue encore σ . La mesure de σ en fonction du diamètre est toujours un défi, qui n'est réalisée que dans les nanofils produit par la méthode OFFON.⁷¹

En réalité, l'effet des états de surface est compétitif avec l'effet de confinement quantique. En dessous du diamètre critique de transition, les états électroniques de surface de Bi joue un rôle important dû au rapport surface/volume de nanofils très élevé.^{72, 73} Il peut éliminer une partie de la contribution S_h qui contribue à S total,⁷⁴ et aussi domine la propriété de transport par exemple σ à l'aide aux porteurs de charge induits par l'état de surface métallique qui favorise une plus grand σ .^{72, 75} Plus le diamètre des nanofils sera faible, plus la contribution des états de surface sera grande.

Modification de la conductivité thermique

Afin d'améliorer ZT pour des matériaux thermoélectriques, la conductivité thermique doit être diminuée. Rappelons que la conductivité thermique pour Bi massif a deux contributions : une conductivité thermique des électrons K_e et une conductivité thermique des phonons K_{ph} .

$$K = K_e + K_{ph}$$

Malgré K_e qui est liée à la conductivité électrique, K_{ph} peut être réduit par la réduction de diamètre. La réduction de dimensionnalité permet de créer des nouvelles interfaces qui diffusent préférentiellement les phonons de façon plus efficace que les électrons et parmi ces phonons, les phonons acoustiques contribuent fortement à la conductivité thermique.⁸ Sachant que l'augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces réduit le libre parcours moyen l des phonons, ce qui donc diminue $K(ph)$ et ainsi K pourrait être réduite. La diminution de K dans les nanofils de Bi a été confirmée par plusieurs mesures (figure 1-9).^{55, 71, 76}

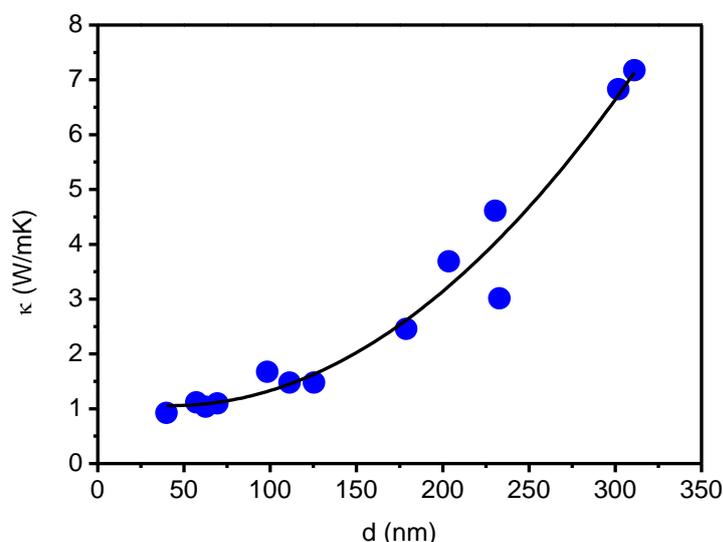


Figure 1-9 : l'extrapolation de la conductivité thermique mesurée pour les nanofils en Bi en fonction du diamètre. ^{55, 71, 76}

I.3.5 Particularité de transport électronique pour nanofils : Liquide Luttinger

En plus des états de surfaces, il existe une compétition avec un autre effet qui influence les propriétés de transport électronique. Le modèle du liquide de Fermi (gaz de Fermi avec interaction électron-électron forte) permet de calculer et de décrire les propriétés de transport des matériaux métalliques fortement corrélés en 3D. Mais elle n'est plus applicable pour certains nanofils de diamètre ultrafin car dans ces nanofils, même l'interaction coulombienne entre deux électrons qui peut être négligeable dans les 3 dimensions n'est plus une petite perturbation. Donc, les nanofils sont décrits par la théorie du liquide de Luttinger (LL) et possèdent les propriétés particulières suivantes : leurs conductances électriques (G) et leurs coefficients de Seebeck augmentent simultanément avec l'augmentation de la température. G est une fonction de puissance de la température ($G \sim T^a$) et la courbe I-V est linéaire et donc ohmique lorsque $eV \ll k_B T$ à haute température. Au contraire, G ne dépend plus de la température et la courbe I-V est non linéaire $eV \gg k_B T$ à basse température. En plus, la formation d'un liquide de Luttinger permet d'améliorer le coefficient Seebeck des matériaux et il a une variation linéaire avec la température comme pour le liquide de Fermi mais avec un coefficient plus grand. En plus, la théorie du liquide de Luttinger est utilisable pour des nanofils de Bi à une plus basse température que pour les nanofils de InSb.⁷⁷

On peut citer l'article de Kumzerov⁷⁸ dans laquelle la conductance et S de InSb ont été mesurés. Il a démontré que la dépendance en température de la conductance varie en loi de puissance ($G \sim T^a$) et S augmente linéairement en fonction de T . Ce phénomène peut être expliqué par la théorie du LL.

L'article de M.V. Vedernikov⁷⁹ montre que la conductance pour les nanofils de Bi dans la chrysotile devrait être diminuée dû aux états de surface. Mais la conductance varie légèrement avec la température dû à la rétrodiffusion des électrons qui contribue à la conductance d'un LL. La théorie du LL peut aussi expliquer les comportements sur le courbe I-V, par exemple deux comportements apparaissent dans la courbe I-V à basse température (83K) : une partie linéaire au début et une partie non linéaire à haute tension, cela cause par $eV \ll k_B T$ et $eV \gg k_B T$. Au niveau du coefficient de Seebeck, ils ont comparé les nanofils de Bi de 5nm incorporé dans le chrysotile et de 7nm incorporé dans le verre Vycor. Ces nanofils ont des diamètres très proches et sont produits avec les Bi de même pureté et avec la même technique d'insertion, cependant

ils notent une grande différence sur leurs S . La raison principale est la différence du type de réseau. Le dernier (7nm) est inséré dans les pores à trois dimension (Vycor) qui peut être décrit par un liquide de Fermi, donc possède une valeur de S 4-5 fois moins élevée que celle de Bi/chrysotile (un réseau de 1D dans lequel on peut avoir un LL).⁷⁷ En plus, les variations des $G(T)$ et $S(T)$ pour les nanofils de $Bi_{1-x}Sb_x$ sont plus en accord avec la théorie du LL. En effet, la $G(T)$ pour les nanofils de $Bi_{0.75}Sb_{0.25}$ peut être décrit comme une fonction de puissance avec $\alpha=0.6$ au lieu de $\alpha=0.4$ dans nanofils de Bi, ça veut dire que l'interaction électronique dans les nanofils de $Bi_{0.75}Sb_{0.25}$ est plus forte que dans les nanofils de Bi.

I.3.6 Intérêt de l'utilisation des silices poreux pour la préparation de Bismuth à 1D

Il existe deux stratégies pour concevoir des bons matériaux thermoélectriques : 1) réduire plus la conductivité thermique que la conductivité électrique par la diffusion aux interfaces. 2) augmenter S (par exemple par confinement quantique) plus que diminuer la conductivité électrique. Les calculs théoriques^{67, 80-82} ont déjà prévu qu'une amélioration importante apparaît par effet de confinement sur des nanofils de diamètre inférieur à 10nm (figure 1-10). Notons que ces calculs ne tiennent pas compte ni des états de surfaces, ni de la possibilité de LL.

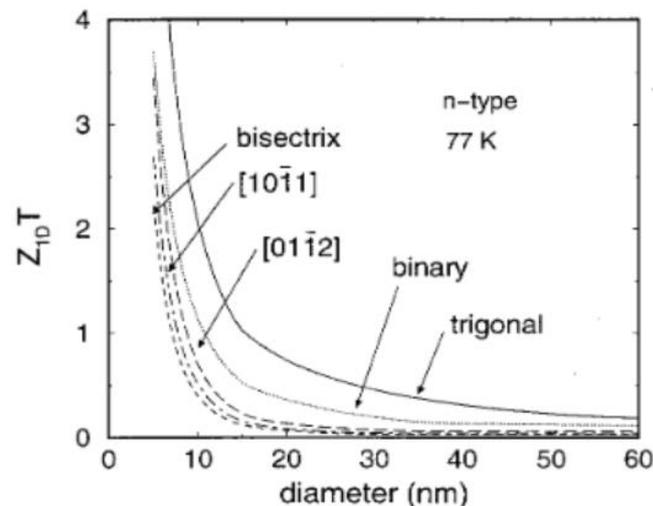


Figure 1-10: ZT calculé à 77k en fonction du diamètre de nanofils de Bi au long des différentes directions dans article de Lin, Y. M. *et al.*⁴⁶

Par contre, il est difficile de préparer ces nanofils extrêmement fins car la thermodynamique montre que les fils ont une tendance à s'agréger et favorisant les cristaux de plus grande taille.⁸³ Deux exemples réussis de nanofils de diamètre en dessous de 10 nm sont rapportés pour les

méthodes de dépôt physique par phase vapeur⁸⁴ et solvothermale⁸⁵. Mais les nanofils formés par ces deux méthodes présentent des diamètres non uniformes, non contrôlables par la technique et l'accompagnements de coproduits. Toutefois, il existe des méthodes utilisant des matrices poreuses qui permettent de résoudre ce problème et avec lesquelles les diamètres obtenus sont compris entre 0.6 nm et 2 mm : l'utilisation de zéolithes⁸⁶, de silices mésoporeuses^{87, 88}, de templates d'oxyde d'aluminium anodique^{49, 89-95} ou de templates poreux en quartz⁹⁶⁻¹⁰⁰. Parmi ces méthodes, l'utilisation de zéolithes ou silices poreuses sont les plus fiables car ils possèdent des pores bien uniformes et les diamètres de nanofils peuvent être contrôlés en variant les diamètres des pores.⁸³ Le confinement des atomes des matériaux dans la silice poreuse permet de limiter la croissance de matériaux à l'échelle nanométrique.

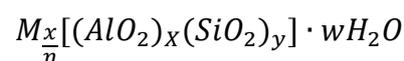
I.4 Les silices poreuses

I.4.1 Zéolithes

Les zéolithes sont des composés aluminosilicates ou silicates bien cristallins et microporeux dans lesquelles quatre atomes d'oxygène entourent un atome de silicium ou d'aluminium (tétraèdres SiO₄, AlO₄...). La première zéolithe naturelle a été découverte dans des mines de cuivre en 1756 par Axel Fredrick Cronstedt qui a aussi bien décrit les propriétés de ces matériaux. Richard Maling Barrer a réussi en 1948 la première synthèse de zéolithe artificielle qui reproduit la structure de la chabazite naturelle¹⁰¹.

Les propriétés des zéolites varient beaucoup avec le rapport de Si/Al¹⁰²: activité catalytique et capacité d'échange de cation diminuent avec l'augmentation du rapport. Cependant, la stabilité thermique augmente et la zéolithe devient de plus en plus hydrophobe. Donc, les applications de zéolithes sont diverses en fonction de leur composition et du diamètre de pores. En général, les zéolithes sont exploitées pour l'adsorption d'eau comme tamis moléculaire pour le séchage ou la purification de gaz ainsi que comme catalyseurs.

La structure chimique d'une zéolithe est représentée par la formule suivante :



Avec

M : Cation structurant

n : Valence du cation

w : Nombre de molécules d'eau par maille

x et y : Nombre de tétraèdres Al et Si par maille

I.4.2 Zéolithes siliceuses et MFI (Mobile five)

En 1958, G.T. Kerr au Paulsboro Research laboratory of Mobile a réussi une synthèse de ZK-4 (LTA) avec la solution contenant des cations de Triméthylammonium (TMA) et NaOH¹⁰². Les TMAs contiennent des cations organiques de grande taille qui limitent la substitution de Al, donc augmentent le rapport Si/Al. Après cette réussite, les zéolithes fortement siliceuses ont été synthétisées à partir des années 60s tels que la ZK-5 MFI (Si/Al = 2) avec 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octane DABCO¹⁰³, la zéolithe-β (BEA) avec (Si/Al = 15-50) avec tétraéthylammonium TEA et Na¹⁰⁴. Jusqu'à présent, il existe plusieurs zéolithes siliceuses avec le rapport Si/Al supérieur à 5 telles que la MFI (ZSM-5), la TON (ZSM-22), la MOR (mordenite), les clathrasils synthétisés...¹⁰²

Le but d'utiliser des zéolithes siliceuses est d'éviter toutes charges locales dans la zéolithe induite par la présence d'aluminium. Ces charges locales favoriseraient l'adsorption d'eau qui empêche le processus de remplissage des métaux dans les pores. Sa préparation est réalisée via la synthèse hydrothermale, qui nécessite une source de silice (SiO₂), l'eau, une solution basique (anions hydroxyles ou fluorures) ainsi qu'un agent structurant organique qui peut être enlevé par calcination.¹⁰²

Le silicalite-1F est une zéolithe de type MFI (ZSM-5) qui est siliceuse, elle présente la structure monoclinique P 2₁/n avec les paramètres de maille a = 19.8933(3) Å, b = 20.1227(3) Å, c = 13.3746(3) Å, β = 90.657(2)°. ¹⁰⁵ Ses anneaux sont formés par 4, 5, 6, 10 chaîons. Elle possède des canaux directs et sinusoidaux dont leurs pores ont une taille : 5.5*5.1 Å et 5.6*5.3 dans les directions [010] et [100] respectivement (voir figure 1-11).¹⁰⁶ Il est un des rares matériaux microporeux qui peuvent présenter des cristaux de grand taille (300µm).

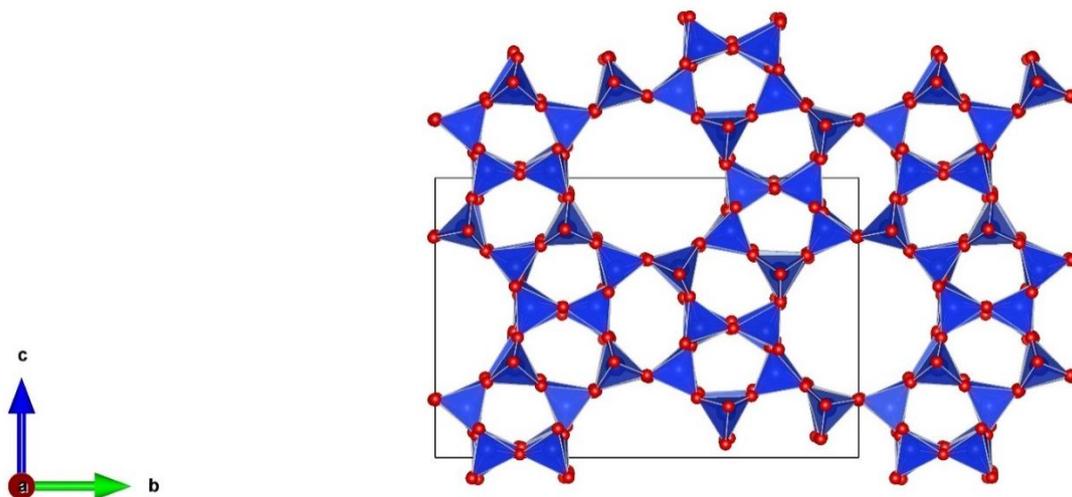


Figure 1-11 : Projection de la structure de MFI dans le plan (100).

I.4.3 Nanotubes siliceux

La chrysotile présente une structure serpentine monoclinique ($C2/m$) dont la formule est $3MgO \cdot 2SiO_2$ ¹⁰⁷. Les caractéristiques du chrysotile synthétisé au laboratoire sont décrites dans le tableau suivant (tableau 1-3)

Longueur	Diamètre extérieur	Diamètre intérieur	Epaisseur feuillets	Nombre de feuillets
100 nm – 100 μ m	30 – 35 nm	4 – 6 nm	6 Å	entre 12 – 20 / paroi

Tableau 1-3 : les propriétés de chrysotile synthétisé au laboratoire.

De nombreuses publications rapportent quelques utilisations du chrysotile : les matériaux poreux (ex, ZSM-5, NaA zéolites¹⁰⁸⁻¹¹⁰ ou MCM-41¹¹¹) peuvent être fabriqué en utilisant le chrysotile comme la sources de Si. Certaines études montrent que l'utilisation de chrysotile permet de créer les nanofibres et nanofils.^{112, 113} En plus, sa structure feuilletée permet d'insérer les atomes métalliques avec différentes techniques afin de fabriquer les nanofils métalliques (description précise dans I.5.2).

Dans cette thèse, le chrysotile sera utilisé pour la préparation des nanotubes de silice amorphe grâce au traitement acide suivi d'un traitement thermique. Ces nanotubes ont une structure multicouche feuilletée (figure 1-12). L'analyse TEM montre que leur diamètre extérieur est entre 30 et 35nm et le diamètre intérieur est entre 4 et 6 nm.¹¹⁴

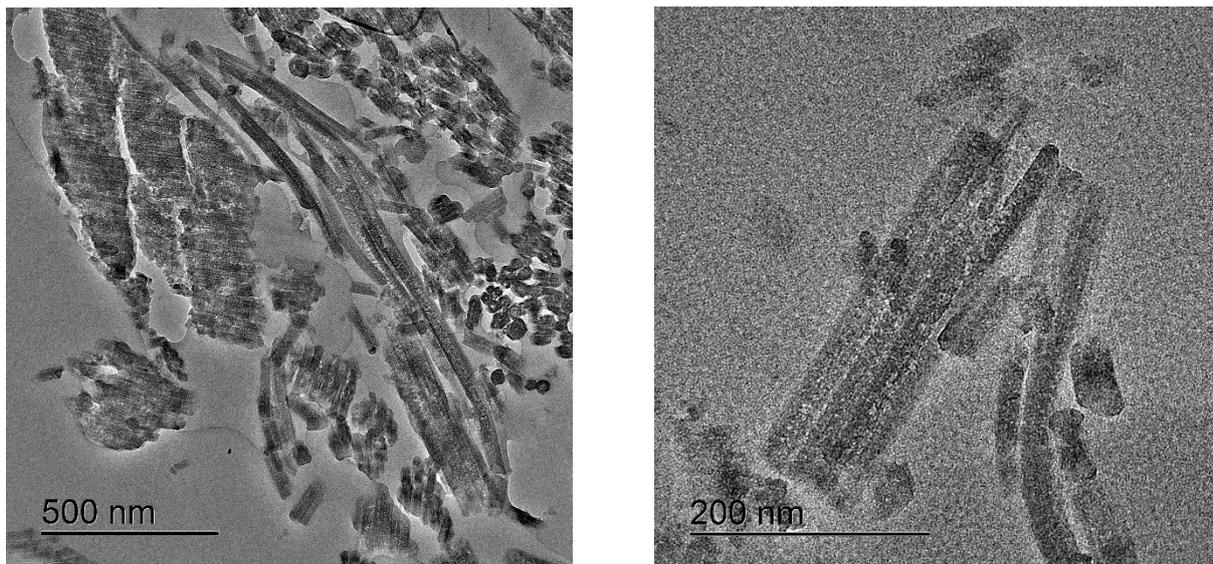


Figure 1-12 : Les analyses de TEM pour nanotubes produits

I.5 Nanocomposites Bismuth / silice poreuse

L'incorporation des métaux ou des éléments semi-conducteurs dans les silices poreuses a été beaucoup étudiée et a une longue histoire. Il existe trois techniques d'incorporation principales : 1) préparation par l'échange de l'ion du sel métallique suivi d'une réduction, 2) insertion directement des métaux sous forme liquide ou vapeur sous pression, 3) absorption d'un précurseur organométallique qui peut être décomposé dans les pores.^{83, 115} Selon la géométrie de la silice poreuse, il se forme soit des agrégats dans les cavités, soit des fils dans les pores. Les paragraphes suivants présentent quelques exemples de l'insertion de certains éléments métalliques dans les cavités et leurs propriétés particulières.

Les métaux alcalins (Na, K, Rb, and Cs) confinés dans les différentes zéolithes sont souvent produits par la vaporisation des métaux et ils sont ionisés spontanément dans les pores⁸³ à l'exception de l'article de, N.H. Nam *et al*¹¹⁶ dans laquelle les atomes K ont été insérés sous haute pression. Ils présentent du magnétisme tel que le ferromagnétisme de K dans la zéolithe A (structure de type LTA)^{116, 117}, l'antiferromagnétisme de Na dans la sodalite (structure de type SOD)¹¹⁸ et le ferrimagnétisme dans zéolithe X (structure de type FAU avec très peu de silice)¹¹⁹ ainsi que le paramagnétisme de Rb dans la zéolithe A contenant du K avec taux de Rb élevé ($K_1Rb_1Al_2Si_{12}O_{48}$)^{120, 121}.

L'Ag confiné dans les différentes zéolithes peut être utilisé en fluorescence ou bioimage grâce à ses propriétés optoélectroniques. Les clusters en Ag_2^{n+} , Ag_3^{n+} , Ag_4^{n+} , Ag_8^{n+} ont été identifiés

dans la zéolithe faujasite¹²²⁻¹²⁸, et les clusters Ag_3^{n+} , Ag_6^{n+} ont été aussi identifiés dans la zéolithe de type Linde A.^{126, 129} M. J. Edmondson *et al*¹³⁰ ont proposé une méthode facile de la croissance des nanofils en Ag dans les zéolites A, RHO, L et faujasite par incidence d'un faisceau d'électrons. Toutes les incorporations ont été effectuées par échange d'ions avec les cations de zéolithe dans une solution $AgNO_3$ suivie de la calcination. En 2016, O. Fenwick *et al*¹³¹ ont optimisé le rendement quantique de photoluminescence (près de 100%) en contrôlant le degré d'échange d'Ag, et de la charge négative dans la structure. Ils ont aussi montré que la structure rigide de la zéolithe joue un rôle pour stabiliser les clusters de Ag et offre une possibilité de régler l'énergie d'ionisation d'Ag qui est lié à ses propriétés optiques.

Concernant Te, son incorporation peut être réalisée par l'insertion du liquide¹³² ou de vapeur¹³³ sous pression. La structure Te_8 a été proposée en se basant sur la spectroscopie de Raman dans la zéolithe A et X¹³⁴. Te forme un anneau de 4 atomes dans la cavité cuboctaédrique de NaX et une chaîne ou un anneau de 8 atomes dans les larges cavités de NaX, ce qui est confirmé par DRX.¹³³ L'étude par spectroscopie Raman des chaînes de Te dans la mordenite montre que l'interaction entre les chaînes de Te est faible.¹³⁵ La résistivité électrique et le coefficient de l'effet Hall en fonction de température ont été aussi étudiés pour Te et Te dopé dans une matrice d'opale.¹³²

Dans le cas de Bi, il est toujours inséré dans les canaux siliceux à l'aide d'une pression externe car cette technique est efficace et avec laquelle on pourrait obtenir un remplissage de pore complète. La partie suivante va décrire le mécanisme de l'insertion dans des canaux d'ordre nanométrique.

I.5.1 Principe de l'insertions des liquides métalliques dans les canaux des silices poreuses

Afin de bien comprendre les propriétés du liquide pressurisé, on commence par l'équation de Laplace-Young qui exprime généralement le phénomène de capillarité entre un liquide et des pores microscopiques¹³⁶:

$$P = \frac{4\gamma}{D}$$

Avec

P : Pression critique pour une insertion du liquide.

D : Diamètre du pore

γ : Tension superficielle entre la surface des canaux et le liquide

En réalité, lorsque les molécules d'eau sont insérées dans les nanopores de zéolithe hydrophobe, le comportement liquide ne peut plus être exprimé par l'équation de Laplace, un facteur supplémentaire affecte la pression critique, donc doit être pris en compte. Il s'agit d'une pression supplémentaire dû à la résistance créée par les atomes du solide lorsque les atomes insérés glissent contre les parois des pores. L'énergie cinétique dissipée par cette résistance est convertie en vibration thermique du réseau et des atomes insérés, cela augmente la température du système. Selon une étude de Yu *et al*¹³⁶, cette pression est proportionnelle à la longueur du liquide insérée, donc proportionnel au volume du liquide inséré.

$$P_{résistance} = \frac{4\eta L}{D}$$

Par conséquent, la pression nécessaire pour introduire une molécule d'eau dans les nanopores ou nanocanaux de zéolithe hydrophobe est décrit par équation suivante :

$$P_{totale} = \frac{4(\gamma + \eta L)}{D}$$

Avec

L : longueur de pénétration dans les pores

η : résistance par unité latérale de surface

Cette équation est établie à l'aide de la zéolithe de type MFI très hydrophobe avec le rapport de Si/Al = 280. Elle est valable quand le diamètre de pore est comparable avec celui de la molécule d'eau. En plus, le deuxième facteur est dominant devant le premier.

Dans le cas du liquide métallique diélectrique, un liquide métallique peut être inséré dans les canaux nanométrique des matériaux poreux sous haute pression et haute température. Ce liquide métallique n'a également pas la capacité de mouiller la surface interne des pores.

En général, la pression critique peut être exprimée par l'équation Laplace-Washburn :

$$P = -\frac{4\gamma_L \cos \theta}{D}$$

Où γ_L est la tension de surface du liquide, θ est l'angle de contact entre le liquide et le solide et D est le diamètre de pore.¹³⁷

Mais Bogomolov, V.N *et al* ont proposé un modèle dans lequel il existe une interface entre la couche de métaux diélectriques et la surface internes des canaux dû à l'absence de mouillage du liquide métallique.^{115,138} Avec ce modèle, une équation est déduite afin d'estimer la pression de pénétration :

$$P_{Bi} = \frac{0.4(\gamma_o - \gamma_c)}{D(1 - \frac{2\delta_o(\gamma_o - \gamma_c)}{D\gamma_o})^2}$$

Avec :

P_{Bi} : Pression de pénétration du liquide métallique (kbar)

D : Diamètre de la colonne métallique dans les canaux (Å)

γ_o : Tension de surface

γ_c : Energie d'adhérence de capillarité

δ_o : Longueur de Tolman

La pression maximale de pénétration pour Bi dans la silice poreuse peut être estimée à partir cette équation :

$$P_{Bi(MFI)} \approx 37.67 \text{ kbar} \approx 3.767 \text{ GPa}$$

Où D = 5.1 Å, $\gamma_o = 370 \text{ ergs/cm}^2$, $\gamma_c = 235 \text{ ergs/cm}^2$, $\delta_o = 0.5 \text{ Å}$ et $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$

$$P_{Bi(nanotube)} \approx 1.17 \text{ kbar} \approx 0.117 \text{ GPa}$$

Où D = 40 Å, $\gamma_o = 370 \text{ ergs/cm}^2$, $\gamma_c = 232 \text{ ergs/cm}^2$, $\delta_o = 0.5 \text{ Å}$ et $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$.

Afin de produire les nanofils métallique stable et continues, il faudrait décompresser après la solidification du liquide par refroidissement. En effet, si la pression externe diminue juste après le remplissage, le liquide métallique sera instable dû à son non mouillage dans les pores et donc les nanofils ne seront plus uniformes et la pénétration deviendra réversible.

I.5.2 préparation des nanofils de Bi et leurs propriétés thermoélectriques

Quelques études ont été réalisées sur la préparation et les structures électroniques des nanofils de Bi préparés dans les différentes silices poreuses, elles sont décrites ci-dessous.

Zéolithe et silice poreuse

Masaki Kitahara *et al*¹³⁹ ont réussi la préparation des nanofils en Bi non cristallins très fins (<10nm) avec un diamètre uniforme en utilisant différentes silices mésoporeuses (SBA-15 and MCM-41). Ces différentes silices mésoporeuses présentent des pores de différentes tailles inférieures à 10nm. La déposition de Bi dans les pores a été réalisée par dépôt en phase liquide avec l'hexane et le 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDS) utilisés comme solvant non polaire et agent de réduction. Ces deux liquides servent à confiner le Bi dans les templates et éviter la migration de Bi au cours du dépôt.¹⁴⁰ Les intensités diminuées des pics des composites en diffraction des rayons X aux petits angles et la réduction de la quantité de l'azote adsorbé dans les pores (N₂ adsorption–désorption isotherme) indiquent le dépôt réussi du Bi. Les images de TEM sont des preuves directes, qui montrent que les nanofils de Bi sont produits dans ces templates mais ne remplissent que partiellement les pores. Après dissolution des templates grâce à une solution de NaOH (17.5 mL) de 2M et éthanol (2.5 mL) en 12 h, les nanofils obtenus présentent des diamètres moyens de 8.4 nm, 7.5 nm, and 6.5 nm (les nanofils déformés dans les pores de 5.5 nm et 3.7 nm) avec une distribution du diamètre étroite. Les diamètres de tous les nanofils sont bien contrôlés entre 6 nm et 9 nm par la variation de taille de pores des différentes silices. Les résultats de TEM à haute résolution et diffraction d'électrons sur une surface sélectionnée montrent que les nanofils formés ne sont pas cristallins. L'analyse par spectroscopie donne les informations sur l'état de surface : les surface des nanofils sont couvert par SiO₂ qui forme des liaisons Si-O-Bi en surface.

Romanov a étudié le spectre électronique des nanofils de Bi formés par l'incorporation des Bi liquide sous pression¹¹⁵ dans la zéolithe naturelle mordenite (M).⁸⁶ Cette zéolithe présente des pores de diamètre de 0,67nm dont le volume occupe 19% du volume total. La formation des nanofils a été proposée en se basant sur la comparaison entre le diffractogramme de M et Bi/M : l'accroissement du pic à 6.5° est observé. Cependant, la profondeur de pénétration des rayons X dans ce composite à base de Bi est très faible, ainsi des affinements de structure n'ont pas été effectués. Cette augmentation de l'intensité est cependant la preuve de l'incorporation de Bi dans les pores.

Les structures électroniques des nanofils en Bi dans les zéolithes ont aussi été étudiées. M. J. Kelly a établi un modèle simple avec laquelle la densité d'état, la conductivité électrique ainsi que l'absorption optique peuvent être calculées.¹⁴¹ S. Romanov a proposé une structure : des chaînes de double zigzag avec une période de 0.42 nm (longueur de liaison : 0.3nm et angle de liaison : 90°) pour sa composite Bi/mordenite, sa structure électronique a été étudiée par

spectroscopie d'absorption optique accompagnée des mesures de conductivité : le gap optique observé dans le spectre est 1.1 eV pour le composite qui correspond bien à l'énergie d'activation de la conductivité à haute température (1.23 eV). Toutes les transitions de l'atome de Bi (1.42, 1.91, 2.68, 4.04, et 4.11 eV) sont présentes dans le spectre d'absorption optique polarisé. Il a été proposé qu'il existe une liaison métallique ou covalente entre les atomes de Bi incorporés et que la bande d'énergie des nanofils formés est divisée en plusieurs sous-bandes.⁸⁶

T.E. Huber *et al*¹⁴² ont étudié sur les nanofils de Bi et Bi dopé avec 0.14% de Te de diamètre 6nm dans une silice poreuse vitreuse (Vycor). Le Vycor, qui présente un réseau de pores 3D, a une distribution de taille de pore étroite, sa taille de pore moyenne est 6nm. La méthode de fabrication est décrite dans l'article de C. A. Huber : le métal liquide est inséré dans les pores sous la pression hydrostatique (0,5 GPa).¹⁴³ Le taux de remplissage était de 80%. Les résultats de DRX montrent que la structure de Bi dans les pores garde sa structure rhomboédrique mais il a été constaté que la taille moyenne des cristallites est de 9nm. La résistance a été mesurée entre 2 et 300K avec la méthode de 4 pointes (dimension des échantillons : 3 mm x 2mm x 1 mm). Les nanofils de Bi présentent un comportement de semi-conducteur non intrinsèque parce que la tendance de courbe $R(T)$ ne peut pas être fittée par l'équation $R(T) = R_0 e^{E_g/2k_B T}$ qui décrit un semi-conducteur intrinsèque, c'est-à-dire que ses propriétés électroniques ne peuvent pas être caractérisées par les électrons excités depuis la bande de valence. Puis, les résistances mesurées diminuent légèrement avec la température. La mobilité calculée ($103 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) est bien cohérente avec la valeur de mobilité du Bi en couche mince d'épaisseur 20nm. Les coefficients de Seebeck (de 3 à 300 K) mesurés sont négatifs et indiquent que les électrons sont les porteurs de charges majoritaires. La valeur absolue de S ($|S|$) du composite de Bi-Te est plus élevée que celle du composite de Bi. Les courbes de S en fonction de la température correspondent à un caractère métallique au lieu de semi-conducteur dû à la transition SMSC ($d|S|/dT > 0$). Une pression de seuil est aussi introduite dans cet article. Cette pression influence le taux de remplissage ainsi la résistance. Donc, lorsque la pression de pénétration est inférieure à celle de seuil, la résistance augmente énormément. Ils ont montré aussi que les nanocomposites Bi/SiO₂ élaborés par Heremans, P. J *et al*¹⁴⁴ (21) étaient partiellement remplis dû à la technique d'insertion : les plaquettes de silice ont été mises dans une chambre à vide et ont été ensuite insérées en présence de la vapeur de Bi pendant 4 min. La formation des agrégats de Bi isolés (particule isolée) dans SiO₂ poreux est possible à cause de la structure de silice non uniforme utilisée, c'est pour ça que leurs résistances sont assez élevées. Puis, les propriétés de la structure

électronique des particules isolés de Bi formés peuvent être aussi prédites par une transition de métal-isolant¹⁴⁵ au lieu de transition SMSC pour les fils.

Nanotube de silice amorphe

Les nanotubes étudiés ont été essentiellement le chrysotile ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) dont les diamètres internes et externes sont entre $1 < d < 10$ nm et $10 < D < 100$ nm, respectivement.¹⁰⁷

Y. Kumzerov⁷⁸ a fait un résumé de ses études pour les nanofils dans le chrysotile asbestos dont le fagot a un diamètre de 0.1mm et une longueur de 5mm (contient 10^7 nanotube). Il a estimé la pression de l'insertion dans les nanotubes de 10 nm par les métaux suivants : Bi (0.149 GPa), Hg (0.186 GPa), Sn (0.212 GPa), In (0.222 GPa), Pb (0.176 GPa), Te (0.072 GPa) en utilisant l'équation de Laplace classique au lieu de l'équation de Bogomolov. Hg, Sn, In, Cd, Bi, Pb, Te ou InSb sont insérés dans les tubes par l'injection sous pression externe. Les propriétés de transport des nanofils d'Hg et des nanofils de InSb avec les différents diamètres ont été ensuite déterminées. Pour les différents nanofils de Hg, la dépendance de la résistance en température présente 3 régions. **1)** une région résulte de l'effet de localisation d'états électronique au milieu du gap qui représente un comportement non métallique (comme les isolants) pour les nanofils de diamètre 20Å et puis 25Å. **2)** une région de fusion qui occupe la plupart de la courbe : le point de fusion des nanofils peut être déterminé par le point où la résistance change de moitié, le point de fusion et la largeur de cette région dépendent du diamètre des nanofils. **3)** une région de la transition de supraconductivité entre 2 et 4.5K. Le diamètre critique de la transition de supraconductivité (nanofils Hg, Sn, In) indique que T_c a une tendance d'approcher à 0K avec la diminution de diamètre. La chaleur spécifique et le champ magnétique critique peuvent aussi être mesurés dans la région de supraconductivité. Les nanofils stables de semi-conducteur InSb sont produits par l'injection sous pression à 15 kbar et à 823K.^{146, 147} La dépendance de la conductance G (T) en température est une fonction de puissance avec $\alpha = 2-7$ entre 1.5 et 300K. La tension augmente avec le courant de façon non linéaire.¹⁴⁷ Les nanofils en Te de 5nm ont des propriétés similaires.⁷⁷ A partir de cette relation, on pourra prédire que les nanofils de InSb présentent un comportement de liquide Luttinger. La magnétorésistance des nanofils en InSb démontre son effet positive pour la conductance (α augmente). Le coefficient de Seebeck pour nanofils de InSb et Te (5nm) a été aussi mesuré en fonction de température, S_{InSb} est une fonction linéaire pour les températures inférieures à 250K, mais S_{Te} change de façon non linéaire pour Te et son signe est inversé à 180K.⁷⁷

M.S. Ivanova *et al*¹⁴⁶ ont réalisé une étude sur les nanofils ultrafins de Bi incorporé dans le chrysotile asbestos naturel par la méthode de l'insertion du liquide métallique sous haute pression. Leurs diamètres moyens sont de 4nm. La confirmation de synthèse a été effectuée par microscopie électronique. Ils ont conclu que le spectre optique déduit par les calculs pour les nanofils de Bi incorporé est moins anisotrope que celui mesuré parce que les calculs ne prennent pas en compte l'anisotropie de la structure cristalline de Bi. La dépendance de la température de conductivité pour le composite contenant du Bi a aussi été mesurée de 77K à 300K par la méthode de contact sous pression jusqu'à 1 GPa, cela permet d'éviter de casser les nanofils. Ce résultat montre que les nanofils de Bi présentent un comportement non métallique car leur conductivité électrique ne varie pas beaucoup avec la température. Ce changement de comportement est issu de la transition SMSC par le confinement quantique.

M.V. Vedernikov⁷⁹ *et al* ont discuté quelques résultats expérimentaux sur les propriétés thermoélectriques de nanofils Bi et BiSb de diamètre <10 nm. Le comportement de la plupart des nanofils peuvent être expliqué par la théorie liquide Luttinger et les états de surface. Ces nanofils ont été produits par injection de liquide sous pression dans les nanotubes de chrysotile.^{147, 148} Ils ont pensé que les nanotubes de chrysotile sont similaires aux nanotubes de carbone mais plus diélectrique et longs, ce qui donnent des possibilités de les utiliser pour la préparation de nanofils. Ils ont ensuite trouvé que la formation du liquide Luttinger et le confinement quantique a la même influence sur le coefficient de Seebeck, mais ils sont en compétition avec l'effet de l'état de surface. Ils ont décrit que les valeurs de S pour les nanofils de diamètres de 65 nm sont comparable par rapport aux ceux de diamètres de 40nm (Bi/alumine anodique poreuse), ce qui n'est pas cohérent avec les calculs qui prédisent une plus grande différence de S entre ces 2 types de nanofils (calculs dans lesquels seuls les porteurs de charge aux points L et T sont pris en compte). Comme ces nanofils relativement épais sont plutôt décrits par la théorie de gaz de Fermi, donc, cette incohérence peut s'expliquer par la concentration de dopage de type-n différente et la contribution des états de surface. Puis le S des nanofils de 5nm est beaucoup plus élevé que celui des nanofils de ~50 nm pour plusieurs raisons : l'effet du diamètre, l'effet des états de surface ou la formation de LL, la dernière peut être une raison prépondérante. Ils ont conclu aussi que les nanofils de Bi/Vycor (7nm) ont un S moins grand que les nanofils de Bi/alumine anodique poreuse (65 et 46nm) à cause de la domination des porteurs de charge en surface qui réduit le S. Ils ont aussi discuté des nanofils de Bi_{1-x}Sb_x. Contrairement aux nanofils de Bi, la conductance des nanofils de Bi_{1-x}Sb_x augmente avec la température. La variation de la courbe de G(T) devient grande si la composition de Sb

devient grande. La dépendance de la température en S pour les nanofils de $\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ est une fonction linéaire. Puis ces fils présentent un S de comportement plus métallique que les $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ massifs puisque les porteurs de charge dans les nanofils sont plus nombreux que ceux dans les massifs et ils sont dominés par l'état de surface. A température ambiante, le S pour nanofils de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ est plus grand que celui de Bi .

Dans cette thèse, la méthode de préparation choisie des nanofils dans la MFI et les nanotubes de silice est une insertion du liquide de Bi sous pression. Le processus est montré dans le figure 1-13. Une cellule à enclume de diamant sera utilisée pour atteindre une pression assez élevée. Cependant avec ce dispositif, la quantité des composites obtenus n'est pas assez grande pour effectuer la diffraction de neutron ainsi que des caractérisations structurales et physiques. Afin d'obtenir des échantillons de quelques dizaines de milligrammes, la synthèse sera effectuée à l'aide d'une cellule de type CONAC. La confirmation de l'insertion du Bi dans les pores sera obtenue par la diffraction de neutrons et de la MET. Les mesures physiques seront aussi faites avec la méthode de 4 pointes.

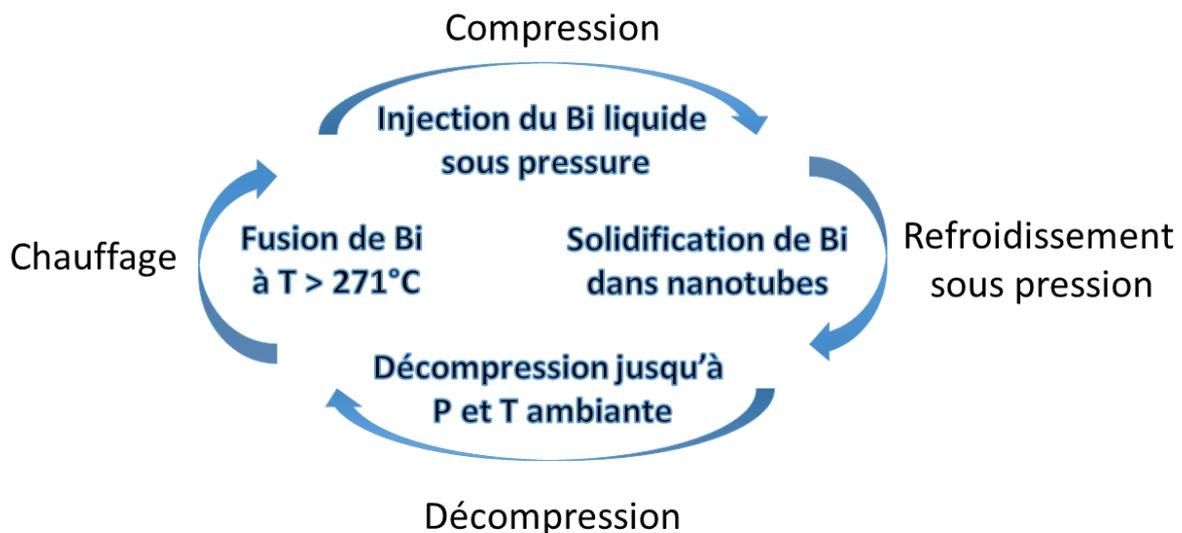


Figure 1-13 : schéma simplifié du processus de l'insertion de Bi sous pression

Chapitre II Technique expérimentales

Sommaire

II.1 Technique de haute pression	40
II.1.1 Cellule à enclume de diamant	40
II.1.2 Cellule à enclume de diamant chauffante	40
II.1.3 Préparation d'une cellule	41
II.1.4 Instrument hautes pressions pour la synthèse de gros volumes solides	44
II.2 Diffraction de rayon x et neutron	47
II.2.1 Théorie de la diffraction des rayons x	47
II.2.2 Technique de diffraction des rayons x	50
II.2.3 Diffraction des rayons x au synchrotron	52
II.2.4 Théorie de la diffraction des neutrons	53
II.2.5 Méthode de l'affinement de profil	57
II.3 Spectroscopie Raman	61
II.3.1 Théories et principes	62
II.3.2 Spectromètre Raman.....	65
II.3.3 Spectroscopie Raman sous pression	67
II.4 Mesure de résistivité électrique et coefficient de Seebeck	67
II.5 Microscopie électronique à balayage et EDX.....	69
II.6 Microscopie électronique en transmission	72
II.6.1 Microscopie électronique à balayage en transmission	73
II.6.2 Formation d'image	74

Chapitre II Technique expérimentales

II.1. Technique de haute pression

II.1.1. Cellule à enclume de diamant

L'étude de Bi sous pression et la synthèse de nanocomposites ont été réalisées avec différentes cellules à enclume de diamant (CED). Son principe consiste à appliquer une force \vec{F} importante sur une surface S extrêmement petit pour atteindre une pression élevée P :

$$P = \frac{|\vec{F}|}{S}$$

La transparence du diamant sur une large bande de longueur d'onde, par exemple l'infrarouge, la gamme visible (pour la diffusion Raman), rayons X ou rayon gamma, permet de caractériser les propriétés de matériaux variés en fonction de la pression et la température. La CED utilisée pour la spectroscopie Raman à haute pression est de type Chervin et elle est construite à partir d'un capot avec une membrane reliée à une bouteille de gaz d'hélium qui permet d'appliquer une force sur le diamant pour augmenter la pression in situ, du corps de cellule avec un diamant au centre, et d'un piston mobile avec un autre diamant opposé. Il a été développé par l'Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (IMPMC) avec un diamant de type Bohler-Almax (diamètre = 3.10 mm, 70° aperture). Elle permet de comprimer l'échantillon à une pression jusqu'à 50 GPa.

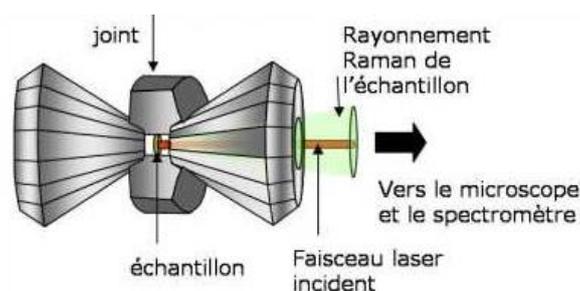


Figure 2-1 : Schéma de principe d'une expérience de Raman en cellule à enclume de diamant par Philippe Gillet¹⁴⁹.

II.1.2. Cellule à enclume de diamant chauffante

Lors de la synthèse des nouveaux nanocomposites zéolithe/Bi et Nanotube en SiO_2/Bi , la cellule à enclume de diamant chauffante utilisée sert à faciliter l'insertion des atomes métalliques par haute pression et haute température. Il s'agit du modèle Diacell® HeliosDAC (figure 2-2), il

est composé aussi d'un capot avec une membrane, un corps de cellule et un piston. La particularité de cette cellule est qu'elle a un four interne torique pour chauffer l'échantillon jusqu'à 650°C. Comme on peut voir sur la figure, ce four est lié au contrôleur de température de cellule (marque : Alan Bradley E150) qui envoie le courant électrique au four interne autour des diamants et du joint afin de chauffer l'échantillon micrométrique, la température in situ est mesurée par un thermocouple de type K inséré dans la cellule (figure 2-3).

