



**HAL**  
open science

# Génération d'architectures nanométriques intra- et inter-granulaires dans des oxydes pour la conversion thermoélectrique de l'énergie

Alexandre Verchère

► **To cite this version:**

Alexandre Verchère. Génération d'architectures nanométriques intra- et inter-granulaires dans des oxydes pour la conversion thermoélectrique de l'énergie. Autre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1196 . tel-02975788

**HAL Id: tel-02975788**

**<https://theses.hal.science/tel-02975788>**

Submitted on 23 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.



N° d'ordre NNT : 2019LYSE1196

## THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de  
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED206  
Chimie, Procédés, Environnement

Spécialité de doctorat : Chimie  
Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 22/10/2019, par :  
**Alexandre VERCHÈRE**

---

# Génération d'architectures nanométriques intra- et inter-granulaires dans des oxydes pour la conversion thermoélectrique de l'énergie

---

Devant le jury composé de :

Mme. BLEUZEN Anne, Professeur, Université Paris-Sud  
M. GIOVANNELLI Fabien, Enseignant-chercheur, Université de Tours  
Mme. JOURNET Catherine, Professeur, Université de Lyon  
Mme. BARTASYTE Ausrine, Professeur, Université de Franche-Comté  
M. CANDOLFI Christophe, Enseignant-chercheur, Université de Lorraine

Rapporteuse  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examinatrice  
Examineur

M. DANIELE Stéphane, Professeur, Université de Lyon  
M. PAILHÈS Stéphane, Chargés de recherche - CNRS, Université de Lyon  
M. MISHRA Shashank, Maître de conférences, Université de Lyon  
Mme. MARICHY Catherine, Chargés de recherche - CNRS, Université de Lyon

Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse  
Co-directeur de thèse  
Invitée

## **UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1**

Président de l'Université	M. le Professeur Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directrice Générale des Services	M. Alain HELLEU

### **COMPOSANTES SANTÉ**

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

### **COMPOSANTES ET DÉPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUICHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
École Supérieure de Chimie Physique Électronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
École Supérieure du Professorat et de l'Éducation	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

---

---

## *Remerciements*

Un merci particulier à Madame **Anne BLEUZEN**, Professeur à l'Université Paris-Sud et à Monsieur **Fabien GIOVANNELLI**, Enseignant-chercheur à l'Université de Tours, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie Madame **Ausrine BARTASYTE**, Professeur à l'Université de Franche-Comté, Monsieur **Christophe CANDOLFI**, Enseignant-chercheur à l'Université de Lorraine, Madame **Catherine JOURNET**, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et Madame **Catherine MARICHY**, Chargé de Recherche CNRS et membre invitée, pour avoir accepté de faire partie de mon Jury.

### Pour le financement

Je tiens à remercier le **Labex iMust** pour avoir financé cette thèse et Madame **Amandine DUCREUX** pour son aide précieuse dans les démarches administratives et pour la gentillesse dont elle m'a fait part au cours de ces trois années.

### Pour la partie chimie

Le travail présenté dans ce mémoire a débuté en octobre 2016 au sein du groupe « Chimie durable : du fondamental à l'application » de l'Institut de Recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon « IRCELYON » de l'Université de Lyon. Je remercie vivement Madame **Catherine PINEL** pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire IRCELYON.

La partie chimie de mon doctorat a été dirigé par Monsieur **Stéphane DANIELE** et Monsieur **Shashank MISHRA**. Je tiens à leur exprimer ma plus sincère gratitude pour leur accueil dans l'équipe, leur attention, leur disponibilité et tous les conseils avisés qu'ils ont su me transmettre. Ce fut un honneur que de travailler avec vous dans cette équipe et de pouvoir bénéficier de vos connaissances, votre savoir faire et vos expériences. Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes de l'équipe et de l'Institut qui ont contribué à ce travail de doctorat.

### Pour la partie physique

Je remercie l'équipe « (Nano)Matériaux pour l'énergie » de l'Institut Lumière et Matière de l'Université de Lyon et plus particulièrement Monsieur **Stéphane PAILHÈS**, directeur de thèse pour la partie physique de mon doctorat. Je souhaite lui adresser mes plus vifs remerciements pour le temps qu'il m'a accordé et pour toute les explications qu'il m'a donné sur la physique. Je remercie également Madame **Sylvie LE FLOCH** pour son suivi permanent et pour tous les conseils avisés qu'elle m'a transmis.

---

### Pour la partie matériaux

Je remercie Monsieur **Gilbert FANTOZZI**, Madame **Sandrine COTTRINO** et Monsieur **Florian MERCIER** du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon pour le frittage des poudres et la caractérisation des pastilles.

### Pour les intervenants extérieurs

Bien évidemment, cette étude n'aurait pu aboutir sans le concours des nombreuses personnes que j'ai rencontrées au cours de ces trois années. Un grand merci à Monsieur **Bertrand LENOIR** et Monsieur **Christophe CANDOLFI** de l'Institut Jean Lamour pour m'avoir aidé et guidé dans les mesures des propriétés thermoélectriques de mes fabuleux matériaux oxydes.

Merci également à Madame **Rodica CHIRIAC** du laboratoire des Multimatériaux et Interfaces pour la préparation des matériaux et les analyses thermiques qui ont énormément contribué à l'avancée de cette thèse.

Je n'oublie pas la gentillesse et la disponibilité de l'ensemble du personnel de Kemstream et Annealsys qui nous ont accueilli à Montpellier pour réaliser des dépôts de couches minces. Un grand merci à Monsieur **Hervé GUILLON** pour avoir réalisé l'ensemble des manipulations et pour tous ses conseils avisés dans l'étude de nos précurseurs.

Un grand merci à Monsieur **Christophe VALLÉE** du CEA de Grenoble pour nous avoir accueilli et pour son aide dans la caractérisation de nos films de SnO<sub>2</sub>.

### Pour la famille

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille. Mon père **François** et ma mère **Florence**, qui ont approuvé mes choix, pour leur écoute et le soutien qu'ils m'ont apportés au quotidien. Grâce à eux, j'ai pu tirer le meilleur de mes expériences, me construire et me ressourcer les week-ends à Ambérieu-en-Bugey. Si un jour j'ai le bonheur d'être papa, j'aimerai être aussi bon parent que les miens l'ont été pour moi. Alors je pourrai dire que j'ai réussi une grande partie de ma vie.

Un grand merci à mon frère **Quentin** pour sa disponibilité et son expérience industrielle. Ingénieur chez THALES, nous avons souvent débattu de sujets très techniques. J'ai eu l'honneur d'être témoin au magnifique mariage de mon frère et son épouse **Véronica** qui m'a permis de sortir « la tête de mes éprouvettes ». Je n'oublie pas la petite **Loulette** qui, après tous les moments passés avec moi sur les bouquins, mérite amplement le grade de docteur...

---

Ces trois dernières années passées à Lyon ont été riches humainement et émotionnellement, belles mais très dures aussi parfois, très constructives en tout cas.

Je souhaite remercier du fond du cœur ma compagne et future femme, **Wanda** ( Ванда Малиновская), qui partage ma vie depuis plus de cinq ans maintenant. Je ne suis sûrement pas facile à vivre mais je suis assurément celui qui t'aime le plus au monde.

Alexandre VERCHÈRE

Le : 12 novembre 2019

*alea jacta est!*

*« le sort en est jeté! »*

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xii</b>
<b>Introduction et contexte de l'étude</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>6</b>
1.1 La thermoélectricité et les effets thermoélectriques . . . . .	7
1.2 Le dioxyde de titane . . . . .	33
1.3 Le dioxyde d'étain . . . . .	54
1.4 Synthèse par voie sol-gel . . . . .	60
1.5 Objectifs de la thèse . . . . .	67
Bibliographie . . . . .	69
<b>2 Techniques et méthodes expérimentales</b>	<b>79</b>
2.1 Introduction . . . . .	81
2.2 Synthèse et caractérisation des précurseurs . . . . .	81
2.3 Caractérisation des nanopoudres . . . . .	85
2.4 Densification des composés . . . . .	87
2.5 Caractérisation structurale . . . . .	90
2.6 Caractérisation des propriétés thermoélectriques . . . . .	101
2.7 Élaboration et caractérisation des couches minces de SnO <sub>2</sub> . . . . .	112
Bibliographie . . . . .	119
<b>3 Dioxyde de titane dopé niobium et solution solide (Sn,Ti)O<sub>2</sub></b>	<b>122</b>
3.1 Introduction . . . . .	124
3.2 Synthèse et caractérisation des poudres . . . . .	124
3.3 Frittage SPS et aspect des frittés . . . . .	134
3.4 Caractérisation thermoélectrique des frittés . . . . .	151
3.5 Frittage haute pression . . . . .	169
3.6 Solution solide (Sn,Ti)O <sub>2</sub> . . . . .	180
3.7 Conclusions du chapitre . . . . .	192

Bibliographie . . . . .	195
<b>4 Les précurseurs métalliques</b>	<b>199</b>
4.1 Introduction . . . . .	200
4.2 Synthèses des ligands . . . . .	201
4.3 Les aminoalcoxydes d'étain (IV) . . . . .	209
4.4 Les aminoalcoxydes d'étain (IV) fluorés . . . . .	226
4.5 Les aminoalcoxydes de tantale (V) . . . . .	242
4.6 Conclusions du chapitre . . . . .	246
Bibliographie . . . . .	248
<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>251</b>
<b>A Annexes</b>	<b>I</b>
A.1 Synthèse et caractérisation des poudres de TiO <sub>2</sub> . . . . .	II
A.2 Étude de Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> . . . . .	III
A.3 Étude de [Ta(OEt) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> . . . . .	V
A.4 Les aminoalcoxydes de lithium (I) . . . . .	VI
<b>B Communications des travaux</b>	<b>XVI</b>
B.1 Présentations orales . . . . .	XVI
B.2 Présentations écrites . . . . .	XVII
B.3 Publications . . . . .	XVII
<b>Liste des symboles</b>	<b>XVIII</b>
<b>Liste des acronymes</b>	<b>XX</b>
<b>Glossaire</b>	<b>XXIII</b>

# Liste des figures

<b>Chapitre 1</b>	<b>7</b>
1.1 Thomas Johann Seebeck et son expérience . . . . .	8
1.2 Portrait de Hans Chrisitan et Peltier . . . . .	8
1.3 William Thomson (Lord Kelvin) . . . . .	9
1.4 Schéma de principe de l'effet Seebeck . . . . .	12
1.5 Schéma de principe de l'effet Peltier . . . . .	14
1.6 Effet Thomson . . . . .	15
1.7 Générateur et refroidisseur thermoélectrique . . . . .	18
1.8 Évolution du ZT . . . . .	21
1.9 Facteur de mérite des matériaux conventionnels . . . . .	27
1.10 Structure cristallographique du rutile . . . . .	37
1.11 Structure cristallographique de l'anatase . . . . .	37
1.12 Diagramme des orbitales moléculaires du TiO <sub>2</sub> rutile . . . . .	40
1.13 Structure de bande électronique et densité d'états du TiO <sub>2</sub> rutile . . . . .	41
1.14 Spectre de photoémission aux rayons X en bande de valence de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> pour les différentes valeurs de x indiquées . . . . .	42
1.15 Effet des dopants sur la conductivité électrique de TiO <sub>2</sub> . . . . .	43
1.16 Diagramme de phase de l'oxyde de titane (IV) et de l'oxyde de niobium (V)	48
1.17 Diagramme de phase du système SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> . . . . .	49
1.18 Évolution des propriétés thermoélectriques du TiO <sub>2</sub> rutile . . . . .	51
1.19 Effet du dopage au niobium sur la conductivité électrique à 300K . . . . .	53
1.20 Structure de l'oxyde stannique . . . . .	56
1.21 Propriétés thermoélectriques de Sn <sub>1-x-y</sub> Sb <sub>x</sub> Zn <sub>y</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	59
1.22 Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse d'un alcoxyde métallique . . . . .	62
1.23 Mécanisme d'alcoxolation . . . . .	64
1.24 Mécanisme d'oxolation . . . . .	64
1.25 Mécanisme d'olation . . . . .	64
1.26 Ligand utilisé pour l'étude de l'étain, du tantale et du lithium . . . . .	68

<b>Chapitre 2</b>	<b>81</b>
2.1 Exemple de tracé d'une courbe d'analyse thermogravimétrique. . . . .	83
2.2 Schéma du principe SPS . . . . .	88
2.3 Démonstration de la loi de Bragg . . . . .	91
2.4 Diffractogramme du TiO <sub>2</sub> (Rutile) . . . . .	96
2.5 Kit de mesure de la masse volumique . . . . .	97
2.6 Dispositifs théoriques de mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique . . . . .	102
2.7 Schéma et photographie d'un échantillon enserré dans l'étau en alumine du ZEM-3. Les thermocouples sont en contact physique avec l'une des faces du barreau par simple pression . . . . .	103
2.8 DSC 404 F3 Pegasus . . . . .	108
2.9 Évolution de la maille du TiO <sub>2</sub> rutile en fonction de la température . . . . .	110
2.10 Évolution du volume et de la densité du TiO <sub>2</sub> rutile en fonction de la température . . . . .	111
2.11 Évolution du coefficient $C_p - C_v$ . . . . .	112
2.12 Schéma de conception du réacteur . . . . .	113
2.13 Vue arrière du dispositif de dépôt DLI-CVD d'Annealsys . . . . .	115
2.14 Vue de face du dispositif de dépôt DLI-CVD d'Annealsys . . . . .	115
2.15 Régime de croissance en CVD . . . . .	116
<b>Chapitre 3</b>	<b>124</b>
3.1 Synthèse des nanoparticules dopées . . . . .	126
3.2 ATG et ATD de la poudre issue de l'hydrolyse . . . . .	127
3.3 Diffractogrammes RX du dioxyde de titane pur après synthèse et calcination	129
3.4 Diffractogrammes RX des échantillons après calcination à 500°C . . . . .	131
3.5 Évolution du paramètre de maille a et c . . . . .	131
3.6 Pic de diffraction (101) pour un échantillon non-dopé et dopé. . . . .	132
3.7 Images MEB des nanoparticules calcinées de TiO <sub>2</sub> . . . . .	133
3.8 Schéma de préparation du frittage SPS . . . . .	135
3.9 Cycle de frittage utilisé pour l'élaboration des céramiques de TiO <sub>2</sub> . . . . .	135
3.10 Couleur des pastilles après frittage SPS à 960°C . . . . .	136
3.11 Schéma des différentes découpes des pastilles . . . . .	136
3.12 Diffractogramme RX de la surface des pastilles de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> après frittage SPS à 750°C . . . . .	137
3.13 Diffractogramme RX du coeur des pastilles de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> après frittage SPS à 750°C . . . . .	139
3.14 Diffractogramme RX des pastilles de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> après frittage SPS à 850°C .	140
3.15 Diffractogramme RX des pastilles de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> après frittage SPS à 960°C .	141

3.16 Influence du dopage sur le pic de Bragg (111) . . . . .	142
3.17 Évolution des paramètres de maille a=b et c en fonction du taux de dopage molaire en niobium après frittage SPS . . . . .	143
3.18 Évolution de la densité expérimentale des pastilles TiO <sub>2</sub> . . . . .	146
3.19 Images MEB des pastilles de TiO <sub>2</sub> . . . . .	147
3.20 Images MEB-EDX d'une pastille de TiO <sub>2</sub> :2%Nb . . . . .	149
3.21 Images MEB-EDX d'une pastille de TiO <sub>2</sub> :15%Nb . . . . .	150
3.22 Représentation de la résistivité en fonction de la température pour les pastilles de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	153
3.23 Représentation graphique de la relation entre ln(σT) et 1000/T pour les échantillons de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	154
3.24 Représentation des courbes de résistivité ainsi que des ajustements après utilisation de la théorie des petits polarons pour les pastilles frittées à 960°C . . . . .	156
3.25 Représentation graphique de la relation entre ln(σT) et 1000/T pour les échantillons de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	157
3.26 Évolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration en Nb . . . . .	158
3.27 Évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température pour les échantillons de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	159
3.28 Évolution du coefficient Seebeck en fonction de la concentration en Nb . . . . .	160
3.29 Évolution du facteur de puissance en fonction de la température pour les échantillons de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	161
3.30 Évolution en fonction de la température de la chaleur spécifique massique du composé TiO <sub>2</sub> . . . . .	162
3.31 Évolution de la conductivité thermique totale des frittés de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> en fonction de la température. . . . .	163
3.32 Inverse du libre parcours moyen des phonons pour plusieurs oxydes cristallins et pour la silice vitreuse . . . . .	164
3.33 Conductivités thermiques électroniques des pastilles de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> frittées à 960°C . . . . .	165
3.34 Conductivités thermiques totales des pastilles de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> frittées à 850°C . . . . .	166
3.35 Résistance de Kapitza . . . . .	167
3.36 Détermination de la résistance de Kapitza . . . . .	168
3.37 Évolution du facteur de mérite en fonction de la température pour les échantillons de Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	169
3.38 Diffractogrammes des pastilles frittées sous pression . . . . .	171
3.39 Déplacement du piston lors des frittages des pastilles de TiO <sub>2</sub> :2%Nb à 76 et 200 MPa . . . . .	172
3.40 Déplacement du piston lors des frittages des pastilles de TiO <sub>2</sub> :2%Nb à 300 et 400 MPa . . . . .	173
3.41 Influence de la pression sur la densification . . . . .	174

3.42 Influence de la pression sur la taille des grains pour des pressions de 76 et 200 MPa . . . . .	175
3.43 Influence de la pression sur la taille des grains pour des pressions de 300 et 400 MPa . . . . .	176
3.44 Influence de la transition de phase sur la taille des grains . . . . .	178
3.45 Illustration du mécanisme de coalescence des grains . . . . .	179
3.46 Influence de la pression de frittage sur la taille des grains . . . . .	179
3.47 Aspect des matériaux thermoélectriques nanostructurés . . . . .	180
3.48 Diagramme de phase du système $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ . . . . .	181
3.49 Photographies et images MEB des pastilles après frittage d'une poudre de $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ . . . . .	182
3.50 Images TEM des pastilles après frittage d'une poudre de $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ . . . . .	182
3.51 Synthèse des nanoparticules de $\text{Sn}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ dopées Nb . . . . .	183
3.52 ATG et ATD de la poudre issue de l'hydrolyse . . . . .	184
3.53 Diffractogrammes de la poudre de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ :3%Nb . . . . .	185
3.54 Évolution du paramètre de maille a et c . . . . .	186
3.55 Diffractogrammes RX de la surface des pastilles de $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ :3%Nb . . . . .	187
3.56 Images MEB des pastilles de $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ :3%Nb et de $\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$ :3%Nb . . . . .	189
3.57 Image MET d'un échantillon de $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ :3%Nb en fonction du temps d'analyse . . . . .	190
3.58 Conductivité électrique des pastilles de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ :3%Nb . . . . .	191
3.59 Coefficient Seebeck des pastilles de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ :3%Nb . . . . .	192
3.60 Comparaison de notre matériau avec la littérature . . . . .	193

## Chapitre 4 200

4.1 Évolution du ZT des super-réseaux . . . . .	200
4.2 Ligands aminoalcoxydes utilisés dans cette étude . . . . .	202
4.3 Mécanisme de synthèse du dmampH . . . . .	203
4.4 RMN $^1\text{H}$ du dmampH . . . . .	204
4.5 RMN $^{13}\text{C}$ du dmampH . . . . .	204
4.6 RMN 2D HSQC $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ du dmampH . . . . .	205
4.7 Spectres IR des trois aminoalcools . . . . .	207
4.8 ATG des trois ligands synthétisés . . . . .	208
4.9 Vue en perspective de $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmae})_2$ [I] . . . . .	210
4.10 Influence de la nature des ligands sur l'analyse thermogravimétrique . . . . .	217
4.11 Influence de la nature des groupements OR sur l'analyse thermogravimétrique . . . . .	218
4.12 Influence de la nature des groupements OR sur l'analyse thermogravimétrique . . . . .	220

4.13	Spectre XPS typiques des couches minces de SnO <sub>2</sub> (pics Sn-3d) . . . . .	222
4.14	Diffractionogrammes RX des dépôts de SnO <sub>2</sub> en fonction de la température des dépôts . . . . .	223
4.15	Couche mince de SnO <sub>2</sub> déposée sur Si <100> . . . . .	224
4.16	Évolution de la vitesse de croissance des films de SnO <sub>2</sub> en fonction de l'inverse de la température d'élaboration . . . . .	225
4.17	Structure cristallographique du complexe [9] . . . . .	228
4.18	Structure cristallographique du complexe [10] . . . . .	231
4.19	Influence de la nature de l'aminoalcool sur l'analyse thermogravimétrique .	234
4.20	Influence de la nature des groupements OR sur l'analyse thermogravimétrique . . . . .	236
4.21	Spectre XPS de la région F-1s pour le film déposé à 600°C . . . . .	238
4.22	Spectre XPS de la région F-1s pour le film déposé à 700°C . . . . .	238
4.23	Diffractionogrammes des dépôts de SnO <sub>2</sub> :F en fonction de la température de dépôts . . . . .	239
4.24	Images . . . . .	240
4.25	Évolution de la vitesse de croissance des films de SnO <sub>2</sub> :F en fonction de l'inverse de la température d'élaboration . . . . .	241
4.26	Influence de la nature des ligands sur l'analyse thermogravimétrique . . . .	245
4.27	Influence de la nature des groupements OR sur l'analyse thermogravimétrique . . . . .	246
4.28	Évolution de la conductivité électrique (à gauche) et du facteur de puissance (à droite). Les points bleus correspondent aux échantillons contenant des particules de 170 nm et le point rouge à l'échantillon contenant des particules de 300 nm. . .	252
4.29	Ligands aminoalcoxydes utilisés dans cette étude . . . . .	254
4.30	Structure des époxydes commerciaux . . . . .	255
A.1	RMN <sup>1</sup> H de Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> . . . . .	III
A.2	RMN <sup>13</sup> C de Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> . . . . .	III
A.3	RMN <sup>119</sup> Sn de Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> . . . . .	IV
A.4	ATG de Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> . . . . .	IV
A.5	Structure de l'éthoxyde de tantale (V) . . . . .	V
A.6	RMN <sup>1</sup> H de Ta(OEt) <sub>5</sub> . . . . .	VI
A.7	RMN <sup>13</sup> C de Ta(OEt) <sub>5</sub> . . . . .	VI
A.8	Vue en perspective de Li <sub>4</sub> (dmamp) <sub>4</sub> . . . . .	X
A.9	Vue en perspective de Li <sub>2</sub> (amak) <sub>2</sub> (TMEDA) [17] . . . . .	XIII
A.10	Analyse ATG des composés de lithium . . . . .	XIV

# Liste des tableaux

<b>Chapitre 1</b>	<b>7</b>
1.1 Comparaison des propriétés thermoélectriques des matériaux . . . . .	22
1.2 Structure cristallographique du $\text{TiO}_2$ . . . . .	35
1.3 Notation de Kröger-Vink . . . . .	44
<b>Chapitre 2</b>	<b>81</b>
2.1 Évolution thermique rutile . . . . .	107
2.2 Évolution thermique anatase . . . . .	107
2.3 Paramètres d'élaboration DLI-CVD des dépôts $\text{SnO}_2$ . . . . .	118
<b>Chapitre 3</b>	<b>124</b>
3.1 Synthèse des poudres dopées niobium . . . . .	126
3.2 Données cristallographiques des phases $\text{TiO}_2$ anatase et brookite . . . . .	129
3.3 Résultat de l'affinement structural pour les phases $\text{TiO}_2$ anatase et brookite	130
3.4 Évolution des phases en surface des pastilles frittées à $750^\circ\text{C}$ . . . . .	138
3.5 Évolution des phases au cœur des pastilles frittées à $750^\circ\text{C}$ . . . . .	138
3.6 Évolution du paramètre de maille et du volume de la maille en fonction du pourcentage molaire en niobium . . . . .	143
3.7 Évolution du paramètre alpha . . . . .	144
3.8 Évolution de la densité théorique du $\text{TiO}_2$ en fonction du pourcentage mo- laire en niobium à $25^\circ\text{C}$ . . . . .	145
3.9 Énergie d'activation pour les échantillons de $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ après frittage à $960^\circ\text{C}$	155
3.10 Énergie d'activation pour les échantillons de $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ après frittage à $850^\circ\text{C}$	156
3.11 Coefficients de l'équation de Shomate . . . . .	162
3.12 Paramètres de maille des compositions pures et binaires de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ . . . . .	185
3.13 Énergie d'activation pour les échantillons de $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ :3%Nb après frit- tage à $1100^\circ\text{C}$ . . . . .	192

<b>Chapitre 4</b>	<b>200</b>
4.1 Données structurales du complexe [1] . . . . .	211
4.2 Données cristallographiques du complexe [1] . . . . .	211
4.3 Paramètres thermiques des précurseurs $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{L})_2$ . . . . .	218
4.4 Paramètres thermiques des précurseurs $\text{Sn}(\text{OR})_2(\text{dmae})_2$ . . . . .	219
4.5 Paramètres thermiques des précurseurs $\text{Sn}(\text{OR})_2(\text{dmamp})_2$ . . . . .	220
4.6 Composition chimique élémentaires des couches minces de $\text{SnO}_2$ . . . . .	221
4.7 Épaisseur et vitesse de croissance des dépôts de $\text{SnO}_2$ . . . . .	224
4.8 Données structurales du complexe [9] . . . . .	229
4.9 Données cristallographiques du complexe [9] . . . . .	229
4.10 Données structurales du complexe [10] . . . . .	232
4.11 Données cristallographiques du complexe [10] . . . . .	232
4.12 Paramètres thermiques des précurseurs $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{L})_2$ . . . . .	235
4.13 Paramètres thermiques des précurseurs $\text{Sn}(\text{OR})_2(\text{amak})_2$ . . . . .	236
4.14 Épaisseur et vitesse de croissance des dépôts de $\text{SnO}_2$ . . . . .	241
4.15 Paramètres thermiques des précurseurs $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{L})$ . . . . .	244
4.16 Paramètres thermiques des précurseurs $\text{Ta}(\text{OR})_4(\text{amak})$ . . . . .	246
A.1 Résultat de l'affinement structural pour les phases $\text{TiO}_2$ anatase . . . . .	II
A.2 Données structurales du complexe $\text{Li}_4(\text{dmamp})_4$ [16] . . . . .	VIII
A.3 Données cristallographiques du complexe [16] . . . . .	IX
A.4 Données structurales du complexe $\text{Li}_2(\text{amak})_2(\text{TMEDA})$ [17] . . . . .	XI
A.5 Données cristallographiques du complexe [17] . . . . .	XII
A.6 Paramètres thermiques des précurseurs de lithium . . . . .	XIV

# Introduction et contexte de l'étude

*« A good hockey player plays where the puck is. A great hockey player plays where the puck is going to be. »*

---

Wayne Gretzky

## Introduction

Depuis les années 1950, il y a eu des progrès significatifs dans les matériaux pour la production thermoélectrique notamment avec l'avènement des thermoéléments nanostructurés.

Les matériaux thermoélectriques sont des composés capables de convertir un gradient de température en une différence de potentiel électrique (c'est l'effet Seebeck qui permet la génération d'électricité) et inversement (c'est l'effet Peltier, qui permet la réfrigération). Ils consistent en un assemblage de modules semi-conducteurs de type N et P connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Une différence de température appliquée entre les côtés N et P entraîne le déplacement des porteurs de charge dans le matériau (électrons pour un matériau de type N et trous pour un matériau de type P), entraînant leur diffusion du côté chaud vers le côté froid. Par conséquent, un flux de courant est généré à travers le circuit.

Ces dispositifs thermoélectriques, contrairement aux dispositifs « classiques », présentent de nombreux avantages lors de leur utilisation, tels qu'une durée de vie importante, l'absence de pièce mobile ou de gaz nocifs. Cependant, malgré tous ces développements et leurs nombreux avantages, les matériaux thermoélectriques sont, à l'heure actuelle, principalement cantonnés à des applications de niches, du fait de leur coût élevé de production et de leurs faibles performances.

Ces dernières années, le contexte économique et environnemental nous a poussé à mieux gérer et à mieux utiliser nos énergies dans des perspectives de développement durable. En effet, avec l'augmentation croissante des besoins en énergie de la population, la

---

diminution des énergies fossiles, mais également la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre, il est essentiel, pour la société, de trouver des alternatives aux dispositifs classiques. La thermoélectricité peut être l'une de ces alternatives, puisqu'elle permet d'envisager la valorisation d'importantes quantités de chaleur perdue (industrie, automobile, corps humain...) en énergie électrique. Malheureusement, la thermoélectricité est limitée par son facteur d'efficacité, environ 10% pour la production d'énergie, principalement régi par les propriétés du matériau incorporées dans le module thermoélectrique. Même si une performance médiocre peut être acceptable pour certaines applications, comme celle citée précédemment, elle doit être améliorée pour être rentable pour d'autres. Par exemple, les dispositifs thermoélectriques sont considérés comme des sources d'énergies propres pour la récupération de la chaleur résiduelle dans les applications automobiles. La récupération de la chaleur résiduelle dans les voitures et les camions peut avoir un impact important car le segment du transport est responsable de 20% de tout le carbone libéré dans l'atmosphère. De plus, la chaleur perdue dans l'industrie (métallurgie, nucléaire) est également une préoccupation majeure. Les deux problèmes de récupération peuvent être résolus en utilisant des dispositifs thermoélectriques efficaces dans la plage de températures de 300 à 600°C.

De nombreux matériaux thermoélectriques ont été étudiés et développés au cours des 20 dernières années. La plupart des matériaux thermoélectriques déjà connus a été améliorée et de nouvelles classes ont été développées, conduisant à une amélioration des performances des matériaux thermoélectriques et ce dans différentes plages de température. Pour être efficace et viable pour la fabrication à grande échelle, un matériau thermoélectrique doit répondre à plusieurs exigences. Premièrement, les matières premières doivent être non toxiques, peu coûteuses et abondantes. Deuxièmement, le processus de fabrication doit être robuste et adapté à la production de gros volumes. Enfin, les matériaux sélectionnés doivent présenter des propriétés thermoélectriques acceptables dans la plage de températures d'intérêt pour l'application finale. Ils doivent également avoir une stabilité thermique à long terme dans différents types d'environnements et de bonnes propriétés mécaniques.

Les oxydes métalliques sont des composés formés avec des atomes de métal et d'oxygène. De nombreux métaux existent dans la nature sous forme de minerais d'oxydes métalliques natifs. L'abondance naturelle élevée des oxydes métalliques est due à la formation de liaisons chimiques stables entre les atomes d'oxygène  $\pi$  donateurs d'électrons et les métaux à haut degré d'oxydation.

Les oxydes métalliques ont principalement des structures ioniques du fait de grande différence d'électronégativité et des énergies réticulaires importantes qui, dans de nombreux cas, créent une matière insoluble dans la plupart des solvants non aqueux. De nombreux matériaux à base d'oxydes métalliques sont toutefois susceptibles d'être attaqués

---

par les acides et les bases. Les matériaux oxydes possèdent les critères requis en matière de résistance à l'oxydation et de stabilité à haute température pour être potentiellement utilisés en tant que matériaux thermoélectriques.

Il est à noter qu'au cours de cette thèse, nous allons utiliser la nomenclature IUPAC<sup>1</sup>. Cette dernière suggère d'utiliser la nomenclature de Stock pour les oxydes métalliques avec le composé appelé oxyde de métal (n) où n est l'état d'oxydation du métal, habituellement exprimé en chiffres romains.

## Problématique

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation des propriétés physiques et chimiques d'oxydes thermoélectriques basés sur le système (Sn,Ti)O<sub>2</sub>. La recherche d'oxydes comme matériaux thermoélectriques prend de plus en plus d'ampleur dans la communauté scientifique et un nombre croissant de communications dans les conférences portent sur ce type de matériau.

Les oxydes jouent un rôle important dans un large éventail d'application technologiques telles que l'électronique, les dispositifs magnétiques, les capteurs de gaz, les piles à combustible, les matériaux réfractaires et bien d'autres. Néanmoins, les oxydes ont été initialement négligés dans la recherche de matériaux thermoélectriques performants car ils présentent généralement une faible conductivité électrique.

Les deux matériaux thermoélectriques les plus couramment utilisés sont le tellure de bismuth (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) et le tellure de plomb (PbTe). La dépendance à ces matériaux est gênante en partie à cause de leur toxicité, qui limitera certaines applications, mais plus encore à cause de la rareté et du coût du tellure qui, avec une concentration dans la croûte terrestre de l'ordre du ppb<sup>2</sup> est encore plus rare que le platine. L'USGS<sup>3</sup> classe le tellure parmi les neuf métaux les plus rares et le DOE<sup>4</sup> le considère comme un matériau énergétique extrêmement rare. Par ailleurs, le fonctionnement de nombreux matériaux thermoélectriques traditionnels est limité à des basses températures (inférieures à 450°C) pour éviter la sublimation, l'oxydation à haute température ou la décomposition.

En comparaison, les matériaux oxydes sont généralement non toxiques et moins chers car ils sont composés majoritairement avec des métaux de transition qui sont plus abondants. Ils possèdent également une très bonne stabilité à haute température et ils sont, pour la plupart, résistants à l'oxydation.

---

1. Union Internationales de Chimie Pur et Appliquée, ou *International Union of Pure and Applied Chemistry*

2. Partie par milliard ou *Parts-Per-Billion*

3. Institut d'études géologiques des États-Unis, ou *United States Geological Survey*

4. Département de l'Énergie des États-Unis, ou *Department of Energy*

---

Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit décrit tout d'abord les différentes manifestations des effets thermoélectriques, les applications actuelles et futures des dispositifs thermoélectriques ainsi que les différentes notions abordées en thermoélectricité, notamment le facteur de mérite adimensionnel «  $ZT$ <sup>5</sup> » servant à caractériser les performances des matériaux thermoélectriques. La seconde partie de ce chapitre présente un état de l'art des différents composés thermoélectriques. Un intérêt tout particulier sera porté aux différents travaux réalisés sur les propriétés thermoélectriques de composés à base d'oxydes tels que le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) et le dioxyde d'étain ( $SnO_2$ ). Et enfin, nous présentons le procédé Sol-Gel pour la préparation des nanopoudres de  $TiO_2$  dopés niobium.

Dans le second chapitre, la méthode du frittage SPS<sup>6</sup> sera présentée. Les techniques de caractérisations pour les précurseurs moléculaires, les nanopoudres et les échantillons densifiés seront détaillées. Une sous-partie sera consacrée à l'élaboration et à la caractérisation des dépôts de couches minces par MOCVD<sup>7</sup>.

Le troisième chapitre présentera l'étude de la structure cristalline des matériaux de  $TiO_2$  dopés niobium, de la taille des grains des nanopoudres et des échantillons densifiés, ainsi que la limite de solubilité du niobium dans la phase rutile. Par la suite, l'influence du dopage et de la taille des grains après frittage sur les propriétés thermoélectriques des matériaux seront présentées. Nous présenterons également le système ternaire  $(Sn,Ti)O_2$  ainsi que la décomposition spinodale qui en découle. Nous aborderons ensuite la synthèse et les différentes propriétés de ce matériau.

Le quatrième chapitre aborde l'étude des précurseurs d'étain et de tantale. Nous avons utilisé une série d'aminoalcools asymétriques et potentiellement bidentés comportant un nombre différent de substituants méthyle / trifluorométhyle sur l'atome de carbone. Ces ligands nous ont permis de développer de nouveaux aminoalcoxydes d'étain et de tantale qui pour la plupart sont monomériques et hétéroléptiques. Ces nouveaux complexes ont été complètement caractérisés par spectroscopie et par DRX<sup>8</sup> sur monocristal. Nous avons étudié leur comportement thermique afin de déterminer leur pertinence en tant que précurseurs MOCVD pour le dépôt des couches minces d'oxydes métalliques  $(Sn,Ti)O_2$ .

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale qui offre également des perspectives d'investigations futures viables et pertinentes.

---

5. Facteur de mérite

6. *Spark Plasma Sintering*

7. Dépôt chimique en phase vapeur d'organométallique, ou *MetalOrganic Chemical Vapor Deposition*

8. Diffraction des rayons X

---

**Remarques importantes :**

1. Nous avons, au cours de ces trois ans, optimisé nos matériaux de manière à les rendre les plus efficaces possible pour des applications en thermoélectricité. Toutes les décisions qui ont été prises dans ce manuscrit ont été aux préalables discutées et analysées lors de réunions du consortium IRCELyon-MATEIS-ILM. L'agencement du manuscrit, je l'espère, permettra au lecteur de se repérer facilement mais il ne reflète en aucun cas le cheminement chronologique de l'étude.
2. Cette thèse contient un glossaire mais pas d'index. Le problème d'un index alphabétique est que l'on peut y trouver que des mots déjà connus. Le glossaire rassemble uniquement la liste des mots-clés propres au sujet de thèse, avec pour chacun d'eux un court résumé et une référence à la page dans le manuscrit.

# Chapitre 1

## État de l'art

*« I have nothing to offer but blood,  
toil, tears and sweat. »*

---

Winston Churchill

### Sommaire

---

<b>1.1 La thermoélectricité et les effets thermoélectriques</b> . . . . .	<b>7</b>
1.1.1 Aspect historique . . . . .	7
1.1.2 Les effets thermoélectriques . . . . .	11
1.1.3 Convertisseurs thermoélectriques . . . . .	16
1.1.4 Les matériaux thermoélectriques . . . . .	26
<b>1.2 Le dioxyde de titane</b> . . . . .	<b>33</b>
1.2.1 Introduction . . . . .	33
1.2.2 Structures et propriétés . . . . .	35
1.2.3 Dopage . . . . .	42
1.2.4 Propriétés thermoélectriques . . . . .	50
<b>1.3 Le dioxyde d'étain</b> . . . . .	<b>54</b>
1.3.1 Introduction . . . . .	54
1.3.2 Structure et Propriétés . . . . .	56
1.3.3 Propriétés thermoélectriques . . . . .	58
<b>1.4 Synthèse par voie sol-gel</b> . . . . .	<b>60</b>
1.4.1 Introduction . . . . .	60
1.4.2 Élaboration par voie sol-gel . . . . .	60
1.4.3 Les précurseurs alcoxydes pour la chimie douce (sol-gel et MOCVD) . . . . .	65
<b>1.5 Objectifs de la thèse</b> . . . . .	<b>67</b>
<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>69</b>

---

## 1.1 La thermoélectricité et les effets thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques permettent la conversion directe de la chaleur en électricité et inversement. Ce chapitre est destiné à poser les bases des effets physiques à l'origine de la thermoélectricité, sujet central de cette thèse.

Découverte au cours du XIX<sup>e</sup> siècle, cette thématique, mêlant flux de chaleur et courant électrique, est aujourd'hui un domaine en plein développement aussi bien d'un point de vue recherche fondamentale que technologique. Ce chapitre présentera, dans un premier temps, l'aspect historique de la thermoélectricité puis nous énumérons les différents effets thermoélectriques. Ensuite, nous aborderons les différentes structures du dioxyde de titane ainsi que ses propriétés thermoélectriques. Nous étudierons le dioxyde d'étain pour enfin terminer sur le procédé Sol-Gel, qui est la principale méthode de synthèse des nanopoudres utilisée au cours de cette thèse.

### 1.1.1 Aspect historique

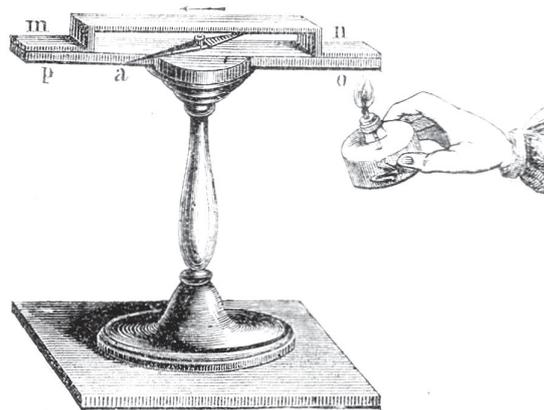
La thermoélectricité a connu deux principales périodes de développement. Une première période de 1821 à 1851 et une seconde durant la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle.

La première mention relative aux effets thermoélectriques apparaît en 1822 dans un mémoire destiné à l'Académie des Sciences Prusse [1]. Le physicien prussien Thomas Johann Seebeck (1770-1831) décrit un phénomène qui correspond à la découverte du premier effet thermoélectrique. Il remarqua qu'une aiguille aimantée était déviée lorsqu'elle était placée à proximité d'un circuit formé de deux conducteurs différents dont les jonctions n'étaient pas à la même température, comme illustré sur la figure 1.1b. Aux vues des connaissances de l'époque, il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et cru ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre en s'appuyant sur la différence de température entre les pôles et l'équateur. Il réitéra l'expérience avec de nouveaux matériaux et proposa un classement basé sur le produit du coefficient Seebeck par la conductivité électrique [2]. Bien que son interprétation de l'expérience fût erronée, il avait réalisé, sans le savoir, le premier générateur thermoélectrique.

C'est le physicien et chimiste danois, Hans Christian Ørsted, qui s'aperçut qu'en réalité, la différence de température crée une différence de potentiel qui, si le circuit est fermé, permet le passage du courant et donc induit un champ magnétique. Il faudra attendre trente ans pour que ce phénomène soit redécouvert et précisé par William Thomson qui deviendra plus tard Lord Kelvin.



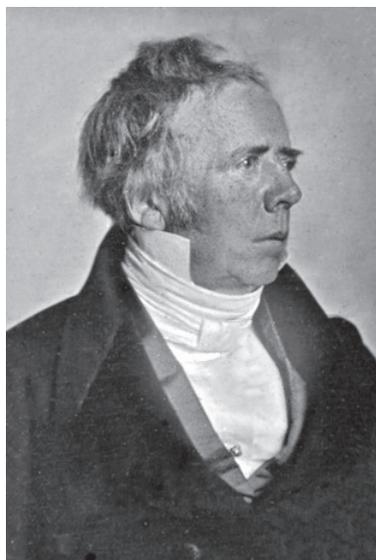
(a) Thomas Johann Seebeck



(b) Croquis de son expérience

FIGURE 1.1 – Portrait du physicien prussien Thomas Johann Seebeck et de son croquis lors de son expérience sur la mise en évidence de l'effet Seebeck.

Douze ans plus tard, en 1834, le physicien et horloger français Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) observa le second effet thermoélectrique, qu'il décrit dans ses *Annales de Physique et de Chimie*. Il observa des variations de température à proximité de la jonction entre deux matériaux conducteurs différents lorsqu'un courant est appliqué [3]. La première pompe à chaleur thermoélectrique avait été réalisée.



(a) Hans Chrisitan Ørsted



(b) Jean Charles Athanase Peltier

FIGURE 1.2 – Portrait du physicien et chimiste danois Hans Christian Ørsted et du physicien et horloger français Jean Charles Athanase Peltier.

Quatre ans plus tard, le physicien français Antoine-César Becquerel (1788-1878) et le physicien allemand Heinrich Friedrich Emil Lenz (1804-1865) reprennèrent et validèrent les expériences de Peltier. Ils démontrèrent expérimentalement que, lorsqu'un courant

circule dans un sens entre deux matériaux conducteurs, une diminution de la température est constatée à la jonction des deux conducteurs. Si le courant circule dans l'autre sens, on constate un dégagement de chaleur. Cette conclusion fut démontrée expérimentalement en utilisant la jonction d'un couple bismuth-antimoine. Lorsque le courant passe dans un sens, de la glace se forme à la jonction et inversement, elle fond lorsque le courant est inversé.

En 1840, James Prescott Joule (1818-1889) démontra l'existence d'un phénomène irréversible lorsqu'un courant circule dans un matériau, c'est l'effet Joule. Ce dernier indiqua que la quantité de chaleur produite par la circulation du courant est proportionnelle au carré de son intensité.

La thermoélectricité connût un renouveau en 1850 avec le développement de la thermodynamique et l'intérêt croissant de la communauté scientifique focalisée sur les différentes formes de conversion de l'énergie. En 1851, le physicien britannique William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907) décrit la relation entre un courant électrique et un flux de chaleur dans un matériau conducteur permettant la mise en relation des observations de T. Seebeck et J. Peltier. Mais les différences entre les résultats théoriques et expérimentaux qu'il a obtenu vont alors l'amener à la conclusion qu'un troisième effet thermoélectrique existe : l'effet Thomson [4]. Ce phénomène décrit un échange de chaleur entre un matériau et le milieu extérieur lorsque ce dernier est traversé par un courant électrique et est soumis à un gradient de température.

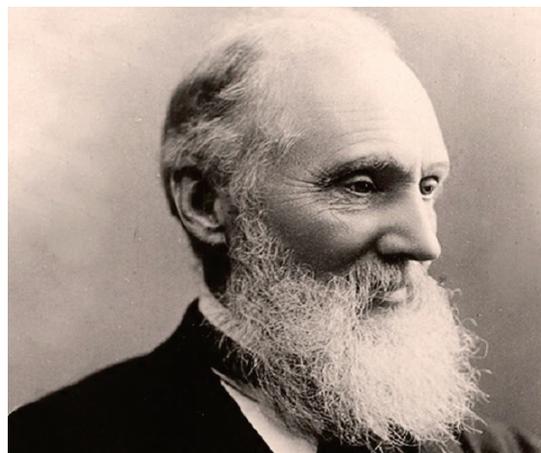


FIGURE 1.3 – Portrait du physicien britannique William Thomson (Lord Kelvin).

En 1865, Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) et Joseph Stefan (1835-1893) montrèrent que les semi-conducteurs donnent également naissance à l'effet Seebeck avec un rendement nettement supérieur à celui obtenu avec les métaux.

La possibilité d'utiliser les propriétés thermoélectriques des matériaux pour générer de l'électricité a été considérée la première fois par John William Strutt Rayleigh (1842-1919) en 1885 [5]. Le fait que les effets Seebeck et Peltier se produisent uniquement aux

jonctions entre des conducteurs dissemblables laissaient suggérer qu'ils sont des phénomènes interfaciaux. De nos jours, nous comprenons que le courant électrique est porté par un conducteur au moyen d'électrons qui peuvent posséder différentes énergies dans les différents matériaux. Lorsqu'un courant passe d'un matériau à l'autre, l'énergie transportée par les électrons est modifiée, la différence apparaissant comme un chauffage ou un refroidissement à la jonction. De même, lorsque la jonction est chauffée, les électrons sont autorisés à passer du matériau dans lequel les électrons ont une énergie inférieure à celle dans laquelle leur énergie est plus élevée, donnant lieu à une force électromotrice. Les travaux de Thomson ont montré qu'un thermocouple est un type de moteur thermique et qu'il pourrait, en principe, être utilisé comme un dispositif pour générer de l'électricité à partir de la chaleur ou, en variante, comme pompe à chaleur ou réfrigérateur.

Mais c'est véritablement au  $xx^e$  siècle, en 1909 [6] puis en 1911 [7], que le scientifique allemand Edmund Altenkirch (1880-1953) exposa une théorie satisfaisante sur la génération et la réfrigération thermoélectrique. Il calcula pour la première fois l'efficacité énergétique d'un générateur thermoélectrique fondé sur l'effet Seebeck. Deux ans plus tard, il étendit son calcul au refroidissement et il établit ainsi les caractéristiques nécessaires à un bon matériau thermoélectrique :

- un coefficient Seebeck « S » élevé
- une faible résistivité électrique «  $\rho$  » pour minimiser la chaleur perdue par effet Joule
- une conductivité thermique «  $\kappa$  » faible pour maximiser le gradient thermique aux bornes du dispositif

Ces propriétés ont conduit à définir le ZT ou « facteur de mérite » qui est une valeur sans dimension et qui est représentatif de l'efficacité du matériau. Son expression englobe toutes les propriétés énumérées ci-dessus selon l'équation 1.1.

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (1.1)$$

Un facteur de mérite supérieur à l'unité est généralement retenu pour des applications industrielles. On peut également exprimer, selon l'équation 1.2 le facteur de puissance « P » qui s'exprime en  $W.m^{-1}.K^{-2}$ .

$$P = \frac{S^2}{\rho} \quad (1.2)$$

L'avènement des semi-conducteurs a entraîné un engouement pour la thermoélectricité mais pour autant l'industrie thermoélectrique n'a pas connu de bouleversement

majeur en raison de performances limitées des matériaux utilisés dans les convertisseurs. Son application reste limitée à des domaines de haute valeur ajoutée telle que le spatial avec l'utilisation des RTG<sup>1</sup>, embarqués dans les sondes Voyager 1 et 2 en 1977 et qui fonctionnent toujours quarante ans après leur départ.

Depuis les années 90, les gouvernements et la société civile sont de plus en plus préoccupés par les questions environnementales et, depuis les accords de Kyoto de 1994, de nouvelles pistes pour la production et/ou la récupération d'énergies propres sont à l'étude. Portée par le développement de la micro- et nanotechnologies, la thermoélectricité est envisagée pour apporter des solutions sur le long terme.

### **1.1.2 Les effets thermoélectriques**

La propriété du dioxyde de titane et du dioxyde d'étain que nous allons développer dans cette partie est leur capacité à convertir de la chaleur en électricité. Mais avant de présenter les différentes valeurs numériques que nous avons pu trouver lors de notre recherche bibliographique, nous allons d'abord définir les effets thermoélectriques.

Les effets thermoélectriques sont observés lorsqu'il y a simultanément dans un conducteur ou semi-conducteur, écoulement de chaleur et de charges électriques. On dénombre trois effets : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson qui régissent la conversion d'énergie thermique en énergie électrique, ou vice-versa, des dispositifs thermoélectriques.

#### **L'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique**

L'effet Seebeck est la premier effet physique fondamental de la thermoélectricité. Il montre la possibilité de générer un champ électrique dans un barreau si ce dernier est soumis à un gradient de température. On peut donc atteindre le pouvoir thermoélectrique « S » à partir de la différence de potentiel aux bornes du matériau. Cependant, au vue de la difficulté de la mesure, on préfère considérer un circuit constitué de deux matériaux A et B en portant une interface à la température  $T_1$  et l'autre à la température  $T_2$ .

Si on considère un thermocouple constitué de deux fils de matériaux A et B reliés par une extrémité à un point chaud et l'autre extrémité à un voltmètre dont la température est connue (jonction froide). Le voltmètre mesure la tension aux bornes des fils du thermocouple et connaissant la température ambiante, il en déduit la température au niveau du point chaud.

---

1. générateur thermoélectrique à radioisotope, ou *Radioisotope Thermoelectric Generator*

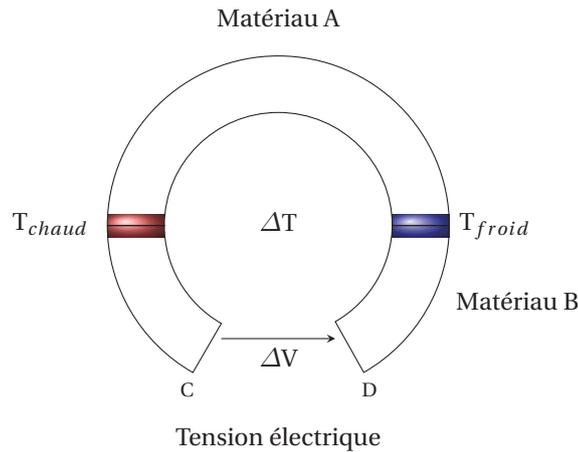


FIGURE 1.4 – Une différence de température entre les deux extrémités d'un matériau A s'accompagne d'une différence de potentiel  $\Delta V$ .

$$\Delta V = S \Delta T \quad (1.3)$$

De manière hypothétique, si on considère notre matériau comme un liquide de Fermi avec de faibles interactions et possédant une bande électronique parabolique. On peut exprimer, à basse température, le coefficient Seebeck « S » en fonction de l'énergie moyenne des porteurs, et donc de leur masse effective et de leur concentration (Équation 1.4). À noter que cette formule n'est valable que s'il y a un seul type de porteurs dans le système (donc une seule bande électronique qui contribue aux transports).

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1.4)$$

Avec :

- $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )
- $e$  la charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
- $h$  la constante de Planck ( $6,62607004 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ )
- $T$  la température
- $m^*$  la masse effective de la charge
- $n$  la concentration de porteurs

On voit dans l'expression 1.4, l'influence de la concentration des porteurs  $n$  et de la masse effective des porteurs  $m^*$ . La masse effective des porteurs peut être décrite de la manière suivante. Contrairement au cas simple où un électron est accéléré sous vide, un électron se déplaçant dans un réseau cristallin subit des forces internes dues aux interactions qui peuvent être d'origines différentes (électroniques, magnétiques, avec le réseau d'ions). Logiquement, l'étendue de ces interactions variera d'un matériau à l'autre, et également à l'intérieur d'un matériau unique où la composition peut être sensiblement

modifiée (comme les oxydes métalliques non stœchiométriques tels que  $\text{TiO}_{2-x}$ ). L'effet de ses différentes interactions peut être pris en compte en considérant que l'électron a une masse effective qui, suivant la force des interactions, peut être de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à la masse de l'électron libre. Une fois connue, elle permet de décrire l'accélération d'un électron à travers un réseau cristallin. En résumé, on maximisera le coefficient Seebeck avec une faible concentration de porteurs ( $n$ ), ayant une grande masse effective ( $m^*$ ) [8].

Le coefficient Seebeck  $S_{AB}$ , également appelé pouvoir thermoélectrique, est exprimé en  $\text{V.K}^{-1}$ .

Lorsque les deux bornes d'un matériau thermoélectrique sont soumises à une différence de température  $\Delta T$ , les porteurs de charge (électrons ou trous) diffusent du côté chaud vers le côté froid. Pour un circuit ouvert, les électrons se massent dans la partie froide du matériau de type N alors que les trous se massent dans la partie froide du matériau de type P. La partie froide du semi-conducteur N sera donc polarisée négativement et celle du semi-conducteur P positivement. Nous sommes donc en présence d'une différence de charge qui a pour effet de créer une différence de potentiel entre les deux extrémités froides de ces matériaux. Cette différence de potentiel  $\Delta V$  induite dépend de la différence de température entre le côté chaud et le côté froid ainsi que des propriétés intrinsèques du matériau à travers le coefficient Seebeck. L'équation 1.3 nous permet d'affirmer que, pour obtenir un champ électrique fort et donc une tension électrique importante, il faut avoir un coefficient Seebeck important et/ou un gradient thermique important.

L'application principale de cet effet est la mesure de température. Pour deux matériaux donnés, la différence de tension ne dépend que de la différence de température. On peut donc déduire de la force électromotrice mesurée l'écart de température entre les deux jonctions. La deuxième application est celle du thermogénérateur, utilisée dans des régions isolées n'ayant pas accès à l'électricité.

### **Effet Peltier**

L'effet Peltier a été découvert en 1834 par le physicien français Jean Charles Athanase Peltier. Il décrit le phénomène de transfert de chaleur « Q » en présence d'un courant électrique « I » au niveau de la jonction de deux semi-conducteurs dopés N et P. Par exemple, si on applique un courant électrique dans le circuit de la figure 1.5, on observe qu'une jonction se réchauffe et que l'autre se refroidit. Si le sens du courant est inversé, les observations précédentes sont inversées [9].

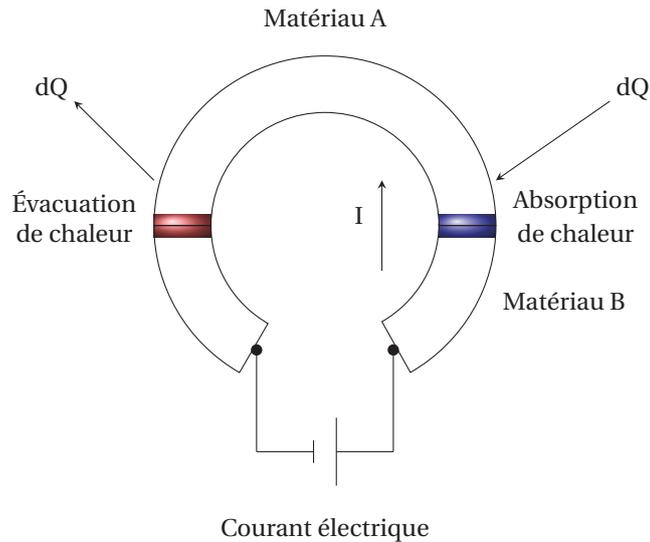


FIGURE 1.5 – Le passage d’une intensité dans un conducteur s’accompagne d’une quantité de chaleur émise ou absorbée aux extrémités de ce semi-conducteur. (si  $\Pi_B > \Pi_A$  alors  $T_2 > T_1$ ).

La quantité de chaleur «  $Q_{Peltier}$  » absorbée ou dégagée à la jonction de deux semi-conducteurs est proportionnelle au courant injecté «  $I$  », pour une température de jonction fixe et uniforme. La relation de Peltier s’exprime selon l’équation 1.5.

$$Q_{Peltier} = \Pi_{AB}I \quad (1.5)$$

$\Pi_{AB}$  représente le coefficient Peltier de la jonction, défini par la différence des coefficients absolus des deux matériaux. Son unité est le volt.

$$\Pi_{AB} = |\Pi_A - \Pi_B| \quad (1.6)$$

Les porteurs de charge absorbent ou dégagent de la chaleur au moment où ils traversent la jonction entre les deux matériaux. L’effet Peltier survient parce que les énergies potentielles des porteurs de charge dans les matériaux de chaque côté de la jonction sont différentes, de même que les mécanismes de diffusion qui régissent l’équilibre entre les porteurs de charges et le réseau cristallin [10]. Cette chaleur, dite de Peltier se superpose à l’effet Joule.

### Effet Thomson

Le troisième effet thermoélectrique a été découvert en 1851 par le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin). Il montre que les effets Seebeck et Peltier sont liés. Effectivement, l’effet Thomson décrit l’absorption ou le dégagement de chaleur suite à l’appli-

cation simultanée d'un courant « I » et d'un gradient de température  $\Delta T$  au travers d'un seul matériau conducteur comme représenté sur la figure 1.6.

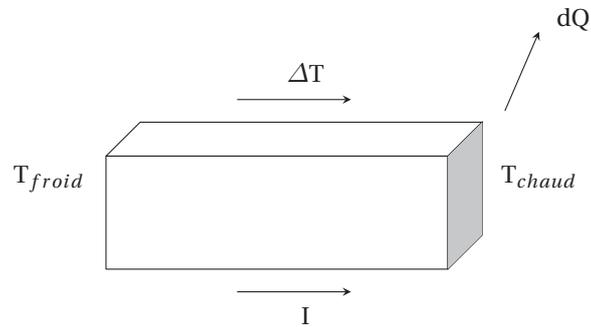


FIGURE 1.6 – Schéma du principe de l'effet Thomson décrivant la relation entre un courant électrique et un gradient thermique au sein d'un matériau conducteur.

Dans ce cas, la quantité de chaleur  $Q_{Thomson}$  absorbée ou dégagée par le matériau est proportionnelle à la fois au courant appliqué et au gradient de température selon l'équation 1.7.

$$Q_{Thomson} = \tau I \Delta T \quad (1.7)$$

Avec :

- $Q_{Thomson}$  la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur par effet Thomson, par unité de longueur d'un conducteur homogène et par unité de temps
- $\tau$  est le coefficient Thomson du matériau
- $\Delta T$  la différence de température qui existe entre deux points du conducteur distant d'une longueur d'unité
- $I$  l'intensité du courant qui circule

La différence fondamentale avec les deux premiers effets est que ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction. On peut également noter une production de chaleur due à l'effet Joule puisqu'un courant électrique est présent. En réalité, l'effet Thomson est en général difficile à mettre en évidence car il est faible devant l'effet Joule.

## Effet Joule

Nous devons mentionner l'effet Joule mis en évidence par le physicien anglais James Prescott Joule en 1840, car bien qu'il ne soit pas considéré comme un effet thermoélectrique, il va coexister avec les autres effets [11]. La circulation d'un courant électrique à

travers un matériau résistif entraîne la création d'un flux de chaleur proportionnel au carré de l'intensité qui traverse le matériau. Cet effet correspond à la résistance qu'oppose le matériau au mouvement des électrons, responsable du courant électrique. Tous les matériaux, à l'exception des supraconducteurs, produisent de l'effet Joule sous l'action du passage du courant. Cette production de chaleur est exprimée selon l'équation 1.8.

$$W_{\text{Joule}} = RI^2t \quad (1.8)$$

Avec :

- $W_{\text{Joule}}$  l'énergie dissipée sous forme de chaleur (en joule)
- $R$  la résistance électrique du matériau (en ohm)
- $I$  l'intensité qui traverse le matériau (en ampère)
- $t$  le temps pendant lequel le courant traverse le matériau (en seconde)

L'effet Joule est de nature irréversible et il limite les rendements des systèmes thermoélectriques.

### Relations de Kelvin

Les trois coefficients thermoélectriques (Peltier, Seebeck et Thomson) ne sont pas réellement indépendants et sont reliés par les relations de Kelvin. Thomson (devenu Lord Kelvin) a ainsi établi deux relations entre les coefficients de Seebeck, Peltier et Thomson qui s'expriment de la manière suivante :

$$S_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T} \quad (1.9)$$

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (1.10)$$

Ces relations marquent donc bien la dépendance entre les trois coefficients.

### 1.1.3 Convertisseurs thermoélectriques

Les effets Seebeck et Peltier montrent qu'il est possible de convertir une énergie thermique en une énergie électrique et inversement. L'effet Seebeck permet de générer une

tension et donc un courant électrique à partir d'un gradient de température alors que l'effet Peltier génère, via l'application d'un courant électrique dans le circuit, un gradient de température entre deux extrémités d'un matériau. Les applications thermoélectriques résultantes de ces deux phénomènes sont donc la génération d'une puissance électrique ou la réfrigération [2, 12]. Cette conversion est réalisée par l'intermédiaire d'un convertisseur thermoélectrique.

L'avantage des convertisseurs thermoélectriques par rapport aux technologies conventionnelles tient à leur fiabilité [13]. En effet, ils ne possèdent pas de fluide ou de pièce mécanique en mouvement. De ce fait, ils sont silencieux et fiables et, comme il s'agit de dispositifs entièrement solides, ils sont plus compacts et plus légers. Mais actuellement, l'inconvénient majeur des dispositifs thermoélectriques est leur faible rendement qui limite leur utilisation à des niches technologiques tel que l'aérospatiale dans lesquelles la fiabilité prime sur le coût et le rendement [14].

### **Génération et refroidissement thermoélectrique**

En exploitant les effets Peltier et Seebeck, il est possible de construire des réfrigérateurs ou des générateurs d'électricité. La génération d'électricité et le refroidissement sont produits par des dispositifs thermoélectriques appelés convertisseurs thermoélectriques, générateurs thermoélectriques ou encore refroidisseurs thermoélectriques. L'architecture la plus simple et la plus utilisée de ces deux systèmes est représentée à la figure 1.7. Elle est basée sur l'association de branches semi-conductrices de type N et P reliées entre elles par une connexion métallique [2]. C'est pourquoi elles peuvent être mises en série, bien que thermiquement en parallèle, car, en tant que semi-conducteurs N et P, les courants créés sont de sens opposé pour une même différence de température.

Dans le cas de la réfrigération, un courant électrique est imposé par une source extérieure. Ce courant électrique entraîne un déplacement des porteurs de charges (électrons et trous). Un dégagement ou une absorption de chaleur prend naissance aux interfaces métal/semi-conducteur. Dans le cas de la génération d'électricité, les semi-conducteurs N et P sont connectés à une charge extérieure et leurs extrémités sont mises en contact avec une source chaude et une source froide.

Lorsque les matériaux thermoélectriques sont intégrés dans des dispositifs, de nouveaux défis apparaissent, tels que le couplage des matériaux de type N et P avec des contacts métalliques, la pose de plaques céramiques aux deux extrémités et l'adaptation du coefficient de dilatation thermique des matériaux. Ce sont des considérations majeures dans la conception d'un dispositif thermoélectrique. L'emballage des modules est

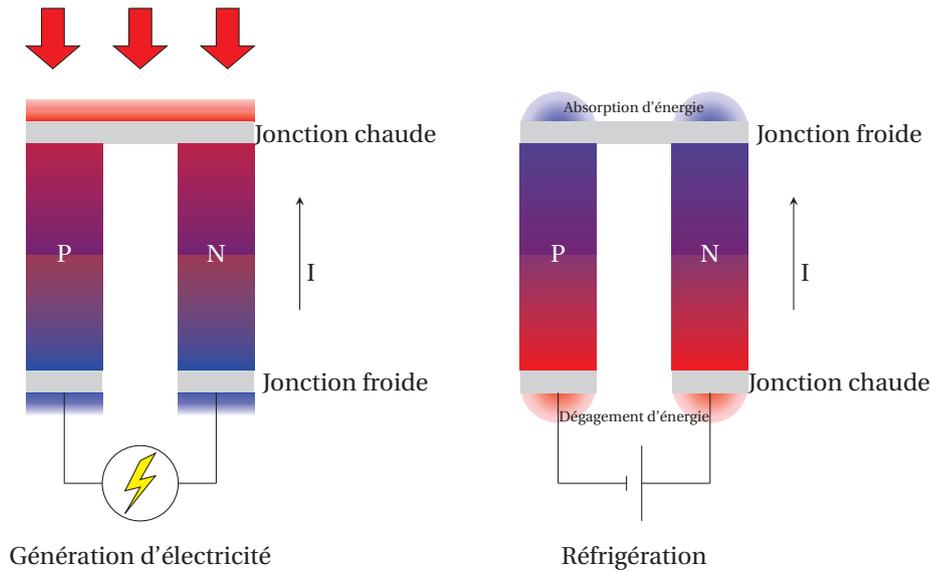


FIGURE 1.7 – Schéma d'un thermocouple configuré pour la génération d'électricité (effet Seebeck) et la réfrigération (effet Peltier).

une protection supplémentaire, car certains matériaux sont sensibles à l'air et le dispositif doit être scellé dans une atmosphère inerte. De plus, la configuration joue un rôle important et une conception plutôt plane ou tubulaire peut être préférée en fonction de l'application ciblée [15].

### Facteur de mérite

La performance d'un matériau thermoélectrique est associée à un paramètre adimensionnel appelé facteur de mérite et symbolisé «  $ZT$  » calculé selon l'équation 1.11.

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (1.11)$$

Avec :

- $\sigma$  la conductivité électrique du matériau exprimée en  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
- $S$  le coefficient Seebeck en  $\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$
- $T$  la température en  $\text{K}$
- $\kappa$  la conductivité thermique du matériau en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\rho$  la résistivité électrique du matériau en  $\Omega \cdot \text{m}$

On trouve, dans la littérature, l'expression du facteur de puissance qui correspond au numérateur de l'équation 1.11. Il est calculé suivant l'équation 1.12 et exprimé en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ .

$$\frac{S^2}{\rho} = \sigma \cdot S^2 \quad (1.12)$$

Le facteur de mérite  $ZT$  caractérise la performance thermoélectrique d'un matériau. Il correspond à l'efficacité de conversion d'énergie d'un cycle de Carnot [16]. Le critère  $ZT \geq 1$  est généralement retenu pour des applications industrielles. Ainsi, plus le facteur de mérite est élevé, plus les matériaux devraient être performants.

Le facteur de mérite résultant du module (le module étant l'association de deux matériaux thermoélectriques possédant des porteurs de charge de nature différente) thermoélectrique présenté en figure 1.7 est donné par la relation 1.13 [17].

$$Z_m T_m = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})} \cdot \frac{T_c + T_f}{2} \quad (1.13)$$

Dans cette expression,  $S_i$ ,  $\rho_i$  et  $\kappa_i$  désignent respectivement le coefficient Seebeck, la résistivité et la conductivité thermique du matériau thermoélectrique de type N ( $i=N$ ) et de type P ( $i=P$ ),  $T_c$  la température du côté chaud et  $T_f$  celle du côté froid. Il est courant de faire une comparaison entre le rendement des matériaux thermoélectriques et celui d'une machine de Carnot. Dans le cas des modules de génération électrique, le rendement est donné par la relation 1.14 [17].

$$\eta_{\text{génération}} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \cdot \left[ \frac{\sqrt{1 + Z_m T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_m T_m} + \frac{T_f}{T_c}} \right] \quad (1.14)$$

Le rendement correspondant à la réfrigération est régi par l'équation 1.15 [18].

$$\eta_{\text{réfrigération}} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \cdot \left[ \frac{\sqrt{1 + Z_m T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_m T_m} + 1} \right] \quad (1.15)$$

Ces expressions matérialisent le rapport entre la quantité de chaleur absorbée du côté froid et la puissance électrique délivrée par le dispositif dans le cas de la réfrigération électrique. Dans le cas de la génération électrique, il s'agit du rapport entre la puissance électrique utile et le flux thermique qui traverse le matériau. Elles montrent cependant que les rendements thermoélectriques sont inférieurs à ceux des machines de Carnot idéales pour lesquelles  $\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c}$ . Une estimation faite par Zhang et al [19] montre qu'il faudrait un  $ZT = 3$  et un  $\Delta T = 400$  K pour que le rendement de génération atteigne 25% et soit comparable à celui des machines thermiques conventionnelles. Tandis qu'un  $\Delta T = 20$  K pour la même valeur de facteur de mérite conduit à un rendement de 6% similaire

à celui de certains dispositifs de réfrigération commerciale. Cette estimation montre la difficulté à développer des systèmes de génération électrique capables de convertir des gradients de température peu élevés et permet surtout de comprendre la prédominance des composants de réfrigération thermoélectrique sur le marché de la thermoélectricité.

Bien que le ZT soit un excellent élément de comparaison, les matériaux thermoélectriques se classent également suivant leur température de fonctionnement. L'exemple est donné par les matériaux thermoélectriques conventionnels. Les températures de fonctionnement optimales pour le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  et  $\text{SiGe}$  sont respectivement  $\leq 200$  K, 400-600 K et  $\geq 900$  K. Les oxydes tels que  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{TiO}_x$  et  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{CoO}_3$  offrent un rendement optimum pour des températures comprises entre 0 et 300 K tandis que  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_y\text{O}_y$ ,  $\text{NaCoO}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$  et  $\text{ZnO}$  exigent des températures élevées ( $\approx 1000$  K) afin de produire un ZT maximal.

### **Facteurs contrôlant ZT**

Ainsi, l'équation 1.11 que nous venons d'étudier nous dit que, nécessairement, la sélection des meilleurs matériaux thermoélectriques passe par la recherche de matériaux ayant un ZT élevé et ce, dans une gamme de température la plus large possible pour augmenter le domaine d'opérabilité. Il est fortement souhaitable d'avoir un matériau qui possède un pouvoir thermoélectrique élevé mais aussi de faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et de faible conductivité thermique pour imposer un gradient de température le plus grand possible. Ces trois propriétés de transport varient sur plusieurs ordres de grandeur ce qui peut laisser sous-entendre qu'il est facile d'identifier un matériau avec un grand ZT. Malheureusement, elles sont intimement liées les unes aux autres et il est très difficile d'améliorer une propriété sans affecter les autres. Globalement, le coefficient Seebeck doit être élevé, la résistivité électrique et la conductivité thermique doivent être faibles. Malheureusement ces deux caractéristiques sont fortement corrélées et les bons conducteurs électriques sont également de bons conducteurs thermiques.

La figure 1.8 présente l'évolution du pouvoir thermoélectrique  $S$ , de la conductivité électrique  $\sigma$ , de la conductivité thermique  $\kappa$  et du facteur de puissance  $S^2\sigma$ . Cette figure illustre parfaitement la dépendance des paramètres  $S$  et  $\sigma$  entre eux, mais également leur dépendance par rapport à la concentration en porteurs de charge. On constate que le coefficient Seebeck et la conductivité électrique évoluent de manière opposée avec la concentration en porteurs de charge. En effet, il faudra trouver un équilibre entre un grand coefficient Seebeck et une bonne conductivité électrique. Et enfin, on observe une similitude entre la conductivité thermique et électrique. Plus la conductivité électrique augmente, plus la conductivité thermique sera élevée. Par conséquent, l'augmentation

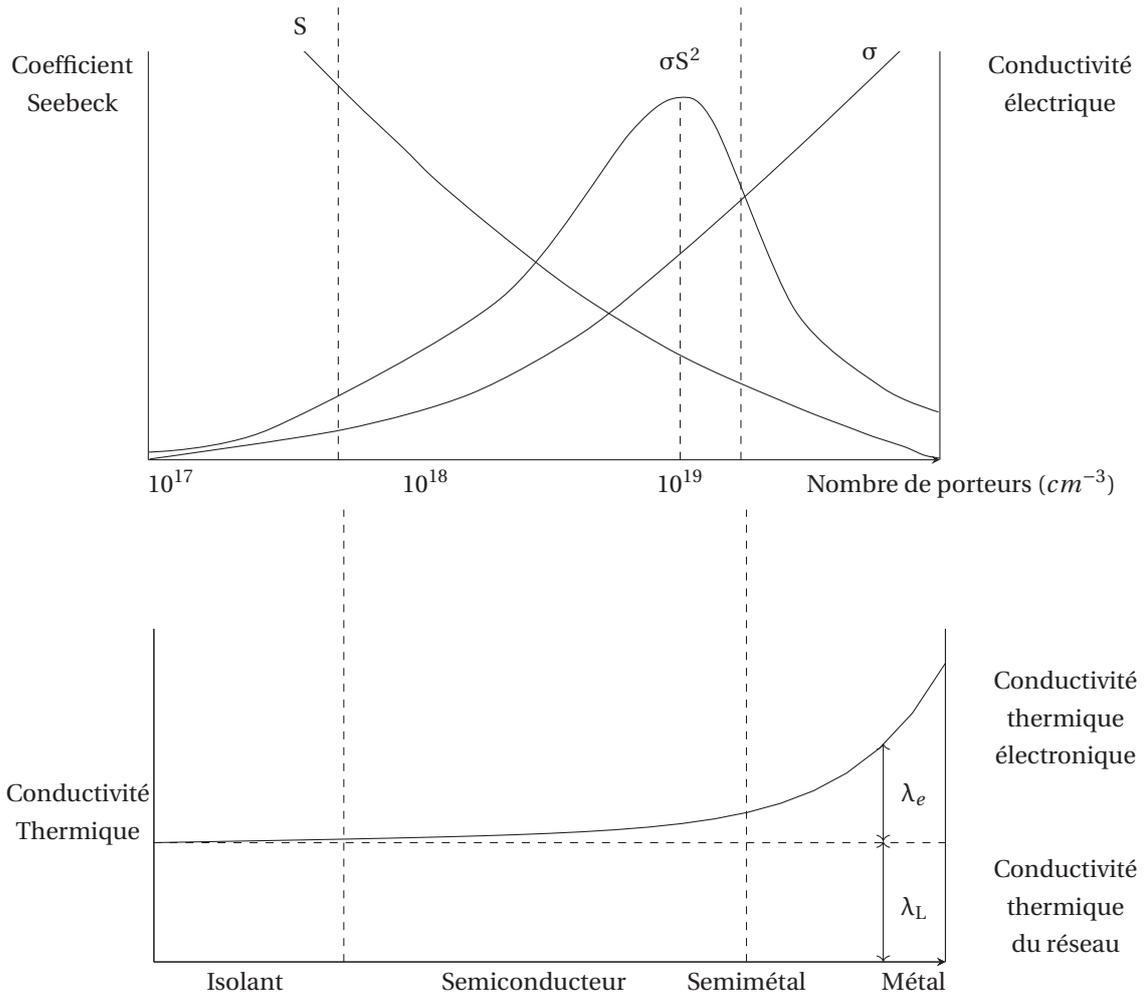


FIGURE 1.8 – Évolution du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et de la conductivité thermique des solides en fonction de la concentration de porteurs à la température ambiante.

des propriétés électriques associée à la diminution de la conductivité thermique est d'une grande importance pour les matériaux thermoélectriques.

On trouve le meilleur compromis pour les matériaux présentant une concentration en porteur de charge comprise entre  $10^{18}$  et  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ . C'est-à-dire les semi-métaux et les semi-conducteurs fortement dopés ce qui justifie l'intérêt de ces matériaux pour les applications thermoélectriques.

TABLEAU 1.1 – Comparaison des propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300K.

Propriétés	Métaux	Semi-conducteurs	Isolants
$S$ ( $\mu\text{V.K}^{-1}$ )	$\sim 5$	$\sim 200$	$\sim 1000$
$\sigma$ ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
$\kappa$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	$\sim 8.10^2$	1	2
$Z$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\sim 3.10^{-6}$	$\sim 2.10^{-3}$	$\sim 5.10^{-17}$

Le tableau 1.1 compare les propriétés thermoélectriques des différentes classes de matériaux [20]. On observe que les métaux présentent une bonne conductivité électrique mais, du fait de leur forte conductivité thermique et leur faible coefficient Seebeck, leurs propriétés thermoélectriques sont très faibles. C'est le cas contraire pour les matériaux isolants ou faiblement dopés qui, du fait d'une conductivité électrique faible voire nulle, présente un facteur de mérite très bas pour une quelconque utilisation en tant que matériau thermoélectrique.

En conclusion, un bon matériau thermoélectrique aura un comportement de PGEC<sup>2</sup>. Ce concept a été énoncé la première fois par Slack en 1995 [2]. L'idée consiste à fabriquer un matériau qui combine les propriétés thermiques d'un verre et les propriétés électriques d'un bon conducteur tel que les métaux [21]. Ainsi la diffusion des phonons permettrait d'avoir une faible conductivité thermique et l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge contribuerait à diminuer la résistivité électrique.

### La conductivité thermique

Selon l'équation 1.11, la conductivité thermique joue un rôle prépondérant sur la valeur du facteur de mérite. Plus elle aura une valeur faible, plus le facteur de mérite sera élevé. Intuitivement, une bonne conductivité thermique s'opposera à l'établissement d'un gradient thermique.

Lorsque les porteurs de charge circulent dans le matériau, ils transportent de l'énergie électrique et thermique. La conductivité thermique est la somme de deux contributions.

2. Phonon-Glass and Electron-Crystal

La première contribution est appelée conductivité thermique électronique «  $\kappa_e$  ». Elle est liée aux électrons. La seconde contribution est appelée conductivité thermique de réseau. On la note «  $\kappa_L$  » (L pour l'anglais Lattice). Elle est liée aux phonons (quantum de vibration dans le solide cristallin). Ainsi, la conductivité thermique totale dans un matériau peut être décomposée en deux contributions, dont la proportion est variable selon le type de matériau, métallique, semi-conducteur ou isolant. Cette relation s'écrit selon l'équation 1.16.

$$\kappa_{total} = \kappa_e + \kappa_L \quad (1.16)$$

La contribution des porteurs à la conductivité thermique est directement liée à la concentration des porteurs (électrons et trous) à l'intérieur du matériau, à la température et à la mobilité des porteurs à travers son expression 1.17 qui fait référence à la relation de Wiedemann-Franz.

$$\kappa_e = L_0 T \sigma = ne\mu L_0 T \quad (1.17)$$

Avec :

- T la température en K
- $\sigma$  la conductivité électrique en  $S.m^{-1}$
- $L_0$  le nombre de Lorentz ( $2,45 \times 10^{-8} V^2.K^{-2}$ )
- $\mu$  la mobilité des porteurs de charge en  $m^2.V^{-1}.s^{-1}$
- n la concentration de porteurs
- e la charge élémentaire ( $1,602 \times 10^{-19} C$ )

Le nombre de Lorentz peut être calculé selon l'équation 1.18.

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (1.18)$$

$\kappa_L$  est également obtenue en soustrayant la conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  de la conductivité thermique totale  $\kappa_{total}$ .

L'équation 3.10 montre bien que les paramètres  $\sigma$  et  $\kappa$  ne sont pas indépendants.

De plus, en reprenant les équations 1.11 et 1.16 et en remplaçant  $\kappa$  par ces deux composantes, le facteur de mérite devient :

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_e + \kappa_L} \quad (1.19)$$

En conclusion, cette formule montre clairement que l'optimisation du facteur de mérite passe par la minimisation de la contribution des phonons à la conductivité thermique tout en évitant de diminuer la conductivité électrique. Cette expression du facteur de mérite passe par la recherche de mécanismes permettant de diminuer la propagation des phonons sans affecter celle des porteurs de charge.

Afin de réduire cette contribution, il existe des tendances générales basées sur les mécanismes de diffusions des phonons dans les solides.

- Les matériaux composés d'éléments lourds, avec des masses atomiques élevées, présentent des énergies de phonons faibles.
- La nano-structuration, qui permet de disperser les phonons aux interfaces et aux joints de grains. Cette minimisation des phonons est possible via l'augmentation de la diffusion par les joints de grains lors de l'utilisation de matériaux nanostructurés [22].
- L'ajout d'impuretés ou de défauts ponctuels vise également à réduire la contribution des phonons à la conductivité thermique [23, 24, 25].
- La recherche de nouveaux mécanismes microscopiques (anharmonicité, complexité structurale) qui affectent au sein du matériau la propagation des phonons mais pas des électrons.

### La conductivité électrique

Une des grandeurs caractéristiques d'un solide est sa conductivité électrique qui traduit la possibilité de laisser passer le courant électrique sous l'action d'une différence de potentiel électrostatique. L'inverse de la conductivité est la résistivité électrique  $\rho$ . Celle-ci peut être déterminée à partir de la résistance électrique  $R$  d'un barreau massif de longueur  $L$  et de section  $S$ , par la relation 1.20.

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad (1.20)$$

Lorsqu'un solide est soumis à un champ électrique  $E$ , il y a un mouvement d'ensemble des porteurs libres entraînant par la suite la formation d'un courant électrique dans le matériau. La densité de courant  $J$  est alors exprimée selon l'équation 1.21 [26].

$$J = \sigma E \text{ avec } \sigma = \mu en \quad (1.21)$$

$\sigma$  représente la conductivité électrique du matériau. Elle est égale au produit de la concentration en porteurs  $n$  par leur mobilité  $\mu$  et par la charge de ces porteurs  $e$ . À noter

que la mobilité des porteurs varie en sens inverse par rapport à leur masse effective. En effet, si la mobilité traduit la facilité avec laquelle un électron (ou un trou) se déplace dans un solide, une faible mobilité peut s'interpréter aussi par une masse de l'électron plus élevée que s'il était libre. Le calcul de  $n$  fait intervenir les équations de Fermi-Dirac et la densité d'états du matériau. Pour rappel, le masse effective des porteurs intervient directement dans l'expression du coefficient Seebeck (Équation 1.4 à la page 12). Plus la masse effective est grande plus le coefficient Seebeck sera élevée et plus la conductivité électrique sera faible.

Ces porteurs de charge sont représentés par des électrons et des trous. L'équation 1.21 peut donc s'écrire de la manière suivante.

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.22)$$

$\mu_n$  et  $\mu_p$  représentent respectivement la mobilité des électrons et des trous.  
 $n$  et  $p$  représentent respectivement la concentration en électrons et en trous.

La mobilité d'un matériau peut être définie comme étant la propriété de mettre en mouvement plus ou moins facilement ses porteurs sous l'effet d'un champ électrique. Elle s'exprime selon l'équation 1.23. En règle générale, cette mobilité diminue lorsque la température s'élève à cause des collisions fréquentes avec le réseau de vibration. Par contre, elle augmente avec la pureté du matériau et l'amélioration de son état cristallin. La conductivité électrique dépend de la mobilité des porteurs et est influencée par les impuretés et les défauts. Une augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs peut être atteinte en augmentant le nombre de porteurs de charge libre par introduction d'agent dopant.

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (1.23)$$

Dans le cas des semi-conducteurs, la conduction électrique ne se fait que lorsque l'énergie est suffisante pour franchir la bande interdite. Cela peut être mis en relation avec la concentration de porteurs de charge et la largeur de la bande interdite selon l'équation 1.24.

$$n = N_0 \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right) \quad (1.24)$$

Avec :

—  $N_0$  le nombre d'états possibles par unité de volume

- $E_G$  la largeur de la bande interdite du semi-conducteur (eV)
- $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )
- $T$  la température (K)
- $n$  la concentration de porteurs

Maintenant que nous avons vu les effets thermoélectriques et les équations physiques qui s’y rapportent, nous allons discuter des différents matériaux thermoélectriques.

### 1.1.4 Les matériaux thermoélectriques

Dans cette sous-section, il sera fait un bref historique des étapes de développement des matériaux thermoélectriques jusqu’à aujourd’hui, puis différents exemples marquants seront développés plus en détails pour bien envisager l’ensemble des paramètres qu’il est possible de faire varier pour augmenter l’efficacité d’un matériau thermoélectrique, et assimiler le fait que chaque famille de matériau présente ses propres domaines d’efficacité, modulables dans une certaine mesure, par dopage, mélange en solution solide, alliage ou nano-structuration.

#### Les matériaux conventionnels

Les matériaux conventionnels sont ceux rencontrés dans les dispositifs actuels. Découverts il y a plusieurs dizaines d’années, ils font toujours l’objet de recherches actives. L’étude des matériaux thermoélectriques a démarré avec des matériaux métalliques simples et des semi-conducteurs traditionnels du groupe III-V (ex : InSb), IV-IV (ex : SiGe), du groupe IV (chalcogénures : PbTe) et du groupe V (ex :  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ). Ils sont généralement classés en fonction de leur type (N ou P) et de leur gamme de température optimale en fonctionnement comme illustré sur la figure 1.9. Les valeurs élevées du facteur de mérite sont dues à une faible conductivité thermique. Ces derniers sont en effet constitués d’atomes lourds entre lesquelles subsistent des liaisons faibles et d’atomes de coordination élevée qui ralentissent la propagation des phonons.

Pour des températures proches de la température ambiante, les meilleurs matériaux sont les alliages de tellure et de bismuth (ex :  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). Développé en 1950, cet alliage est un des premiers à avoir été découvert dans le domaine de la thermoélectricité. La formation de solutions solides de  $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$  (type P) ou  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,94}\text{Se}_{0,06})_3$  (type N) permet d’améliorer les propriétés thermoélectrique de ce composé [28]. Dans les deux cas, des compositions idéales permettent d’atteindre des facteurs de mérite proches de 1. Ces bonnes valeurs de  $ZT$  sont principalement dues à la très faible conductivité thermique

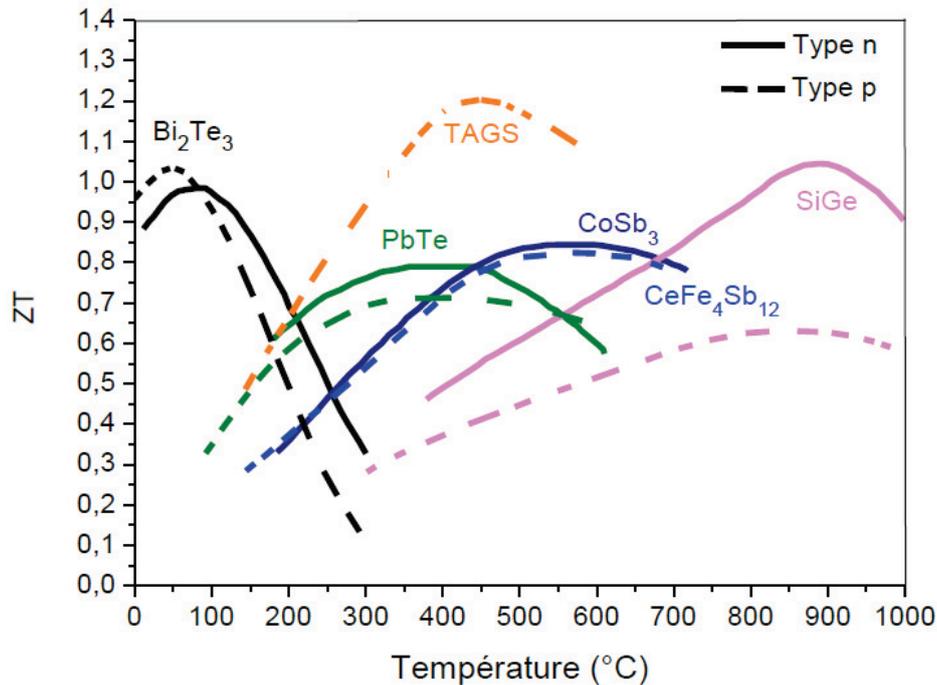


FIGURE 1.9 – Facteur de mérite des matériaux conventionnels de type P et N en fonction de la température de fonctionnement [27].

( $\kappa \approx 1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) de ces matériaux, qui sont principalement utilisés pour leur capacité de refroidissement par effet Peltier.

Pour des températures de 450 K, l'utilisation des alliages de tellure et de bismuth est limitée en raison de son instabilité chimique. Les matériaux à base de tellure (PbTe, GeTe ou SnTe) permettent d'obtenir de bons résultats [29]. Les deux types de conduction sont disponibles et présentent des performances similaires. On peut noter que ces composés ont été utilisés entre 1965 et 1972 pour la fabrication des RTGs (Radioisotope Thermoelectric Generators) développés aux États-Unis d'Amérique et en ex-URSS<sup>3</sup>. Dans cette gamme de température, il existe également les composés de type TAGS<sup>4</sup> (pour Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), alliages qui présentent des ZT supérieurs à l'unité [30].

Pour des températures de 900°C, les composés de type SiGe sont utilisés. Malheureusement, le facteur de mérite pour les matériaux de type P est inférieur à l'unité.

En plus d'être utilisables sur des températures relativement faibles, les matériaux thermoélectriques conventionnels possèdent d'autres limitations telles que la toxicité (Pb) ou le coût élevé (Ge, Ag) des éléments employés. Bien que pour certaines applications de niche où le coût et les performances des matériaux priment sur le prix, il est important de développer de nouveaux matériaux afin d'envisager des applications économiques viables et surtout sans risque pour l'environnement ou l'utilisateur.

3. Union des Républiques Socialistes Soviétiques

4. Tellurium-Antimony-Germanium-Silver

## **Les nouvelles voies de recherches**

Actuellement, deux voies de recherche sont principalement suivies pour développer les matériaux thermoélectriques. La première voie concerne l'optimisation du facteur de puissance par des mécanismes de transport électronique avec interaction. La seconde voie porte sur la nano-structuration des matériaux massifs afin de limiter le transport de la chaleur.

## **Les structures de basse dimension**

Une grande majorité des propriétés thermoélectriques étudiées ces dernières décennies sont caractéristiques des matériaux massifs. Mais en 1993, les travaux de Hicks et Dresselhaus ont montré qu'il était possible d'améliorer les valeurs du facteur de mérite des matériaux conventionnels massifs appelés « bulk » (3D) si ceux-ci sont préparés sous forme 2D (puits quantique) ou 1D (fils quantiques) [31, 32]. En effet, une diminution de la dimensionnalité des matériaux entraîne une augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces induisant une diminution de la conductivité thermique. Au même titre que la présence d'impuretés (atomes étrangers, joints de grains, dislocations) qui permet de modifier le libre parcours moyen des phonons, la réduction de la taille des cristallites a également un impact sur la conductivité thermique qui n'est pas négligeable [33]. Le facteur de mérite se retrouve donc amélioré. Par ailleurs, des effets de confinement des porteurs de charge modifient les propriétés de transport électrique. De nombreux travaux débouchèrent très vite à des résultats en accord avec la théorie, comme pour les super-réseaux en film minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [34] ou bien encore pour les nanofils de silicium [35] où la conductivité thermique de réseau est remarquablement diminuée. Cependant, les effets électroniques associés au confinement semblent être très sensibles aux défauts et semblent être peu reproductibles dans la littérature. La nano-structuration montre donc sa capacité à améliorer le facteur de mérite des matériaux thermoélectriques, même si comme souligné par Minnich les résultats annoncés doivent être interprétés avec précaution, les méthodes de mesure étant complexes pour de si petite dimension [36]. Malgré leurs bons résultats, les films minces et les nanofils sont difficiles à mettre en œuvre à grande échelle que ce soit d'un point de vue incorporation dans des systèmes de conversion ou bien tout simplement du point de vue de leur fabrication. Les méthodes de mise en forme comme le dépôt par couches atomiques sont en effet trop longues et trop coûteuses. De ces études, il en ressort que la réduction de la conductivité thermique de réseau ne requiert pas une géométrie particulière et tout ce dont a besoin le matériau est de posséder une forte densité d'interfaces. Cette remarque va donc donner la naissance au concept de nanocomposite. Le but va être de mélanger des particules de dimension nano dans du bulk afin de conserver les avantages de la nano-structuration et d'utiliser des méthodes de mise en forme plus faciles, moins coûteuses, et plus rapides.

Les exemples de nano-structuration de matériaux sont aujourd'hui nombreux. Ce procédé peut être effectué par voie descendante, avec de nombreux exemples de synthèses mécaniques par broyage. En lisant la littérature, il est clair que le broyage mécanique suivi d'un pressage à chaud est une des méthodes les plus utilisées pour obtenir un matériau dense contenant des grains nanométriques. En effet, le broyage mécanique est connu pour pouvoir produire des particules de taille nanométrique pour de nombreux matériaux tels que  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{SiGe}$  et  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et sous des conditions de pression et température ajustées, ces nanoparticules vont coalescer tout en gardant leurs dimensions, laissant ainsi place à un matériau possédant une forte concentration d'interfaces/joints de grains. Une autre technique pouvant être utilisée consiste en un traitement thermique pour introduire des nano-précipités dans une matrice hôte. En effet, certains matériaux sont solubles les uns dans les autres à l'état liquide mais pas à l'état solide. un refroidissement suffisamment rapide d'un mélange de tels matériaux (par exemple  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ ) va provoquer la précipitation de la phase insoluble avec la dimension nanométrique dans la matrice [37]. Ce phénomène est appelé décomposition spinodale et est un mécanisme de séparation de phase qui permet de moduler la structure du matériau à l'échelle nanométrique.

La communauté scientifique semble être en accord sur le rôle de la nano-structuration dans la diminution de la conductivité thermique. Les phonons ont au sein d'un matériau un spectre de longueur d'onde et contribuent de manière plus ou moins importante en fonction de la température au transport de la chaleur. La présence de particules avec des dimensions nanométriques va causer une forte diffusion des phonons possédant une faible longueur d'onde, alors que ceux possédant des longueurs d'onde plus grandes seront moins affectés. Ces derniers pourront à leur tour être diffusés en incorporant des particules de tailles variées.

Parmi les voies ouvertes par la nano-structuration, celle de la modification de la densité d'état des porteurs est prometteuse. En effet, si les nano-précipités inclus dans la matrice hôte créent un niveau d'énergie compris dans la bande de conduction ou de valence, il y a un effet de résonance et un maximum local de densité d'états, ceci augmentant le coefficient Seebeck du matériau [38, 39]. Là-encore, les travaux de Heremans montrent expérimentalement la faisabilité de cet effet résonnant dans le système  $\text{PbTe}$ . Dans ces travaux, du thallium est utilisé comme nanoparticule [40]. Celui-ci introduit un niveau résonnant proche de la bande de valence du  $\text{PbTe}$  et puisque le niveau de Fermi de ce matériau (type P) est également proche de la bande de valence, le pouvoir thermoélectrique du matériau est largement amélioré et le ZT final du matériau passe de 0,7 initialement à 1,5 avec le dopage au thallium. Cependant, cet élément étant très toxique, l'utilisation d'un tel nanocomposite est remise en cause. Mais l'effet résonnant est prouvé, et reste à être utilisé dans d'autres systèmes.

## Les nouveaux matériaux

Les différentes thématiques proposées lors des conférences nationales et internationales sur la thermoélectricité résument le besoin de nouveaux matériaux. Trois sujets sur cinq sont consacrés à la synthèse de nouveaux matériaux et à l'étude des propriétés thermoélectriques.

### Les oxydes

Les matériaux oxydes présentent un intérêt particulier et sont considérés comme prometteurs pour de futures applications thermoélectriques à haute température. En effet, les matériaux thermoélectriques à base d'oxyde sont réputés pour être stables à haute température et résistants à l'oxydation. Les premiers oxydes thermoélectriques ont été étudiés au début du  $xx^e$  siècle. Cependant, leur développement fut longtemps limité du fait de leur fort caractère ionique donnant lieu à des électrons plus ou moins localisés ainsi qu'une faible mobilité des transporteurs, ce qui entraîne de mauvaises performances thermoélectriques principalement limitées par la mauvaise conduction électrique [17].

La situation a cependant changé en 1997 après la découverte des propriétés thermoélectriques de  $Na_xCoO_2$  avec un facteur de mérite compris entre 0,7 et 0,8 à 1000 K [41]. Ces matériaux de type P présentent un pouvoir thermoélectrique élevé, couplé à une faible résistivité électrique ( $S = 200 \mu V.K^{-1}$  et  $\rho = 2 \mu\Omega.m$  à 300 K). De plus, leur structure 2D en couches leur confère une faible conductivité thermique ( $\kappa = 1,5 W.m^{-1}.K^{-1}$  à 300 K). En réalité, c'est Jansen et Hoppe qui ont synthétisé pour la première fois en 1974, le composé  $Na_xCoO_2$  ( $x = 0,5$ ) [42]. En 1980, Molenda et al ont mesuré un pouvoir thermoélectrique élevé et une faible résistivité dans le composé  $Na_{0,7}CoO_2$  polycristallin [43] mais ils ne l'ont pas référencé comme matériau thermoélectrique potentiel. Dix-sept ans plus tard et poussés par le travail de Tanaka réalisé en 1994 [44], Terasaki et al ont étudié ce composé en 1997. L'intérêt pour ce composé a été conservé après que Yakabe et al ont montré, la même année, une faible conductivité thermique pour les composés  $Na_xCoO_2$  polycristallins [45].

La structure cristallographique de  $Na_xCoO_2$  est composée d'un ion cobalt au centre d'un octaèdre d'oxygène. Les ions sodium sont situés entre les deux couches de  $CoO_2$  et sont répartis au hasard et sont très désordonnés. Ainsi, nous avons une couche d'oxyde de cobalt alternée par des atomes de sodium le long de l'axe c. De plus, l'interface entre ces deux couches contribue à la diminution de la conductivité thermique. Suite à cette découverte, les composés lamellaires à base d'oxyde de cobalt ont connu un fort développement tels que  $Na_xCoO_2$  et  $Ca_3Co_4O_9$  [46, 47]. Ces derniers sont des matériaux de type P ayant de hautes performances et une valeur de ZT maximale pouvant s'approcher de l'unité pour des températures de l'ordre de 870 K. L'association d'un coefficient

Seebeck important et d'une faible résistivité électrique dans ces composés laisse entrevoir de grandes perspectives pour les oxydes thermoélectriques de type P. Un autre oxyde potentiellement intéressant est l'oxyde de titane sous-stœchiométrique dopé avec 0,08 at.% d'aluminium [48]. En effet, lorsque la température est inférieure à 28,5 K, le Seebeck change de signe et devient positif. Si  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est dissous par substitution dans  $\text{TiO}_2$  et si les défauts prédominants sont des lacunes en oxygène alors l'atome d'aluminium substitutionnel est un atome accepteur [49].

Des efforts ont également été réalisés pour les matériaux de type N mais leurs performances restent bien inférieures. Les oxydes de type N majoritairement étudiés sont les titanates de strontium ( $\text{SrTiO}_3$  ou STO), l'oxyde de zinc (ZnO) et les manganates de calcium ( $\text{CaMnO}_3$ ). Par exemple, dans sa forme pure, le titanate de strontium est isolant, mais il peut devenir semi-conducteur ou métallique suite à un dopage avec  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Nb}^{5+}$  [50]. Le facteur de mérite le plus élevé pour un monocristal de  $\text{SrTiO}_3$  dopé  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Nb}^{5+}$  est de 0,1 à température ambiante et de 0,27 à 1000 K [51, 52]. Les valeurs de ZT de  $\text{SrTiO}_3$  sont limitées par la conductivité thermique élevée, car même en présence de cations dopants, la diffusion des phonons par les défauts ponctuels est faible.

L'oxyde de zinc (ZnO) a été largement étudié. Tsubota a rapporté que ZnO dopé avec de l'aluminium présentait un facteur de mérite de 0,3 à 1000°C [53]. Cette valeur a entraîné de nombreuses études sur ce composé. Le co-dopage aluminium/gallium a également permis d'obtenir un ZT proche de 0,65 dans cette gamme de température [54].

Les manganates de calcium ( $\text{CaMnO}_3$ ) sont des composés thermoélectriques prometteurs. Un dopage sur le site du calcium (notamment par l'ytterbium) ou du manganèse (par le niobium) est possible pour améliorer les propriétés [55, 56]. Les propriétés thermoélectriques de ces composés restent quand même inférieures à celles des titanates. On peut noter que le dopage par l'ytterbium permet une diminution de la conductivité thermique.

### Les skutterudites

Les skutterudites font partie des matériaux les plus prometteurs pour des applications à température moyenne (entre 400 K – 800 K). Cette famille de matériaux a été découverte en 1928 et tire son nom de la petite ville minière de Skotterud, en Norvège. Cette famille de matériaux regroupe des composés binaires de formule générale  $\text{MX}_3$ , où M désigne un métal de transition comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir) et X un atome du groupe V appelé pnictogène comme le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb) (exemple :  $\text{CoSb}_3$  [57]). Ces matériaux possèdent de multiples possibilités de substitution, aussi bien sur le site du métal que sur le site du pnictogène. Ils peuvent se mettre sous la forme  $\text{MX}_6$  ou  $\text{M}_4\text{X}_{12}$ . Les skutterudites peuvent être substitués par des

atomes appartenant à la famille des alcalins, des alcalino-terreux ou encore des terres-rares.