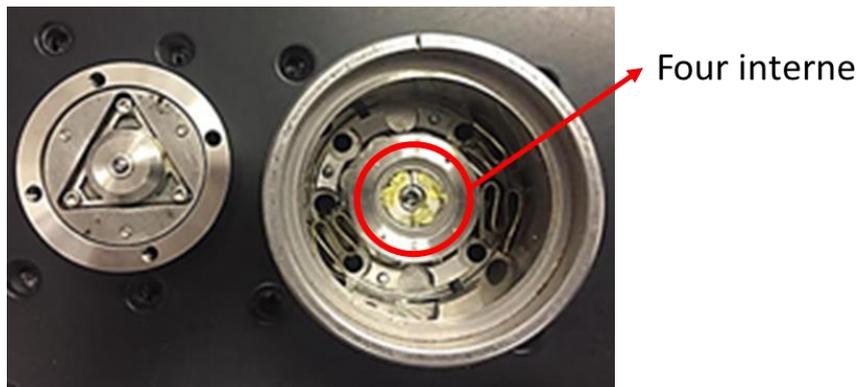


Figure 2-2 : la cellule à enclume de diamant chauffante

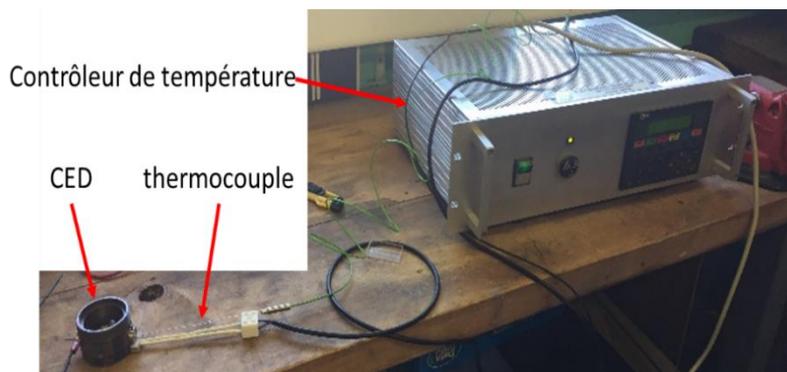


Figure 2-3 : CED chauffante liée au contrôleur de température

II.1.3. Préparation d'une cellule

Afin de réaliser une expérience de synthèse dans la CED, un joint avec un trou doit être préparé pour placer les matériaux. Un joint en Rhénium est utilisé pour la CED chauffante parce qu'il est résistant à la haute température et haute pression et il donne une faible contribution au diffractogramme rayon X à cause du fort coefficient d'absorption de Re. Il a une épaisseur entre 100 μm et 115 μm et un diamètre allant 150 μm à 250 μm . Par contre, un joint en acier inox a été utilisé pour l'étude de Bi sous pression avec diamètre de 150 μm et 50 μm de l'épaisseur. La préparation de d'un joint est réalisée de manière suivante (figure 2-4) : un joint a été tout d'abord indenté par le diamant. Les trous ont été ensuite percés par électroérosion (avec

MH20M, BESTA). Le chargement a été effectué dans le trou en mettant rubis, borate de strontium, le milieu transmetteur de pression (Bi) et enfin les nanotubes en SiO₂ ou la zéolithe. Les rubis et borate de strontium sont des marqueurs qui servent à mesurer la pression et la température in situ. Bi joue le rôle de convertir la force créée par les pistons en diamant en pression (le milieu transmetteur de pression).

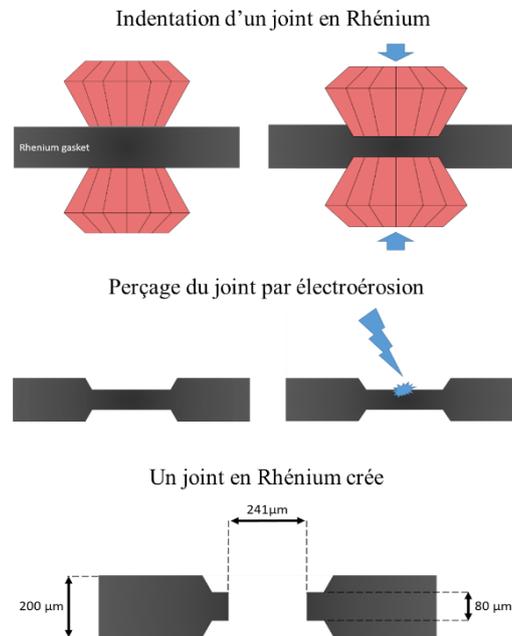


Figure 2-4 : Schéma d'une préparation d'un joint en Rhénium

Les rubis (Al₂O₃ : Cr) et le borate (SrB₄O₇ : Sm²⁺) émettent une fluorescence lorsqu'ils sont éclairés par un faisceau laser. Leurs longueurs d'onde décalées en fonction de la condition in situ (pression ou température) donneront la P ou T de la CED (figure 2-5). Cette fluorescence est analysée avec un spectromètre Ocean Optics couplé à un microscope équipé d'une caméra CCD à l'aide d'une fibre optique et d'un laser vert de longueur d'onde 532 nm pour exciter la luminescence. Une fois que la longueur d'onde de la raie décalée du rubis est déterminée, la pression est calculée avec la formule suivante:¹⁵⁰

$$P = \frac{A}{B} \left\{ \left[1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right]^B - 1 \right\}$$

Avec $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$, λ est la longueur d'onde de R1 induit par pression, λ_0 est la longueur d'onde de R1 à 298K (694,22 nm), A = 19,04 GPa et B = 7,665.

Par contre, la méthode du rubis présente un inconvénient : il n'est pas un bon marqueur de pression lorsque l'on manipule sous haute température dans la CED car et 1.) son doublet

devient large autour de 550K, 2.) le rapport de signal sur fond continu se réduit rapidement à haute température, 3.) sa raie de fluorescence varie fortement en fonction de la température et le décalage dû à la température peut être exprimé par l'équation :¹⁵¹

$$\Delta\lambda (296\sim 900K) = 0,00746(4)\Delta T - 3,01(25) \times 10^{-6}\Delta T^2 + 8,76(33) \times 10^{-9}\Delta T^3$$

Avec $\Delta\lambda = \lambda(T) - \lambda_0(296K)$, λ est la longueur d'onde de R1 induit par la température, λ_0 est la longueur d'onde de R1 à 296K (694,281 nm). Entre 296K et 600K, le décalage dû à la température est considéré comme une relation linéaire.

$$\Delta\lambda (296\sim 600K) = 0,00746(1)\Delta T$$

Par conséquent, le rubis est toujours utilisé en combinaison avec l'autre marqueur qui n'est pas sensible à la T pour la mesure de façon précise de la température in situ en dessous de 600K, cette méthode est utilisable jusqu'à 20GPa car l'effet de température et l'effet de pression sont indépendants en-dessous de 20GPa.¹⁵¹ Le Grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au Sm¹⁵² ou de borate de strontium dopé au Sm¹⁵³ sont insensibles à la température. Donc, ils peuvent être combinés avec le rubis. Comme les raies de Sm : YAG s'élargissent avec la température et apparaissent à partir de 523K¹⁵⁴, SrB₄O₇ : Sm²⁺ reste le seul bon marqueur de pression. Il est calibré tout d'abord sous condition quasi hydrostatique¹⁵⁵, puis sous condition non-hydrostatique¹⁵⁶ et enfin amélioré pour la pression inférieure à 60 GPa par *Rashchenko S.V et al*¹⁵⁷ afin de résoudre l'incohérence entre les deux calibrations précédentes:

$$P = -\frac{2836}{14.3} \left\{ \left[1 + \frac{\Delta\lambda}{685.51} \right]^{-14.3} - 1 \right\}$$

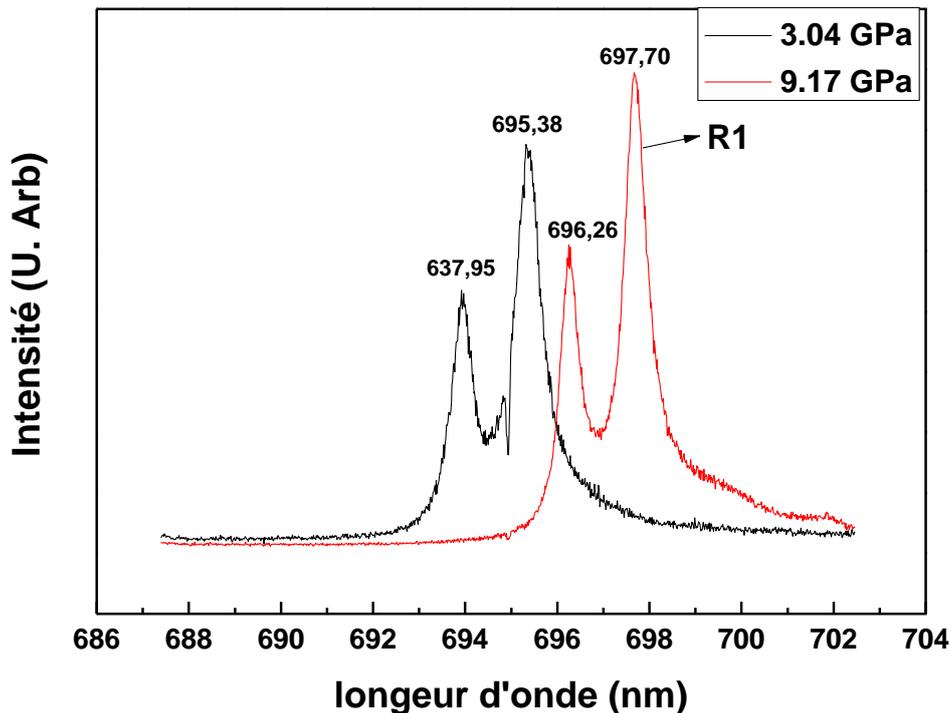


Figure 2-5 : Exemple de la dépendance en pression de la fluorescence du rubis

II.1.4. Instrument hautes pressions pour la synthèse de gros volumes solides¹⁵⁸

L'expérience de synthèse en grand volume a été réalisée à l'institut Néel. L'appareillage de type CONAC 28 offre une large gamme de pression (jusqu'à 7.5 GPa) et température (jusqu'à 1000°C) avec la possibilité d'élaborer des échantillons de volume important (jusqu'à 400 mm³).¹⁵⁹

Il est basé sur le principe du joint extrudable lors du traitement. Le joint le plus couramment utilisé est la calcite sous forme de craie naturelle. L'échantillon encapsulé est déposé dans un assemblage de différentes pièces (figure 2-7). L'ensemble des pièces est comprimé et chauffé entre les enclumes concaves. Au cours de la compression, l'augmentation régulière de la force appliquée écrase le joint et fait croître la pression in situ de la cellule. Des rondelles en carton qui sont déposées autour du joint limitent l'extrusion de joint et empêchent le contact entre les deux enclumes. Lorsque les joints sont complètement extrudés, les enclumes ne peuvent plus se rapprocher et la pression atteint sa valeur maximale. Les éléments chauffants (contact électrique, rondelle et four en graphite) qui sont alimentés en courant à travers les enclumes

assurent le traitement thermique de l'échantillon. Ce système a été mis au point en Russie dans les années 70¹⁵⁸. Il est dérivé des enceintes à enclumes plates de Bridgman.

Lors des synthèses des composites nanotube/Bi et zéolithe/Bi, le PTFE a été utilisé comme capsule pour transmettre la pression car il ne réagit pas avec Bi et silice poreux. En plus, l'influence de pression sur la température de fusion de téflon a été étudiée par plusieurs auteurs et mentionnés dans la figure 2-6 :

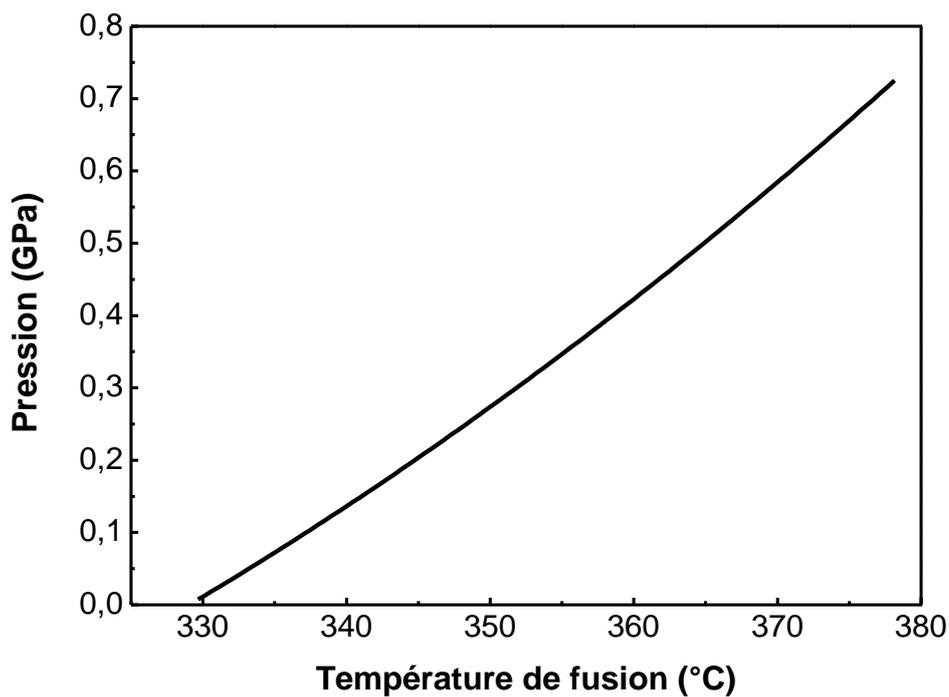


Figure 2-6 : l'influence de pression sur la température de fusion de PTFE.¹⁶⁰⁻¹⁶³

Selon ce diagramme de phase P-T et son extrapolation, la température de la synthèse ne dépasse jamais son point de fusion au cours de la synthèse sous pression. Donc, le PTFE reste toujours solide et sera enlevé de la surface après le traitement HP et HT.

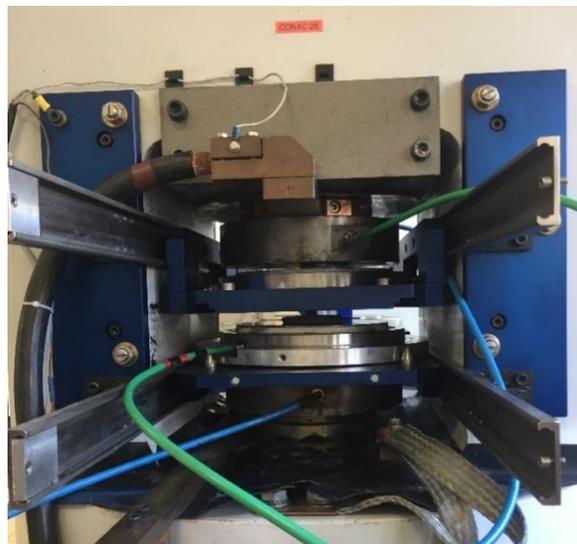
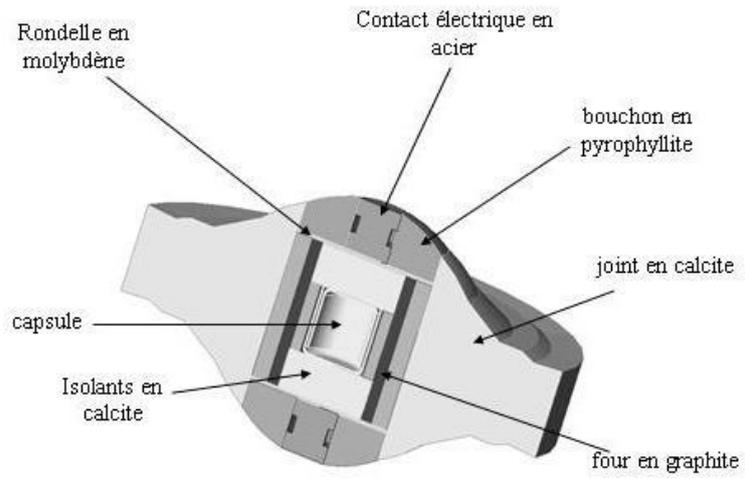


Figure 2-7 : L'assemblage des différentes pièces et CONAC 28

II.2. Diffraction de rayons x et neutrons

II.2.1. Théorie de la diffraction de rayons x

La diffraction des rayons X est aujourd'hui quotidiennement utilisée en laboratoire pour étudier les matériaux cristallisés. C'est une technique de caractérisation non destructive qui permet de faire des analyses qualitatives et quantitatives.¹⁶⁴ Du point de vue qualitatif, cette technique permet d'identifier des phases cristallines présentes dans des échantillons monocristallins ou polycristallins et de déceler les impuretés présentes dans le matériau ainsi que de tester la cristallinité du matériau. Du point de vue quantitatif, diverses informations peuvent être obtenues comme les paramètres de maille a, b, c, α, β et γ du matériau, les positions atomiques, le groupe d'espace, un désordre structural, l'évolution en température des paramètres de l'échantillon, etc....

Le phénomène de diffraction de matériaux cristallins s'explique par des interférences constructives entre les ondes diffusées par les plans atomiques cristallins. En effet, les rayons X sont des radiations électromagnétiques, lorsqu'ils interagissent avec le nuage électronique de plusieurs atomes, les électrons seront mis en mouvement sous l'action du champ électrique du rayon X et réémettent des rayonnements de même longueur d'onde (diffusion élastique). Plusieurs ondes diffusées peuvent avoir des interférences déconstructives et constructives entre elles, ces dernières permettent ensuite de créer les intensités de diffraction dans certaines directions.

Quant aux plans parallèles infinis d'atomes, les rayons X arrivent sur deux plans avec un chemin optique différent (figure 2-8). La loi de Bragg¹⁶⁵ décrit la condition pour des interférences constructives des ondes diffusées entre ces plans d'atomes. Donc, les interférences constructives avec lesquels les pics de diffraction sont obtenus auront lieu suivant la direction θ lorsque la longueur supplémentaire ($2d\sin\theta$) entre deux chemins optiques égale à un nombre entier de longueurs d'onde

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

où d est la distance inter-réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X ou angle de Bragg, λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, n est l'ordre de diffraction ($n \in \mathbb{N}$).

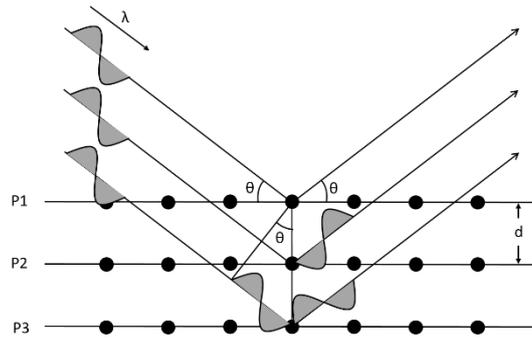


Figure 2-8 : schéma du principe de diffraction de rayon X.

Intensité des raies

L'intensité intégrale de la diffraction par une famille de plan réticulaires (hkl) est proportionnelle au carré du facteur de structure F_{hkl} qui dépend de la nature de l'atome et des positions des atomes.

$$I_{hkl} \approx |F_{hkl}|^2$$

Avec $F_{hkl} = \sum_j^{maille} f_i \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$ dans laquelle $f_i = f_0 e^{(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})}$.

f_i est le facteur de diffusion atomique (facteur de forme), B_j est la facteur de Debye-Waller (facteur de déplacement atomique) qui permet de corriger f_0 et qui représente l'affaiblissement de l'intensité diffractée dû au déplacement atomique. Plusieurs termes correctifs interviennent aussi dans l'intensité diffractée dans le cadre d'une poudre, l'équation devrait être :

$$I_{hkl} = s L p n A(\theta) |F_{hkl}|^2$$

Avec :

s : facteur d'échelle

Lp : facteur de polarisation

n : multiplicité

A(θ) : correction d'absorption

Position des raies de diffraction

Selon la loi de Bragg, les angles 2θ qui caractérisent les positions des raies dépendent théoriquement de la longueur d'onde utilisée et des paramètres de maille : $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.

Mais, expérimentalement, des décalages de raies sont souvent observés dû au mauvais réglages du diffractomètre et des propriétés intrinsèques de l'échantillon. Les facteurs influençant sont suivantes :

1. défaut de "zéro" : mauvais "zéro" du cercle goniométrique
2. décalage de l'échantillon : mauvais placement de l'échantillon
3. transparence de l'échantillon : ce facteur dépend du coefficient d'absorption linéaire (pour échantillon épais et échantillon absorbant)

Profil des raies de diffraction

Chaque profil de raie de diffraction observé résulte d'une opération de convolution entre le profil de raie intrinsèque à l'échantillon, et les effets instrumentaux. L'élargissement des raies de diffraction sont dû aux :

- Effets instrumentaux

Ils dépendent de la dispersion spectrale du faisceau incident, des caractéristiques du diffractomètre (ex. résolution, la dispersion spectrale et divergence du faisceau incident, l'intensité de la source, largeur des fentes, rendement du diffractomètre...)

- Effets de l'échantillon (taille de cristallites, microdéformations).

La taille de cristallites très petite (inférieures à la centaine de nanomètre) ou anisotropes (aiguilles, plaquettes...) peut élargir les raies. Les défauts structuraux, comme les contraintes internes, les défauts d'empilement jouent un rôle aussi important. La caractérisation d'un profil de raie de diffraction des rayons X permet donc d'accéder à des informations sur la microstructure de l'échantillon.

Plus les cristallites sont petites, plus les raies de diffraction s'élargissent. La formule de Scherrer lie l'élargissement ($\Delta(2\theta)$ = une dispersion $\Delta(2\theta)$ à mi-hauteur autour de 2θ) à la taille des cristallites D de domaine cohérent, ce qui nous permet d'estimer la valeur D :

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}$$

Avec $K=0.9$

Les microdéformations sont à l'origine des variations locales des distances réticulaires d , qui sont produites par des distorsions cristallines non uniformes. Ces distorsions peuvent être générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de composition (solutions solides). La microdéformation est exprimée par :

$$\Delta(2\theta) = 4\varepsilon \tan\theta$$

Avec ε : le coefficient de distorsion

II.2.2. Technique de diffraction des rayons x

Selon la nature de l'échantillon, deux différentes techniques sont mis en œuvre.

Diffraction par les poudres

Une poudre idéale est un matériau polycristallin dont tous les grains de cristaux s'orientent de façon aléatoire, son image de diffraction est constituée des anneaux de Debye au lieu de tâches de Bragg pour un monocristal.

Géométrie de diffractomètre

Il existe deux géométries principales du diffractomètre de poudre : la géométrie Bragg-Brentano (en réflexion) qui est fréquemment utilisé pour poudre et la géométrie Debye-Scherrer (en transmission).

Il y a deux montages possibles pour la géométrie Bragg-Brentano : le montage θ/θ (figure 2- (a)) et le montage $\theta/2\theta$ (figure 2- (b)). Dans le montage θ/θ , seul le porte-échantillon reste immobile, le faisceau et le détecteur fixé sur les bras mobiles sont tournés autour de même angle θ par rapport à la surface de l'échantillon. Dans le montage $\theta/2\theta$, la source de faisceau est fixe, le porte-échantillon plan et le détecteur sont mobiles au cours de la caractérisation. Si le faisceau de rayons X arrive sur l'échantillon et bouge avec un angle θ . Le bras du détecteur tourne grâce à un système d'engrenages d'un angle 2θ .

Lorsque l'on travaille en géométrie Debye-Scherrer, l'échantillon placé dans un tube capillaire et la source de faisceaux incidente monochromatique sont fixés. Le détecteur mobile collecte les photons diffractés.

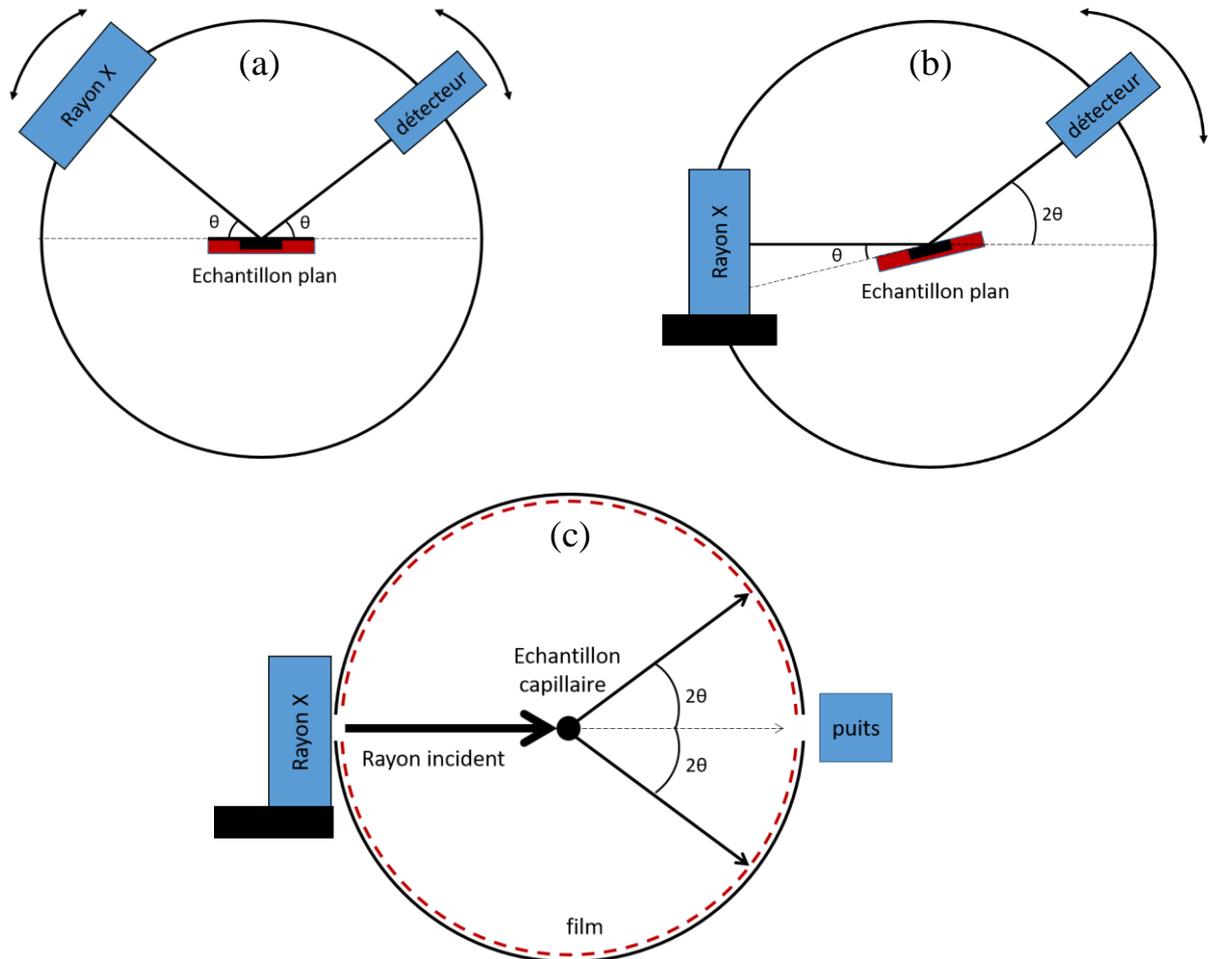


Figure 2-9 : Schéma de géométrie Bragg-Brentano en montage θ/θ (a) et en montage $\theta/2\theta$ (b). Schéma de géométrie Debye-Scherrer (c)

Diffraction de poudre au laboratoire

Deux modèles de diffractomètres en géométrie Bragg-Brentano sont utilisés en caractérisation : Malvern Panalytical Empyrean et Malvern Panalytical X-Pert PRO. Ils sont équipés de la radiation Cu-K α (K α 1 = 1.5406 Å et K α 2 = 1.5446 Å). Le diffractomètre Malvern Panalytical Empyrean est souvent utilisé pour l'analyse d'échantillons in situ, sous atmosphère contrôlée et à température variable entre 10 et 1900 K. Le diffractomètre Malvern Panalytical X-Pert PRO sert à faire l'analyse de routine d'échantillons en poudre. La diffractogramme de Bi a été mesuré

sous argon entre $19,9944^\circ$ et $99,9794^\circ$ avec le pas $0,0170^\circ$ en utilisant le diffractomètre Malvern Panalytical Empyrean. Les diffractogrammes du composite Bi/nanotube de SiO_2 et composite Bi/zéolithe ont été mesurés avec le diffractomètre Malvern Panalytical X-Pert PRO avec un pas $0,0170^\circ$ dans la gamme angulaire de $5,0214$ à $99,9834^\circ$.

Diffraction sur monocristal

Un monocristal est composé d'un seul arrangement périodique du même motif. Son image de diffraction est constituée des tâches de Bragg bien définies. Le traitement des positions observées des taches et de leurs intensités permet de déterminer la structure complète de l'échantillon.

Diffractomètre de monocristal au laboratoire

Le diffractomètre à 4-cercles de modèle **Bruker D8 VENTURE – I μ S 3.0 Dual Wavelength** est spécialement appliqué à l'analyse des monocristaux afin de mesurer l'intensité des tâches de Bragg. Son goniomètre kappa permet d'orienter un monocristal dans une direction quelconque. Il possède une microsource en molybdène (Mo) et une microsource en Cu, qui sont combinés avec une optique multicouche, fournissant une longueur d'onde $K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ (Mo) et une longueur d'onde $K\alpha = 1.54184 \text{ \AA}$ (Cu). Le faisceau diffracté est ensuite détecté par le détecteur de type PHOTON II. Il est équipé aussi de systèmes de refroidissement et de chauffage de l'échantillon, permettant régler la température expérimentale entre 80 et 1100 K. Ce diffractomètre peut aussi travailler sur poudre en géométrie Debye-Scherrer pour la mesure des échantillons récupérés des CED dans les joints.

II.2.3. Diffraction de rayons x au synchrotron

Les sources de rayons X au synchrotron présentent de nombreux avantages par rapport à la DRX au laboratoire. Les faisceaux sont très intenses, très polarisés, très fins et parfaitement monochromatiques¹⁶⁶, permettant de comprendre les plus petits détails de la structure. Ces rayons X sont produits lorsque des électrons de haute énergie circulant dans un anneau de stockage, sont déviés par des champs magnétique des aimants. Les expériences synchrotrons ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne ID27 qui est équipée d'un onduleur. C'est un diffractomètre pour poudre et monocristal qui permet spécialement d'étudier la structure sous pressions et températures extrêmes. Le faisceau monochromatique pour mon travail est à la longueur d'onde $\lambda=0.3738 \text{ \AA}$, qui est la longueur d'onde optimale de la ligne afin d'avoir un

maximum de flux. Avec ce système, le diamètre du faisceau est d'environ 3 micromètres. Les données sont récupérées à l'aide d'un détecteur MAR165 CCD



Figure 2-10 : ESRF à Grenoble

II.2.4. Théorie de la diffraction des neutrons

Découverte en 1936 par Elsasser¹⁶⁷ ensuite démontrée par *Mitchell et al*¹⁶⁸, la diffraction de neutrons est aujourd'hui très développée et largement utilisée en caractérisation. La diffraction des rayons x et des neutrons sont basées sur le même principe. Comme les rayons x, elle permet la caractérisation non destructive de matériaux cristallins et composés biologiques ainsi que l'étude de la cristallographie des matériaux, etc. Mais ils sont diffractés avec différents mécanismes, donc, les neutrons présentent des particularités par rapport aux rayons x.¹⁶⁶ Le facteur de structure en diffraction de neutrons égale :

$$F_{hkl} = \sum_j^{maille} b_i \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

Où $b_i = b_0 e^{(-B_j)}$. b_0 est la longueur de diffusion atomique au lieu du facteur de diffusion pour rayons x. En effet, la diffraction de rayon x est l'interaction avec les électrons de l'atome, ce qui présente deux conséquences : tout d'abord, facteur de diffusion de diffraction x dépend du nombre des électrons, donc il est proportionnel au numéro atomique Z (Figure 2-11 (a)), cela veut dire que le faisceau est moins diffracté par les atomes légers. Puis, l'intensité est diminuée en fonction de 2θ . Par contre, la diffraction des neutrons est l'interaction avec le noyau atomique, b est varié avec numéro atomique de façon aléatoire (Figure 2-11 (b)), ce qui permet de bien identifier les atomes légers en présence des atomes lourds (ex, hydrure métallique) ainsi que distinguer les atomes isotopiques et voisins. Les neutrons ont aussi un meilleur signal à hauts angles parce que la dimension du noyau est un millier de fois plus petite que la longueur d'onde

des neutrons. Par ailleurs, les neutrons possèdent des spins qui présentent un moment magnétique. Les atomes qui ont un moment magnétique lié à la présence d'électrons non appariés interagissent avec celui du neutron et donne les informations sur des structures magnétiques (ferromagnétiques, antiferromagnétique, ...).¹⁶⁹

Malgré ses avantages, il existe toujours des problèmes essentiels pour cette caractérisation. En effet, la diffraction de neutron exige un échantillon assez homogène de grand taille et nécessite un haut flux pour obtenir un rapport signal sur bruit correct.¹⁷⁰ En plus, au niveau de la diffraction des neutrons sur monocristal, il est parfois difficile de préparer un monocristal (ex. Zéolithes, supraconducteurs de haut Tc ...)

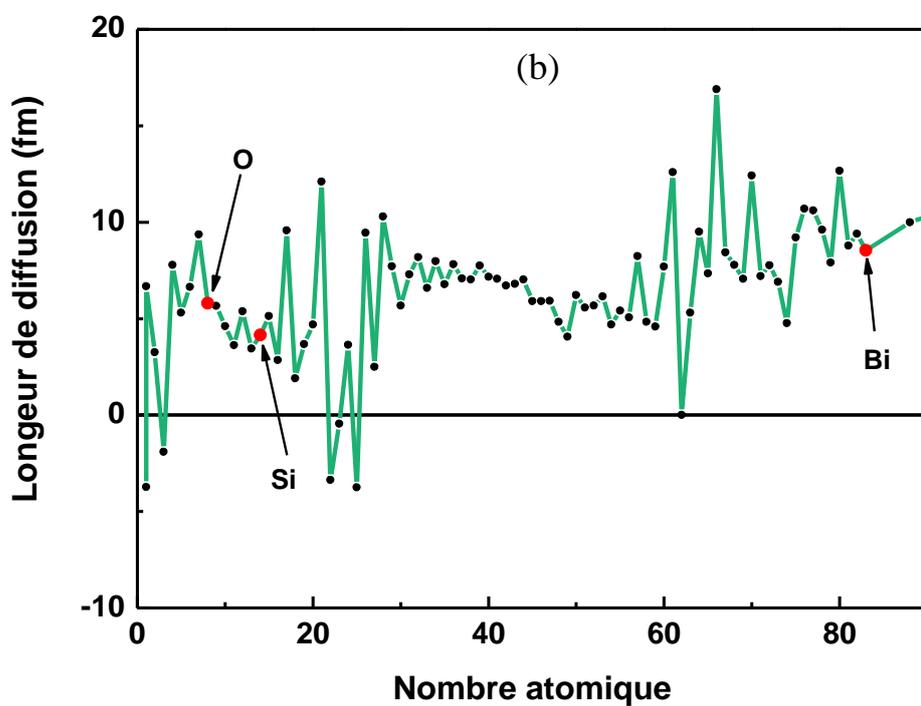
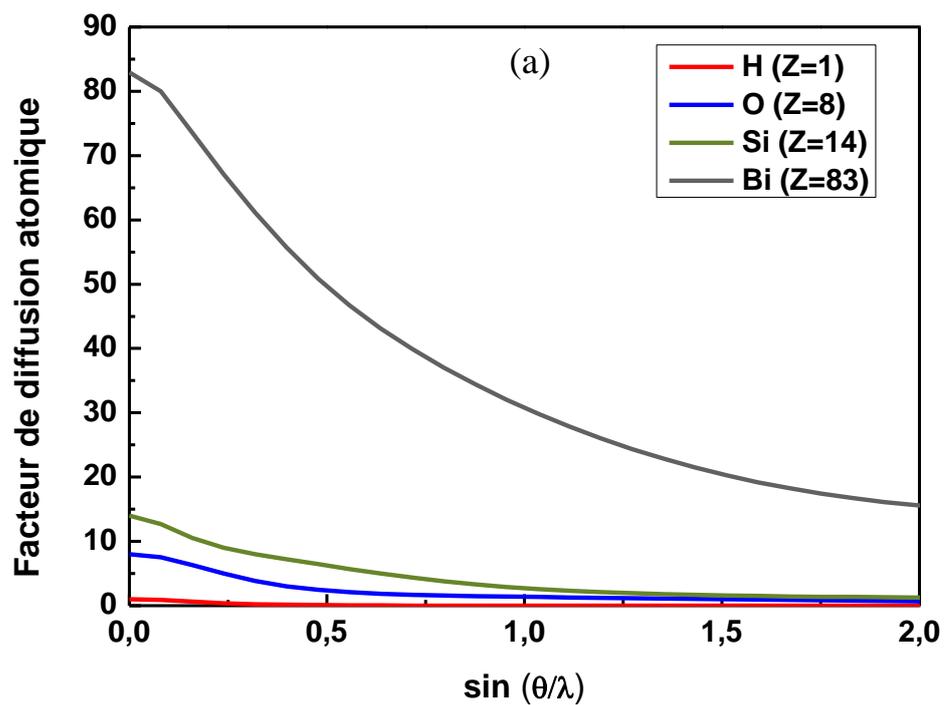


Figure 2-11 : (a) la décroissance de f en fonction de θ pour les différents atomes H, O, Si, Bi, plus l'atome est lourd, plus f est élevé.¹⁷¹ (b) l'évolution de b en fonction du nombre atomique, b_O , b_{Si} et b_{Bi} sont au même ordre de grandeur, les données sont reportées à partir de 'International Tables for Crystallography Volume C'.¹⁷²

L'expérimentation de ce travail de thèse a été effectuée à l'institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble) sur le diffractomètre D20 qui travaille en transmission. La source des neutrons est obtenue par la fission de ^{235}U dans un réacteur nucléaire. Ces neutrons hyper thermiques produisent un flux $1,5 \times 10^{15}$ neutrons par seconde et par cm^2 et sont ensuite refroidis par collision inélastique avec des molécules d'eau dans deux système contenant de l'eau lourde D_2O dans le modérateur ou l'eau rivière.¹⁷³ Ces neutrons produits sont appelés aussi neutrons thermiques et servent à entretenir la réaction en chaîne et alimenter ensuite les dispositifs expérimentaux des scientifiques. Une source chaude et une source froide, qui permettent de produire des neutrons chauds (10 km/s) ainsi que les neutrons froids et ultra-froids (700 m/s et 10 m/s) sont situées à proximité immédiate du cœur. La source chaude est constituée d'une sphère de graphite chauffée par rayonnement à 2600°C . La source froide consiste en une sphère contenant Deutérium D_2 en état liquide à -248°C (tableau 2-1).

Dénomination	Gamme de longueur d'onde [\AA]
Neutron froid	30 - 3
Neutron thermique	3 - 1
Neutron chaud	1 - 0.4

Tableau 2-1 : différentes gammes de longueur d'onde pour les neutrons froids, thermiques et chauds.¹⁷⁴

D20 est un diffractomètre de haute intensité à deux axes avec résolution variable. Il a 3 monochromateurs différents (Carbone pyrolytique graphite, Cu et Ge). Il est équipé aussi d'un détecteur rempli avec du gaz ^3He qui se situe à 1.471m de l'échantillon avec la gamme angulaire jusqu'à 153.6° (4m x 0.15m) (figure 2-12). Lors de ma caractérisation, le faisceau de neutrons thermiques est tout d'abord divisé en deux pour D2B et D20, puis arrive dans un monochromateur en Germanium qui permet de sélectionner l'énergie de neutron afin d'avoir une longueur d'onde adaptée. Enfin, les neutrons arrivent sur l'échantillon en poudre sous forme pastille et les faisceaux diffractés en différentes directions sont enregistrés par les détecteurs.

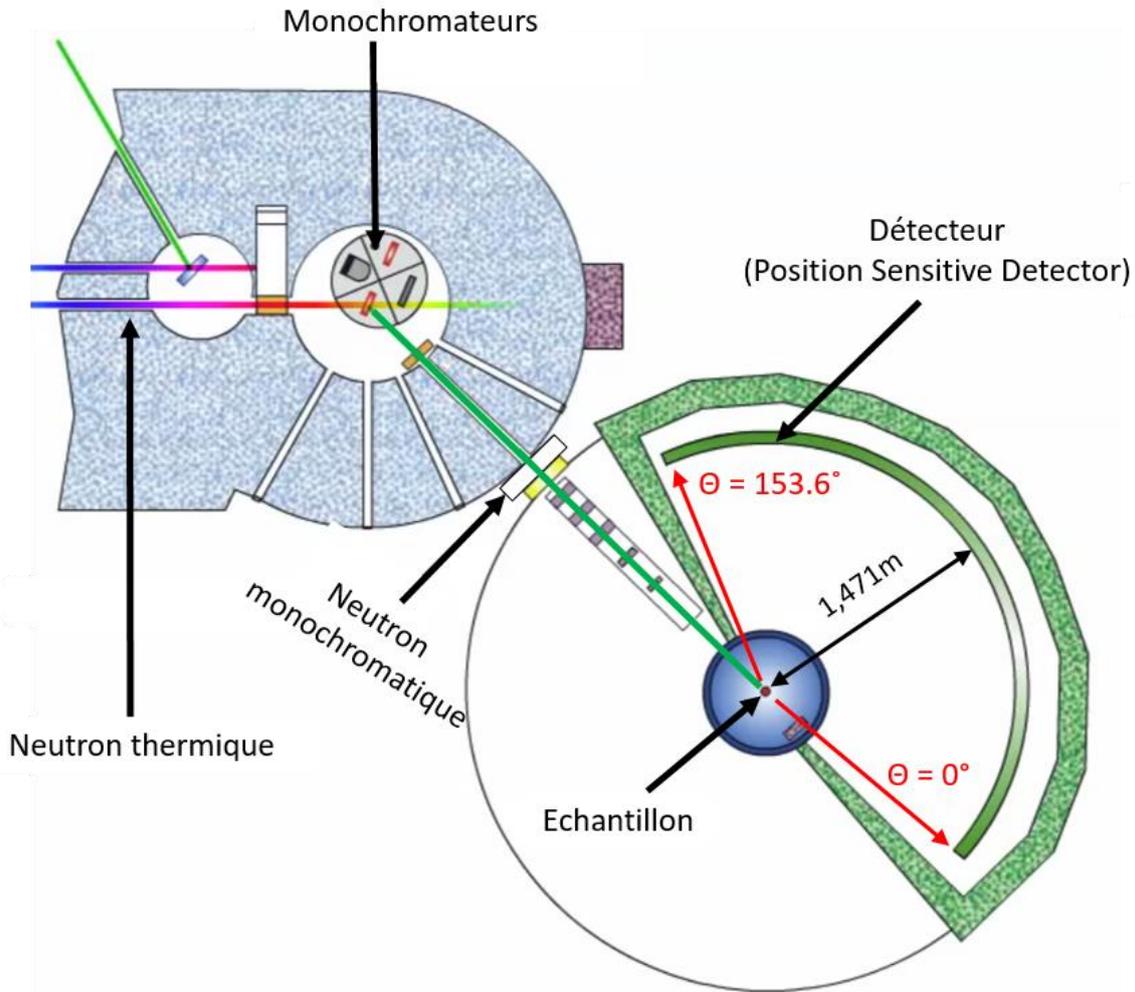


Figure 2-12 : schéma de fonctionnement du diffractomètre D20.¹⁷⁵

II.2.5. Méthode de l'affinement de profil

Les données expérimentales sont ensuite traitées par le logiciel Fullprof¹⁷⁶. Il existe 2 méthodes d'affinement de profil : méthode de Le Bail¹⁷⁷ et méthode de Rietveld.^{178, 179}

Méthode de Rietveld

Son principe consiste à affiner les paramètres structuraux du cristal et les profils des pics de Bragg par la « méthode des moindres carrés » afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré, c'est-à-dire que dans cette méthode, on minimise au maximum la valeur résiduelle :

$$M = \sum_{i=0}^n w_i (y_i - y_{ci})^2$$

Où y_i est l'intensité observée au point i , y_{ci} est l'intensité calculée au point i , $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ avec σ_i^2 : la variance de y_i observé.

y_{ci} a deux contributions, une contribution qui vient de l'intensité des pics de Bragg et une autre contribution de l'intensité due au fond continue (y_{bi})

$$y_{ci} = s \sum_k L p_k n_k |F_k|^2 \Omega_{ik} \left(\frac{2\theta_{ik} - 2\theta_{hkl}}{H_k} \right) P_k A(\theta) + y_{bi}$$

Avec

s : facteur d'échelle

k : indice de Miller hkl contribuant au point i

L_p : facteur de polarisation-Lorentz

n : multiplicité du plan cristallin

P : fonction de l'orientation préférentielle

$A(\theta)$: correction d'absorption

Ω : la fonction du profil (Gaussien, Lorentzien, Pseudo-Voigt ...) de la k ème réflexion de Bragg calculée au point i .

L'orientation préférentielle est prise en compte lorsque la distribution d'orientation des grains n'est pas aléatoire.

Au cours de l'affinement de forme et largeur des pics, la fonction de profil d'une raie est le produit de convolution d'une fonction de l'effet instrumental et du profil lié à la microstructure de l'échantillon. L'effet de l'instrument induit une fonction plutôt "gaussienne", pourtant l'effet de l'échantillon contribue à la fonction "Lorentzienne". Par exemple, lorsque le diffractomètre a une très haute résolution, sa contribution est suffisamment petite, la contribution de l'échantillon est dominante par rapport à l'instrument, par conséquent, la fonction totale est proche de la fonction Lorentzienne.

$$G(x) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{x^2} x^2\right)$$

$$L(x) = \frac{2}{\pi H} \left(\frac{1}{1 + \frac{4}{H} x^2} \right)$$

On utilise en général la fonction de Pseudo-Voigt (convolution de G et L) pour réduire le temps de calcul :

$$PV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$$

Avec :

H : largeur à mi-hauteur

η : paramètre de mélange (entre 0 et 1)

Lorsque on a une résolution moyenne et contribution de l'échantillon modéré, on considère que $H_{PV}=H_L=H_G$. Dans ce cas-là, l'évolution H est exprimé simplement par la loi de Caglioti:¹⁸⁰

$$H_G = H_L = [U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W]^{1/2}$$

U, V et W dépendent du design de l'instrument.

Mais dans le cas réel, avec un diffractomètre de haute résolution, l'information microstructurale est souvent considérée et ajoutée dans l'équation H. H_L et H_G sont donc donnés par :

$$H_G = [U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}]^{1/2}$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

Y et I_G sont introduits pour l'effet de taille de cristallites. X contient l'information sur les microdéformations. H total suit la loi de Thompson-Cox-Hastings.¹⁸¹ H total peut être exprimé sous forme de polynômes de H_G et H_L . Les informations microstructurales sont extraites à l'aide d'un standard (ex. LaB₆) :

$$H_G = [(U_I + U_E) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}]^{1/2}$$

$$H_L = (X_I + X_E) \tan \theta + \frac{(Y_I + Y_E)}{\cos \theta}$$

$$I_G = \frac{180 \cdot K \cdot \lambda}{\pi D_G}$$

$$Y_E = \frac{180 \cdot K \cdot \lambda}{\pi D_L}$$

$$\varepsilon_G = \frac{\pi}{180} \sqrt{(U_E)}$$

$$\varepsilon_L = \frac{\pi}{180} X_E$$

Avec :

D_G et D_L : taille moyenne des domaines cohérents dans le cas d'une contribution gaussienne et lorentzienne

ε_G et ε_L la valeur moyenne des microdéformation dans le cas d'une contribution gaussienne et lorentzienne

U_I, V, W, X_I, Y_I : valeurs déterminées par affinement du profil du standard.

La qualité de l'affinement est mesurée à l'aide de plusieurs critères : R-profile, R-weighted profile, R-Bragg, R-facteur, ainsi que R-e (la valeur espérée de R-weighted profile). Ils confirment si l'affinement est complet.

$$R_p = \frac{\sum_i (y_i - y_{ci})}{\sum_i y_i}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k}$$

$$R_F = \frac{\sum_k |(I_k)^{1/2} - (I_k^{calc})^{1/2}|}{\sum_k (I_k)^{1/2}}$$

$$R_e = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right]^{1/2}$$

$$(\chi)^2 = \frac{M}{(N - P + C)} = \frac{R_{wp}}{R_e}$$

Au cours de l'affinement, R_{wp} est l'indicateur très essentiel et doit être minimisé lors de l'affinement, son ordre de grandeur idéal est autour de 10%. N et P sont les nombres de points

du diagramme et du nombre de paramètres de l'affinement. C'est le nombre de contraintes entre paramètres. Au point de vue statistique, il faudrait mieux que χ^2 tend vers 1 à la fin de l'affinement.

Méthode Le Bail

Cette méthode plus simple est un type de 'Affinement de Profil avec Contraintes de Maille'. Elle n'exige pas un calcul de l'intensité via les facteurs de structures, les intensités sont des paramètres directs de l'affinement. Donc,

$$y_{ci} = \sum_k I_{hkl} \Omega_{ik} \left(\frac{2\theta_{ik} - 2\theta_{hkl}}{H_k} \right) + y_{bi}$$

Avec :

I_{hkl} : intensité intégrale de kième réflexion

Ω : la fonction de profile (Gaussien, Lorentzien, Pseudo-Voigt ...) de kième réflexion calculé au point i

y_{bi} : contribution de l'intensité dû au fond continue

Seuls les variables de "positions des raies" et de "forme des raies" sont affinées. Il vaudrait mieux commencer par un affinement de Le Bail, puis passer en Rietveld.

II.3. Spectroscopie Raman

L'effet Raman a été découvert avec la preuve expérimentale en 1928 par le physicien Chandrasekhar Venkata Raman (prix Nobel 1930) et son élève (K.S Krishnan).¹⁸² Ensuite, la recherche et l'application de la diffusion de Raman ont été beaucoup développées jusqu'à maintenant. C'est une technique qui permet de faire des analyses qualitatives ou quantitatives et aussi d'observer les modes de vibrations d'une molécule ou d'un cristal tels que l'élongation symétrique, l'élongation antisymétrique, déformation, rotation (figure 2-13). Il permet aussi d'étudier des transitions de phase en fonction de T et P, la dynamique des réseaux pour matériaux (chapitre III). La spectroscopie de Raman peut être exploitée en divers domaines. Dans le domaine des matériaux, la microspectrométrie Raman est utilisée pour contrôler la qualité des céramiques lors du moulage, la spectrométrie Raman par transformée de Fourier permet d'analyser composition, cristallinité, tacticité, réticulation des polymères. Lors de la

fabrication industrielle, le Raman permet d'effectuer contrôle-qualité, le contrôle en ligne dans les unités de fabrication (analyse des défauts), des analyses à distance en utilisant les fibres optiques. En biologie, l'analyse dans les cellules vivantes *in vivo* est réalisée par l'utilisation de la technique Raman SERS (surface enhanced Raman spectroscopy). En médecine, la spectrométrie de FI-Raman (pour éviter le phénomène de Fluorescence dans le domaine visible) est utilisé afin d'identifier les tissus biologiques et d'aider aux diagnostics dans les organes humains.¹⁸³

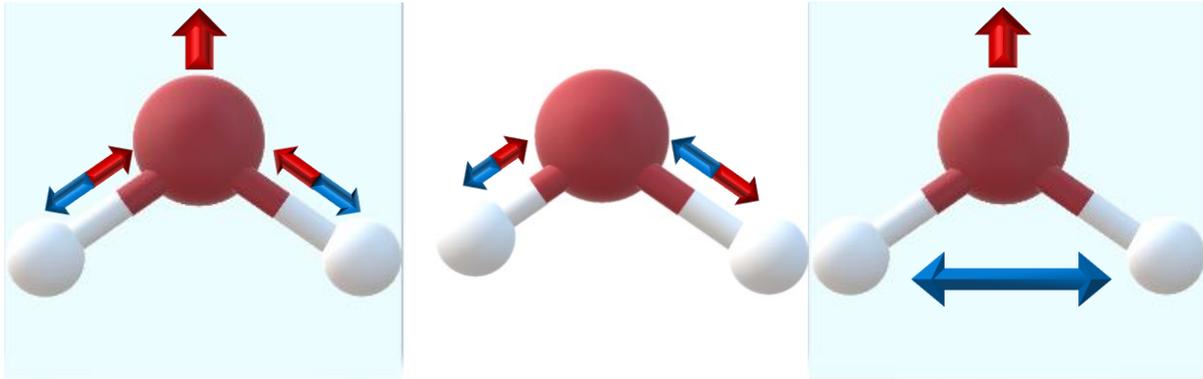


Figure 2-13 : exemple des modes vibrationnel normaux d'une molécule d'eau : élongation symétrique, élongation asymétrique et pliage angulaire

II.3.1. Théories et principes

Une source laser de radiation électromagnétique monochromatique est utilisée pour exciter un échantillon, une grande fraction de photons est réfléchié ou absorbée, le reste est diffusé dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart a la même fréquence que celle du rayonnement excité (ν_d (fréquence de diffusion) = ν_0 (rayonnement excité)), cette diffusion élastique sans changement de fréquence est appelée la diffusion Rayleigh. Une petite partie de photons (environ 1 photon sur 10^7 photons) sont diffusé inélastiquement avec les écarts de fréquences, ce qui correspond à l'effet Raman.

Le mécanisme quantique de l'effet Raman peut être décrit de manière suivante (figure 2-14) : lors de la diffusion, un matériau est excitée en état intermédiaire virtuel dont le niveau d'énergie est plus bas que l'état électronique excité réel, puis redescend sur un niveau vibrationnel réel dans l'état électronique fondamental. Il existe deux types de diffusion Raman :

1. La diffusion Raman Stokes est observée lorsque $\nu_d < \nu_0$. L'état vibrationnel final de la molécule est moins énergétique que l'état vibrationnel initial.
2. Au contraire, la diffusion Raman anti-Stokes ($\nu_d > \nu_0$) apparait lorsque l'état vibrationnel final de la molécule est plus énergétique que l'état vibrationnel initial.

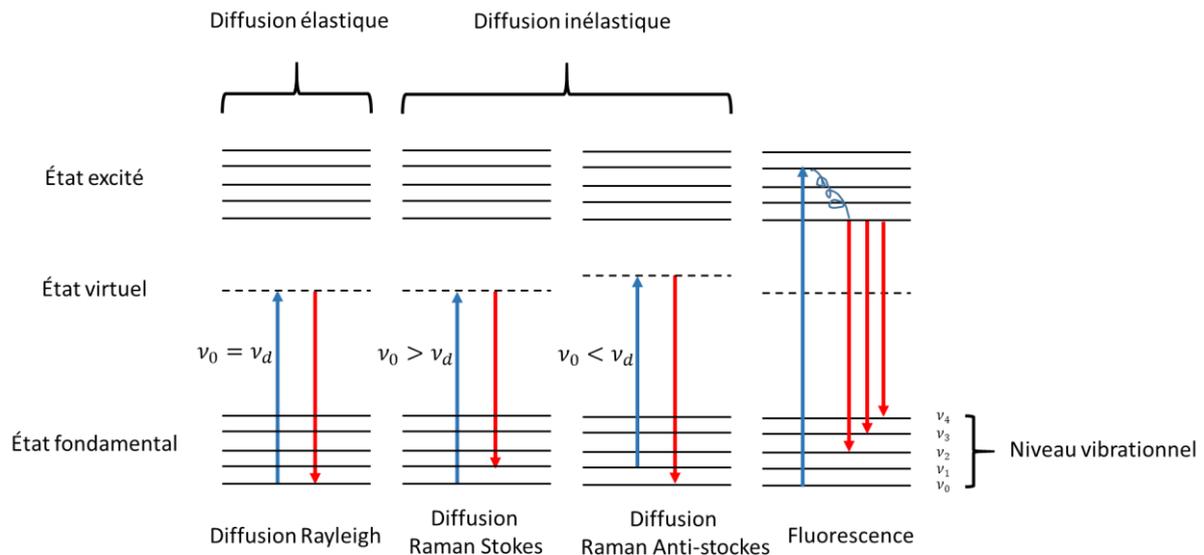


Figure 2-14 : Principe de la spectroscopie de Raman

Le ratio de l'intensité entre les diffusions Stokes et anti-Stokes peut être exprimé par :¹⁸³

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left(\frac{\nu_0 - \nu_R}{\nu_0 + \nu_R} \right)^4 \exp\left(\frac{h\nu_R}{K_B T}\right) \gg 1$$

avec K_B Constante de Boltzmann ($1,380658 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$)

T Température thermodynamique absolue

ν_R $\nu_0 - \nu_d$

A 293K, la diffusion anti-Stokes est moins intense que la diffusion Stokes car le niveau de basse énergie est plus peuplé que celui de haute énergie, ce qui conduit à choisir les bandes Stokes pour étudier le Raman classique.

Dans le domaine de la spectroscopie Raman, le nombre d'onde $\bar{\nu}$ (exprimé en cm^{-1}) est préférentiellement utilisé à la place de la fréquence :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Avec c : vitesse de lumière et λ : longueur d'onde du rayonnement

Un spectre Raman est présenté souvent par l'écart de nombres d'ondes (exprimé en cm^{-1}) entre la raie Raman et la raie Rayleigh (Le nombre d'onde relatif) :

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{Rayleigh}} - \bar{\nu}_{\text{Raman Stokes}}$$

On parle toujours d'un spectre Raman conventionnel. Mais il existe aussi des effets Raman de résonance et phénomène fluorescence. L'effet Raman de résonance est caractérisé par une exaltation des intensités de certains pics. Elle s'observe dans le spectre lorsque la longueur d'onde excitatrice est proche de celle de la transition électronique de la molécule. Cet accroissement de l'intensité résulte d'un couplage des transitions vibrationnelles et électroniques. Lorsque l'on applique les différentes radiations excitatrices, les effets de résonance permettent d'étudier et observer sélectivement la vibration de différents chromophores absorbant à des longueurs d'onde différentes dans un mélange complexe ou une solution diluée. Parfois, un spectre intense de très large bande (fluorescence) est observé et cachent les faibles raies Raman conventionnelles, donc, il faut choisir un bon laser par exemple dans le proche infrarouge pour réduire maximum la fluorescence.

Règle de sélection

En diffusion Raman, le champ électrique du laser \vec{E} de fréquence ν_0 peut induire un moment dipolaire d'une molécule ou d'un matériau oscillant à la fréquence ν_0 : \vec{P}_{mn} qui est exprimé par l'équation

$$\vec{P} = \bar{\alpha}\vec{E}$$

\vec{E} : champ électrique qui s'écrit sous la forme si on prend en compte son oscillation

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$\bar{\alpha}$: tenseur de polarisabilité de rang 2 qui oscille avec le mouvement de vibration à la fréquence ν_R

$$\bar{\alpha} = \alpha_0 + [\alpha'] \cos(2\pi\nu_R t)$$

α_0 est la polarisabilité de la molécule ou du matériau à l'état équilibre et $[\alpha']$ est l'amplitude de la vibration.

En appliquant la formule de trigonométrie :

$$\cos x \cdot \cos y = \frac{1}{2} (\cos(x+y) + \cos(x-y))$$

L'équation devient

$$\vec{P} = \vec{E}([\alpha]_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}[\alpha'] \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_R)t + \frac{1}{2}[\alpha'] \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_R)t)$$

Le premier terme de cette équation représente la diffusion Rayleigh alors que les deux derniers représentent respectivement la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes.

Lorsqu'une molécule vibre sous effet Raman, la polarisation $\bar{\alpha}$ est aussi une fonction de la coordonnée normale Q de la molécule :

$$\bar{\alpha} = [\alpha]_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) Q$$

Donc,

$$\vec{P} = \vec{E}([\alpha]_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) Q \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_R)t + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) Q \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_R)t)$$

Ces vibrations apparaissent dans la spectroscopie Raman seulement dans le cas où la diffusion Raman induit la variation de la polarisabilité au cours de vibration non nulle, c'est-à-dire : $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) \neq 0$.

II.3.2. Spectromètre Raman

Un dispositif Raman comprend en général :¹⁸⁴

- Une source de laser. Des lasers diode ou à gaz sont le plus souvent utilisés. Ils fournissent un faisceau intense, étroit et polarisé rectilignement.
- un porte-échantillon
- Un microscope optique couplé avec spectromètre qui permet à la fois de focaliser un faisceau laser incident sur l'échantillon et collecter la lumière diffusée par l'échantillon
- Un spectromètre dispersif (double ou triple monochromateur) lié à un système de détecteur sensible (détecteur CCD).
- Une électronique pour l'acquisition et le traitement des données.

Il existe deux modèles de spectromètre dans nos laboratoires : Horiba Jobin-Yvon LabRAM ARAMIS IR2 et Horiba Jobin-Yvon T64000.



Figure 2-15 : spectromètres Horiba Jobin-Yvon LabRAM ARAMIS IR2 et Horiba Jobin-Yvon T64000.

Le spectromètre LabRAM ARAMIS IR2 spectromètre combine spectromètre Raman et FTIR. Il possède un microscope Olympus, un CCD refroidi par thermocouple à effet Peltier, ainsi que le porte-échantillon xyz-motorisée pour son module Raman. Il permet d'obtenir un spectre Raman in situ rapide avec 3 longueurs d'onde d'excitation à 473 (laser diode bleu), 633 (laser Hélium Néon) et 785 nm (laser diode proche Infrarouge).

Les spectres Raman de l'expérience sur Bi sous pression ont été obtenus avec le spectromètre Horiba Jobin-Yvon T64000 équipé d'un triple monochromateur. C'est un spectromètre de haute performance couplé à un système confocal et à un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide, qui permet de faire des mesures à très basse fréquence ($< 5 \text{ cm}^{-1}$) avec une large gamme de laser de UV à NIR, ex, laser Ar^+ (514 nm), laser diode (659nm et 785nm), laser diode proche

Infrarouge (785 nm). Il permet aussi d'obtenir un spectre de très haute résolution ($< 0.15 \text{ cm}^{-1}$) pour la longueur d'onde plus grande et d'effectuer les expériences en température ($-273^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$) et en pression (jusqu'à 30 GPa)

II.3.3. Spectroscopie Raman sous pression

Dans un cristal, l'effet Raman provient de l'interaction de phonons avec le nuage électronique et la liaison du cristal. Donc, à partir des raies et des bandes, on va pouvoir caractériser la composition et la structure du cristal ainsi que leurs symétries (différents modes de vibration). La spectroscopie Raman couplée avec une cellule à enclume de diamant nous permet d'étudier in situ l'évolution de la structure ou de la dynamique du réseau (ex : changements de coordinence, mouvements des atomes) en fonction de la pression.

L'expérience sous pression est réalisée avec le spectromètre Horiba Jobin-Yvon T64000 avec la CED placé sous l'objective du microscope. L'expérience était effectuée sous deux conditions : une avec gaz Ar comme milieu transmetteur de pression (condition quasi hydrostatique), une autre sans milieu transmetteur de pression. Afin de bénéficier l'effet Raman de résonance et afin d'éviter le phénomène de fluorescence, les lasers diodes de 659.4nm et 785.55 sont choisies pour toutes les compressions, le laser de Ar de 514.532 est utilisé pour certaines décompressions.

Si un chevauchement des pics de rotation de N_2 et O_2 d'air du chemin optique du microscope et du bismuth est observé dans les spectres obtenus, ils sont ensuite traités par déconvolution avec le logiciel PeakFit : on les ajuste en utilisant des fonctions gaussiennes. Il s'agit un logiciel qui permet déterminer la position des pics, reconnaître automatiquement les pics superposés et ajuster précisément les spectres. On ajoutait manuellement les pics d'air connu, puis ajustait les spectres afin de trouver les positions exactes des modes de bismuth sous différentes pressions.

II.4. Mesure de résistivité électrique et coefficient de Seebeck

La résistivité électrique moyenne de l'échantillon est mesurée en utilisant la méthode Van der Pauw.¹⁸⁵ Cette technique permet aussi de mesurer le coefficient Hall. Pour que la méthode Van der Pauw soit fiable, certaines conditions doivent être respectées :

1. l'échantillon doit être plat, uniforme isotrope, homogène et de faible épaisseur.
2. l'échantillon n'a pas de trous isolés.

3. la surface des contacts doit être petit, au moins un ordre de magnitude plus petit que la surface de l'échantillon.

4. les quatre contacts doivent être placés au bord de l'échantillon.

Le principe consiste à envoyer un courant I entre deux contacts et de mesurer une tension V entre les deux autres contacts (figure 2-16). Le courant I et la tension V ne doivent pas se croiser. Quatre mesures sont réalisées en effectuant une permutation circulaire entre les différents contacts ($I_{AB}V_{CD}$; $I_{BC}V_{DA}$; $I_{CD}V_{AB}$; $I_{DA}V_{BC}$). La résistance électrique de chaque mesure R peut être calculé à l'aide de la loi d'ohm, ce qui nous permet de calculer ensuite la résistance moyenne $R_{moyenne}$ de matériaux. Ainsi, la résistivité électrique de l'échantillon peut être calculé via $R_{moyenne}$ en appliquant l'équation de Van der Pauw

$$\rho = \frac{\pi e R_{moyenne}}{\ln 2} f$$

Avec :

e : épaisseur de l'échantillon

f : facteur de correction qui dépend de $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$

Dans le cas d'un échantillon symétrique et isotrope, on a $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$, donc $f = 1$.

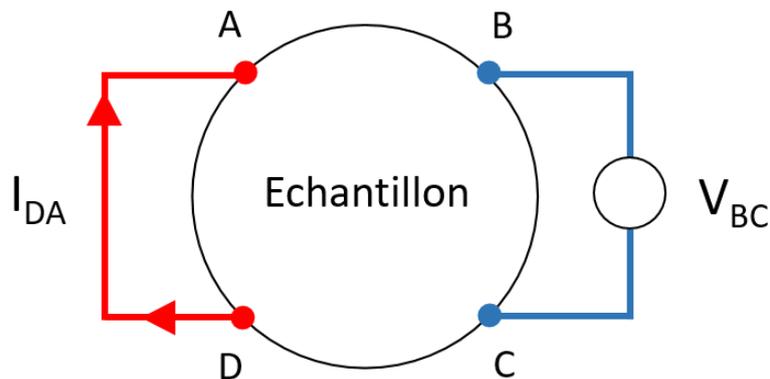


Figure 2-16 : Principe de la méthode Van der Pauw (mesure $I_{DA}V_{BC}$).

Le coefficient de Seebeck de l'échantillon peut être mesuré avec la méthode pointe chaude. Il s'agit de mesurer la différence de tension (ΔV) entre deux pointes de mesure qui permet de créer un gradient de température ($T_c - T_f$) en augmentant la température à la pointe chaude (figure 2-17). La valeur de coefficient de Seebeck peut être calculée en traçant la courbe $S =$

$\Delta V/\Delta T$. Au cours des mesures de S pour les échantillons en gros volume (Bi/MFI et Bi/nanotubes), la température de pointe froide était la température ambiante (21°C) et la température de pointe chaude a été augmentée de 50°C à 70°C avec un pas de 5°C. C'est une méthode non précise qui présente certainement des erreurs de mesure.

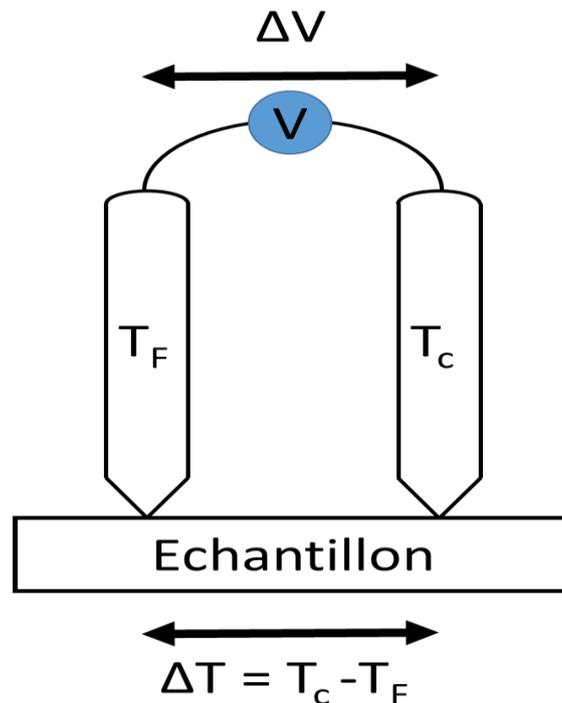


Figure 2-17 : Principe de la méthode de la pointe chaude.

II.5. Microscopie électronique à balayage et EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très utilisée en caractérisation. Elle permet d'observer la topographie de surface de l'échantillon et analyser la composition chimique en balayant progressivement la surface de l'échantillon.¹⁸⁶

Lorsqu'un faisceau électronique très fin produit par l'instrument se focalise sur l'échantillon, l'échantillon subit plusieurs interactions de type élastique et inélastique avec lui (figure 2-18) et ensuite émet des faisceaux électroniques et électromagnétiques suivantes :

1. Emission électronique rétrodiffusée. Il s'agit d'une interaction quasiment élastique avec le noyau qui est sensible au numéro atomique Z , donc les atomes lourds réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées des atomes lourds apparaîtront plus

brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.¹⁸⁷

2. Emission électronique secondaire qui est issue d'une ionisation par éjection électronique. Ces électrons possèdent généralement une plus faible énergie que précédemment. Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. Les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon et donc permettent d'obtenir des images contenant l'information sur la topographie de l'échantillon.

3. Emission électronique Auger et rayon X. Elle peut être expliquée par le phénomène de désexcitation entre l'énergie excitée induite par l'interaction inélastique et l'énergie de départ. L'émission de rayons X dépend de la nature de l'atome et donc est à la base de l'analyse dispersif en énergie de rayons X (EDX).

4. Emissions électromagnétiques (cathodoluminescence) dont la différence énergétique est proche de celle pour la lumière visible.

Un microscope électronique à balayage est constitué de plusieurs parties : une colonne électronique composée des lentilles électromagnétiques et d'un canon électronique qui permet de produire un faisceau électronique très fin, un porte-échantillon, des détecteurs des émissions électroniques et électromagnétiques, un système de visualisation ainsi que le système de traitement des données. En général, ce microscope est équipé aussi d'un spectromètre de l'analyse dispersif en énergie des rayons X. Elle permet la microanalyse élémentaire locale sur l'échantillon. Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est le microscope de modèle MEB FEG FEI Quanta 200 (figure 2-19).

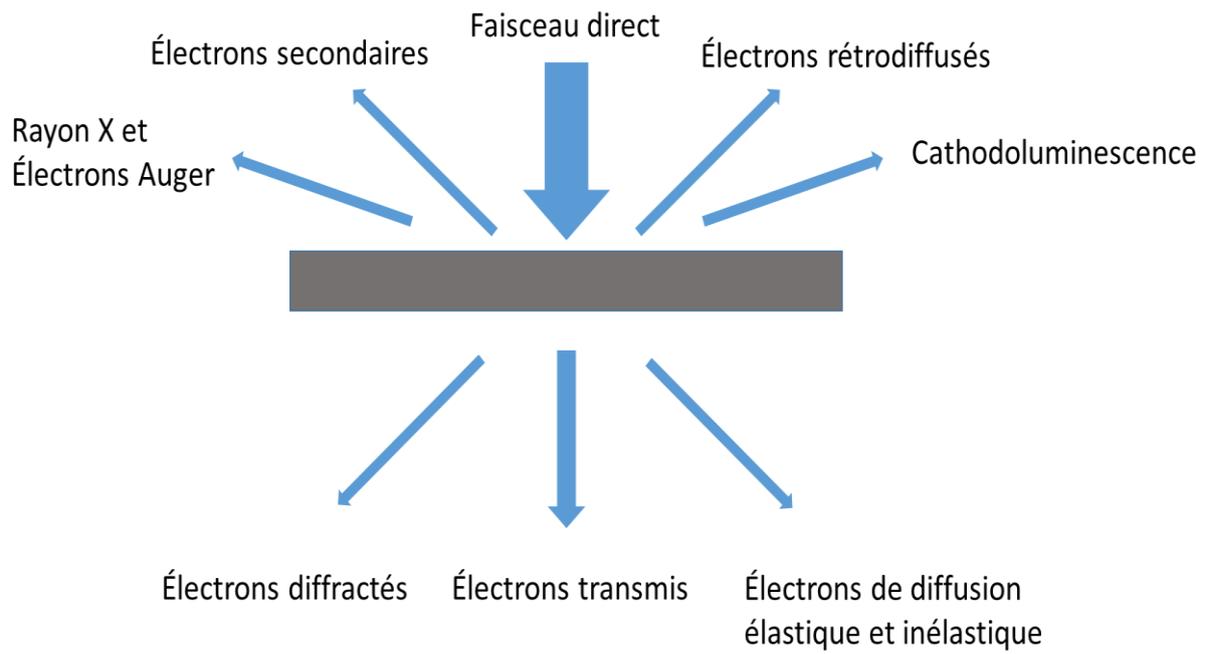


Figure 2-18 : Interactions électrons – matière en microscopie électronique.

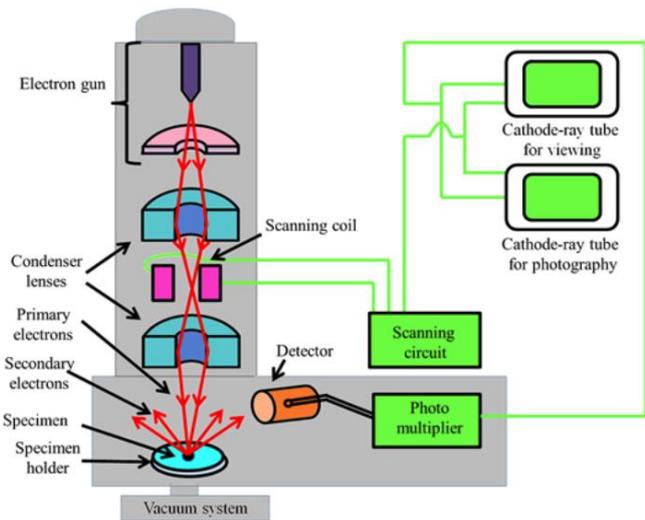
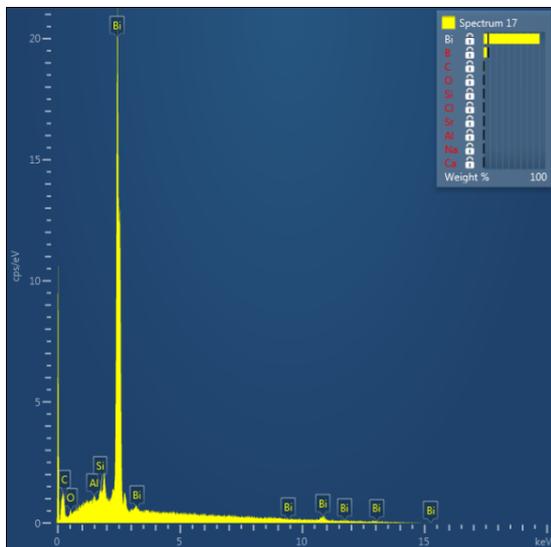
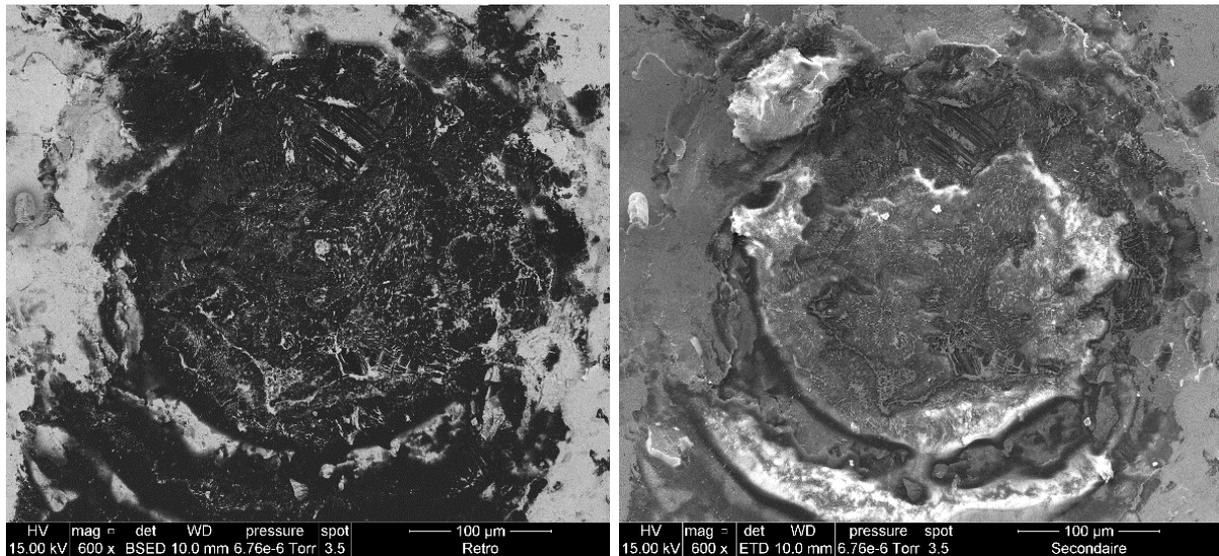


Figure 2-19 : des exemples d'une analyse électronique rétrodiffusée, d'une analyse électronique secondaire et une analyse dispersif en énergie de rayon X. Schéma des éléments constituant d'un microscope électronique à balayage.¹⁸⁸

II.6 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est une technique indispensable pour l'étude des matériaux en couche mince avec la résolution à l'échelle atomique. Il permet de déterminer la composition chimique local et la taille d'un petit objet. Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon pour obtenir une image globale ou le cliché de diffraction, elle nécessite les échantillons en tranche mince afin de laisser transmettre les électrons. La résolution d'instrument est déterminée par

l'aberration des lentilles. Le schéma d'une microscopie électronique en transmission typique est décrit dans la figure 2-20.

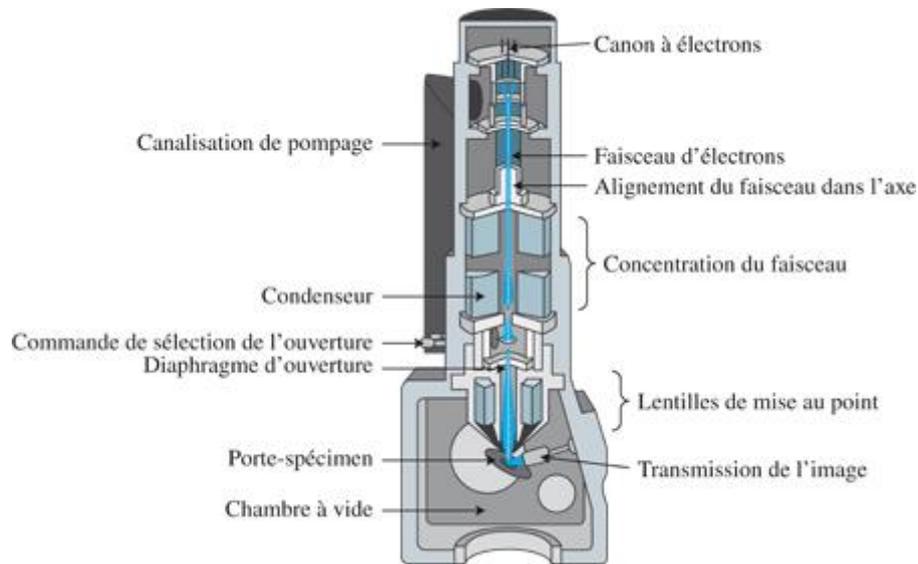


Figure 2-20 : schéma d'un microscope électronique en transmission typique.¹⁸⁹

II.6.1. Microscopie électronique à balayage en transmission

Il existe un autre mode qui est similaire que au précédent, la différence consiste à focaliser le faisceau électronique en une sonde électronique très fine en balayant l'échantillon, l'image est donc formée point par point. La résolution dépend de la taille de la sonde électronique focalisée. Le mode STEM est particulièrement bien adapté à l'analyse chimique.¹⁹⁰ Le canon à électron sous vide pour ce mode est composé de plusieurs parties (figure 2-21):¹⁹¹

- Un canon à électron qui permet de former un faisceau électronique
- Des lentilles magnétiques qui servent à condenser et focaliser la sonde (condensateur)
- Une bobine de balayage pour balayer l'échantillon
- Plusieurs détecteurs (high angle annular dark field : HAADF, BF : bright field, DF : dark field, EDX ou EELS : détecteur de pertes d'énergie des électrons). On peut donc effectuer une analyse chimique et obtenir la composition chimique ou la structure électronique locale de l'échantillon.

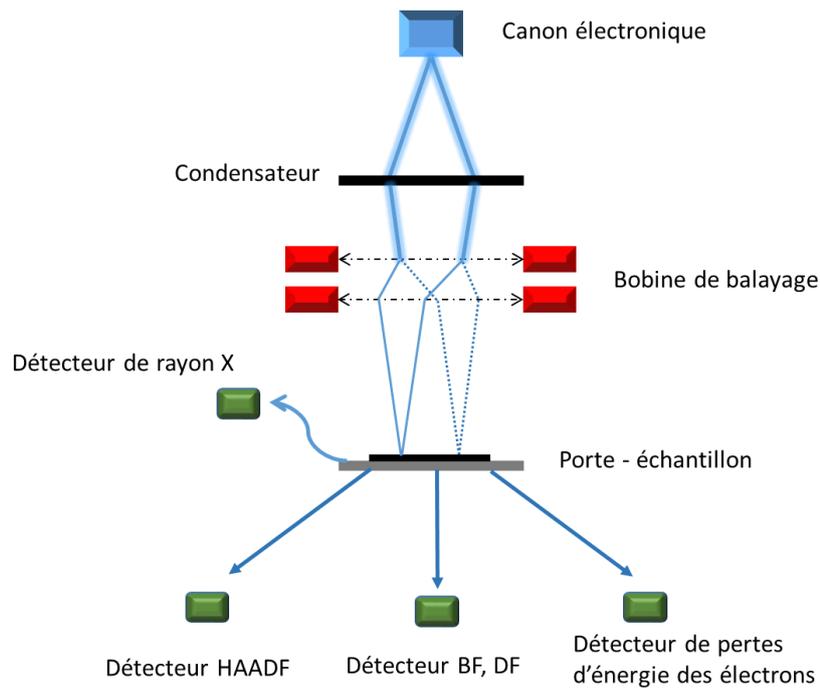


Figure 2-21 : schéma de principe d'un mode de STEM

II.6.2. Formation d'image

La formation de l'image peut se faire en champ clair ou en champ sombre (Figure 2-22).

A) *champ clair (bright field)*

Dans ce mode, le diaphragme sélectionne uniquement le faisceau transmis par l'échantillon et les images sont formées uniquement par les électrons transmis et non diffractés. Les éléments de l'échantillon diffractant fortement le faisceau (ex. les éléments lourds) présentent une zone plus sombre.

B) *champ sombre (dark field)*

Dans ce cas, le diaphragme dans le plan focal sélectionne uniquement un faisceau électronique diffracté à un angle particulier pour former l'image. Les zones de l'image qui diffractent à d'autres angles différents apparaissent sombres, donc ce mode permet d'observer des défauts cristallins, l'orientation des grains voire la taille de cristallites.

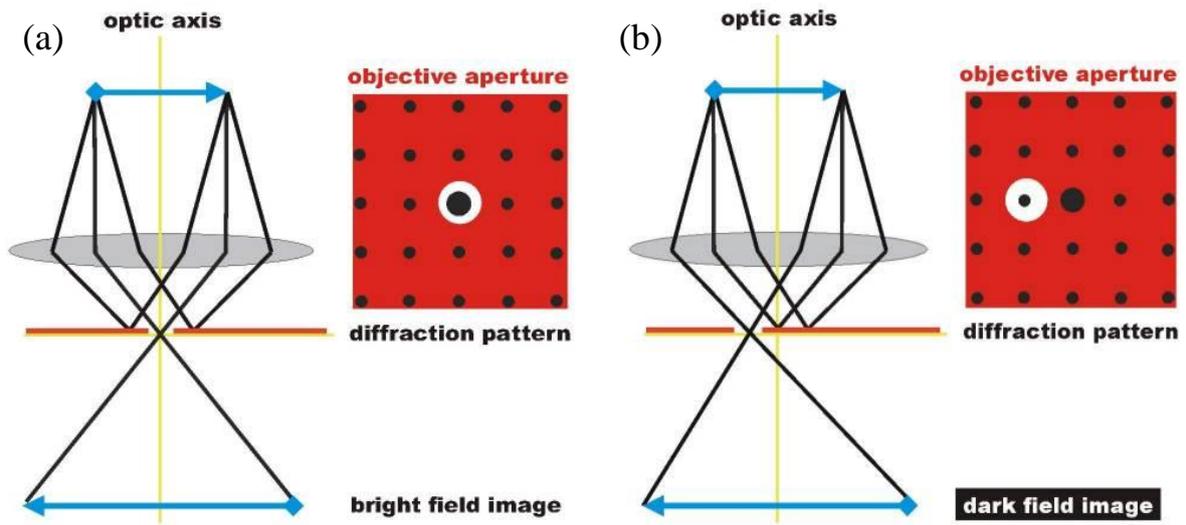


Figure 2-22 : schéma de mode en champ clair (a) et champ sombre (b).¹⁹²

Nous utilisons un MET FEG JEOL 2200 FS – 200 KV qui est équipé d'une caméra de modèle CCD GATAN USC avec 4092×4092 pixels et d'un canon électronique de 200 kV. Sa révolution peut atteindre à 0.1 nm en Mode STEM dont le diamètre de sonde est environ 1 nm.

Chapitre III Etude de Bi sous pression par spectroscopie Raman

Sommaire

<i>III.1 Introduction</i>	78
<i>III.2 Préparation et protocole</i>	78
<i>III.3 Résultats et discussion</i>	80
<i>III.4 Conclusion</i>	94

Chapitre III Etude de Bi sous pression par spectroscopie Raman

III.1 Introduction

Comme on a vu précédemment, il existe plusieurs phases de Bi sous pression qui présentent différentes structures cristallines. Mais il y a toujours des incertitudes sur la stabilité et les propriétés vibrationnelles des phases (Bi-II', Bi-III, Bi-IV) à hautes pressions.

Jusqu'à présent, seules les expériences de spectroscopie de Raman pour les phases de basse pression (Bi-I⁵⁹⁻⁶¹ et Bi-II⁶²) ont été effectuées. A cause de la nature de Bi (Bi-I semi-métallique, phases hautes pressions métalliques), il est difficile de mesurer le spectre Raman pour la phase haute pression Bi-III. Donc le but essentiel de ce travail est de réaliser des mesures des spectres Raman pour les phases I, II et V, puis de mesurer le spectre Raman pour Bi III en augmentant la pression jusqu'à 9,5 GPa à température ambiante. Ces spectres Raman mesurés pourraient nous permettre d'identifier les phases de Bi dans les échantillons élaborés (Bi/MFI et Bi/nanotubes).

Häussermann *et al*¹⁹³ ont calculé la stabilité (l'enthalpie de formation et la variation de volume en fonction de la pression) et les structures électroniques (par exemple la densité d'états électroniques) pour les phases I, II, III et V à 0 K avec les calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) à l'aide du programme VASP. Deux articles^{194, 195} ont étudié la stabilité des phases hautes pressions du Bi incluant la phase Bi-IV par calculs DFT avec le code VASP. Donc, dans ce chapitre, un autre but sera d'utiliser les calculs DFT afin d'étudier la stabilité et la dépendance en pression de différentes structures cristallines de Bi ainsi que la dynamique de réseaux des structures.

III.2 Préparation et protocole

Les expériences Raman sous pression ont été réalisées avec un spectromètre Horiba Jobin-Yvon T64000 en configuration triple monochromateur. Avec cette configuration, le spectromètre peut mesurer des spectres de haute résolution pour des nombres d'onde aussi bas que 10 cm⁻¹. La cellule enclume diamant (CED) utilisée est une CED à membrane qui a été développée par l'Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (IMPMC) avec des diamants de type Boehler-Almax (diamètre = 3,10 mm, ouverture 70°). L'échantillon est chargé dans un joint en acier inox avec un trou de diamètre de 150 µm et une épaisseur de la partie indentée de 50 µm. La pression in situ est déterminée à l'aide de Rubis¹⁹⁶ (Pressure by Ruby Luminescence)

en mesurant la raie de fluorescence de l'ion Cr^{3+} . L'expérience était effectuée sous deux conditions. La première condition est la poudre de Bi seule sans milieu transmetteur de pression (condition non hydrostatique). L'amplitude du gradient de pression dans le joint était ainsi légèrement plus grand sous cette condition (20 %). Dans la deuxième condition, les morceaux de Bi sont chargés cryogéniquement dans Ar qui a été utilisé comme milieu transmetteur de pression, c'est une condition quasi hydrostatique parce que Ar solidifie vers 1,5 GPa (figure 3-1). L'argon a été choisi parce que son écart-type de pression est toujours inférieur à 0,1 GPa (faible gradient) dans la gamme de pression de travail ($<10\text{GPa}$).¹⁹⁷ Du coup, l'amplitude du gradient de pression dans cette condition est environ 1 %. Afin d'éviter l'effet Raman résonant et le phénomène de fluorescence, les lasers diodes de 659,40 nm et 785,55 nm sont choisis pour toutes les compressions, le laser d' Ar^+ ionisé de 514,532 nm est utilisé pour certaines décompressions. Le temps de l'acquisition a duré 20 minutes pour chaque spectre Raman dans les deux conditions. Un chevauchement des pics de rotation des molécules de N_2 et d' O_2 contenues dans l'air et ceux du bismuth est observé dans les spectres obtenus sous pression hydrostatique. Donc, ils sont ensuite traités avec le logiciel PeakFit et ajustés avec des fonctions de type Gaussienne (Figure annexe-1). On ajoute manuellement les pics de N_2 et d' O_2 connus, puis on ajuste les spectres afin de trouver les positions exactes des raies du bismuth sous différentes pressions.

Les calculs DFT ont été effectués par R. Viennois avec le code VASP en utilisant l'approximation GGA (PBE). Les volumes de différentes phases sont normalisés par la volume de Bi I V_0 à pression ambiante et la différence de l'enthalpie de la formation ΔH est la différence entre l'enthalpie de la phase donnée de Bi (H_0) et l'enthalpie de Bi I. Afin de réaliser les calculs de dynamique des réseaux, la méthode directe a été utilisée via le code de Parlinski¹⁹⁸.

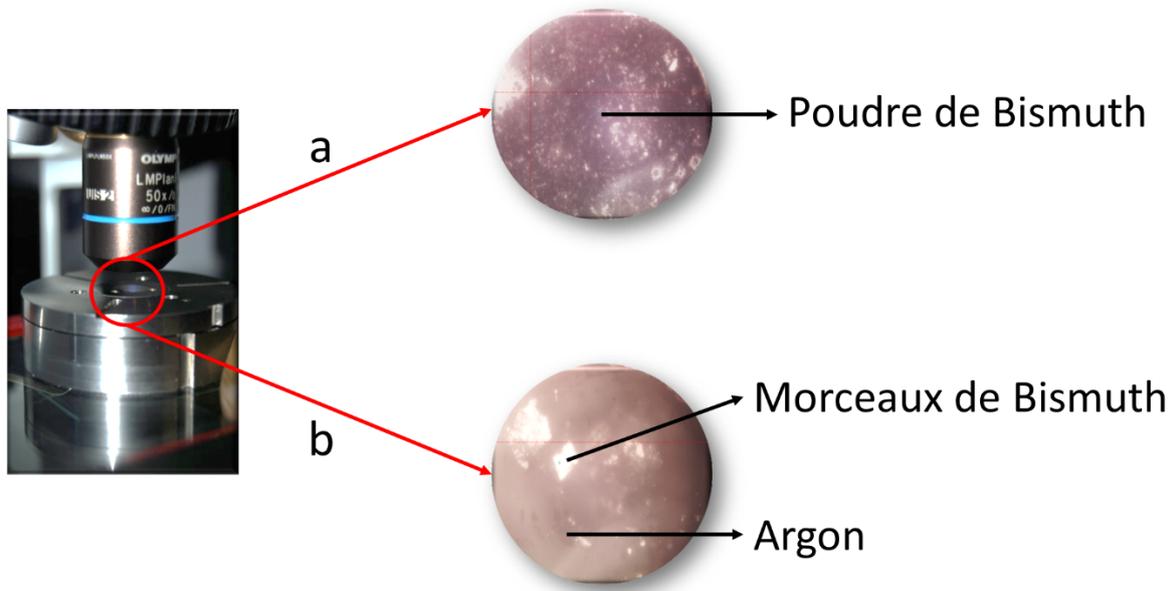


Figure 3-1 : Deux conditions expérimentales, a) Poudre de Bi (condition non hydrostatique), b) Morceaux de Bi sous Ar (condition quasi hydrostatique).

III.3 Résultats et discussion

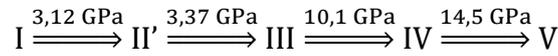
Selon les calculs DFT, les paramètres de maille pour Bi I sont $a = 4,7977 \text{ \AA}$, $\alpha = 56,9729^\circ$, $V = 36,225 \text{ \AA}^3$ et $z = 0,23473$. Si on les compare avec les valeurs expérimentales : $a = 4,7236 \text{ \AA}$, $\alpha = 57,35^\circ$, $V = 34,985 \text{ \AA}^3$ et $z = 0,23407$ à la température $4,2 \text{ K}^{199}$, on constate que les paramètres de maille et le volume calculés avec la fonction GGA sont légèrement plus grands que ceux expérimentaux.

Les variations de volume et les enthalpies de formation ΔH en fonction de la pression ont aussi été calculés pour différentes phases de Bi et sont montrés dans la figure (figure 3-2). Cela permet d'évaluer la stabilité des différentes structures.

Ces dépendances de pression pour les ΔH des phase I, II, III et V calculées ont une bonne concordance avec les résultats de Haussermann¹⁹³ ainsi que ceux de Amsler et ses collègues^{6,7}. Afin de confirmer la structure proposée par McMahon *et al*²³ pour Bi III, l'enthalpie de formation H a été calculée pour la structure proposée par McMahon avec l'approximation d'une structure commensurable de Haussermann *et al*¹⁹³. Dans ce cas, on a le ratio des paramètres de maille c de la structure hôte (host en anglais) et de la structure « invitée » (guest en anglais) suivant : $c_H / c_G = 4/3 = 1,3333$. Cette valeur est proche de la valeur expérimentale $c_H / c_G =$

1,309(1).²³ En effet, le calcul de la phase Bi-III avec la structure incommensurable serait trop compliqué.

A partir des enthalpies de formation calculées, on peut connaître les pressions de transition de phase à 0 K (figure 3-2) :



Les pressions de transition de phase dans les spectres Raman ont été trouvées à température ambiante :



On voit que les calculs DFT ont surestimé la pression de 20 % par rapport aux valeurs expérimentales sous condition quasi hydrostatique.