Lorsque des atomes dopants sont placés dans les sites interstitiels ou dans les cages de ces matériaux, ces atomes vibrent différemment de ceux présents dans la structure cristalline. Cette vibration incohérente conduit à une augmentation de la diffusion des phonons. Ainsi la conductivité thermique du réseau est considérablement réduite entraînant une augmentation du facteur de mérite ZT. Des ZT de 1,7 à 850 K sont enregistrés par l'insertion simultanée du Ba, La et Yb dans les matrices de  $\text{CoSb}_3$  par exemple [58].

### Les clathrates

Les clathrates tirent leur nom du latin *clatratus* signifiant « cage ». Ce sont des matériaux polyatomiques dont les atomes forment des polyèdres complexes (structure hôte), à l'intérieur desquels peuvent se retrouver emprisonnés des atomes ou des molécules (atome ou molécule invitée). La diffusion du flux de chaleur par les mouvements vibrationnels des atomes dans les cages permet de réduire significativement la conductivité thermique. Les clathrates sont des composés de formule  $\text{A}_8\text{B}_8\text{C}_{46-y}$  avec  $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ,  $\text{B} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$  et  $\text{C} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ . Les deux principales structures des clathrates sont les types I et II. Ces deux structures diffèrent par le nombre et la taille de leurs cavités. Les clathrates de type I sont formés de polyèdres  $5^{12}$  et  $5^{12}6^2$ . La cavité  $5^{12}$  est composée de 12 faces pentagonales et la cavité  $5^{12}6^2$  est composée de 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales. Les clathrates de type II sont formés de polyèdres  $5^{12}$  et  $5^{12}6^4$ . La cavité  $5^{12}6^4$  est composée de 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales. Ces composés ont une structure relativement ouverte constituée d'un réseau de silicium (Si), gallium germanium (GaGe) ou gallium étain (GaSn) formant de grandes cages dans lesquelles peuvent être insérés des atomes lourds. Les cages vont conduire le courant alors que les atomes dans les cages vont diffuser la chaleur et empêcher sa propagation. Des synthèses et des caractérisations de clathrates de type I [59] et de type II ont été réalisées [60].

Le composé  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  est un exemple de clathrates de type I (absence de B dans la formule) dans lequel les atomes de Sr remplissent les cages vides du Ge, tandis que les atomes de Ga se substituent à certains atomes de Ge afin de recevoir les électrons libérés par ionisation des atomes de Sr pour l'amélioration de la conductivité électrique. Le composé présente une conductivité thermique de  $0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , une résistivité de  $10,5 \text{ m}\Omega.\text{cm}$  et un Seebeck négatif de  $-320 \mu\text{V}.\text{K}^{-1}$  conduisant à un ZT de 0,33 à 300 K [22].

## 1.2 Le dioxyde de titane

Cette partie donne des informations nécessaires pour comprendre les discussions et les interprétations des mesures effectuées sur les matériaux à base de  $\text{TiO}_2$ . Cela commence par une description des différents polymorphes du dioxyde de titane. Ensuite, un bref rappel des propriétés des semi-conducteurs est présenté. La notion de lacune d'oxygène, d'impureté chimique sera introduite, et la manière dont ils peuvent influencer les propriétés thermoélectriques sera expliquée.

### 1.2.1 Introduction

Sur le plan industriel, le dioxyde de titane tient une place de choix depuis le début du siècle. Présent dans l'ilménite de formule  $\text{FeTiO}_3$ , les composés du titane ont été détectés et référencés pour la première fois en 1791 par le britannique William Gregor en analysant des sables de la rivière Helford [61]. Cet élément fut redécouvert et nommé « titane » quatre ans plus tard par un chimiste allemand, Martin Heinrich Klaporth, en analysant un minerai de  $\text{TiO}_2$  rutile. En 1910, M.A. Hunter développe une méthode de production du  $\text{TiO}_2$  pur mais ce n'est qu'en 1923 qu'a lieu sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures (aujourd'hui, il représente environ 70% de la production mondiale de pigments devant le noir de carbone et l'oxyde de fer). En 1972, Fujishima et Honda découvrent le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de  $\text{TiO}_2$  et sous radiation ultraviolette [62]. Depuis le début des années 1990, il est également utilisé sous forme de poudre nanométrique notamment pour ses capacités d'absorption des rayons ultraviolets. Aujourd'hui, le  $\text{TiO}_2$  est utilisé dans de nombreuses applications :

- dans les cosmétiques comme absorbeur du rayonnement ultraviolet dans les crèmes solaires.
- comme pigment : un peu moins de 4 millions de tonnes de  $\text{TiO}_2$  sont consommés dans le monde chaque année. Il est utilisé dans les peintures, revêtements, encres, plastiques. Il entre également sous forme de colorant alimentaire (E171) dans la composition de médicaments et de dentifrices.
- comme détecteur de gaz ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  ou d'humidité) en raison de la dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant.
- comme biomatériau dans les implants osseux grâce à sa biocompatibilité avec le corps humain [63].
- comme matériau pour la conversion et le stockage de l'énergie solaire en énergie électrique.

— comme photocatalyseur pour l'élimination des polluants.

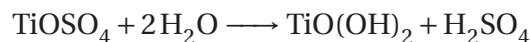
Le titane est le 9<sup>ième</sup> élément le plus abondant sur Terre. Il est extrait de différents minerais, principalement de l'ilménite et du rutil. Aujourd'hui, deux procédés industriels de transformation des minerais en  $\text{TiO}_2$  sont utilisés : le procédé au sulfate [64] et le procédé au chlore.

#### Le procédé au sulfate

C'est le procédé le plus ancien. Il consiste à attaquer l'ilménite finement broyé avec l'acide sulfurique pour donner  $\text{TiOSO}_4$  et du sulfate de fer hydraté.



Le sulfate de fer est séparé par essorage suite à une cristallisation, tandis que  $\text{TiOSO}_4$  est concentré et hydrolysé à  $110^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures ce qui permet l'obtention du gel d'hydroxyde  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  qui, après calcination vers  $1000^\circ\text{C}$ , donne du dioxyde de titane pur.

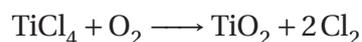
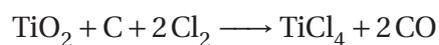


#### Le procédé au chlore

Dans le procédé au chlore, le minerai est, dans un premier temps, transformé en dioxyde de titane.



Le minerai est ensuite purifié par transformation en  $\text{TiCl}_4$  gazeux. Il réagit ensuite avec le dioxygène pour former le dioxyde de titane.



## 1.2.2 Structures et propriétés

### Structure cristallographique

Le dioxyde de titane compte plusieurs polymorphes, c'est-à-dire qu'il peut cristalliser sous différentes structures selon les conditions de température et de pression. Il peut être trouvé dans la nature principalement sous trois formes (anatase, brookite et rutile) dont les propriétés cristallographiques sont résumées dans le tableau 1.2. Ces structures peuvent être décrites en terme d'unités octaédriques  $\text{TiO}_6$  dans lesquelles les liaisons Ti-O sont identiques (1,96 Å). En effet, chaque forme cristallographique est constituée d'un octaèdre de base  $\text{TiO}_6$ , où chaque ion  $\text{Ti}^{4+}$  est entouré par un octaèdre de six ions  $\text{O}^{2-}$ . Les octaèdres s'assemblent de manière différente suivant la nature de la phase dans laquelle cristallise le matériau, ils partagent 4 arêtes dans l'anatase, 3 dans la brookite et 2 dans le rutile [65]. Il en résulte une différence de compacité de la maille et donc une différence de densité entre les matériaux. Le rutile est la phase la plus stable thermodynamiquement. Cependant, la taille des particules peut avoir un effet sur cette stabilité en raison des énergies de surface. Des travaux ont montré que, pour des tailles de particules inférieures à 11 nm, l'anatase est la phase la plus stable. Lorsque la taille des particules est comprise entre 11 et 35 nm, la brookite est la phase la plus stable. Et enfin, lorsque la taille est supérieure à 35 nm, la phase rutile est la plus stable [66, 67]. Les trois structures cristallines varient par la distorsion de ces unités et leur modèle d'assemblage [68]. L'anatase et la brookite sont instables et ne résistent généralement pas aux températures supérieures à 700°C et 750°C où elles se transforment en rutile. La température de transition anatase-rutile peut être retardée de manière à ce qu'elle intervienne à des températures élevées, ou accélérée pour qu'elle se produise à des températures plus basses. Ces changements découlent de l'hypothèse suivant laquelle l'insertion d'atomes de rayons ioniques faibles et de valences inférieures à ceux du titane, accélère la transformation. Ainsi, les dopants tels que V, Cr, Co accélèrent par exemple la transition tandis que les dopants Nb, Zr et la plupart des lanthanides permettent de retarder cette transition [69].

TABLEAU 1.2 – Récapitulatif des propriétés cristallographiques du rutile, de l'anatase et de la brookite.

Phase	Densité ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)		
				a	b	c
Rutile	4240	Quadra	$P4_2/mnm$	0,4593		0,2959
Anatase	3830	Quadra	$I4_1/amd$	0,3784		0,9515
Brookite	4170	Ortho	Pbca	0,5163	0,9159	0,5439

La stœchiométrie de l'oxyde de titane peut varier de 0 à 2 pour donner Ti,  $\text{Ti}_2\text{O}$ , TiO,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  et  $\text{TiO}_2$  [70]. Les structures du type rutile et anatase sont compa-

tibles seulement avec des stœchiométries supérieures à 1,95. Aucune structure d'oxyde de titane avec une stœchiométrie supérieure à 2 n'a été rapportée. La sous-stœchiométrie en oxygène donne lieu dans certaines circonstances à l'émergence des phases Magnéli  $Ti_nO_{2n-1}$ . Ces phases ne se distinguent de  $TiO_2$  que par la façon dont les atomes sont agencés. Contrairement à  $TiO_2$  dans lequel les octaèdres  $TiO_6$  partagent les arêtes dans un plan et les extrémités perpendiculairement au plan pour former des structures 3D, les octaèdres des phases Magnéli suivent le même principe excepté qu'il y a un déficit en oxygène après chaque couche d'ordre  $n$ , ce qui conduit à l'apparition de plans de cisaillement dans la structure cristalline et favorise le partage des faces entre octaèdres plutôt que des arêtes dans le plan et ceci afin de satisfaire l'électroneutralité globale du système [71].

### La phase rutile

Le groupe de symétrie de la phase rutile est  $P4_2/mnm$  et le groupe d'espace est  $D_{4h}^{14}$ . La structure  $TiO_2$  rutile possède une maille quadratique. Sous sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ces paramètres cristallins sont  $a = b = 0,4593$  nm,  $c = 0,2959$  nm et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Le rutile est la forme la plus stable du  $TiO_2$ . C'est la forme principalement rencontrée dans le milieu naturel parfois avec une teinte rouge-orangée due à la présence d'impuretés.

La maille élémentaire peut être décrite comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion  $Ti^{4+}$ . Chaque octaèdre  $TiO_6$  partage deux arêtes opposées avec des octaèdres adjacents pour former des chaînes se développant selon l'axe  $c$  de la maille. Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets comme représenté sur la figure 1.10 a et b faisant apparaître des tunnels à section carrée. Les plans d'oxygène et les plans de titane-lacune se développant suivant les plans (100) et (010) sont séparés par une distance de  $d(100) = 1,148$  Å, conférant au rutile une densité massique élevée de  $4,24$  g/cm<sup>-3</sup>.

Lorsqu'il est stœchiométrique, le  $TiO_2$  rutile est un semi-conducteur avec une bande interdite d'environ 3.0 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température sous atmosphère réductrice. Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faibles sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [73], ce qui lui confère des propriétés semi-conductrices de type N [74].

### La phase anatase

L'anatase, tout comme le rutile, possède une maille quadratique. Son groupe de symétrie est  $I4_1/amd$  et son groupe d'espace est  $D_{4h}^{19}$ . Son band de gap est de 3,2 eV. La phase

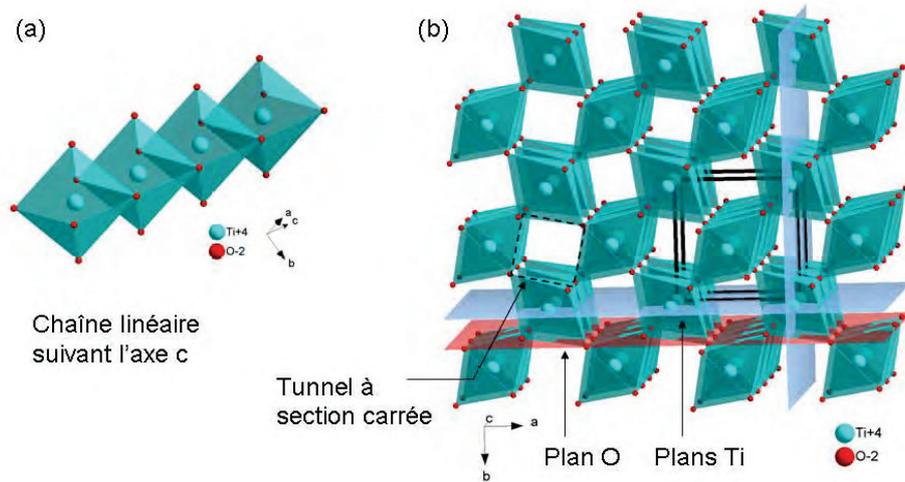


FIGURE 1.10 – Structure du rutile : a) chaîne linéaire suivant l'axe c, b) maille faisant apparaître les plans O et les plans Ti ainsi que les tunnels de section carrée [72].

anatase est formée à partir d'une maille quadratique qui contient 4 motifs de  $\text{TiO}_2$ . Les paramètres cristallins sont  $a = b = 0,3784 \text{ nm}$ ,  $c = 0,9515 \text{ nm}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . La transition de l'anatase vers le rutile se produit uniquement pour des températures qui sont comprises entre  $550$  et  $1000^\circ\text{C}$  en fonction de la présence ou non d'impuretés [69]. À température ambiante, ce processus est si lent qu'il ne se produit pratiquement pas.

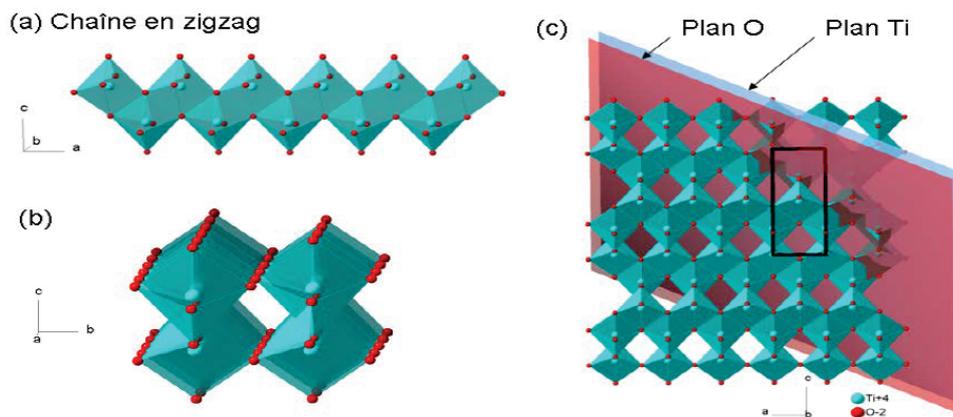


FIGURE 1.11 – Structure de l'anatase : a) chaîne en zigzag, b) association suivant b de deux chaînes en zigzag, c) structure dans la plan [010] [72].

Les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne selon l'axe a et en zigzag selon l'axe c. L'association des chaînes par mise en commun des sommets (selon l'axe b) constitue des blocs qui s'associent selon l'axe c par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel comme illustré sur la figure 1.11. Les plans d'atomes d'oxygène et les plans titane-lacune sont visibles selon l'axe [112]. Ils sont séparés par une distance de  $d(112) = 1,166 \text{ \AA}$ , supérieure à celle du rutile d'où une densité plus faible.

### La phase brookite

La brookite possède une structure orthorhombique. Sa maille élémentaire contient huit motifs de  $\text{TiO}_2$ . Son groupe de symétrie est  $Pbca$  et son groupe d'espace est  $D_{2h}^{15}$ . Ses paramètres de maille sont  $a = 0,5163 \text{ nm}$ ,  $b = 0,9159 \text{ nm}$ ,  $c = 0,5439 \text{ nm}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

En conclusion, l'anatase et le rutile possèdent une structure quadratique. Les deux cristaux consistent en une association d'octaèdres de  $\text{TiO}_6$  partagés par quatre côtés pour l'anatase et deux côtés pour le rutile. La transformation de l'anatase en rutile est reconstructive, ce qui signifie que la transformation implique la rupture et la reformation des liaisons. La transformation de l'anatase en rutile implique une contraction de l'axe  $c$  et une contraction volumique de l'ordre de 8%. Cette contraction du volume explique la densité plus élevée du rutile par rapport à l'anatase. Au cours de la transition de phase de l'anatase vers le rutile, les plans (112) dans l'anatase sont retenus comme plans (100) dans le rutile. L'axe  $c$  de l'anatase semble être significativement plus long que celui du rutile seulement parce que l'anatase a plus d'atomes par maille que le rutile.

### **Propriétés électroniques**

Les matériaux solides sont classifiés en trois groupes en fonction de leur conductivité électrique  $\sigma$ . Les matériaux hautement conducteurs ( $\sigma > 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ ) sont les métaux, les matériaux à très faible conductivité électrique ( $\sigma < 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$ ) sont les isolants et les semi-conducteurs se trouvent entre les deux. La principale différence entre les métaux et les semi-conducteurs est le fait que, pour les métaux, la conductivité électrique diminue lorsque la température augmente, tandis que le phénomène inverse se produit généralement dans le cas des semi-conducteurs.

La théorie des bandes est utilisée pour expliquer le comportement électronique des matériaux. Elle affirme que, lors de la formation du cristal, les énergies électroniques discrètes des atomes simples se fondent dans des bandes d'énergie, représentant des transitions électroniques autorisées. Ces bandes d'énergie peuvent être séparées par une bande interdite appelée « gap » ( $E_G$ ). La taille de cette bande interdite, qui correspond à l'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, détermine les propriétés optiques et électriques du solide.

À 0 K, les matériaux ont une bande complètement remplie « bande de valence » et une bande vide ou partiellement remplie « bande de conduction ». Lorsque la température augmente, les électrons gagnent de l'énergie et sont excités dans des bandes plus élevées. Cela conduit à un remplissage partiel de la bande de conduction. Dans les métaux, la bande de valence chevauche la bande de conduction et, par conséquent, les électrons ont des états vides pour migrer avec une énergie minimale. C'est pourquoi les métaux sont

des conducteurs. Dans les isolants, il existe un écart important d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Et entre ces deux cas, on trouve les semi-conducteurs qui ont un écart d'énergie plus faible que les isolants ( $< 3,5$  eV). À température nulle, le solide est un isolant, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semi-conducteur.

L'état d'énergie rempli le plus élevé est appelé le niveau de Fermi ( $E_F$ ). Dans un semi-conducteur intrinsèque, la valeur du niveau de Fermi est donnée par l'équation 1.25.

$$E_F = \frac{1}{2}E_G \quad (1.25)$$

Cela signifie que le niveau de Fermi se situe à la moitié de la valeur de la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lorsque des dopants sont ajoutés au matériau, de nouveaux états d'énergie sont formés au niveau de la bande interdite. Si le dopant est un donneur, l'état formé est juste en dessous de la bande de conduction, et si le dopant est un accepteur, l'état formé est juste au-dessus de la bande de valence. Les semi-conducteurs dopés donneurs sont connus sous le nom de semi-conducteurs de type N, tandis que les semi-conducteurs dopés accepteurs sont connus sous le nom de semi-conducteurs de type P. Le niveau de Fermi des semi-conducteurs dopés est différent de celui des semi-conducteurs intrinsèques.

Le niveau de Fermi peut être trouvé en utilisant l'équation générale 1.26.

$$E_F = \frac{1}{2}(E_{VB} + E_{CB}) + \frac{1}{2} \left( k_B T \ln \frac{N_{VB}^*}{N_{CB}^*} \right) \quad (1.26)$$

Avec :

- T la température (K)
- $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38064852 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>)
- $E_{VB}$  l'énergie de la bande de valence
- $E_{CB}$  l'énergie de la bande de conduction
- $N_{VB}^*$  et  $N_{CB}^*$  sont les densités d'états électroniques de la bande de valence et de la bande de conduction

En examinant la formule ci-dessus, on peut voir que lorsque l'on a un semi-conducteur intrinsèque, la seconde partie de l'équation est réduite à zéro, puisque les densités d'états des électrons et des trous dans la bande de conduction et la bande de valence sont égales.

La formule 1.26 est ainsi réduite à la formule de niveau de Fermi 1.25. Pour les semi-conducteurs dopés, le niveau de Fermi sera plus proche de la bande de conduction pour les semi-conducteurs de type N, et inversement à proximité de la bande de valence pour le semi-conducteur de type P. Ceci est dû à la variation de la densité d'états dans les deux situations.

Dans le cas des oxydes métalliques, la liaison métal-oxygène est de nature très différente. Comme l'oxygène a une électronégativité beaucoup plus élevée que n'importe quel métal, les électrons de valence sont transférés totalement ou partiellement de l'oxygène à l'ion métallique. La nature de la liaison dans les oxydes métalliques est donc hautement polaire, voire ionique. Une image qualitative de la structure de bande peut être obtenue en construisant un diagramme des orbitales moléculaires à partir des niveaux atomiques du titane et de l'oxygène. Les principales caractéristiques du diagramme des orbitales moléculaires de la figure 1.12 correspondent assez bien à la structure de bande calculée pour le  $\text{TiO}_2$  rutile, illustrée à la figure 1.13. La bande de valence est principalement composée d'orbitales O-2p, tandis que la bande de conduction a principalement un caractère Ti-3d [75].

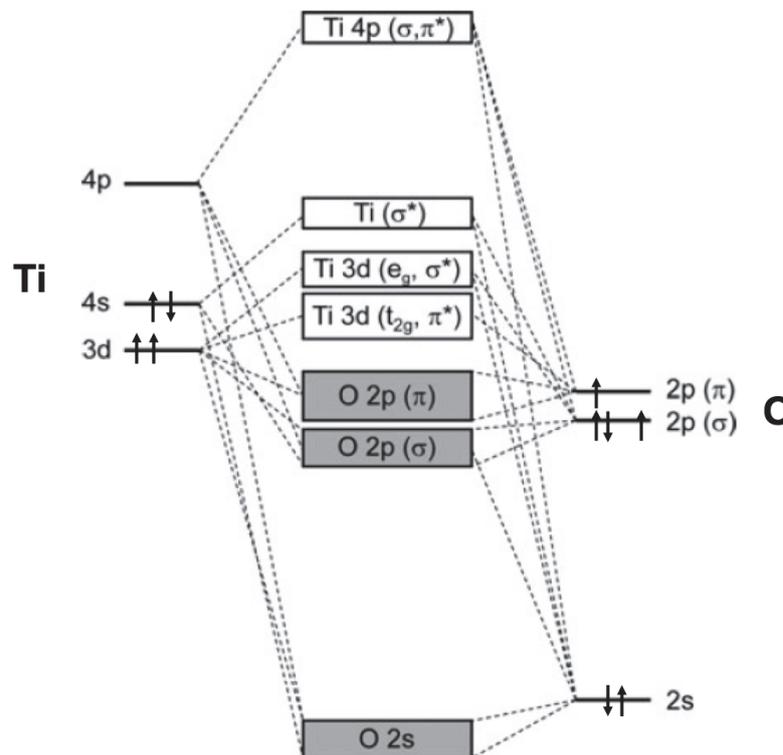


FIGURE 1.12 – Diagramme des orbitales moléculaires du  $\text{TiO}_2$  rutile (D'après Stoyanov [76] et Fisher [77]). Les cases grisées correspondent aux remplissages électroniques.

L'analyse de la figure 1.13 montre que les électrons en excès dans le dioxyde de titane seront centrés sur les états d des cations et inversement, les trous seront centrés sur les

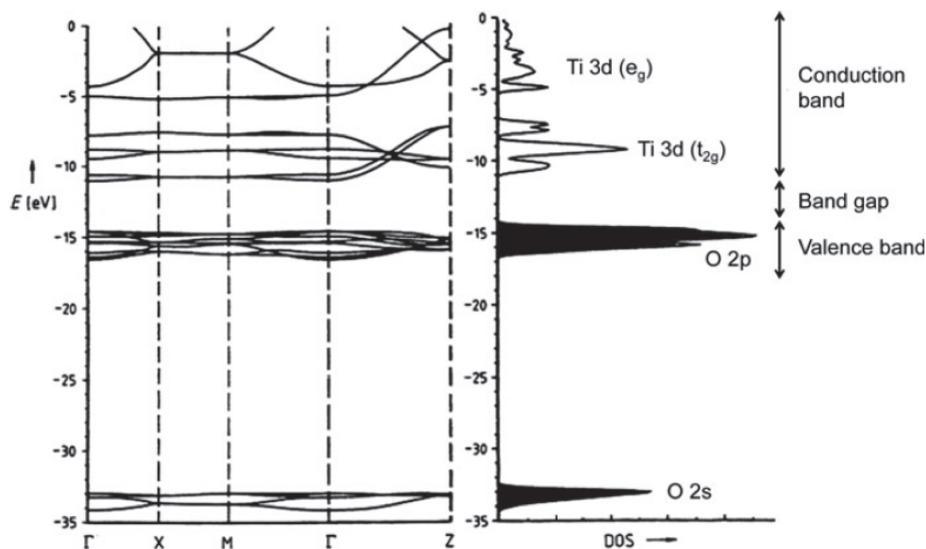


FIGURE 1.13 – Structure de bande électronique et densité d'états (DOS) du  $\text{TiO}_2$  rutile. Les parties noires du DOS indiquent des bandes complètement remplies [75].

états 2p de l'oxygène [78].

Nous avons vu que le rutile stœchiométrique est un semi-conducteur avec une bande interdite d'environ 3.0 eV à température ambiante. L'ion titane atteint son état d'oxydation maximal et, dans un sens formel, le rutile peut être classé en tant qu'oxyde  $3d^0$ . Les propriétés électroniques des matériaux  $d^0$  sont fortement influencées par l'introduction de nouveaux états donneurs dans la bande interdite du matériel hôte, soit par remplacement par substitution du cation hôte par un cation avec un nombre d'électron sur l'orbitale d supérieure, soit par un déficit en oxygène. Les dopants de substitution de type N évidents pour  $\text{TiO}_2$  sont les éléments du groupe V, le vanadium, le niobium et le tantale. Le dopage au niobium donne lieu à des états donneurs peu profonds 0,02 - 0,03 eV en dessous du minimum de la bande de conduction et donc à la même énergie que les états donneurs introduits par un déficit en oxygène. Les électrons qui occupent ces niveaux sont facilement expulsés vers la bande de conduction par agitation thermique ou sous l'action de la lumière [79].

Morris et al ont montré expérimentalement le spectre de la bande de valence de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est dominé par une seule caractéristique large aux états O-2p, bien qu'une structure très faible soit tout juste visible à proximité de l'énergie de Fermi. Ceci est dérivé des états Nb-4d introduits par un manque d'oxygène. Dans le cas de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  et même avec un niveau de dopage faible en niobium, un faible pic est apparent dans la bande interdite du matériau hôte ( $\text{TiO}_2$  rutile) comme le montre la figure 1.14. L'intensité de ce pic augmente de façon monotone avec l'augmentation du niveau de dopage, convergeant vers l'intensité du pic 4d trouvé pour le  $\text{NbO}_2$ .

En conclusion, les spectres de photoémission dans la bande de valence du  $\text{TiO}_2$  dopé

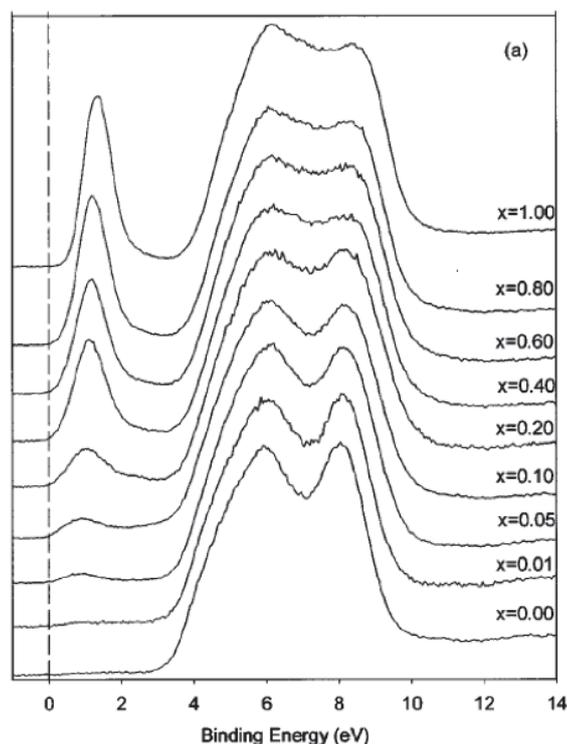


FIGURE 1.14 – Spectre de photoémission aux rayons X en bande de valence de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  pour les différentes valeurs de  $x$  indiquées [79].

au Nb révèlent un nouvel état dans la bande interdite du matériau hôte rutil, dont l'intensité augmente avec l'augmentation du niveau de dopage. La spectroscopie au niveau du noyau et la photoémission résonante démontrent qu'à faible niveau de dopage, les électrons supplémentaires associés au dopage au niobium sont principalement localisés sur le Ti plutôt que sur le Nb, de sorte que le matériau faiblement dopé est mieux formulé en tant que  $\text{Ti(IV)}_{1-2x}\text{Ti(III)}_x\text{Nb(V)}_x\text{O}_2$ .

Après avoir vu les phénomènes physiques liés au dopage, nous allons dans la partie suivante nous intéresser au phénomène chimique qui en découle.

### 1.2.3 Dopage

Au cours des 50 dernières années, près de la moitié des atomes du tableau périodique ont été incorporés dans le dioxyde de titane. Un aperçu de leurs effets sur la conductivité électrique est présenté sur la figure 1.15. Par exemple, lorsque des atomes de niobium ou de tantale sont incorporés dans la maille cristallographique du  $\text{TiO}_2$ , ils agissent comme des donneurs d'électrons, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité électrique. Le chrome, le manganèse et le fer sont signalés comme des accepteurs d'électrons augmentant ou diminuant la conductivité électrique du  $\text{TiO}_2$  en fonction du rapport entre leur concentration et la concentration en lacunes d'oxygène. Ces incorporations ne modifient pas seulement la conductivité électrique du  $\text{TiO}_2$ , mais influencent également la

structure et la morphologie du  $\text{TiO}_2$ . Par exemple, l'incorporation de silicium favorise la structure anatase, tandis que l'incorporation d'étain favorise la structure rutile. De grands atomes comme le cérium peuvent inhiber le réseau cristallin et former du  $\text{TiO}_2$  amorphe.

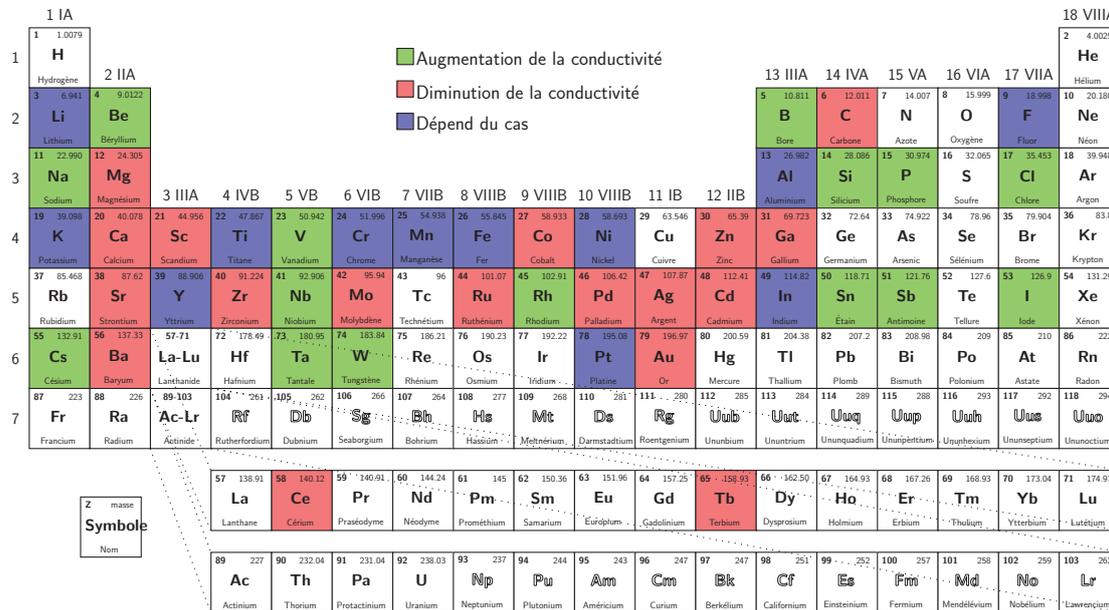


FIGURE 1.15 – Effet des dopants sur la conductivité électrique de  $\text{TiO}_2$ .

## Notations

Nous avons vu précédemment que l'introduction de divers métaux de transition ou d'ions non métalliques peut conduire à améliorer les propriétés du dioxyde de titane tel que la conductivité électrique. Il y a deux façons de doper le dioxyde de titane.

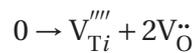
- Le dopage substitutif qui se produit lorsque l'oxygène ou le titane sont remplacés dans le réseau.
- Le dopage interstitiel qui se produit lorsque le dopant s'insère dans l'espace vide créé au sein du le réseau de  $\text{TiO}_2$ .

Ce processus peut être décrit selon les équations de Kröger-Vink dont la notation est résumée dans le tableau 1.3. Cette notation utilise le formalisme de Kröger et Vink qui est utilisé en chimie et que nous utiliserons. Cette notation permet de représenter les défauts, de donner des informations sur le type de défaut, sur la charge effective ainsi que sur le site du défaut. On considérera le cristal constitué d'atomes ordonnés sans faire d'hypothèse sur le type de liaisons entre ces atomes. Néanmoins, l'écriture des défauts doit respecter certaines règles.

Conservation des sites

En effet, la formation d'un ou plusieurs défauts ne doit pas modifier le rapport du nombre de sites anioniques sur le nombre de sites cationiques du cristal parfait. Ce rapport correspond à la composition stœchiométrique. Dans un oxyde, l'oxygène est supposé se trouver dans l'état  $O^{2-}$ , ce qui implique une valence quatre pour le titane. Le dioxyde de titane étant constitué de deux fois plus de sites anioniques que cationiques, la création d'une lacune cationique doit s'accompagner de l'apparition de deux lacunes anioniques.

Ainsi dans  $TiO_2$ , la création de défauts de Schottky se note :



Conservation de la charge. Électroneutralité

Dans le dioxyde de titane, la condition de neutralité électrique (électroneutralité) s'écrit :

$$2[V_{Ti}'''' ] = [V_{\ddot{O}}]$$

En effet, les lacunes cationiques sont deux fois plus chargées négativement que les lacunes anioniques positives. Elles doivent être deux fois moins nombreuses, d'où le facteur 2 devant leur concentration, pour respecter l'égalité des charges effectives. En outre, dans la réaction de formation des lacunes, on a bien une charge nulle à gauche et une somme de charge nulle à droite

TABLEAU 1.3 – Notation de Kröger-Vink [80].

Défauts dans $Ti_{1-y}Nb_yO_{2+\delta}$	Notation de Kröger-Vink
Lacune de titane	$V_{Ti}''''$
Lacune d'oxygène	$V_{\ddot{O}}$
Titane interstitiel	$Ti_i''''$
Oxygène interstitiel	$O_i''$
Substitution du titane	$Nb_{Ti}''$
Électron	$e'$
Trou	$h\cdot$

Cas du  $Ti_{1-y}Nb_yO_{2+\delta}$

Le niobium a été couramment utilisé dans les études sur l'effet d'un cation de type donneur sur le trouble des défauts et les propriétés connexes du  $TiO_2$ , y compris la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique. Son rayon ionique est comparable à celui de l'ion hôte  $Ti^{4+}$ . L'effet de l'introduction du niobium dans la maille du  $TiO_2$  en terme de défaut sera examiné dans cette section.

Les conséquences de la substitution d'un atome de titane par un atome de niobium dans le dioxyde de titane peut être résumées comme suit. Si nous considérons un atome de niobium au degré d'oxydation +4, il n'y a pas de mécanisme de compensation de charge et l'équation résultant du dopage peut être écrite selon l'équation ci-dessous.



Nous pouvons également supposer que le niobium est au degré d'oxydation +5. La compensation de charge lors de la substitution d'un atome de  $Ti^{4+}$  par un atome de  $Nb^{5+}$  peut être respectée soit par la création d'une lacune de titane pour l'introduction de quatre atomes de niobium dans la maille soit par la réduction du  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$  par chaque atome de niobium introduit.

La prédominance d'un des deux scénarios va dépendre des conditions de synthèse, de la pression partielle en oxygène, de la température et de la concentration en niobium. Dans le cas de notre projet, il est difficile de se placer dans un scénario précis. Lors de la synthèse sol-gel, notre poudre blanche est complètement oxydée. Après frittage SPS, elle est partiellement réduite et notre cas se rapproche plus du régime réducteur II qui sera traité plus bas.

**Régime extrêmement réducteur.** Les propriétés du  $TiO_2$  sont déterminées par les ions  $Ti^{3+}$  interstitiels. En supposant que ces défauts soient compensés par des électrons, la neutralité de charge simplifiée peut être exprimée selon l'équation (1.27).

$$3 [Ti_i^{\bullet\bullet}] = n \tag{1.27}$$

L'effet du niobium sur les propriétés du matériau peut être ignoré. Par conséquent, la concentration des électrons peut être exprimée par la relation (1.28).

$$n = (3K_2)^{1/4} p(O_2)^{-1/4} \tag{1.28}$$

La constante d'équilibre  $K_2$  est définie par l'équation (1.29). L'exposant  $p(O_2)$  dans ce régime est donc de  $1/m_n = -1/4$  (où l'indice  $n$  est lié aux électrons).

$$K_2 = [Ti_i^{\bullet\bullet}] n^3 p(O_2) \quad (1.29)$$

**Régime fortement réducteur.** Les défauts électroniques prédominants dans ce régime sont les électrons, qui sont compensés par les lacunes en oxygène. L'effet du niobium dans ce régime peut également être ignoré si son contenu est inférieur au niveau critique. Ce dernier est déterminé par l'activité de l'oxygène et la température. La condition de neutralité de charge simplifiée peut alors être exprimée selon l'équation (1.30).

$$2 [V_O^{\bullet}] = n \quad (1.30)$$

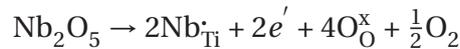
Par conséquent, la concentration en électrons est fonction de  $p(O_2)$ .

$$n = (2K_1)^{1/3} p(O_2)^{-1/6} \quad (1.31)$$

avec  $K_1$  défini selon l'équation (1.32).

$$K_1 = [V_O^{\bullet}] n^2 p(O_2)^{1/2} \quad (1.32)$$

**Régime réducteur I.** Dans ce régime, les défauts sont liés au mécanisme substitutionnel d'incorporation du niobium conduisant à la formation d'électrons.



Par conséquent, ce régime est régi par une compensation de charge électronique du niobium selon l'équation (1.33).

$$n = [Nb_{Ti}^{\bullet}] \quad (1.33)$$

L'équation (1.33) indique que la conductivité électrique dans ce régime est contrôlée par la concentration de niobium incorporée dans le réseau de  $TiO_2$  et est essentiellement indépendante de  $p(O_2)$ . Il a été montré que le  $TiO_2$  dans ce régime présente un transport de charge quasi-métallique indiqué par l'augmentation de la conductivité lorsque la

température diminue dans des conditions spécifiques (entre 1073K - 1223K et à l'état réduit  $10^{-11} \text{ Pa} < p(\text{O}_2) < 10^{-11} \text{ Pa}$ ) [81]. Lorsque l'activité de l'oxygène est supérieure à une certaine valeur critique, l'incorporation de niobium entraîne la formation de lacunes de titane (voir le régime réducteur II). La valeur critique de l'activité de l'oxygène, qui correspond à la transition entre le régime réduit I et II, est déterminée par la concentration en niobium et la température.

**Régime réducteur II.** Dans ce régime, l'incorporation de niobium dans le réseau de  $\text{TiO}_2$  peut être décrite par le mécanisme suivant :



Par conséquent, ce régime est régi par la compensation de charge ionique :

$$4 [\text{V}_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}] = [\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] \quad (1.34)$$

La concentration d'électrons dépend de l'activité de l'oxygène :

$$n = K_i \left( \frac{[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}]}{4K_4} \right)^{1/4} p(\text{O}_2)^{-1/4} \quad (1.35)$$

avec  $K_4$  défini selon l'équation (1.36). Selon l'équation (1.35), la concentration d'électrons dans le  $\text{TiO}_2$  dopé au niobium est fonction à la fois de la concentration en niobium et de  $p(\text{O}_2)$ . L'exposant  $p(\text{O}_2)$  dans ce régime est de -1/4.

$$K_4 = p^4 [\text{V}_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}] p(\text{O}_2)^{-1} \quad (1.36)$$

Par ailleurs, quand un dopant, tel que le niobium, est inséré dans la structure, il perd un électron et devient chargé positivement. Le niobium est un atome pentavalent ( $\text{Nb}^{5+}$ ), tandis que l'atome de titane est tétravalent ( $\text{Ti}^{4+}$ ) et donc le niobium devient  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ . Mais le dopage introduit également une contrainte structurale parce que le rayon ionique de  $\text{Nb}^{5+}$  est de 64 pm alors que le rayon ionique de  $\text{Ti}^{4+}$  est de 60,5 pm.

Le diagramme de phase de la figure 1.16 montre les différents composés formés lors du mélange de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [82]. On remarque que la limite de solubilité de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans  $\text{TiO}_2$  à 1400°C est approximativement de 8% molaire. Au-delà de cette limite, une nouvelle phase de  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  commence à se former.

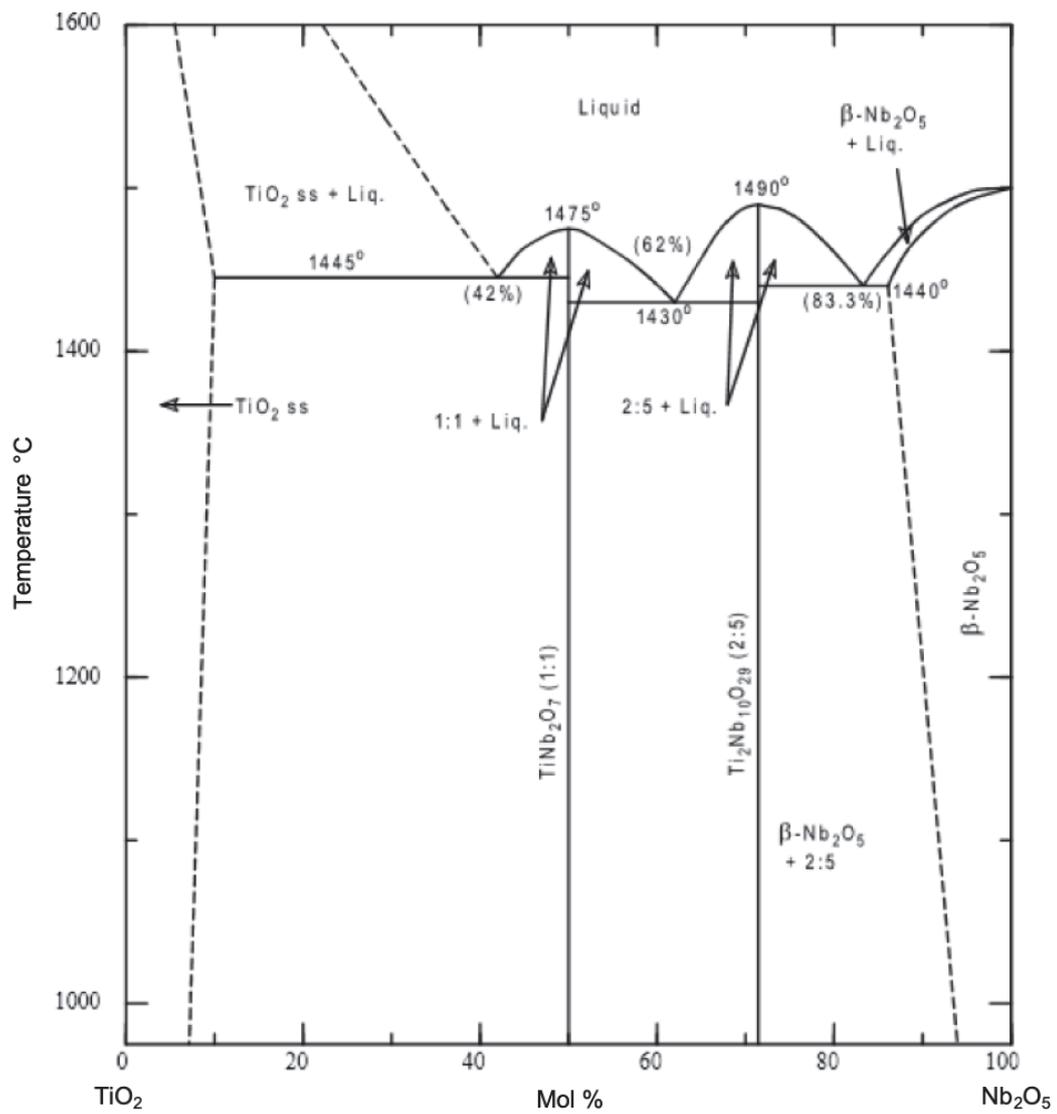


FIGURE 1.16 – Diagramme de phase isobare de l'oxyde de titane (IV) et de l'oxyde de niobium (V) [82].

Le dioxyde de titane présente également un diagramme de phase très intéressant avec le dioxyde d'étain.

La figure 1.17 montre le diagramme d'équilibre de phases en fonction de la température et de la composition du système binaire  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  comportant une lacune de miscibilité. Cette lacune de miscibilité est possible lors de la décomposition spinodale du système  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ .

La décomposition spinodale est un mécanisme par lequel une solution de deux composants ou plus peut se séparer avec des compositions chimiques et des propriétés physiques distinctement différentes. Ce mécanisme diffère de la nucléation classique puisque la séparation de phase due à la décomposition spinodale est beaucoup plus définie et se produit uniformément dans le matériau (pas seulement sur des sites de nucléation discrets). Elle permet de produire une nanostructure très finement dispersée pouvant améliorer de manière significative les propriétés physiques du matériau. Le système  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  présente une décomposition spinodale comme présentée sur la figure 1.17.

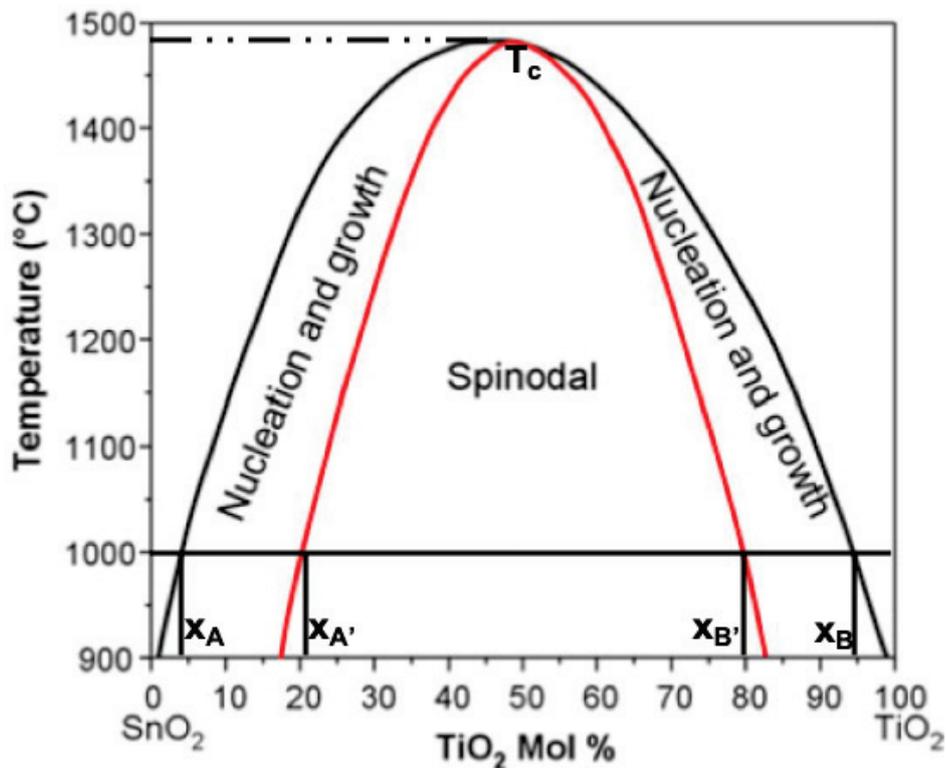


FIGURE 1.17 – Diagramme de phase du système  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$  déterminé par Garcia et Speidel. [83]

Au-dessus de la température critique ( $T_C$ ) de 1475°C et en dessous de la température de fusion, ce système se présente sous la forme d'une solution solide. En dessous de  $T_C$ , une lecture isotherme du diagramme à la température de 1000°C indique que celui-ci se divise en trois zones suivant la valeur de  $x$ .

- une zone monophasée constituée d'une phase riche en  $\text{SnO}_2$  pour  $0 < x < x_A$
- une zone biphasée comportant deux phases saturées pour  $x_A < x < x_B$
- une zone monophasée constituée d'une phase riche en  $\text{TiO}_2$  pour  $x_B < 1$

Quand une solution solide dont la décomposition se trouve dans la gamme de  $x_A$  à  $x_B$ , est refroidie à la température de  $1000^\circ\text{C}$ , une décomposition de phase se produit. Dans le domaine situé entre les deux points d'inflexion  $x_{A'}$  et  $x_{B'}$  pour lequel la solution solide monophasée est instable, il se produit une décomposition spinodale. Pour les domaines de composition  $x_A - x_{A'}$  et  $x_{B'} - x_B$ , la solution solide monophasée est métastable. Soumise à une énergie d'activation suffisante, elle se décomposera en solutions solides par un mécanisme de germination croissance.

## 1.2.4 Propriétés thermoélectriques

### Propriétés thermoélectriques du dioxyde de titane stœchiométrique

Le  $\text{TiO}_2$  peut être synthétisé sous de nombreuses morphologies telles que les nanoparticules, les nanotubes ou encore sous forme de couches minces. À température ambiante, le coefficient Seebeck des cristaux de  $\text{TiO}_2$  est approximativement de  $-600 \mu\text{V}/\text{K}$ , tandis que la conductivité électrique observée est de l'ordre de  $10^3 \text{ S}/\text{m}$ , ce qui donne un facteur de puissance de  $360 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ . À température ambiante et dans un matériau massif, on enregistre une conductivité thermique d'environ  $5,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  qui est réduite lorsque la température augmente ( $\sim 2,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $1073 \text{ K}$ ). En raison d'une conductivité électrique relativement faible, le facteur de mérite dans le dioxyde de titane pur est inférieur à  $0,025$  [84, 85]. Cependant, le  $\text{TiO}_{2-x}$  s'est révélé prometteur pour des applications aux basses températures (applications cryogéniques). Les propriétés thermoélectriques du dioxyde de titane réduit et/ou dopé sont discutées par la suite.

### Propriétés thermoélectriques du dioxyde de titane sous-stœchiométrique et dopé

Le dioxyde de titane sous-stœchiométrique montre d'excellentes propriétés thermoélectriques aux basses températures. Tsuyomoto et al ont montré que le  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x = 1,94$ ) avec une structure orthorhombique (préparé par réduction du dioxyde de titane anatase sous  $\text{H}_2$  à  $950^\circ\text{C}$ ) montre un coefficient Seebeck de  $-518 \mu\text{V}/\text{K}$  et une conductivité électrique de  $2 \times 10^3 \text{ S}/\text{m}$  à  $70^\circ\text{C}$  soit un facteur de puissance de  $\sim 540 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  [86].

Une autre étude a montré que le dioxyde de titane sous-stœchiométrique avec une structure rutile formée après recuit et réduction sur poudre de charbon avait permis d'obtenir un facteur de puissance de  $100 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  à une température de  $550 \text{ K}$  [85]. On

peut également noter que les mono-cristaux de  $\text{TiO}_2$  de structure rutile après réduction sous  $\text{H}_2$  à des températures élevées allant jusqu'à  $1170^\circ\text{C}$  pendant 5 heures montrent des performances exceptionnellement élevées (100 fois supérieures à la normale) à des températures cryogéniques (10 K).  $\text{TiO}_{2-x}$  génère une grande diffusion des phonons, ce qui entraîne de faibles conductivités thermiques (0,83 W/mK). La figure 1.18 montre que les mono-cristaux de  $\text{TiO}_{2-x}$  après un recuit de 5 heures à  $780^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  peuvent présenter un coefficient Seebeck de  $60\,000\ \mu\text{V/K}$  à 10 K [48]. Cet effet est également vu dans  $\text{FeSb}_2$  avec un Seebeck d'environ  $-45\,000\ \mu\text{V/K}$  à 10 K [87].

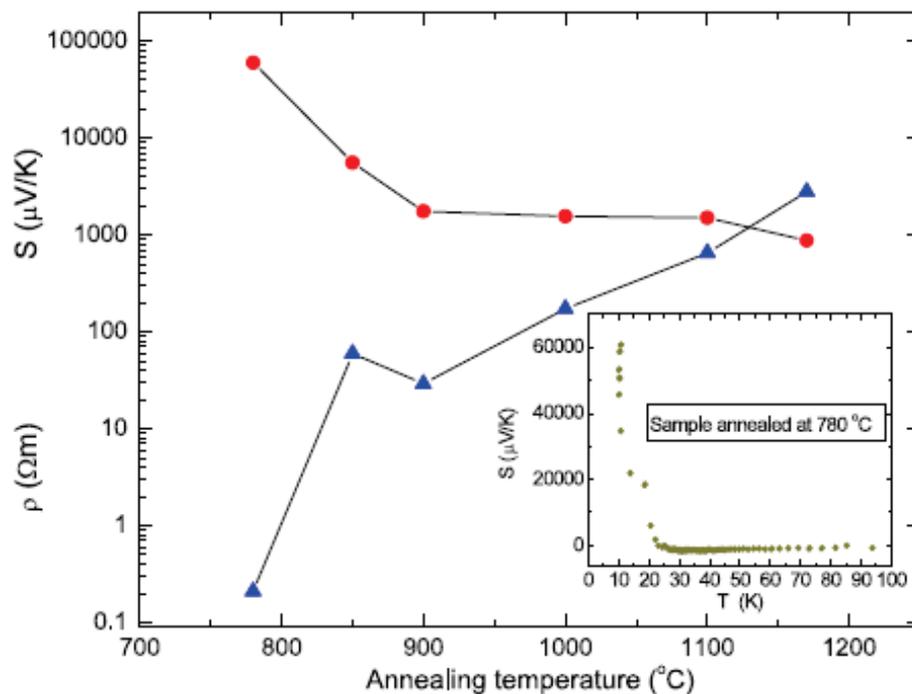


FIGURE 1.18 – Représentation graphique des coefficients Seebeck et des résistivités électriques en fonction de la température de recuit pour le  $\text{TiO}_2$  rutile. L'encadré montre l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température pour l'échantillon recuit à  $780^\circ\text{C}$  [48].

Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  revêtues de  $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  présentent des propriétés thermo-électriques intéressantes [88]. Les céramiques polycristallines de  $\text{TiO}_2@ \text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  à structure noyau-coquille ont été préparées par frittage SPS à 50 MPa et à  $850^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes. La structure noyau-coquille a eu un effet remarquable sur les propriétés de transport du système. Une conductivité électrique élevée a été observée dans l'échantillon contenant 15% de  $\text{TiO}_2@ \text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ . Le facteur de puissance maximal observé à 873 K est de  $8,1 \times 10^{-4}\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  correspondant à une valeur de ZT de 0,3.

En 2017, Liu et al ont synthétisé du  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x = 0,24; 0,20$  et  $0,16$ ) en mélangeant des poudres de  $\text{TiO}_2$  et de Ti dans les proportions correspondantes [89]. Les échantillons ont ensuite été frittés à haute pression et à haute température ( $1080^\circ\text{C}$  et 3 GPa pendant 2 heures). Les propriétés thermoélectriques sont exceptionnelles. Les facteurs de puissance

de  $\text{TiO}_{1,76}$  et de  $\text{TiO}_{1,80}$  atteignent respectivement 543 et 563  $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  à 700°C. De plus, la conductivité thermique des échantillons est réduite à 1,6  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 700°C pour  $\text{TiO}_{1,76}$  obtenant ainsi un facteur de mérite de 0,33 à 700°C.

Les travaux de He et al résument les propriétés thermoélectriques des matériaux bulk de  $\text{TiO}_x$  avec  $x$  compris entre 1 et 2 [84]. Ils ont trouvé que lorsque  $x$  est compris entre 1 et 1,25, le porteur de charge passe d'un électron à température ambiante à un trou à une température plus élevée (> 600°C). Pour  $x$  entre 1,25 et 5/3, le porteur de charge passe d'un trou à la température ambiante à un électron à une température plus élevée (environ 500°C). Lorsque  $x$  est supérieur à 5/3, le porteur de charge est toujours un électron. Le facteur de mérite le plus élevé atteint est compris entre 0,2 et 0,23 pour  $x$  compris entre 1,83 et 1,9.

L'ensemble de la communauté scientifique semble être d'accord sur le fait que l'introduction de lacune d'oxygène dans le dioxyde de titane entraîne une augmentation de la conductivité électrique en raison d'une augmentation de la concentration en porteur de charge. En effet, au cours du processus d'élimination de l'atome d'oxygène pour former des lacunes d'oxygène, les électrons initialement localisés dans l'orbitale O-2p sont transférés dans la bande de conduction formée par les orbitales Ti-3d et se présentent alors sous la forme d'électrons non appariés [90]. En revanche, une oxydation prolongée du dioxyde de titane à des températures élevées, entraîne une diminution de la conductivité électrique et une augmentation du Seebeck (-600 à +150  $\mu\text{V}/\text{K}$ ).

En plus du contrôle de la stœchiométrie, la technique du dopage est habituellement utilisée pour améliorer les propriétés thermoélectriques du dioxyde de titane. L'introduction de dopants métalliques permet d'améliorer la conductivité électrique et de réduire la conductivité thermique du réseau par la création de défaut dans le système cristallin. Il a été montré qu'un dopage au sodium de nanotube de dioxyde de titane ( $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) permettait d'obtenir un facteur de puissance compris entre 174 et 280  $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  et un ZT de 0,3 à haute température (745-1032 K) [91].

Les films de  $\text{TiO}_2$  anatase dopés avec 2% de niobium montrent un facteur de puissance et un ZT respectivement de 250  $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  et 0,25 à 900 K [16]. Des observations similaires ont été réalisées par Sheppard et al à hautes températures [92, 93]. Le dopage au niobium a généralement pour effet d'augmenter la conductivité électrique. L'ampleur de cette augmentation varie d'environ 1 à plus de 3 ordres de grandeur et tend vers un maximum voisin de 2 at% de niobium comme le montre Itakura et al sur la figure 1.19 [94]. Lorsque le taux dopage est supérieur à environ 2 at% de niobium, il note une diminution spectaculaire de la conductivité électrique et il observe l'apparition d'une nouvelle phase lorsque le taux de dopage en niobium dépasse 8% molaire. Cette observation indique soit une diminution de la concentration en électrons, soit une diminution de la

mobilité des électrons, soit les deux. En réalisant des études complémentaires, il montre que la concentration en électrons augmente avec le dopage au niobium. Par conséquent, la baisse de la conductivité électrique peut être attribuée à une diminution de la mobilité des électrons, due à une augmentation des interactions des défauts avec une concentration croissante en dopant. Sahasrabudhe et al observent des résultats similaires avec un pic de conductivité électrique à  $40 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour une concentration en niobium de 3 at% [95]. En plus de cette observation, ils constatent que des changements structuraux qui accompagnent la teneur croissante en niobium sont corrélés aux modifications de la conductivité électrique globale du dioxyde de titane dopé au niobium. À mesure que la teneur en niobium augmente, la probabilité de proximité entre deux atomes de niobium augmente et une telle proximité peut conduire à une liaison Nb-Nb. Cette analyse est associée à des modifications du paramètre c de la maille de  $\text{TiO}_2$  tétragonale.

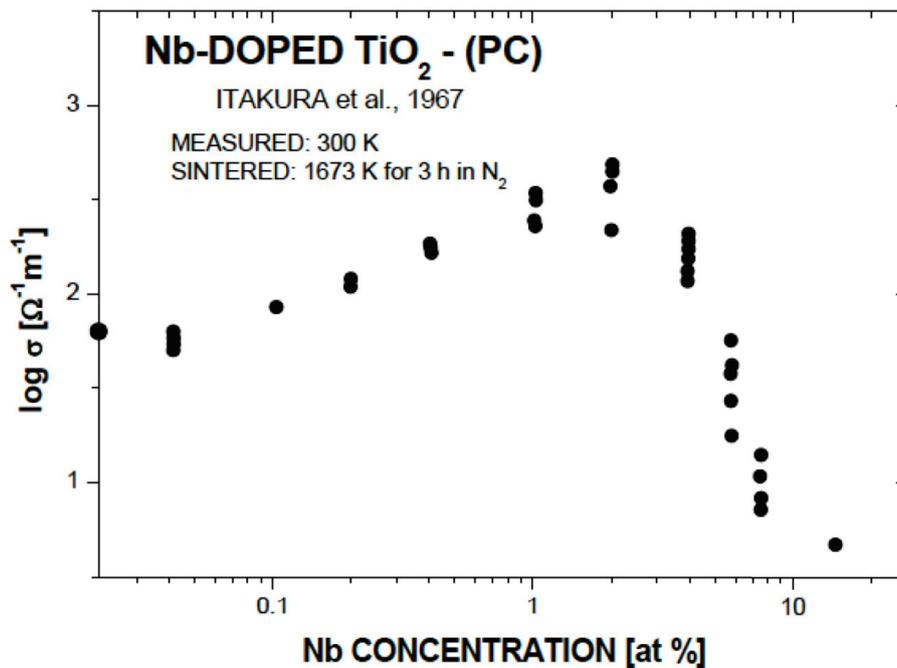


FIGURE 1.19 – Effet du dopage au niobium sur la conductivité électrique à 300K selon Itakura et al [94].

Cette modification du paramètre c a déjà été mise en évidence par Sakata [96]. Cette rupture de linéarité du paramètre c peut être considéré comme reflétant une concurrence entre l'expansion (due à la substitution d'un atome de titane par un atome de niobium) et la contraction (due à la formation d'une liaison Nb-Nb). Le fait que l'écart par rapport à une augmentation linéaire soit déjà perceptible pour un taux de niobium de 3% atomique indique une formation préférentielle de la liaison Nb-Nb.

### Cas du SrTiO<sub>3</sub>

Un composé à base de dioxyde de titane, qui a été énormément étudié pour ses excellentes propriétés thermoélectriques, est le titanate de strontium (SrTiO<sub>3</sub>), également connu sous le nom de STO. Le titanate de strontium est un oxyde de type perovskite qui existe dans une structure cristalline cubique isotrope à des températures supérieures à 100 K (paramètre de maille  $a = 0,3905$  nm). Cette structure montre une forte tolérance structurelle au dopage substitutif et présente un point de fusion très élevé (2080°C), ce qui suggère une stabilité à de très hautes températures [97]. La conductivité électrique de SrTiO<sub>3</sub> peut facilement varier par dopage substitutif avec La<sup>3+</sup> ou Nb<sup>5+</sup> [50]. Le facteur de mérite du SrTiO<sub>3</sub> dopé par Nb (SrTi<sub>0,8</sub>Nb<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>) est d'environ 0,37 à 1000 K, ce qui reste néanmoins plus petit que celui des matériaux à base d'alliage de SiGe qui possède un facteur de mérite proche de 1 à 1000 K [98].

Afin d'améliorer le ZT de SrTiO<sub>3</sub>, une réduction de la conductivité thermique sans dégrader le facteur de puissance est nécessaire. Muta et al ont rapporté que la substitution de Sr<sup>2+</sup> par Ca<sup>2+</sup> ou Ba<sup>2+</sup> permettait une diminution de la conductivité thermique suite à l'introduction de défauts [99, 100]. Toutefois, Yamamoto et al ont montré que le facteur de puissance diminue également lorsque Sr<sup>2+</sup> est substitué par Ca<sup>2+</sup> ou Ba<sup>2+</sup>. Cela indique que la substitution de Sr<sup>2+</sup> dégrade les propriétés thermoélectriques. Une diminution de la dimensionnalité du matériau, par exemple lors de la synthèse de film, est nécessaire pour améliorer le facteur de mérite.

## 1.3 Le dioxyde d'étain

### 1.3.1 Introduction

La cassitérite (plus connue sous le nom d'oxyde stannique ou dioxyde d'étain) est une espèce minérale de formule SnO<sub>2</sub> pouvant contenir des traces d'autres éléments métalliques comme le Fe, le Ta, le Nb, le Zn, le W, le Mn, le Sc, le Ge, l'In et le Ga essentiellement sous forme d'oxydes. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom, qui provient du grec « kassiteros » et qui signifie étain, lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832 [101]. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620°C.

Le dioxyde d'étain est utilisé comme catalyseur et pour des applications de conducteurs transparents et de capteurs de gaz.

**Catalyseurs :** Bien que l'utilisation d'oxydes métalliques tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme matériau de support pour les catalyseurs de métaux de transition soit courante,  $\text{SnO}_2$  a montré une bonne activité en tant que catalyseur d'oxydation [102]. Des catalyseurs à base de dioxyde d'étain ont été utilisés pour l'oxydation du CO avec  $\text{O}_2$  et NO. Il a été montré que l'oxydation catalytique du CO en utilisant du  $\text{SnO}_2$  granulaire se déroulait à des températures inférieures à  $150^\circ\text{C}$ . Le catalyseur a été préparé à l'aide de la méthode sol-gel et étudié comme catalyseur d'oxydation de CO en utilisant  $\text{O}_2$  [103].

L'oxydation suivrait le mécanisme de Mars-van Krevelen qui prédomine dans de nombreux catalyseurs à base d'oxydes [104]. Ce mécanisme implique l'oxydation des molécules par la consommation de l'oxygène du réseau du catalyseur. Le catalyseur est ensuite réoxydé par des oxydants en phase gazeuse. Ceci est possible en raison des multiples états d'oxydation de l'étain, permettant la réduction du métal de +4 à +2 lorsque l'oxygène du réseau est consommé. La réoxydation du centre métallique par l'oxygène atmosphérique permet au processus de se poursuivre. Les études de la teneur en oxygène variable sur les surfaces de  $\text{SnO}_2$  montrent que les surfaces partiellement réduites sont encore stables avec une teneur variable en ions Sn(IV) et Sn(II), ce qui montre que ce processus de réduction et d'oxydation est faisable [105].

**Conducteurs transparents :**  $\text{SnO}_2$  est un matériau oxyde, qui possède une faible résistance électrique avec une transparence optique élevée dans le domaine du visible. À partir de ces propriétés, les composés à base de  $\text{SnO}_2$  sont utilisés sans un certain nombre d'applications, notamment en tant que matériaux d'électrode dans les cellules solaires, les diodes électroluminescentes et les écrans plats [106, 107]. Une autre propriété de  $\text{SnO}_2$  est sa réflectivité dans l'infrarouge, permettant d'obtenir des barrières thermiques transparentes. Par exemple, les fenêtres revêtues de  $\text{SnO}_2$  permettent de transmettre la lumière visible tout en réfléchissant la chaleur [105].

**Capteurs de gaz :**  $\text{SnO}_2$  est utilisé dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. En effet, de nombreux oxydes métalliques présentent des variations de sa conductivité électrique en fonction de la nature des espèces chimiques adsorbées sur sa surface. Deux des matériaux de détection de gaz les plus courants sont ZnO et  $\text{SnO}_2$ . Les capacités de détection de gaz des oxydes métalliques peuvent être décomposées en deux mécanismes différents, les matériaux montrant soit une sensibilité dite bulk, soit une sensibilité dite de surface [108]. Les capteurs de dioxyde d'étain sont connus pour présenter une sensibilité de surface à l'adsorption de la matière gazeuse. Les gaz réducteurs augmentent la conductivité du matériau, tandis que les gaz oxydants montrent une réduction de la conductivité. Des capteurs à base de  $\text{SnO}_2$  ont été utilisés pour la détection de  $\text{NO}_2$ , NO, CO,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3$ . La propriété de détection de  $\text{SnO}_2$  peut être améliorée par la diminution de la taille des grains [109] ou l'introduction de dopants (Pt, Pd, Ru) [110].

### 1.3.2 Structure et Propriétés

#### Structure cristallographique

L'oxydation de l'étain « Sn » peut conduire à la formation des composés suivants : l'oxyde stanneux (SnO), l'oxyde stannique (SnO<sub>2</sub>) ainsi que Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. L'existence de ces différents composés est due à la valence multiple de l'étain qui peut être égale à 2 ou à 4. L'oxyde stannique est la forme la plus stable et la plus connue des oxydes d'étain.

L'oxyde stannique cristallise dans le système quadratique avec une structure cristallographique de type rutile appelée cassitérite (forme minérale) qui est la seule phase stable à pression ambiante. Son groupe d'espace est P4<sub>2</sub>/mm. La maille élémentaire contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque ion étain, Sn<sup>4+</sup>, occupe le centre d'un cœur formé par six ions oxygène, O<sup>2-</sup>, placés approximativement aux coins d'un octaèdre quasi-régulier. En ce qui concerne les ions O<sup>2-</sup>, trois ions Sn<sup>4+</sup> entourent chacun d'entre eux, formant un triangle équilatéral comme le montre la figure 1.20. Les paramètres de maille du SnO<sub>2</sub> dans les conditions normales de température et de pression sont a = b = 0,47397 nm, c = 0,31877 nm et α = β = γ = 90° [111]. La masse volumique du matériau est de 6,993 g.cm<sup>-3</sup> [112].

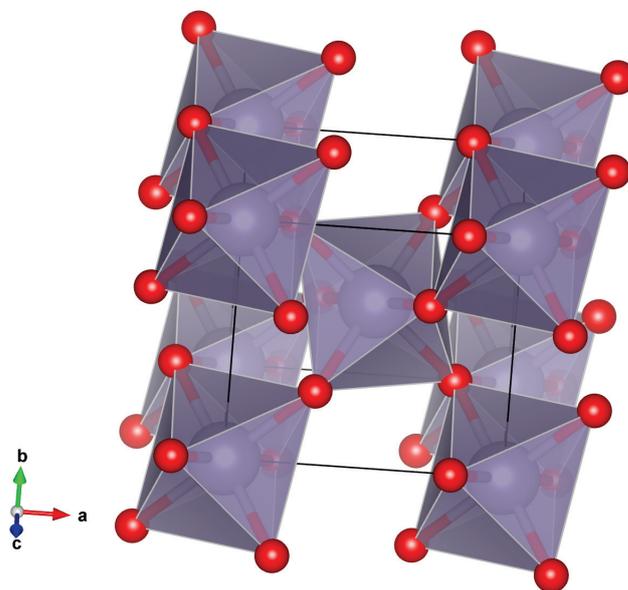


FIGURE 1.20 – Structure cristallographique de l'oxyde stannique (SnO<sub>2</sub>) [111].

Les rayons ioniques des cations Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup> sont respectivement de 0,122 et 0,071 nm et le rayon ionique de l'anion O<sup>2-</sup> est de 0,132 nm.

## Structure électronique

Les propriétés électriques des oxydes semi-conducteurs dépendent des défauts dans leur structure. Sous sa forme stœchiométrique  $\text{SnO}_2$  est un isolant mais dans sa forme déficiente en oxygène le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type N avec une énergie de bande interdite de 3,6 eV [113]. Kiliç et Zunger ont montré que l'énergie de la formation des lacunes d'oxygène et des étains interstitiels dans  $\text{SnO}_2$  était très faible donc ces défauts se forment facilement, ce qui explique la conductivité élevée observée dans le  $\text{SnO}_2$  sous-stœchiométrique. Plusieurs auteurs montrent également que, dans le cas du  $\text{SnO}_2$ , une sous-stœchiométrie en oxygène est systématiquement rencontrée lors de l'exposition de ce matériau à l'air [114, 115]. Cette sous-stœchiométrie serait due à la présence de lacunes d'oxygènes qui représentent les défauts prédominants dans le dioxyde d'étain non dopé. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme de  $\text{SnO}_{2-x}$  avec une valeur de  $x$  dépendante du mode d'élaboration des couches et de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère environnante. Elle varie en général entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  % at.

La conductivité du dioxyde d'étain semble être due à la formation de défauts intrinsèques. Le déficit en oxygène peut être du à la présence de lacunes d'oxygène ou à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions  $\text{Sn}^{4+}$  en ions  $\text{Sn}^{2+}$  afin de compenser le déséquilibre de charge. Les atomes d'étain  $\text{Sn}^{2+}$  constituent des impuretés qui se comportent alors comme donneurs d'électrons. Il s'agit alors d'un semi-conducteur de type N, où les cations  $\text{Sn}^{2+}$  constituent un niveau discret dans le diagramme de bande du dioxyde d'étain.

Le dopage extrinsèque de l'oxyde stannique ( $\text{SnO}_2$ ) a été effectué avec une vingtaine d'éléments. Les plus étudiés sont In (ITO), Sb, F et Cl. Lors d'un dopage Sb, l'antimoine (+V) se substitue à l'étain (+IV). À fort dopage, l'antimoine peut aussi être présent avec un degré d'oxydation (+III), il joue alors le rôle d'accepteur et compense en partie les porteurs libérés par Sb(+V) [116]. De plus, l'antimoine(+III) peut se ségréger en formant des macles chargées qui réduisent fortement la mobilité des porteurs [117]. Les dopages au chlore et au fluor sont similaires. L'élément halogène se substitue à l'oxygène, conduisant à la libération d'un porteur. Contrairement au cas du dopage par l'antimoine, ces dernières ne sont pas chargées électriquement et ne perturbent pas la continuité du réseau de l'étain. Ainsi, l'effet des dopages au chlore et au fluor sur la mobilité des porteurs est moindre que dans le cas de l'antimoine. Enfin, l'ion  $\text{F}^-$  a un rayon ionique de 0,133 nm proche de celui de l'ion oxygène (0,132 nm) [118], ce qui permet d'incorporer le fluor sans perturber le réseau cristallin de l'oxyde stannique. À l'opposé, l'ion  $\text{Cl}^-$  présente un rayon ionique plus important (0,181 nm) [117], ce qui limite l'incorporation du chlore en substitution de l'oxygène. De ce fait, la conductivité de  $\text{SnO}_2:\text{Cl}$  est généralement inférieure à

celle de SnO<sub>2</sub>:F [119]. Ce dernier étant utilisé comme TCO<sup>5</sup> [120].

### 1.3.3 Propriétés thermoélectriques

Les solides faiblement conducteurs électriques tels que ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> ont été étudiés pour caractériser leurs propriétés thermoélectriques. Afin d'améliorer les propriétés de SnO<sub>2</sub>, une grande variété de dopants a été étudiée, comme par exemple, Sb, Zn, Co, Ta, Nb, Ti [121, 122, 123, 124, 125].

Une étude sur les céramiques à base de SnO<sub>2</sub> dopés avec de l'antimoine et du zinc a été rapportée par Saadeddin et al. [121]. Les dopants Sb et Zn ont amélioré respectivement les propriétés électriques et la densité de SnO<sub>2</sub>. Les matériaux ont été préparés par voie solide à partir de SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO. Lors du dopage, la substitution de Sn<sup>4+</sup> par Sb<sup>5+</sup> dans les mailles de SnO<sub>2</sub> est prédominante du fait d'un plus faible rayon ionique dans un environnement octaédrique. Cette substitution conduit à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. Cette augmentation est la cause de la diminution de la résistivité électrique du dioxyde d'étain. L'ajout de zinc comme dopant permet d'améliorer la densité du dioxyde de titane. Cette amélioration peut être expliquée par la substitution de Sn<sup>4+</sup> par Zn<sup>2+</sup> dans SnO<sub>2</sub>, conduisant à la formation de lacunes d'oxygène. La présence des lacunes d'oxygène favoriserait le transport de masse aux joints de grains, ce qui conduit à une augmentation de la densité. À titre d'exemple, l'ajout de 0,06% atomique de zinc permet de passer d'une densité de 4,12 g.cm<sup>-3</sup> à 6,64 g.cm<sup>-3</sup>. Afin de combiner les avantages de ces deux dopages, les céramiques Zn<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> ont été préparées. La figure 1.21 présente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température (0 - 300 K) pour différentes concentrations en zinc. À noter que le dopage simultané par l'antimoine et par le zinc empêche l'évaporation de l'antimoine à haute température pendant le frittage du matériau.

Les propriétés thermoélectriques des composés Sn<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> à haute température (300 - 1100 K) ont été rapportées par Yanagiya et al [123]. Comme pour le groupe de Saadeddin, les matériaux ont été préparés par voie solide. Comparativement à l'étude de Saadeddin et al., l'ajout de zinc a permis d'augmenter la compacité des composés [121]. Par contre, le dopage avec l'antimoine a conduit à une diminution de la densité ainsi qu'à une diminution de la taille des grains du dioxyde d'étain. On peut noter que les meilleures propriétés thermoélectriques ont été obtenues pour le matériau Sn<sub>0,94</sub>Sb<sub>0,03</sub>Zn<sub>0,03</sub>O<sub>2</sub> avec un coefficient Seebeck de -100 μV/K et une conductivité électrique de 150 S/cm. La valeur maximale du facteur de puissance est de 2,13.10<sup>-4</sup> W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup> à 1060 K.

---

5. Oxydes transparents conducteurs ou *Transparent Conductive Oxides*

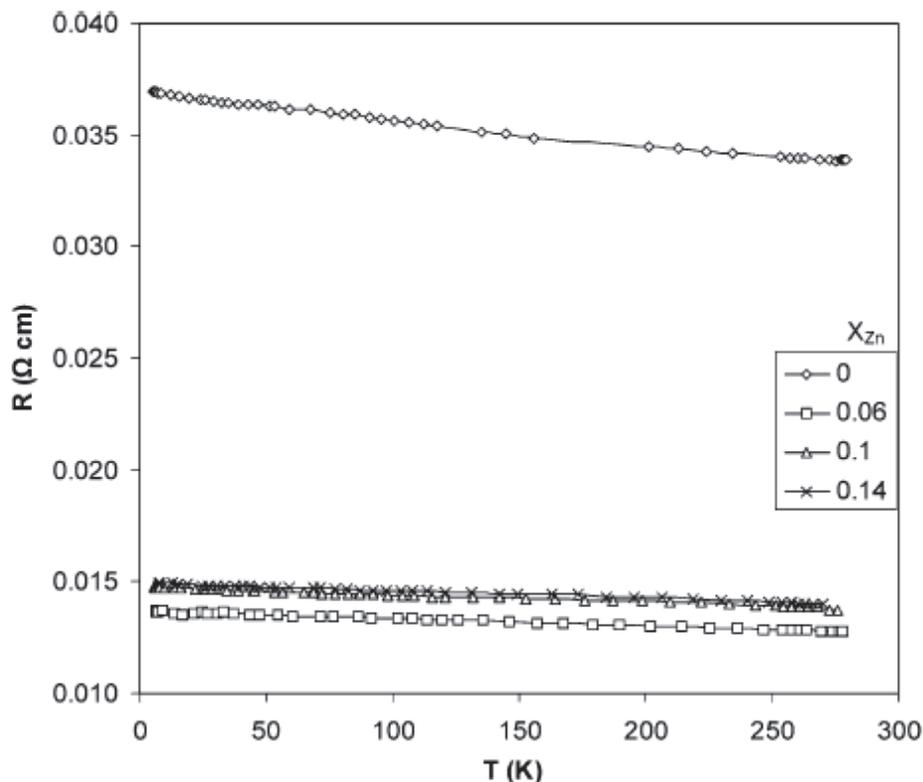


FIGURE 1.21 – Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour différentes concentrations atomiques de Zn dans  $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$  [121].

Tsubota et al ont également étudié le dioxyde d'étain dopé avec l'antimoine et le titane [122]. La conductivité électrique a bien été améliorée suite au dopage avec de l'antimoine mais le rôle exacte du titane n'est pas clairement compris. Les propriétés thermoélectriques des composés  $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$  ont été mesurées de 300 K à 1073 K et une valeur maximale du facteur de mérite de l'ordre de 0,019 a été obtenue pour l'échantillon  $\text{Sn}_{0,98}\text{Sb}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$  à 823 K.

Nous avons vu que le dopage peut modifier les propriétés thermoélectriques des matériaux. Si il peut améliorer les propriétés, la présence d'une impureté peut être également très préjudiciable. Un autre paramètre influant sur les propriétés est la méthode d'élaboration choisie. Nous nous sommes intéressés à la voie sol-gel qui permet d'obtenir des matériaux homogènes et de grande pureté. Cette technique requiert des températures d'élaboration modérées. De nombreux travaux ont été consacrés aux matériaux sol-gel au cours de ces dernières années et les applications sont chaque année de plus en plus nombreuses. Dans la prochaine section, nous allons décrire cette technique.

## 1.4 Synthèse par voie sol-gel

### 1.4.1 Introduction

Douze ans après les observations de Jean Charles Athanase Peltier, en 1846, Ebelmen réalise la première réaction sol-gel [126]. Cette découverte inattendue a été réalisée après avoir laissé seul, sous air humide, un flacon de tétraéthylorthosilicate. Lorsqu'il est revenu quelques mois plus tard, il a trouvé quelque chose qui ressemblait à un verre solide et transparent et dont la densité était supérieure à 1,8. Peu de temps après cet événement, les études sur le silicium ont permis la découverte des silanes ainsi que leur procédé de fabrication. Leur réactivité chimique et surtout leur capacité à se condenser pour former des structures polymérisées a été étudiée. Le 28 Mai 1939, deux inventeurs (Geffcken et Berger) travaillant pour la firme allemande Schott Glaswrke déposent le premier brevet sol-gel pour la fabrication de rétroviseurs [127]. En 1960, H. Schroeder déposa un film mince sur du verre pour modifier l'indice optique en utilisant un alcoxyde de titane. Dans les années 70, la communauté céramique s'intéresse également aux systèmes sol-gel pour la fabrication de poudres ultra-fines et de haute performance [128, 129, 130, 131, 132]. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont multiples car ils offrent de nombreux avantages pour produire des matériaux homogènes et purs, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles.

### 1.4.2 Élaboration par voie sol-gel

#### Principe

La synthèse sol-gel fait appel à une approche de la chimie dite « chimie douce »<sup>6</sup> en raison des synthèses réalisées à basse température. Les synthèses traditionnelles de verre et de céramique ont lieu à hautes températures et souvent entre 1000 et 2000°C. La voie sol-gel marque donc une rupture technologique significative. Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation inorganique qui permet de produire des matériaux tels que des verres et des céramiques. Elle consiste à réaliser une solution homogène de précurseur moléculaire et d'initier des réactions successives d'hydrolyse-condensation afin de former soit un réseau tridimensionnel (gel) au sein duquel réside le solvant initial ou une suspension colloïdale (sol) [133]. Entre la solution initiale et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées d'oligomères et de colloïdes. La majorité de ces réactions s'effectuent à température ambiante ou modérée.

---

6. Le terme de chimie douce a été introduit par Jacques Livage dans un article du monde du 26 octobre 1977.

**Un sol** est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide. Les particules peuvent être amorphes ou cristallines, et peuvent être poreuses ou denses. Ces particules ne vont pas rester à l'état libre et elles vont s'entourer de molécules de solvant (solvatation). Pour qu'un sol existe, les particules solides, plus denses que le liquide environnant, doivent être suffisamment petites pour que les forces responsables de la dispersion soient plus grandes que celles de la pesanteur. Par ailleurs, la stabilité du sol sera conditionnée par un certain nombre d'interactions électrostatiques, chimiques (liaison hydrogène, complexation du soluté) et physiques (forces de Van der Waals).

**Un gel** correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique ». On distingue deux types de gel :

- Les gels chimiques qui sont irréversibles et qui sont constitués de chaînes de polymères liées entre elles par des liaisons covalentes.
- Les gels physiques qui sont réversibles et qui sont constitués de chaînes de polymères liées entre elles par des interactions électrostatiques et stériques.

Il y a plusieurs façons permettant d'initier la transition d'un sol vers un gel. Elle peut s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant, soit en initiant une réaction de polymérisation [134]. Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application souhaitée : poudres, fibres, films minces ou matériaux massifs.

Le vieillissement d'un gel polymérique provoque le rétrécissement du réseau par réticulation, donnant lieu à l'expulsion du solvant. On parle de « synérèse ». Si le gel est séché sous des conditions normales de température et de pression, on obtient alors, après évaporation du solvant, un « xérogel ». Lorsque le séchage est réalisé en condition super-critique (dans un autoclave sous pression élevée), on obtient un « aérogel » qui est moins dense qu'un xérogel.

### Mécanismes réactionnels

Les réactifs utilisés au cours de mes travaux sont des alcoxydes métalliques ou composés métallo-organiques dont la formule générale simplifiée peut s'écrire  $[M(OR)_n]_m$ , avec M un métal de valence n, R un groupe alkyle ou aryle [135] et m la nucléarité. Il est également possible d'utiliser des précurseurs inorganiques tels que  $M(X)_n$  avec X un atome appartenant à la famille des halogènes, des carboxylates ou des  $\beta$ -dicétonates. L'état d'oxydation des métaux étant généralement plus faible que le nombre de coordinations pos-

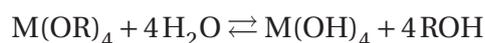
sibles, le métal augmentera son nombre de coordination en utilisant ses orbitales d vacantes pour accepter les paires non appariées des ligands basiques tels que les atomes d'oxygène de l'eau, des groupements OH ou OR ou encore des alcools solvatants.

### Réactions d'hydrolyse

L'hydrolyse du précurseur est amorcée par addition d'eau ou d'un mélange eau/alcool. Elle conduit à la formation de groupement hydroxyde. La réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique et peut s'écrire selon la réaction présentée ci-dessous.



En fonction de la quantité d'eau insérée (rapport d'hydrolyse R) et de la présence de catalyseur acide ou basique, l'hydrolyse peut être complète, c'est-à-dire que tous les groupements OR sont remplacés par des groupements OH.



Cependant, l'hydrolyse est généralement stoppée avant que la réaction ne soit complète donnant lieu à la présence d'espèces hétéroleptiques  $(HO)_n - M - (OR)_{4-n}$ .

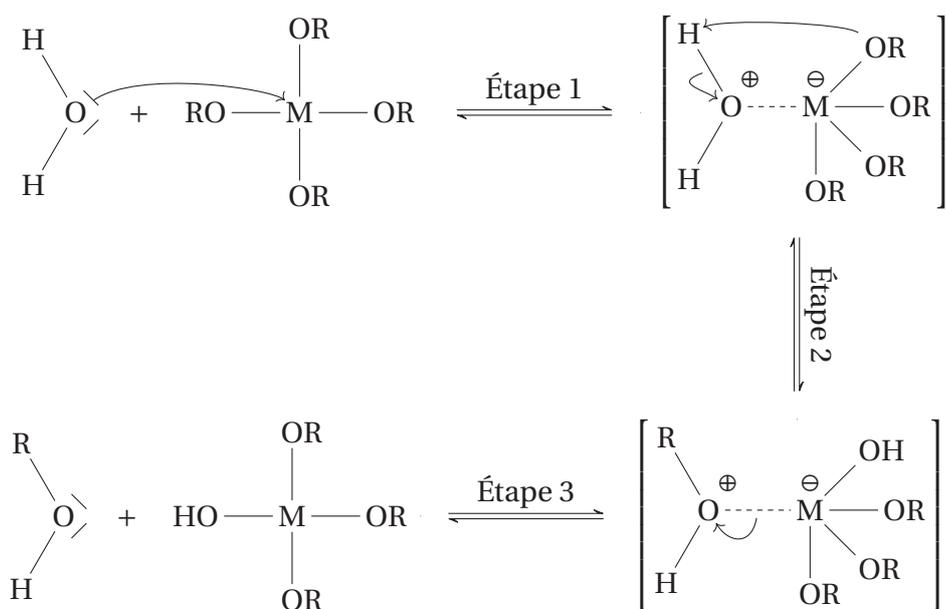


FIGURE 1.22 – Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse d'un alcoxyde métallique.

La figure 1.22 présente le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse d'un alcoxyde métallique [136]. L'étape 1 est caractérisée par l'attaque nucléophile de l'eau. Cette première

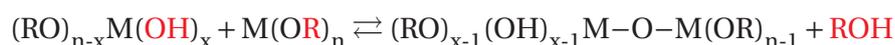
étape augmente le nombre de coordination du métal dans l'état de transition. L'étape 2 consiste à l'hydrolyse et au transfert dans l'état de transition d'un proton vers le groupe -OR chargé négativement. L'étape 3 est le départ du groupe ROH chargé positivement. Le processus d'hydrolyse sera d'autant plus efficace que le centre métallique sera électrophile. De même, le groupe partant doit être nucléofuge. Il en résulte une grande diversité de réactivité d'un précurseur à l'autre en fonction des groupes fonctionnels et de la sphère de coordination du précurseur.

### Réactions de condensation

Après hydrolyse, les groupements hydroxyles formés sont de bien meilleurs nucléophiles que les groupements alcoxydes. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse.

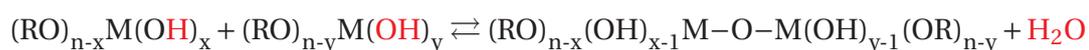
Ce processus commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Deux molécules partiellement hydrolysées peuvent être ensuite liées grâce à une réaction de condensation. Cette étape est particulièrement complexe et fait intervenir quatre grands mécanismes. L'alcoxolation et l'oxolation vont entraîner une augmentation provisoire de la coordination du métal. L'alcoolation et l'olation vont avoir lieu quand la coordination du métal n'est pas satisfaisante sous sa forme alcoxyde. Dans ce cas et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, un pont M-O-M peut être formé. Il s'agit d'une addition nucléophile entre un groupement OR ou OH chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.

**L'alcoxolation** est la réaction entre deux alcoxydes métalliques mais dont l'un seulement est partiellement hydrolysé :



Son mécanisme réactionnel représenté sur la figure 1.23 est semblable à celui de l'hydrolyse.

**L'oxolation** se produit entre deux précurseurs partiellement hydrolysés.



Le mécanisme présenté sur la figure 1.24 est identique au précédent si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau.

**L'olation** est un mécanisme qui nécessite la solvataion et une hydrolyse préalable d'un alcoxyde métallique comme représenté sur la figure 1.25.

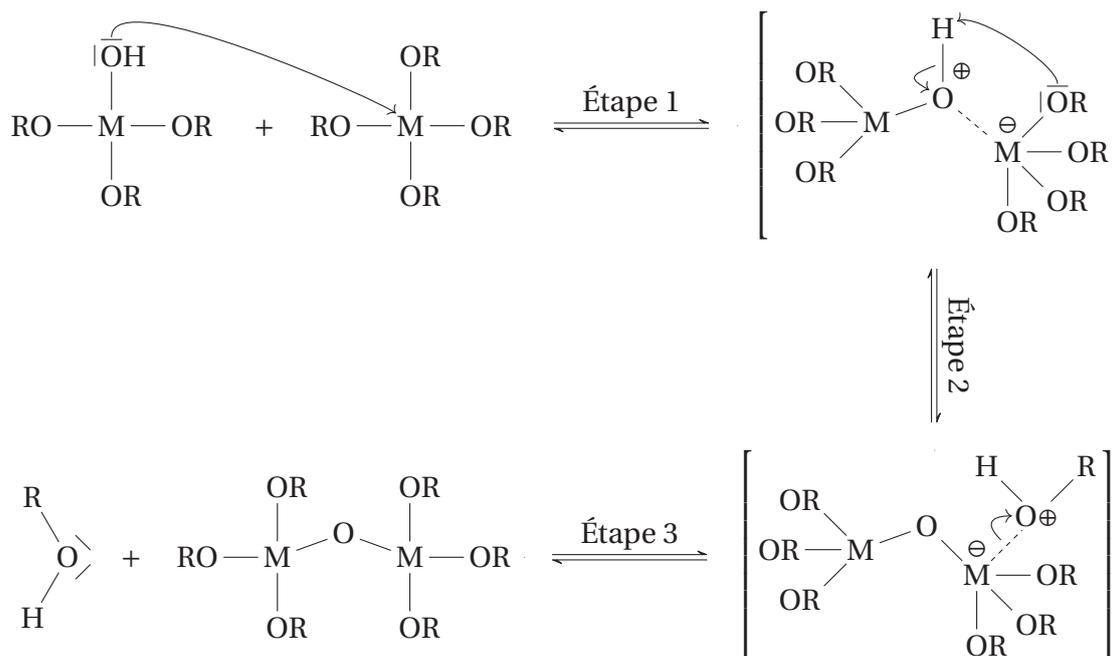


FIGURE 1.23 – Mécanisme d'alcoxolation.

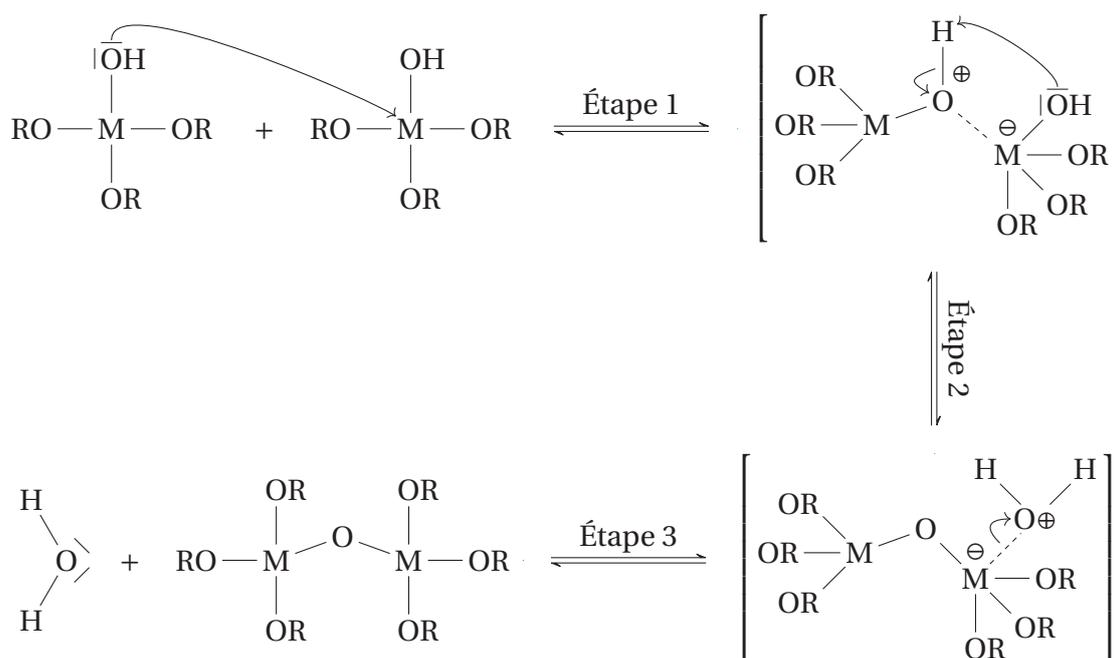


FIGURE 1.24 – Mécanisme d'oxolation.

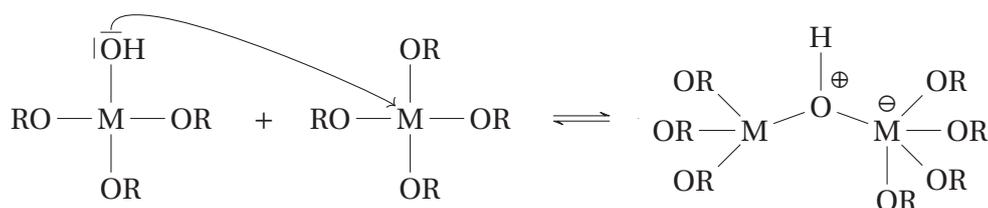
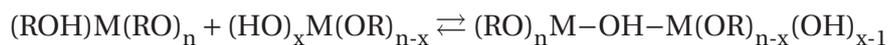


FIGURE 1.25 – Mécanisme d'olation.



Toutes ces réactions sont théoriquement réversibles via des processus de réestherification ou d'alcoolyse des ponts oxo mais en pratique elle se produit très rarement.

### 1.4.3 Les précurseurs alcoxydes pour la chimie douce (sol-gel et MOCVD)

Les principaux problèmes de volatilité (pour la décomposition en phase vapeur ou à pression atmosphérique), de solubilité (sol-gel, dépôt chimique en phase vapeur assisté par aérosol ou injection liquide) et de décomposition doivent être pris en compte lors du choix d'un précurseur chimique approprié. En outre, le choix entre une approche à deux sources (par exemple, des précurseurs séparés pour l'étain et l'oxygène) et une source unique (un précurseur fournissant tous les éléments du film final) doit être pris en compte. Un précurseur de source unique est une molécule inorganique qui contient tous les éléments souhaités pour la croissance d'un matériau, éventuellement avec la stœchiométrie souhaitée. Un tel composé moléculaire permet un bon contrôle de la composition en phase gazeuse jusqu'à la zone de dépôt et une simplification de la conception du réacteur et des conditions de traitement. L'idée attrayante d'utiliser des précurseurs à source unique contenant déjà une liaison chimique directe entre les éléments requis pour le matériau a été appliquée avec succès à la croissance de différents types de matériaux (les semi-conducteurs III-V [137], les films de nitrure d'aluminium [138]) et bien d'autres.

Que ce soient pour le sol-gel ou la CVD, les alcoxydes de titane  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  et  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  sont très largement majoritaires en raison de leur grande solubilité, volatilité et disponibilité commerciales. Pour l'étain, peu d'alcoxydes sont disponibles et seul  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  possède les propriétés physico-chimiques utilisables en sol-gel et MOCVD.

Quelle que soit la forme d'un processus CVD, les mêmes exigences relatives aux précurseurs s'appliquent généralement. Les caractéristiques d'un précurseur CVD « idéal » peut être résumées comme suit :

- une volatilité adéquate pour atteindre des taux de croissance acceptables à des températures d'évaporation modérées.
- une bonne stabilité pour que la décomposition ne se produise pas lors de l'évaporation.
- une « fenêtre » de température suffisamment grande entre l'évaporation et la décomposition pour le dépôt de film.
- une haute pureté chimique.

- une décomposition propre sans incorporation d'impuretés résiduelles sauf dans le cas d'un dopage.
- une bonne compatibilité entre précurseurs lors de la croissance de matériaux complexes.
- une longue durée de conservation.
- une fabrication facile avec un haut rendement et à faible coût.
- liquide plutôt que gazeux ou solide.
- non dangereux ou présentant un faible risque pour l'utilisateur.

La grande majorité des travaux sur le dépôt de couches minces de SnO<sub>2</sub> utilise des sources doubles, dans lesquelles la source d'oxygène est généralement O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O, bien que d'autres réactifs, comme par exemple MeOH et MeC(O)OEt, ont été rapportés. On note cependant que peu de composés d'étain inorganique ont une volatilité suffisante pour les dépôts CVD. Les différents précurseurs utilisés pour les dépôts d'oxyde d'étain sont : le dichlorure d'étain SnCl<sub>2</sub>, le tétrachlorure d'étain SnCl<sub>4</sub>, le diméthylchlorure d'étain (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, le tétraméthyle d'étain Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> et le monobutyltrichlorure d'étain n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SnCl<sub>3</sub>.

Le SnCl<sub>4</sub>, un liquide, est primordial parmi ceux-ci et a été utilisé conjointement avec O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O pour former des films de SnO<sub>2</sub>. Le Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> anhydre est le seul précurseur inorganique à source unique signalé pour l'élaboration d'oxyde d'étain, et l'absence de carbone dans le précurseur le rend particulièrement attractif.

Les alcoxydes d'étain, les β-dicétonates et les carboxylates ont été utilisées pour déposer du SnO<sub>2</sub>. Les alcoxydes Sn(II) et Sn(IV) ont tous les deux été exploités, bien que leur état d'oxydation inférieur donne lieu à des matériaux hybrides incorporant à la fois du Sn(0) et du Sn(IV). Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> constitue également un bon choix pour les dépôts de SnO<sub>2</sub>.

Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> synthétisé à partir de SnCl<sub>4</sub> et de LiNMe<sub>2</sub>, est un liquide volatil, stable à la chaleur, modérément sensible à l'air et utilisé dans les expériences d'APCVD<sup>7</sup> avec O<sub>2</sub>.