Les calculs montrent que la phase II', qui est similaire à la structure quadratique centrée de β -Sn, est plus stable que la phase II dans les calculs à 0 K. Puis la phase II qui est stable dans le diagramme de phase n'est jamais stable dans les calculs car son enthalpie de formation est plus grande que celles des phases III, IV et V au-dessus de 3 GPa. Amsler *et al*²⁰⁰ ont trouvé avec les calculs DFT que la phase II est stable à 0K entre 2,9 and 3,16 GPa, ce qui n'est pas semblable à nos calculs. Cependant, il n'a pas pris en compte la phase II'. En plus, la phase IV commence à être stable à 8.9 GPa d'après ses calculs au lieu de 10.1 GPa dans nos résultats et la phase V est stable après 13 GPa. Comme les calculs DFT ont été effectués à 0K, il est mieux de les comparer avec le diagramme de phase de Bi à basse température. Le domaine de pression de stabilité pour phase II devient petit lorsque la température diminue. Selon certains articles^{29, 31}, le phase I peut être transformé directement à phase III à 0K. Cette pression est estimée par l'extrapolation à 0K et est environ 3 GPa (> 3GPa) qui est proche de 3,37 GPa.

La phase IV est une phase de haute température et haute pression (avec trois points triples : 2,15 GPa, 182°C ; 3,8 GPa, 296°C ; 5,4 GPa, 175°C²⁹) dans le diagramme de phase mais dans les calculs DFT, Bi IV est plus stable que la phase Bi-III à partir de 10,1 GPa à 0K.

La phase V est considérée comme stable à 14,5 GPa dans les calculs à 0K. Cependant dans le diagramme de phase, la phase V est une phase de haute pression qui est stable à 7,67 GPa à 25°C²⁹. En plus, cette pression de stabilité calculée est proche des résultats apportés dans les articles de Haussermann *et al*¹⁹³ et Amsler *et al*²⁰⁰.

Les variations de volume calculées sont comparées avec les résultats expérimentaux obtenus dans l'article de McMahon et al²³ et Akselrud et al¹⁷. On observe un assez bon accord semi-quantitatif : on remarque qu'ils sont cohérents mais il y a quelques incohérences au niveau des pressions de transition (ex. : Bi II à 2,54 GPa) parce que les calculs DFT sont effectués à 0K mais les expériences ont été réalisées à la température ambiante.

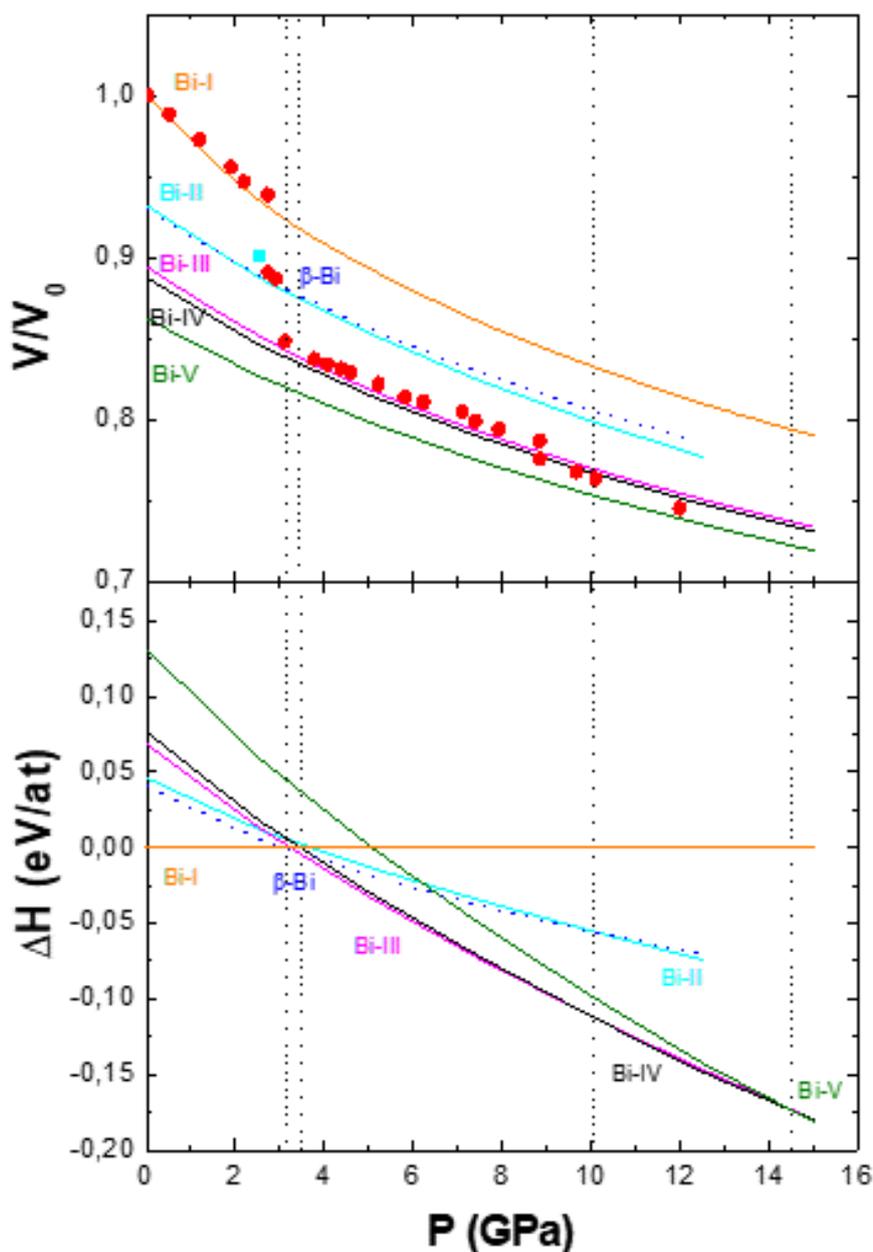


Figure 3-2 : Les variations de volume et les enthalpies de formation ΔH en fonction de la pression pour différentes phases de Bi : les points rouge représentent les données expérimentales apportées dans les travaux précédents.^{17, 23}

La dynamique des réseaux des différentes phases de Bi sous pression a été ensuite étudiée par la spectroscopie Raman. On aborde donc les règles de sélection pour les modes vibrationnels qui dépendent de la structure cristalline et du nombre d'atomes.

La structure de la phase I a 2 atomes par maille, et sa décomposition en représentations irréductibles vibrationnelles est $\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus A_{2u}(z) \oplus E_u(x,y)$. Les modes de symétries A_{2u} et E_u sont les modes acoustiques. Les 2 modes de symétries A_{1g} et E_g sont actifs en Raman et il n'y a pas de mode actif en infrarouge.

Pour la structure monoclinique de phase II avec 2 atomes par maille, sa décomposition en représentations irréductibles vibrationnelles est $\Gamma = 2 A_g \oplus B_g \oplus A_u(y) \oplus 2 B_u(x,z)$ dont A_u and $2B_u$ pour les modes acoustiques. Les 3 modes de symétries A_g et B_g sont actifs en Raman et elle ne possède pas de modes actifs en infrarouge.

Le décomposition en représentations irréductibles vibrationnelles de la structure II' avec 2 atomes par maille est $\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus A_{2u}(z) \oplus E_u(x,y)$. Dans ce cas, A_{2u} and E_u sont les modes acoustiques. Cette structure présente 2 modes actifs en Raman pour les symétries A_{1g} et E_g et ne présente aucun mode actif en infrarouge.

La décomposition en représentations irréductibles vibrationnelles pour la phase III (32 atomes par maille) est plus compliquée que les précédentes : $\Gamma = 6 A_{1g} \oplus 7 A_{2g} \oplus 5 B_{1g} \oplus 4 B_{2g} \oplus 13 E_g \oplus 6 A_{1u} \oplus 7 A_{2u} \oplus 5 B_{1u} \oplus 4 B_{2u} \oplus 13 E_u$. Les modes acoustiques sont de symétries A_{2u} and E_u . Il y a 28 modes actifs en Raman (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g) et 18 modes actifs en infrarouge (A_{2u} et E_u).

La décomposition en représentations irréductibles vibrationnelles pour la phase IV est $\Gamma = 3 A_g \oplus 3 B_{1g} \oplus 3 B_{2g} \oplus 3 B_{3g} \oplus 2 A_u \oplus 4 B_{1u} \oplus 4 B_{2u} \oplus 2 B_{3u}$. B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} sont les modes acoustiques, il y a 12 modes actifs en Raman de A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} ainsi que 7 modes actifs en infrarouge de B_{1u} , B_{2u} and B_{3u} .

Pour la structure V avec 1 atome par maille, le représentation irréductible est $\Gamma = F_u(x,y,z)$. Le mode F_u est un mode acoustique. C'est une structure symétrique avec 1 atome par maille qui ne possède pas de mode actifs en Raman ni de modes actifs en infrarouge. Dans le spectre Raman, seuls des modes Raman de deuxième ordre beaucoup moins intenses seront présents.

Les modes Raman calculés par DFT sont assignés dans la figure 3-3 pour les phases Bi II et III. Ils sont bien en bon accord avec les spectres mesurés. Notez que pour $P = 3,0$ GPa, il y a une

coexistence de la phase I (mode A_{1g} à $62,2 \text{ cm}^{-1}$ et mode E_g à $95,5 \text{ cm}^{-1}$) et de la phase II (mode A_g^1 à $44,7 \text{ cm}^{-1}$, mode A_g^2 à $76,3 \text{ cm}^{-1}$ et mode B_g à $81,9 \text{ cm}^{-1}$).

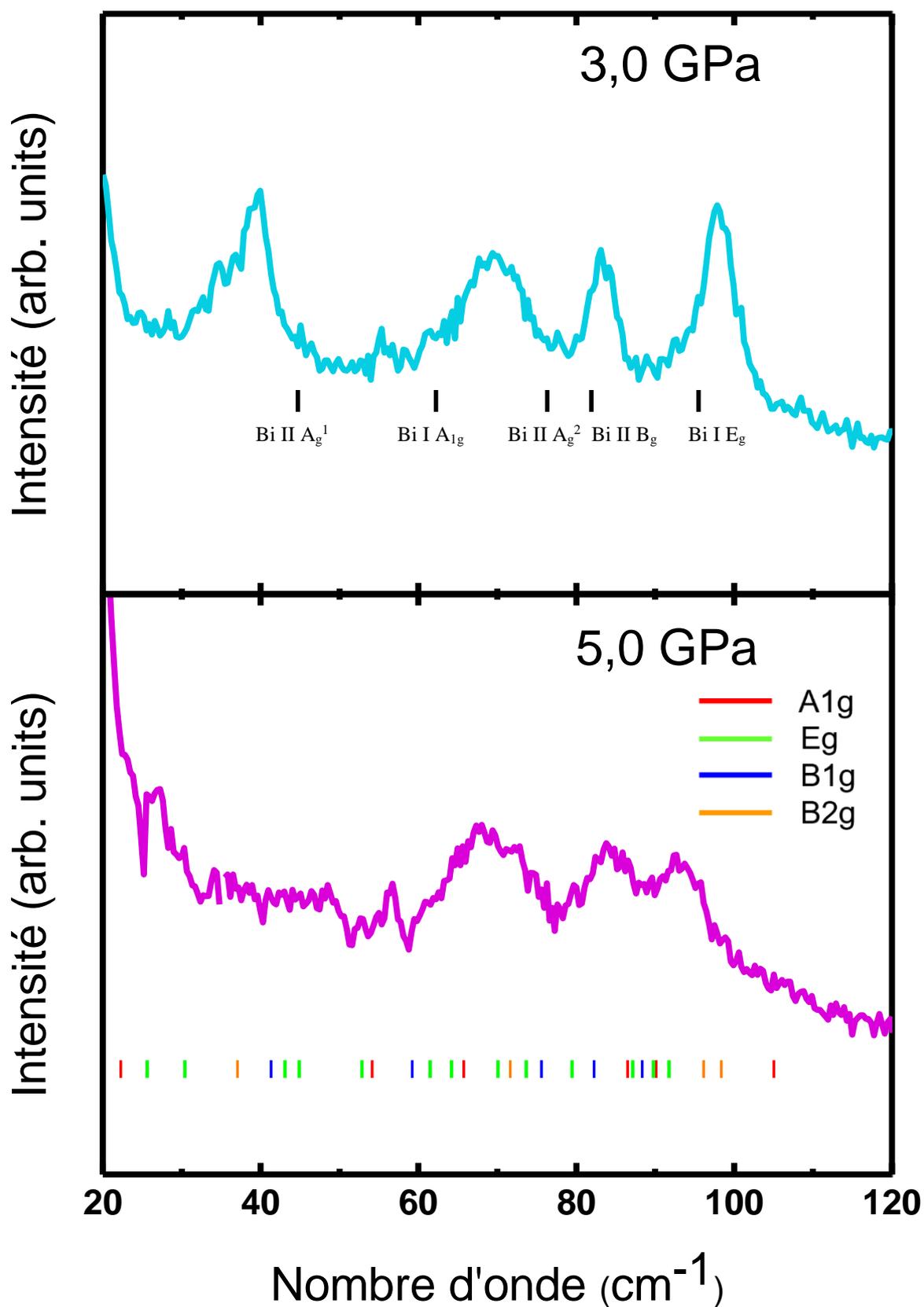


Figure 3-3 : assignement des modes de Raman actifs calculés pour Bi II et III en condition non hydrostatique

Afin de connaître les propriétés vibrationnelles de la structure host-guest de Bi III, la densité d'états totale et partielle des phonons de Bi-III à 5 GPa a été calculée (figure 3-3). Si on compare le spectre Raman de Bi III à 5,0 GPa ci-dessus avec la figure 3-4, on peut voir que la structure hôte contribue majoritairement aux zones des modes autour de 60 et 90 cm^{-1} . Il y a un mode Raman due à la structure « invitée » situé à 105 cm^{-1} d'après les calculs. Cependant, il est peu intense pour être observé dans les spectres Raman. Néanmoins, le pic de la densité d'états correspondant à ce mode pourrait être observé par diffusion inélastique de neutrons.

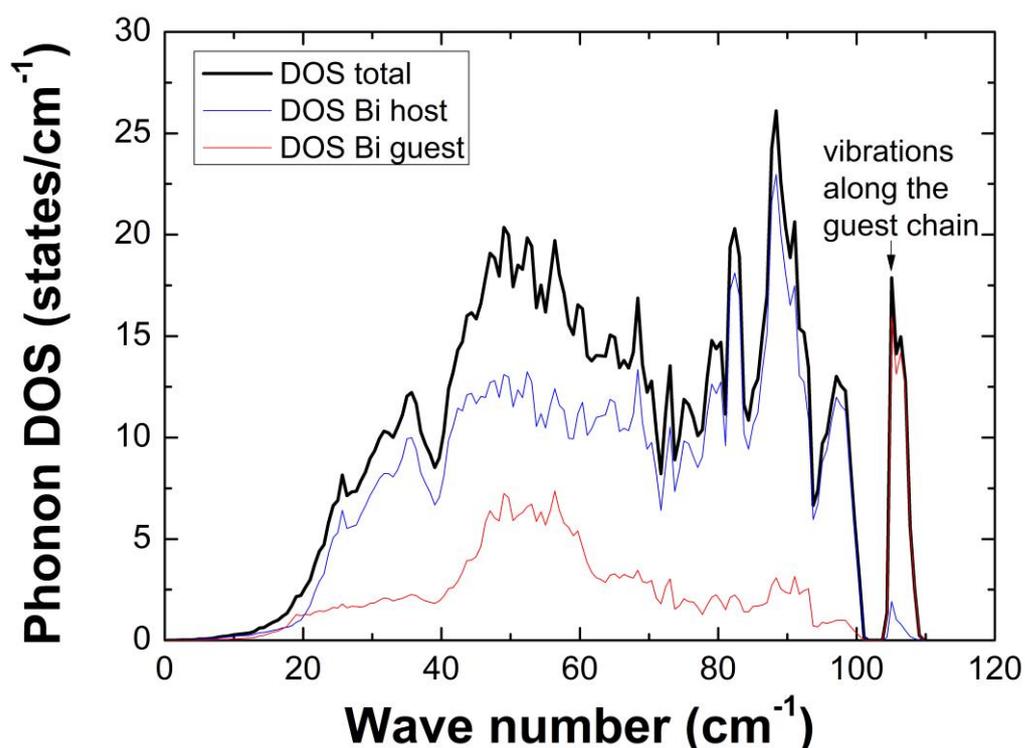


Figure 3-4 : Densité d'états totale et partielle (Bi guest et Bi host) des phonons de Bi-III à 5 GPa.

L'évolution des spectres Raman en fonction de la pression est montrée dans la figure 3-5 sous condition non hydrostatique, tous les spectres sont normalisés pour que les pics soient bien marqués. On voit que les modes Raman pour Bi I (E_g and A_{1g}) ont été bien observés à une pression inférieure à 3 GPa autour de 70 cm^{-1} and 97 cm^{-1} à la température ambiante. La transformation de Bi I à Bi II aura lieu à 3,0 GPa. Au-dessus de cette pression, 2 modes A_g et 1 mode B_g de Bi II apparaissent dans le spectre. Par contre, un mode A_g de haute fréquence et un mode B_g sont encore présents sur le spectre à 3,6 GPa qui est dans le domaine de stabilité de Bi III parce que il y a un gradient de pression dans le joint. Les modes de Raman de Bi III

commencent à apparaître à 3,6 GPa. Ces modes présentent des pics larges à cause de nombreux modes Raman (28 modes A_{1g} , E_g , B_{1g} , B_{2g}). Comme Bi V ne possède pas de modes actifs en Raman, aucun pic n'est observé dans le spectre à 9,2 GPa. Un spectre de décompression à 2,7 GPa a été aussi mesuré. Il montre que la phase qui est présente à cette pression est la phase II, donc la transition de phase est réversible après décompression. D'ailleurs, plus la pression est élevée, plus les intensités des pics sont faibles car Bi présente un comportement plus métallique à haute pression.

La dépendance des positions des pics avec la pression sous condition non hydrostatique et sous condition quasi hydrostatique a été montrée afin de comprendre l'influence des conditions expérimentales (voir figures 3-6 et 3-7). Les pics de compression sont présentés par les symboles pleins et les pics de décompression sont présentés par les symboles vides. Les transitions de phase sont indiquées par l'apparition de nouveaux pics. On voit aussi les différences sous différentes conditions expérimentales : les positions des modes de Raman de Bi I (E_g and A_{1g}) vont décroître avec l'augmentation de la pression sous condition quasi-hydrostatique. Au contraire, les positions des modes se déplacent vers les nombres d'onde plus hauts avec la pression sous condition non hydrostatique. Les positions des modes de Bi II et Bi III se déplacent aux nombres d'onde plus élevés quelle que soit la condition expérimentale. Le mode E_g (25 cm^{-1}) de basse fréquence Bi III n'apparaît pas dans Ar mais il est bien observé sous condition non hydrostatique parce qu'on a moins de matière dans le premier cas et il est difficile d'observer le faible signal de ce mode E_g avec le niveau de bruit. On peut conclure que les conditions expérimentales modifient la dépendance en pression des modes Raman dans de nombreux cas des figures 3-6 et 3-7.

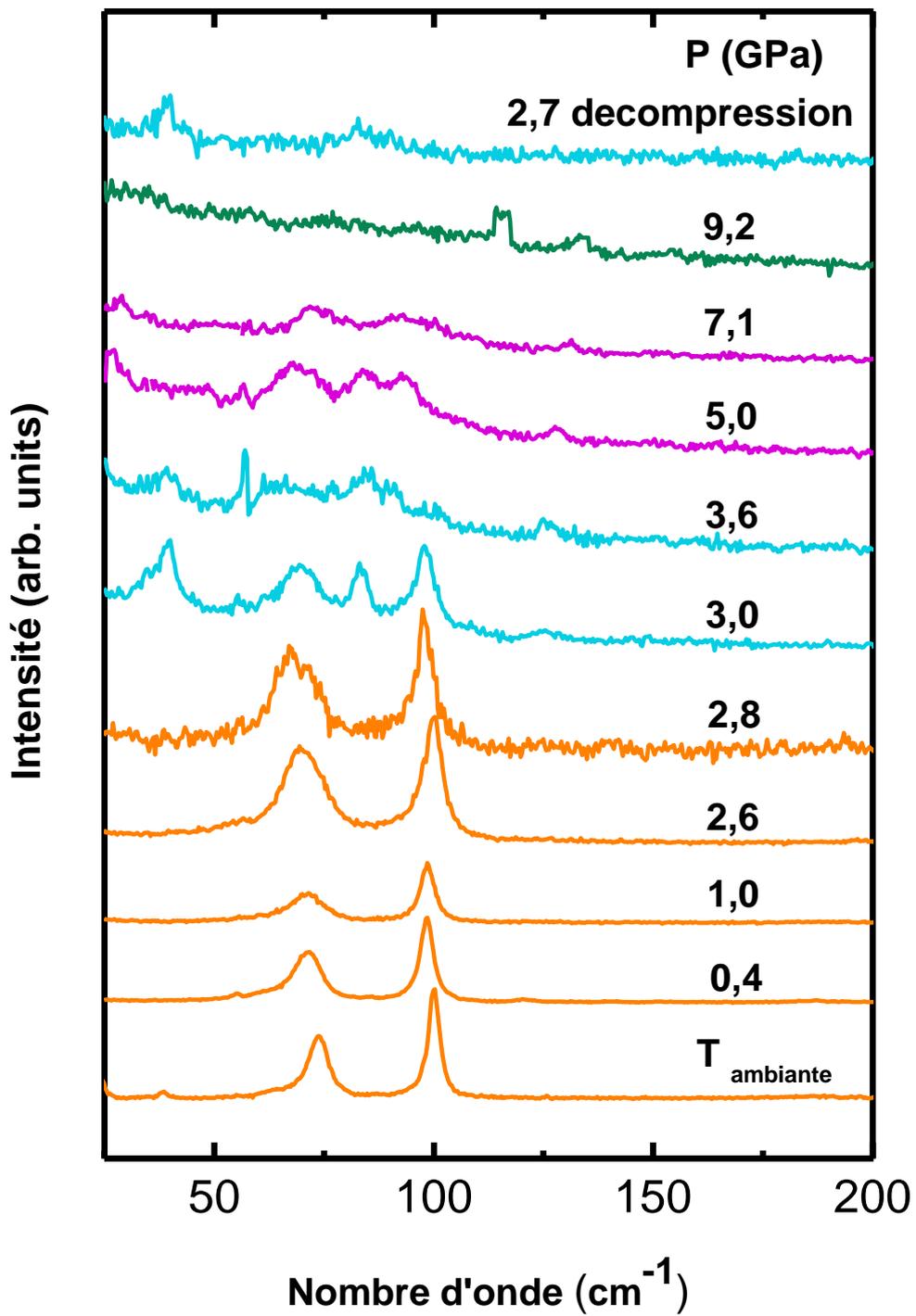


Figure 3-5 : Spectres Raman de Bi en condition non hydrostatique sous différentes pressions.

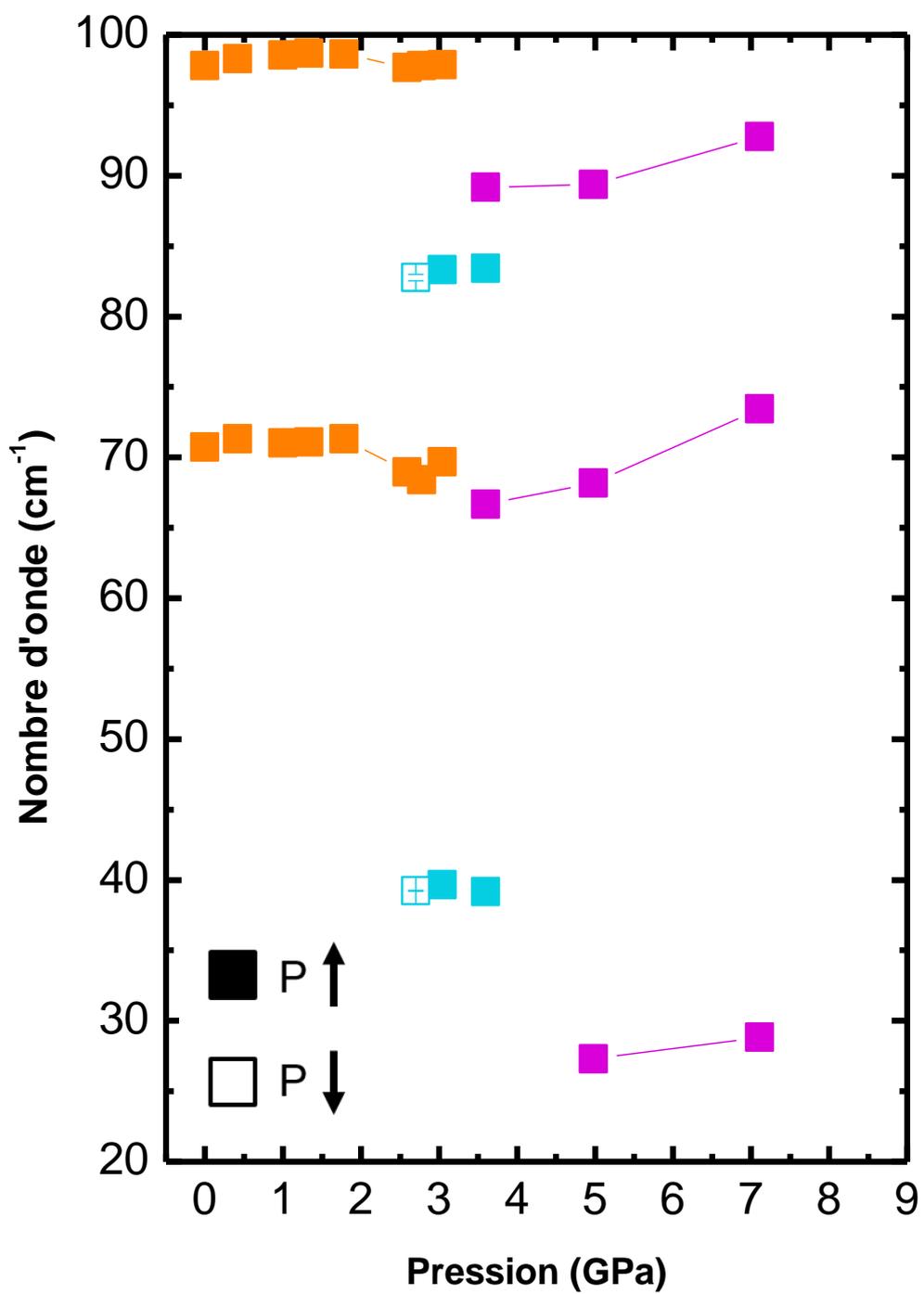


Figure 3-6 : Dépendance de la pression des positions des pics sous condition non hydrostatique.

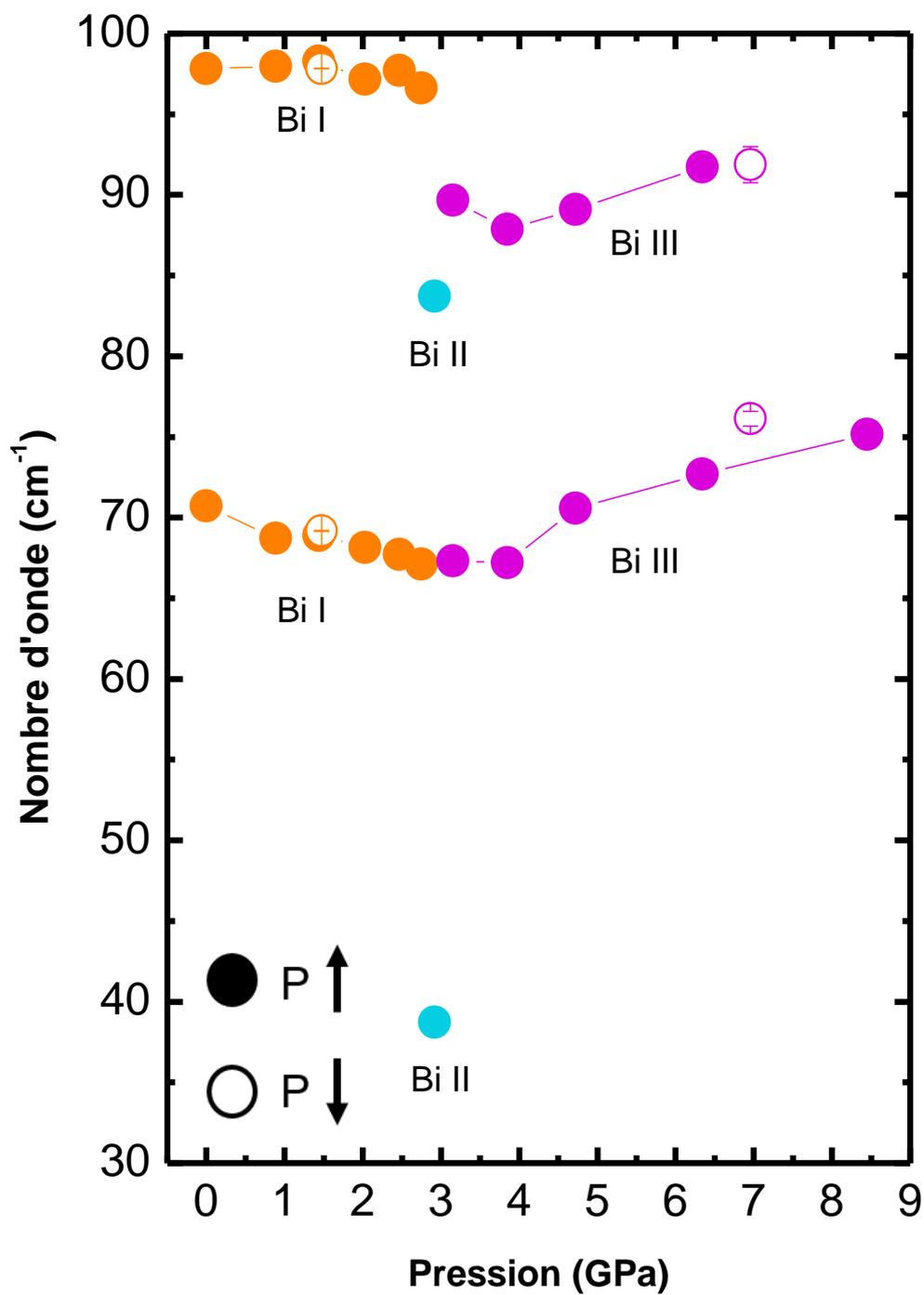


Figure 3-7 : Dépendance de la pression des positions des pics sous condition quasi hydrostatique.

Le tableau III-1a montre les pentes de tous les modes ($\Delta\omega/\Delta P$) et la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés. Ces pentes sont liées aux forces de liaisons de Bi –Bi⁶². Lorsque la pente est négative ($\Delta\omega/\Delta P < 0$), par exemple Bi I sous condition, cela signifie que la force de liaison Bi-Bi devient faible avec la pression. Même raisonnement, une pente positive ($\Delta\omega/\Delta P > 0$) veut dire que la force de la liaison augmente avec la pression dans le cas de Bi II et III. On peut remarquer dans le tableau que $\Delta\omega/\Delta P$ calculé pour Bi I est négative (< 0), ce qui est cohérent avec les pentes expérimentales sous condition quasi hydrostatique. Les $\Delta\omega/\Delta P$ calculé pour II et III sont positifs (> 0) et sont bien correspondant aux valeurs expérimentales. Dans le cas de la phase III, il est possible de faire une comparaison directe entre l'expérience et les calculs pour le mode de basse énergie E_g à environ 25 cm^{-1} pour lequel il y a un bon accord. Ce n'est pas possible pour les autres modes car il y a de nombreux modes se superposant. Ainsi, nous allons comparer la variation avec la pression des deux principaux pics observés dans les expériences Raman et la variation du principal pic de la densité d'états des phonons calculée à 88 cm^{-1} pour 5 GPa qui est localisé dans la même région spectrale (voir figure 3-8). Ainsi pour les spectres Raman expérimentaux, on trouve pour le cas non-hydrostatique (cas hydrostatique) $\Delta\omega/\Delta P = 2,0 \pm 0,4$ ($1,5 \pm 0,2$) $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour le pic à environ 70 cm^{-1} et $\Delta\omega/\Delta P = 1,1 \pm 0,4$ ($1,6 \pm 0,2$) $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour le pic à environ 90 cm^{-1} . Pour le pic de la densité d'états de phonons calculée à 88 cm^{-1} , on trouve $\Delta\omega/\Delta P = 2.66 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, environ deux fois les valeurs expérimentales. Si on compare nos résultats avec les résultats apportés dans l'article de Olijnyk *et al*, on voit que les résultats de Olijnyk sont en meilleur accord avec les calculs DFT à cause de différents milieux transmetteurs de pression (4 :1 mélange de méthanol et éthanol est plus hydrostatique à partir de 1,5 GPa car Ar se solidifie)¹⁹⁷.

Les pentes $\Delta\omega/\Delta P$ permettent de calculer le paramètre de Grüneisen moyen γ qui est relié au coefficient de l'expansion thermique volumique α de tous les modes de vibration (les phonons optiques et acoustiques dispersés dans toute la direction du zone de Brouillon).

$$\omega_i = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\gamma_i}$$

$$\alpha = \frac{\gamma c_p}{BV_0} = \frac{\sum \gamma_i c_i}{BV_0} = \sum \alpha_i$$

Avec ω_i = énergie d'un mode de vibration

γ_i = Paramètre de Grüneisen d'un mode de vibration

V_0 = volume à 0 GPa et à 0K

α_i = Coefficient de l'expansion thermique volumique de chaque mode

B = module massif

Dans le cas de Bi, à température ambiante, le paramètre de Grüneisen γ_i des modes Raman de Bi I est négatif car $\Delta\omega/\Delta P < 0$. A l'inverse de Bi I, le paramètre de Grüneisen γ_i des modes Raman de Bi II et Bi III est positif car $\Delta\omega/\Delta P > 0$. Dans le cas de Bi I, si la contribution des modes optiques dont γ_i et donc α_i est négatif en centre de zone de Brillouin, cette contribution est mineure et la majeure partie des modes optiques et acoustiques ont γ_i et donc α_i positifs, ce qui explique pourquoi l'expansion thermique de Bi I est positive.²⁰¹ Pour les cas des phases II et III de Bi, les modes optiques présentent γ_i et donc α_i positifs, et donc l'expansion thermique devrait être positive.

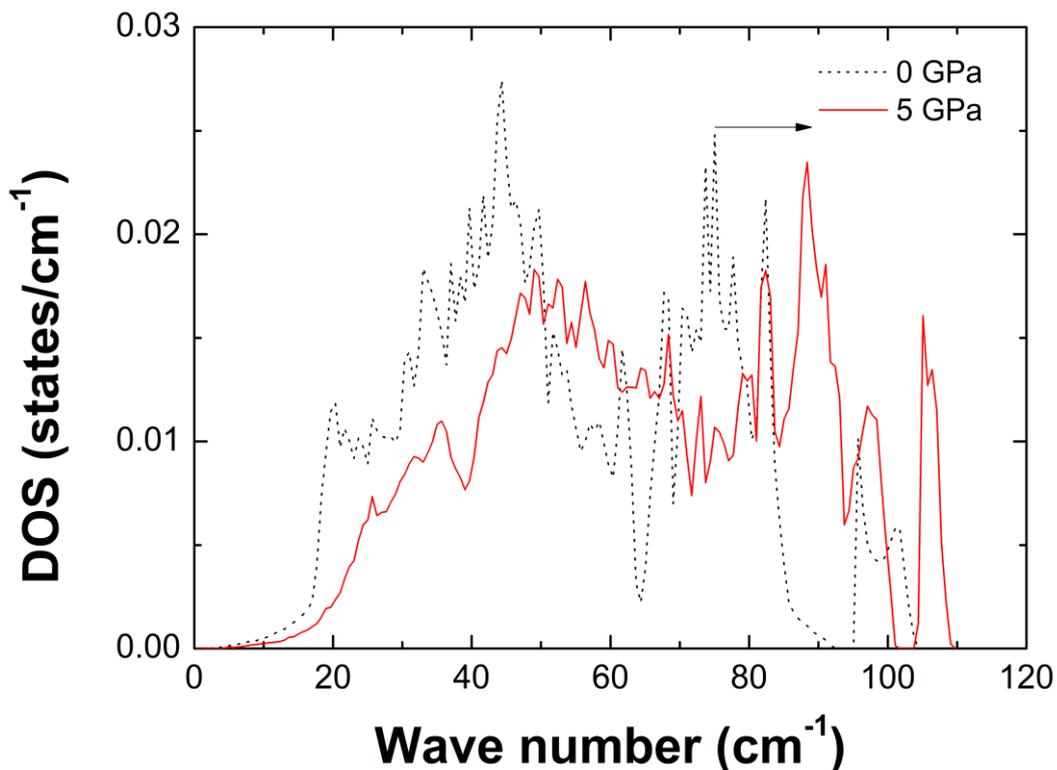


Figure 3-8 : Densité d'états totale des phonons de Bi-III à 0 et 5 GPa.

Pour les pentes des courbes (a)

Mode symétrie	E _g Bi-I	A _{1g} Bi-I	A _g ¹ Bi-II	A _g ² Bi-II	B _g Bi-II	E _g Bi-III	Zone 2 Bi-III	Zone 3 Bi-III
$\Delta\omega/\Delta P$ (cm ⁻¹ /GPa) DFT	-3,53	-1,51	0,64	4,72	4,72	0,6	2,2±0,5	2,6±1,2
$\Delta\omega/\Delta P$ (cm ⁻¹ /GPa) exp. non-hydro.	0,21 ± 0,16	0,45 ± 0,12	-0,1 ± 0,6	0,43 ± 0,12	0,43 ± 0,12	0,72 ± 0,05	2,0 ± 0,4	1,1 ± 0,4
$\Delta\omega/\Delta P$ (cm ⁻¹ /GPa) exp. quasi hydro.	-1,29 ± 0,03	-0,2 ± 0,2	---	---	---	---	1,5 ± 0,2	1,7 ± 0,2
$\Delta\omega/\Delta P$ (cm ⁻¹ /GPa) Olyjnik	-1,68	-0,755	0,82	-1,23	4,39			

Pour Bi rhomboédrique (b)

Mode symétrie	A _{1g}	E _g
ω (cm ⁻¹) DFT (0 GPa)	71	99,7
ω (cm ⁻¹) exp, non-hydro (0 GPa)	70,72 ± 0,02	97,82 ± 0,01
ω (cm ⁻¹) exp, hydro (0 GPa)	70,72 ± 0,02	97,82 ± 0,01
ω (cm ⁻¹) DFT (2,5 GPa)	62,2	95,9
ω (cm ⁻¹) exp, non-hydro (3,04 GPa)	69,70 ± 0,06	97,86 ± 0,03
ω (cm ⁻¹) exp, quasi hydro (2,75 GPa)	67,13 ± 0,03	96,62 ± 0,02

Pour Bi-II, à 2,5 GPa (c)

Mode symétrie	A _g ¹	A _g ²	B _g
ω (cm ⁻¹) DFT (2.5 GPa)	44,7	76,3	81,9
ω (cm ⁻¹) exp. non-hydro (3.04 GPa)	39,65 ± 0,08	--	83,313 ± 0,03
ω (cm ⁻¹) exp. hydro (2.92 GPa)	38,73 ± 0,50	--	83,70 ± 0,04

Tableau III-1 : a) la variation de nombre d'onde en fonction de pression calculée et expérimentale pour tous les modes de symétrie ; b) les nombres d'onde calculés et expérimentaux pour Bi I ; c) les nombres d'onde calculés et expérimentaux pour Bi II

III.4 Conclusion

Les calculs DFT permettent de connaître la stabilité des différentes phases de Bi par leurs formations d'enthalpies et la variation des volumes. Elles sont toutes bonnes en accord avec les travaux précédents. Les calculs DFT ont surestimé la pression de 20 % par rapport aux valeurs expérimentales sous condition quasi hydrostatique mais ils sont moins surestimés sous condition non hydrostatique. Pour les variations de volume calculées, on observe qu'ils sont cohérents mais il y a quelques incohérences au niveau des pressions de transition parce que les calculs DFT sont effectués à 0K par contre les expériences ont été réalisées à la température ambiante. La plus grande différence observée entre les résultats calculés et expérimentaux est que Bi II' est stable dans les calculs DFT à 0K mais il est réellement une phase de haute pression et haute température dans l'expérience.

Au niveau de la spectroscopie Raman, les modes de toutes les phases de haute pression sauf Bi V ont apparu dans les spectres dans la gamme de pression raisonnable. Les modes Raman calculés par DFT assignés pour les phases Bi II et III correspondent bien aux spectres mesurés. Selon les conditions expérimentales, les pics présentent différentes variations avec la pression $\Delta\omega/\Delta P$ dues à l'homogénéisation de la pression : $\Delta\omega/\Delta P$ expérimentaux correspondent mieux aux calculs sous la condition quasi-hydrostatique. Ces variations des pics en fonction de pression permettent de bien comprendre la force de liaison Bi-Bi et d'estimer la magnitude du paramètre de Grüneisen des modes Raman.

La nouvelle découverte de cette étude qui n'existait pas avant est que Bi III a été identifié pour la première fois par diffusion Raman. La densité d'états totale et partielle des phonons de Bi-III à 5 GPa, nous montre que la structure hôte contribue majoritairement aux zones des modes autour de 60 et 90 cm^{-1} . Le mode Raman due à la structure « invitée » situé à 105 cm^{-1} est trop peu intense pour être observée.

Enfin, les spectres Raman ont été mesurés à température ambiante, on pourrait aussi mesurer le spectre Raman de la phase IV et de la phase II' qui existent à haute température avec la cellule à enclume de diamant chauffante.

Chapitre IV Nanocomposites Bismuth/MFI

Sommaire

<i>IV.1 Introduction</i>	96
<i>IV.2 Synthèse et préparation expérimentale</i>	96
IV.2.1 Elaboration de la silicalite-1(MFI) en poudre et en monocristal	96
IV.2.2 Synthèse de nanocomposites avec la CED	98
IV.2.3 Synthèse de nanocomposites avec la CONAC 28	99
IV.2.4 MEB et MET	100
IV.2.5 Diffraction des rayons x et des neutrons	101
IV.2.6 Mesures des propriétés physique	101
<i>IV.3 Résultats et discussion</i>	101
<i>IV.4 Conclusion</i>	115

Chapitre IV Nanocomposites Bismuth/MFI

IV.1 Introduction

Comme évoqué précédemment, les nanofils de Bi présenteraient des propriétés thermoélectriques exceptionnelles par rapport au Bi massif dû à plusieurs effets. La MFI est une des meilleures zéolithes fortement siliceuses pour élaborer ces nanofils. L'intérêt de l'utilisation de cette zéolithe siliceuse est d'avoir un taux de remplissage amélioré et de ne pas avoir d'oxydation de précurseurs. Donc, ce chapitre vise à élaborer les nanocomposites Bi/MFI avec la CED et la CONAC 28 sous une pression qui est supérieure à la pression estimée de 4 GPa dans le chapitre I. La synthèse dans la CONAC 28 sert à obtenir un échantillon de gros volume pour que la diffraction de neutrons sur poudre (DNP) et les mesures physiques puissent être réalisées.

Les échantillons ont été caractérisés par DRX, diffusion Raman, MEB, MET et DNP. La DRX a été réalisée au laboratoire avec un diffractomètre 4 cercles et au synchrotron ESRF. Les mesures Raman ont été réalisées avec le spectroscope LabRAM ARAMIS IR2 de Horiba Jobin-Yvon. Les expériences de MEB et MET ont été effectuées afin d'observer les structures de Bi au niveau microscopique. La DNP sert à déterminer la structure cristalline du composite et à l'affiner. Les mesures physiques des échantillons de gros volume (résistivité, coefficient de Seebeck) ont été aussi réalisées avec la méthode de Van der Pauw et la méthode de la pointe chaude pour confirmer l'amélioration des propriétés thermoélectriques.

IV.2 Synthèse et préparation expérimentale

IV.2.1 Elaboration de la silicalite-1(MFI) en poudre et en monocristal

La synthèse hydrothermale de la zéolithe MFI a été effectuée par Vasyl Veremeienko de l'ICGM suivant le protocole décrit ci-dessous. Les quantités de précurseurs sont montrées dans les tableaux (voir en Annexe-1). Dans un premier temps, 0,1 g (0,003 mol) de fluorure d'ammonium (NH_4F) est ajouté dans 24 g d'eau distillé en agitant de façon continue jusqu'à la dissolution totale du sel. Ensuite 0,005 mol de l'agent structurant (SDA : TPABr) est incorporé en agitant jusqu'à dissolution totale. Dans un deuxième temps, 4 g de silice fumée (0,07 mol) sont ajoutés à la solution aqueuse. La formation du gel de couleur blanche s'accompagne d'une agitation rapide à la spatule. Une fois le gel de silice homogène, il est placé dans une autoclave puis dans une étuve à 200 °C pour une durée de 30 jours. Enfin, l'autoclave est retirée de l'étuve

et refroidie rapidement. La zéolithe est filtrée à l'eau distillée (1 L) et mise à l'étuve à 60 °C pendant une nuit. La calcination est effectuée jusqu'à 550 °C pendant 6 h. Cette méthode de préparation permet de minimiser les défauts structuraux qui empêche l'insertion de Bi.

Afin d'obtenir la MFI en poudre, elle doit être broyée avec le broyeur McCrone XRD (Figure 4-1). Les 48 éléments de broyage (fait d'agate) cylindriques broient les échantillons doucement par friction. La durée du broyage est 10 min. L'échantillon broyé a été lavé et laissé séché à 70 °C pendant la nuit.

Des monocristaux de silicalite-1 présentent une dimension maximale de 100x50x50 µm, ils ont été obtenus de la SOMEZ (Montpellier, France) (Figure 4-2).

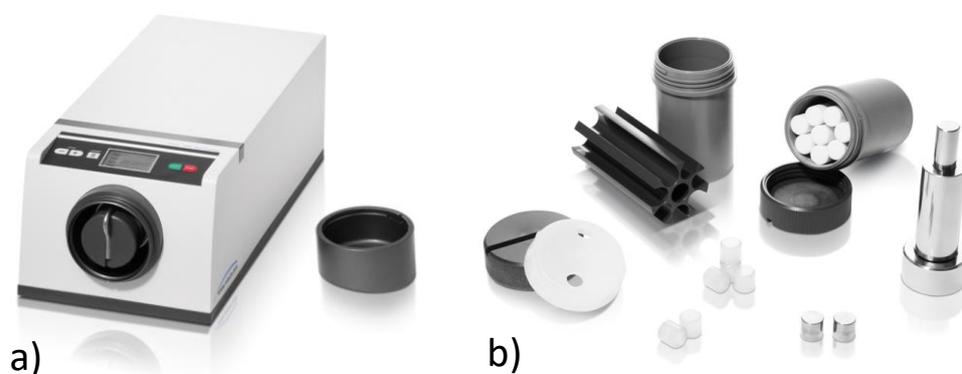


Figure 4-1 : a) Broyeur McCrone XRD ; b) les éléments pour broyer les échantillons.