Parmi tous les dopants ajoutés à l'oxyde d'étain, l'indium et le fluor ont reçu le plus d'attention car ils génèrent des films de haute conductivité et une bonne transparence. La CVD est la méthode de choix pour les revêtements à grande échelle. Dans les procédures CVD à double source, le précurseur d'étain peut être SnMe<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub> ou Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> ainsi que soit F<sub>2</sub> [139], NH<sub>4</sub>F [140], HF [141], BrCF<sub>3</sub> [142] et d'autres fluorocarbures [143] ou CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H [144] comme sources de fluor ont été rapportés. Cependant, l'« activité » du fluor dans le réseau d'oxydes est parfois variable et dépend des conditions de dépôt. Les

---

7. Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique, ou *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*

approches permettant d'obtenir un film de dioxyde d'étain dopé avec du fluor à partir d'un précurseur à source unique sont moins courantes.

## 1.5 Objectifs de la thèse

Le projet OTHELLO<sup>8</sup> a pour objectif de contribuer à la mise en place de nanocomposites oxides de  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  pour des applications dans le domaine de l'énergie en tant que matériaux thermoélectriques. L'objectif principal est d'optimiser trois propriétés antagonistes clés des matériaux (coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique). De tels résultats dépendent fortement de la réalisation de la nano-structuration dans une céramique dense et d'une distribution homogène du dopant. Pour répondre à cette problématique, le projet a été décomposé en trois axes de recherche :

### 1. Synthétiser des nanomatériaux dopés de $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  sont deux semi-conducteurs de type N mais leurs conductivités électriques sont trop faibles pour répondre aux besoins de notre application. La conductivité électrique du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{SnO}_2$  sera accrue par dopage avec des ions donneurs tels que le  $\text{Nb}^{+5}$  et le  $\text{Ta}^{+5}$ . Le dopage sera réalisé par voie sol-gel de manière à assurer une distribution homogène du dopant dans le matériau.

### 2. Synthétiser des nanomatériaux sur-mesure et densifiés

La nano-structuration joue un rôle primordial dans l'optimisation de nanomatériaux. L'obtention d'une nanostructure engendrera une diffusion des phonons et donc une diminution de la conductivité thermique. En utilisant le frittage flash (SPS), nous pouvons réduire la température et le temps de frittage. Néanmoins, une étude du frittage et plus particulièrement l'effet de la pression et de la température est souhaitable. Cette étude sera d'une importance primordiale pour obtenir des matériaux denses et nanostructurés.

### 3. Planifier les relations nanostructures / propriétés thermoélectriques

La mise en relation directe des mesures thermoélectriques avec la nanostructure locale permettra de mieux comprendre le comportement local des phases et des interphases ainsi que de leur influence sur le transport électronique et thermique.

Parallèlement, une autre étude sera menée sur les précurseurs d'étain, de tantale et de lithium pour des applications MOCVD. Sur le plan commercial, seuls quelques composés sont disponibles mais malheureusement, ils possèdent pour la plupart un centre métallique insaturé (ils sont donc très réactifs), ils ne contiennent pas d'atome d'oxygène

---

8. *Oxide Thermoelectrics Nanostructured by Spinodal Decomposition*

(ce qui implique l'utilisation d'un gaz oxydant pour former l'oxyde). Dans le cas d'un dopage au fluor, l'utilisation de précurseurs très dangereux est nécessaire. À partir de cette évaluation, nous avons décidé de synthétiser et d'utiliser des ligands polyvalents et plus appropriés pour le développement de précurseurs d'étain, de tantale et de lithium pour des applications MOCVD. Pour répondre aux critères requis, ces ligands devraient être :

1. Suffisamment volumineux pour produire un monomère stable mais pas trop lourd pour présenter une volatilité suffisante. De plus, l'encombrement stérique joue également un rôle important sur la stabilité des liaisons métal-ligand et affecte donc le mécanisme de décomposition.
2. Chélatants pour favoriser une bonne stabilité thermique pendant le transport et une saturation de la sphère de coordination du métal afin d'éviter la dimérisation.
3. Thermiquement labiles pour faciliter la décomposition à basses températures de dépôt.

Sur la base de ces spécifications, notre objectif est d'établir des filiations entre la nature des groupes  $R_1$  et  $R_2$  sur le ligand (Figure 1.26) et la qualité / nature des dépôts par DLI-CVD<sup>9</sup>.

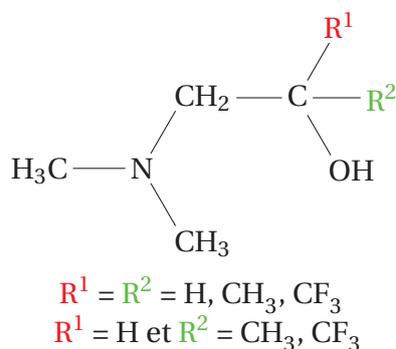


FIGURE 1.26 – Ligand utilisé pour l'étude de l'étain, du tantale et du lithium

Les  $\beta$ -amino-alcools présentent une réactivité élevée avec les alcoxydes métalliques et ils sont facilement préparés par ouverture d'un cycle époxyde par des amines. Nous avons donc modifié la position  $\alpha$  des  $\beta$ -amino-alcools afin de moduler les propriétés du ligand. En effet, nous avons supposé que l'augmentation de l'encombrement stérique en position  $\alpha$  des  $\beta$ -amino-alcools devrait inhiber la dimérisation et pousser les structures à être monomères. Par ailleurs en changeant la nature des groupements  $R^1$  et  $R^2$ , on peut d'une part modifier la densité électronique au niveau du métal et d'autre part incorporer du fluor et donc potentiellement obtenir des films de  $\text{SnO}_2$  dopés fluor.

9. Dépôt chimique en phase vapeur par injection direct de liquide ou *Direct Liquid Injection-Chemical Vapor Deposition*

## Bibliographie

- [1] T.J. Seebeck. Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. Number 70. 1822-1823. [7](#)
- [2] D.M. Rowe. CRC handbook of thermoelectrics. 1995. [7](#), [17](#), [22](#)
- [3] M. M. Gay-Lussac and Arago. Annales de chimie et de physique. Number 56. 1834. [8](#)
- [4] W. Thomson. IX.- On the dynamical theory of heat. Part V. Thermo-electric currents. Philosophical Magazine, 21(1) :123–171, 1857. [9](#)
- [5] Lord Rayleigh. XLIII. On the dynamical theory of heat. Part V. Thermo-electric currents. Philosophical Magazine, 20(125) :361–363, 1885. [9](#)
- [6] E. Altenkirch. On the effectiveness of the thermopile. Physikalische Zeitschrift, 10 :560–568, 1909. [10](#)
- [7] E. Altenkirch. Electrothermal cooling and reversible electric heating. Physikalische Zeitschrift, 12 :920–924, 1911. [10](#)
- [8] M. Cutler, J. F. Leavy, and R. L. Fitzpatrick. Electronic transport in semimetallic cerium sulfide. Physical review, 133(4A) :A1143–A1152, 1964. [13](#)
- [9] G.S. Nolas, J. Sharp, and H.J. Goldsmid. Thermoelectrics : basic principles and new materials developments. 2010. [13](#)
- [10] D.M. Rowe and C.M. Bhandari. Modern Thermoelectrics. 1983. [14](#)
- [11] J.P. Joule. On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat. Philosophical Magazine, 23(152) :263–276, 1843. [15](#)
- [12] D.M. Rowe. Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano. 2005. [17](#)
- [13] L.E. Bell. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. Science, 321(5895) :1457–1461, 2008. [17](#)
- [14] R. Bechtel. Radioisotope thermoelectric generator (RTG), 2010. [17](#)
- [15] C. Favarel. Optimisation de générateurs thermoélectriques pour la production d'électricité. [18](#)
- [16] D. Kurita, S. Ohta, and K. Sugiura. Carrier generation and transport properties of heavily Nb doped anatase TiO<sub>2</sub> epitaxial films at high temperatures. Journal of Applied Physics, 100(9) :096105 1–096105 3, 2006. [19](#), [52](#), [193](#)
- [17] T.M. Tritt and M.A. Subramanian. Thermoelectric materials, phenomena, and applications : A bird's eye view. MRS Bulletin, 31 :188, 2006. [19](#), [30](#)
- [18] Z. Tian, S. Lee, and G. Chen. A comprehensive review of heat transfer in thermoelectric materials and devices. Annual Review of Heat Transfer, 17, 2014. [19](#)
- [19] X. Zhang and L.-D. Zhao. Thermoelectric materials, energy conversion between heat and electricity. Journal of Materiomics, 1 :92–102, 2015. [19](#)

- [20] T.M. Tritt. Thermal conductivity : theory, properties, and applications. Plenum Publishers, 2004. [22](#)
- [21] G.S. Nolas, J. Sharp, and J. Goldsmith. Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Developments. Business Media, 2001. [22](#)
- [22] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S.B. Schujman. Semiconducting Ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications. Applied Physics Letters, 73(2) :178–180, 1998. [24](#), [32](#)
- [23] J. Callaway and H.C. Von Baeyer. Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity. Physical Review, 120(4) :1149, 1960. [24](#)
- [24] P.G. Klemens. Thermal resistance due to point defects at high temperatures. Physical Review, 119(2) :507, 1960. [24](#)
- [25] J.M. Worlock. Thermal conductivity in sodium chloride crystals containing silver colloids. Physical Review, 147(2) :636–643, 1966. [24](#)
- [26] O. Bourgeois and H. Guillou. Conduction électrique dans les solides - transport et propriétés physiques des électrons de conduction, 2011. [24](#)
- [27] G. Jeffrey Snyder and E. S. Toberer. Complex thermoelectric materials. Nature Materials, 7 :105–114, 2008. [27](#)
- [28] O. Yamashita and S. Tomiyoshi. Effect of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride compounds doped with various additives. Journal of Applied Physics, 95(1) :161–169, 2004. [26](#)
- [29] H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde, and G. Jeffrey Snyder. Heavily doped p-type PbSe with high thermoelectric performance : An alternative for PbTe. Advanced Materials, 23(11) :1366–1370, 2011. [27](#)
- [30] B. A. Cook, M. J. Kramer, X. Wei, J. L. Haringa, and E. M. Levin. Nature of the cubic to rhombohedral structural transformation in  $(\text{AgSbTe}_2)_{15}(\text{GeTe})_{85}$  thermoelectric material. Journal of Applied Physics, 101(5) :053715, 2007. [27](#)
- [31] L.D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. Physical Review B, 47(19) :12727–12731, 1993. [28](#)
- [32] L.D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Thermoelectric figure of merit of a one dimensional conductor. Physical Review B, 47(24) :16631–16634, 1993. [28](#)
- [33] A. Chernatynskiy, D. R. Clarke, and S. R. Phillpot. Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology. 3 edition. [28](#)
- [34] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B O’Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. Nature, 413 :597–602, 2001. [28](#), [200](#)
- [35] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumbar, and P. Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. Nature, 451 :163–168, 2008. [28](#)

- [36] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen. Bulk nanostructured thermoelectric materials : current research and future prospects. *Energy and Environmental Science*, 2 :466–479, 2009. 28
- [37] S. Mishra, E. Jeanneau, S. Mangematin, H. Chermette, M. Poor Kalhor, G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Le Floch, S. Pailhes, and S. Daniele. A convenient and quantitative route to Sn(IV)-M [M = Ti(IV), Nb(V), Ta(V)] heterobimetallic precursors for dense mixed-metal oxide ceramics. *Dalton Transactions*, 44 :6848–6862, 2015. 29, 181, 182
- [38] G. Bouzerar, S. Thébaud, R. Bouzerar, S. Pailhès, and C. Adessi. Absence of confinement in  $(\text{SrTiO}_3)/(\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3)$  superlattices. *Physical Review Materials*, 2(3) :035402, 2018. 29
- [39] S. Thébaud, C. Adessi, S. Pailhès, and G. Bouzerar. Boosting the power factor with resonant states : A model study. *Physical Review B*, 96(7) :075201, 2017. 29
- [40] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, Yamanaka S., and G. Jeffrey Snyder. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 321(5888) :554–557, 2008. 29
- [41] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura. Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals. *Physical review B Condensed Matter*, 56(20) :R12685–R12687, 1997. 30
- [42] M. Jansen and R. Hoppe. Notiz zur kenntnis der oxocobaltate des natriums. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 408(2) :104–106, 1974. 30
- [43] J. Molenda, C. Delmas, and P. Hagenmuller. Electronic and electrochemical properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$  cathode. *Solid State Ionics*, 9 and 10 :431–436, 1983. 30
- [44] T. Tanaka, S. Nakamura, and S. Lida. Observation of distinct metallic conductivity in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . *Japanese Journal of Applied Physics*, 33 - Part 2(4B) :581–582, 1994. 30
- [45] H. Yakabe, K. Kikuchi, I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura. Thermoelectric properties of transition metal oxide  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  system. *16th International Conference on Thermoelectric*, pages 523–527, 1997. 30
- [46] I. Terasaki, I. Tsukada, and Y. Iguchi. Impurity-induced transition and impurity-enhanced thermopower in the thermoelectric oxide  $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ . *Physical Review B*, 65 :195106, 2002. 30
- [47] K. Takahata, Y. Iguchi, D. Tanaka, and T. Itoh. Low thermal conductivity of the layered oxide  $(\text{Na,Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$  : Another example of a phonon glass and an electron crystal. *Physical Review B*, 61(19) :12551–12555, 2000. 30
- [48] J. Tang, W. Wang, G.L. Zhao, and Q. Li. Colossal positive seebeck coefficient and low thermal conductivity in reduced  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(20) :205703, 2009. 31, 51

- [49] A. Bally. Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1991. [31](#)
- [50] H. Ohta. Thermoelectrics based on strontium titanate. Materials Today, 10(10) :44–49, 2007. [31](#), [54](#)
- [51] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, and Y. Tokura. Large thermoelectric response of metallic perovskites :  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  ( $0 < x < 0.1$ ). Physical Review B, 63(11) :113104, 2001. [31](#)
- [52] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, and K. Koumoto. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  single crystals. Journal of Applied Physics, 97(3) :034106, 2005. [31](#)
- [53] T. Tsubota. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion. Journal of Materials Chemistry, 7(1) :85–90, 1997. [31](#)
- [54] M. Ohtaki, K. Araki, and K. Yamamoto. High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics. Journal of Electronic Materials, 38(7) :1234–1238, 2009. [31](#)
- [55] D. Flahaut, R. Funahashi, K. Lee, H. Ohta, and K. Koumoto. Effect of the Yb substitutions on the thermoelectric properties of  $\text{CaMnO}_3$ . ICT'06, 25th International Conference on Thermoelectrics, 2006. [31](#)
- [56] G.J. Xu, R. Funahashi, Q. Pu, B. Liu, Wang G. Tao, R., and Z. Ding. High-temperature transport properties of Nb and Ta substituted  $\text{CaMnO}_3$  system. Solid State Ionics, 171(1-2) :147–151, 2004. [31](#)
- [57] Y. Dong, P. Puneet, T. M. Tritt, and G. S. Nolas. High-temperature thermoelectric properties of p-type skutterudites  $\text{Yb}_x\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ . physica status solidi, 7(6) :418–420, 2013. [31](#)
- [58] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen. Multiple filled skutterudites : High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. Journal of the American Chemical Society, 133 :7837–7846, 2011. [32](#)
- [59] K. Kishimoto, K. Akai, N. Muraoka, T. Koyanagi, and M. Matsuura. Synthesis and thermoelectric properties of type-I clathrate  $\text{Ge}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$ . Appl. Phys. Lett, 89(17), 2006. [32](#)
- [60] M. Beekman and G.S. Nolas. Synthesis and thermal conductivity of type II clathrates. Physica B, 383 :111, 2006. [32](#)
- [61] A. Russell. The mineralogical magazine and journal of the mineralogical society. The mineralogical magazine, (229) :617–624, 1955. [33](#)
- [62] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 238 :37–38, 1972. [33](#)

- [63] Y. X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G. J. Wan, X. B. Tian, R. K. Y. Fu, and P. K. Chu. Structure and properties of biomedical TiO<sub>2</sub> films synthesized by dual plasma deposition. *Surface and Coatings Technology*, 156 :295–300, 2002. [33](#)
- [64] W.B. Allan and L.G. Bousquet. Method of making titanium dioxide, 1939. [34](#)
- [65] M. Matsui, M. A. Strano, and K. Kalanar-Zadeh. Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO<sub>2</sub>. *Mol. Simul.*, 6(4-6) :239–244, 1991. [35](#)
- [66] H. Zhang and J.F. Banfield. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry*, 8(9) :2073–2076, 1998. [35](#)
- [67] H. Zhang and J.F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates insights from TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15) :3481–3487, 2000. [35](#)
- [68] D.-W. Kim, N. Enomoto, and Z.-E. Nakagawa. Molecular dynamic simulation in titanium dioxide polymorphs : Rutile, brookite, and anatase. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(4) :1095–1099, 1996. [35](#)
- [69] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.*, 46(4) :855–874, 2011. [35](#), [37](#), [170](#)
- [70] P.G. Wahlbeck and P.W. Gilles. Reinvestigation of the phase diagram for the system titanium-oxygen. *Journal of The American Ceramic Society*, 49(4) :180–183, 1996. [35](#)
- [71] F. Walsh and R. G. A. Wills. The continuing development of magnéli phase titanium sub-oxides and ebonex electrodes. *Electrochimica Acta*, 55 :6342–6351, 2010. [36](#)
- [72] M. Kassir. Modification contrôlée des propriétés cristalochimiques et physico-chimiques de matériaux nanostructurés à base de TiO<sub>2</sub> pour la maîtrise des propriétés photocatalytiques. [37](#)
- [73] J.F. Marucco, B. Poumellec, J. Gautron, and P. Lemasson. Thermodynamic properties of titanium dioxide, niobium dioxide and their solid solutions at high temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(6) :709–717, 1985. [36](#)
- [74] W. Gopel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schafer, and G. Rocker. Surface defects of TiO<sub>2</sub>(110) : A combined XPS, XAES and ELS study. *Surface Science*, 139(2) :333–346, 1984. [36](#)
- [75] Roel vand de Krol and Michael Grätzel, editors. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, volume 102. Springer US. [40](#), [41](#)
- [76] E. Stoyanov, F. Langenhorst, and G. Steinle-Neumann. The effect of valence state and site geometry on Ti L<sub>3,2</sub> and O K electron energy-loss spectra of Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> phases. *American Mineralogist*, 92(4) :577–586, 2007. [40](#)
- [77] D. W. Fischer. X-Ray band spectra and molecular-orbital structure of rutile TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B Solid State*, 5(11) :4219–4226, 1972. [40](#)

- [78] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Wooldley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, and A. A. Sokol. Band alignment of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$ . Nature Materials, 12 :798–801, 2013. [41](#)
- [79] D. Morris, Y. Dou, J. Rebane, and Egdell R. G. Mitchell, C. E. J. and. Photoemission and stm study of the electronic structure of Nb-doped  $\text{TiO}_2$ . Physical Review B, 61(20) :13 445–13 457, 2000. [41](#), [42](#)
- [80] F.A. Kröger and H.J. Vink. Relations between the concentrations of imperfections in solids. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 5(3) :208–223, 1958. [44](#)
- [81] L. R. Sheppard, T. Bak, and J. Nowotny. Metallic  $\text{TiO}_2$ . Physica Status Solidi (a), 203(11) :R85–R87, 2006. [47](#)
- [82] T.G. Babich et al. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 33(4), 1988. [47](#), [48](#)
- [83] D. Garcia and D. Speidel. Reexamination of the system  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ . Journal of the American Ceramic Society, 55(6) :322, 1972. [49](#), [180](#), [181](#)
- [84] Q. He, Q. Hao, G. Chen, B. Poudel, X. Wang, and Z. Ren. Thermoelectric property studies on bulk  $\text{TiO}_x$  with x from 1 to 2. Appl Phys Lett, 91(5), 2007. [50](#), [52](#)
- [85] Y. Lu and K. Hirohashi, M. ans Sato. Thermoelectric properties of non-stoichiometric titanium dioxide  $\text{TiO}_{2-x}$  fabricated by reduction treatment using carbon powder. Materials Transactions, 47(6) :1449–1452, 2006. [50](#), [136](#)
- [86] I. Tsuyumoto, T. Hosono, and M. Murata. Thermoelectric power in nonstoichiometric orthorhombic titanium oxides. Journal of the American Ceramic Society, 89(7) :2301–2303, 2006. [50](#)
- [87] A. Bentien, S. Johnsen, G. K. H. Madsen, B. B. Iversen, and F. Steglich. Colossal seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor  $\text{FeSb}_2$ , journal = Europhysics Letters, year = 2007, volume = 80, number = 1, pages = 17008,. [51](#)
- [88] Y. Liu, C. Ou, J. Hou, and H. Zhu. Effect of coated  $\text{TiO}_2$  nano-particle on thermoelectric performance of  $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  ceramics. Journal of Alloys and Compounds, 531 :5–9, 2012. [51](#), [193](#)
- [89] H. Liu, H. Ma, T. Su, Y. Zhang, B. Sun, B. Liu, L. Kong, B. Liu, and X. Jia. High-thermoelectric performance of  $\text{TiO}_{2-x}$  fabricated under high pressure at high temperatures. Journal of Materiomics, 3 :286–292, 2017. [51](#), [153](#), [193](#)
- [90] P. J. D. Lindan and Harrison N. M. First-principles spin-polarized calculations on the reduced and reconstructed  $\text{TiO}_2$  (110) surface. Physical Review B, 55(23) :15919–15927, 1997. [52](#)
- [91] L. Miao, S. Tanemura, R. Huang, C. Y. Liu, C. M. Huang, and G. Xu. Large seebeck coefficients of protonated titanate nanotubes for high temperature thermoelectric conversion. Applied Materials and Interfaces, 2(8) :2355–2359, 2010. [52](#), [193](#)

- [92] L. R. Sheppard, T. Bak, and J. Nowotny. Electrical properties of niobium-doped titanium dioxide. 3. Thermoelectric power. *J. Phys. Chem. C*, 112 :611–617, 2008. [52](#)
- [93] L. R. Sheppard, T. Bak, and J. Nowotny. Electrical properties of niobium-doped titanium dioxide. 1. Defect disorder. *J. Phys. Chem. C*, 110 :22447–22454, 2006. [52](#)
- [94] M. Itakura, N. Niizeki, H. Toyoda, and H. Iwasaki. Hall effect and thermoelectric power in semiconductive TiO<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*, 6(3) :311–317, 1967. [52](#), [53](#), [155](#), [158](#)
- [95] G. Sahasrabudhe, J. Krizan, S. L. Bergman, R. J. Cava, and J. Schwartz. Million-fold increase of the conductivity in TiO<sub>2</sub> rutile through 3% niobium incorporation. *Chemistry of Materials*, 28(11) :3630–3633, 2016. [53](#), [142](#)
- [96] K. Sakata. Study of the phase transition in Nb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 26 :1067, 1969. [53](#), [142](#), [144](#)
- [97] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, and R. Funahashi. Oxide thermoelectric materials : A nanostructuring approach. *Annual Reviews of Materials Research*, 40 :363–394, 2010. [54](#)
- [98] S. Ohta and T. Nomura. Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> epitaxial film at high temperature. *Applied Physics Letters*, 87(9) :092108–1 à 092108–3, 2005. [54](#)
- [99] H. Muta, A. Leda, K. Kurosaki, and S. Yamanaka. Substitution effect on the thermoelectric properties of alkaline earth titanate. *Materials Letters*, 58(30) :3839–3980, 2004. [54](#)
- [100] H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka. Thermoelectric properties of doped BaTiO<sub>3</sub>–SrTiO<sub>3</sub> solid solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 368(1-2) :22–24, 2004. [54](#)
- [101] W. Hamd. *Élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>*. PhD thesis, Université de Limoges, 2009. [54](#)
- [102] P. G. (auth.) Harrison and P. J. (eds.) Smith. *Chemistry of Tin*. Springer Netherlands, 2 edition. [55](#)
- [103] M. J. Fuller and M. E. Warwick. The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin(IV) oxide. *Journal of Catalysis*, 29 :441–450, 1973. [55](#)
- [104] P. Mars and D. W. Van Krevelen. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 3 :41–59, 1954. [55](#)
- [105] M. Batzill and U. Diebold. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79 :47–154, 2005. [55](#)
- [106] J. F. Wager. Transparent electronics. *Science*, 300(5623) :1245–1246, 2003. [55](#)
- [107] R. E. Presley, C. L. Munsee, C.-H. Park, D. Hong, J. F. Wager, and D. A. Keszler. Tin oxide transparent thin-film transistors. *Journal of Physics D Applied Physics*, 37(20) :2810–2813, 2004. [55](#)

- [108] W. Gopel. Chemisorption and charge transfer at ionic semiconductor surfaces : implications in designing gas sensors. Progress in Surface Science, 20 :9–103, 1985. 55
- [109] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements. Sensors and Actuators B : Chemical, 3(2) :147–155, 1991. 55
- [110] N. Yamazoe. Effects of additives on semiconductor gas sensors. Sensors and Actuators, 4 :283–289, 1983. 55
- [111] T. Yamanaka, R. Kurashima, and J. Mimaki. X-ray diffraction study of bond character of rutile-type SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>. Zeitschrift für Kristallographie, 215 :424–428, 2000. 56
- [112] G. McCarthy and J.M. Welton. X-ray diffraction data for SnO<sub>2</sub>. An illustration of the new powder data evaluation methods. Powder Diffraction, 4(3) :156–160, 1989. 56
- [113] C. Kiliç and A. Zunger. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO<sub>2</sub>. Physical Review Letters, 88(9) :095501–1 à 095501–4, 2002. 57
- [114] Z. W. Chen, Z. Jiao, M. H. Wu, C. H. Shek, C. M. L. Wu, and J. K. L. Lai. Microstructural evolution of oxides and semiconductor thin films. Progress in Materials Science, 56(7) :901–1029, 2011. 57
- [115] M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, and J. Szuber. XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO<sub>2</sub> thin films after oxidation. Thin Solid Films, 490(1) :36–42, 2005. 57
- [116] C. Terrier, J. P. Chatelon, and J. A. Roger. Sb-doped SnO<sub>2</sub> transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique. Thin Solid Films, 263(1) :37–41, 1995. 57
- [117] A. Messad, J. Bruneaux, H. Cachet, and M. Froment. Analysis of the effects of substrate temperature, concentration of tin chloride and nature of dopants on the structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub> films. Journal of Materials Science, 29 :5095–5103, 1994. 57
- [118] C. Agashe and S. S. Major. Effect of heavy doping in SnO<sub>2</sub>:F films. Journal of Materials Science, 31 :2965–2969, 1996. 57
- [119] B. Stjerna, E. Olsson, and C. G. Granqvist. Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo. Journal of Applied Physics, 76(6) :3797–3817, 1994. 58
- [120] A. Muthukumar, G. Rey, G. Giusti, V. Consonni, E. Appert, H. Roussel, A. Dakshnamoorthy, and D. Bellet. Fluorine doped tin oxide (FTO) thin film as transparent conductive oxide (TCO) for photovoltaic applications. AIP Conference Proceedings, 1512(1) :710–711, 2013. 58

- [121] I. Saadeddin, H. S. Hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugere, M. A. Subramanian, and G. Campet. Simultaneous doping of Zn and Sb in SnO<sub>2</sub> ceramics enhancement of electrical conductivity. J. Solid State Sciences, 8 :7–13, 2006. 58, 59
- [122] T. Tsubota et al. Thermoelectric properties of SnTiSbO<sub>2</sub> ceramics. J. Alloys Compounds, 463 :288–293, 2008. 58, 59, 193
- [123] S. Yanagiya, N. V. Nong, J. Xu, M. Sonne, and N. Pryds. Thermoelectric properties of SnO<sub>2</sub> ceramics doped with Sb and Zn. Journal of Electronic Materials, 40(5) :674–678, 2011. 58, 193
- [124] T. Tsubota. Improvement of thermoelectric performance for sb-doped SnO<sub>2</sub> ceramics material by addition of Cu as sintering additive. Journal of Electronic Materials, 43(9) :3567–3574, 2014. 58
- [125] S. Yanagiya. Thermoelectric properties of SnO<sub>2</sub>-based ceramics doped with Nd, Hf or Bi. 9th European Conference on Thermoelectrics, 1449 :327–330, 2012. 58
- [126] M. Ebelmen. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers, volume 16. 1846. Annales de Chimie et de Physique. 60
- [127] W. Geffcken and E. Berger. Änderung des reflexionsvermögens optischer gläser, 1939. 60
- [128] R. Roy. Gel route to homogeneous glass preparation. Journal of the American Ceramic Society, 52(6) :344, 1969. 60
- [129] R. Roy. Classification of non-crystalline solids. Journal of Non-Crystalline Solids, 3(1) :33–40, 1970. 60
- [130] G.J. McCarthy and R. Roy. Gel route to homogeneous glass preparation : II, gelling and desiccation. Journal of the American Ceramic Society, 54(12) :639–640, 1971. 60
- [131] G.J. McCarthy, R. Roy, and J.M. McKay. Preliminary study of low-temperature “glass” fabrication from noncrystalline silicas. Journal of the American Ceramic Society, 54(12) :637–638, 1971. 60
- [132] K.S. Mazdiasni, R.T. Dolloff, and J.S. Smith. Preparation of high-purity submicron barium titanate powders. Journal of the American Ceramic Society, 52(10) :523–526, 1969. 60
- [133] C.J. Brinker and G.W. Scherer. Sol-gel Science : the Physics and Chemistry of Sol-Gel processing. •, 1990. 60
- [134] L.L. Hench and J.K. West. The sol-gel process. Chemical reviews, 90(1) :33–72, 1990. 61
- [135] D.C. Bradley. Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials. Chemical Reviews, 89(6) :1317–1322, 1989. 61

- [136] S. Sallard. Études électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels. PhD thesis, École Normale Supérieure de Cachan, 2004. 62
- [137] A. H. Cowley and R. A. Jones. Single-source III-V precursors : A new approach to gallium arsenide and related semiconductors. Angewandte Chemie International Edition, 28(9) :1208–1215, 1989. 65
- [138] H. E. Fisher, D. J. Larkin, and L. V. Interrante. Fiber coatings derived from molecular precursors. MRS Bulletin, 16(4) :59–65, 1991. 65
- [139] H. L. Ma, D. H. Zhang, S. Z. Win, S. Y. Li, and Y. P. Chen. Electrical and optical properties of F-doped textured SnO<sub>2</sub> films deposited by APCVD. Solar Energy Materials and Solar Cells, 40(4) :371–380, 1996. 66
- [140] K. H. Yoon and J. S. Song. Properties of fluorine-doped SnO<sub>2</sub> films prepared by the pyrosol deposition method. Solar Energy Materials and Solar Cells, 28(4) :317–327, 1993. 66
- [141] A. K. Saxena, R. Thangaraj, S. P. Singh, and O. P. Agnihotri. SnO<sub>2</sub>:F films synthesized by chemical vapour deposition technique using hydrofluoric acid as doping material. Bull. Mater. Sci., 8(3) :315–318, 1986. 66
- [142] J. Proscia and R. G. Gordon. Properties of fluorine-doped tin oxide films produced by atmospheric pressure chemical vapor deposition from tetramethyltin, bromotrifluoromethane and oxygen. Thin Solid Films, 214(2) :175–187, 1992. 66
- [143] D. Bélanger, J. P. Dodelet, B. A. Lambos, and J. I. Dickson. Thickness dependence of transport properties of doped polycrystalline tin oxide films. J. Electrochem. Soc., 132(6) :1298–1405, 1985. 66
- [144] P. Ruzakowski Athey, F. K. Urban III, and P. H. Holloway. Use of multiple analytical techniques to confirm improved optical modeling of SnO<sub>2</sub>:F films by atomic force microscopy and spectroscopic ellipsometry. Journal of Vacuum Science and Technology B, 14(6) :3436–3444, 1996. 66

# Chapitre 2

## Techniques et méthodes expérimentales

« *Courage is going from failure to failure without losing enthusiasm.*  
»

---

Winston Churchill

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>81</b>
<b>2.2</b>	<b>Synthèse et caractérisation des précurseurs</b>	<b>81</b>
2.2.1	La synthèse des composés	81
2.2.2	Caractérisation des composés organométalliques	82
<b>2.3</b>	<b>Caractérisation des nanopoudres</b>	<b>85</b>
2.3.1	Analyse élémentaire des nanopoudres	85
2.3.2	Analyse granulométrique	85
<b>2.4</b>	<b>Densification des composés</b>	<b>87</b>
2.4.1	Le frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering)	87
2.4.2	Préparation des échantillons pour les caractérisations	90
<b>2.5</b>	<b>Caractérisation structurale</b>	<b>90</b>
2.5.1	Diffraction des rayons X	90
2.5.2	Détermination de la masse volumique des matériaux	95
2.5.3	La microscopie électronique à balayage (MEB)	99
2.5.4	La microscopie électronique en transmission (MET)	100
<b>2.6</b>	<b>Caractérisation des propriétés thermoélectriques</b>	<b>101</b>
2.6.1	Résistivité et pouvoir thermoélectrique	101
2.6.2	Conductivité thermique par la méthode Laser Flash	105
<b>2.7</b>	<b>Élaboration et caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub></b>	<b>112</b>
2.7.1	Procédé d'élaboration des dépôts : DLI-CVD	112
2.7.2	Influence des conditions de dépôt sur la vitesse de croissance des couches par CVD	114

---

2.7.3 Paramètres de dépôt . . . . .	117
2.7.4 Éllipsométrie . . . . .	118
2.7.5 Microscope à force atomique . . . . .	118
<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>119</b>

---

## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter le processus d'obtention d'un matériau et comment caractériser à la fois sa structure et ses propriétés de transport. Dans un premier temps, nous nous pencherons sur les méthodes de synthèse des précurseurs. Nous verrons ensuite la méthode de mise en forme des nanopoudres ainsi que les moyens mis en œuvre pour les caractériser. Dans un second temps, nous présenterons les différents appareils nécessaires pour préparer et pour caractériser les matériaux thermoélectriques. La partie se rapportant au frittage sera particulièrement développée afin de mieux appréhender la suite du manuscrit. Et enfin, nous présenterons la technique mise en œuvre pour l'élaboration de nos dépôts.

## 2.2 Synthèse et caractérisation des précurseurs

### 2.2.1 La synthèse des composés

Les alcoxydes utilisés comme précurseurs pour la synthèse des nanopoudres sont des produits sensibles à l'air. Ainsi, la plupart des travaux de synthèse présentés dans ce document requièrent des conditions réactionnelles strictement dépourvues d'oxygène ou d'humidité. Ce qui nécessite donc l'utilisation d'équipements appropriés.

La boîte à gants permet à l'expérimentateur de préparer et de conserver ses échantillons dans une atmosphère d'azote. Cet outil donne l'avantage de pouvoir préparer et manipuler les composés sensibles à l'air. Elle est généralement composée d'un espace de travail, de plusieurs antichambres permettant l'introduction de matériel et d'une pompe à vide. La boîte à gants a notamment été utilisée pour la préparation des creusets en aluminium pour les analyses thermiques des composés.

L'ensemble des manipulations a été effectué sur une double rampe à vide/argon en utilisant de la verrerie adaptée. Cette double rampe à vide/argon est également appelée ligne Schlenk. Elle facilite tout type de manipulation du composé à l'extérieur de la boîte à gants et permet de manipuler ces réactions sous atmosphère inerte (Argon). Par exemple, il est possible d'effectuer l'évaporation des solvants ainsi que la purification des composés en tube de Schlenk. Cette dernière est composée de valves à vide et à argon utilisées pour purger ou évaporer les solvants. Des pièges à solvants maintenus dans l'azote liquide permettent de conserver l'intégrité de la pompe à vide en condensant les vapeurs avant leur entrée dans la pompe.

Avant chaque manipulation, l'ensemble de la verrerie est lavé, séché et conservé dans une étuve à environ 90°C. La verrerie est, avant chaque manipulation, dégazée sous vide

de façon à ce que l'eau adsorbée à la surface du verre ne soit pas à l'origine d'une l'hydrolyse précoce.

## 2.2.2 Caractérisation des composés organométalliques

### La résonance magnétique nucléaire en phase liquide (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN<sup>1</sup>) ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker Advance à une fréquence de 400 MHz. Le benzène-d<sub>6</sub> est le solvant utilisé dans la plupart des analyses. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont rapportés en ppm<sup>2</sup> par rapport au déplacement chimique caractéristique du solvant deutéré. Les signaux sont rapportés comme m (multiplet), s (singulet), d (doublet), dd (doublet de doublet), t (triplet), q (quadruplet), br s (large singulet). Les constantes de couplage sont rapportées en hertz (Hz).

### Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG<sup>3</sup>) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. L'appareil utilisé pour cette étude était une Mettler Toledo TGA/DSC 1 MX1 STARe System de Mettler Toledo. Lors de la préparation des échantillons, nous avons suivi la procédure suivante.

Des creusets en aluminium standard de 100  $\mu$ L avec couvercle sont pesés sur une balance de haute précision ( $10^{-3}$  mg) puis ils sont introduits dans la boîte à gants sous atmosphère d'azote. Dans la boîte à gants, entre 5 et 10 mg de produit ont été placés dans le fond du creuset, le couvercle est ajouté, puis le creuset entier est scellé à l'aide d'une presse spéciale fournie par Mettler Toledo et enfin les échantillons sont retirés de la boîte à gants. Les échantillons sont à nouveau pesés sur la balance de haute précision. Les analyses ont lieu sous une atmosphère d'argon avec un débit permanent dans la thermobalance de 20 cm<sup>3</sup> par minute auquel il faut ajouter un débit de 30 cm<sup>3</sup> par minute programmé par la méthode thermique. Au début de l'analyse, le couvercle est percé par une aiguille puis le programme commence par un palier de 4 minutes à 25°C suivi d'une vitesse de chauffage de 5°C par minute jusqu'à 600°C. Les signaux de DSC<sup>4</sup> n'ont pas été enregistrés.

---

1. Résonance Magnétique Nucléaire

2. Partie par million ou *Parts-Per-Million*

3. Analyse ThermoGravimétrique

4. Calorimétrie différentielle à balayage, ou *Differential Scanning Calorimetry*

La stabilité thermique d'un précurseur est également importante. Alors que la majorité des processus CVD<sup>5</sup> est activé thermiquement, la décomposition du précurseur doit se produire au niveau ou à proximité du substrat. Par conséquent, la température de décomposition du précurseur doit se produire dans une fenêtre qui permet un transport efficace vers la chambre de dépôt, mais doit être suffisamment basse pour ne pas endommager le substrat. Une indication de la stabilité thermique d'un composé peut être obtenue par analyse thermogravimétrique. La température notée « onset » sur la figure 2.1 indique la température de début de perte de masse associée soit à une décomposition thermique, soit à une volatilisation, ou une combinaison des deux [1].

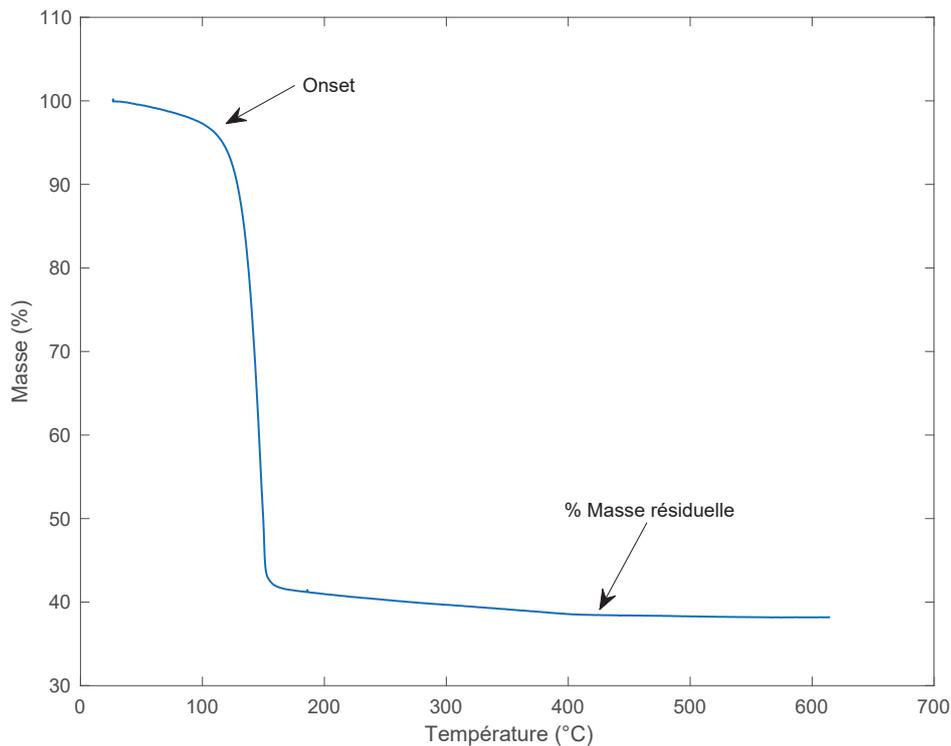


FIGURE 2.1 – Exemple de tracé d'une courbe d'analyse thermogravimétrique.

### Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR<sup>6</sup> est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Elle révèle la nature des fonctions et des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique.

5. Dépôt chimique en phase vapeur, ou *Chemical Vapor Deposition*

6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ou *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche infrarouge ( $15600\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge ( $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$ ) et l'infrarouge lointain ( $400\text{ cm}^{-1}$  -  $40\text{ cm}^{-1}$ ). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Les vibrations fondamentales des molécules étudiées sont situées entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . Cette région sera particulièrement analysée dans ce travail. L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge permet l'identification de composés à partir de tables de référence.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un appareil Bruker Vector 22 et le logiciel Opus. La chambre de fonctionnement est maintenue sous  $\text{N}_2$  avec un débit de gaz constant. Les échantillons sensibles à l'humidité ont été préparés sous flux d'argon entre deux pastilles de KBr contenant du Nujol (huile de paraffine séchée sur tamis moléculaires de  $3\text{ \AA}$ ). Les données sont rapportées comme suit : forme (large ou non), intensité (s = forte, m = moyenne, w = faible et vw = très faible) et l'assignation.

### **Diffraction des rayons X sur monocristal en chambre de Laue**

La diffraction des rayons X sur monocristal est une technique qui permet de faire diffracter les plans cristallins dans le monocristal grâce à un faisceau de rayons X monochromatique. En effet, lorsqu'un cristal est suffisamment grand et que ses faces sont bien formées, il est possible de reconnaître les directions cristallographiques si l'on connaît les indices de Miller des faces du cristal. Cependant dans de nombreux cas la détermination de l'orientation d'un monocristal, ou d'une coupe cristalline, nécessite une diffraction en chambre de Laue. Cette technique consiste à faire diffracter un grand nombre de plans cristallins simultanément d'un cristal fixe sur tête goniométrique et à comparer le cliché de diffraction obtenu sur un détecteur plan (film photographique, plaque photosensible, caméra CCD, etc...) avec un cliché de diffraction calculé [2]. Lorsqu'un faisceau monochromatique tel qu'émis par la raie  $K_\alpha$  du molybdène entre en condition de diffraction par un cristal, il y a diffraction d'un certain nombre de plans réticulaires qui croisent la sphère d'Ewald dans l'espace réciproque.

Les analyses ont été réalisées et traitées par le Dr. Erwann Jeanneau au centre de diffractométrie Henri Longchamps à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) de Lyon. Afin de collecter un maximum de taches de diffraction correspondant aux plans interréticulaires présents, cristal et détecteur se déplacent selon une géométrie appelée « 4 cercles », ce qui permet de couvrir une grande partie de l'espace réciproque. Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles de type Gemini-S de chez Agilent Technologies, équipé d'un détecteur CCD Atlas. Le rayonnement X provient de la raie  $K_\alpha$  du molybdène d'une longueur d'onde  $\lambda =$

0,71073 Å. Les intensités ont été collectées à 100 K. La correction d'absorption et la réduction des données collectées ont été effectuées avec le programme CrysAlis Pro [3]. Ce dernier processus permet d'éliminer les taches mesurées plusieurs fois (plans de diffraction équivalents par symétrie) après avoir calculé leur intensité moyenne. L'affinement de structure a été réalisé grâce au logiciel Crystals [4].

## 2.3 Caractérisation des nanopoudres

### 2.3.1 Analyse élémentaire des nanopoudres

L'analyse chimique est une méthode permettant de doser les éléments chimiques. Les techniques analytiques à plasma induit (ICP<sup>7</sup>) peuvent mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau, dans une fourchette allant du ppt au pourcentage massique. Les seuls éléments qui ne peuvent pas être mesurés par ces méthodes sont H, C, O, N et les halogènes. Les analyses ont été effectuées par le service d'analyse chimique de l'IRCELYON sur un spectromètre d'émission optique à plasma (ICP-OES) ACTIVA de la marque JOBIN YVON.

Les solides sont, dans un premier temps, minéralisés dans une solution contenant plusieurs acides (HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HNO<sub>3</sub>) à haute température (250-300°C). La solution est ensuite vaporisée au cœur d'un plasma induit d'argon, qui peut atteindre des températures de 8000°C. À une température aussi élevée, toute substance à analyser subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Elle peut alors être détectée et quantifiée avec un Spectromètre à Émission Optique (OES<sup>8</sup>).

Ainsi, la spectrométrie à émission optique couplée à l'ICP (ICP-OES) repose sur l'excitation thermique des ions dans le plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités mesurées par un spectromètre. La concentration élémentaire est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe.

### 2.3.2 Analyse granulométrique

Nous avons utilisé la technique de granulométrie laser afin de déterminer la distribution granulométrique de nos poudres.

---

7. Spectrométrie à plasma à couplage inductif, ou *Inductively Coupled Plasma*

8. *Optical Emission Spectrometry*

La granulométrie laser est une technique créée dans les années 1970. C'est une technique de choix pour mesurer des objets dont la taille est comprise approximativement entre 200 nm et 2000  $\mu\text{m}$ . Le granulomètre laser permet de déterminer la distribution granulométrique d'objets dispersés au sens large (dispersion solide / air, solide / liquide ou liquide / liquide). La dispersion des échantillons est assurée par l'un des modules associés au banc laser, à savoir un module pour voie liquide qui assure en continu l'agitation de l'émulsion ou de la suspension, soit le module pour voie sèche qui permet la dispersion dans l'air de poudre sèche. Dans cette étude, le granulomètre laser est un Malvern Mastersizer 2000. Les mesures ont été réalisées à l'INSA de Lyon, dans le laboratoire MA-TEIS.

La mesure de si petits objets est rendue possible par leur propriété particulière à dévier un faisceau lumineux de type laser (phénomènes de diffraction, diffusion et réflexion). L'appareil applique ensuite un modèle mathématique afin de rendre des résultats utilisables, il convient de choisir convenablement le modèle mathématique appliqué qui se base sur deux théories principales.

- **La théorie de Fraunhofer** qui doit être utilisée si les particules sont de taille élevée par rapport à la longueur d'onde. L'absorption et la diffusion ne sont pas considérées devant le phénomène de diffraction largement prédominant. Dans cette théorie, les particules sont donc considérées comme étant des particules sphériques, opaques et non poreuses.
- **La théorie de Mie** doit être utilisée si les particules sont transparentes, le plus souvent leur taille est proche voire plus petite que la longueur d'onde utilisée. Cependant cette théorie s'applique aussi dans le cas de grosses particules lorsque celles-ci sont transparentes. Cette théorie tient compte tant de la diffraction que de la diffusion de la lumière autour de la particule dans son milieu. Il est alors possible de corréler la taille des particules à la façon dont elles dévient la lumière, en considérant ces particules comme sphériques et en connaissant leurs propriétés optiques (indice de réfraction et d'absorption).

Ainsi l'angle de diffraction est inversement proportionnel à la taille des particules et la quantité de lumière déviée est proportionnelle à la taille. Les grosses particules diffractent de fortes quantités de lumière sur des petits angles et les petites particules diffractent de très faibles quantités de lumière qui s'étalent de façon décroissante de  $0^\circ$  à des angles plus larges.

## 2.4 Densification des composés

### 2.4.1 Le frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering)

La synthèse des matériaux nanostructurés a connu un essor considérable ces dernières années et la communauté scientifique n'a de cesse été surprise par les nouvelles propriétés issues des nanoparticules. Cependant, la transposition à l'échelle macroscopique des propriétés spécifiques liées aux états très divisés de la matière n'est pas si simple. En effet, la spécificité des nanoparticules provient notamment du fait que leur petite taille peut engendrer des phénomènes de confinement mais également du fait que les surfaces et les interfaces exercent des influences multiples sur les propriétés. Mais, lors de la mise en forme de ces objets, les différents traitements physico-chimiques ne doivent pas entraîner la détérioration et/ou la perte de l'état divisé. Auquel cas, cela impliquerait la disparition des propriétés spécifiques tant convoitées. L'utilisation du frittage SPS, comparé au frittage conventionnel, permet d'utiliser des rampes de montée en température élevée. Cela permet de diminuer le temps de frittage et par conséquent de minimiser la croissance des grains. Ce procédé a permis d'améliorer les propriétés mécaniques [5], physiques [6] et optiques des nanomatériaux [7].

#### Principe

La technologie de frittage flash ou Spark Plasma Sintering permet de fritter des poudres tout en conservant la taille nanométrique des particules. La machine SPS se rapproche d'une presse à chaud ou HP pour Hot-Pressing avec cependant une source de chaleur différente. Dans le cas du HP, la source de chaleur est obtenue de manière classique avec des résistors extérieurs. Dans le cas du SPS, le chauffage n'est pas extérieur mais est généré par effet Joules sur l'ensemble matrice, pistons et échantillons issu du passage d'un courant pulsé à travers la cellule de pressage comme schématisé sur la figure 2.2. Par ailleurs, l'application simultanée d'une pression pouvant aller jusqu'à 100 MPa permet de diminuer les températures de frittage ce qui, conjointement à des cycles thermiques courts, permet de diminuer le phénomène de croissance granulaire et donc de conserver des tailles de grains nanométriques. En fonction de la conductivité électrique de l'échantillon, la répartition du courant et de la température peut être très différente. En effet, un échantillon isolant électrique est principalement chauffé par les éléments extérieurs en contact, alors qu'un échantillon conducteur est chauffé à la fois de l'intérieur et de l'extérieur.