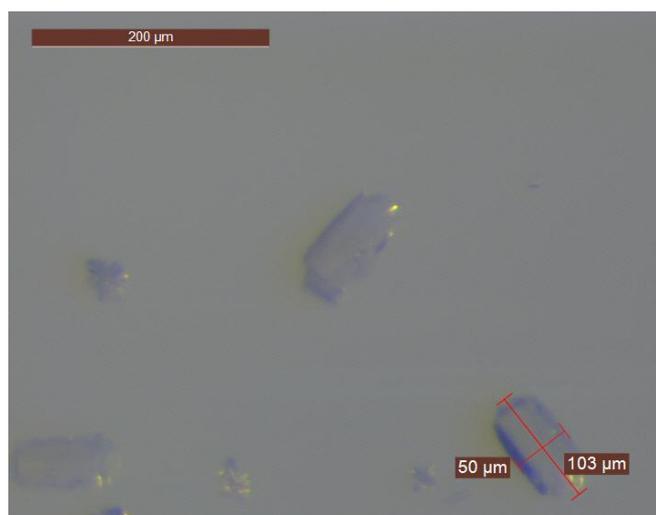


Figure 4-2 : monocristaux de MFI.

IV.2.2 Synthèse de nanocomposites avec la CED

La cellule à enclume de diamant chauffante (Almax Easylab Helios) est utilisée pour élaborer les nanocomposites Bi/MFI. Le joint en Re qui est placé entre les deux diamants de la CED a un trou percé au centre avec un diamètre de 250 μm et une épaisseur de 100 μm . Les marqueurs de pression et température^{150, 151, 155-157, 196, 202} (Rubis : $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$; borate de Strontium $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$) sont tout d'abord chargés dans le trou, la pression et la température sont obtenues par la méthode de la fluorescence. Le NaCl est ensuite ajouté suivi d'une compression pour former une pastille avec les marqueurs. La moitié du NaCl est enlevé en gardant les marqueurs. L'autre moitié du joint est remplie par la zéolithe en monocristal (SOMEZ) ou en poudre et le Bi (broyé et stocké en boîte-à-gant) afin de finaliser le chargement. Le figure 4-3 présente un chargement dans la cellule à enclume de diamant et le protocole de synthèse sous haute pression et haute température. Le figure 4-4 montre l'échantillon Bi/silicalité-1 dans le joint après traitement de HT-HP.

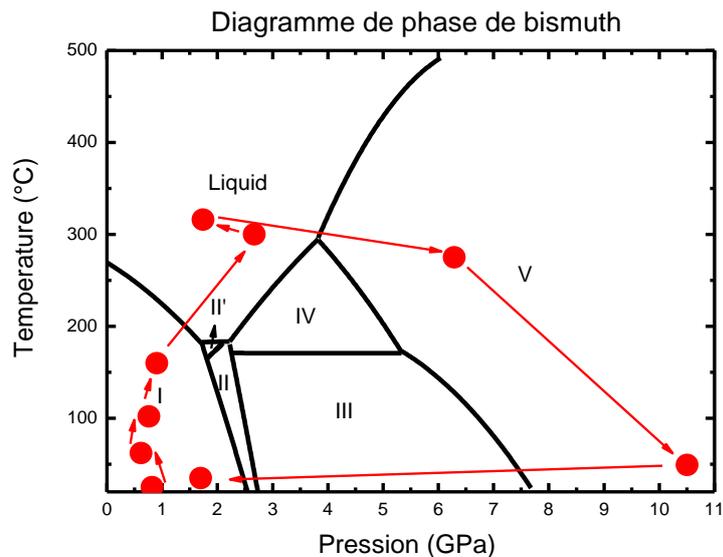
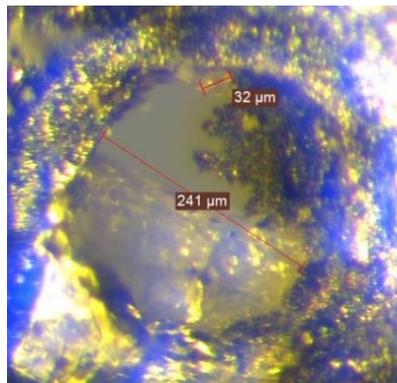


Figure 4-3 : une image du chargement dans CED (en haut) et le protocole de synthèse (en bas) : les points représentent les valeurs de pression et température subis par l'échantillon.

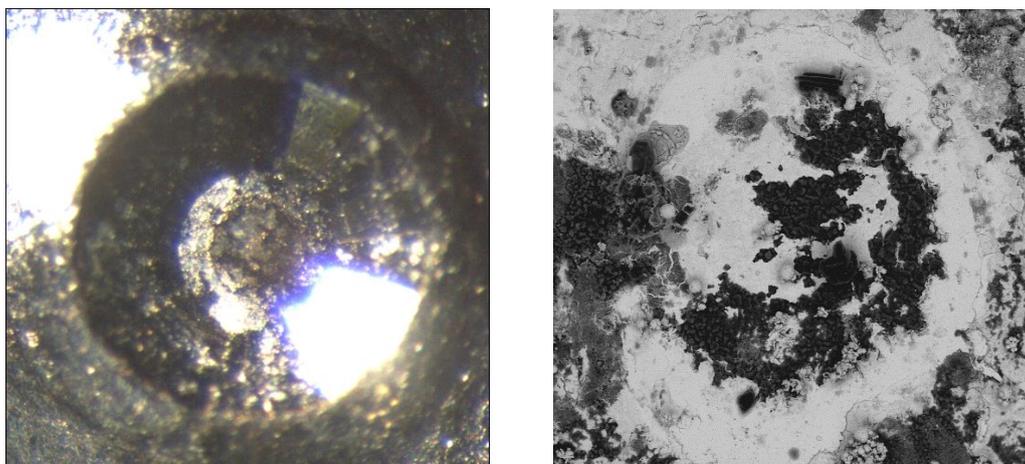


Figure 4-4 : l'échantillon Bi/silicalite-1 dans le joint de CED et son image MEB après traitement de HT-HP.

IV.2.3 Synthèse de nanocomposites avec la CONAC 28

La diffraction des neutrons nécessite des échantillons de quelques dizaines de cm^3 . La synthèse des nanocomposites de Bi/ MFI de gros volume est réalisée avec la CONAC 28. Les capsules de Téflon utilisées (PTFE) ont un diamètre extérieur de 6mm et un diamètre intérieur de 4mm. Le protocole est composé de 4 étapes :

1. Remplissage de capsule en boîte-à-gants à cause du risque d'oxydation de Bi. Il a été ensuite mis dans un tube de pyrex.

	Bi/MFI (CONAC 1)
Hauteur de capsule (mm)	6.3
Rapport volumique (Si/Bi)	2 :1
Masse total (mg)	90

2. Les scellages des tubes de pyrex sous vide secondaire afin de protéger les échantillons.
3. Le prétraitement pour densifier et homogénéiser les composites (chauffage à 310°C pendant 1h).
4. Traitement haute pression et haute température.

Les capsules ont été mises dans un assemblage de différentes pièces de la CONAC qui est placé entre les deux enclumes en WC. La pression doit être augmentée jusqu'à 2 GPa pour connecter le four en graphite, puis les échantillons sont chauffés à 593 K pour atteindre la fusion de Bi

pendant un palier de 1h, la pression est ensuite montée à 5GPa pour l'insertion du liquide. Le processus est terminé par le refroidissement en 1h20 suivi d'une décompression (figure 4-5).

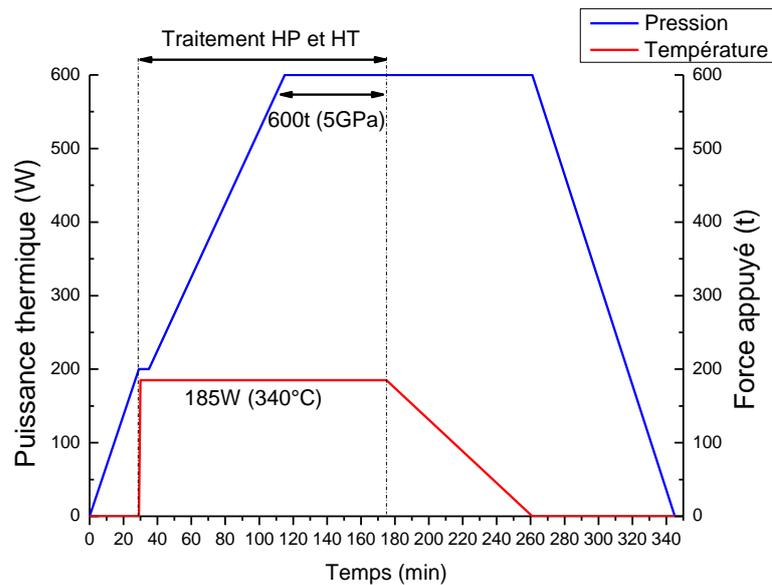


Figure 4-5 : Traitement de haute pression et haute température (en haut) : la pression est représentée par la force appliquée sur les deux enclumes exprimée en tonne (t) et la puissance thermique de chauffage (W) représente la température. La capsule contenant l'échantillon après la synthèse (en bas).

La pastille après polissage a un diamètre de 5,35 mm et une épaisseur de 0,694 mm, après polissage la rugosité est de 1 μm .

IV.2.4 MEB et MET

Pour réaliser une expérience MET sur l'échantillon élaboré dans la CED avec le microscope MET JEOL 2200FS – 200KV, l'échantillon doit être tout d'abord récupéré du joint avec une aiguille et ensuite mis dans une capsule en plastique contenant de la résine. La capsule est mise dans une étuve pendant 20h (une nuit) à une température de 60°C pour polymériser la résine. La résine contenant l'échantillon est coupée en tranches très fines (70 nm) avec un appareil ultramicrotome sur la grille 300 mesh en cuivre et carbone. Les échantillons de gros volume sont coupés directement avec l'appareil ultramicrotome sans l'étape de l'inclusion dans la

résine. L'analyse du MEB a été réalisée avec le microscope électronique FEG FEI Quanta 200 équipé de la spectroscopie par analyse dispersive en énergie

IV.2.5 Diffraction de rayons x et neutrons

Les échantillons élaborés dans le joint de la CED ont été caractérisés par DRX sur la ligne de lumière ID27 à l'ESRF avec un faisceau de longueur d'onde $\lambda = 0,3738 \text{ \AA}$ (λ optimal pour avoir un flux maximal) qui a un diamètre de $3 \mu\text{m}$ et avec le détecteur MAR165 CCD. Des balayages en Phi ont été réalisés de -38° à 38° avec des temps d'acquisition de 10s. Le diffractomètre a été calibré avec de CeO_2 et les données ont été analysées par les logiciels CrysAlis Pro (Rigaku) et Dioptas.²⁰³ Les zéolithes en poudre pures et les échantillons Bi/ MFI en poudre de gros volume ont été caractérisés par la diffraction des neutrons en poudre sur la ligne de faisceau neutronique D20 à l'institut Laue Langevin avec un faisceau de $\lambda = 1,87 \text{ \AA}$. La zéolithe pure a été utilisée comme référence. Les temps d'acquisition de la zéolithe et de la composite Bi/silicalite ont duré 15 min et 4h respectivement.

IV.2.6 Mesures des propriétés physiques

Les mesures de résistivité électrique et de coefficient de Seebeck ont été réalisées à température ambiante sur l'échantillon de gros volume avec la méthode Van der Pauw et la méthode à pointe chaude, respectivement. Lors de la mesure de coefficient de Seebeck, un point froid et un point chaud ont été déposés sur l'échantillon, les mesures ont été réalisées de 50 à 80°C et les différences de tension entre les deux points ont été enregistrées. Les pastilles de Bi pur polycristallin ont été obtenues par recristallisation avec la méthode de Kyropoulos.²⁰⁴

IV.3 Résultats et discussion

DRX

L'échantillon élaboré dans CED a été tout d'abord étudié avec un diffractomètre à 4 cercles avec une micro source de molybdène (figure 4-6). Comme on peut voir sur un cliché de diffractogramme, les tâches de Bragg de la silicalite-1 ont été observées et correspondent bien aux d_{hkl} de la silicalite-1, mais les signaux sont trop faibles et il n'y a pas suffisamment de réflexions de Bragg pour faire précisément des analyses quantitatives. Donc il nous faut utiliser la source synchrotron. L'avantage est qu'elle a un meilleur haut rapport signal/bruit, une haute

résolution angulaire et un faisceau plus énergétique pour pouvoir traversé l'échantillon contenant de Bi qui absorbe fortement les rayons x.

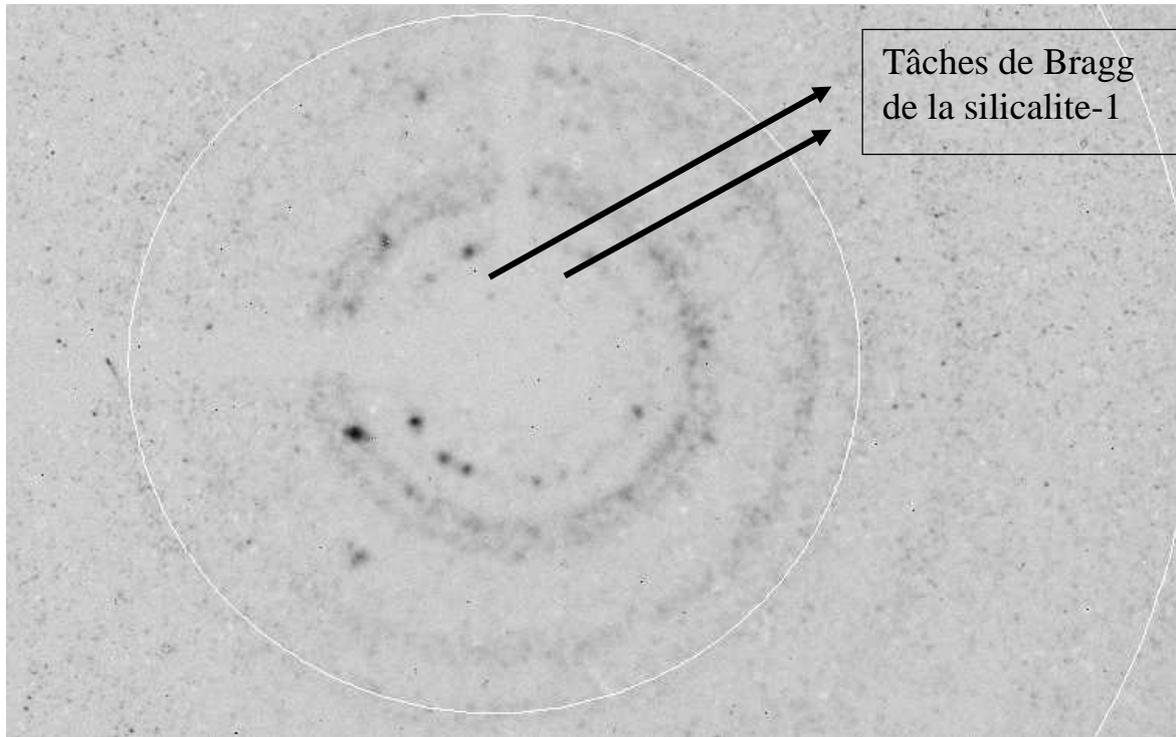
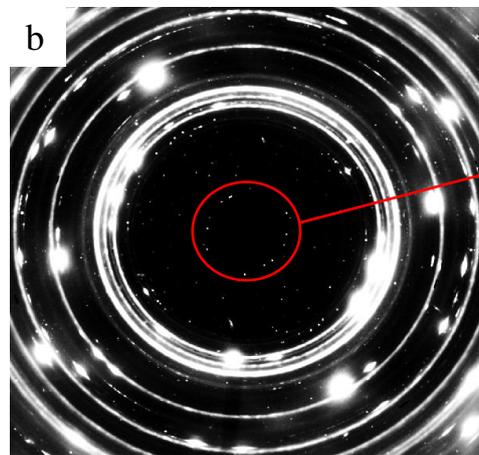
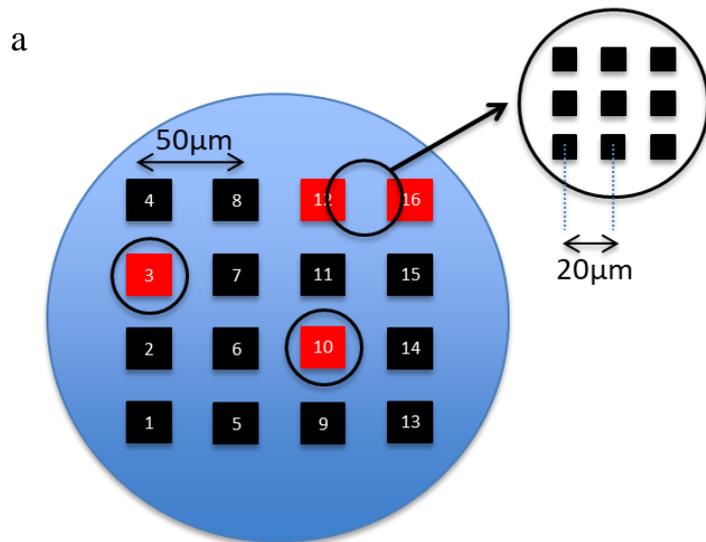


Figure 4-6 : un exemple d'un cliché de diffraction ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) réalisé au laboratoire pour échantillon Bi/MFI.

Ainsi, 16 diffractogrammes (4x4) ont été réalisés sur la ligne ID27 de l'ESRF sur l'ensemble de l'échantillon dans le joint avec la distance entre les points de mesure de $50 \mu\text{m}$. Certaines tâches de Bragg aux bas angles du monocristal de MFI ont été observé aux points 3, 10, 12, 16. Puis, ces zones ont été remesurées tous les $20 \mu\text{m}$ pour tenter d'obtenir un cliché diffraction qui présente mieux les réflexions de Bragg intense de la zéolithe (figure 4-7a).

Figure (4-7b) montre le cliché de diffraction qui présente les tâches de Bragg du monocristal de MFI. Cela indique que la MFI dans le joint garde sa structure cristalline après une compression à 10 GPa. Les travaux précédents montre que la MFI vide subit une amorphisation (l'effondrement des pores) irréversible induite par la pression à 8,6 GPa sans le milieu transmetteur de pression ou en présence d'un milieu transmetteur de pression non pénétrant comme l'huile de silicone, mais elle peut garder la structure cristalline avec un milieu transmetteur de pression pénétrant comme Ar et CO_2 jusqu'à 25 GPa.^{105, 205} Donc on conclut que le Bi soit inséré dans les pores et protège la structure de la MFI et il sert comme milieu transmetteur de pression pénétrant.

Par contre, les autres réflexions de Bragg dues à la zéolithe sont superposées par celles de Bi, NaCl et les marqueurs de pression pour tous les diffractogrammes (figure 4-7c). Comme les coefficients d'absorption des rayons X dépendent du numéro atomique Z , les zéolithes qui sont composés de Si, O ne diffusent pas beaucoup de rayons X par rapport au Bi (métal lourd) qui absorbe très fortement les rayons X. Donc, il faut utiliser la diffraction de neutrons qui ne varie pas en fonction du numéro atomique Z afin de bien extraire les intensités des pics de Bragg de la zéolithe en présence de Bi afin d'analyser sa structure.



Les tâches de Bragg au bas angles du monocristal de MFI

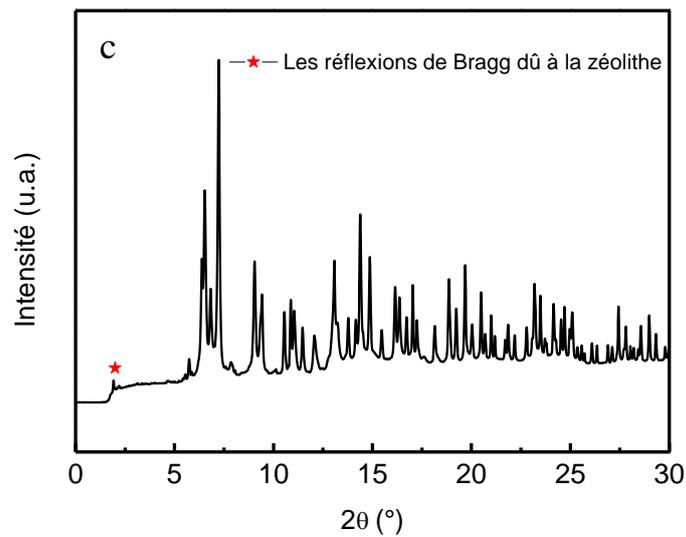


Figure 4-7 : a) les zones étudiées par DRX effectuées avec la source synchrotron ($\lambda=0,3784\text{\AA}$) ; b) un exemple d'un cliché de diffraction de l'échantillon : Les anneaux Debye sont dû au Bi massif polycristallin dans le joint ; c) le diffractogramme correspondant au cliché.

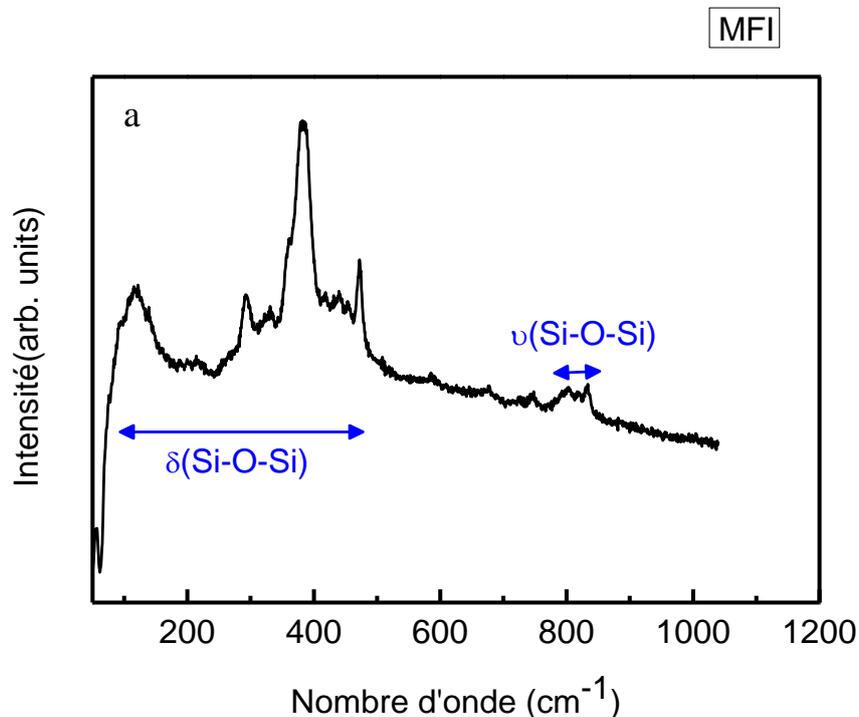
Raman

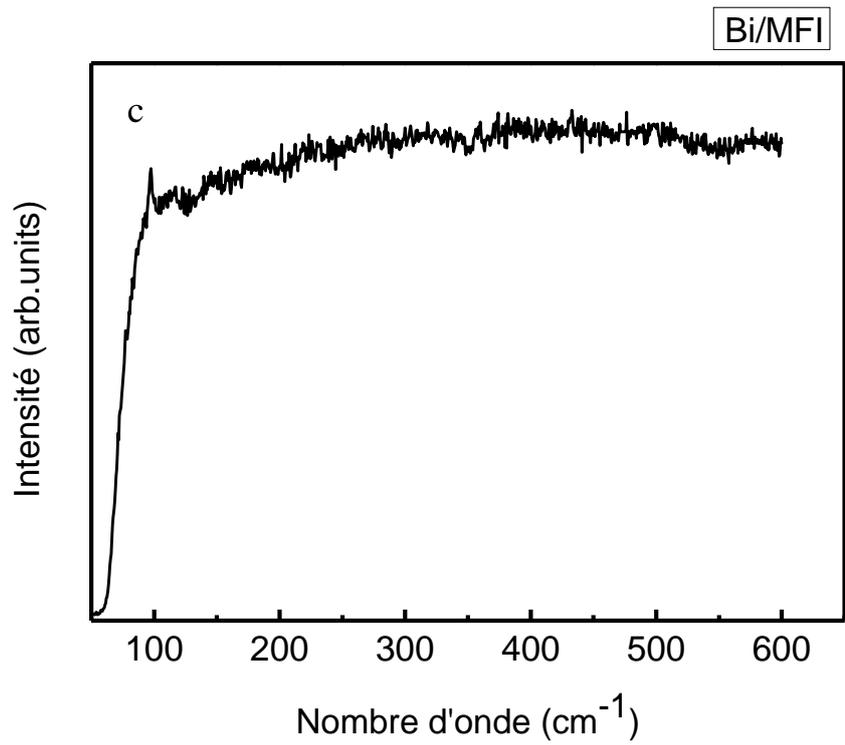
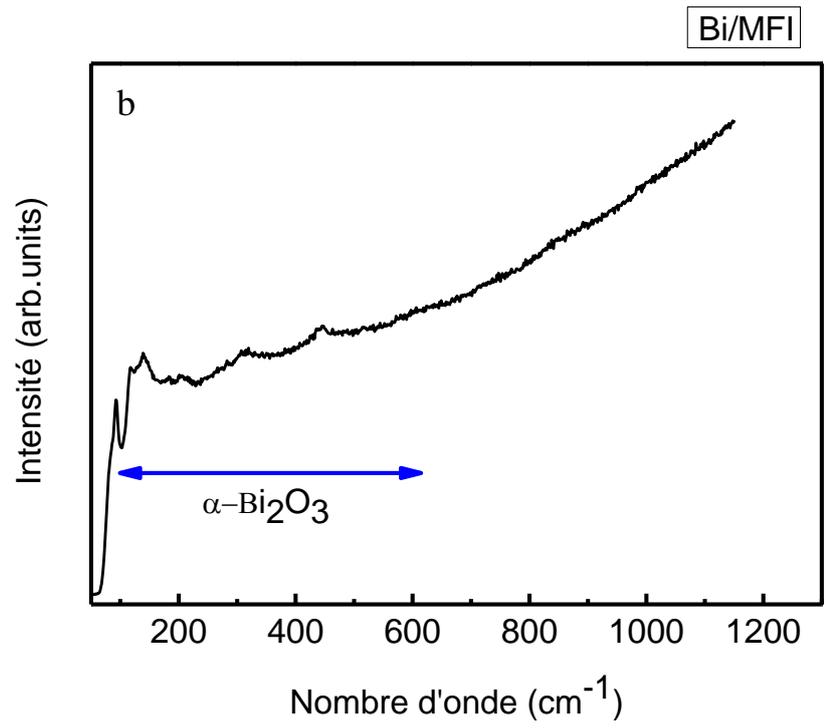
La spectroscopie Raman de la MFI en poudre a été mesurée avec laser HeNe (figure 4-8a). La silicalte-1 a une décomposition en représentations irréductibles : $114 A_g + 106 B_{1g} + 106 B_{2g} + 106 B_{3g} + 102 A_u + 109 B_{1u} + 109 B_{2u} + 109 B_{3u}$. Seuls les modes de symétrie A_g, B_{1g}, B_{2g} et B_{3g} sont actifs en Raman. Il y a donc 432 modes actifs en Raman.²⁰⁶ L'apparition des pics en spectroscopie Raman est due aux modes de déformation ($\delta_{Si-O-Si}$) et l'élongation ($\nu_{Si-O-Si}$) de Si-O-Si.

L'échantillon récupéré du joint a été caractérisé par spectroscopie Raman avec laser Hélium Néon (633 nm) et laser Diode bleu (473 nm). L'inconvénient de cette caractérisation est que

1. L'échantillon présentent toujours le phénomène de fluorescence avec les deux lasers (figure 4-8b et figure 4-8c).
2. Le Bi/MFI qui est dans l'échantillon ne peut pas être excité par Raman dû à la faible pénétration du laser.
3. Le Bi sur surface peut être oxydé par le laser de haute puissance (voir figure 4-8c).^{207, 208}

Par ailleurs, Bi de structure rhomboédrique a pu être identifié dans certaines zones de l'échantillon avec laser HeNe (figure 4-8d). Le pic de faible intensité qui est observé autour de 185 cm^{-1} est dû au mode de Raman active de deuxième ordre.





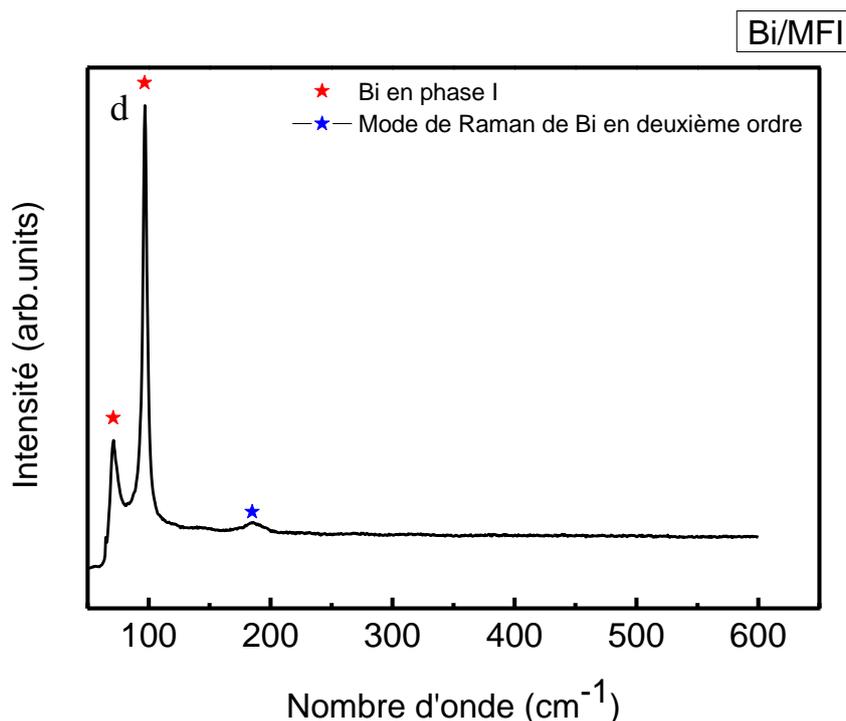


Figure 4-8 : La spectroscopie de Raman pour a) MFI en poudre avec laser HeNe ; b) l'échantillon dans la CED avec laser diode bleu et puissance 2,1 mW ; c) l'échantillon dans la CED avec laser HeNe et puissance 8,6 μ W sur la même zone que b ; d) Bi dans l'échantillon avec laser HeNe et puissance 704,9 μ W ;

Diffraction des Neutrons

Les données expérimentales de la MFI vide et de l'échantillon Bi/MFI de gros volume (CONAC 1) sont ajustées avec la méthode Rietveld afin d'avoir des informations sur la structure interne. Les contributions de Bi en dehors des composites et de PTFE résiduelles sur la surface de l'échantillon sont ajustées avec le méthode de Le Bail. Le modèle de structure cristalline utilisé a une symétrie monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$. Les données de diffraction de l'échantillon ont été ajustées avec la structure calculée par les calculs DFT (réalisés par Patrick HERMET). Les paramètres de maille de la zéolithe pour commencer l'affinement ont été obtenus grâce à un affinement préliminaire. Les coordonnées atomiques de Si, O et Bi au départ sont obtenues à partir de la structure calculée. Seuls les facteurs d'occupation et les facteurs de déplacement atomiques sont affinés. Le facteur d'occupation obtenu était de 0,60(1), cela indique que 14 atomes Bi occupent les sites des pores de MFI de façon statistique (figure 4-9). Comme la DNP a été réalisé sur l'ensemble de l'échantillon, 0,6 peut-être signifie qu'une seule partie de MFI a été remplie par les chaînes de Bi, et 14 est le nombre moyen de Bi incorporé dans la zéolithe.

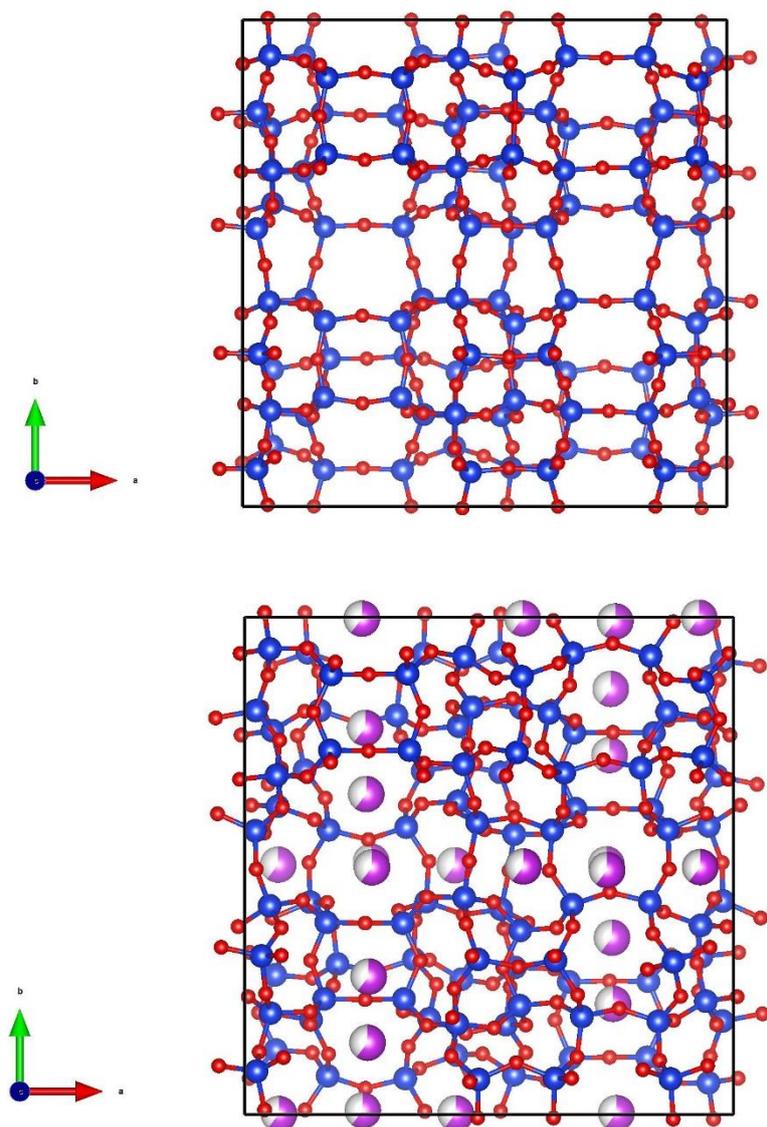


Figure 4-9 : Structure de MFI (en haut) et structure après l'insertion de Bi avec taux d'occupation environ 0,6 (en bas).

Le tableau suivant montre les paramètres affinés et les facteurs d'accord pour le MFI vide et le MFI dans la composite. On peut voir que la MFI s'est contractée après la synthèse avec $\Delta V = 6,8\%$, cette contraction modérée est équivalente à celle observé dans silicalite-1 vide à 1GPa au cours de l'expérience de la diffraction de rayon x sous pression. Comme les paramètres de maille des calculs DFT, les paramètres a, b, c et V diminuent et l'angle β augmente. Pourtant, la structure calculée par DFT se contracte moins que la structure expérimentale. En effet, la MFI dans l'échantillon est partiellement rempli (taux d'occupation 0,6 : 14 atomes /maille), et les pores s'effondrent parfaitement sous haute pression. Des coordonnées des atomes,

paramètres de déplacement atomique et taux d'occupation obtenue par affinement Rietveld sont apporté dans les tableaux (Annexe-2).

	MFI vide	14 Bi/MFI (CONAC 1)
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P1$
a (Å)	19,905(1)	19,39(1)
b (Å)	20,139(1)	19,87(1)
c (Å)	13,3869(6)	12,99(1)
β (°)	90,648(4)	91,0(2)
V (Å ³)	5365,9(4)	5003(5)
ΔV (%)		6,8
R _p (%)	13,4	8,88
R _{wp} (%)	14,9	9,28
R _{bragg} (%)	6,87	3,07
χ^2	6,82	3,40

Tableau 4-3 : Les paramètres de maille et les facteurs d'affinement pour MFI vide et 14 Bi/MFI (CONAC 1).

La figure 4-10 montre que la phase I de Bi est fortement orientée et le PTFE résiduel contribue aux intensités de l'échantillon. Si on compare le diffractogramme du composite avec celui de la silicalite (référence), on remarque que les intensités relatives de la zéolithe au bas angles sont modifiés à cause de l'insertion de Bi dans les pores. Les intensités relatives des réflexions 200 et 501 augmentent de 48 % et 89 %, respectivement. En revanche, l'intensité relative de la réflexion 011 diminue de 32%.

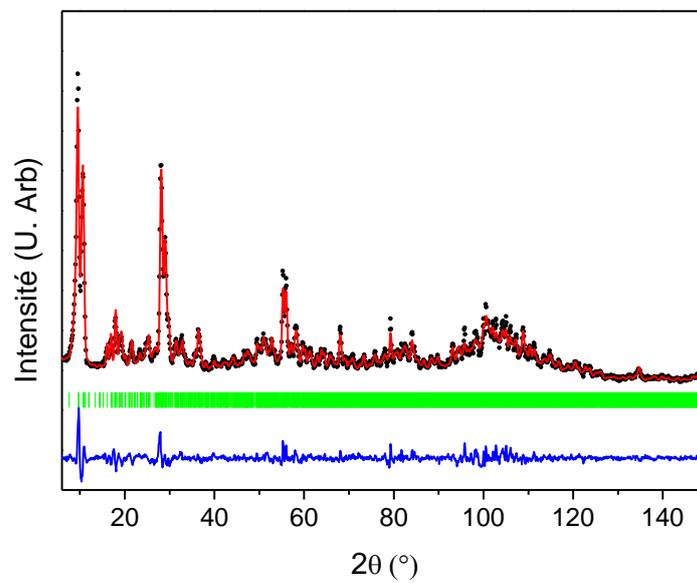
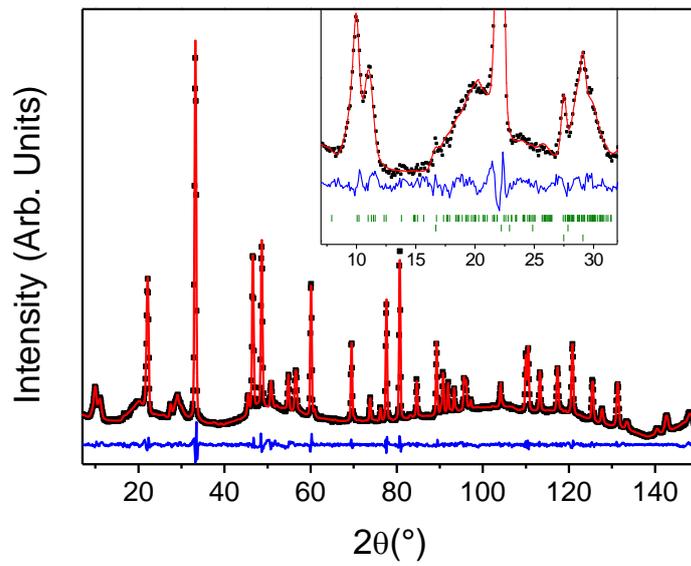


Figure 4-10 : Diffractogramme du nanocomposites Bi/MFI (en haut) et de la MFI vide (en bas) à pression et température ambiante. Les données expérimentales et calculées sont représentées par les points et la ligne continue respectivement. Les barres vertes verticales indiquent les positions des réflexions de Bragg calculés. La courbe bleue représente la différence entre le diffractogramme observé et calculé.

MET

Les échantillons de gros volume (CONAC 1) sont ensuite caractérisés par MET. Des chaînes atomiques sombres ont été observées et ont des diamètres entre 5 et 6 Å (Figure 4-11), les dernières correspondent bien au diamètre de pores de MFI (5,5 et 5,1 Å). Noter que ces chaînes atomiques ont rapidement disparu à cause du faisceau électronique. L'analyse EDX a été effectuée sur une zone de composite plus zoomée (voir figure 4-12), elle montre que cette région présente une distribution homogène de Si. Certains points de Bi sont bien alignés dans la matrice de SiO₂. Par contre, l'analyse EDX n'est pas capable de reconnaître toutes les chaînes en Bi car la résolution de l'analyse EDX est de l'ordre de 2 nm

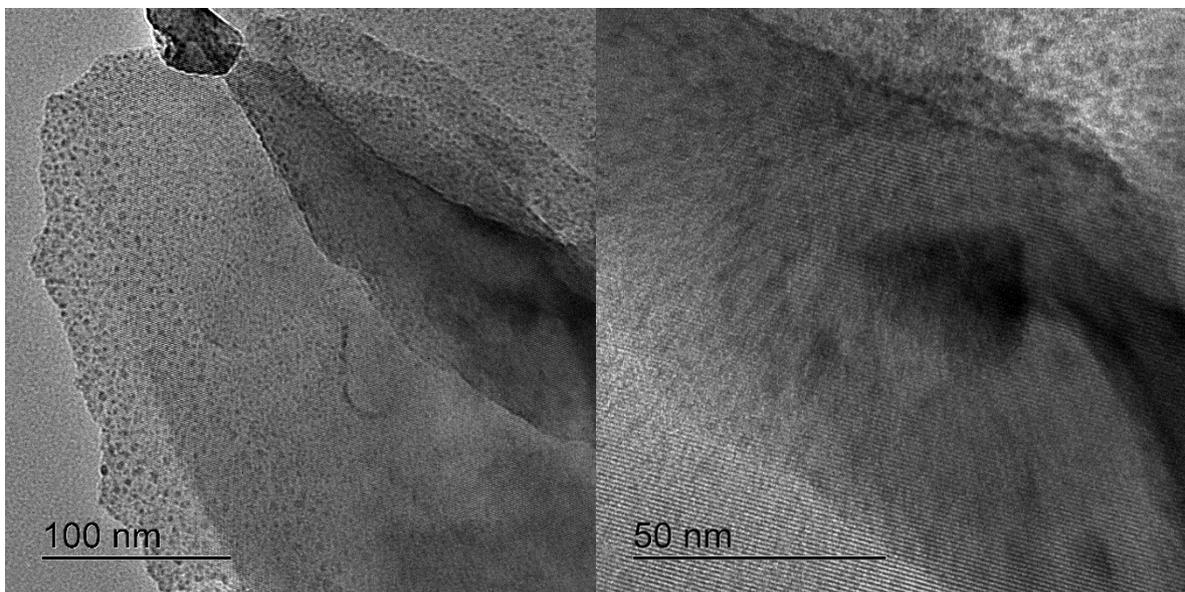
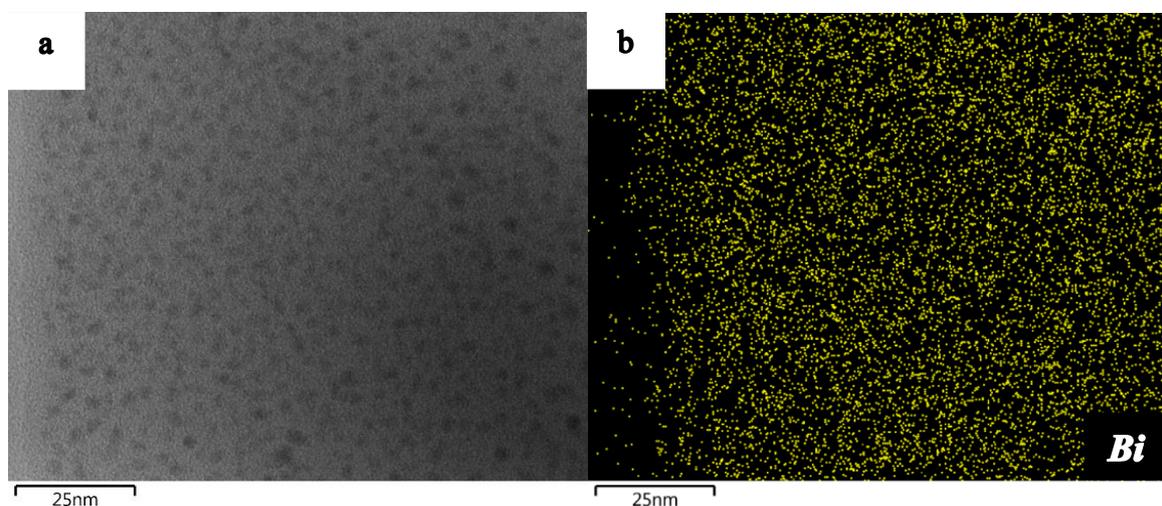


Figure 4-11 : Images de TEM pour la composite Bi/MFI



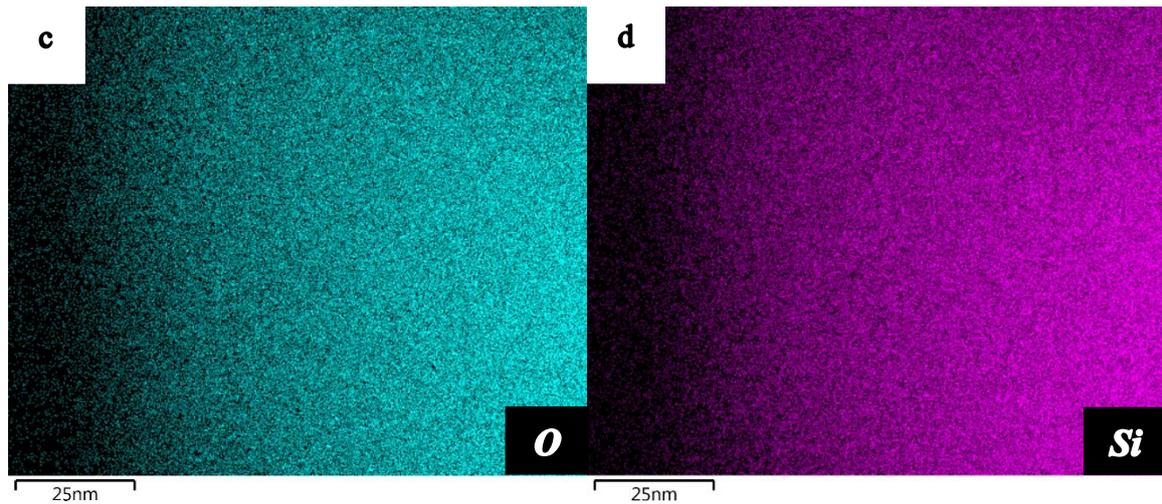


Figure 4-12 : Images sur l'analyse EDX (a) et cartographie de STEM-EDX ($L\alpha_1$) pour Bi (b), O (c) et Si (d)

Calculs DFT

Afin d'étudier la structure et les interactions des nanocomposites Bi/MFI, les calculs DFT ont été effectués par Patrick Hermet de l'ICGM (voir détails en Annexe-3). Ils démontrent que la configuration la plus stable pour les composites Bi/MFI est 24 atomes de Bi par maille (figure 4-13). Deux types de chaînes atomique linéaires de Bi sont formées dans les pores linéaires et sinusoïdales. Les paramètres calculés de MFI valent $a = 19,66 \text{ \AA}$, $b = 20,08 \text{ \AA}$, $c = 13,43 \text{ \AA}$, $\beta = 91,57^\circ$ et $V = 5300 \text{ \AA}^3$ ($\Delta V = 1,2\%$). La distance minimum entre deux atomes de Bi vaut $2,69 \text{ \AA}$ pour les chaînes linéaires et sinusoïdales. Elles sont légèrement plus petites que 2 fois le rayon covalent de Bi ($2,92 \text{ \AA}$), donc, la liaison entre deux Bi peut être métallique. Les autres distances entre atomes de Bi sont $2,75 \text{ \AA}$ et $3,37\text{--}3,74 \text{ \AA}$, ce qui indique les Bi appariés sont séparés par des distances plus courtes et plus longues le long de la direction des pores. La distance minimum entre Bi et O égale $3,58 \text{ \AA}$ qui est plus longue que la somme des rayons ioniques de Bi ($1,17 \text{ \AA}$) et O ($1,42 \text{ \AA}$).²⁰⁹ Mais cette distance correspond bien au somme des rayons de van der Waals de Bi ($2,07 \text{ \AA}$) et O ($1,52 \text{ \AA}$).^{210, 211} Cela signifie que la liaison entre les chaînes de Bi et MFI est le type de van der Waals.

Les calculs DFT d'une autre configuration 12 Bi/maille ont été aussi réalisés car cette configuration est proche celle de 14 Bi/maille trouvée expérimentalement. Les paramètres calculés de MFI valent $a = 19,744 \text{ \AA}$, $b = 20,129 \text{ \AA}$, $c = 13,322 \text{ \AA}$, $\beta = 91,65^\circ$ et $V = 5292 \text{ \AA}^3$ ($\Delta V = 1,4\%$). Ces 12 atomes de Bi se situent dans la maille de manière aléatoire. Selon les

calculs, La contraction de volume calculée augmente légèrement de 1,2% à 1,4% pour 12 Bi/maille. En plus, la contraction de volume expérimentale (6.8%) est inférieure aux celles calculé (1,2% et 1,4%) à cause de l'effondrement de certains pores de silicalite-1 induit par le traitement sous haute pression.

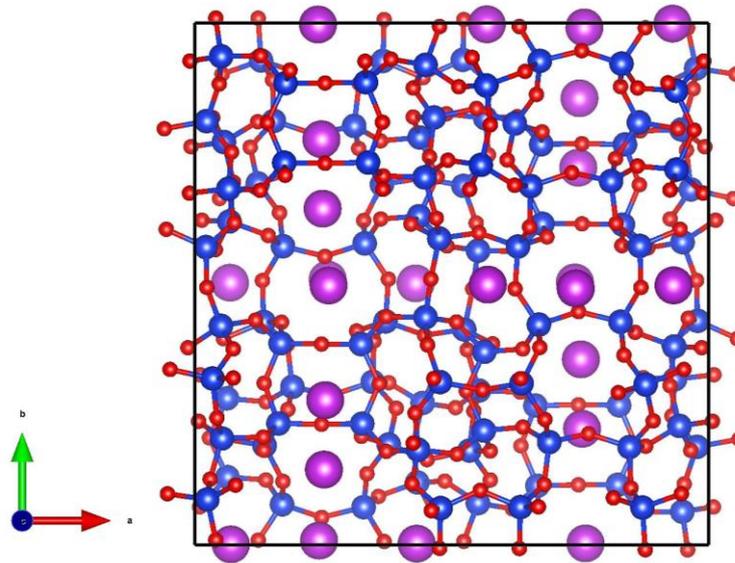


Figure 4-13 : Structure de composite Bi/MFI obtenue par les calculs DFT. Les Si, O et Bi sont représentés par les sphères bleu, rouge et violet, respectivement.

La densité des états électroniques a été calculée pour la MFI avec 12 Bi et 24 Bi et elles sont dominées par Bi au voisinage du niveau de Fermi. Ces composites 12 Bi/MFI et 24 Bi/MFI présentent une bande interdite de 1,69 eV et 0,4 eV respectivement (figure 4-14). La bande interdite E_g du dernier est plus petite que le premier car l'incorporation d'une plus grande quantité de Bi résulte en une E_g plus petite. Mais plus de calculs sont nécessaires pour confirmer cette tendance (8 Bi, 16 Bi par exemple). Par ailleurs, les DOS électroniques partielles du Bi dans la MFI présentent les mêmes gaps que la densité électronique totale du composite Bi/MFI. Donc, à partir de ce gap ouvert de Bi sans interaction avec la MFI et de la nature de la liaison entre Bi et O (van der Waals), on peut savoir que le composite Bi/MFI n'est pas un composite hybridé, la matrice MFI se comporte uniquement comme un matériau hôte.

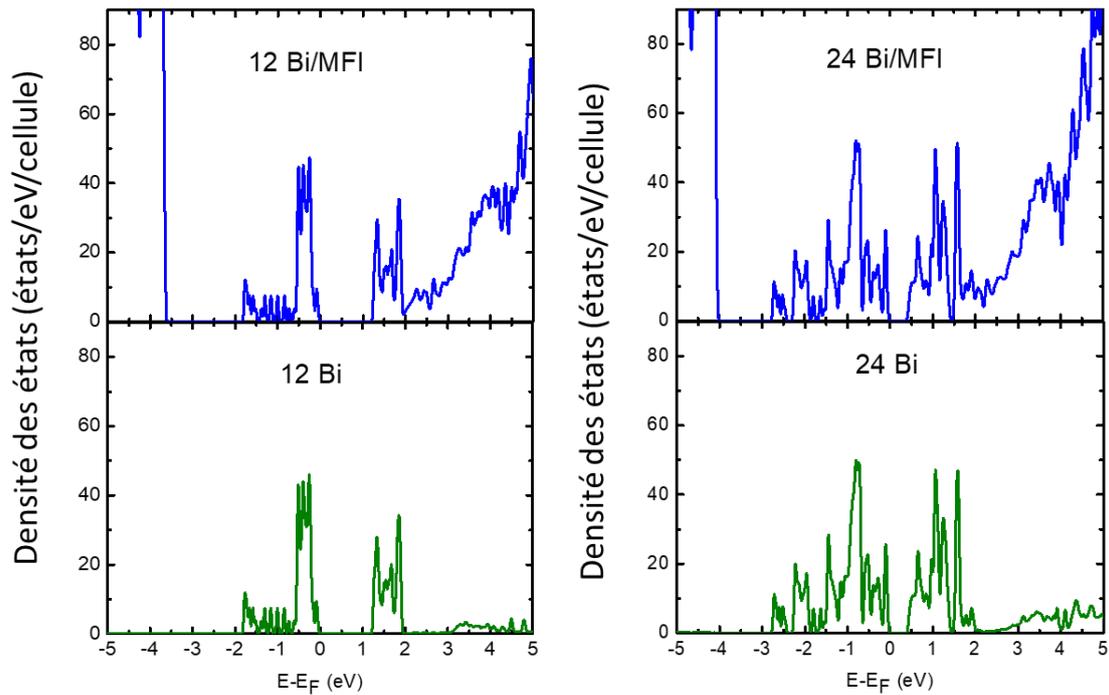


Figure 4-14 : Densité des états électroniques calculés pour le composite 12 Bi/MFI (à gauche et $E_g = 1.69$ eV) et pour le composite 24 Bi/MFI (à droite et $E_g = 0.4$ eV).

Mesures physiques

La résistivité de Bi massif était de $0,09$ m Ω .cm et est proche de la valeur ($0,12$ m Ω .cm) dans la littérature²¹². La résistivité mesurée pour l'échantillon de gros volume était de $1,138 \pm 0.0018$ m Ω .cm qui est environ 10 fois plus élevée que celle de Bi massif. Il y a 2 raisons possibles pour expliquer cela : tout d'abord, comme décrit dans chapitre I, les nanofils des Bi présents dans le composite présentent une résistivité plus élevée due au confinement quantique qui induit la transition SM-SC et qui peut dominer l'effet de l'état de surface. Puis, la zéolithe est un isolant qui contribue aussi à la résistivité globale du composite.

Le coefficient de Seebeck a été obtenu par la pente de courbe $\Delta V/\Delta T$ (figure 4-15) à la température ambiante. La valeur obtenue était $-50 \pm 4,4$ μ V/K qui est comparable à la valeur de nanofils de Bi dans certains articles précédents.^{51, 53, 72, 213} Sa valeur absolue et la valeur de Bi massif (-45 ± 5 μ V/K) présente un même ordre de grandeur. Le signe négatif indique que les porteurs de charge majoritaires sont des électrons.

Le facteur de puissance pour cet échantillon est environ $2,2$ μ W/cm \cdot K² qui est plus faible que pour Bi massif (23 μ W/cm \cdot K²).

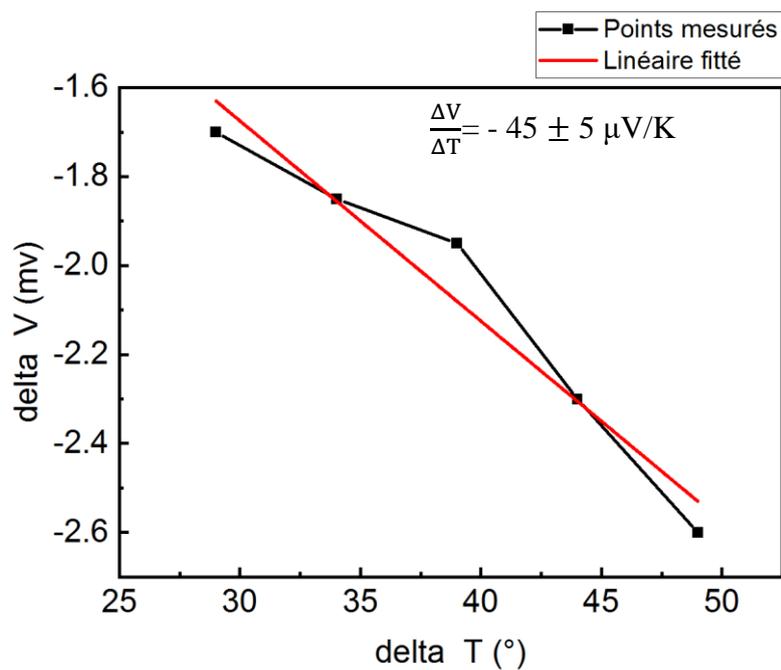
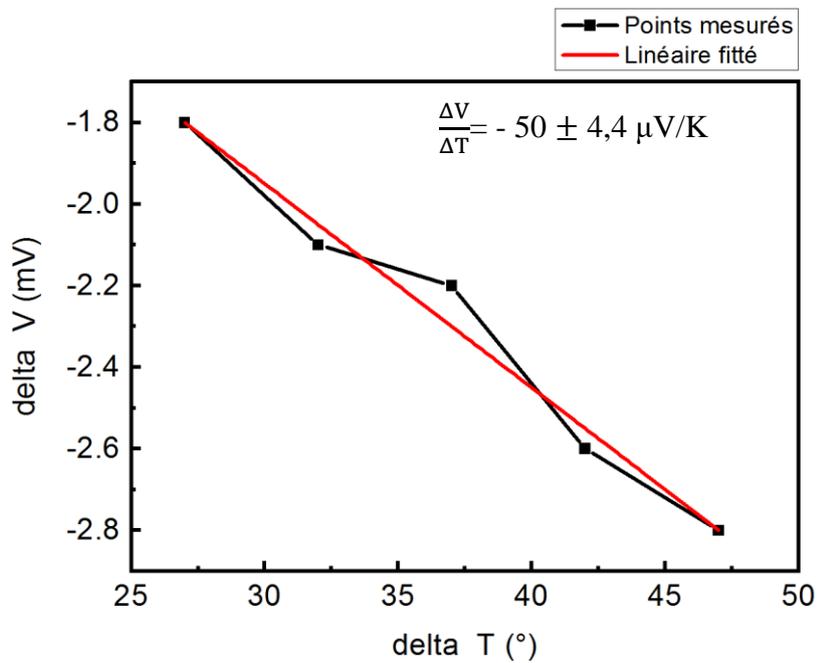


Figure 4-15 : Les courbes $\Delta V/\Delta T$ pour l'échantillon Bi/MFI (en haut) et Bi massif (en bas).

IV.4 Conclusion

Les composites Bi/MFI ont été élaborés avec la CED et la CONAC 28. Le principe d'insertion ne diffère pas en fonction du type de cellule mais le processus du traitement HP et HT est

différent à cause de la limite instrumentale de la CONAC 28 : la pression doit être augmentée en premier afin de connecter le four.

Plusieurs caractérisations ont été effectuées parmi lesquelles les techniques MET et la diffraction des neutrons sont les meilleures caractérisations pour confirmer directement l'insertion de Bi. Les analyses MET permettent d'observer les chaînes de Bi incorporées et la structure de composite peut être déterminé en combinant les résultats de la diffraction de neutrons et les calculs DFT. Ces calculs DFT permettent d'étudier précisément la structure stable de ce composite et ses propriétés électroniques. La densité d'états électronique montre que le composite Bi/ MFI est semi-conducteur qui présente un gap de 0,4eV pour des teneurs élevées de Bi. Néanmoins, il sera mieux d'avoir plus d'informations sur la dynamique des réseaux du composite Bi/MFI, donc la diffusion inélastique de neutrons pourrait être une bonne caractérisation pour étudier les interactions entre les phonons afin de compléter les informations structurales.

Au niveau des mesures physiques actuelles, ce sont des mesures préliminaires globales de l'échantillon, autrement dit, ils ne représentent pas seulement les propriétés physiques des nanofils de Bismuth. Il vaudrait mieux réaliser une mesure locale en mettant les électrodes de mesure aux extrémités de nanofils (par exemple AFM). En plus, il vaudrait mieux mettre la zéolithe en excès pour réduire la quantité de Bi non incorporée afin de faciliter l'isolement des nanofils de Bi incorporés.

Chapitre V Nanocomposites Bismuth/nanotube siliceux

Sommaire

V.1 Introduction	118
V.2 Synthèse et préparation expérimentale	118
V.2.1 Synthèse de nanotube siliceux	118
V.2.2 Synthèse de nanocomposites avec la CED.....	119
V.2.3 Synthèse de nanocomposites avec CONAC 28	120
V.2.4 Caractérisations	121
V.2.5 Mesures des propriétés physique	122
V.3 Résultats et discussion	122
V.3 Conclusion	135

Chapitre V Nanocomposites Bismuth/nanotubes siliceux

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, la synthèse du composite Bi/nanotubes de silice a été envisagée avec la CED et la CONAC28 sous pression. Les nanotubes siliciques (diamètre intérieur : 4nm) ont un diamètre de pore beaucoup plus grand que celui des pores dans la MFI (diamètre de pore : 5 Å). Donc, la pression d'insertion exigée est plus basse que dans les zéolithes et plus la pression est faible, plus la synthèse est facile. Grâce à cette différence, les nanofils élaborés dans les nanotubes présentent des propriétés physiques différentes par rapport à ceux qui ont été élaborés dans les pores de la MFI : ils présentent théoriquement un ZT moins amélioré que le composite Bi/MFI dû à la résistivité moins élevée, le coefficient de Seebeck moins élevé et la conductivité thermique plus grande.

Les caractérisations effectuées et les mesures physiques sont les mêmes que dans le chapitre 4 (DRX, diffusion Raman, MEB, TEM, DNP, résistivité, coefficient de Seebeck). Les nanotubes amorphes présentent une structure multi-feuilletée au lieu des pores (parallèles et sinusoidales) bien définis dans la silicalite-1. Donc, les caractérisations qui permettent de confirmer l'insertion de Bi sont différentes : la DRX et la DNP ne sont plus adaptés à ce composite mais ils apportent quand même les informations sur la structure de Bi ainsi que sur la transformation structurale des nanotubes dans les échantillons.

V.2 Synthèse et préparation expérimentale

V.2.1 Synthèse de nanotube siliceux

Les nanotubes utilisés, qui sont constitués à 99-100% par du SiO₂, sont évidemment produits à partir des fibres de chrysotile contenues dans l'amiante en suivant ce protocole : tout d'abord, 4 mol/L de HNO₃ est ajouté au chrysotile sous agitation, puis la solution est chauffée entre 50 et 80°C pendant 4 jours et ensuite filtrée sous vide. Ensuite, le mélange est séché à l'étuve à 80°C pendant une nuit. Enfin, les nanotubes sont lavés avec l'eau distillée et calcinés à l'air à 600°C pendant 12 heures pour enlever les groupes d'hydroxyle et les molécules d'eau entre les feuilles de nanotubes.²¹⁴

Ces nanotubes ont une structure multicouche feuilleté (figure 5-1). L'analyse TEM montre que leur diamètre extérieur est entre 30 et 35nm et le diamètre intérieur est entre 4 et 6 nm.

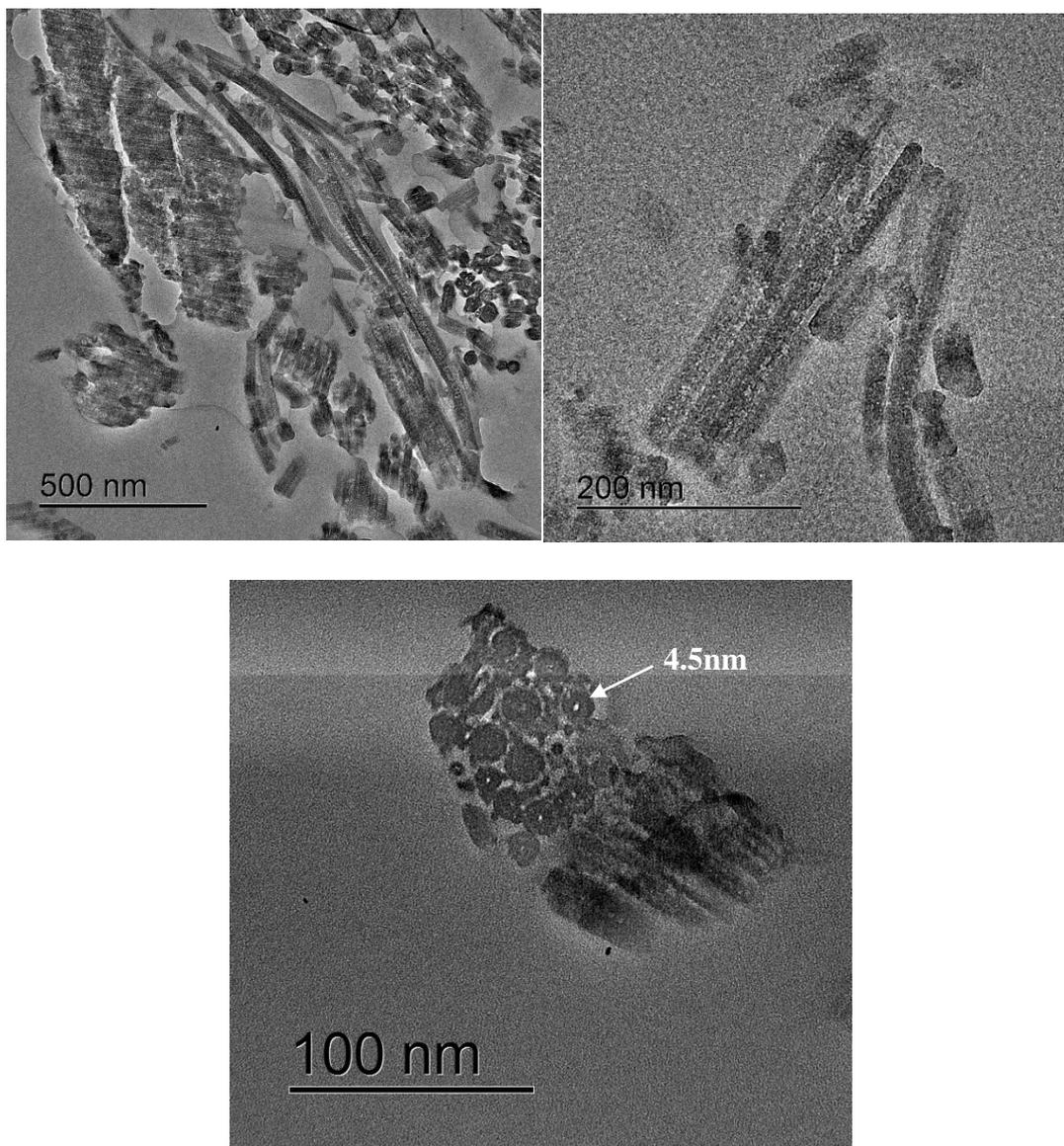


Figure 5-1 : Les analyses de TEM pour les nanotubes de SiO₂ produits

V.2.2 Synthèse de nanocomposites avec CED

Comme pour la synthèse du composite Bi/silicalite-1, la CED chauffante (Almax EasyLab Helios) est utilisée pour l'élaboration. Le joint en Re placé entre les deux diamants de la CED a un trou percé au centre avec un diamètre de 200 μm et une épaisseur de 115 μm . Les marqueurs de pression et température^{150, 151, 155-157, 196, 202} (Rubis : Al₂O₃ : Cr³⁺ ; borate de Strontium SrB₄O₇ : Sm²⁺) sont tout d'abord chargés dans le trou, la pression et la température sont obtenues par la méthode de fluorescence. NaCl est ensuite ajouté suivi d'une compression pour former une pastille avec les marqueurs. La moitié de NaCl est enlevée en gardant les marqueurs. L'autre moitié du joint est remplie par le Bi broyé et les nanotubes siliciques (stockés en boîte-à-gants) en boîte-à-gants afin d'éviter la présence d'air dans les nanotubes

siliciques. Le contrôle de la température est assuré par un contrôleur de température (Alan Bradley E150). Le figure 5-2 présente le protocole de synthèse sous haute pression et haute température.

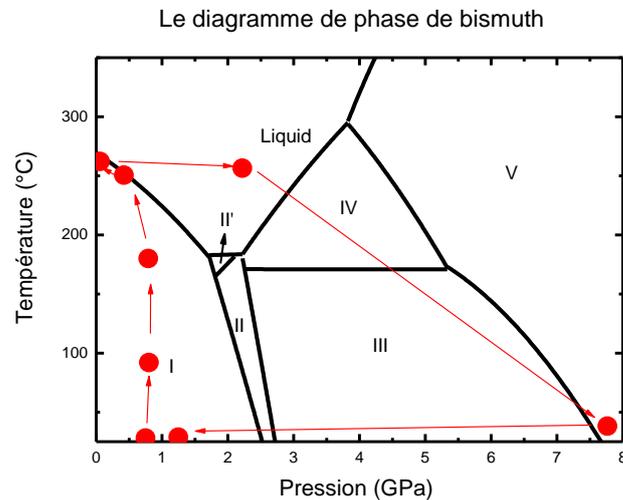


Figure 5-2 : le protocole de synthèse : les points représentent les traitements à haute pression et haute température.

V.2.3 Synthèse de nanocomposites avec la CONAC 28

Comme décrit dans chapitre 4, la synthèse des nanocomposites de Bi/nanotubes en gros volume est réalisée avec la CONAC 28. Les capsules de Téflon utilisées (PTFE) ont un diamètre extérieur de 6mm et un diamètre intérieur de 4mm. Le protocole est composé de 4 étapes :

1. Remplissage de la capsule en boîte-à-gants à cause du risque d'oxydation de Bi. Il a été ensuite mis dans un tube de pyrex.

	Bi/nanotube (CONAC 1)
Hauteur de capsule (mm)	6.35
Rapport volumique (SiO ₂ /Bi)	2 :1
Masse total (mg)	77

2. Les scellages des tubes de pyrex sous vide secondaire afin de protéger les échantillons.
3. Le prétraitement thermique pour densifier et homogénéiser les composites (chauffage à 310°C pendant 1h).
4. Traitement haute pression et haute température.

Les capsules ont été mises dans un assemblage de différentes pièces de la CONAC qui est placée entre les deux enclumes en WC. La pression a été tout d'abord augmentée jusqu'à 1 GPa pour connecter le four en graphite, puis les échantillons sont chauffés à 613 K pour atteindre la fusion de Bi pendant un palier de 1h, la pression est ensuite montée à 2,1 GPa pour l'insertion du liquide. Le processus est terminé par le refroidissement en 1h20 suivi d'une décompression (figure 5-3). L'échantillon obtenu présente un diamètre de 4,494 mm et une épaisseur de 0,674 mm. Durant les synthèses dans CED et CONAC28, les pressions sont moins élevées ici que pour les synthèses de Bi/MFI comme prévu car le diamètre de MFI est plus petit que pour les nanotubes siliciques.

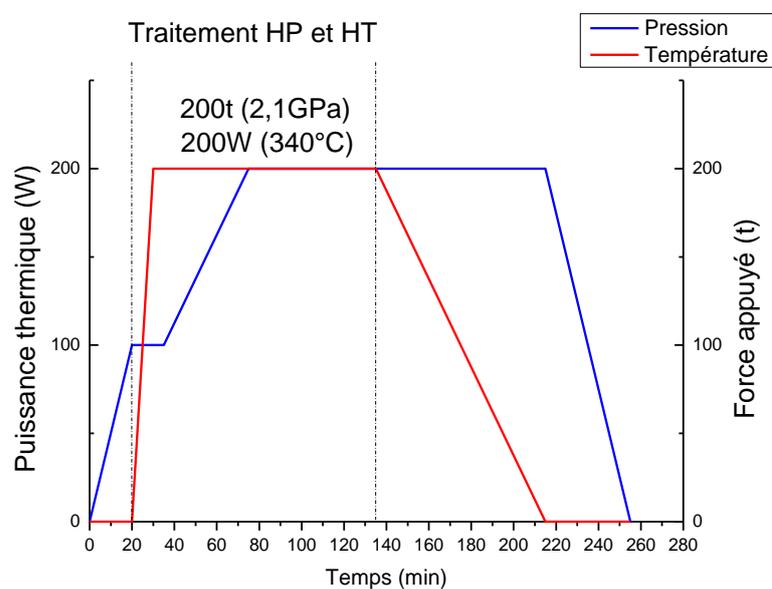


Figure 5-3 : le profil du protocole pour la synthèse de Bi/nanotubes : la pression est représentée par la force appuyée sur les deux enclumes exprimées en tonne (t) et la puissance thermique de chauffage (W) représente la température.

V.2.4 Caractérisations

Pour réaliser une expérience TEM avec le microscope électronique JEOL 2200FS – 200 KV, l'échantillon récupéré du joint a été mis dans une capsule en plastique contenant de la résine qui a été ensuite mise dans une étuve pendant 20h à une température de 60°C pour polymériser la résine. La résine contenant l'échantillon est coupée en tranches très fines (70 nm) avec un ultramicrotome et placée sur la grille 300 mesh en cuivre et carbone. Les échantillons de gros volume sont coupés directement avec l'ultramicrotome sans l'étape de l'inclusion dans la résine.

L'analyse du SEM a été réalisée avec le microscope électronique FEG FEI Quanta 200 équipé de la spectroscopie par analyse dispersive en énergie.

Les échantillons élaborés dans le joint ont été caractérisés par DRX avec un diffractomètre 4-cercles et avec le faisceau de molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Le diffractomètre a été calibré avec LaB_6 .

Les échantillons Bi/nanotube en poudre de gros volume ont été caractérisés par la diffraction des neutrons sur poudre (D20) à l'institut Laue Langevin avec $\lambda = 1,87 \text{ \AA}$. Les temps d'acquisition pour le composite est de 30min.

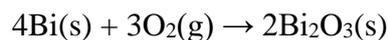
V.2.5 Mesure des propriétés physiques

Les mesures de résistivité électrique et de coefficient de Seebeck ont été réalisées à température ambiante sur l'échantillon de gros volume avec la méthode Van der Pauw et la méthode à pointe chaude respectivement. Lors de la mesure du coefficient de Seebeck, un point froid et un point chaud ont été déposés sur l'échantillon, les mesures ont été réalisées de 50 à 80°C et les différences de tension entre deux points ont été enregistrées. Les pastilles de Bi pur polycristallin ont été obtenues par la recristallisation avec la méthode de Kyropoulos.²⁰⁴

V.3 Résultats et discussion

DRX

Le chargement du composite Bi/nanotube dans CED a été effectué en boîte-à-gants. Le diffractogramme (figure 5-4) de ce composite montre que le Bi dans le joint présente la phase I (la phase stable à T et P ambiante). Une bosse de faible intensité a été observée en-dessous de $2\theta = 10^\circ$ due à la diffusion du faisceau dans l'air. Cette caractérisation montre essentiellement que le chargement en boîte-à-gant évite l'oxydation de Bi car la présence de O_2 dans le nanotube peut conduire à l'oxydation du Bi sous haute température.



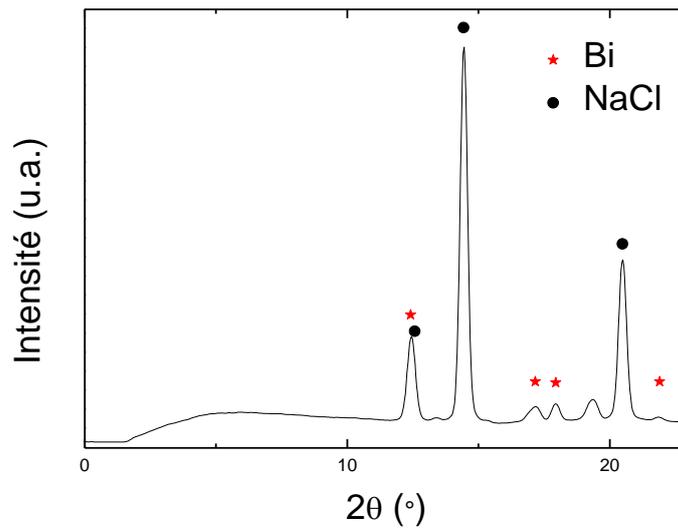


Figure 5-4 : le diffractogramme de Bi/nanotube (chargé en boîte-à-gant) réalisé avec le faisceau de molybdène $K\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$).

MEB

Les nanotubes siliciques avant la synthèse présentent un diamètre externe de 30-35 nm et un diamètre interne de 4-6 nm. Un fagot de ces nanotubes dans l'échantillon élaboré dans la CED a été bien observé (figure 5-5), qui garde sa forme initiale de nanotubes. L'analyse EDX montre que ces nanotubes sont bien à base de Bi et Si. Malgré l'analyse de MEB qui donne des informations sur la morphologie de l'échantillon, la caractérisation à haute résolution à l'échelle atomique est toujours nécessaire pour déterminer la structure atomique dans les tubes afin de confirmer l'incorporation du Bi.

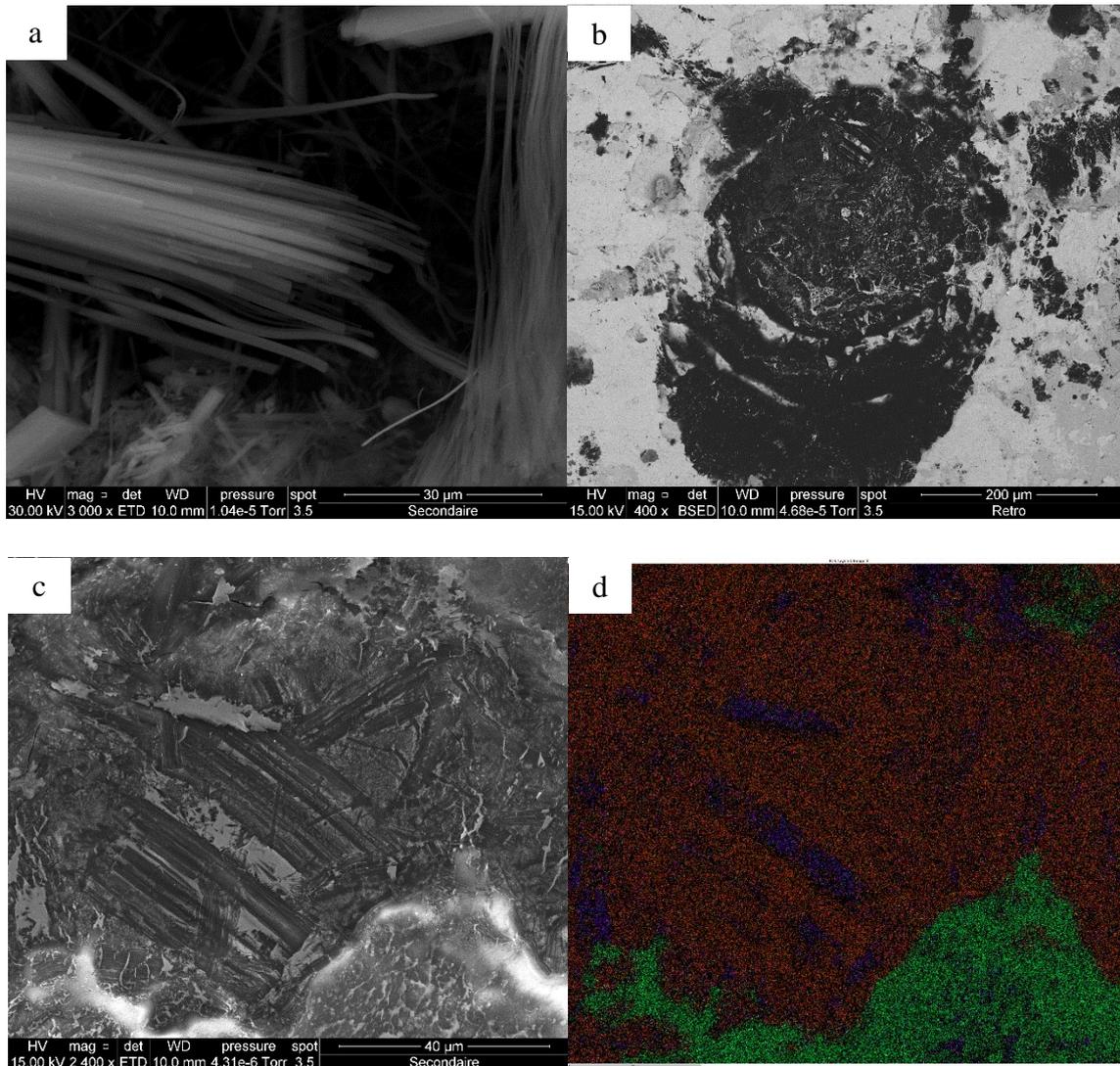
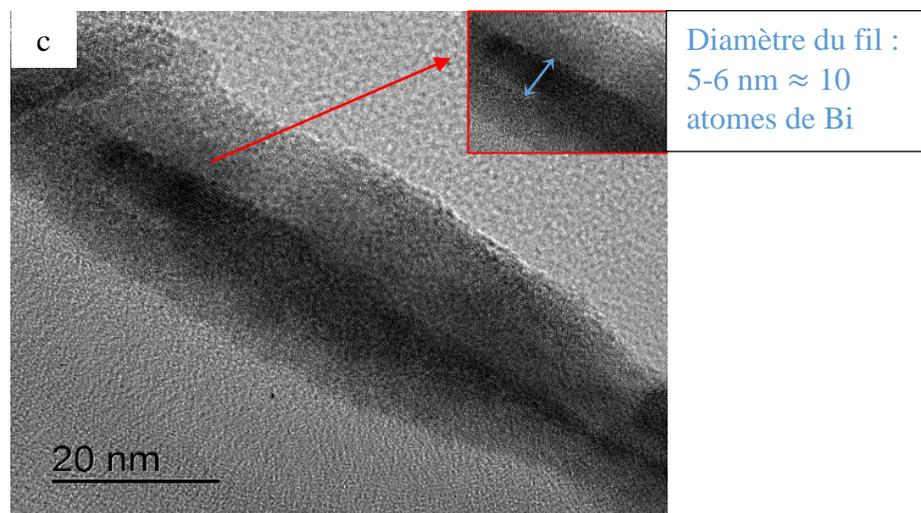
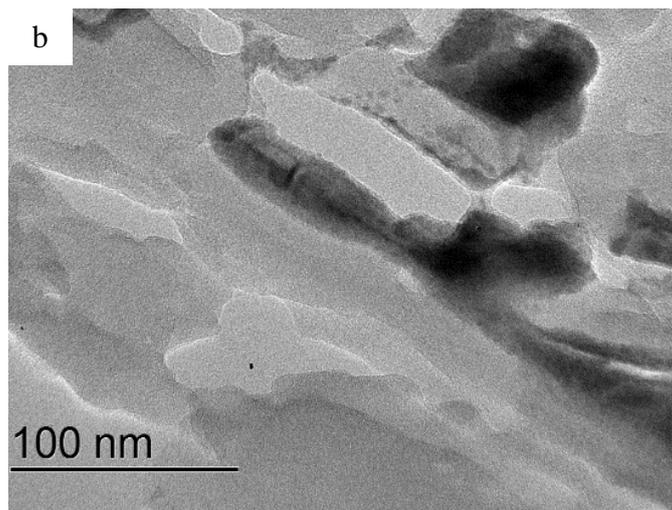
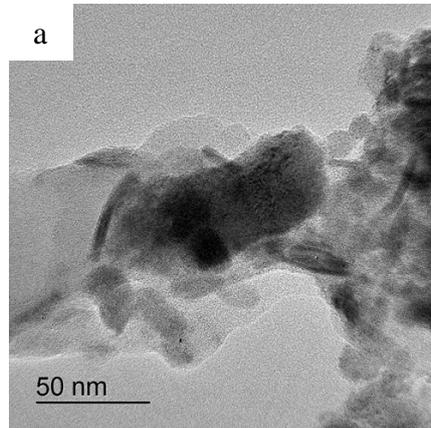


Figure 5-5 : a) Les nanotubes avant l'insertion ; b) l'échantillon Bi/silicalité-1 dans le joint ; c) L'image de MEB de l'échantillon Bi/nanotubes dans le joint sur le zone contenant les nanotubes ; d) la cartographie basée de SEM-EDX sur cette zone Bi ($L\alpha_1$), Si ($K\alpha_1$) pour SiO_2 et Cl ($K\alpha_1$) pour NaCl sont représentés en point rouge, bleu et vert respectivement.

MET des échantillons élaborés dans la CED et CONAC 28

Le MET est une meilleure technique de caractérisation pour observer directement les nanofils à l'échelle atomique. La figure 5-6a montre plusieurs nanotubes remplis par les atomes de Bi qui présentent un diamètre maximal de 10 nm dans l'échantillon élaboré en CED. Cela veut dire que les atomes de Bi ont rempli quelques couches de nanotube, leurs courbures ne sont pas modifiées par l'insertion et restent les mêmes que pour les fibres de chrysotile. Les images 5-6b, c et d montre un nanotube silicique qui a été rempli par Bi au centre, le diamètre de ce nanofils formé (images 5-6c) est de 5-6 nm qui correspond bien au diamètre interne du nanotube initial

et à la distance entre 10 atomes de Bi. Cela signifie que la distance entre les atomes de Bi dans les nanotubes est 6-7 Å qui est similaire à la distance de Bi-Bi dans la structure rhomboédrique le long de la direction *c*. En plus, l'EDX-STEM (figure 5-6d) indique que les nanofils de Bi sont entourés par le SiO₂ dont la morphologie est similaire à la plaquette de quartz dans la figure 5-7.



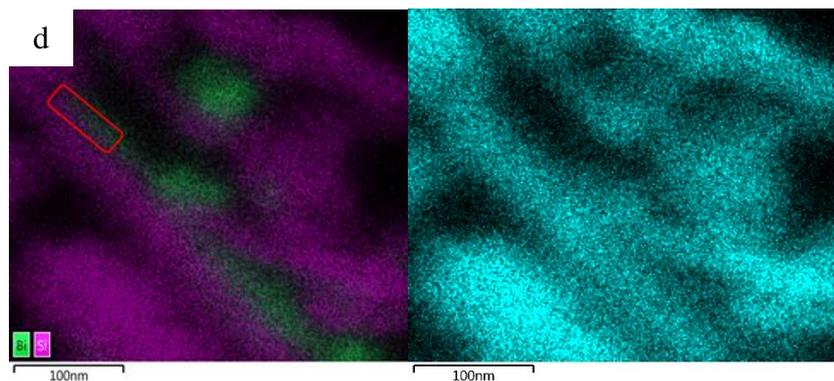
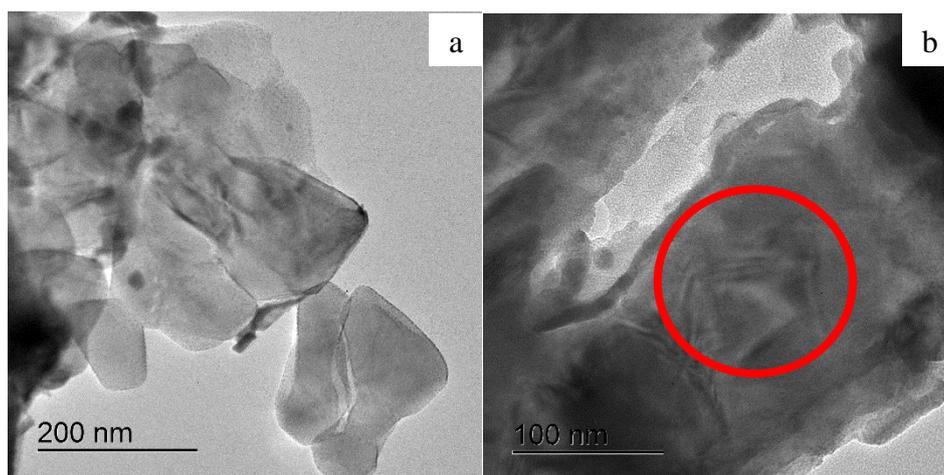


Figure 5-6: a) une image de TEM sur plusieurs nanotubes rempli dans la CED ; B) et c) les image de TEM sur une nanotube rempli, d) la cartographie basée de EDX-STEM : Bi ($L\alpha_1$), Si ($K\alpha_1$) et O ($K\alpha_1$) sont représentés en vert, violet et cyan respectivement.

Concernant l'échantillon de gros volume, l'observation par MET a été aussi réalisée avec pour objectif d'identifier les phases dans l'échantillon et de confirmer l'insertion de Bi dans les nanotubes. Plusieurs nanofils de diamètres de 10 nm ont été observés (Figure 5-7 droite). Ils sont entourés par des plaquettes de quartz polycristallin (Figure 5-7 gauche). Le cliché indiqué dans figure 5-7c la diffraction des électrons des plaquettes de quartz polycristallin. Les distances inter-réticulaires ont été reportées dans le tableau 5-1 et correspondent bien à celles du quartz. C'est-à-dire que la structure et la courbure des nanotubes siliciques non remplis ont été modifié par la haute pression et haute température au cours de la synthèse. En plus, un bâtonnet de Bi de diamètre de 30 nm a été observé dû à l'agrégation de nanofils (figure 5-8).



c

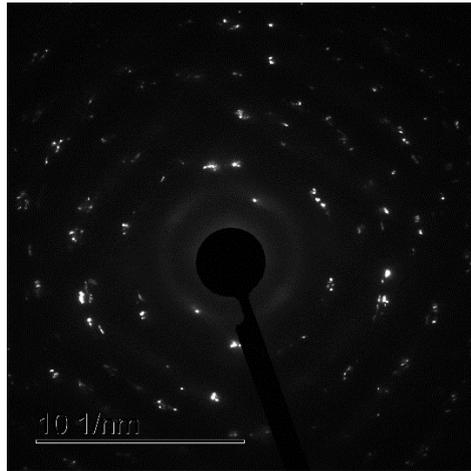
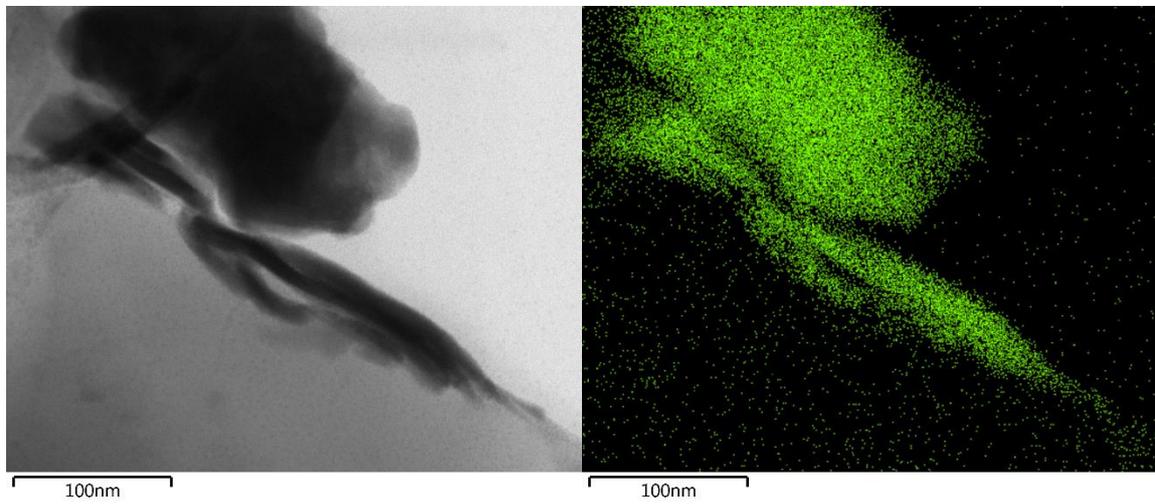


Figure 5-7 : les images de MET des quartz- α (a) et des nanofils de Bi pour l'échantillon de gros volume dans le matrix de quartz (b) et le cliché de la diffraction des électrons correspondant au zone a (c).

d/Å	hkl
3,34	101
2,32	102
1,98	201
1,53	211
1,36	212

Tableaux 5-1 : Les d_{hkl} correspondant au cliché de diffraction des électrons.



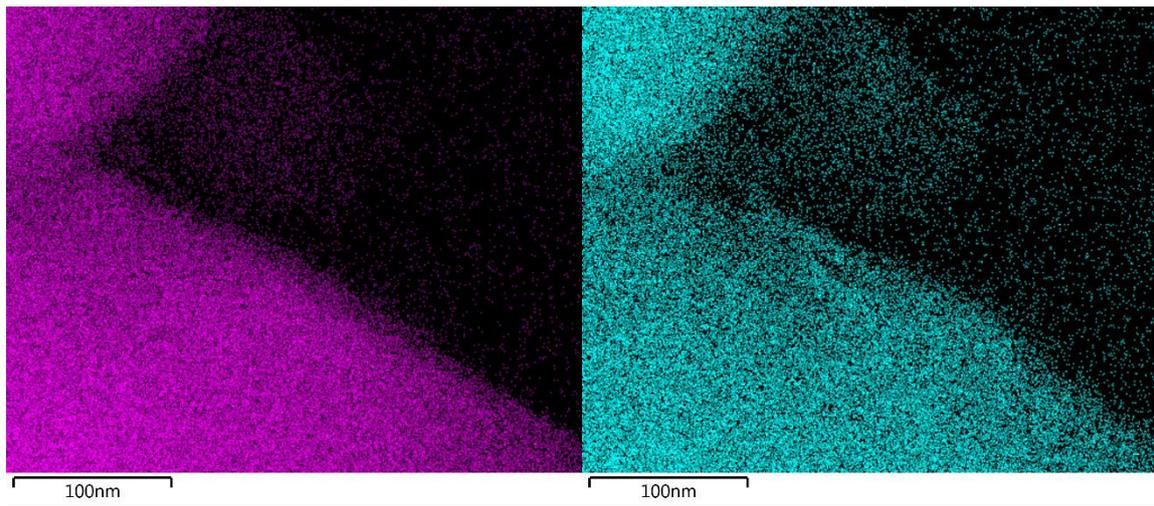


Figure 5-8 : les images de TEM-STEM des certains nanofils de Bi dans le matrix de quartz : la cartographie de Bi ($L\alpha 1$), Si ($K\alpha 1$) et O ($K\alpha 1$) sont représentés en vert, violet et cyan respectivement.