Les frittages ont été réalisés à l'INSA de Lyon, dans le laboratoire MATEIS. L'appareil utilisé pour l'ensemble des manipulations est un HP D25 de FCT Système (Rauenstein,

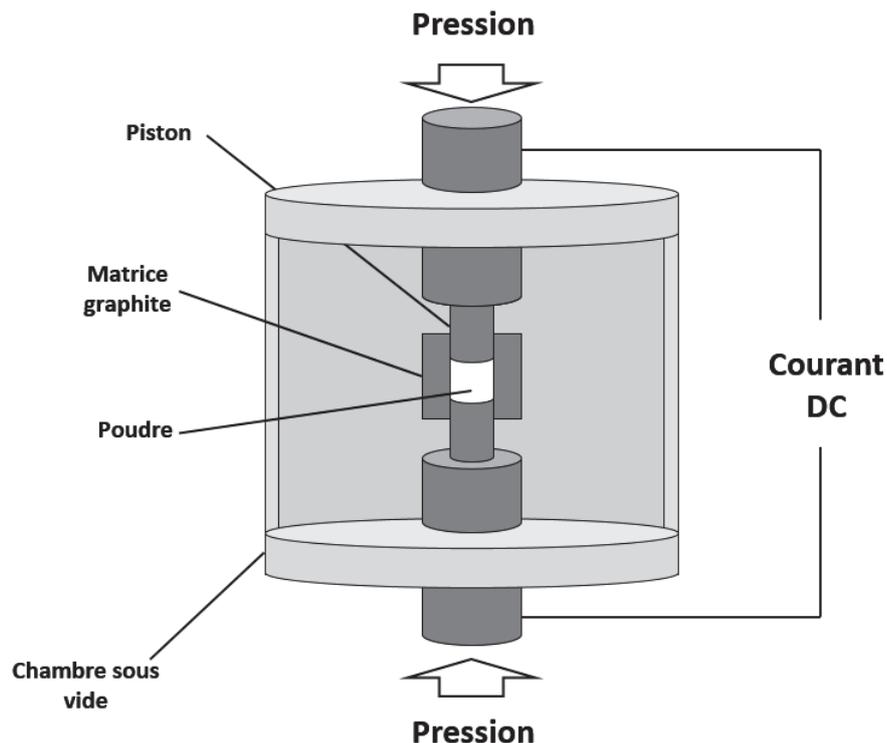


FIGURE 2.2 – Schéma du principe de fonctionnement du SPS.

Germany) . La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre infrarouge focalisé sur une petite cavité dans la chemise en graphite.

D'un point de vue expérimental, les poudres sont introduites dans une matrice conductrice en graphite, qui est positionnée entre deux électrodes sous pression uniaxiale. Le frittage est effectué sous vide secondaire. Une feuille de graphite (Papyex) est intercalée aux interfaces matrice/échantillon et piston/échantillon. Sa fonction est d'assurer l'étanchéité (éviter la fuite de matière), de permettre un bon contact électrique dans l'ensemble pistons-matrice-échantillon, de faciliter le démoulage des matériaux qui ont été mis en forme et, enfin de préserver l'intégrité de l'outillage. Les échantillons frittés sont, en général, des pastilles dont le diamètre est égal au diamètre intérieur des matrices, diminué de quelques dixièmes de millimètre dus à la présence de papyex qui s'aplatit lors de l'application de la contrainte. Les poudres calcinées ont été frittées à 750°C, 850°C et 960°C pendant 10 min avec une montée en température de 100°C/min et une pression uniaxiale de 6 kN ou 76,4 MPa. La matrice utilisée nous permet d'obtenir des pastilles de 10 mm de diamètre avec une épaisseur d'environ 2 mm. La diffusion du carbone lors du frittage SPS est une problématique qui a fait l'objet de nombreuses publications [7, 8]. Afin de limiter la diffusion du carbone dans la pastille lors du processus de frittage, nous pulvérisons du nitrure de bore sur la face interne de la feuille de graphite et sur les pastilles de graphite. La face interne correspond à la face en contact direct avec la nanopoudre. Par opposition, la face externe correspond à la face en contact avec la matrice en graphite.

## Chauffage par effet Joule

Durant le processus de frittage, l'échantillon est chauffé par effet Joule via le passage d'un courant continu pulsé [9, 10, 11]. La chaleur est produite par la dissipation de l'énergie au sein des pistons, de la matrice et éventuellement au sein de l'échantillon en fonction de son caractère conducteur ou isolant.

Pendant le processus de frittage, le courant se propage des électrodes vers les pistons, ces derniers étant en contact avec la matrice et la poudre. Selon la nature conductrice ou isolante de la poudre, le chauffage diffère [12, 13, 14, 15, 16]. Pour des poudres conductrices, le courant passe directement par la poudre et celle-ci chauffe de façon directe. Dans le cas de poudre isolante, le courant passe par la matrice et cette dernière agit comme source de chaleur. Le chauffage est alors indirect.

Carney et Mah [13] ont montré l'importance des propriétés de conductivité de l'échantillon lors du processus de frittage. Lorsque le passage du courant entre la matrice et les pistons est rompu via l'application d'une couche isolante de nitrure de bore sur les parois internes de la matrice, il a été montré que le frittage a lieu pour des poudres conductrices tandis que dans le cas de poudres isolantes, le frittage n'a pas lieu. Dans le premier cas, le courant passe à travers l'échantillon et il y a un échauffement au niveau des pistons (zone la plus résistive). Dans le second cas, le courant ne passe pas à travers l'échantillon. Il n'y a pas de dégagement de chaleur par effet Joule et donc pas de frittage.

## Vitesse de montée en température

L'effet de la vitesse de chauffe sur la densification avec et sans pression appliquée a été étudié, et les résultats reportés semblent parfois assez contradictoires. Dans une étude réalisée par Stanciu et al. [17], il a été montré que la vitesse (50-750°C/min) n'avait pas d'influence sur la densité finale du matériau qu'il soit isolant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou conducteur  $\text{MoSi}_2$ , mais la taille des grains diminue pour le premier alors qu'elle reste inchangée pour le second. Par ailleurs, les résultats de Shen et al. [18] ont mis en évidence une baisse de la densité de l'alumine consolidée par rapport au matériau obtenu à 350°C. Cette observation est interprétée en terme du piégeage de la porosité fermée au sein même des grains. Ils ont également observé une décroissance granulaire significative de l'alumine lorsque la vitesse de chauffe passe de 50 à 200°C/min. Des effets similaires ont été observés par Anselmi-Tamburini dans ses études sur la densification de zircons cubiques stabilisés [19]. Par contre, Chen et al. [20] ont noté une diminution de la densité avec la vitesse de chauffe dans le cas des grains nanométriques de zircone partiellement stabilisée. Cette diminution serait reliée au fort gradient de température au sein de la matrice qui aurait induit une densification rapide à la périphérie du matériau alors que le cœur reste poreux.

## Pression

La pression appliquée influence considérablement la température de frittage. Cette caractéristique a été mise en évidence dans des études effectuées sur des alumines sub-microniques qui ont été quasi-totalement densifiés (>99%) sous une pression de 50 MPa, une température de 1250°C et un temps de palier de 3 min [18]. En effet, en augmentant la pression de 50 à 200 MPa, la température de frittage pour laquelle une densité quasi-totale est obtenue a été abaissée d'une centaine de degrés pour une durée de cycle identique. Un effet similaire a été aussi observé pour  $ZrO_2$ , mais avec une décroissance de la taille des grains lorsque la pression appliquée augmente [19, 20].

### 2.4.2 Préparation des échantillons pour les caractérisations

#### Polissage

Après refroidissement total, l'échantillon est démoulé à l'aide d'une presse manuelle. Les pastilles issues du SPS sont d'abord pré-polies avec un disque MD-Piano 220, 300 mm de la société Struers. Cette étape permet d'enlever les traces apparentes de papier carbone (Papyex). À la fin du prépolissage, la surface est lisse et possède une couleur bleu métallisé homogène. Dans cette étape, nous utilisons l'eau comme lubrifiant. La deuxième partie du polissage est réalisée avec un disque MD-Dac, 300 mm de la société Struers et un liquide diamant avec une taille des particules de 1  $\mu\text{m}$ .

#### Découpage

Afin de réaliser les différentes caractérisations, la pastille est découpée avec l'aide d'une scie à fil diamanté modèle vertical W3241 de la marque ESCIL. La largeur du fil utilisé pour les coupes est de 300  $\mu\text{m}$ . Le liquide de coupe est à base d'eau et de lubrifiant et la pastille est collée avec une résine Quickstick 135 Mounting Wax de chez Electron Microscopy Sciences. La vitesse de coupe est fixée à 8/10. L'épaisseur de coupe est réglable via l'utilisation d'une table micrométrique (1 graduation = 10  $\mu\text{m}$ ).

## 2.5 Caractérisation structurale

### 2.5.1 Diffraction des rayons X

Les données brutes obtenues dans une expérience de diffraction des rayons X par une poudre consistent en une liste d'intensités (nombre de photons X) collectées à intervalles angulaires réguliers dans un domaine angulaire donné. Cette séquence de nombre

est alors réduite en un jeu d'observables qui peuvent ensuite être directement analysés par les relations usuelles de la théorie de la diffraction pour produire l'information recherchée (paramètre de maille, distance et angle des liaisons, taille de particules, fraction massique, etc). Un diagramme de diffraction de poudre ne peut fournir que quatre types d'observables : trois d'entre eux définissent les pics de diffraction alors que le quatrième caractérise le fond continu sous-jacent. Chaque type d'observable est lié à une propriété structurale spécifique de l'échantillon, à l'aide des méthodes d'analyse adaptées.

## Généralités

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode d'analyse structurale rapide et non destructive qui permet de caractériser les matériaux cristallins. Elle a été inventée en 1916 par Debye et Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux États-Unis. Elle est couramment employée pour l'identification des phases et la mesure des paramètres cristallins. En effet, pour chaque matériau cristallisé, nous obtenons un diffractogramme de rayon X unique qui, par comparaison avec une base de données, va nous permettre l'identification des phases cristallines présentes dans le matériau.

Un réseau cristallin (cubique, hexagonal, monoclinique...) est une distribution régulière en trois dimensions d'atomes dans l'espace. L'arrangement des atomes forme des séries de plans parallèles (hkl) séparés les uns des autres par des distances  $d_{hkl}$  qui dépendent de la nature du matériau (Figure 2.3). Les indices hkl, appelés indices de Miller, sont des nombres entiers relatifs, premiers entre eux. Pour un cristal donné, il existe un grand nombre de famille de plan, chacune avec sa propre distance interréticulaire.

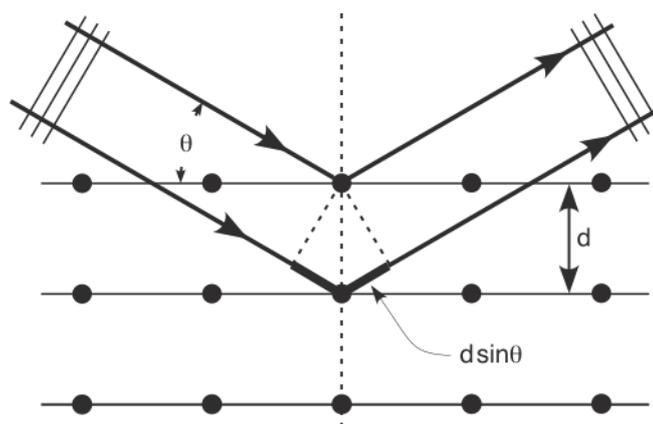


FIGURE 2.3 – Démonstration de la loi de Bragg.

Quand un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  atteint une famille de plans de distance interréticulaire  $d$  sous un angle  $\theta$ , il y a diffraction si et seulement si la différence de marche entre les rayons réfléchis sur les plans successifs est un

multiple de la longueur d'onde. La relation de Bragg (Équation 2.1) permet d'obtenir la liste  $d_{hkl}$  caractéristique d'une phase donnée à partir de la position angulaire  $2\theta$  des pics.

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (2.1)$$

Avec :

- $d$  la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques)
- $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X ou angle de Bragg
- $n$  l'ordre de diffraction (nombre entier)
- $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau utilisé pour l'expérience de diffraction

En faisant varier la position du faisceau incident par rapport à l'échantillon (angle  $\theta$ ) et au détecteur (angle  $2\theta$ ), les différents plans ( $hkl$ ) des cristallites seront successivement en position de Bragg. La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  étant directement liée aux paramètres de mailles  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , la mesure de la position angulaire d'un nombre suffisant de pics de diffraction suffit théoriquement à déterminer la maille de l'échantillon. Bien entendu, la mesure précise des angles de Bragg requiert une calibration et un réglage soigneux du diffractomètre pour minimiser les erreurs systématiques.

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance A25 fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano. L'échantillon est fixe et horizontal alors que la source et le détecteur sont en mouvement. Le faisceau de rayons X monochromatique et parallèle est généré par une anticathode en cuivre  $K_{\alpha_1+\alpha_2}$  ( $\lambda_{\alpha_1} = 1,540560 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{\alpha_2} = 1,544390 \text{ \AA}$ ) opérant à 40 kV et 40 mA. Le diffractomètre est équipé d'un filtre nickel et d'un détecteur rapide multi-pistes LynxEye comprenant 192 canaux pour une ouverture de détecteur de  $2,95^\circ$ . Le diffractogramme est collecté sur une plage de mesures comprises entre  $4^\circ$  et  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,02^\circ$  pour un temps total d'acquisition de 32 minutes.

### Méthode de Rietveld

L'analyse des données recueillies par diffraction des rayons X a été effectuée par la méthode d'affinement de profil des raies établie par Rietveld [21, 22, 23] en 1969.

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X ou de neutrons sur poudre. Elle est la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres lorsque la structure cristalline de l'échantillon (ou des phases présentes dans le cas d'échantillon multiphasé) est connue au moins approximativement. Elle consiste à simuler un diffractogramme de rayons X ou de neutrons à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis

à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme calculé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. Le traitement des données a été réalisé par les affinements Rietveld (FullProf Suite) en utilisant les fonctions « Thompson Cox Hasting » (pseudo-Voigt modifié) et la fonction de résolution instrumentale. La méthode des moindres carrés est appliquée pour minimiser l'écart entre ces deux diagrammes.

Plutôt que de considérer les intensités individuelles des pics de Bragg pour l'affinement structural, l'algorithme de Rietveld ajuste l'ensemble du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre) et les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres de déplacement) et microstructuraux (tailles et déformation des cristallites) de l'échantillon.

Comme dans la méthode d'affinement avec contrainte de maille, le programme d'affinement minimise le résidu, où la sommation porte sur l'ensemble des points du diagramme. L'intensité du point  $i$  est calculée en effectuant la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point selon l'équation 2.2.

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\varnothing=1}^N S_{\varnothing} \sum_{k=k_1}^{k_2} J_{\varnothing k} \cdot Lp_{\varnothing k} \cdot O_{\varnothing k} \cdot M \cdot |F_{\varnothing k}|^2 \cdot \Omega_{i\varnothing k} \quad (2.2)$$

Avec :

- $Y_{bi}$  est l'intensité du bruit de fond à la position  $2\theta_i$
- $S_{\varnothing}$  est le facteur d'échelle pour la phase  $\varnothing$
- $J_k$  est le facteur de multiplicité de la  $k^{ieme}$  réflexion
- $Lp_{\varnothing k}$  est le facteur de Lorentz-polarisation
- $O_{\varnothing k}$  est un facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle
- $M$  est une fonction de correction de l'absorption et/ou de la microabsorption
- $|F_{\varnothing k}|$  est le facteur de structure (incluant les effets des déplacements atomiques)
- $\Omega_{i\varnothing k}$  décrit la fonction de profil des pics

La validation de la qualité d'un affinement de profil est plus délicate que celle d'un affinement de structure conventionnelle basé sur l'utilisation d'intensités intégrées. Pour ce faire, plusieurs mesures du résidu (des facteurs de reliabilité  $R$ ) ont été introduites, qui permettent la mesure de l'accord entre les observations et le modèle calculé tout au long de l'affinement [24][25]. Les quantités les plus fréquemment employées sont les facteurs  $R$  de profil et de profil pondéré définis par les équations 2.3 et 2.4.

Le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad (2.3)$$

Le facteur de profil pondéré :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (2.4)$$

Pour permettre la comparaison avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, il est également habituel de calculer le facteur R de Bragg selon l'équation 2.5.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k} \quad (2.5)$$

où  $I_k$  représente l'intensité intégrée observée de la  $k^e$  réflexion calculée au terme de l'affinement en distribuant chaque intensité individuelle  $y_i$  entre les pics de Bragg qui y contribuent sur la base des intensités calculées  $I^{calc}$  à l'aide de la relation 2.6.

$$I_k = \sum_k I_k^{calc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (2.6)$$

On utilise également le R-structure factor défini par une expression similaire à la précédente et exprimée selon l'équation 2.7.

$$R_F = \frac{\sum_k \left| \sqrt{I_k} - \sqrt{I_k^{calc}} \right|}{\sum_k \sqrt{I_k}} \quad (2.7)$$

Le  $R_{Bragg}$  constitue probablement l'un des meilleurs critères pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Par contre, la valeur de  $R_{wp}$  tend à être dominée par la précision de la fonction de profil à décrire la forme des pics alors qu'elle est relativement peu sensible aux paramètres structuraux et au pas de mesure.

Nous pouvons également prendre en compte d'autres facteurs pour quantifier la qualité de l'affinement.

$$\chi^2 = \frac{M}{N - P + C} \quad (2.8)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\left[ \frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i Y_i^2} \right]} \quad (2.9)$$

Où N et P sont respectivement le nombre de points du spectre sur le domaine affiné et le nombre de paramètres affinés, et C représente le nombre de contraintes entre les paramètres affinés. Le paramètre  $\chi^2$  doit en principe tendre vers 1 pour un affinement réussi.

Un examen de la courbe de différence (tracé  $(Y_i - Y_{ci})$ ) en fonction de  $2\theta$  reste malgré tout un moyen très efficace pour juger la qualité de l'affinement. La figure 2.4 montre un exemple d'ajustement de Rietveld du  $TiO_2$  en structure rutile. La courbe rouge et la courbe noire représentent respectivement le diffractogramme mesuré et calculé. La courbe bleue exprime la différence entre le diffractogramme observé et le diffractogramme calculé. Les points verts indiquent les positions de Bragg du dioxyde de titane (Rutile).

Pour réaliser les affinements, nous avons utilisé les paramètres instrumentaux suivants :

```
! LaB6_D8-t3_soller_2.5
!   U           V           W           X           Y           Z
0.001971  -0.001543   0.000864   0.007410   0.022966   0.0
0.001971  -0.001543   0.000864   0.007410   0.022966   0.0
```

## 2.5.2 Détermination de la masse volumique des matériaux

### Principe d'Archimède

La masse volumique  $\rho$  d'un matériau correspond, selon l'équation (2.10), au rapport de la masse " $m$ " du matériau par son volume " $V$ ". Le système international d'unités utilise le  $kg/m^3$  comme unité de mesure de la masse volumique [26]. Cependant, le  $g/cm^3$  convient davantage aux mesures en laboratoire.

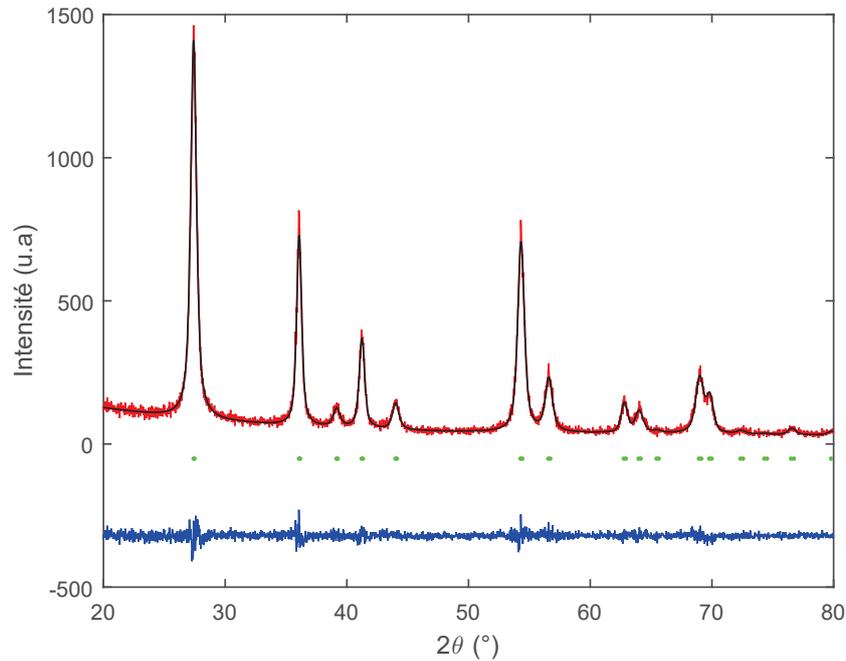


FIGURE 2.4 – Diffractogramme du TiO<sub>2</sub> (Rutile). La courbe rouge représente le diffractogramme mesuré, la courbe noire représente le diffractogramme calculé et la courbe bleue exprime la différence entre la courbe mesurée et calculée.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.10)$$

Dans notre étude, la densité de nos matériaux a été mesurée suivant le principe d'Archimède. Ce principe est fréquemment présenté de la manière suivante :

"Tout corps plongé dans un fluide au repos, entièrement mouillé par celui-ci ou traversant sa surface libre, subit une force verticale, dirigée de bas en haut et opposée au poids du volume de fluide déplacé. Cette force est appelée poussée d'Archimède."

La procédure de détermination de la masse volumique selon le principe d'Archimède varie selon qu'il s'agit d'évaluer la masse volumique de solides ou de liquides. Dans cette étude, nous nous intéresserons uniquement à la détermination de la masse volumique de solides selon le montage expérimental présenté sur la figure 2.5.

Le kit de mesure est composé d'un béccher en verre déposé sur une plate-forme. Les pesées à l'air et dans le liquide sont réalisées à l'aide du panier universel soutenu par l'étrier monté sur le cône de pesage de la balance.



FIGURE 2.5 – Kit de mesure de la masse volumique suivant le principe d'Archimède.

### Détermination de la masse volumique des solides

Chaque matériau a une masse volumique qui lui est propre. Cette dernière varie en fonction de la composition chimique du matériau et des différents traitements physico-chimiques qu'il peut avoir subi. La masse volumique des solides est déterminée à l'aide d'un liquide dont la masse volumique  $\rho_0$  est connue (l'eau distillée et l'alcool sont fréquemment utilisées). Le solide est pesé dans l'air, puis dans le liquide. La masse volumique  $\rho$  peut être calculée à partir des deux pesées suivant l'équation (2.11).

$$\rho = \frac{A}{A - B} * (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (2.11)$$

Avec :

- $\rho$  la masse volumique de l'échantillon
- A le poids de l'échantillon sec dans l'air
- B le poids de l'échantillon submergé dans le liquide
- $\rho_0$  la masse volumique du liquide
- $\rho_L$  la masse volumique de l'air (0,0012 g/cm<sup>3</sup>)

La porosité ouverte de la pastille peut être déterminée selon l'équation (2.12).

$$P_{\text{ouverte}} = \frac{C - A}{C - B} * 100 \quad (2.12)$$

Avec :

- A le poids de l'échantillon sec dans l'air

- B le poids de l'échantillon submergé dans le liquide
- C le poids de l'échantillon humide dans l'air

Les solides sont peu sensibles aux fluctuations de température, ces dernières n'auront pas de conséquence sur les variations de densité correspondantes. Cependant, il est important de déterminer la température du liquide utilisé car les liquides sont beaucoup plus sensibles aux variations de température avec des changements de densité de l'ordre de 0,1 à 1‰ par degré. Une table fournie avec le kit permet de déterminer la densité de l'eau distillée en fonction de la température mesurée.

La détermination de la masse volumique des solides ne peut être déterminée de manière précise. Il existe plusieurs erreurs et facteurs de tolérance qui doivent être pris en compte en fonction de la précision requise et qui peuvent avoir un effet sur les résultats des mesures [27].

**La température du liquide de référence** : La température du liquide de référence doit être mesurée avec soin et sa densité doit être corrigée en conséquence. La variation de la densité par degré est de l'ordre de 0,02% pour l'eau distillée et de 0,1% pour les alcools et les hydrocarbures. Par conséquent, l'eau distillée est préférable en raison de sa grande disponibilité et de sa densité indépendante de la température, tandis que les alcools et les hydrocarbures sont habituellement utilisés pour les échantillons sensibles à l'eau. La densité de l'air dans les conditions standard,  $\rho_L$ , est incluse dans la formule pour corriger les erreurs de flottabilité de l'air.

**La profondeur d'immersion du panier** : La partie immergible du panier pour la détermination de la masse volumique des solides est constituée de 2 fils de 0,6 mm de diamètre chacun. Avec une masse volumique de liquide égale à 1, la poussée d'Archimède qui en résulte est d'environ 0,4 mg par mm de profondeur d'immersion. Il est important de s'assurer que le niveau de liquide ne change pas entre les pesées.

**La présence de bulles d'air** : Du fait de l'absence d'agent mouillant lors des mesures, il est possible que des bulles d'air adhèrent aux parties immergées (corps solide, plongeur, panier) et faussent les résultats du fait de la poussée qu'elles exercent. Les grosses bulles d'air sur l'échantillon doivent être enlevées avec une brosse fine ou d'autres ustensiles.

**La porosité du corps solide** : Lorsque les corps solides sont immergés dans l'eau distillée, l'air incorporé dans les pores n'est pas intégralement expulsé. Il en résulte des erreurs au niveau de la poussée d'Archimède.

### 2.5.3 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB<sup>9</sup>) est une technique d'observation de la matière qui est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique.

#### Principe de fonctionnement

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la matière utilisant un faisceau d'électrons après avoir mis sous vide l'échantillon. Les principaux éléments composant un MEB sont : une source d'électrons (canon) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et un système de visualisation des images.

Deux principes sont utilisés pour extraire les électrons : l'émission thermoïonique et l'émission par effet de champ. La première correspond à la technologie utilisée dans les microscopes à balayage traditionnels : la source des électrons est un filament de tungstène ou d'hexaborure de Lanthane ( $\text{LaB}_6$ ), chauffé par effet Joule. Dans notre cas, nous utilisons la technologie d'émissions des électrons par effet de champ (MEB-FEG<sup>10</sup>). Dans ce cas, il y a utilisation d'une cathode métallique très pointue. L'application d'une tension entre cette cathode et l'anode permet d'obtenir un champ électrique très intense grâce à un effet de pointe. Cette différence de technologie présente trois principaux avantages. Le MEB-FEG possède une plus grande stabilité lors de l'observation et une meilleure brillance (efficacité d'une source électronique). Sa source d'électrons a une durée de vie plus importante que celle d'un MEB traditionnel.

#### Les types d'émissions

Les interactions entre l'échantillon observé et les électrons du faisceau incident sont de différentes natures et induisent différentes émissions.

Au cours de la rencontre avec la matière, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit « secondaire ». L'énergie des électrons secondaires étant faible (quelques

---

9. Microscopie électronique à balayage, ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*

10. *Field Emission Gun*

électron-volts), seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière. Cette émission est, par conséquent, très sensible à la topographie et aux irrégularités de la surface.

Les électrons rétrodiffusés correspondent quant à eux aux électrons primaires réémis après avoir subi des chocs élastiques avec les noyaux des atomes ainsi que des chocs inélastiques avec les électrons orbitaux. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. L'émission électronique rétrodiffusée est sensible à la topographie de l'échantillon mais également à sa composition chimique. Les éléments possédant des numéros atomiques élevés apparaissent plus clairs, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative. Cependant, le contraste lié à la topographie reste prépondérant. À noter que des différences de niveaux de gris dues à la composition chimique ne seront perçues que pour des échantillons parfaitement plats.

Les émissions de rayons X sont une conséquence de l'arrachement des électrons des différentes couches électroniques des atomes. L'électron éjecté est immédiatement remplacé par un électron de la couche adjacente avec l'émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. On parle alors de Microscopie Électronique à Balayage associée à la microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X (MEB-EDX).

#### 2.5.4 La microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET<sup>11</sup>) est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation physico-chimique des matériaux, elle permet d'obtenir des informations sur la structure, la composition chimique, la morphologie de l'échantillon jusqu'à l'échelle atomique. L'information morphologique de l'objet est donnée directement en mode image tandis que l'aspect structural est plutôt obtenu en mode diffraction.

Les analyses MET ont été effectuées sur un microscope JEOL 2010 200 kV à pointe LaB<sub>6</sub> de résolution point par point de 1,9 Å. L'échantillon est dans un premier temps dispersé à l'aide d'ultrasons dans de l'eau ou de l'éthanol puis une goutte de la suspension est déposée sur une grille de cuivre.

---

11. Microscopie électronique en transmission, ou TEM pour *Transmission Electron Microscopy*

## 2.6 Caractérisation des propriétés thermoélectriques

### 2.6.1 Résistivité et pouvoir thermoélectrique

#### Principes de mesures

La résistivité électrique de nos matériaux massifs a été mesurée par la méthode quatre pointes colinéaires (à ne pas confondre avec la méthode quatre pointes de Van der Pauw qui est utilisée pour caractériser les couches minces). Deux sondes aux extrémités du matériau servent à faire traverser un courant  $I$  et deux autres sondes situées entre les deux premières permettent de mesurer la différence de potentiel électrique résultante  $\Delta V$ . On travaille sur un parallélépipède sur lequel les électrodes sont placées comme représenté sur la figure 2.6. La résistivité électrique  $\rho$  se calcule alors de la manière suivante à partir des mesures obtenues sur  $\Delta V$  et  $I$ .

$$\rho = \frac{\Delta V S}{I l} \quad (2.13)$$

où  $S$  et  $l$  sont respectivement la surface de la section et la longueur du barreau. Il faut également faire attention au fait que, lorsqu'un courant traverse le barreau, le matériau thermoélectrique développe à ces extrémités un gradient de température consécutif à l'effet Peltier. Il en résulte alors une tension électrique parasite développée par l'effet Seebeck. Pour s'en affranchir, il est nécessaire d'utiliser des courants faibles ou bien de faire une mesure à l'aide d'un courant alternatif.

La mesure du pouvoir thermoélectrique peut être réalisée sur le même barreau. En appliquant une différence de température  $\Delta T$  entre les deux extrémités du barreau, une tension électrique  $\Delta V$  directement mesurable est développée. Afin d'obtenir une mesure du coefficient Seebeck la plus fiable possible à une température donnée, il est nécessaire de mesurer  $\Delta V$  pour différents gradients de température (en gardant le côté froid à une température fixe) et de faire une régression linéaire pour obtenir un pouvoir thermoélectrique local, avec un  $\Delta T$  tendant vers 0.

#### Dispositif expérimental

Le pouvoir thermoélectrique ainsi que la résistivité électrique des matériaux ont été caractérisés sur le dispositif ZEM-3 de l'Institut Jean Lamour à Nancy en collaboration avec le Dr. Bertrand Lenoir et le Dr. Christophe Candolfi.

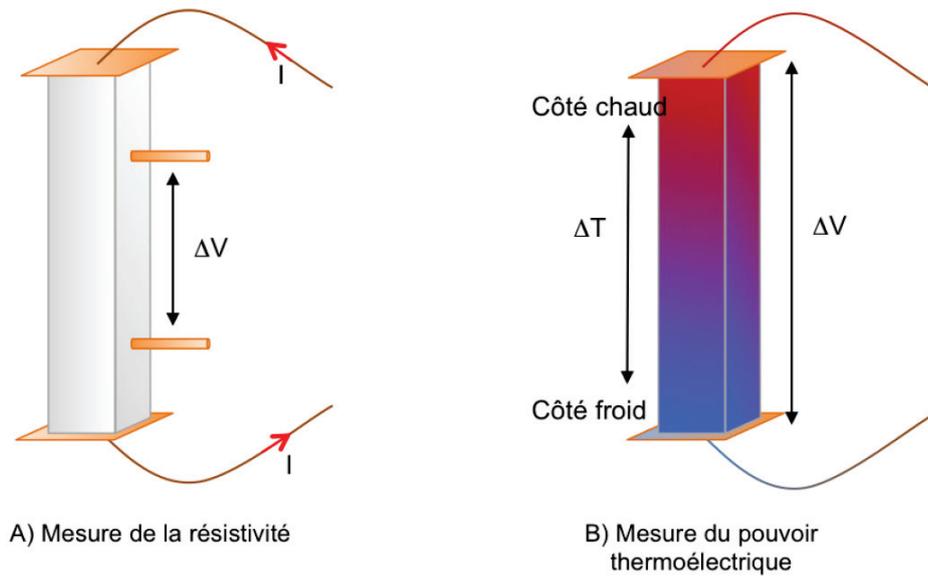


FIGURE 2.6 – Dispositifs théoriques de mesure de la résistivité électrique (A) et du pouvoir thermoélectrique (B).

Cet équipement, développé par l'entreprise japonaise ULVAC-RIKO, permet de mesurer simultanément ces deux propriétés sous atmosphère contrôlée, de la température ambiante jusqu'à 1373 K. Le dispositif est configuré pour accueillir deux géométries d'échantillon différentes, soit parallélépipédique (4 à 16 mm<sup>2</sup> de section), soit cylindrique avec un diamètre compris entre 2 et 4 mm). Leur longueur peut également varier de 5 à 22 mm. Dans la pratique, le matériau à caractériser est enserré par un système d'étau composé, à chaque extrémité, d'un bloc d'alumine et d'une électrode en nickel comme illustré sur la figure 2.7. Les deux sections de l'échantillon doivent donc être planes et parallèles pour assurer un bon contact thermique. Le dispositif contient un four à lampe dont la température est réglée par des contrôleurs (Yamatate SDC30). Ces derniers servent également à la mesure du  $\Delta T$ .

Une pression réduite d'hélium est introduite dans l'enceinte pour favoriser les échanges thermiques. Les mesures sont gérées par un programme informatique dans lequel sont définis les paliers de températures (pas de 25 ou 50 K) ainsi que le nombre de gradients appliqués. Typiquement, quatre gradients de température sont imposés entre les électrodes de platine (10, 20, 25 et 30 K). Ceux-ci sont générés de la façon suivante : le bloc d'alumine inférieur est chauffé par un ensemble de fils de Pt/Rh contenus en son centre et leur température est contrôlée par un thermocouple situé au cœur même des fils. Le bloc supérieur joue le rôle de puits thermique. Les différences de température relevées entre les thermocouples (de type K ou R) sont de 1-6 K pour nos échantillons. Le coefficient Seebeck est évalué en régime stationnaire à partir du  $\Delta T$  et  $\Delta V$  relevé par les thermocouples en contact avec le barreau et une méthode à 4 contacts est utilisée pour déterminer la résistivité électrique.

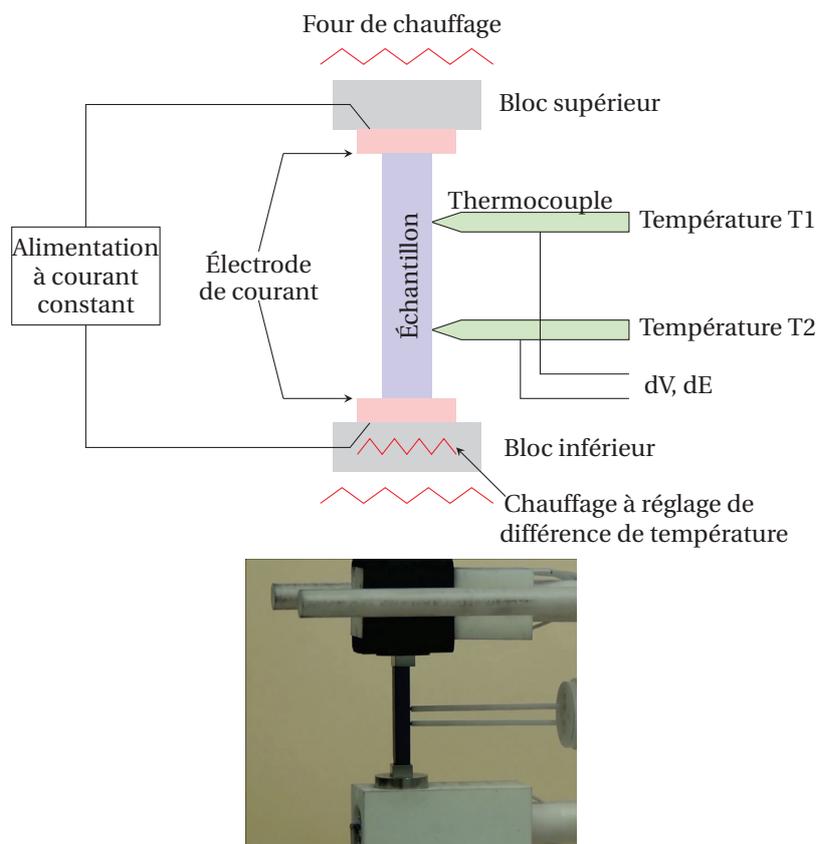


FIGURE 2.7 – Schéma et photographie d'un échantillon plan et poli placé entre les deux électrodes du ZEM-3. Les thermocouples situés à droite viennent s'appuyer sur l'échantillon à l'aide d'une vis micrométrique.

Le coefficient Seebeck « S » est déterminé de la manière suivante [28] :

$$S = \frac{\Delta E}{(T_2 - T_1)} \quad (2.14)$$

Avec :

- $\Delta E$  la force électromotrice entre les sondes
- $T_1$  température de la sonde inférieure
- $T_2$  température de la sonde supérieure

La résistance « R » est déterminée de la manière suivante [28] :

$$R = \frac{\Delta V}{I} \quad (2.15)$$

Avec :

- $\Delta V$  le changement de tension observé lorsqu'un courant constant est appliqué
- $I$  le courant appliqué par une alimentation à courant constant

La résistance spécifique de l'échantillon «  $R_e$  » est déterminée de la manière suivante [28] :

$$R_e = R \cdot \frac{(W.D)}{d} \quad (2.16)$$

Avec :

- $R$  la résistance
- $W.D$  l'aire de la section transversale de l'échantillon
- $d$  la distance entre les sondes (0,34 cm)

Outre la rapidité d'acquisition et la facilité de mise en œuvre de ce dispositif, il existe cependant quelques limites et des difficultés peuvent être rencontrées avec un échantillon possédant une résistivité supérieure à  $1 \Omega.m$  ou un pouvoir thermoélectrique de l'ordre de  $20 \mu V/K$  (qui est l'ordre de grandeur du pouvoir thermoélectrique du fil de mesure).

Les erreurs de mesures dans ce dispositif sont d'environ 7 % pour le pouvoir thermoélectrique et de 7 % également pour la résistivité électrique d'après Ulvac-Riko. Le cumul de toutes les incertitudes donne environ 20 % d'erreur pour le facteur  $ZT$ .

## 2.6.2 Conductivité thermique par la méthode Laser Flash

### Principe de mesure

La méthode laser flash ou LFTD<sup>12</sup>, initialement développée par Parker [29], constitue la méthode indirecte de mesure la plus utilisée pour déterminer la conductivité thermique des matériaux. Il s'agit d'une méthode dynamique qui permet de déterminer la diffusivité thermique  $\alpha(T)$  ainsi que la chaleur spécifique  $C_p$  des matériaux.

Le principe de la méthode flash consiste à exciter thermiquement, à l'aide d'un laser ou d'une lampe flash, la face avant d'un échantillon solide cylindrique d'épaisseur « e » et de rayon «  $r_e$  ». Celui-ci doit être opaque à la longueur d'onde du laser, homogène, isotrope et de propriétés thermo-physiques constantes. L'échantillon est monté sur un système porteur qui est situé dans un four. Après que l'échantillon a atteint une température prédéterminée, une slave d'énergie émanant d'un laser pulsé est absorbée sur la face avant de l'échantillon, ce qui entraîne un chauffage homogène. À l'aide d'un détecteur IR, la hausse de température du côté opposé de l'échantillon est surveillée.

La détermination de la diffusivité est calculée à partir de l'augmentation de la température en fonction du profil temporel. La diffusivité thermique est liée à la conductivité thermique par la relation 2.17.

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot \rho(T) \cdot C_p(T) \quad (2.17)$$

Avec :

- $\lambda(T)$  la conductivité thermique du matériau en W/m/K
- $\alpha(T)$  la diffusivité thermique du matériau en  $m^2/s$
- $\rho(T)$  la masse volumique du solide en  $kg/m^3$  déterminée selon le principe d'Archimède
- $C_p$  la chaleur spécifique massique à pression constante en J/kg/K

La chaleur spécifique massique à pression constante,  $C_p$ , représente l'énergie nécessaire pour augmenter la température d'un gramme ou d'une mole d'un matériau à pression constante d'un 1°C.

Plusieurs modèles thermiques ont été proposés pour décrire le thermogramme issu d'une expérience flash. Dans le cas idéal où il n'y a aucune perte thermique (cas adiabatique) et où l'impulsion laser est instantanée, Parker [29] a montré que la diffusivité thermique ( $\alpha$ ) s'exprime selon l'équation 2.18.

---

12. *Laser Flash Thermal Diffusivity Method*

$$\alpha = 0.1388 \frac{e^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (2.18)$$

Avec :

- $t_{\frac{1}{2}}$  le temps de demi-montée en température du thermogramme (temps nécessaire pour atteindre la moitié de la température maximale)
- $e$  l'épaisseur de l'échantillon

### Protocole expérimental

Les mesures ont été réalisées à l'Institut Jean Lamour à Nancy en collaboration avec le Dr. Bertrand Lenoir et le Dr. Christophe Candolfi sur un laser flash LFA 427 commercialisé par la société Netzsch.

Le pulse thermique est délivré par un laser solide Nd :YAG (acronyme pour néodyme : yttrium aluminium garnet) de longueur d'onde  $\lambda = 1064$  nm et de puissance maximale 25 J par impulsion, connecté au système par une fibre optique. L'élévation de la température de la face arrière du composé est relevé par un détecteur infrarouge (InSb à filtre Ge) refroidi à l'azote liquide. Le porte-échantillon en alumine soutenant le matériau par trois ergots est introduit dans un support tubulaire également en alumine qui, une fois la chambre fermée, est centré dans le four.

L'ensemble est conçu pour minimiser le contact porte-échantillon/matière et ainsi réduire les pertes thermiques par conduction mais aussi pour assurer une irradiation laser uniforme et totale de la face avant de l'échantillon. Le diamètre du faisceau laser utilisé est, en effet, supérieur au diamètre interne du porte-échantillon. Pour ne pas endommager le détecteur ou perturber le signal, la partie du faisceau laser non absorbée par le composé et non masquée par le porte-échantillon est bloquée par un capot en SiC recouvrant l'assemblage en alumine. Un premier thermocouple, placé au niveau des éléments chauffants, permet de réguler la température du four. Un second, fixé au plus proche de l'échantillon, assure une mesure précise de la température du matériau. Une circulation d'eau (1 L/min) tempérée imposée à la base du four permet de prévenir de tout risque de surchauffe. Les mesures ont été réalisées sous une atmosphère protectrice d'argon (flux 75 mL/min) après trois cycles de pompage-remplissage successifs pour limiter au maximum la teneur en oxygène.

Afin de minimiser les incertitudes dues à l'opérateur, la préparation des échantillons est menée de manière rigoureuse. Les pastilles, d'épaisseur «  $e$  », ont été découpées avec une scie à fil diamanté dans les pastilles issues du frittage SPS ( $0,8 < e < 1,2$  mm et  $\varnothing$

~ 10 mm). Les surfaces ont été polies avec une grande précision ( $\Delta e \leq 0,02$  mm) et les dimensions vérifiées au pied à coulisse en cinq points minimum.

L'estimation de la conductivité thermique nécessite, en outre, la connaissance de l'évolution en température de la chaleur spécifique et de la masse volumique. Nous avons négligé la dilatation thermique que subit l'échantillon si bien que le volume est supposé constant sur la gamme de température couverte. En réalité, plusieurs publications permettent de déterminer l'évolution du volume en fonction de la température [30, 31]. Le tableau 2.1 résume l'évolution des paramètres de maille ainsi que du volume de la maille en fonction de la température pour le  $\text{TiO}_2$  en structure rutile. Le tableau 2.2 résume l'évolution des paramètres de maille pour le  $\text{TiO}_2$  en structure anatase [32].

TABLEAU 2.1 – Évolution des paramètres de maille et du volume de la maille en fonction de la température pour le  $\text{TiO}_2$  rutile.

Température (°C)	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
25	4.5924(2)	2.9575(2)	62.38(1)
250	4.6001(3)	2.9654(4)	62.76(1)
460	4.6083(4)	2.9737(5)	63.15(1)
670	4.6172(5)	2.9803(7)	63.54(2)
890	4.6252(3)	2.9878(5)	63.92(1)
1060	4.6344(3)	2.9919(2)	64.26(1)

TABLEAU 2.2 – Évolution des paramètres de maille et du volume de la maille en fonction de la température pour le  $\text{TiO}_2$  anatase.

Température (°C)	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
28	3.7845	9.5143	136.3
210	3.7875	9.5294	136.7
449	3.7923	9.5548	137.4
608	3.7970	9.5794	138.1
712	3.8009	9.5975	138.7

### Mesure de la chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur un système commercial Netzsch (DSC 404 F3 Pegasus) (Cf. figure 2.8). Ce système fonctionne comme une ATD et non pas

comme une DSC (on mesure précisément la différence de température entre deux creusets qui contiennent l'échantillon et une référence afin d'en déduire le flux thermique), la mesure du  $C_p$  requiert des précautions drastiques si on cherche à obtenir une mesure fiable. En effet, pour ce type de dispositif, le calcul de  $C_p$  est permis à condition de remplir des hypothèses de géométrie qui permettent de simplifier les équations pour aboutir à la chaleur spécifique.

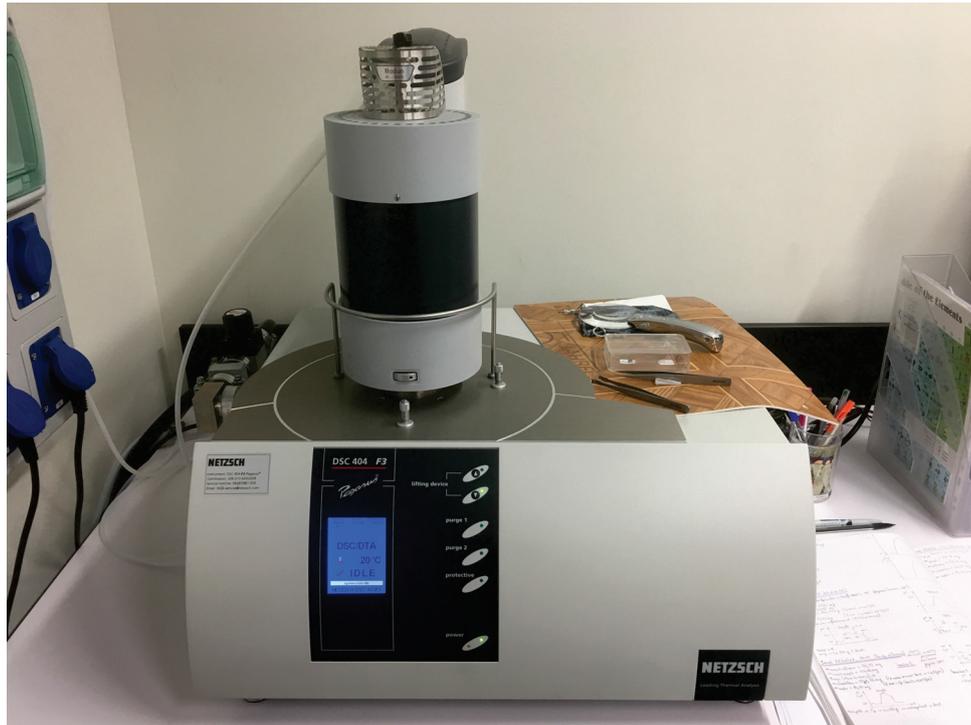


FIGURE 2.8 – Photographie du dispositif de mesure de la chaleur spécifique (DSC 404 F3 Pegasus) de l'institut Jean Lamour à Nancy. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Bertrand Lenoir et le Dr. Christophe Candolfi.

Une analyse nécessite au minimum trois expériences réalisées dans les mêmes conditions (même programme de température, même débit de gaz, même creusets). On procède, dans un premier temps, à l'enregistrement du signal pour des creusets vides afin de corriger la ligne de base des signaux DSC suivants. Cette expérience est réalisée au moins deux fois pour vérifier la stabilité de la ligne de base. Un standard ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) cristallin = saphir) puis l'échantillon sont ensuite mesurés. Il est important de choisir les masses de la référence de l'échantillon afin de respecter du mieux possible un produit  $mC_p$  le plus proche possible entre les deux analyses. Cette précaution permet d'assurer un signal équivalent entre les deux mesures et ainsi d'assurer une meilleure fiabilité du calcul du  $C_p$ .

Souvent, pour les matériaux cristallins, on se sert de la loi de Dulong-Petit pour évaluer grossièrement la chaleur spécifique massique à haute température,  $C_p$ , du composé. La loi de Dulong-Petit, énoncée en 1819, se base sur le fait que, dans la limite des hautes températures (lorsque la température est supérieure à la température de Debye), les atomes

vibrent indépendamment les uns des autres. Comme ils ont 3 degrés de liberté indépendants, l'énergie du cristal suit donc l'expression 2.19.

$$E = 3.N.k_B.T \quad (2.19)$$

Avec :

- N le nombre d'atome total dans le système
- T la température (K)
- $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )

Dans le cas d'un cristal, il y a une maille cristalline qui se répète périodiquement. On peut alors considérer uniquement le nombre d'atome dans cette maille,  $n$ , et le multiplier par le nombre d'Avogadro  $N_A$ .

$$N = n.N_A \quad (2.20)$$

L'énergie devient alors :

$$E = 3.n.N_A.k_B.T \quad (2.21)$$

La chaleur spécifique étant la dérivée de l'énergie par rapport à la température. L'expression 2.21 devient alors :

$$C_v = 3n.N_A.k_B. \quad (2.22)$$

La loi de Dulong-Petit s'exprime suivant l'équation 2.23 et ne dépend que de la composition du matériau.

$$C_v = \frac{3n.N_A.k_B}{M} \quad (2.23)$$

Avec :

- $n$  le nombre d'atome par formule chimique
- $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $6.022140857(74) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
- $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )
- $M$  la masse molaire par formule chimique ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

Pour  $\text{TiO}_2$ , le  $C_p$  estimé par l'équation 2.23 est égal à  $0,937 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ou  $74,83 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

En fait, la loi de Dulong-Petit donne la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  et non celle à pression constante  $C_p$ . La différence entre ces deux chaleurs spécifiques est donnée par l'équation 2.24 [33]. Cette différence peut expliquer l'écart observé entre la mesure et le calcul.

$$C_p = C_v + \alpha^2 K_t V T \quad (2.24)$$

Avec :

- $\alpha$  le coefficient d'expansion ( $\text{K}^{-1}$ )
- $K_t$  le module de masse compris entre 209,1 et 218,1 GPa
- $V$  le volume molaire du  $\text{TiO}_2$  ( $1,8792 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ )
- $T$  la température (K)

Afin de comprendre l'évolution des propriétés du  $\text{TiO}_2$  rutile en fonction de la température, nous avons tracé l'évolution du volume de la maille et de la densité en fonction de la température. Les données sont issues de l'article du Sugiyama et al [30]. La dépendance en température des paramètres de la maille de  $\text{TiO}_2$  rutile ainsi que du volume sont représentée respectivement sur les figures 2.9 et 2.10.