Le point commun des échantillons élaborés dans la CED et la CONAC 28 est d'avoir observé du quartz cristallin dedans. Cela peut être causé par le traitement de haute pression et haute température. La transformation de silice amorphe en silice cristallin a été aussi trouvée sous les conditions similaires dans les articles de Manik Mandal²¹⁵ et Paritosh Mohanty²¹⁶.

Paritosh Mohanty *et al*²¹⁶ ont effectué la cristallisation d'un silice amorphe mésoporeux périodique LP-FDU-12 (fcc) contenant du carbone dans les pores. Après le traitement à 4GPa et 750°C dans la presse multi-enclume, le quartz- α a été formé en gardant la périodicité des pores. La stabilité hydrothermale a été améliorée par la formation du quartz. La gamme de pression qui permet cette cristallisation est entre 2 et 4 GPa à 750°C. Manik Mandal *et al*²¹⁵ ont trouvé que les silices poreuses périodiques amorphes avec le surfactant (copolymère : Pluronic F127) à l'extérieur : SBA-16 (Im3m) and FDU-12 (Fm3m) peuvent être transformés en quartz nanocristallin à 2GPa et à 300-400°C en utilisant un piston cylindre. Ils peuvent être aussi transformés en coésite (polymorphe de SiO_2) à 4GPa et à 100-200°C. Le quartz formé perd la structure poreuse de la silice initiale. Les auteurs ont montré que la température de cristallisation de celle-ci est moins élevée que la température de cristallisation du silice contenant du carbone. Puis cette température de cristallisation est moins élevée que celle pour les silices périodiques mésoporeuses sans surfactant à cause de la présence de groupe Si-O-H créée par le surfactant.

Nos échantillons ont été élaborés à 2,1 GPa et à 340°C dans CONAC28 et élaborés à 2,4 GPa et à 277°C dans CED. Ces conditions de traitement sont proches de celles décrites dans l'article Manik Mandal.

Diffraction des neutrons

Afin de déterminer les phases présentes dans l'échantillon global, la diffraction de neutrons sur poudre a été réalisée sur le composite Bi/nanotube de gros volume (CONAC 1) avec $\lambda = 1.87 \text{ \AA}$ (ligne D20). Bi qui est préférentiellement orienté a été bien observé sur le diffractogramme (les réflexions autour de 55, 80 et 120°). Une nouvelle phase : α -quartz a été aussi observée à cause de la cristallisation des nanotubes sous haute pression et haute température. La pression de l'insertion pour Bi/nanotube était moins grande que Bi/MFI, donc le téflon résiduel induit par la compression au cours de la synthèse n'a pas été observé sur surface. Une bosse large autour de 120° a été aussi apparu à cause de la diffusion de neutron correspondant au fond continu du diffractomètre.

L'affinement de Le Bail a été réalisé pour extraire les informations structurales des deux phases (tableaux 5-2) dans l'échantillon. Les paramètres de maille affinés des deux phases sont similaires mais légèrement plus grands que les valeurs dans la littérature (Bi¹⁵ : $a = 4,546 \text{ \AA}$ et $b = 11,862 \text{ \AA}$, Quartz²¹⁷ : $a = 4,918 \text{ \AA}$ et $b = 5,405 \text{ \AA}$). La valeur de χ^2 vaut 8,0 pour cet l'affinement. L'analyse quantitative de deux phases n'a pas pu être réalisé parce que l'orientation préférentielle de Bi empêche l'affinement Rietveld qui permet d'accéder à des informations quantitatives.

	Bi rhomboédrique	Quartz
Groupe d'espace	$R-3m$	$P3_121$
$a \text{ (\AA)}$	4,5518(5)	4,9217(6)
$c \text{ (\AA)}$	11,882(1)	5,4169(9)
$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	213,20(4)	113,64(3)

Tableaux 5-2. Les paramètres affinés par la méthode de Le Bail.

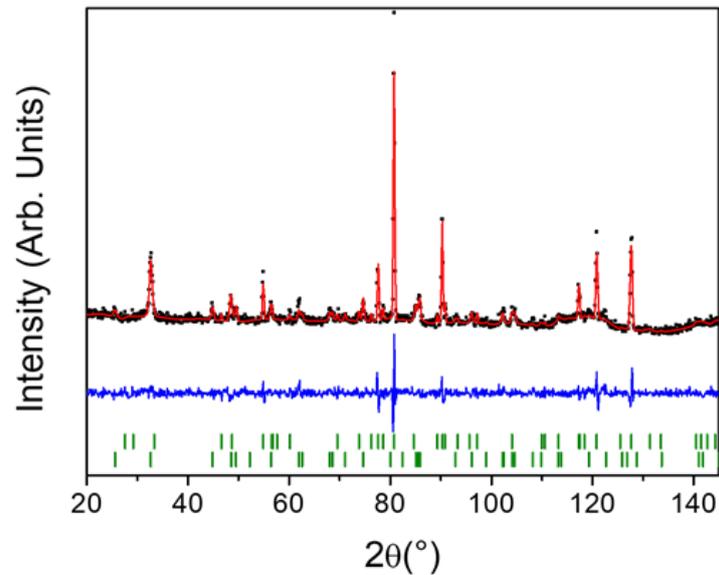


Figure 5-7 : Diffractogramme du nanocomposites Bi/nanotube (CONAC 1) à pression et température ambiante. Les données expérimentales et calculées sont représentées par les points noirs et la ligne continue en rouge respectivement. Les barres vertes verticales indiquent les positions des réflexions de Bragg calculés de Bi (en haute) et du quartz- α (en bas). La courbe bleue représente la différence entre le diffractogramme observé et calculé.

Les valeurs de R_p et R_{wp} avec la correction du fond continu sont relativement importants (tableau 5-3) car il y avait beaucoup de bruit du fond à cause de la faible quantité d'échantillon.

	Sans la correction pour le fond continu	Avec la correction pour le fond continu
R_p (%)	6,1	41,4
R_{wp} (%)	8,2	34,0

Tableaux 5-3 : Les paramètres affinés par la méthode de Le Bail

Un deuxième nanocomposite Bi/nanotube a été réalisé (CONAC 2). L'affinement de Le Bail du deuxième échantillon est rapporté dans le tableau 5-4 avec $\chi^2 = 3,4$. Deux phases ont été trouvées dans l'échantillon selon le résultat de l'affinement. Les résultats des deux échantillons sont très similaires.

	Bi rhomboédrique	Quartz
Groupe d'espace	$R\bar{3}m$	$P3_121$

a (Å)	4,55372(9)	4,9223(2)
c (Å)	11,886 (1)	5,4166(3)
V (Å ³)	213,945(2)	113,66(1)

	Sans la correction du fond continu	Avec la correction du fond continu
R _p (%)	3,28	43,6
R _{wp} (%)	4,07	30,9

Tableaux 5-4 : Les paramètres affinés par la méthode de Le Bail de deuxième échantillon (CONAC 2).

Spectroscopie Raman

La spectroscopie de Raman peut être utilisée comme caractérisation complémentaire. La décomposition en représentations irréductibles des modes de vibration optiques pour le quartz- α est²¹⁸

$$\Gamma_{op} = 4A_1 + 4A_2 + 8E$$

Où 4 modes de type A₁ et 8 modes de type E sont actifs en Raman (figure 5-10 en haut). Après avoir comparé le spectre de l'échantillon avec celui de quartz- α ²¹⁸, on remarque que seul un pic dû au mode A₁ a été observé et les pics de quartz dans l'échantillon sont beaucoup moins intenses que ceux de Bi parce qu'il y a un effet de résonance de Raman de Bi, puis l'échantillon contient plus de Bi que du quartz (Figure 5-10 en bas).

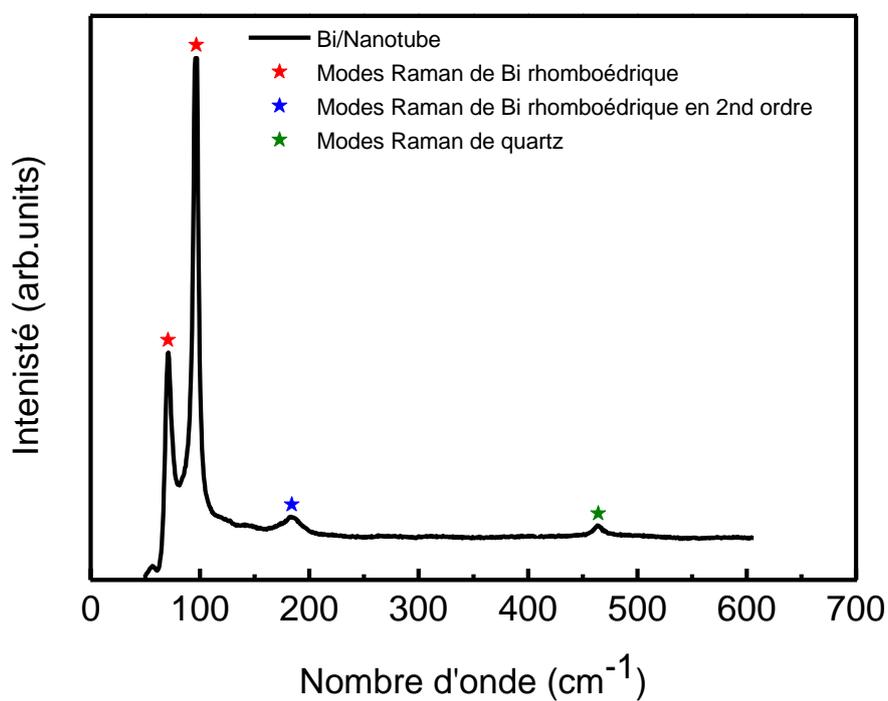
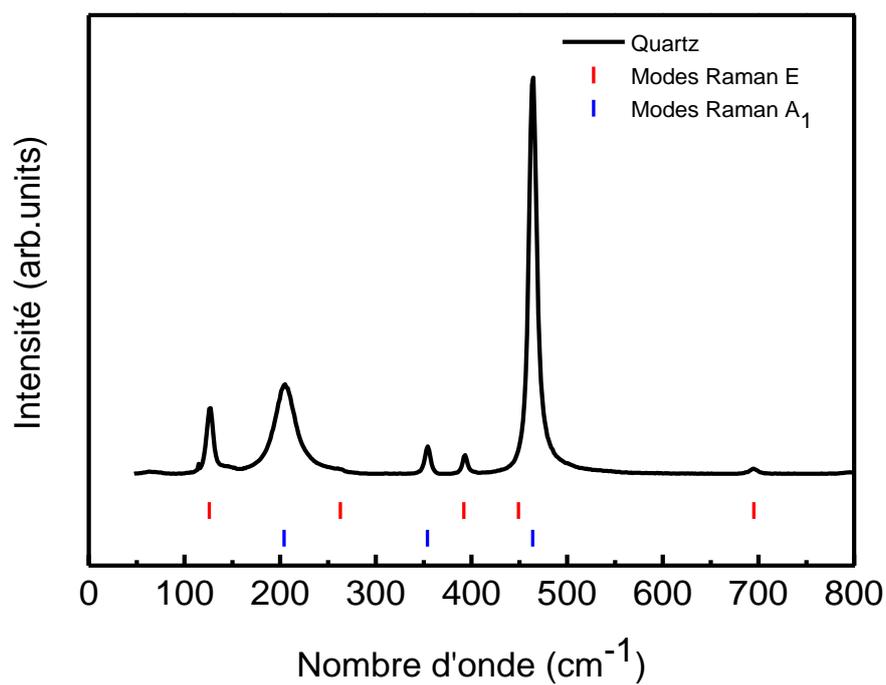


Figure 5-10 : Spectre de quartz à température et pression ambiante en bas avec l'assignement des modes de Raman (laser : bleu, puissance : 16,0 mW) et la spectroscopie de Raman pour l'échantillon Bi/nanotube en haut (laser : HeNe, puissance : 7,3 mW).

Les mesures physiques

La résistivité mesurée de Bi massif était de 0,09 mΩ.cm et est proche de la valeur (0,12 mΩ.cm) de la littérature²¹². La résistivité mesurée pour l'échantillon Bi/nanotubes de gros volume était de $0.3 \pm 0,00514$ mΩ.cm qui est environ 3,3 fois plus élevée que celle de Bi massif.

Comme expliqué dans le chapitre précédent, l'échantillon présente une résistivité plus élevée à cause de la présence des nanofils de Bi (augmentation de la résistivité dû au confinement quantique) et des propriétés isolantes de quartz-α. En plus, sa résistivité est moins élevée que celle du composite Bi/zéolithe, donc on suppose que cela résulte du diamètre de nanofils dans nanotube qui est plus grand que ceux dans les pores de la zéolithe MFI. Mais cette hypothèse est ambiguë car la quantité de nanofils formé dans BI/MFI et Bi/nanotube, le taux de remplissage de Bi/nanotube voire la contribution électronique de chaque phase reste toujours inconnu.

Le coefficient de Seebeck obtenu était -46 ± 2 μV/K qui est comparable à sa valeur pour les nanofils de Bi dans certains articles précédents (Figure 5-11).^{51, 53, 72, 213} Sa valeur absolue est quasiment autant que celle de Bi massif (-45 ± 5 μV/K). Le signe négatif indique que les porteurs de charge majoritaires sont des électrons. Si on compare son S avec le S du composite Bi/MFI, on voit qu'ils ont aussi le même ordre de grandeur.

Le facteur de puissance pour cet échantillon est environ $7,1$ μW/cm*K² qui est plus grand que l'échantillon Bi/MFI, mais plus faible que pour Bi massif (23 μW/cm*K²). Il faudrait ensuite effectuer les mesures concernant la conductivité thermique pour comparer leurs facteurs de mérite.

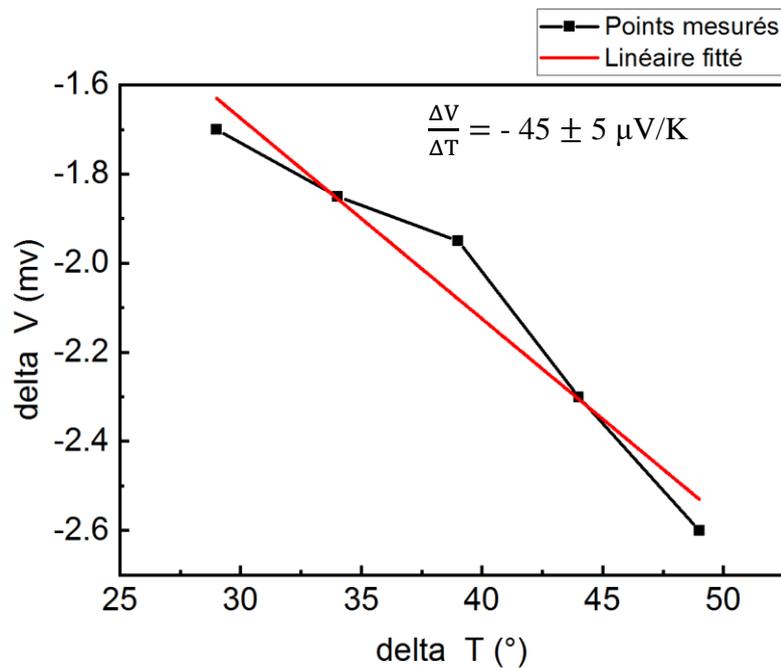
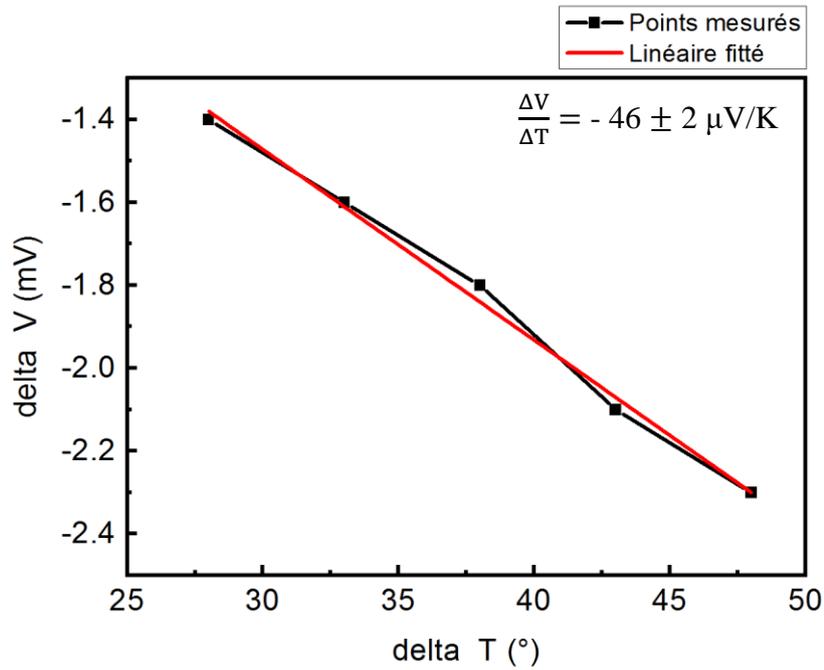


Figure 5-11 : Les courbes $\Delta V/\Delta T$ pour l'échantillon Bi/nanotubes CONAC 1(en haute) et Bi massif (en bas).

Concernant le deuxième échantillon de Bi/nanotubes (CONAC 2), sa résistivité électrique était $0,370 \pm 0,005 \text{ m}\Omega.\text{cm}$. Le S mesuré était $46 \pm 7,5 \mu\text{V/K}$ qui est très proche de celle de Bi massif. Cela signifie qu'il existe une erreur de mesure et une imprécision de l'appareil. Son facteur de puissance calculé était $5,7 \mu\text{W/cm}^2.\text{K}^2$. La courbe $\Delta V/\Delta T$ pour le deuxième échantillon Bi/nanotube est reportée en Figure 5-12.

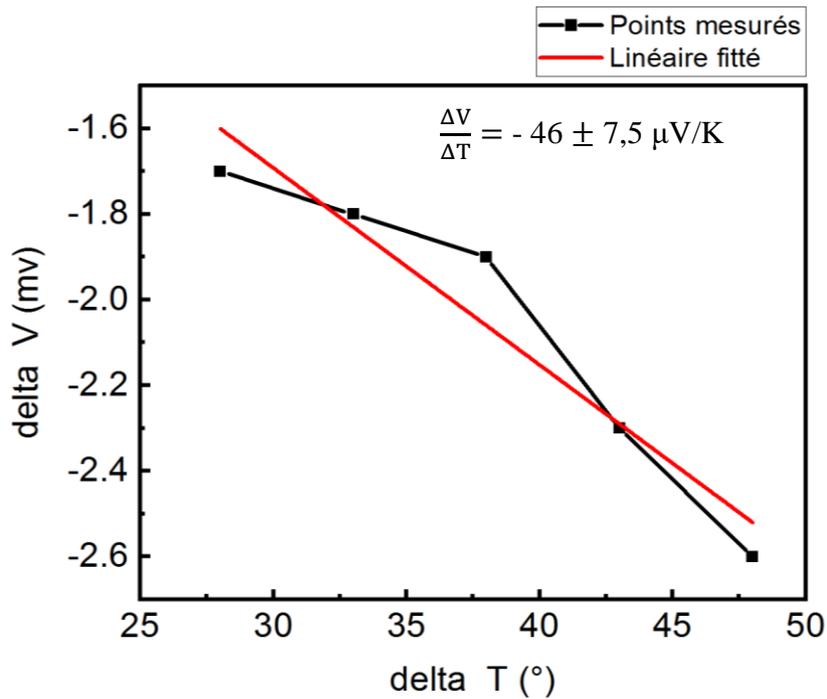


Figure 5-12 : Le courbe $\Delta V/\Delta T$ pour le deuxième échantillon de Bi/nanotubes (CONAC 2).

V.4 Conclusion

Les échantillons des nanocomposites Bi/nanotubes de SiO_2 ont été caractérisés par DRX, spectroscopie Raman, MEB, MET et la diffraction des neutrons sur poudre. La meilleure technique de caractérisation qui a confirmé l'insertion du Bi dans les nanotubes était le MET car les nanofils de Bi ont été bien observés. Dans l'article de Ivanova¹⁴⁶, la confirmation de synthèse a été aussi effectuée par le MET. Les caractérisations montrent que les nanotubes ont été recristallisés sous forme de cristaux de quartz- α lors du traitement sous haute pression et haute température.

La synthèse des nanofils de Bi dans d'autres types de nanotubes sous pression avait été réalisée (décrite dans chapitre I) avant mes études.^{78, 79, 146} Les nanotubes étudiés dans ces travaux étaient essentiellement du chrysotile asbestos qui contient des atomes Mg et des groupes hydroxyles. Nos nanotubes sont dérivés du chrysotile et ils sont purement silicique sans groupe hydroxyle après le traitement acide et thermique.

Au niveau des mesures physiques actuelles, il existe toujours des problèmes comme dans le cas de Bi/MFI : ce sont des mesures préliminaires globales de l'échantillon qui représentent non seulement les propriétés physiques des nanofils de Bismuth mais aussi la matrice siliceuse poreuse. L'expérience de la résistivité pour Bi pur et celle utilisée pour l'échantillon ne sont pas les mêmes et leurs géométries sont différentes. En plus, la méthode de la pointe chaude pour la mesure de S n'est pas très précise.

Comme planifié dans le chapitre 4, il vaudrait mieux réaliser une mesure locale avec l'AFM mais les directions de nanofils sont aléatoires donc ce serait difficile de trouver des fils assez long et verticaux. Une autre solution serait de dissocier la matrice silicique dans une solution de NaOH ⁸⁷ afin de réaliser plusieurs mesures sur les nanofils seuls par la suite. Pour réaliser cela, un échantillon qui contient plus de nanotubes siliciques que de Bi serait nécessaire.

Les mesures effectuées dans les études précédentes^{78, 79, 146} sont la conductance G ou la résistance en fonction de température et le coefficient de Seebeck S en fonction de température. Les mêmes mesures pourraient aussi être effectuées sur nos échantillon Bi/nanotube dans la gamme de température entre 50K à 250 K. A partir des évolutions de G et S (si c'est linéaire ou pas), on pourrait prédire si nos échantillons présentent un comportement de liquide Luttinger.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était dans un premier temps de synthétiser des nouveaux nanocomposites Bi/SiO₂ poreux. Donc, Bi a été étudié sous hautes pressions afin de comprendre la stabilité de chaque phase haute pression dans un premier temps. Les pressions de transformation de phase ont été obtenues par les enthalpies de formation de chaque phase calculée à 0K, et elles sont toutes plus grandes que celles mesurées dans la littérature. Pour la première fois, le spectre Raman de la phase Bi-III a été rapporté. L'évolution des positions de chaque mode Raman de Bi a été calculée et comparée avec les résultats expérimentaux. On a remarqué qu'il y a toujours des différences entre eux car les calculs effectués avec les approches approximatives ne peuvent pas prendre en compte toutes les interactions interatomiques. Le type de milieu transmetteur ou son absence jouent un rôle important pour l'évolution des pics sous pression car elle permet de modifier l'homogénéité de la pression.

Dans le chapitre I, trois techniques d'incorporation existantes sont décrites : 1). L'incorporation par l'échange de l'ion du sel métallique suivi d'une réduction ; 2). L'insertion de façon directe des métaux sous forme de vapeur sous pression et 3). L'absorption d'un précurseur organométallique lors de la synthèse hydrothermale. Pourtant elles ne sont pas convenables pour Bi car il s'agit d'un métal lourd qui est difficile à ioniser. La seule technique avec laquelle on peut réussir à élaborer des nanofils de diamètres ultra fins (de quelques Å à quelques nm) est celle qui insère le Bi liquide sous pression avant de le solidifier. Cette technique a été appliquée dans plusieurs travaux dans le passé. Dans cette thèse, nous l'avons également utilisée en proposant les nouveaux dispositifs : CED et CONAC28 qui n'ont pas été utilisés auparavant. Ces dispositifs peuvent atteindre quelques voire des dizaines de GPa et par conséquent ils conviennent mieux aux chaînes de pores ultra fins (e.g. zéolithe) car l'insertion dans les pores ultra fins nécessite une pression très élevée.

La zéolithe MFI et les nanotubes synthétisés quasiment siliciques ont été bien sélectionnés pour l'objectif d'améliorer le taux de remplissage grâce à l'élimination d'absorption d'eau induite par la présence d'aluminium et d'éviter toutes les oxydations possibles. En plus, leurs structures permettent également d'éviter la formation des clusters de Bi. Par contre, il existe des inconvénients. Comme la silicalite-1 utilisée présente les pores (autour de 5Å) qui sont plus étroits que dans les zéolithes utilisées dans les travaux précédents, il est ainsi plus difficile de récupérer les nanofils de Bi avec la méthode non toxique proposée par Masaki Kitahara *et al.*⁸⁷

De plus, les nanotubes synthétisés possèdent une structure particulière, ce qui rend aussi difficile d'enlever les feuillets en SiO₂ qui sont remplis avec Bi entre les nanotubes.

Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques. Mais, selon la nature de la matrice (e.g. la cristallinité), les caractérisations fiables sont différentes. Dans le cas de Bi/MFI, le MET a permis d'observer directement les chaînes de Bi qui présentent un diamètre de 6Å. L'insertion de Bi a été confirmé par DNP en observant les modifications des intensités relatives des réflexions 200, 501 et 011. Ainsi le nombre de Bi par maille a été déterminé par affinement. Dans le cas de Bi/nanotubes, seul le MET a permis la mise en évidence des nanotubes remplis avec Bi de diamètre de 4nm élaboré dans la CED ou des bâtonnets de Bi de diamètre autour de 10nm élaboré dans la CONAC28. La DNP a mis en évidence la cristallisation des nanotubes sous forme de quartz. En plus, ces deux techniques de caractérisation montraient que le composite Bi/nanotube avait devenu plutôt un composite Bi/quartz, c'est-à-dire les fils de Bi entourant des cristaux de quartz. En plus, dans ces deux cas, les autres caractérisations servent à offrir les informations complémentaires. La DRX et le Raman ont éventuellement indiqué que Bi présent dans les composites est la phase rhomboédrique. Le MEB permet d'observer la morphologie de l'échantillon.

Dans le cas des nanocomposites Bi/MFI, des calculs DFT ont été réalisés pour les nanocomposites Bi/MFI afin de prévoir ses propriétés physiques. Ceux-ci montrent que les composites totalement remplis (24 Bi/maille) et les composites avec 12Bi/maille présentent une bande interdite de 0.4 eV et 1.69 eV, respectivement. La propriété de 14 Bi/maille n'a pas pu être prévue à cause de sa configuration désordonnée. On pourrait prévoir que les composites avec 14 Bi/ maille présenteraient une énergie de bande interdite entre 0.4eV et 1.69eV.

D'un point de vue général, les traitements de haute pression et haute température mis en place permettent d'obtenir des matériaux nanocomposites Bi/silices poreuses avec un taux de remplissage inférieur à 100%. Les structures initiales des matrices siliciques sont modifiées. Dans le cas de MFI, la zéolite a été globalement contractée après ces traitements. Dans le cas des nanotubes, les nanotubes non remplis ont été recristallisés en quartz et les nanotubes remplis ont été légèrement abîmés et très probablement transformés en quartz sous condition HP et HT.

L'autre objectif de la thèse était d'effectuer les mesures physiques pour savoir si les propriétés thermoélectriques sont améliorées. Après avoir mesuré avec la méthode de Van der Pauw et la méthode de pointe chaude, on n'a observé que l'augmentation de la résistivité était significative mais il n'y avait pas de changement important sur le coefficient de Seebeck (même ordre de

grandeur) en comparant avec les valeurs de Bi massif. Nous concluons que le facteur de puissance a été détérioré pour ces deux composites. Cependant, ces mesures ont été effectuées sur des pastilles contenant à la fois le composite Bi/matrice silicique et du Bi massif. Par conséquent, pour observer une éventuelle amélioration des propriétés thermoélectriques due au confinement quantique, des mesures sur les nanofils de Bi isolés seront nécessaires. Pour compléter, les conductivités thermiques pour ces deux composites seront mesurées prochainement.

Après cette étude, il restera encore des travaux à réaliser. Il serait notamment intéressant d'améliorer le taux de remplissage par la prolongation de la durée de traitement à HT et HP ou en traitant à P ou à T plus élevée. Ensuite, d'autre type de composites pourraient aussi être synthétisés comme le Bi/zéolithe siliceuse (ex. : TON), le Bi/nanotube siliciques de différents diamètres, le Bi/nanotubes silicique d'une seule couche ainsi que le Bi/nanotube de carbone. Par ailleurs, sachant que la réduction de dimensionnalité reste toujours une approche efficace pour renforcer ZT, on pourra éventuellement l'essayer avec d'autres matériaux thermoélectriques comme par exemple $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ dans les nanotubes siliciques. La valeur de x pourrait être variée pour pouvoir trouver la meilleure valeur où ZT est optimisé.

L'isolation des nanofils de Bi créés est une autre perspective importante. Il existe deux méthodes : l'isolation avec HF ou la solution NaOH. La dernière n'est pas toxique et donc elle est déjà appliquée dans la littérature.

Au niveau des calculs, la fonction $f(\text{nombre de Bi incorporé par maille}) = \text{l'énergie de la bande interdite } (E_g)$ pourrait être réalisée afin de trouver la relation entre eux. Avec cette fonction, on pourrait déduire l'énergie de la bande interdite avec les nombres de Bi par maille quelconques.

A présent, les méthodes utilisées permettent d'obtenir quelques dizaines de milligrammes de l'échantillon. Pour son application à l'échelle industrielle (e.g., la réfrigération Peltier), nous pourrions faire la synthèse avec un piston cylindre qui a un volume jusqu'à 1L bien que les composites de très grand volume posent des problèmes de caractérisation et le remplissage non homogénéisé dans les composites empêche leur utilisation à présent.

Références

1. Seebeck, T.J. Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette ([Berlin], 1821).
2. Peltier JCA. Nouvelles expériences sur la calorité des courants électrique. *Annales de Chimie et de Physique* 1834;56:371-386.
3. Thomson, W. 4. On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* **3**, 91-98 (1857).
4. Ashcroft, N.W. & Mermin, N.D. *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).
5. Rowe, D.M. & Bhandari, C.M. *Modern Thermoelectrics* (Reston Publishing Company, 1983).
6. Snyder, G.J. & Toberer, E.S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* **7**, 105 (2008).
7. Rowe, D.M. *Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics* (Taylor & Francis, 2012).
8. Dresselhaus, M.S. et al. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials* **19**, 1043-1053 (2007).
9. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-actifs-et-intelligents-42126210/materiaux-a-effets-thermoelectriques-n1500/#biblio>
10. Chung, D.-Y. et al. A New Thermoelectric Material: CsBi₄Te₆. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 6414-6428 (2004).
11. Chen, Z., Zhou, M., Huang, R., Zhou, Y. & Li, L. Thermoelectric performance of P-type Bi₈₅Sb_{15-x}Sn_x alloys prepared by mechanical alloying and pressureless sintering at low temperatures. *Procedia Engineering* **27**, 128-136 (2012).
12. Lenoir, B., Scherrer, H. & Caillat, T. in *Semiconductors and Semimetals* (ed. Tritt, T.M.) 101-137 (Elsevier, 2001).
13. Yim, W.M. & Amith, A. Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling. *Solid-State Electronics* **15**, 1141-1165 (1972).
14. <https://www.webelements.com/bismuth>
15. Cucka, P. & Barrett, C.S. The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi. *Acta Crystallographica* **15**, 865-872 (1962).
16. Brugger, R.M., Bennion, R.B. & Worlton, T.G. Crystal Structure of Bismuth-2 at 26 Kbar. *Physics Letters A* **24**, 714-& (1967).
17. Akselrud, L.G., Hanfland, M. & Schwarz, U. Refinement of the crystal structure of Bi-II, at 2.54 GPa. *Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures* **218**, 415-416 (2003).
18. Kabalkina, S.S., Kolobyanina, T.N. & Vereshchagin, L.F. Investigation of the Crystal Structure of the Antimony and Bismuth High Pressure Phases. *Sov. Phys.-JETP* **31**, 259 (1970).
19. Duggin, M.J. High-Pressure Phase in Arsenic and Its Relation to Pressure-Induced Phase Changes in Group 5b Elements. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **33**, 1267-& (1972).
20. Fedotov, V.K., Ponyatovskii, E.G., Somenkov, V.A. & Shilshstein, S.S. Neutronographical Study of Bismuth Polymorphism to 30 Kbar Pressure. *Fizika Tverdogo Tela* **20**, 1088-1096 (1978).
21. Chen, J.H., Iwasaki, H. & Kikegawa, T. Crystal structure of the high pressure phases of bismuth Bi III and Bi III' by high energy synchrotron X-ray diffraction. *High Pressure Research* **15**, 143-158 (1996).
22. Giardini, A.A. & Samara, G.A. Compressibility of Bismuth and Its Upper Transition Pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **26**, 1523-& (1965).
23. McMahon, M.I., Degtyareva, O. & Nelmes, R.J. Ba-IV-type incommensurate crystal structure in group-V metals. *Physical Review Letters* **85**, 4896-4899 (2000).
24. Schaufelberger, Ph., Merx, H. and Contre, M. (1972) Crystal structure of high-pressure bismuth V (Letter to the editor). *High Temp.-High Pressures*, **4**, 111
25. Akahama, Y., Kawamura, H. & Singh, A.K. Equation of state of bismuth to 222 GPa and comparison of gold and platinum pressure scales to 145 GPa. *Journal of Applied Physics* **92**, 5892-5897 (2002).
26. Getting, I.C. New determination of the bismuth I-II equilibrium pressure: a proposed modification to the practical pressure scale. *Metrologia* **35**, 119-132 (1998).

27. Aoki, K., Fujiwara, S. & Kusakabe, M. Stability of the Bcc Structure of Bismuth at High-Pressure. *Journal of the Physical Society of Japan* **51**, 3826-3830 (1982).
28. Kossowsky, R. Effect of Hydrostatic Pressure on Gamma Prime Precipitation in Rene 41. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime* **236**, 1744-1746 (1966).
29. Tonkov, E.Y. & Ponyatovsky, E.G. Phase transformations of elements under high pressure (CRC Press, Boca Raton, Fla., 2005).
30. Bridgman, P.W. Polymorphism, principally of the elements, up to 50,000 kg/cm². *Physical Review* **48**, 893-906 (1935).
31. Cannon, J.F. Behavior of the Elements at High Pressures. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **3**, 781-824 (1974).
32. Yoneda, A. & Endo, S. Phase-Transitions in Barium and Bismuth under High-Pressure. *Journal of Applied Physics* **51**, 3216-3221 (1980).
33. Wang, Z.G., Liu, Y.G., Bi, Y., Song, W. & Xie, H.S. Hydrostatic pressure and temperature calibration based on phase diagram of bismuth. *High Pressure Research* **32**, 167-175 (2012).
34. Nichols, S. The pressure-induced bismuth III-IV transition. *Journal of Physics D: Applied Physics* **4**, 783-786 (1971).
35. Homan, C.G. Phase-Diagram of Bi up to 140 Kbars. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **36**, 1249-1254 (1975).
36. Tikhomirova, N.A., Tonkov, E.Y. & Stishov, S.M. New Phase of Bismuth. *Jetp Letters-Ussr* **3**, 60-62 (1966).
37. Principi, E. et al. Metastable phase diagram of Bi probed by single-energy x-ray absorption detection and angular dispersive x-ray diffraction. *Physical Review B* **74**, 064101 (2006).
38. Lin, C. et al. A metastable liquid melted from a crystalline solid under decompression. *Nature Communications* **8**, 14260 (2017).
39. Lin, C., Smith, J.S., Sinogeikin, S.V. & Shen, G. Effect of stress on melting of rhombohedral bismuth. *Applied Physics Letters* **110**, 161904 (2017).
40. Degtyareva, V.F. Crystal structure of a high-pressure phase in Bi-based alloys related to SiVI. *Physical Review B* **62**, 9-12 (2000).
41. Chaimayo, W. et al. High-pressure, high-temperature single-crystal study of Bi-IV. *High Pressure Research* **32**, 442-449 (2012).
42. Akselrud, L.G., Hanfland, M. & Schwarz, U. in *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* 415-416 (2003).
43. Allison, M.C. et al. Synthesis, structure and geometrically frustrated magnetism of the layered oxide-stannide compounds Fe(Fe₃-xMnx)Si₂Sn₇O₁₆. *Dalton Transactions* **45**, 9689-9694 (2016).
44. Degtyareva, O., McMahon, M.I. & Nelmis, R.J. Crystal Structure of the High Pressure Phase of Bismuth Bi-III. *Materials Science Forum* **378-381**, 469-475 (2001).
45. Schaufelberger, P., Merx, H. & Contre, M. Crystal Structure of Bismuth V. *High Temperatures-High Pressures* **5**, 221-230 (1973).
46. Lin, Y.M., Sun, X.Z. & Dresselhaus, M.S. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. *Physical Review B* **62**, 4610-4623 (2000).
47. Zhang, Z., Sun, X., Dresselhaus, M.S., Ying, J.Y. & Heremans, J. Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays. *Physical Review B* **61**, 4850-4861 (2000).
48. S. B. Cronin, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2002
49. Heremans, J. et al. Bismuth nanowire arrays: Synthesis and galvanomagnetic properties. *Physical Review B* **61**, 2921-2930 (2000).
50. T. W. Cornelius and M. E. T. Molares, *Nanowires*, InTech, Shanghai, 2010.
51. Heremans, J. & Thrush, C.M. Thermoelectric power of bismuth nanowires. *Physical Review B* **59**, 12579-12583 (1999).
52. Boukai, A., Xu, K. & Heath, J.R. Size-Dependent Transport and Thermoelectric Properties of Individual Polycrystalline Bismuth Nanowires. *Advanced Materials* **18**, 864-869 (2006).

53. Lin, Y.M., Rabin, O., Cronin, S.B., Ying, J.Y. & Dresselhaus, M.S. Semimetal-semiconductor transition in Bi_{1-x}Sb_x alloy nanowires and their thermoelectric properties. *Applied Physics Letters* **81**, 2403-2405 (2002).
54. Moore, A.L., Pettes, M.T., Zhou, F. & Shi, L. Thermal conductivity suppression in bismuth nanowires. *Journal of Applied Physics* **106**, 034310 (2009).
55. Roh, J.W. et al. Observation of Anisotropy in Thermal Conductivity of Individual Single-Crystalline Bismuth Nanowires. *Acs Nano* **5**, 3954-3960 (2011).
56. Heremans, J.P., Thrush, C.M., Morelli, D.T. & Wu, M.C. Thermoelectric power of bismuth nanocomposites. *Physical Review Letters* **88**, 7 (2002).
57. Aguilera, I., Friedrich, C. & Blügel, S. Electronic phase transitions of bismuth under strain from relativistic self-consistent $\$GW\$$ calculations. *Physical Review B* **91**, 125129 (2015).
58. Vandaele, K., Otsuka, M., Hasegawa, Y. & Heremans, J.P. Confinement effects, surface effects, and transport in Bi and Bi_{1-x}Sb_x semiconducting and semimetallic nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter* **30**, 403001 (2018).
59. Grant, W.B., Schulz, H., Hufner, S. & Pelzl, J. Investigation of K = O Phonons in Bi, Cd, Mg, and Zn by Raman-Scattering. *Physica Status Solidi B-Basic Research* **60**, 331-340 (1973).
60. Zitter, R. The Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors. Ed. DL Carter and RT Bate, Pergamon Press, New York, 285 (1971).
61. Richter, W., Fjeldly, T., Renucci, J. & Cardona, M. Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics, Paris. 104 (1978).
62. Olijnyk, H., Nakano, S. & Takemura, K. First- and second order Raman scattering in Sb and Bi at high pressure. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **244**, 3572-3582 (2007).
63. Diaz-Sanchez, L.E., Romero, A.H. & Gonze, X. Phonon band structure and interatomic force constants for bismuth: Crucial role of spin-orbit interaction. *Physical Review B* **76**, 104302 (2007).
64. Yarnell, J.L., Warren, J.L., Wenzel, R.G. & Koenig, S.H. Phonon Dispersion Curves in Bismuth. *IBM Journal of Research and Development* **8**, 234-240 (1964).
65. Smith, D.B. (Los Alamos Scientific Lab., N. Mex., 1967).
66. Dresselhaus, M.S. et al. Low-dimensional thermoelectric materials. *Physics of the Solid State* **41**, 679-682 (1999).
67. Hicks, L.D. & Dresselhaus, M.S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B* **47**, 12727-12731 (1993).
68. Heremans, J.P., Thrush, C.M., Morelli, D.T. & Wu, M.-C. Resistance, Magnetoresistance, and Thermopower of Zinc Nanowire Composites. *Physical Review Letters* **91**, 076804 (2003).
69. Cornelius, T.W. & Toimil-Molares, M.E. in Nanowires (IntechOpen, 2010).
70. Kim, J., Kim, D., Chang, T. & Lee, W. Quantum size effect on Shubnikov-de Haas oscillations in 100 nm diameter single-crystalline bismuth nanowire. *Applied Physics Letters* **105**, 123107 (2014).
71. Kim, J., Lee, S., Brovman, Y.M., Kim, P. & Lee, W. Diameter-dependent thermoelectric figure of merit in single-crystalline Bi nanowires. *Nanoscale* **7**, 5053-5059 (2015).
72. Huber, T.E. et al. Surface state band mobility and thermopower in semiconducting bismuth nanowires. *Physical Review B* **83**, 235414 (2011).
73. Ning, W. et al. Robust surface state transport in thin bismuth nanoribbons. *Scientific Reports* **4**, 7086 (2014).
74. Chandrasekhar, B.S. The seebeck coefficient of bismuth single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **11**, 268-273 (1959).
75. Hofmann, P. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. *Progress in Surface Science* **81**, 191-245 (2006).
76. Moore, A.L., Pettes, M.T., Zhou, F. & Shi, L. Thermal conductivity suppression in bismuth nanowires. *Journal of Applied Physics* **106** (2009).
77. Vedernikov, M.V., Uryupin, O.N., Goltsman, B.M., Ivanov, Y.V. & Kumzerov, Y.A. Experimental Thermopower of Quantum Wires. *MRS Proceedings* **691**, G8.34 (2001).

78. Kumzerov, Y. in Twenty-First International Conference on Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT '02. 238-242 (2002).
79. Vedernikov, M.V., Ivanov, Y.V., Uryupin, O.N. & Kumzerov, Y.A. in Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics (CRC Press, 2012).
80. Lin, Y.-M., Sun, X. & Dresselhaus, M.S. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. *Physical Review B* **62**, 4610-4623 (2000).
81. Sun, X., Zhang, Z. & Dresselhaus, M.S. Theoretical modeling of thermoelectricity in Bi nanowires. *Applied Physics Letters* **74**, 4005-4007 (1999).
82. Venkatasubramanian, R. Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures. *Physical Review B* **61**, 3091-3097 (2000).
83. Herron, N. in Inclusion Chemistry with Zeolites: Nanoscale Materials by Design (eds. Herron, N. & Corbin, D.R.) 283-298 (Springer Netherlands, Dordrecht, 1995).
84. Zhang, H.L., Chen, W., Wang, X.S., Yuhara, J. & Wee, A.T.S. Growth of well-aligned Bi nanowire on Ag(111). *Applied Surface Science* **256**, 460-464 (2009).
85. Yu, H., Gibbons, P.C. & Buhro, W.E. Bismuth, tellurium, and bismuth telluride nanowires. *Journal of Materials Chemistry* **14**, 595-602 (2004).
86. Romanov, S. Electronic structure of the minimum-diameter Tl, Pb and Bi quantum wire superlattices. *Journal of Physics: Condensed Matter* **5**, 1081-1090 (1993).
87. Kitahara, M. et al. Usefulness of Mesoporous Silica as a Template for the Preparation of Bundles of Bi Nanowires with Precisely Controlled Diameter Below 10 nm. *Chemistry – An Asian Journal* **11**, 900-905 (2016).
88. Xu, J., Zhang, W., Morris, M.A. & Holmes, J.D. The formation of ordered bismuth nanowire arrays within mesoporous silica templates. *Materials Chemistry and Physics* **104**, 50-55 (2007).
89. Hong, K. et al. Giant positive magnetoresistance of Bi nanowire arrays in high magnetic fields. *Journal of Applied Physics* **85**, 6184-6186 (1999).
90. Li, L. et al. Diameter-dependent thermal expansion properties of Bi nanowire arrays. *Applied Physics Letters* **87**, 031912 (2005).
91. Wang, X.F. et al. Fabrication and temperature dependence of the resistance of single-crystalline Bi nanowires. *Journal of Applied Physics* **89**, 3847-3851 (2001).
92. Bisrat, Y., Luo, Z.P., Davis, D. & Lagoudas, D. Highly ordered uniform single-crystal Bi nanowires: fabrication and characterization. *Nanotechnology* **18**, 0957-4484 (2007).
93. Zhang, Z., Gekhtman, D., Dresselhaus, M.S. & Ying, J.Y. Processing and Characterization of Single-Crystalline Ultrafine Bismuth Nanowires. *Chemistry of Materials* **11**, 1659-1665 (1999).
94. Li, L., Zhang, Y., Li, G., Wang, X. & Zhang, L. Synthetic control of large-area, ordered bismuth nanowire arrays. *Materials Letters* **59**, 1223-1226 (2005).
95. Zhang, Z., Ying, J.Y. & Dresselhaus, M.S. Bismuth quantum-wire arrays fabricated by a vacuum melting and pressure injection process. *Journal of Materials Research* **13**, 1745-1748 (1998).
96. Hasegawa, Y. et al. Thermoelectric Properties of Bismuth Micro/Nanowire Array Elements Pressured into a Quartz Template Mold. *Journal of Electronic Materials* **38**, 944-949 (2009).
97. Hasegawa, Y. et al. Crystal Orientation and Transport Properties of a 633-nm-Diameter Bismuth Nanowire. *Journal of Electronic Materials* **40**, 1005-1009 (2011).
98. Murata, M., Yamamoto, H., Tsunemi, F., Hasegawa, Y. & Komine, T. Four-Wire Resistance Measurements of a Bismuth Nanowire Encased in a Quartz Template Utilizing Focused Ion Beam Processing. *Journal of Electronic Materials* **41**, 1442-1449 (2012).
99. Hasegawa, Y. et al. Thermal Conductivity of an Individual Bismuth Nanowire Covered with a Quartz Template Using a 3-Omega Technique. *Journal of Electronic Materials* **42**, 2048-2055 (2013).
100. Murata, M. et al. Temperature Coefficient of Electrical Resistivity in Individual Single-Crystal Bismuth Nanowires. *Journal of Electronic Materials* **42**, 2143-2150 (2013).
101. Barrer, R.M. 33. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 127-132 (1948).