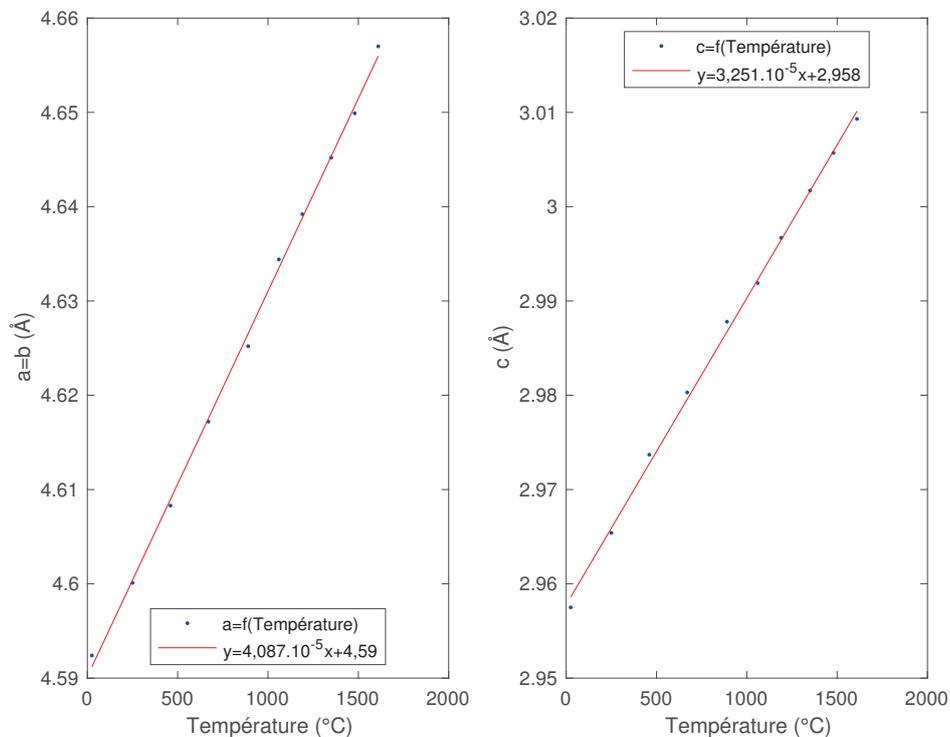


FIGURE 2.9 – Évolution des paramètres de maille  $a$  (à gauche) et  $c$  (à droite) du  $\text{TiO}_2$  rutile en fonction de la température [30].

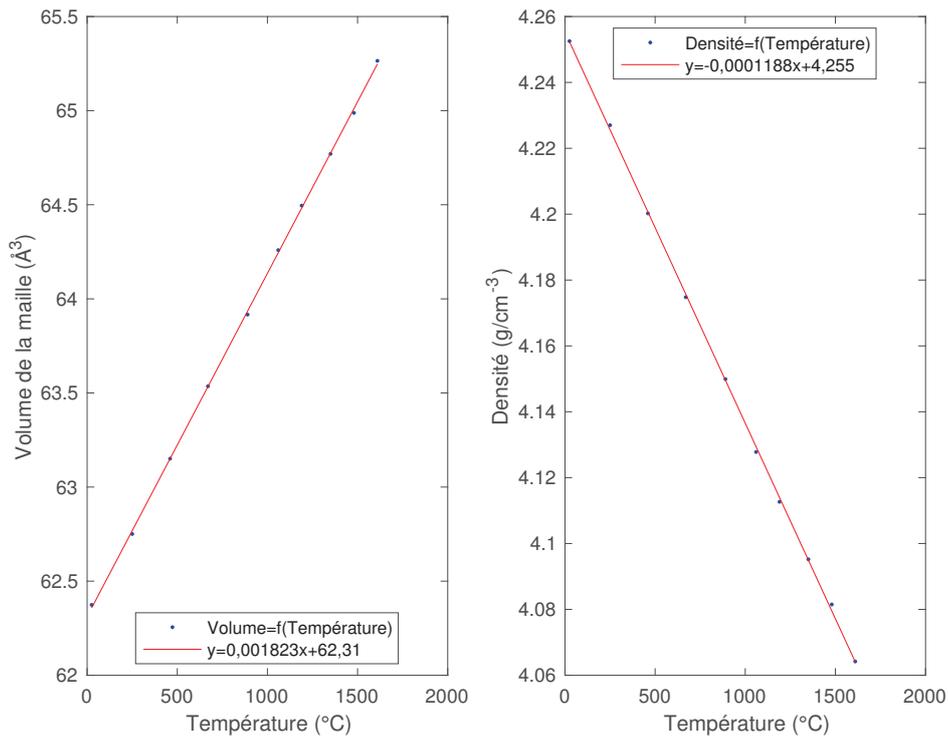


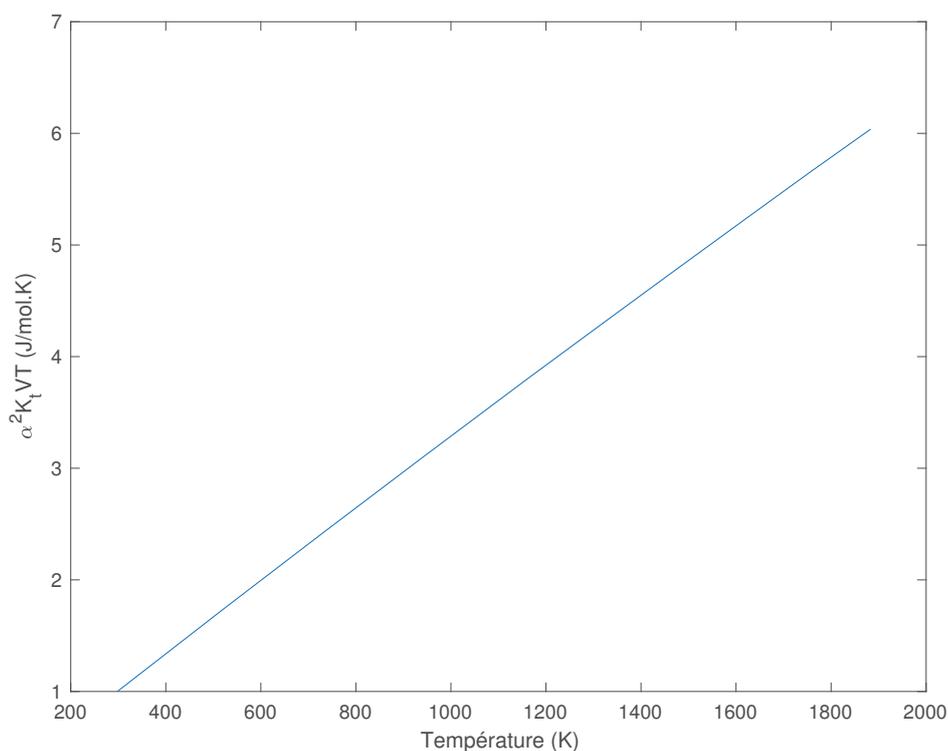
FIGURE 2.10 – Évolution du volume (à gauche) et de la densité (à droite) du  $\text{TiO}_2$  rutile en fonction de la température [30].

Les coefficients de dilatation thermique linéaire dans la plage de température mesurée ont été obtenus comme étant  $\alpha_a = 8,9(1) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  et  $\alpha_c = 11,1(1) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour les axes a et c. Le coefficient de dilation thermique pour le volume cellulaire a été déterminé comme étant  $\alpha_v = 28,9(3) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Pour le rutile, qui a une structure quadratique, seulement deux coefficients sont nécessaires pour représenter la dilation du cristal. L'expansivité du volume est donnée par la relation 2.25 [31].

$$\alpha_v = 2 \cdot \alpha_a + \alpha_c \quad (2.25)$$

Malheureusement, il n'existe pas de valeurs précises du module de masse ( $K_t$ ) à haute température. Il est donc difficile d'évaluer la différence entre le  $C_p$  et le  $C_v$  au-delà de 1300K [33].

L'erreur expérimentale totale pour une mesure de la conductivité thermique est estimée à environ 10%, répartie entre les trois propriétés. La chaleur spécifique est obtenue avec une précision d'environ 5% (c'est la plus élevée du fait des précautions à respecter dans le protocole de mesure.) Le reste de l'incertitude est réparti entre la densité et la diffusivité thermique et provient principalement de l'erreur sur la mesure des dimensions de l'échantillon.

FIGURE 2.11 – Estimation de l'évolution du coefficient  $C_p-C_v$  en fonction de la température [31].

## 2.7 Élaboration et caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub>

Cette partie présente le procédé de dépôt DLI-CVD utilisé, ses avantages et ses inconvénients ainsi que les paramètres d'élaboration utilisés. Les dépôts ont été réalisés à Montpellier dans les locaux de Kemstream et Annealsys en collaboration avec le Dr. Hervé Guillon et le Dr. Jean-Manuel Decams.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé où une ou plusieurs molécules volatiles inorganiques ou organométalliques, que l'on appelle généralement « précurseur », sont transportées en phase vapeur jusqu'à la surface d'un substrat où elles se décomposent pour donner un film solide non volatil et des sous-produits volatils.

Un gaz inerte, comme l'azote, l'argon ou l'hélium, est souvent utilisé pour améliorer le transport du précurseur dans la chambre de dépôt. Cependant, d'autres gaz vecteurs mais réactifs tels que l'hydrogène, l'oxygène sont aussi utilisés et ils participent à la réaction de décomposition (réduction pour H<sub>2</sub>, oxydation pour O<sub>2</sub>) du précurseur.

### 2.7.1 Procédé d'élaboration des dépôts : DLI-CVD

Le dépôt par DLI-CVD permet d'élaborer des dépôts à partir de précurseurs injectés sous forme liquide dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Les précurseurs sont

dissous dans un solvant lorsqu'ils sont sous forme solide. Quand les précurseurs sont liquides, ils peuvent être dilués ou non dans un solvant avant injection. Les dépôts peuvent être menés sous pression atmosphérique ou sous pression réduite. Le réacteur est composé de trois zones. Les injecteurs et la source (vaporisation des précurseurs) forment la première zone. Les injecteurs peuvent être démontés lors de la préparation des solutions de précurseurs. La seconde zone est la zone de dépôts. Les produits de la réaction chimique et les gaz sont éliminés dans une troisième zone, de pompage. Les caractéristiques de ces zones sont détaillées ci-dessous.

### Zone d'injection et évaporation :

Cette zone comprend l'injection des précurseurs, des gaz vecteurs et/ou réactifs et l'évaporateur. Les solutions contenant les précurseurs étaient injectés sous forme de fines gouttelettes via des injecteurs automobiles à essence dans une chambre d'évaporation. La quantité introduite est contrôlée par le débit de précurseur et la fréquence d'ouverture des injecteurs. Il se produit alors une évaporation flash des solvants et des précurseurs dans l'évaporateur. La température de l'évaporateur doit être suffisante pour engendrer cette évaporation mais inférieure à la température de décomposition des précurseurs. Les gaz vecteurs et réactifs, qui sont introduits au voisinage de la zone d'injection, véhiculent les précurseurs en phase gazeuse vers la zone réactionnelle.

### Zone réactionnelle :

Le dépôt se forme par décomposition thermique des précurseurs en surface. Entre l'injection des précurseurs et le suscepteur en carbure de silicium, le gradient de température doit rester positif. Dans notre étude, la température du porte-substrat a varié de 450 à 700°C. La conception du réacteur avec porte-substrat plan et suscepteur pour petit échantillon est présentée sur la figure 2.12.

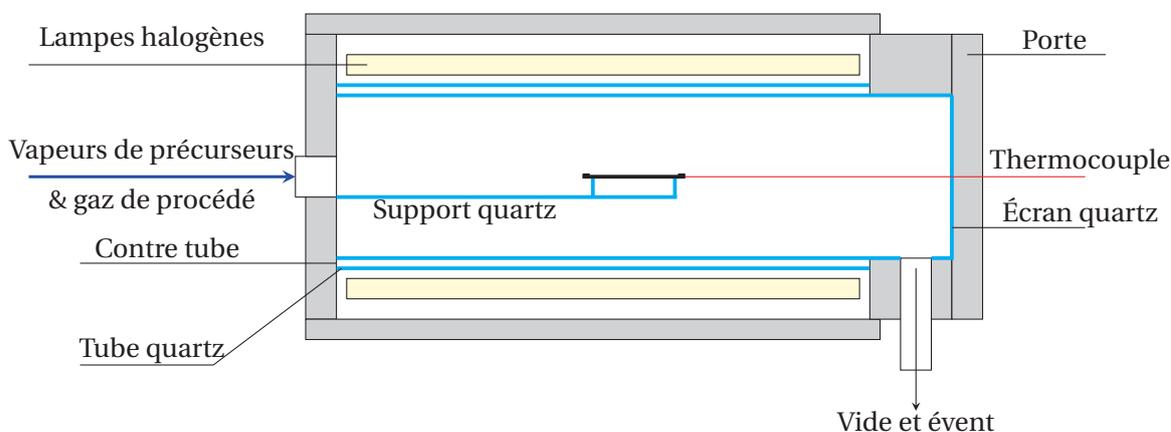


FIGURE 2.12 – Schéma de conception du réacteur.

### **Zone de pompage :**

Cette zone est constituée du système de contrôle de la pression du réacteur et de l'évacuation des gaz.

Par rapport aux techniques de vaporisation traditionnelles, telles que le bulleur ou le creuset (pour les précurseurs liquides ou solides), le flux de masse des précurseurs entrant dans la chambre CVD est beaucoup plus précis et contrôlé. Les principaux avantages de ce procédé de dépôt sont les suivants :

- un bon contrôle de la quantité des précurseurs injectée et donc de la fraction molaire de chaque précurseur dans le réacteur.
- la possibilité d'utiliser des précurseurs à faible pression de vapeur ou qui présentent une forte viscosité pour les liquides.
- l'obtention de vitesses de croissance élevées.
- le maintien à température ambiante de la solution de précurseur avant l'injection dans le réacteur ce qui évite toute dégradation préalable de ceux-ci.
- une bonne reproductibilité.
- la possibilité de déposer sur des substrats de forme complexe et/ou poreux.
- une température de dépôt relativement basse (< 450°C).

Mais il présente aussi quelques inconvénients qui sont :

- un surcoût par l'utilisation du système d'injection liquide.
- l'utilisation de solvants (inflammables, toxiques).
- des substrats compatibles avec la température de dépôt qui reste encore contraignante car élevée.

### **2.7.2 Influence des conditions de dépôt sur la vitesse de croissance des couches par CVD**

Dans un procédé CVD, la vitesse de croissance des couches dépend essentiellement de deux paramètres expérimentaux : la température de substrat (T), et la pression (P). D'une manière générale, les phénomènes en phase vapeur sont régis par la pression, et les phénomènes en surface par la température.

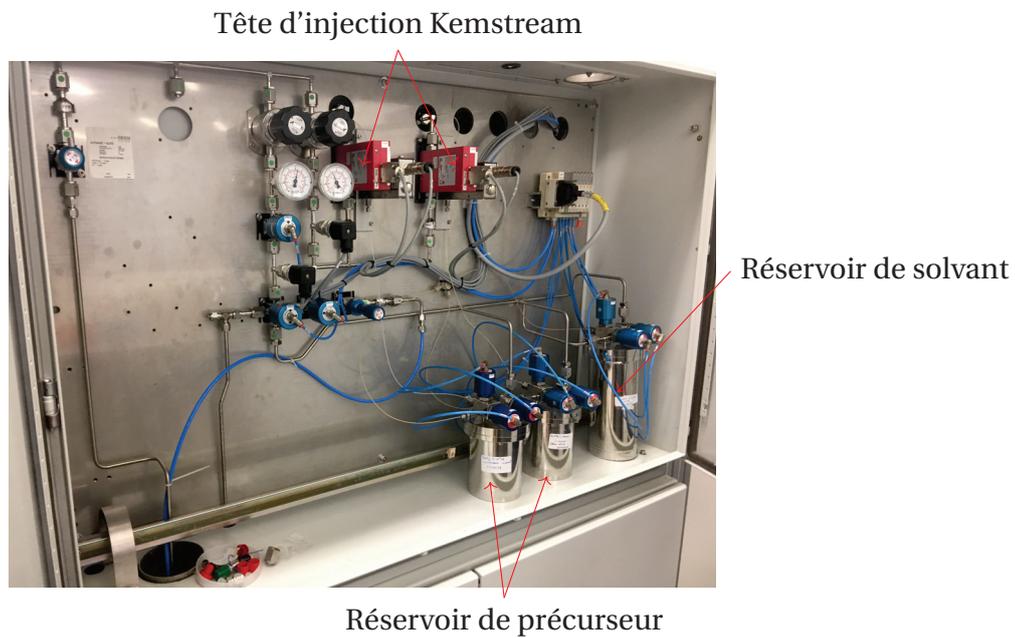


FIGURE 2.13 – Vue arrière du dispositif de dépôt DLI-CVD d'Annealsys.

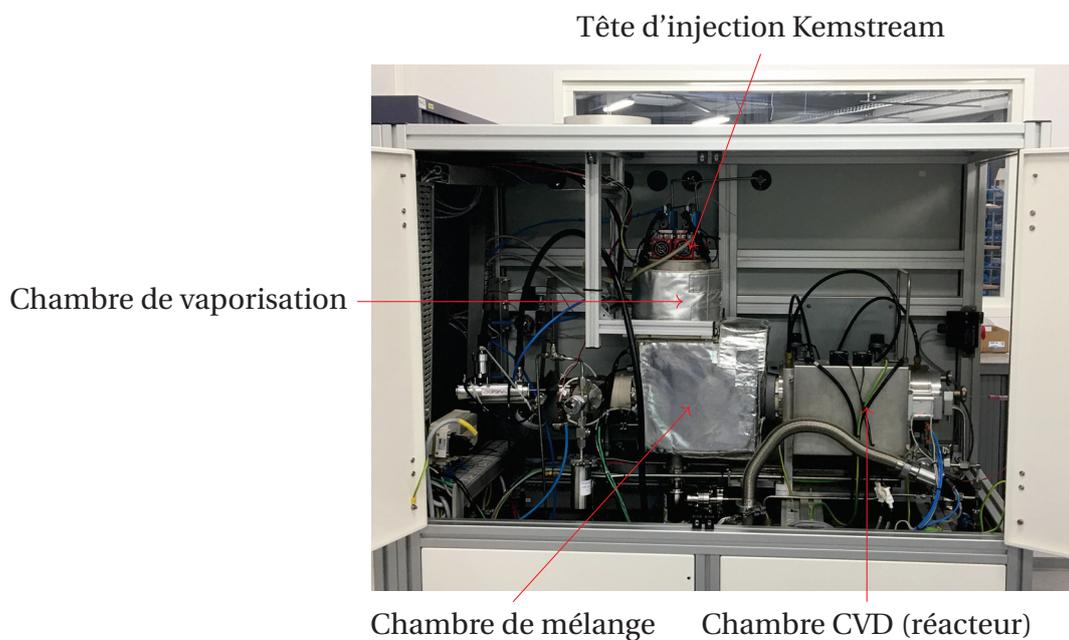


FIGURE 2.14 – Vue de face du dispositif de dépôt DLI-CVD d'Annealsys.

La réaction étant décomposée en une série d'étapes successives, la vitesse globale de la réaction est fixée par la vitesse de l'étape la plus lente. On distingue ainsi deux modes de croissance en CVD, selon que l'étape limitante concerne le transfert de masse en phase vapeur (régime diffusionnel), ou les réactions en surface (régime réactionnel, appelé encore régime cinétique). La détermination expérimentale du type de contrôle de la réaction (diffusionnel ou réactionnel) est obtenue en traçant le logarithme de la vitesse de dépôts en fonction de l'inverse de la température comme représentée sur la figure 2.15.

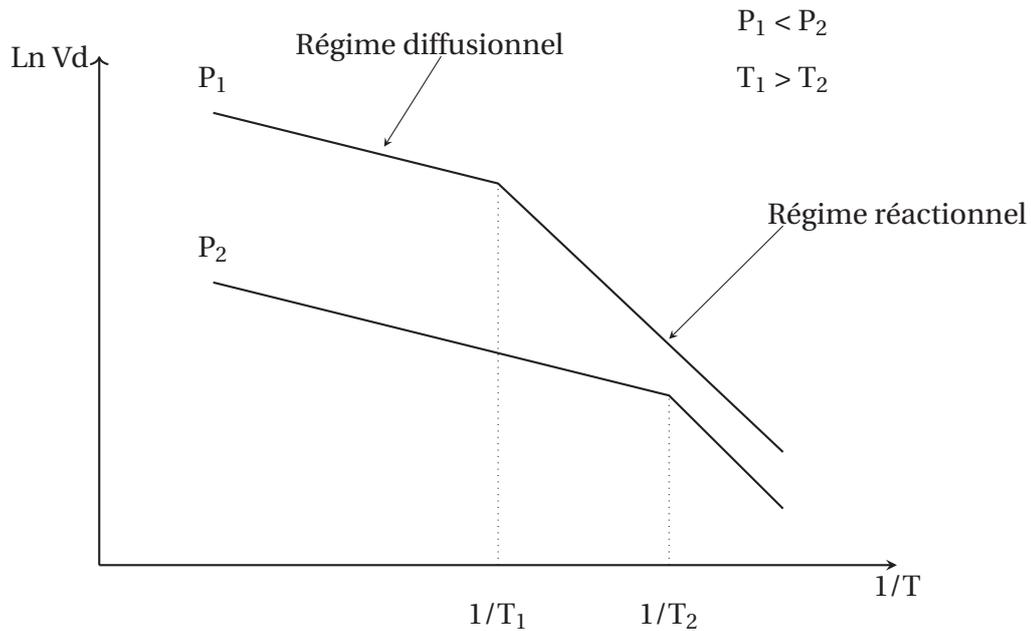


FIGURE 2.15 – Régime de croissance en CVD.

Deux domaines apparaissent généralement :

- À basse température, la vitesse de croissance est limitée par la cinétique des réactions chimiques à la surface du substrat et, donc, augmente de façon exponentielle avec la température, suivant la loi d'Arrhénius :

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.26)$$

Avec :

- V<sub>0</sub> une constante dépendant des conditions expérimentales
- E<sub>a</sub> l'énergie d'activation exprimée en calories ou en électron-volt
- R la constante universelle des gaz parfaits
- T la température du substrat (K)

Dans un régime réactionnel, le transfert de masse en phase vapeur est tel que la quantité de matière nécessaire à la réaction au niveau de la surface du substrat est toujours en excès. Une augmentation de la température, dans le cas d'une réaction endothermique, ce qui est presque toujours le cas, va se traduire par une augmentation de la vitesse de dépôt.

- Dans le régime intermédiaire, dit diffusionnel, la cinétique de croissance dépend peu de la température de dépôt. En effet, la cinétique des réactions chimiques est suffisamment rapide pour consommer toutes les espèces réactives arrivant à la surface du substrat depuis la phase gazeuse. Dans ce cas, l'étape limitante concerne l'apport de matière de la phase gazeuse vers la surface.
- À haute température, on peut observer une diminution de la vitesse de croissance. Son origine est la formation de particules solides en phase gazeuse qui conduit à un appauvrissement des gaz actifs dans le mélange gazeux.

Lorsque l'on travaille à pression réduite, il est possible, en modifiant la pression totale, de mettre en évidence les deux types de régimes de croissance (Figure 2.15). Lorsque la pression totale augmente de  $P_1$  à  $P_2$  ( $P_1 < P_2$ ), la diffusivité des gaz diminue du fait de la plus grande résistance à leurs déplacements, et l'on observe une diminution de la vitesse de dépôt, et un déplacement de la température de transition entre les deux régimes ( $T_1 > T_2$ ).

### 2.7.3 Paramètres de dépôt

Le tableau 2.3 présente les différents paramètres que nous avons utilisés pendant ce travail. Certains étaient maintenus constants comme par exemple la fréquence d'injections des précurseurs et le débit des gaz. D'autres ont varié comme la température du suscepteur dans le but d'étudier l'influence de ceux-ci sur la structure, la composition et les propriétés des dépôts.

Les dépôts par DLI-CVD ont été réalisés à Montpellier dans une machine Annealsys MC-050 équipée d'un évaporateur DLI Vapbox 1500 de Kemstream. Les précurseurs utilisés sont en solution dans du toluène anhydre et le réservoir de la machine CVD a été rempli en boîte à gants. Pour les dépôts, nous avons utilisé des substrats de silicium de type P avec une orientation  $\langle 100 \rangle$  de 50 mm de diamètre avec une face polie (dépôt sur la face polie). Les substrats ont été utilisés sans préparation ni nettoyage. Les gaz utilisés au cours du process de dépôts sont les suivants :

- N<sub>2</sub> Air Liquide ALPHAGAZ 1 ( $\geq 99,999\%$ ) contenant : H<sub>2</sub>O  $< 3$  ppm ;  $\sum(C_nH_m) < 0,5$  ppm ; O<sub>2</sub>  $< 2$  ppm

TABLEAU 2.3 – Paramètres d’élaboration DLI-CVD des dépôts SnO<sub>2</sub>.

Paramètres	Valeur
Pression lors du dépôt (torr)	1,2
Température de la chambre de vaporisation (°C)	180
Température du suscepteur SiC (°C)	400 - 650
Temps de dépôt (min)	20 - 90
Débit total de gaz (sccm)	570
% O <sub>2</sub> dans N <sub>2</sub>	18,94
Débit de la solution (g/min)	0,5
Fréquence d’injection de la solution contenant Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (dmamp) <sub>2</sub> (Hz)	1,5
Concentration de la solution de Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (dmamp) <sub>2</sub> (mol/L)	0,0155

- O<sub>2</sub> Air Liquide ALPHAGAZ 2 (≥ 99,9995%) contenant : H<sub>2</sub>O < 5 ppb; Σ(C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) < 0,1 ppb; CO < 0,1 ppb; CO<sub>2</sub> < 0,1 ppb; H<sub>2</sub> < 0,1 ppb

#### 2.7.4 Éllipsométrie

Ces analyses ont été réalisées et traitées par le professeur Christophe VALLÉE du CEA de Grenoble. Les analyses ont été effectuées à l’aide d’un ellipsomètre de marque Film Sense et de modèle « FS-1 Multi-Wavelength Ellipsometer ».

#### 2.7.5 Microscope à force atomique

L’AFM<sup>13</sup> est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d’un échantillon. Cette analyse a été réalisée avec l’aide du Dr. Éric Ehret du laboratoire IRCElyon. Avant l’analyse, les échantillons ont été fixés sur un support en laque d’argent. Les mesures ont été effectuées à l’aide d’un AFM Nanoscope III-A de la société Bruker. Nous l’avons utilisé en mode contact dans les conditions ambiantes avec des pointes pyramidales carrées en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de rayons nominaux de 20 à 30 nm montées sur des cantilever triangulaires en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> revêtus d’or ayant une raideur nominale au ressort de 0,06 N.m<sup>-1</sup>.

13. Microscope à force atomique ou *Atomic Force Microscope*

## Bibliographie

- [1] M. A. Malik and P. O'Brien. Chemical Vapour Deposition : Precursors, Processes and Applications. Royal society of chemistry edition. 83
- [2] B. E. Warren. X-Ray Diffraction. Dover. 84
- [3] Agilent. CrysAlis pro. Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England, 2011. 85
- [4] P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout, and D. J. Watkin. Crystals version 12. Software for guided crystal structure analysis. Journal of Applied Crystallography, 36 :1487, 2003. 85
- [5] Z. Shen, Z. Zhao, H. Peng, and M. Nygren. Formation of tough interlocking microstructures in silicon nitride ceramics by dynamic ripening. Nature, 417(6886) :263–266, 2002. 87
- [6] K.A. Khor, K.H. Cheng, L.G. Yu, and F. Boey. Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminum nitride. Materials Science and Engineering : A, 347(1) :300–305, 2003. 87
- [7] X. Su, P. Wang, W. Chen, Z. Shen, M. Nygren, Y. Cheng, and D. Yan. Effects of composition and thermal treatment on infrared transmission of Dy- $\alpha$ -sialon. Journal of the European Ceramic Society, 24(9) :2869–2877, 2004. 87, 88
- [8] B.B. Bokhonov, A. V. Ukhina, D. V. Dudina, A. G. Anisimov, V. I. Mali, and S. Batraev. Carbon uptake during spark plasma sintering : investigation through the analysis of the carbide “footprint” in a Ni–W alloy. RSC Adv., 5(98) :80228–80237. 88
- [9] Z.A. Munir and U. Anselmi-Tamburini. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : A review of the spark plasma sintering method. Journal of Materials Science, 41(3) :763–777, 2006. 89
- [10] Z.A. Munir and D.V. Quach. Electric current activation of sintering : A review of the pulsed electric current sintering process : Electric current activation of sintering. Journal of the American Ceramic Society, 94(1) :1–19, 2011. 89
- [11] F.V. Lenel. Resistance sintering under pressure. Journal Of Metals, 7(1) :158–167, 1955. 89
- [12] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, and Z.A. Munir. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions. Materials Science and Engineering : A, 394(1-2) :139–148, 2005. 89
- [13] C. M. Carney and T.-I. Mah. Current isolation in spark plasma sintering of conductive and nonconductive ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 91(10) :3448–3450, 2008. 89

- [14] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, and J. Vleugels. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. Acta Materialia, 53(16) :4379–4388, 2005. 89
- [15] S.-X. Song, Z. Wang, and G.-P. Shi. Heating mechanism of spark plasma sintering. Ceramics International, 39(2) :1393–1396, 2013. 89
- [16] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, and J. R. Groza. Temperature evolution during field activated sintering. Materials Science and Engineering : A, 379(1-2) :218–228, 2004. 89
- [17] L. A. Stanciu, V. Y. Kodash, and J. R. Groza. Effect of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoSi<sub>2</sub> powders. Metallurgical and Materials Transactions a : Physical Metallurgy and Materials Science, 32 :2633–2638, 2001. 89
- [18] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren. Spark plasma sintering of alumina. Journal of the American Ceramic Society, 85(8) :1921–1927, 2002. 89, 90
- [19] U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir, and A. Tacca. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia : Part I. Densification studies. Journal of Materials Research, 19(11) :3255–3262, 2004. 89, 90
- [20] D.-J. Chen and M. J. Mayo. Rapid rate sintering of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-3%mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Materials Research, 79(4) :906–912, 1996. 89, 90
- [21] H. M. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallographica, 22(1) :151–152, 1967. 92
- [22] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of applied Crystallography, 2(2) :65–71, 1969. 92
- [23] J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B : Condensed Matter, 192 :55–69, 1993. 92
- [24] R. J. Hill and R. X. Fischer. Profile agreement indices in rietveld and pattern-fitting analysis. Journal of Applied Crystallography, 23(6) :462–468, 1990. 93
- [25] E. Jansen, W. Schäfer, and G. Will. R values in analysis of powder diffraction data using rietveld refinement. Journal of Applied Crystallography, 27(4) :492–496, 1994. 93
- [26] E. Hobel, I. Mills, and A. Wallard. The international system of units. 2006. 95
- [27] Mettler Toledo. Kit de détermination de la masse volumique. 98
- [28] K. Shimada. Latest technology incorporated in the "ZEM-3" - thermoelectric property evaluation equipment. ULVAC Technical Journal, 65 :13–16, 2006. 104
- [29] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. Journal of Applied Physics, 32(9) :1679–1684, 1961. 105

- [30] K. Sugiyama and Y. Takeuchi. The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600°C. Zeitschrift für Kristallographie, 194 :305–313, 1991. [107](#), [110](#), [111](#)
- [31] R. K. Kirby. Thermal expansion of rutile from 100 to 700K. Journal of research of the national bureau of Standards, 71A(5) :363–369, 1967. [107](#), [111](#), [112](#)
- [32] K. V. Krishna Rao, S. V. Nagender, and L. Iyengar. Thermal expansion of rutile and anatase. Journal of the american ceramic society, 53(3) :124–126, 1970. [107](#)
- [33] S. J. Smith, R. Stevens, S. Liu, G. Li, A. Navrotsky, J. Boerio-Goates, and B. F. Woodfield. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile : Analysis of phase stability. American Mineralogist, 94 :236–243, 2009. [110](#), [111](#), [162](#)

# Chapitre 3

## Dioxyde de titane dopé niobium et solution solide (Sn,Ti)O<sub>2</sub>

*« You must look at the facts  
because they look at you. »*

---

Winston Churchill

### Sommaire

---

<b>3.1 Introduction</b> . . . . .	<b>124</b>
<b>3.2 Synthèse et caractérisation des poudres</b> . . . . .	<b>124</b>
3.2.1 Synthèse du dioxyde de titane pur . . . . .	124
3.2.2 Synthèse du dioxyde de titane dopé niobium . . . . .	125
3.2.3 Caractérisation des poudres . . . . .	127
<b>3.3 Frittage SPS et aspect des frittés</b> . . . . .	<b>134</b>
3.3.1 Conditions opératoires générales du frittage SPS . . . . .	134
3.3.2 Aspect des frittés . . . . .	134
3.3.3 Découpage des pastilles . . . . .	136
3.3.4 Structure cristallographique des pastilles . . . . .	137
3.3.5 Détermination de la densité des pastilles . . . . .	145
3.3.6 Analyse microscopique des frittées . . . . .	147
<b>3.4 Caractérisation thermoélectrique des frittés</b> . . . . .	<b>151</b>
3.4.1 Résistivité électrique . . . . .	152
3.4.2 Coefficient Seebeck et facteur de puissance . . . . .	157
3.4.3 Mesure de la chaleur spécifique Cp . . . . .	161
3.4.4 Détermination de la conductivité thermique . . . . .	163
3.4.5 Facteur de mérite ZT . . . . .	167
<b>3.5 Frittage haute pression</b> . . . . .	<b>169</b>
3.5.1 Effet de la pression pendant le frittage . . . . .	170

---

3.5.2	Influence de la pression sur la taille des grains . . . . .	174
<b>3.6</b>	<b>Solution solide (Sn,Ti)O<sub>2</sub> . . . . .</b>	<b>180</b>
3.6.1	Introduction . . . . .	180
3.6.2	Synthèse et caractérisation des poudres . . . . .	183
3.6.3	Frittage SPS . . . . .	186
3.6.4	Propriétés thermoélectriques . . . . .	188
<b>3.7</b>	<b>Conclusions du chapitre . . . . .</b>	<b>192</b>
	<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>195</b>

---

## 3.1 Introduction

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un matériau utilisé dans une large gamme d'applications de commodités et de haute technologie. Afin d'augmenter la conductivité électrique de la matrice à base de dioxyde de titane, nous nous sommes intéressés au dioxyde de titane dopé niobium ( $\text{TiO}_2:\text{Nb}^{5+}$ ). Si de récents travaux rapportent des données thermoélectriques dans le système  $\text{TiO}_2:\text{Nb}^{5+}$  dans sa phase rutile, il existe très peu d'étude des propriétés physiques dans la phase anatase qui, d'après la littérature, possède une limite de solubilité du niobium plus élevée que la phase rutile. L'augmentation de la concentration en niobium permettrait alors d'augmenter le facteur de puissance thermoélectrique du dioxyde de titane. Cela a motivé une étude des propriétés thermoélectriques de matériaux nanostructurés à partir de nos particules nanométriques de  $\text{TiO}_2:\text{Nb}^{5+}$ . Les matériaux nanostructurés sont obtenus par frittage SPS. Ce procédé permet de produire des matériaux compacts à densité élevée et offre des avantages significatifs. Les vitesses de chauffe et de refroidissement étant élevées, le maintien en température étant généralement court, la densification du matériau peut se faire à une température relativement plus basse que les méthodes conventionnelles. Ces paramètres permettent de réduire la croissance des grains et donc d'obtenir une nanostructure des matériaux.

Ce chapitre présente une étude dont l'objectif est la recherche d'un optimum en composition des matériaux synthétisés. On s'intéresse en particulier à l'influence de la concentration en niobium sur la composition des nanoparticules lors de l'étape de synthèse. Nous étudierons tout d'abord la faisabilité de cette réaction par voie sol-gel puis l'impact sur la structure des matériaux après frittage SPS et pour finir l'influence de la concentration en niobium sur les propriétés thermoélectriques après mise en forme.

## 3.2 Synthèse et caractérisation des poudres

Afin de maîtriser le protocole permettant la fabrication des matériaux thermoélectriques, nous avons été amenés à préparer les poudres de dioxyde de titane non dopées et dopées à partir de précurseurs moléculaires. Ces précurseurs moléculaires sont des alcoxydes métalliques de titane et de niobium. Avant d'être frittées, ces poudres ont été caractérisées par DRX et microscopie électronique.

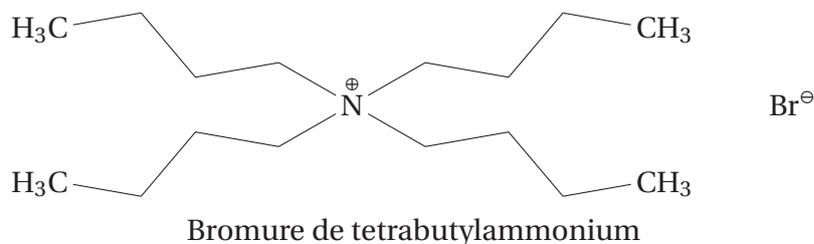
### 3.2.1 Synthèse du dioxyde de titane pur



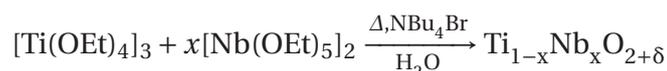
L'éthoxyde de titane (IV) utilisé pour les synthèses a été acheté chez Strem. Avant utilisation, le précurseur a été distillé sous vide et stocké à l'abri de l'air et de l'humidité dans un tube schlenk sous atmosphère inerte (argon). Les nanoparticules de dioxyde de titane ont été préparées par un procédé sol-gel simple développé par l'équipe du laboratoire [1], efficace à basse température et avec un intérêt particulier pour le respect de l'environnement puisque la synthèse a lieu dans l'eau.

Pour une synthèse d'environ 3 grammes d'une nanopoudre de dioxyde de titane, nous avons introduit dans un ballon schlenk sous atmosphère inerte (argon) 9,12 grammes (0,04 mole) d'éthoxyde de titane (IV) dans 10 mL de pentane. Nous avons porté à reflux un ballon contenant 200 mL d'eau distillée et 0,1 équivalent molaire, par rapport au nombre de moles de titane, de bromure de tetrabutylammonium. Lorsque la solution est à 100°C, nous avons ajouté rapidement la solution d'éthoxyde de titane (IV) dans le pentane. Un précipité blanc de dioxyde de titane se forme immédiatement. La suspension est chauffée à reflux pendant 2 heures et est ensuite centrifugée à 6000 tours par minute pour donner un solide blanc. Le précipité est lavé trois fois avec 50 mL d'eau distillée et une fois avec 50 mL d'éthanol puis séché à 80°C pendant 12 heures.

Le bromure de tetrabutylammonium ou TBAB<sup>1</sup> représenté ci-dessous, est utilisé afin de réduire la tension superficielle entre la phase organique et la phase aqueuse mais également pour augmenter la force ionique du milieu, favorisant la cristallisation en structure anatase de TiO<sub>2</sub> [1].



### 3.2.2 Synthèse du dioxyde de titane dopé niobium



L'introduction, en insertion ou en substitution, d'un cation Nb<sup>5+</sup> dans le réseau TiO<sub>2</sub>, modifie la nature et le nombre des défauts ponctuels présents dans le solide. Des poudres avec des pourcentages molaires de niobium variables ont été obtenues par co-hydrolyse-polycondensation d'un mélange d'éthoxyde de titane ([Ti(OEt)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>) et d'éthoxyde de niobium ([Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>).

1. *Tetra-n-ButylAmmonium Bromide*

L'éthoxyde de niobium (V) utilisé dans cette partie a été acheté chez Strem. Avant utilisation, le précurseur a été distillé sous vide et stocké à l'abri de l'air et de l'humidité dans un tube schlenk sous atmosphère inerte (argon). Les nanoparticules de dioxyde de titane dopées niobium ont été obtenues suivant le même procédé utilisé pour la synthèse du dioxyde de titane pur. Un schéma illustrant la synthèse est présenté en figure 3.1.

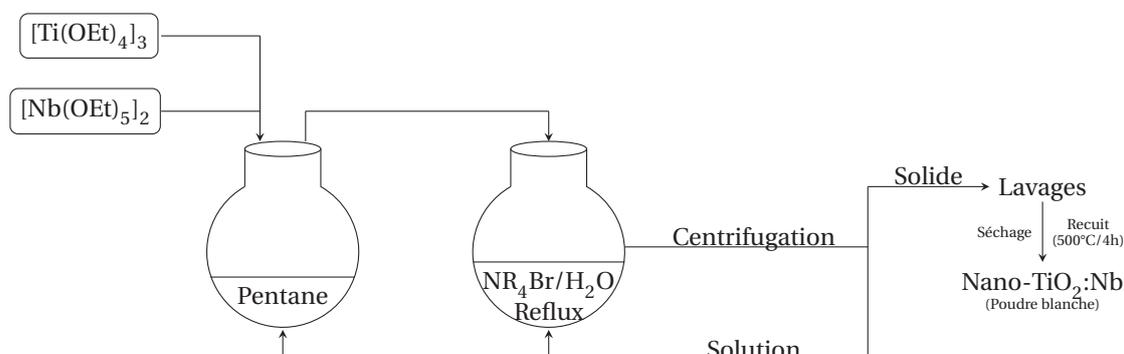


FIGURE 3.1 – Schéma récapitulatif de la synthèse des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées ou non avec du niobium.

Les précurseurs métalliques, en solution dans le pentane, sont mélangés sous agitation mécanique pendant 10 min. Cette méthode d'élaboration nous permet d'obtenir un haut niveau d'homogénéité du dopant dans le dioxyde de titane après hydrolyse des précurseurs métalliques.

Un récapitulatif des différentes poudres obtenues est résumé dans le tableau 3.1. Dans le tableau suivant, la colonne «  $\%_{\text{Nb}}$  Théorique (molaire) » correspond au pourcentage molaire de niobium dans les poudres déterminé par les analyses élémentaires.

TABLEAU 3.1 – Synthèse des poudres de  $\text{TiO}_2$  dopées niobium.

$\%_{\text{Nb}}$ Expérimental (molaire)	$n_{\text{Ti}}$ (mole)	$n_{\text{Nb}}$ (mole)	$\%_{\text{Nb}}$ Théorique (molaire)
1,05	0,0686	0,000685	1,00
2,02	0,0621	0,00125	2,09
2,85	0,0484	0,00138	2,80
3,64	0,0636	0,00231	3,69
4,01	0,0540	0,00218	4,05
5,07	0,0443	0,00225	5,18
7,5	0,0426	0,00320	
15	0,0606	0,00909	

Afin de contrôler l'exactitude des pourcentages molaires en niobium, des analyses élémentaires ont été réalisées sur l'ensemble des poudres synthétisées. À titre d'exemple,

suite à la synthèse de l'échantillon  $\text{TiO}_2:2\%\text{Nb}^{5+}$ , le pourcentage molaire en niobium était estimé à 2,02%. L'analyse élémentaire montre un pourcentage molaire en niobium de  $2,09 \pm 0,014\%$ . Nous retrouvons cette précision pour tous les autres échantillons d'intérêts synthétisés.

### 3.2.3 Caractérisation des poudres

#### Analyse thermique

Après séchage à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12 heures, les poudres ont été ensuite calcinées à  $500^\circ\text{C}$  pendant 4 heures sous air. La température de prétraitement de  $500^\circ\text{C}$  a été déterminée par rapport à l'analyse ATG-ATD<sup>2</sup> de la poudre dopée à 15% en niobium et issue de l'hydrolyse. La figure 3.2 présente les résultats de l'analyse thermique. Cette analyse a été effectuée sous air reconstitué et avec une rampe de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

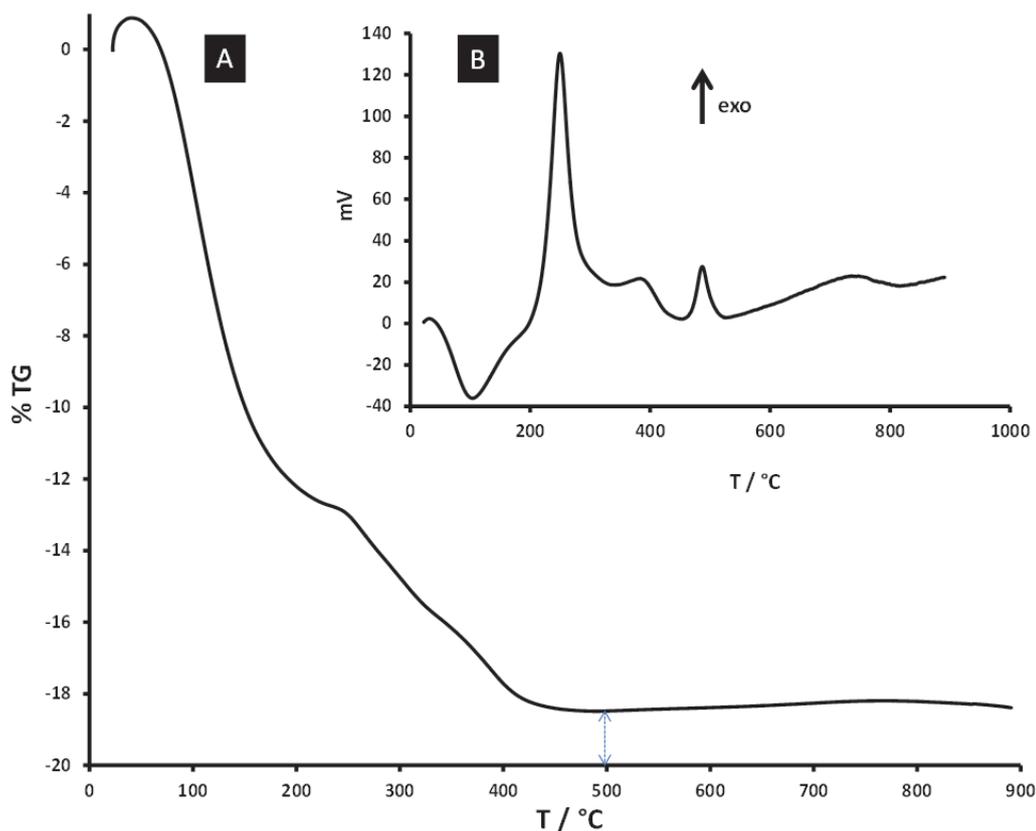


FIGURE 3.2 – Représentation des courbes ATG et ATD d'une poudre de  $\text{TiO}_2$  dopé avec 15% de niobium directement issue de l'hydrolyse. La courbe ATG permet de fixer une température de calcination de  $500^\circ\text{C}$ .

Cette analyse thermique présente deux pertes de masses en ATG (Figure 3.2A) entre 20-200°C et 200-450°C d'environ 12,2 et 6,2% respectivement. On observe un pic endothermique vers 100°C relatif à la perte de solvant et d'eau absorbé ainsi que trois pics exothermiques (250, 380 et 490°C) en ATD relatifs à la pyrolyse des résidus organiques OH et OR. Le dernier pic exothermique vers 490°C indique l'apparition de la phase cristalline anatase (transition d'un état amorphe vers une structure cristallographique de type anatase) (Figure 3.2B).

Cette étude a permis de fixer la température de recuit des poudres à 500°C pendant 4 heures sous air. Après 4 heures à 500°C et directement à la sortie du four, la poudre est légèrement jaunâtre et redevient blanche après refroidissement à température ambiante sous air. Selon Ogacho, la légère coloration jaunâtre peut être attribuée à l'absorption de polarons due au dopage au niobium dans le réseau de TiO<sub>2</sub> [2].

### Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons élaborés sous forme de poudre débute par l'identification des phases et la détermination des paramètres de la maille de manière approchée à l'aide du logiciel « DIFFRAC.EVA ». Ensuite, nous procédons aux affinements des paramètres de maille, du facteur d'échelle et des paramètres structuraux (positions atomiques, taux d'occupation) par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel FullProf [3]. La qualité de l'affinement est évaluée en comparant le diagramme calculé et le diagramme observé en faisant leur différence. Plusieurs facteurs sont calculés afin d'apprécier la qualité de l'affinement :

- Le facteur de confiance portant sur les facteurs de structure ( $R_F$ ).
- Les facteurs de profil des pics ( $R_p$  et  $R_{wp}$ ).
- Le facteur de Bragg ( $R_{Bragg}$  ou  $R_I$ ).
- Le facteur minimum espéré ( $R_{exp}$ ).
- La qualité du fit ( $\chi^2$ )

Affinement des paramètres de la maille et affinement structural des échantillons non-dopés :

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons non dopés élaborés sous forme de poudre a permis d'identifier les différentes phases présentes et la détermination de leurs paramètres de maille, résumés dans le tableau 3.2. L'ensemble des diffractogrammes présente des raies larges indiquant une faible taille des cristallites.

TABLEAU 3.2 – Données cristallographiques des phases TiO<sub>2</sub> anatase et brookite.

	Phase	Paramètre de maille (Å)	Atome	x	y	z	Groupe d'espace
TiO <sub>2</sub>	Anatase	a = b = 3,784 c = 9,515	Ti O	0 0	1/4 1/4	3/8 0,1669	I4 <sub>1</sub> /amd
	Brookite	a = 5,163 b = 9,159 c = 5,439	Ti O1 O2	0,3670 0,1842 0,0374	0,1286 0,0120 0,2319	0,1082 0,3541 0,1087	Pbca

Après séchage à 80°C pendant 12 heures, les poudres synthétisées sont amorphes. Après calcination à 500°C, l'analyse par diffraction des rayons X confirme que le produit synthétisé est en majorité du dioxyde de titane anatase avec des traces de brookite (Figure 3.3). La taille des nanoparticules est d'environ 10 nm. La présence de brookite peut être expliquée par les travaux de Zhang et de Banfield [4]. Les changements de phase des nanoparticules de dioxyde de titane sont fortement dépendants de la taille. Pour des tailles inférieures à 11 nm, l'anatase est la phase la plus stable alors que la phase brookite est plus stable pour des tailles comprises entre 11 et 35 nm.