102. Heaney, P.J., Prewitt, C.T., Gibbs, G.V. & America, M.S.o. Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications (Mineralogical Society of America, 1994).
103. Kerr, G.T. Zeolite ZK-5: A New Molecular Sieve. *Science* **140**, 1412-1412 (1963).
104. Wadlinger RL, Kerr GT et al (1967) Catalytique composition of a crystalline zeolite. US Patent 3,308,069, 7 Mar 1967
105. Haines, J. et al. Topologically Ordered Amorphous Silica Obtained from the Collapsed Siliceous Zeolite, Silicalite-1-F: A Step toward "Perfect" Glasses. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 12333-12338 (2009).
106. Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Lawton, S.L. & Meier, W.M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry* **85**, 2238-2243 (1981).
107. Falini, G. et al. Tubular-Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals. *Chemistry – A European Journal* **10**, 3043-3049 (2004).
108. Petkowicz, D.I., Rigo, R.T., Radtke, C., Pergher, S.B. & dos Santos, J.H.Z. Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk. *Microporous and Mesoporous Materials* **116**, 548-554 (2008).
109. Lévesque, P., Bianchi, D., Le Van Mao, R. & Pajonk, G.M. Effect of magnesium in the conversion of methanol on chryso-zeolite or zeolite ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis* **57**, 31-43 (1990).
110. Le Van Mao, R., Sjiariel, B. & Dunnigan, J. Asbestos-derived zeolites as water-retaining materials in soils. *Zeolites* **11**, 804-809 (1991).
111. Schwanke, A.J., Lopes, C.W. & Pergher, S.B.C. Synthesis of mesoporous material from chrysotile-derived silica. *Materials Sciences and applications* **4**, 68-72 (2013).
112. Wang, L. et al. Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile. *Journal of Colloid and Interface Science* **295**, 436-439 (2006).
113. Liu, K. et al. Preparation and characterization of amorphous silica nanowires from natural chrysotile. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 1534-1539 (2007).
114. Talbi, G. Caractérisation, destruction et recyclage des déchets amiantés. thèse de doctorat. Montpellier
115. Bogomolov, V.N. Liquids in ultrathin channels (Filament and cluster crystals). *Soviet Physics Uspekhi* **21**, 77-83 (1978).
116. Nam, N.H., Araki, S., Shiraga, H., Kawasaki, S. & Nozue, Y. Magnetic property of potassium clusters in pressure-doped zeolite A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 1016-1018 (2007).
117. Nozue, Y., Kodaira, T. & Goto, T. Ferromagnetism of potassium clusters incorporated into zeolite LTA. *Physical Review Letters* **68**, 3789-3792 (1992).
118. Srdanov, V.I., Stucky, G.D., Lippmaa, E. & Engelhardt, G. Evidence for an Antiferromagnetic Transition in a Zeolite-Supported Cubic Lattice of F Centers. *Physical Review Letters* **80**, 2449-2452 (1998).
119. Nakano, T. et al. μ SR study on ferrimagnetic properties of potassium clusters incorporated into low silica X zeolite. *Physica B: Condensed Matter* **374-375**, 21-25 (2006).
120. Ikeda, T. & Kodaira, T. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Galarneau, A., Fajula, F., Di Renzo, F. & Vedrine, J.) 300 (Elsevier, 2001).
121. Duan, T., Nakano, T. & Nozue, Y. Magnetic and Optical Properties of Rb and Cs Clusters Incorporated into Zeolite A. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **5**, 6-11 (2007).
122. De Cremer, G. et al. In Situ Observation of the Emission Characteristics of Zeolite-Hosted Silver Species During Heat Treatment. *ChemPhysChem* **11**, 1627-1631 (2010).
123. Gellens, L.R., Mortier, W.J., Schoonheydt, R.A. & Uytterhoeven, J.B. The nature of the charged silver clusters in dehydrated zeolites of type A. *The Journal of Physical Chemistry* **85**, 2783-2788 (1981).
124. Gellens, L.R., Mortier, W.J., Lissillour, R. & Le Beuze, A. Electronic structure of the silver clusters in zeolites of type A and the faujasite type by molecular orbital calculations. *The Journal of Physical Chemistry* **86**, 2509-2516 (1982).
125. Gellens, L.R., Mortier, W.J. & Uytterhoeven, J.B. On the nature of the charged silver clusters in zeolites of type A, X and Y. *Zeolites* **1**, 11-18 (1981).

126. Sun, T. & Seff, K. Silver Clusters and Chemistry in Zeolites. *Chemical Reviews* **94**, 857-870 (1994).
127. Fonseca, A.M. & Neves, I.C. Study of silver species stabilized in different microporous zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* **181**, 83-87 (2013).
128. Gaarenstroom, S.W. & Winograd, N. Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. *The Journal of Chemical Physics* **67**, 3500-3506 (1977).
129. Mayoral, A., Carey, T., Anderson, P.A., Lubk, A. & Diaz, I. Atomic Resolution Analysis of Silver Ion-Exchanged Zeolite A. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 11230-11233 (2011).
130. Edmondson, M.J. et al. Electron-beam induced growth of bare silver nanowires from Zeolite Crystallites. *Advanced Materials* **13**, 1608-1611 (2001).
131. Fenwick, O. et al. Tuning the energetics and tailoring the optical properties of silver clusters confined in zeolites. *Nature Materials* **15**, 1017 (2016).
132. Berezovets, V.A., Bogomolov, V.N., Farbshtein, I.I. & Nizhankovskii, V.I. Electrical properties of tellurium clusters on the void sublattice of an opal crystal: The important role played by the Te-SiO₂ interface. *Physics of the Solid State* **44**, 1774-1778 (2002).
133. Smolin, Y.I., Shepelev, Y.F., Lapshin, A.E. & Vasil'eva, E.A. Structure of selenium and tellurium clusters in cavities of NaX zeolite. *Crystallography Reports* **45**, 21-25 (2000).
134. Bogomolov, V.N., Zadorozhnii, A.I., Petranovskii, V.P., Fokin, A.V. & Kholodkevich, S.V. Identification of a New Tellurium Modification - Te₈ Ring in Small-Diameter Clusters. *Jetp Letters* **29**, 373-375 (1979).
135. Bogomolov, V.N., Poborchy, V.V., Romanov, S.G. & Shagin, S.I. Raman-Spectra of Chalcogen Chains Isolated in Zeolite Matrices. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **18**, L313-L317 (1985).
136. Qiao, Y., Liu, L. & Chen, X. Pressurized Liquid in Nanopores: A Modified Laplace-Young Equation. *Nano Letters* **9**, 984-988 (2009).
137. Unruh, K.M., Huber, T.E. & Huber, C.A. Melting and freezing behavior of indium metal in porous glasses. *Physical Review B* **48**, 9021-9027 (1993).
138. Bogomolov, V.N. Capillary phenomena in extremely thin zeolite channels and metal-dielectric interaction. *Phys Rev B Condens Matter* **51**, 17040-17045 (1995).
139. Kitahara, M. et al. Usefulness of Mesoporous Silica as a Template for the Preparation of Bundles of Bi Nanowires with Precisely Controlled Diameter Below 10 nm. *Chem Asian J* **11**, 900-5 (2016).
140. Kitahara, M. & Kuroda, K. Preparation of highly controlled nanostructured Au within mesopores using reductive deposition in non-polar environments. *Rsc Advances* **4**, 27201-27206 (2014).
141. Kelly, M.J. A model electronic structure for metal-intercalated zeolites. *Journal of Physics: Condensed Matter* **7**, 5507-5519 (1995).
142. Huber, T. et al. in 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat. No. 03TH8726) 359-362 (IEEE, 2003).
143. Huber, C.A. & Huber, T.E. A novel microstructure: Semiconductor-impregnated porous Vycor glass. *Journal of Applied Physics* **64**, 6588-6590 (1988).
144. Heremans, J.P., Thrush, C.M., Morelli, D.T. & Wu, M.C. Thermoelectric power of bismuth nanocomposites. *Physical Review Letters* **88** (2002).
145. Kapitunlik, A. Thermoelectric cooling at very low temperatures. *Applied Physics Letters* **60**, 180-182 (1992).
146. Ivanova, M.S., Kumzerov, Y.A., Poborchii, V.V., Ulashkevich, Y.V. & Zhuravlev, V.V. Ultrathin wires incorporated within chrysotile asbestos nanotubes: optical and electrical properties. *Microporous Materials* **4**, 319-322 (1995).
147. Zaitsev-Zotov, S.V., Kumzerov, Y.A., Firsov, Y.A. & Monceau, P. Luttinger-liquid-like transport in long InSb nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, L303-L309 (2000).
148. Kumzerov, Y. & Vakhrushev, S. in Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology 811-849 (American Scientific Publishers, 2004).
149. <http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/cellule-diamant.xml>

150. Mao, H.K., Xu, J. & Bell, P.M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **91**, 4673-4676 (1986).
151. Datchi, F. et al. Optical pressure sensors for high-pressure–high-temperature studies in a diamond anvil cell. *High Pressure Research* **27**, 447-463 (2007).
152. Hess, N.J. & Exarhos, G.J. Temperature and pressure dependence of laser induced fluorescence in Sm: YAG—A new pressure calibrant. *High Pressure Research* **2**, 57-64 (1989).
153. Lacam, A. & Chateau, C. High - pressure measurements at moderate temperatures in a diamond anvil cell with a new optical sensor: SrB4O7:Sm2+. *Journal of Applied Physics* **66**, 366-372 (1989).
154. Zhao, Y. et al. Pressure measurement at high temperature using ten Sm: YAG fluorescence peaks. *Journal of Applied Physics* **84**, 4049-4059 (1998).
155. Datchi, F., LeToullec, R. & Loubeyre, P. Improved calibration of the SrB4O7:Sm2+ optical pressure gauge: Advantages at very high pressures and high temperatures. *Journal of Applied Physics* **81**, 3333-3339 (1997).
156. Jing, Q. et al. An experimental study on SrB4O7: Sm2+ as a pressure sensor. *Journal of Applied Physics* **113**, 023507 (2013).
157. Rashchenko, S.V., Kurnosov, A., Dubrovinsky, L. & Litasov, K.D. Revised calibration of the Sm: SrB4O7 pressure sensor using the Sm-doped yttrium-aluminum garnet primary pressure scale. *Journal of Applied Physics* **117**, 145902 (2015).
158. Le Floch, S. in Matériaux et joints d'étanchéité pour les hautes pressions (eds. Mottin, S. & Lelièvre, G.) 157-169 (MRCT-CNRS, 2011).
159. <https://www.ill.eu/neutrons-for-society/>
160. Beecroft, R. & Swenson, C. Behavior of polytetrafluoroethylene (Teflon) under high pressures. *Journal of Applied Physics* **30**, 1793-1798 (1959).
161. McGeer, P. & Duus, H. Effect of Pressure on the Melting Point of Teflon Tetrafluoroethylene Resin. *The Journal of Chemical Physics* **20**, 1813-1814 (1952).
162. Bhateja, S. & Pae, K. The effects of hydrostatic pressure on the compressibility, crystallization, and melting of polymers. *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry* **13**, 77-133 (1975).
163. Tamayama, M., Andersen, T.N. & Eyring, H. The melting and pyrolysis of teflon and the melting of silver chloride and iodine under high pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **57**, 554-561 (1967).
164. Rousseau, J.-J. & Gibaud, A. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie* (Dunod Paris, 2007), P158.
165. Bragg, W.L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proc. Cambridge Phil. Soc* **17**, 43-57 (1913).
166. Bish, D.L. & Post, J.E. *Modern powder diffraction* (Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 1989).
167. Elsasser, W. The diffraction of slow neutrons by crystalline substances. *Comptes rendus. Paris* **202**, 1029 (1936).
168. Mitchell, D.P. & Powers, P.N. Bragg Reflection of Slow Neutrons. *Physical Review* **50**, 486-487 (1936).
169. Rousseau, J.-J. & Gibaud, A. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie* (Dunod Paris, 2007).
170. Rousseau, J.-J. & Gibaud, A. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie* (Dunod Paris, 2007), P178.
171. Brown, P., Fox, A., Maslen, E., O'Keefe, M. & Willis, B. Intensity of diffracted intensities. *International tables for crystallography C*, 554-595 (2006).
172. Anderson, I. et al. Neutron techniques. *International tables for crystallography C*, 430-487 (2006).
173. <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d20/description/instrument-layout/>
174. Schober, H. Diffusion des neutrons par la matière cristalline ou amorphe non-magnétique. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **10**, 159-336 (2010).

175. <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d20/description/instrument-layout/>
176. Rodriguez-Carvajal, J. Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter* **26**, 12-19 (2001).
177. Le Bail, A., Duroy, H. & Fourquet, J. Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin* **23**, 447-452 (1988).
178. Rietveld, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* **22**, 151-152 (1967).
179. Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65-71 (1969).
180. Caglioti, G., Paoletti, A. & Ricci, F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments* **3**, 223-228 (1958).
181. Thompson, P., Cox, D. & Hastings, J. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography* **20**, 79-83 (1987).
182. Raman, C.V. & Krishnan, K.S. A new type of secondary radiation. *Nature* **121**, 501 (1928).
183. Barbillat, J. et al. Spectrométrie raman. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* **9**, 1-31 (1999).
184. Poilblanc, R. & François, C. Spectroscopies infrarouge et Raman (2006).
185. Philips'Gloeilampenfabrieken, O. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep* **13**, 1-9 (1958).
186. Ruste, J. Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur* **33**, 865 (2013).
187. Goldstein, J.I. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis (Springer, 2017).
188. <http://nptel.ac.in/courses/102103044/18>.
189. <https://mea.edu.umontpellier.fr/met/>
190. Kociak, M. in Collection de la Société Française de la Neutronique 61-74 (EDP Sciences, 2007).
191. KARLÍK, M. & Jouffrey, B. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)-Microscope, échantillons et diffraction. (2008).
192.) <http://www.microscopy.ethz.ch/elmi-home.htm>
193. Häussermann, U., Söderberg, K. & Norrestam, R. Comparative Study of the High-Pressure Behavior of As, Sb, and Bi. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 15359-15367 (2002).
194. Clarke, S.M. et al. Creating Binary Cu-Bi Compounds via High-Pressure Synthesis: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Chemistry of Materials* **29**, 5276-5285 (2017).
195. Amsler, M. & Wolverton, C. Dense superconducting phases of copper-bismuth at high pressure. *Physical Review Materials* **1**, 031801 (2017).
196. Dewaele, A., Torrent, M., Loubeyre, P. & Mezouar, M. Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations. *Physical Review B* **78**, 104102 (2008).
197. Klotz, S., Chervin, J.C., Munsch, P. & Le Marchand, G. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 075413 (2009).
198. Parlinski, K. Neutrons and numerical methods N2M. *American Institute of Physics Conference Proceedings* **479**, 121-126 (1999).
199. Schiferl, D. & Barrett, C.S. Crystal Structure of Arsenic at 4.2-Degrees K 78-Degrees K and 299 Degrees K. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 30-& (1969).
200. Amsler, M., Hegde, V.I., Jacobsen, S.D. & Wolverton, C. Exploring the High-Pressure Materials Genome. *Physical Review X* **8**, 041021 (2018).
201. Arnaud, B., Lebegue, S. & Raffy, G. Anisotropic thermal expansion of bismuth from first principles. *Physical Review B* **93**, 094106 (2016).
202. Rekhı, S., Dubrovinsky, L.S. & Saxena, S.K. Temperature-induced ruby fluorescence shifts up to a pressure of 15 GPa in an externally heated diamond anvil cell. *High Temperatures-High Pressures* **31**, 299-305 (1999).
203. Prescher, C. & Prakapenka, V.B. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Pressure Research* **35**, 223-230 (2015).

204. Kyropoulos, S. Ein Verfahren zur Herstellung großer Kristalle. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **154**, 308-313 (1926).
205. Haines, J. et al. Deactivation of Pressure-Induced Amorphization in Silicalite SiO₂ by Insertion of Guest Species. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 8860-8861 (2010).
206. Brémard, C., Laureyns, J. & Patarin, J. Polarized Single-Crystal Micro-Raman Spectroscopy of As-Synthesized Silicalite-1, Al MFI- and Fe MFI-Type Zeolites. *Journal of Raman Spectroscopy* **27**, 439-445 (1996).
207. Steele, J. & Lewis, R. In situ micro-Raman studies of laser-induced bismuth oxidation reveals metastability of β -Bi₂O₃ microislands. *Optical Materials Express* **4**, 2133-2142 (2014).
208. Trentelman, K. A note on the characterization of bismuth black by Raman microspectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering* **40**, 585-589 (2009).
209. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751-767 (1976).
210. Mantina, M., Chamberlin, A.C., Valero, R., Cramer, C.J. & Truhlar, D.G. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 5806-5812 (2009).
211. Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry* **68**, 441-451 (1964).
212. Es-Said, O.S. & Merchant, H.D. Electrical resistivity of bismuth and its dilute alloys. *Journal of the Less Common Metals* **102**, 155-166 (1984).
213. Kim, J., Shim, W. & Lee, W. Bismuth nanowire thermoelectrics. *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 11999-12013 (2015).
214. TALBI, G., CAMBON, O. & CAMBON, M. (2019).
215. Mandal, M., Stagno, V., Fei, Y. & Landskron, K. Investigation of High-Pressure and Temperature Behavior of Surfactant-Containing Periodic Mesoporous Silicas. *Crystal Growth & Design* **13**, 15-18 (2013).
216. Mohanty, P. et al. Large-pore periodic mesoporous silicas with crystalline channel walls and exceptional hydrothermal stability synthesized by a general high-pressure nanocasting route. *Microporous and Mesoporous Materials* **152**, 214-218 (2012).
217. Haines, J. & Cambon, O. in *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 314 (2004).
218. Ranieri, V. et al. Raman scattering study of α -quartz and Si_{1-x}Ge_xO₂ solid solutions. *Physical Review B* **79**, 224304 (2009).
219. Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., Artacho, E. & Soler, J.M. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *International Journal of Quantum Chemistry* **65**, 453-461 (1997).
220. Perdew, J.P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865-3868 (1996).
221. Monkhorst, H.J. & Pack, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **13**, 5188-5192 (1976).

Annexe

Annexe-1 : Précurseurs utilisées pour la synthèse de la silicalite-1 (MFI)

Réactifs	SiO ₂	TPABr	NH ₄ F	H ₂ O
m (g)	4	1,42	0,102	24
n (mol)	0,07	0,005	0,003	1,34

Tableau annexe-1 : Précurseurs utilisées pour la synthèse de la silicalite-1 (MFI).

Annexe-2 : position des atomes et paramètres de déplacement atomique isotropiques obtenue par affinement Rietveld de la structure modélisée.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} (Å ²)	<i>Occ.</i>
<i>Si1</i>	0,05087	0,41989	0,68053	0.026(5)	1
<i>Si2</i>	0,94922	0,58012	0,3195	0.026(5)	1
<i>Si3</i>	0,44917	0,91985	0,81944	0.026(5)	1
<i>Si4</i>	0,55096	0,08009	0,18047	0.026(5)	1
<i>Si5</i>	0,03442	0,31892	0,84731	0.026(5)	1
<i>Si6</i>	0,96548	0,6811	0,15271	0.026(5)	1
<i>Si7</i>	0,46553	0,81897	0,65259	0.026(5)	1
<i>Si8</i>	0,53453	0,18091	0,34719	0.026(5)	1
<i>Si9</i>	0,06235	0,28083	0,06454	0.026(5)	1
<i>Si10</i>	0,9376	0,71922	0,93551	0.026(5)	1
<i>Si11</i>	0,43767	0,7808	0,4353	0.026(5)	1
<i>Si12</i>	0,56229	0,21913	0,56453	0.026(5)	1
<i>Si13</i>	0,06339	0,13	0,03015	0.026(5)	1
<i>Si14</i>	0,9366	0,87005	0,96993	0.026(5)	1
<i>Si15</i>	0,43667	0,62997	0,46974	0.026(5)	1
<i>Si16</i>	0,56342	0,36999	0,53012	0.026(5)	1
<i>Si17</i>	0,02423	0,08713	0,82283	0.026(5)	1
<i>Si18</i>	0,97572	0,91292	0,17728	0.026(5)	1
<i>Si19</i>	0,47572	0,5872	0,67719	0.026(5)	1
<i>Si20</i>	0,52437	0,41283	0,32277	0.026(5)	1
<i>Si21</i>	0,05265	0,20402	0,69119	0.026(5)	1
<i>Si22</i>	0,94727	0,79597	0,30877	0.026(5)	1
<i>Si23</i>	0,44718	0,70414	0,80868	0.026(5)	1
<i>Si24</i>	0,55283	0,29585	0,19126	0.026(5)	1
<i>Si25</i>	0,82849	0,42764	0,67416	0.026(5)	1
<i>Si26</i>	0,17163	0,57235	0,32555	0.026(5)	1
<i>Si27</i>	0,67152	0,92745	0,82562	0.026(5)	1
<i>Si28</i>	0,3285	0,07242	0,17432	0.026(5)	1
<i>Si29</i>	0,87726	0,30735	0,819	0.026(5)	1
<i>Si30</i>	0,12268	0,69262	0,18097	0.026(5)	1

<i>Si31</i>	0,62269	0,80719	0,68095	0.026(5)	1
<i>Si32</i>	0,3773	0,19255	0,31899	0.026(5)	1
<i>Si33</i>	0,82587	0,26755	0,02864	0.026(5)	1
<i>Si34</i>	0,17412	0,73243	0,97137	0.026(5)	1
<i>Si35</i>	0,67412	0,76755	0,47121	0.026(5)	1
<i>Si36</i>	0,32585	0,23236	0,52875	0.026(5)	1
<i>Si37</i>	0,82341	0,1153	0,03125	0.026(5)	1
<i>Si38</i>	0,1766	0,88475	0,96872	0.026(5)	1
<i>Si39</i>	0,67656	0,61529	0,46848	0.026(5)	1
<i>Si40</i>	0,32352	0,3847	0,53155	0.026(5)	1
<i>Si41</i>	0,87119	0,07165	0,82624	0.026(5)	1
<i>Si42</i>	0,12883	0,92829	0,17386	0.026(5)	1
<i>Si43</i>	0,62881	0,57169	0,67368	0.026(5)	1
<i>Si44</i>	0,37128	0,42828	0,32639	0.026(5)	1
<i>Si45</i>	0,84611	0,18747	0,67921	0.026(5)	1
<i>Si46</i>	0,15385	0,81244	0,32085	0.026(5)	1
<i>Si47</i>	0,65385	0,68745	0,8207	0.026(5)	1
<i>Si48</i>	0,34617	0,31245	0,17925	0.026(5)	1
<i>Si49</i>	0,44897	0,43627	0,65387	0.026(5)	1
<i>Si50</i>	0,55123	0,56372	0,346	0.026(5)	1
<i>Si51</i>	0,05123	0,93626	0,84627	0.026(5)	1
<i>Si52</i>	0,94874	0,0638	0,15383	0.026(5)	1
<i>Si53</i>	0,47736	0,31199	0,79878	0.026(5)	1
<i>Si54</i>	0,52277	0,68797	0,20109	0.026(5)	1
<i>Si55</i>	0,02282	0,81204	0,70132	0.026(5)	1
<i>Si56</i>	0,9772	0,18798	0,29874	0.026(5)	1
<i>Si57</i>	0,44338	0,27203	0,01597	0.026(5)	1
<i>Si58</i>	0,55665	0,72803	0,98391	0.026(5)	1
<i>Si59</i>	0,0567	0,77196	0,48405	0.026(5)	1
<i>Si60</i>	0,94326	0,22805	0,51593	0.026(5)	1
<i>Si61</i>	0,433	0,11978	0,02751	0.026(5)	1
<i>Si62</i>	0,56712	0,8803	0,97248	0.026(5)	1
<i>Si63</i>	0,06728	0,61968	0,47246	0.026(5)	1
<i>Si64</i>	0,93297	0,38035	0,52739	0.026(5)	1
<i>Si65</i>	0,47837	0,07061	0,82327	0.026(5)	1
<i>Si66</i>	0,52152	0,92935	0,17675	0.026(5)	1
<i>Si67</i>	0,02157	0,57066	0,67672	0.026(5)	1
<i>Si68</i>	0,97856	0,42938	0,32315	0.026(5)	1
<i>Si69</i>	0,43451	0,1825	0,68371	0.026(5)	1
<i>Si70</i>	0,56548	0,81748	0,31616	0.026(5)	1
<i>Si71</i>	0,06543	0,6825	0,81646	0.026(5)	1
<i>Si72</i>	0,93453	0,31752	0,18364	0.026(5)	1
<i>Si73</i>	0,6696	0,42223	0,68392	0.026(5)	1
<i>Si74</i>	0,33051	0,57774	0,31596	0.026(5)	1
<i>Si75</i>	0,8304	0,92218	0,81606	0.026(5)	1
<i>Si76</i>	0,16966	0,07773	0,18386	0.026(5)	1
<i>Si77</i>	0,63587	0,30947	0,83379	0.026(5)	1

<i>Si78</i>	0,36426	0,69053	0,16616	0.026(5)	1
<i>Si79</i>	0,86428	0,80951	0,66617	0.026(5)	1
<i>Si80</i>	0,13577	0,19042	0,3337	0.026(5)	1
<i>Si81</i>	0,66286	0,26705	0,04732	0.026(5)	1
<i>Si82</i>	0,33711	0,7328	0,95254	0.026(5)	1
<i>Si83</i>	0,83714	0,76726	0,45249	0.026(5)	1
<i>Si84</i>	0,16284	0,23272	0,54739	0.026(5)	1
<i>Si85</i>	0,66682	0,11351	0,03411	0.026(5)	1
<i>Si86</i>	0,33311	0,88639	0,96558	0.026(5)	1
<i>Si87</i>	0,83312	0,6137	0,46544	0.026(5)	1
<i>Si88</i>	0,167	0,38636	0,5346	0.026(5)	1
<i>Si89</i>	0,6337	0,07252	0,81238	0.026(5)	1
<i>Si90</i>	0,36618	0,92727	0,18743	0.026(5)	1
<i>Si91</i>	0,86618	0,57282	0,68722	0.026(5)	1
<i>Si92</i>	0,13391	0,42719	0,31275	0.026(5)	1
<i>Si93</i>	0,68977	0,197	0,70895	0.026(5)	1
<i>Si94</i>	0,31014	0,80292	0,29097	0.026(5)	1
<i>Si95</i>	0,81017	0,69713	0,79099	0.026(5)	1
<i>Si96</i>	0,18985	0,30287	0,20894	0.026(5)	1
<i>O1</i>	0,0748	0,37552	0,78015	0.021(2)	1
<i>O2</i>	0,92512	0,62455	0,22	0.021(2)	1
<i>O3</i>	0,4251	0,87551	0,71982	0.021(2)	1
<i>O4</i>	0,57509	0,12441	0,28008	0.021(2)	1
<i>O5</i>	0,07502	0,31996	0,95745	0.021(2)	1
<i>O6</i>	0,92488	0,68005	0,04256	0.021(2)	1
<i>O7</i>	0,42503	0,81997	0,54237	0.021(2)	1
<i>O8</i>	0,57495	0,17994	0,45746	0.021(2)	1
<i>O9</i>	0,02842	0,20516	0,04572	0.021(2)	1
<i>O10</i>	0,97156	0,79487	0,95438	0.021(2)	1
<i>O11</i>	0,47162	0,70514	0,45412	0.021(2)	1
<i>O12</i>	0,52841	0,29484	0,54574	0.021(2)	1
<i>O13</i>	0,07935	0,11467	0,91076	0.021(2)	1
<i>O14</i>	0,92061	0,88545	0,08928	0.021(2)	1
<i>O15</i>	0,42066	0,61465	0,58912	0.021(2)	1
<i>O16</i>	0,57948	0,38536	0,41076	0.021(2)	1
<i>O17</i>	0,02981	0,12599	0,71372	0.021(2)	1
<i>O18</i>	0,97004	0,87404	0,28636	0.021(2)	1
<i>O19</i>	0,4699	0,62606	0,78627	0.021(2)	1
<i>O20</i>	0,5301	0,37391	0,21373	0.021(2)	1
<i>O21</i>	0,04304	0,24352	0,79848	0.021(2)	1
<i>O22</i>	0,95688	0,75653	0,20144	0.021(2)	1
<i>O23</i>	0,45685	0,74356	0,70134	0.021(2)	1
<i>O24</i>	0,54312	0,25636	0,29852	0.021(2)	1
<i>O25</i>	0,83525	0,36365	0,75149	0.021(2)	1
<i>O26</i>	0,16483	0,63623	0,24807	0.021(2)	1
<i>O27</i>	0,66488	0,8632	0,74876	0.021(2)	1
<i>O28</i>	0,33498	0,13634	0,25177	0.021(2)	1

O29	0,82413	0,29175	0,91027	0.021(2)	1
O30	0,17582	0,70828	0,08975	0.021(2)	1
O31	0,6758	0,79171	0,5896	0.021(2)	1
O32	0,32431	0,20815	0,41041	0.021(2)	1
O33	0,85895	0,1909	0,0392	0.021(2)	1
O34	0,14113	0,80912	0,96082	0.021(2)	1
O35	0,64105	0,6909	0,46052	0.021(2)	1
O36	0,35889	0,30903	0,53931	0.021(2)	1
O37	0,81467	0,0901	0,91276	0.021(2)	1
O38	0,1853	0,90986	0,08726	0.021(2)	1
O39	0,68522	0,5901	0,58698	0.021(2)	1
O40	0,31485	0,40996	0,41308	0.021(2)	1
O41	0,84866	0,10916	0,71975	0.021(2)	1
O42	0,1514	0,89075	0,28032	0.021(2)	1
O43	0,65152	0,60913	0,78016	0.021(2)	1
O44	0,34865	0,39072	0,21998	0.021(2)	1
O45	0,89203	0,23785	0,75425	0.021(2)	1
O46	0,10786	0,762	0,24597	0.021(2)	1
O47	0,60781	0,73766	0,74555	0.021(2)	1
O48	0,39209	0,26201	0,25419	0.021(2)	1
O49	0,95184	0,33625	0,8627	0.021(2)	1
O50	0,04806	0,66374	0,13735	0.021(2)	1
O51	0,54814	0,8363	0,63745	0.021(2)	1
O52	0,45194	0,16341	0,3621	0.021(2)	1
O53	0,94686	0,09795	0,86941	0.021(2)	1
O54	0,05312	0,90199	0,13085	0.021(2)	1
O55	0,55311	0,59811	0,63078	0.021(2)	1
O56	0,447	0,40193	0,36933	0.021(2)	1
O57	0,11845	0,43071	0,61004	0.021(2)	1
O58	0,88177	0,56926	0,39024	0.021(2)	1
O59	0,38177	0,93071	0,89024	0.021(2)	1
O60	0,61838	0,06918	0,10973	0.021(2)	1
O61	0,98648	0,37782	0,6261	0.021(2)	1
O62	0,0137	0,62213	0,37381	0.021(2)	1
O63	0,51369	0,87783	0,87366	0.021(2)	1
O64	0,48658	0,12225	0,12614	0.021(2)	1
O65	0,85727	0,4073	0,56263	0.021(2)	1
O66	0,14298	0,59286	0,43709	0.021(2)	1
O67	0,6428	0,90731	0,93728	0.021(2)	1
O68	0,35729	0,09304	0,06293	0.021(2)	1
O69	0,13307	0,2067	0,65553	0.021(2)	1
O70	0,86681	0,79324	0,34427	0.021(2)	1
O71	0,36673	0,70695	0,84421	0.021(2)	1
O72	0,63326	0,29294	0,15564	0.021(2)	1
O73	0,00725	0,23701	0,5978	0.021(2)	1
O74	0,99267	0,76301	0,4022	0.021(2)	1
O75	0,49261	0,73707	0,90211	0.021(2)	1

O76	0,5074	0,26303	0,09778	0.021(2)	1
O77	0,87748	0,18919	0,56547	0.021(2)	1
O78	0,12246	0,81087	0,43457	0.021(2)	1
O79	0,62242	0,68914	0,93439	0.021(2)	1
O80	0,37759	0,31085	0,06554	0.021(2)	1
O81	0,0408	0,00945	0,79161	0.021(2)	1
O82	0,95916	0,9906	0,20847	0.021(2)	1
O83	0,45931	0,5095	0,70844	0.021(2)	1
O84	0,54083	0,49052	0,29137	0.021(2)	1
O85	0,87666	0,99075	0,79998	0.021(2)	1
O86	0,1234	0,0092	0,20015	0.021(2)	1
O87	0,62332	0,49079	0,7	0.021(2)	1
O88	0,3768	0,50917	0,3	0.021(2)	1
O89	0,74704	0,44706	0,65487	0.021(2)	1
O90	0,25306	0,55286	0,34476	0.021(2)	1
O91	0,75293	0,947	0,84488	0.021(2)	1
O92	0,24709	0,05285	0,15488	0.021(2)	1
O93	0,76633	0,21311	0,66615	0.021(2)	1
O94	0,23359	0,78665	0,33372	0.021(2)	1
O95	0,73359	0,71325	0,83374	0.021(2)	1
O96	0,26641	0,28677	0,16613	0.021(2)	1
O97	0,74648	0,26855	0,06633	0.021(2)	1
O98	0,25348	0,73124	0,93365	0.021(2)	1
O99	0,75351	0,76872	0,43358	0.021(2)	1
O100	0,24647	0,23122	0,56642	0.021(2)	1
O101	0,74638	0,1152	0,08148	0.021(2)	1
O102	0,25354	0,88497	0,91817	0.021(2)	1
O103	0,75354	0,61524	0,41805	0.021(2)	1
O104	0,24655	0,38491	0,58203	0.021(2)	1
O105	0,4529	0,38328	0,74815	0.021(2)	1
O106	0,54752	0,61678	0,25179	0.021(2)	1
O107	0,04763	0,88321	0,75203	0.021(2)	1
O108	0,95239	0,11679	0,24812	0.021(2)	1
O109	0,46525	0,3189	0,92027	0.021(2)	1
O110	0,53476	0,68111	0,07956	0.021(2)	1
O111	0,03485	0,81881	0,57979	0.021(2)	1
O112	0,96523	0,18117	0,42028	0.021(2)	1
O113	0,42499	0,19499	-0,02404	0.021(2)	1
O114	0,57518	0,80505	1,02389	0.021(2)	1
O115	0,07525	0,69493	0,52389	0.021(2)	1
O116	0,92485	0,3051	0,47598	0.021(2)	1
O117	0,46016	0,06575	0,94366	0.021(2)	1
O118	0,53969	0,93418	0,05633	0.021(2)	1
O119	0,04008	0,56577	0,55643	0.021(2)	1
O120	0,96038	0,43426	0,44357	0.021(2)	1
O121	0,42274	0,11739	0,75892	0.021(2)	1
O122	0,57723	0,88268	0,24113	0.021(2)	1

<i>O123</i>	0,07714	0,61736	0,74131	0.021(2)	1
<i>O124</i>	0,92285	0,38271	0,25873	0.021(2)	1
<i>O125</i>	0,42865	0,25279	0,74835	0.021(2)	1
<i>O126</i>	0,57145	0,74732	0,25122	0.021(2)	1
<i>O127</i>	0,07141	0,7527	0,75166	0.021(2)	1
<i>O128</i>	0,92858	0,24733	0,24849	0.021(2)	1
<i>O129</i>	0,67147	0,37841	0,78965	0.021(2)	1
<i>O130</i>	0,32865	0,62157	0,21024	0.021(2)	1
<i>O131</i>	0,82858	0,87839	0,71032	0.021(2)	1
<i>O132</i>	0,17154	0,12158	0,28955	0.021(2)	1
<i>O133</i>	0,6342	0,31855	0,95729	0.021(2)	1
<i>O134</i>	0,36595	0,68146	0,04266	0.021(2)	1
<i>O135</i>	0,86595	0,81857	0,54267	0.021(2)	1
<i>O136</i>	0,13409	0,18138	0,45721	0.021(2)	1
<i>O137</i>	0,63474	0,19002	0,01971	0.021(2)	1
<i>O138</i>	0,36513	0,80989	0,97993	0.021(2)	1
<i>O139</i>	0,86522	0,69017	0,4797	0.021(2)	1
<i>O140</i>	0,13494	0,30987	0,52009	0.021(2)	1
<i>O141</i>	0,66861	0,07297	0,92643	0.021(2)	1
<i>O142</i>	0,33122	0,92671	0,07344	0.021(2)	1
<i>O143</i>	0,83108	0,57342	0,57331	0.021(2)	1
<i>O144</i>	0,16887	0,42671	0,42675	0.021(2)	1
<i>O145</i>	0,67988	0,11588	0,7323	0.021(2)	1
<i>O146</i>	0,31987	0,88406	0,26759	0.021(2)	1
<i>O147</i>	0,82003	0,61603	0,76754	0.021(2)	1
<i>O148</i>	0,18015	0,38397	0,23255	0.021(2)	1
<i>O149</i>	0,68121	0,24036	0,81423	0.021(2)	1
<i>O150</i>	0,3189	0,75964	0,18566	0.021(2)	1
<i>O151</i>	0,81894	0,74039	0,68568	0.021(2)	1
<i>O152</i>	0,18109	0,25954	0,31419	0.021(2)	1
<i>O153</i>	0,55951	0,2971	0,77864	0.021(2)	1
<i>O154</i>	0,44062	0,70276	0,22143	0.021(2)	1
<i>O155</i>	0,94064	0,79738	0,7215	0.021(2)	1
<i>O156</i>	0,05939	0,20259	0,27844	0.021(2)	1
<i>O157</i>	0,55549	0,10459	0,81323	0.021(2)	1
<i>O158</i>	0,44443	0,89526	0,1868	0.021(2)	1
<i>O159</i>	0,94444	0,60476	0,68635	0.021(2)	1
<i>O160</i>	0,05564	0,39524	0,31332	0.021(2)	1
<i>O161</i>	0,37241	0,43737	0,59678	0.021(2)	1
<i>O162</i>	0,62772	0,56253	0,40333	0.021(2)	1
<i>O163</i>	0,1277	0,93752	0,90366	0.021(2)	1
<i>O164</i>	0,87226	0,06256	0,09645	0.021(2)	1
<i>O165</i>	0,50933	0,42721	0,56999	0.021(2)	1
<i>O166</i>	0,49077	0,57281	0,42974	0.021(2)	1
<i>O167</i>	-0,00928	0,92717	0,92992	0.021(2)	1
<i>O168</i>	1,00928	0,07289	0,07023	0.021(2)	1
<i>O169</i>	0,63818	0,37541	0,59108	0.021(2)	1

<i>O170</i>	0,36187	0,62454	0,40887	0.021(2)	1
<i>O171</i>	0,86181	0,87546	0,90904	0.021(2)	1
<i>O172</i>	0,13822	0,12449	0,09094	0.021(2)	1
<i>O173</i>	0,37263	0,17928	0,59661	0.021(2)	1
<i>O174</i>	0,6273	0,82063	0,40339	0.021(2)	1
<i>O175</i>	0,12731	0,67932	0,90358	0.021(2)	1
<i>O176</i>	0,87268	0,32066	0,09645	0.021(2)	1
<i>O177</i>	0,51029	0,17389	0,6325	0.021(2)	1
<i>O178</i>	0,48964	0,82599	0,36724	0.021(2)	1
<i>O179</i>	0,98961	0,67397	0,8676	0.021(2)	1
<i>O180</i>	0,01039	0,32601	0,13262	0.021(2)	1
<i>O181</i>	0,63844	0,2258	0,61919	0.021(2)	1
<i>O182</i>	0,3615	0,77414	0,38068	0.021(2)	1
<i>O183</i>	0,86149	0,72599	0,88072	0.021(2)	1
<i>O184</i>	0,13852	0,27419	0,11913	0.021(2)	1
<i>O185</i>	0,47644	0,99328	0,77957	0.021(2)	1
<i>O186</i>	0,52348	0,00672	0,2203	0.021(2)	1
<i>O187</i>	0,02348	0,4933	0,72033	0.021(2)	1
<i>O188</i>	0,97654	0,50673	0,27951	0.021(2)	1
<i>O189</i>	0,6316	0,99319	0,77428	0.021(2)	1
<i>O190</i>	0,36848	0,00662	0,22532	0.021(2)	1
<i>O191</i>	0,86837	0,49348	0,72517	0.021(2)	1
<i>O192</i>	0,13164	0,50651	0,27476	0.021(2)	1
<i>Bi1</i>	0,2417	0,00827	0,49265	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi2</i>	0,75815	-0,00845	0,50736	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi3</i>	0,25865	0,50848	0,00742	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi4</i>	0,74138	0,49163	-0,00729	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi5</i>	0,43176	0,00247	0,49633	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi6</i>	0,5684	-0,00253	0,50363	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi7</i>	0,0684	0,50247	0,00365	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi8</i>	0,93178	0,49738	-0,00355	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi9</i>	0,07011	0,0011	0,49786	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi10</i>	0,92975	-0,00121	0,50239	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi11</i>	0,42974	0,50113	0,00209	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi12</i>	0,57017	0,49881	-0,00203	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi13</i>	0,75134	0,35555	0,33997	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi14</i>	0,24862	0,64428	0,66041	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi15</i>	0,74869	0,85579	0,16002	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi16</i>	0,25127	0,14444	0,84003	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi17</i>	0,73982	0,50289	0,19665	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi18</i>	0,2603	0,497	0,8035	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi19</i>	0,76036	0,00301	0,30352	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi20</i>	0,23973	0,99713	0,69654	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi21</i>	0,74631	0,72276	0,14235	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi22</i>	0,25373	0,27748	0,85746	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi23</i>	0,75363	0,22251	0,35756	0.02(2)	0.604(15)
<i>Bi24</i>	0,24631	0,7773	0,64245	0.02(2)	0.604(15)

Annexe-2 : position des atomes et paramètres de déplacement atomique isotropiques obtenue par affinement Rietveld de la structure de MFI-Bi.

Annexe-3 : Détails sur les calculs DFT réalisé par Patrick Hermet.

Les calculs DFT sont réalisés sur la silicalite-1 vide et les composites 24 Bi/silicalite-1 et 12 Bi/silicalite-1. Le code SIESTA²¹⁹ a été utilisé avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) comme fonctionnelle de corrélation et d'échange.²²⁰ Les potentiels des électrons de cœur sont remplacés par des pseudopotentiels non locaux à norme conservée. Les électrons 5d¹⁰ n'ont pas été pris en compte dans le bi-pseudopotentiel. Les électrons de valence sont décrits par un ensemble de base à double zêta à polarisation simple. La localisation de la base a été contrôlée par un décalage d'énergie de 50 meV. L'intégration de l'espace réel a été réalisée sur une grille régulière correspondant à une coupure d'onde plane de 350 Ry. Les intégrales sur la zone Brillouin sont approximées par des sommes sur un maillage de 2×2×4 de k-points spéciaux selon le schéma Monkhorst-Pack.²²¹ Les paramètres de maille et les positions atomiques ont été entièrement relaxés à l'aide d'un algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno jusqu'à ce que les contraintes maximales et les forces résiduelles soient inférieures à 0,01 GPa et 0,04 eV/Å, respectivement.

Nanocomposites de silices micro et méso poreuses/nanofils de Bi élaborés sous haute pression

Le bismuth présente des propriétés thermoélectriques modérées sous forme massive. La réduction de sa dimensionnalité (les nanofils de Bi) permet d'améliorer sa propriété thermoélectrique, c'est-à-dire l'amélioration du coefficient de Seebeck S , la diminution de la résistivité électrique et de la conductivité thermique. Ces nanofils permettraient une utilisation pour la réfrigération Peltier. Les silices micro- et méso-poreuses possèdent des canaux qui permettent de confiner les atomes de Bi et donc d'y intercaler des fils de Bi de diamètre de l'ordre nanométrique. Le Bi fusionné à haute pression a été compressé sous haute pression afin de l'insérer dans ces pores. La haute pression et la haute température sont obtenues par la cellule à enclume de diamant et la presse gros volume nommée CONAC28. La dynamique des réseaux et la stabilité des différentes phases de Bi ont été tout d'abord étudiées. Les résultats expérimentaux sont cohérents avec ceux calculés et le spectre de Bi III a été observé pour la première fois. Les échantillons composites Bi/silice micro- ou mesoporeuse élaborés ont été caractérisés par DRX, Raman, MEB, TEM, et DNP. Certaines techniques de caractérisation étaient efficaces pour confirmer l'intercalation du Bi dans les pores. Dans le cas de Bi/MFI, les chaînes de Bi ont été observées avec le MET et présentent un diamètre de 6Å. Le nombre moyen de Bi par maille (14 Bi) a été déterminé par l'affinement Rietveld en utilisant le modèle calculé (24 Bi/maille). Des calculs DFT ont été réalisés pour les nanocomposites Bi/MFI afin de prévoir ses propriétés physiques. Ceux-ci montrent les composites avec 14 Bi/ maille présenteraient une énergie de bande interdite entre 0,4eV et 1,69eV. Dans le cas de Bi/nanotubes de silice, seule la MET a permis la mise en évidence des nanotubes remplis avec Bi de diamètre de 4nm élaboré en CED ou des bâtonnets de Bi de diamètre autour de 10nm élaboré dans la CONAC28. En plus, les nanotubes dans le composite Bi/nanotube se sont cristallisés en quartz. Les mesures physiques ont été ensuite réalisées pour déterminer si les propriétés thermoélectriques sont améliorées. Avec la méthode de Van der Pauw, on a observé l'augmentation de la résistivité électrique des composites (10 fois et 3,3 fois élevés que celle de Bi massif). Par contre, le coefficient de Seebeck mesuré avec la méthode de pointe chaude présente un même ordre de grandeur pour Bi massif et les composites. Par conséquent, les mesures sur les nanofils de Bi isolés seront nécessaires.

Mot clés : nanocomposites, Bismuth, zéolithe, nanotubes siliciques, haute pression, thermoélectricité

High-pressure, high temperature insertion of bismuth in micro- and mesoporous silica

Bulk bismuth has moderate thermoelectric properties. The reduction of its dimensionality (for example Bi nanowires) can improve its thermoelectric properties, in other words, this reduction can improve the Seebeck coefficient, and decrease the electrical resistivity and thermal conductivity. These nanowires could be used for Peltier refrigeration. Micro- and mesoporous silica have channels that allow to confine Bi atoms and thus to create nano-sized Bi wires inside. Molten Bi at high pressure was compressed under high pressure in order to insert it into the pores. High pressure and high temperature are generated by a diamond anvil cell (DAC) and a CONAC28 large volume press. The lattice dynamics and the stability of the different phases of Bi were first studied. The experimental results are consistent with those calculated and the Raman spectrum of Bi III was observed for the first time. The Bi/silica micro- and meso-porous composite samples were characterized by XRD, Raman, SEM, TEM, and NPD. Some characterization techniques were suitable to confirm the synthesis. In the case of Bi/MFI, Bi chains of 6Å were observed with TEM. The average number of Bi atoms per cell (14 Bi) was determined by the Rietveld refinement using the calculated model (24 Bi/cell). DFT calculations have been performed for Bi/MFI nanocomposites to predict their physical properties. They show that the composites with 14 Bi would have a gap energy between 0.4eV and 1.69eV. In the case of Bi/nanotubes, only TEM could be used to characterize the nanotubes filled with 4nm diameter Bi nanowires prepared in the DAC or Bi rods of diameter around 10nm produced in CONAC28. In addition, the nanotubes in the Bi/nanotube composite transformed into crystalline quartz. Physical measurements were also performed in order to check if the thermoelectric properties are improved. Using the Van der Pauw method, an increase of electrical resistivity was observed (10 times and 3.3 times higher than in bulk Bi). However, the Seebeck coefficient measured has the same order of magnitude for both bulk Bi and the composites. Therefore, the measurements of isolated Bi nanowires will be necessary.

Key words: nanocomposites, bismuth, zeolite, silica nanotubes, high pressure, thermoelectricity

**Laboratoire Chimie et Cristallochimie des Matériaux (C2M), ICGM, CNRS-UMII-ENSCM-UM1,
UMR 5253, Place Eugène Bataillon, C.C. 1504, 34095 Montpellier Cédex 5**