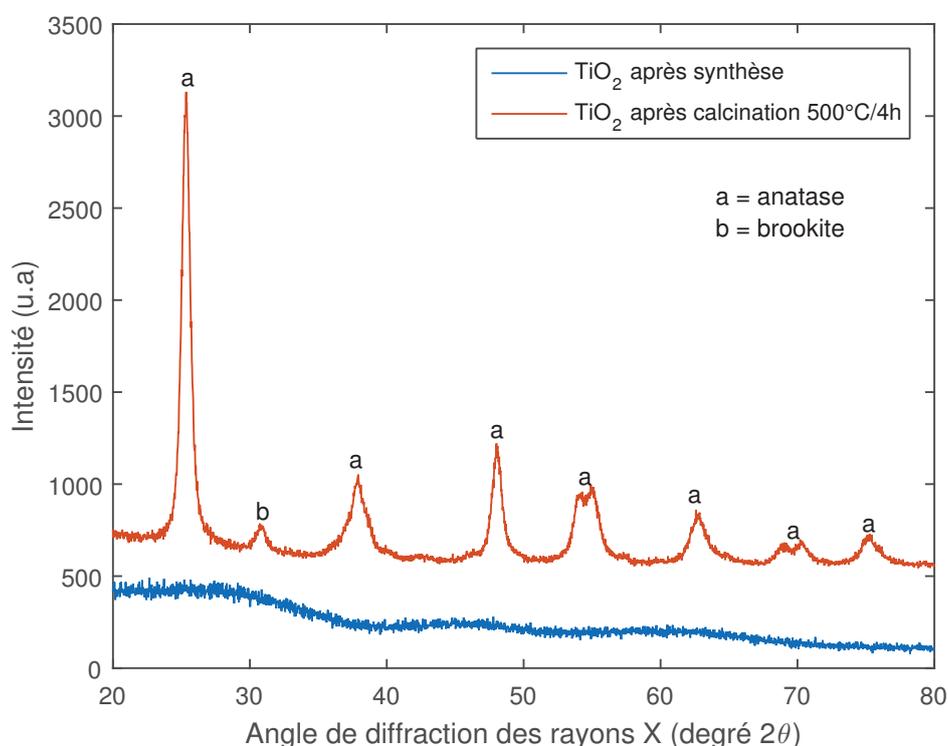


FIGURE 3.3 – Diffractogrammes RX du dioxyde de titane pur après synthèse et calcination à 500°C pendant 4 heures. On observe deux phases distinctes : anatase (a) et brookite (b).

Les résultats des affinements des paramètres de maille sont consignés dans le tableau 3.3.

TABLEAU 3.3 – Résultat de l’affinement structural pour les phases TiO<sub>2</sub> anatase et brookite.

	Phase	Paramètre de maille (Å)	Facteurs d’affinement	Volume par maille (Å <sup>3</sup> )	Taille (nm)
TiO <sub>2</sub>	Anatase	a = b = 3,789(2) c = 9,493(2)	R <sub>B</sub> = 5,32 R <sub>F</sub> = 4,28 $\chi^2 = 2,29$	136,13(5)	10,4
	Brookite	a = 4,934 b = 9,114 c = 5,303	R <sub>B</sub> = 22,83 R <sub>F</sub> = 29,59 $\chi^2 = 2,29$	238,43(2)	

Affinement des paramètres de la maille et affinement structural des échantillons dopés :

L’analyse par diffraction des rayons X des poudres dopées au niobium après calcination à 500°C, présentée en figure 3.4, a permis d’identifier les mêmes phases cristallographiques. Les matériaux sont tous cristallisés majoritairement sous la forme anatase avec des traces de brookite pour l’échantillon non dopé ou faiblement dopé. La présence de brookite a été expliquée précédemment. On constate également une augmentation des paramètres de maille en fonction du taux de Nb<sup>5+</sup>. Cette évolution des paramètres de maille est résumée dans le tableau A.1 à la page II et les affinements structuraux sont présentés sur la figure 3.5a. L’augmentation des paramètres de maille peut s’expliquer par la faible différence de rayon ionique entre le Nb<sup>5+</sup> et le Ti<sup>4+</sup>. En effet, Nb<sup>5+</sup> a un rayon ionique de 64 pm proche de Ti<sup>4+</sup> qui est de 60,5 pm, ce qui permet d’envisager des substitutions cristallographiques.

La figure 3.5b et 3.5c permet de voir que cette évolution n’est pas linéaire ce qui tendrait à démontrer que le niobium n’est pas totalement en position substitutionnelle à partir d’un taux de dopage compris entre 7 et 8% molaires. Ce résultat diverge par rapport aux résultats de la littérature qui estiment la solubilité de Nb<sup>5+</sup> dans l’anatase à environ 20% molaires.

On observe également, du fait de l’augmentation des paramètres de maille, un décalage des pics de diffraction vers les bas angles (Figure 3.6). L’anatase cristallise dans le système quadratique et la distance interréticulaire peuvent être reliées aux paramètres de maille selon l’équation 3.1.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3.1)$$

Par ailleurs, cette distance interréticulaire est reliée au paramètre  $\theta$  via la relation de Bragg exprimée selon l’équation 3.2.

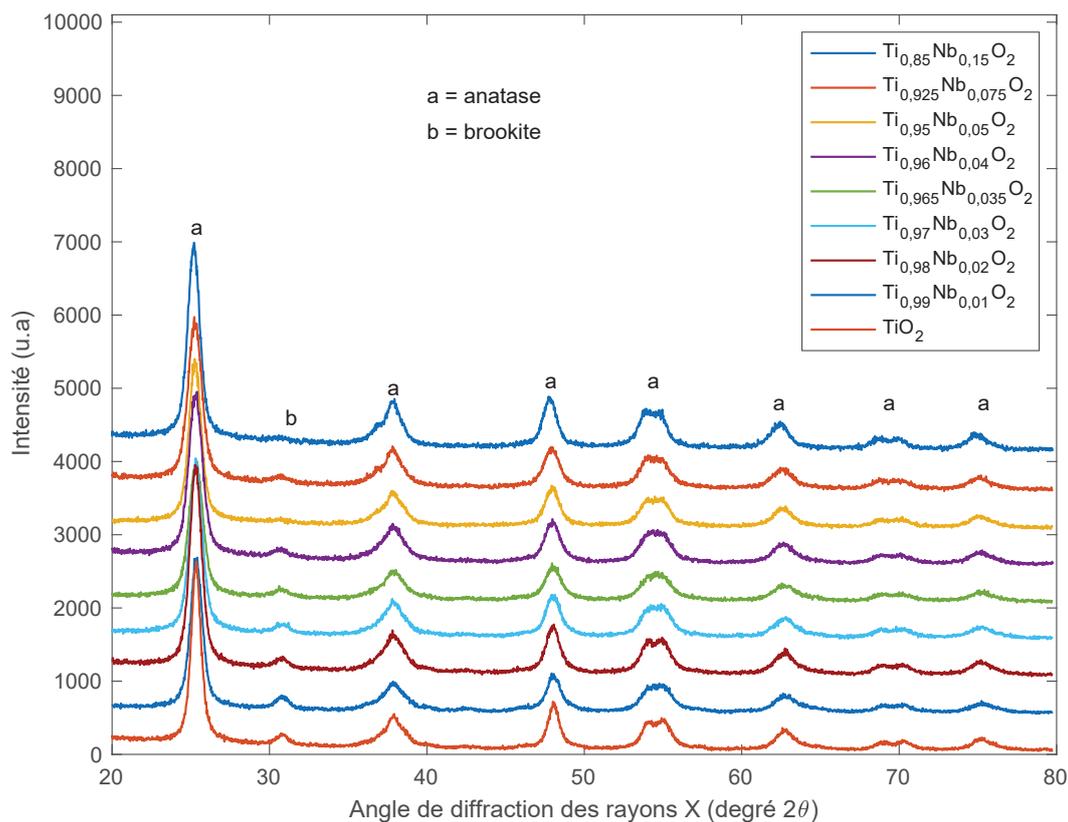


FIGURE 3.4 – Diffractogrammes RX des échantillons après calcination à 500°C pendant 4 heures.

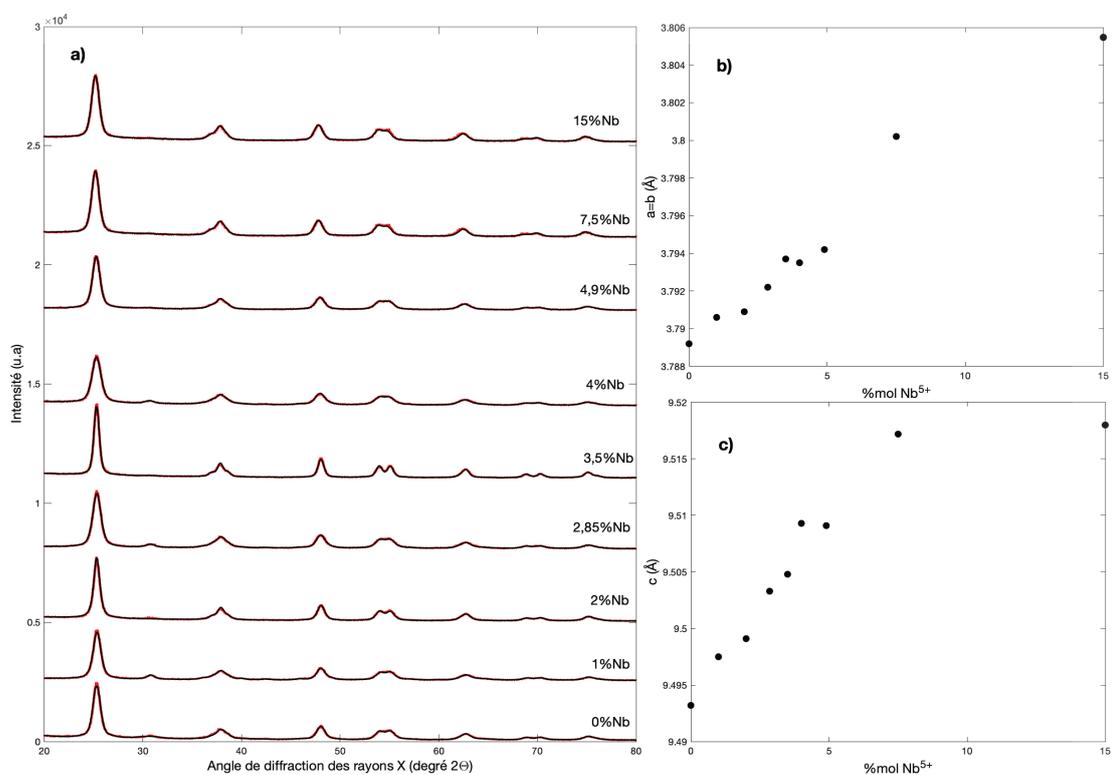


FIGURE 3.5 – Aspect des affinements et évolution du paramètre de maille a et c (Å) des nanopoudres après calcination à 500°C.

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (3.2)$$

Le regroupement des équations 3.1 et 3.2 permet d'expliquer cette observation. Pour conserver la constante  $n\lambda$ , si la distance  $d_{hkl}$  augmente alors l'angle  $2\theta$  doit diminuer.

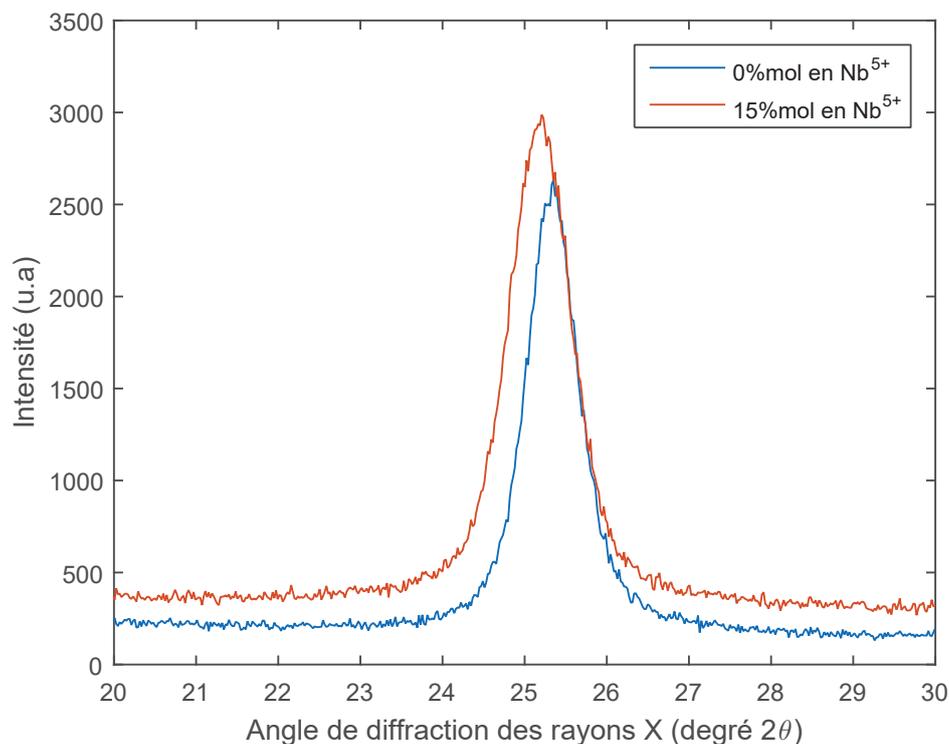


FIGURE 3.6 – Décalage vers les bas angles du pic de diffraction (101) pour une poudre de  $TiO_2$  non-dopée et une poudre de  $TiO_2$  dopée avec 15% de niobium.

### Analyse microscopique des nanopoudres

La figure 3.7 montre des images de microscopie électronique à balayage obtenues sur les poudres calcinées de  $TiO_2$  et de  $TiO_2$  dopé niobium. On peut observer, notamment sur l'image 3.7a, une tendance des nanoparticules à s'agglomérer entre elles pour former des grains de plusieurs centaines de nanomètres. En effet, dans les nanopoudres, les nanoparticules sont rarement isolées les unes par rapport aux autres en tant que particules primaires mais ont tendance à s'agréger (par des liaisons chimiques « fortes ») ou s'agglomérer (par des liaisons physiques « faibles ») en amas de plus grandes dimensions. Ces deux phénomènes peuvent modifier l'aspect et les propriétés des nanomatériaux. Ensuite, la morphologie sphérique des nanoparticules est similaire dans tous les cas et la taille des particules après calcination est estimée à partir des images MEB à une dizaine de nanomètres confirmant ainsi les résultats obtenus par affinement Rietveld.

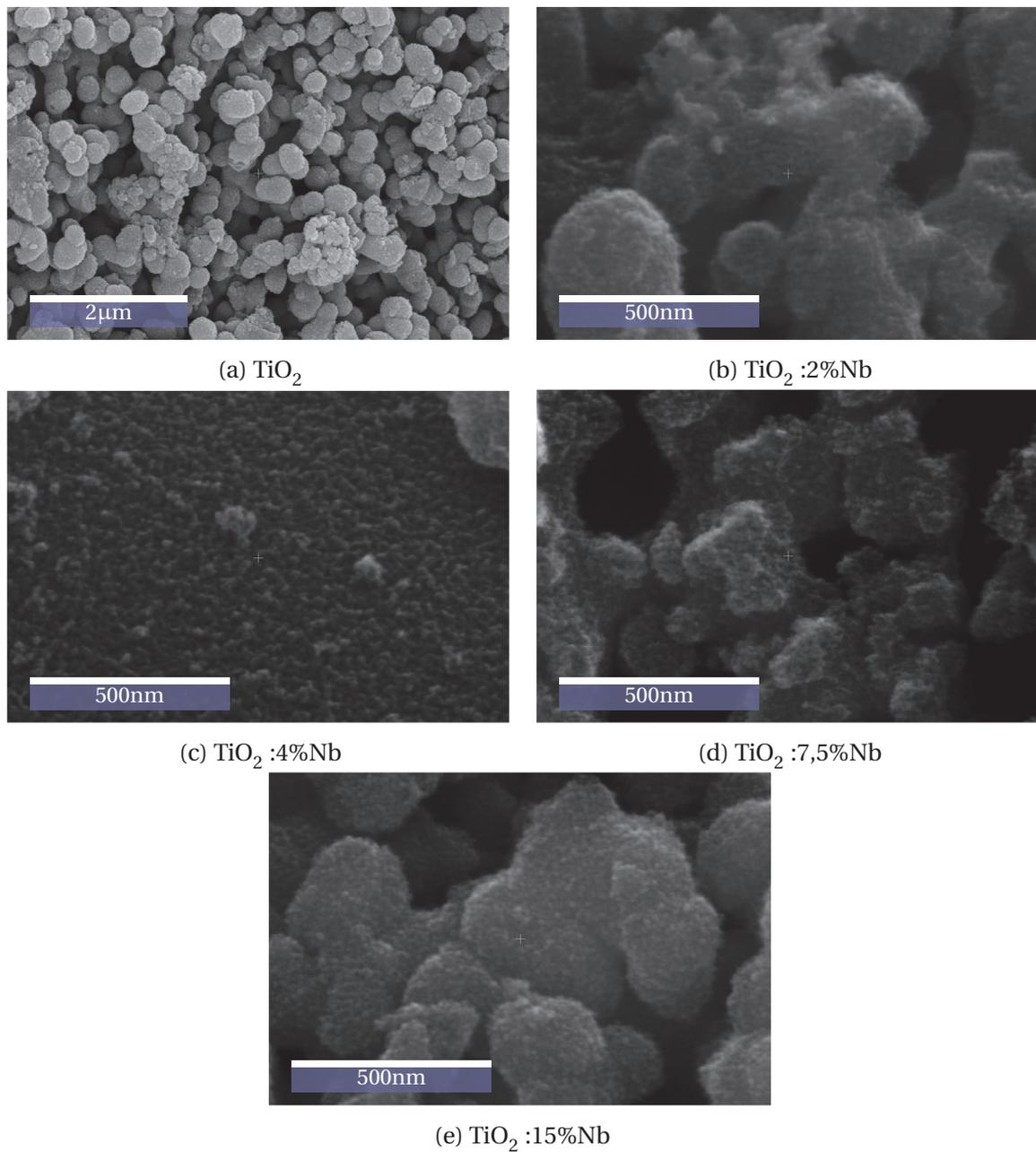


FIGURE 3.7 – Images MEB des nanoparticules calcinées de TiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> dopé niobium. La formation d’agglomérat est nettement visible sur l’image 3.7a alors que les images 3.7b, 3.7c, 3.7d et 3.7e permettent d’apprécier la taille des nanoparticules.

### 3.3 Frittage SPS et aspect des frittés

Dans cette section, nous allons discuter des paramètres utilisés lors du frittage des poudres. Les conditions opératoires générales utilisées au cours de cette thèse ont été étudiées au préalable par les membres du consortium. L'aspect des pastilles, la structure cristallographique ainsi que la densité seront abordés.

#### 3.3.1 Conditions opératoires générales du frittage SPS

Les frittages SPS ont été réalisés au laboratoire MATEIS à l'INSA de Lyon. L'équipement utilisé est une SPS type HP D25 de la société FCT®. Au cours du projet de thèse, la procédure de frittage a été optimisée afin de répondre aux objectifs de notre étude. Pour obtenir une pastille finale de plus de 2 mm, environ 1 gramme de poudre synthétisé par voie sol-gel puis calcinée est placé dans un moule en graphite de diamètre 10 mm préalablement chemisé d'une feuille de papier carbone (Papyex). Le chemisage est utilisé pour faciliter le démoulage et éviter une réaction de la poudre avec la matrice. En plus du chemisage, une face de la feuille de papier carbone est recouverte de nitrure de bore appliqué par spray afin de limiter la pollution au carbone dans notre oxyde. Le moule contenant notre poudre est placé dans le SPS et le frittage est réalisé sous vide dynamique. Le schéma du dispositif est présenté sur la figure 3.8. La température est contrôlée à l'aide pyromètre optique. La température lue est proche des bords de l'échantillon. Les matériaux ont été frittés à une température  $T_{\text{Finale}}$  définie et fixée à 750, 850 et 960°C. La vitesse de montée en température  $R_{\text{Rampe}}$  utilisée est de 10 et 100°C/min pour les pastilles frittées à 850°C et 100°C/min pour les autres. Pour chaque expérience, le plateau à la température de frittage est de 10 minutes. Une pression de 6 kN (76,4 MPa) est appliquée conjointement à la montée en température en 1 minute. La pression est relâchée à la fin de la descente en température. Concernant la descente en température, aucune rampe n'a été fixée. La durée moyenne pour la préparation de la matrice et le frittage est d'environ 45 minutes. Un récapitulatif du profil de montée en température est présenté sur la figure 3.9.

#### 3.3.2 Aspect des frittés

Les échantillons, après frittage SPS, sont polis afin d'enlever la feuille de Papyex. Ils ont tous la forme d'un disque de 10 mm de diamètre avec une épaisseur d'un peu plus de 2 mm pour une masse comprise entre 1,0 g et 1,2 g. Après le polissage et le nettoyage à l'éthanol, les pastilles de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  dopées avec du niobium ont changé de couleur.

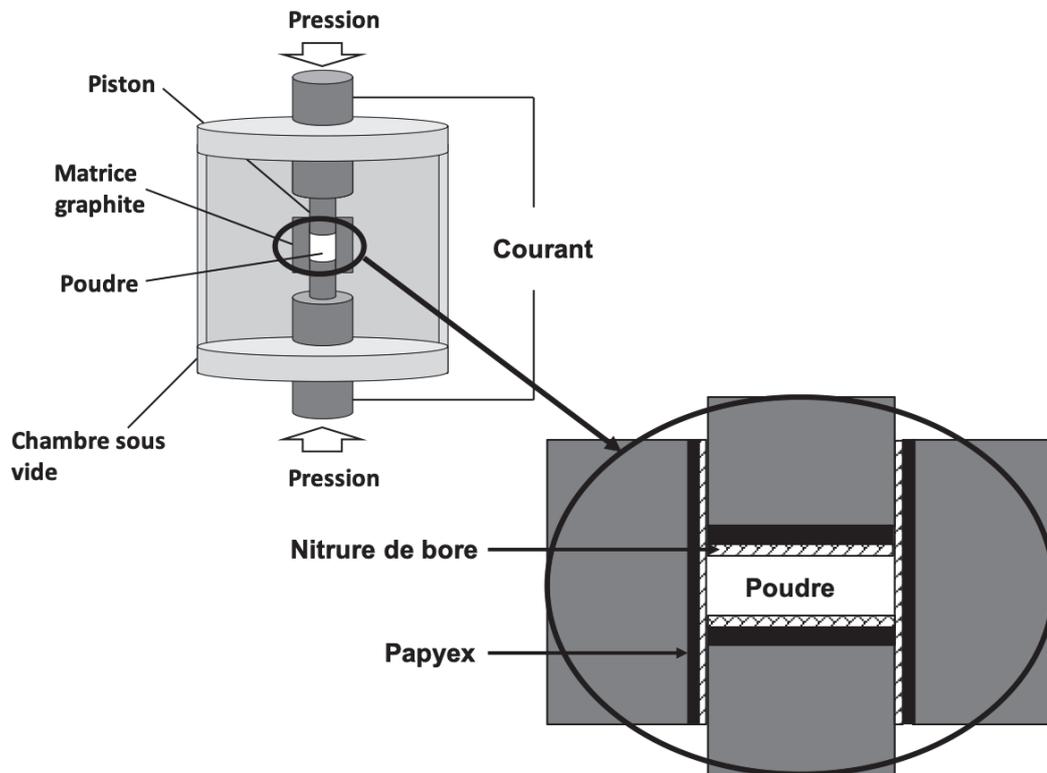


FIGURE 3.8 – Schéma de préparation du frittage SPS

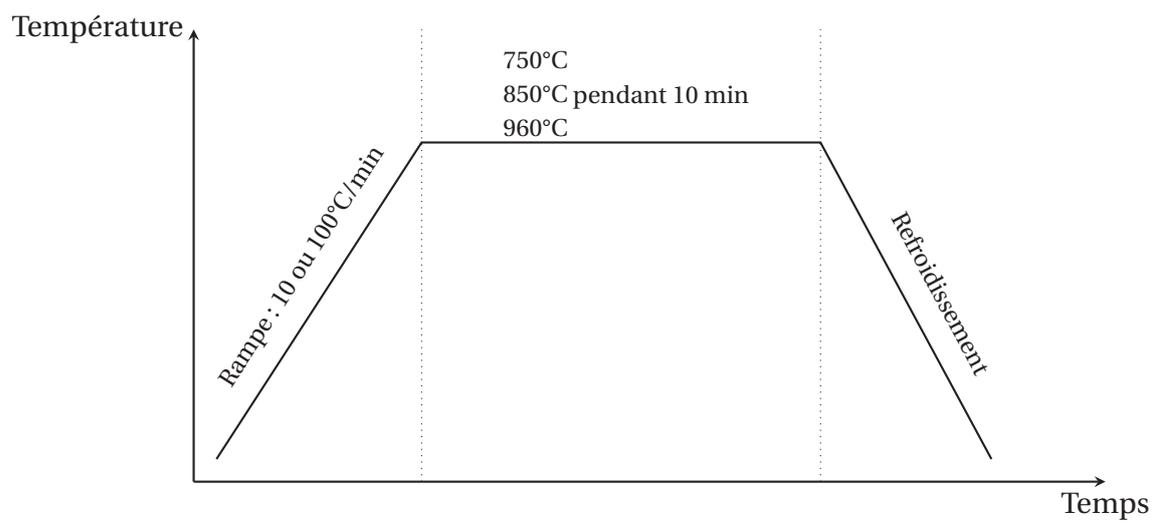


FIGURE 3.9 – Schéma représentant les différents cycles de frittage utilisés pour l'élaboration des céramiques de  $TiO_2$  et de  $TiO_2$  dopé niobium.

Initialement, la poudre introduite dans la matrice avant le frittage était blanche. Elles ont maintenant une couleur bleue foncée métallique comme montrée sur la figure 3.10. Ce changement de couleur mentionné n'est pas dû au carbone, dont la diffusion a été limitée par l'application d'une couche de nitrure de bore entre la poudre et la feuille de Papyex, mais à la formation de défauts d'oxygène dans le matériau, quand  $\text{TiO}_2$  a été réduit en  $\text{TiO}_{2-x}$  lors du frittage SPS [5]. Les pastilles frittées à 750°C, 850°C et 960°C présentent le même aspect visuel.



FIGURE 3.10 – Couleur des pastilles après frittage SPS à 960°C.

### 3.3.3 Découpage des pastilles

Après avoir mesuré la densité des pastilles suivant le principe d'Archimède, elles sont ensuite découpées selon les schémas montrés sur la figure 3.11 avec une scie à fil diamanté. Cette étape est essentielle afin de pouvoir caractériser l'ensemble des propriétés cristallographiques et thermoélectriques de nos échantillons. La première découpe va nous permettre d'obtenir un demi-disque pour caractériser les propriétés de conductivité thermique. La deuxième et la troisième découpe, nous permettra d'obtenir un parallélépipède pour les mesures de conductivité électrique et du coefficient Seebeck.

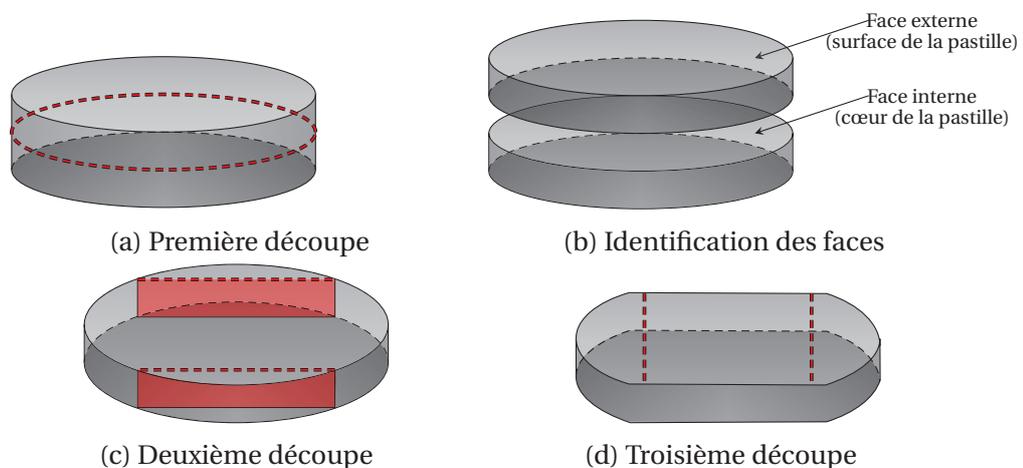


FIGURE 3.11 – Schéma des différentes découpes des pastilles.

### 3.3.4 Structure cristallographique des pastilles

#### Étude des pastilles de $\text{TiO}_2$ dopées Nb frittées par SPS à $750^\circ\text{C}$

Les diffractogrammes RX des pastilles de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  (avec  $x$  égal à 0 ;  $4 \cdot 10^{-2}$  ;  $7,5 \cdot 10^{-2}$  et  $15 \cdot 10^{-2}$ ) après frittage SPS à  $750^\circ\text{C}$  et polissage sont montrées sur la figure 3.12. Afin de connaître le pourcentage de chacune des phases, les diffractogrammes RX ont été traités par un affinement de Rietveld. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.4. À l'exception de la pastille contenant 15% molaires de niobium qui présente trois phases (anatase, rutile et  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ), les autres pastilles présentent que deux phases (anatase et rutile). On note également sur les profils DRX des échantillons, l'absence de pics correspondant au  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . En fait, à ces faibles concentrations, les ions niobium sont dispersés de manière aléatoire dans les sites cristallographiques de la structure anatase. On n'observe pas non plus la présence de BN, signe que le polissage des pastilles a été réalisé correctement.

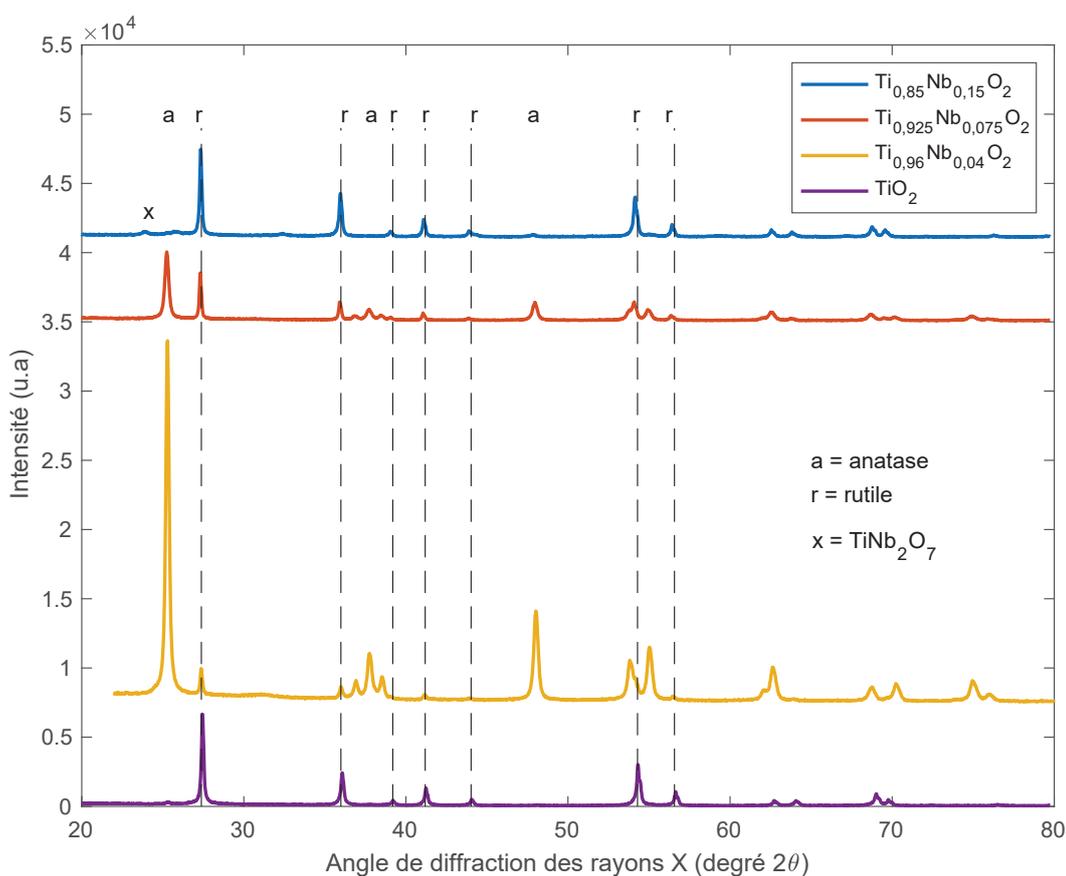


FIGURE 3.12 – Diffractogramme RX de la surface des pastilles de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  après frittage SPS à  $750^\circ\text{C}$  avec une montée en température de  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Aucune des pastilles ne présentent une seule phase en surface. La pastille de  $\text{TiO}_2$  pur est composée à 98,3% de rutile. Cette proportion tend à diminuer lorsque l'on incorpore du niobium dans la maille. Il est largement admis que l'introduction de dopant dans le

TiO<sub>2</sub> modifie les températures de transition de phase. Plusieurs études ont été réalisées sur l'impact du niobium sur la transition anatase-rutile [6, 2, 7]. Il en ressort que l'échantillon non dopé est celui dont les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> connaissent une transition de phase anatase -> rutile à la plus basse température. Pour les échantillons fortement chargés en Nb, une ségrégation d'une partie du niobium en TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> favorise également une transition anatase -> rutile à plus basse température.

TABLEAU 3.4 – Évolution du pourcentage des différentes phases en surface des pastilles frittées à 750°C. Pour l'échantillon contenant 15% molaire de niobium, on note la présence d'une nouvelle phase de TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Échantillon	% d'anatase	% de rutile	% de TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
TiO <sub>2</sub>	1,7	98,3	0
Ti <sub>0,96</sub> Nb <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub>	93,5	6,5	0
Ti <sub>0,925</sub> Nb <sub>0,075</sub> O <sub>2</sub>	67,7	32,3	0
Ti <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	1,3	93,7-x	5

Suite à ces résultats, nous avons décidé de contrôler la cristallinité au cœur de la pastille. Comme le montre la figure 3.13, l'inhomogénéité cristallographique est toujours présente mais la proportion des phases est complètement différente. Après un affinement de Rietveld, la proportion d'anatase est globalement plus importante au coeur de la pastille lors de l'ajout du niobium. La pastille de TiO<sub>2</sub> pure ne montre pas de changement entre la surface et le cœur.

TABLEAU 3.5 – Évolution du pourcentage des différentes phases au cœur des pastilles frittées à 750°C. Pour l'échantillon contenant 15% molaire de niobium, on note la présence d'une nouvelle phase de TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Échantillon	% d'anatase	% de rutile	% de TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
TiO <sub>2</sub>	2,4	97,7	0
Ti <sub>0,96</sub> Nb <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub>	73,8	26,2	0
Ti <sub>0,925</sub> Nb <sub>0,075</sub> O <sub>2</sub>	88,5	11,5	0
Ti <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	45,1	49,9	5

Il est bien connu que la transformation polymorphe des matériaux céramiques dépend de la taille des grains, des impuretés, de la composition, de la voie de traitement, de la nature et de la quantité de dopant. Il a été démontré que l'addition de Li<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> et Mn<sup>4+</sup> sous forme d'oxydes ou de fluorures dans TiO<sub>2</sub> facilite la transformation de la phase anatase-rutile tandis que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> la retarde. Shannon et Pask [8]

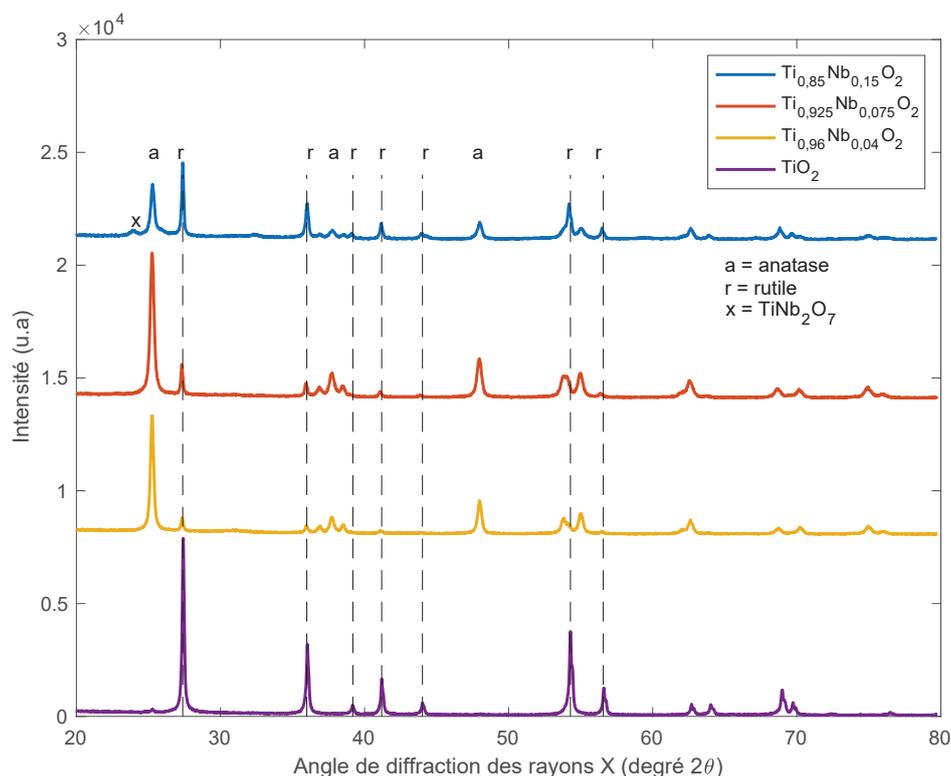


FIGURE 3.13 – Diffractogramme RX du coeur des pastilles de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  après frittage SPS à  $750^\circ C$  avec une montée en température de  $100^\circ C/min$ .

et Mackenzie [9] ont expliqué l'effet accélérateur de  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  etc. en supposant que ces ions remplacent  $Ti^{4+}$  avec la formation de lacunes d'oxygène. Les lacunes en oxygène agissent comme des sites de nucléation pour la transformation de phase anatase-rutile. Au contraire, l'effet inhibiteur du phosphate et du sulfate est expliqué par Shannon et Pask [10] qui suppose que la substitution de  $S^{6+}$  et  $P^{5+}$  aurait tendance à réduire le nombre de lacunes en oxygène d'une manière similaire à celle rapportée dans le cas du dopage avec  $Nb_2O_5$  [9].

À partir de ces observations et de la littérature, plusieurs conclusions peuvent être tirées. Dans un premier temps, il apparaît clairement que l'insertion de niobium dans la maille du  $TiO_2$  favorise la structure anatase et inhibe la croissance du rutile. Nos résultats sont cohérents avec les résultats d'Arbiol et al qui ont étudié l'effet du dopage niobium dans des échantillons synthétisés par pyrolyse laser induite [6]. Ils ont constaté que la présence d'ions de substitution du type niobium dans la structure du  $TiO_2$  anatase entraînait le changement de phase. Dans un deuxième temps, la différence dans la proportion des phases (anatase vs. rutile) entre la surface et le coeur de la pastille montre clairement une inhomogénéité de la température dans la pastille au moment du frittage SPS.

Étude des pastilles de  $\text{TiO}_2$  dopés Nb frittées par SPS à 850 et 960°C

Les diffractogrammes RX des pastilles de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  dopée avec du niobium après frittage SPS à 850 et 960°C et polissage sont montrées respectivement sur les figures 3.14 et 3.15.

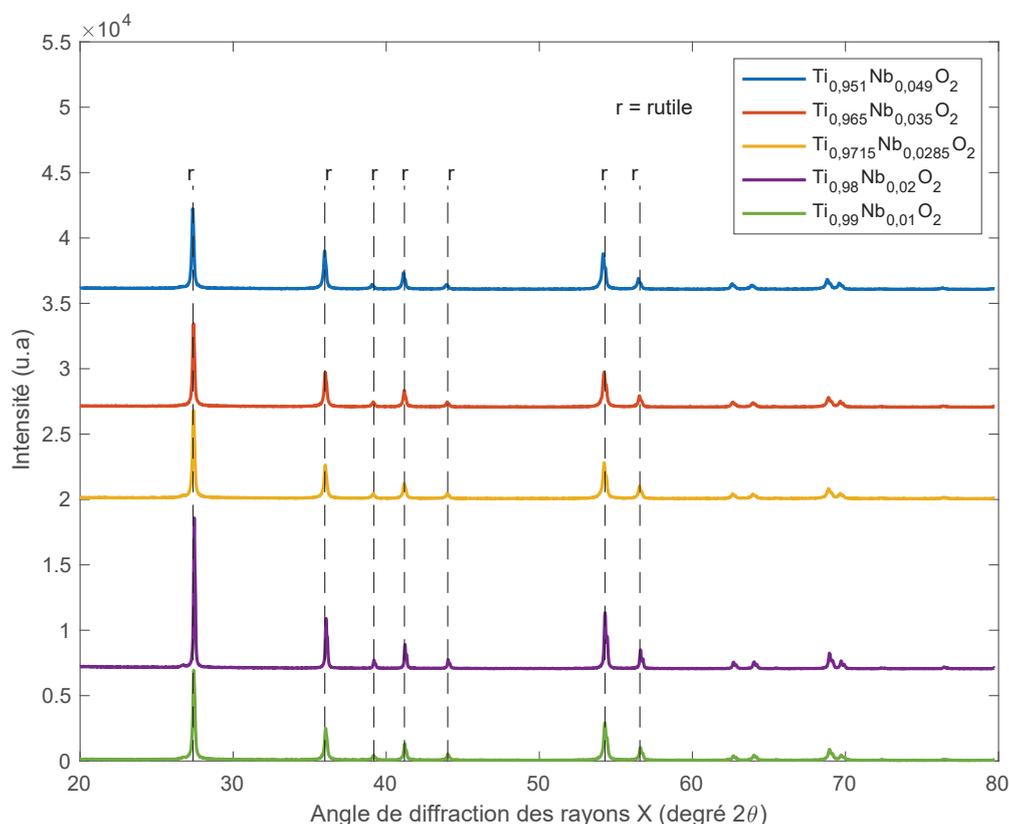


FIGURE 3.14 – Diffractogramme RX des pastilles de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  après frittage SPS à 850°C avec une montée en température de 10°C/min.

Lorsque le taux de niobium est inférieur ou égal à 7,5% molaires, on observe uniquement la structure rutile du  $\text{TiO}_2$ . Cette caractéristique rend les échantillons particulièrement intéressants pour la caractérisation et la compréhension des propriétés thermo-électriques. Lorsque le taux de niobium est supérieur à de 7,5% molaires (dans notre cas lorsqu'il est de 15% molaires), on observe l'apparition d'une seconde phase. Son identification permet de mettre en évidence le composé ternaire  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . En effet, il existe une limite de solubilité des dopants dans les matrices d'oxyde. Au-delà de cette limite, il y a formation de phase ségréguée ou déformation du réseau suite à la présence de contraintes si bien que la structure résultante devient amorphe. Cela peut expliquer l'élargissement des pics que l'on observe sur la figure 3.16. Afin de montrer que le niobium est incorporé de manière substitutionnelle dans le réseau du dioxyde de titane, un affinement Rietveld a été réalisé sur les diffractogrammes.

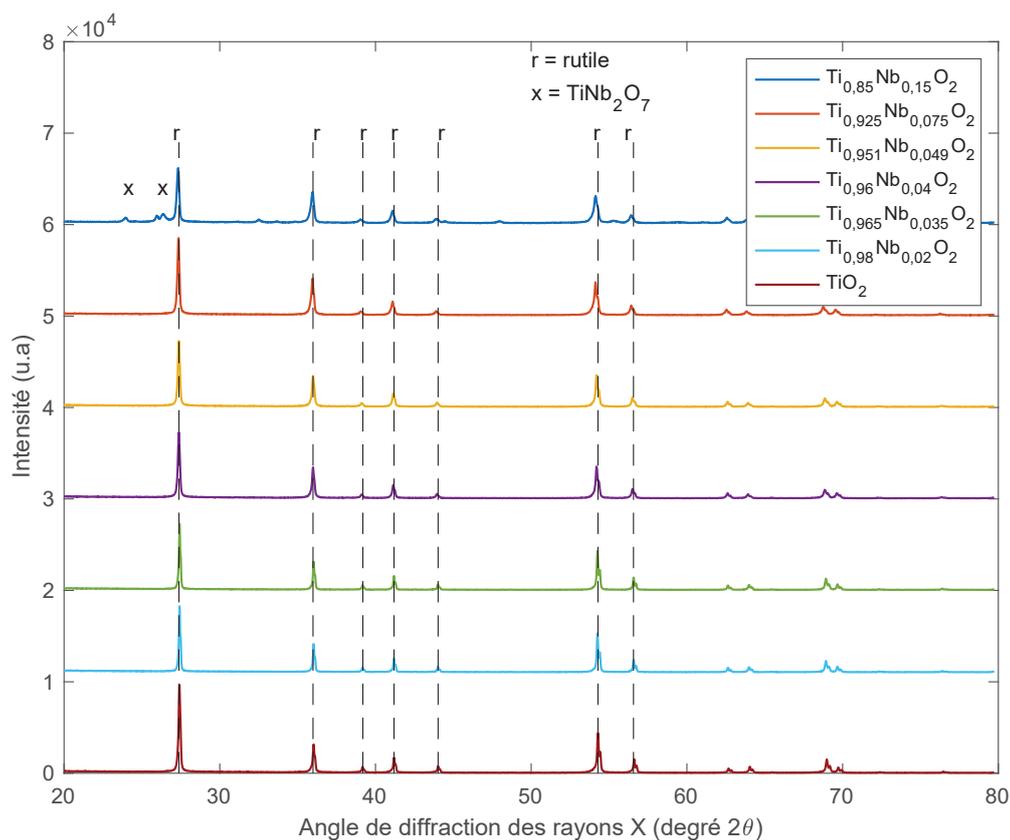


FIGURE 3.15 – Diffractogramme RX des pastilles de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  après frittage SPS à  $960^\circ C$  avec une montée en température de  $100^\circ C/min$ .

La position des pics sur les diffractogrammes ne varie quasiment pas lorsqu'on insère des atomes de niobium en faibles proportions. Ce phénomène est important car il met en évidence la substitution des atomes de titane par les atomes étrangers. La valence du titane dans  $TiO_2$  est de 4, et le nombre de coordination est de 6, dans ce cas le rayon de  $Ti^{4+}$  est de  $0,605 \text{ \AA}$ . La valence du niobium est ordinairement de cinq et lorsque le nombre de coordination est de six, le rayon de  $Nb^{5+}$  est de  $0,64 \text{ \AA}$ . On note que le rayon de  $Nb^{5+}$  est très proche de celui de  $Ti^{4+}$ . En conséquence, lorsque le dioxyde de titane est dopé avec du niobium, il est susceptible d'occuper un site Ti. Cependant,  $Nb^{5+}$  est légèrement plus grand que  $Ti^{4+}$ , ce qui devrait entraîner une augmentation de la taille des paramètres de maille. Compte tenu de l'équation de Bragg, les angles de diffraction doivent donc diminuer et les pics de diffraction du plan cristallin doivent se déplacer vers les bas angles comme montrés sur la figure 3.16 pour les échantillons frittés à  $850$  et  $960^\circ C$ .

La détermination des paramètres structuraux après un affinement Rietveld réalisé sur les pastilles de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  frittées à  $850$  et  $960^\circ C$  montre bien une augmentation linéaire des paramètres de maille pour un taux de dopage inférieur ou égal à  $7,5\%$  molaires. Cette augmentation linéaire est associée à la loi de Vegard qui stipule que dans un alliage ou une solution solide, à température constante, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et les concentrations de ses éléments consti-

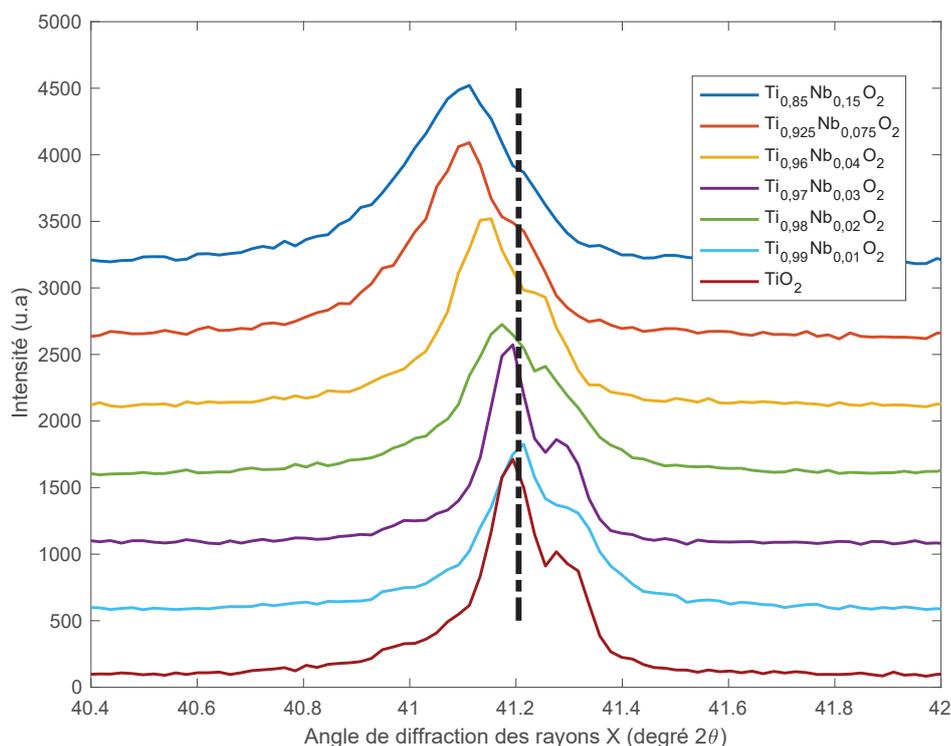


FIGURE 3.16 – Influence du dopage sur le pic de Bragg (111) pour les échantillons frittés à 850 et 960°C avec une montée en température de 10 ou 100°C/min. Compte tenu de la loi de Bragg, l'ajout de niobium dans la maille cristalline du  $\text{TiO}_2$  entraîne un décalage des pics vers les bas angles.

tuants. Cette linéarité est montrée sur la figure 3.17 dont les valeurs sont récapitulées dans le tableau 3.6.

Les paramètres de maille de la phase rutile du  $\text{TiO}_2$  sont les suivants :  $a = b = 4,594 \text{ \AA}$  et  $c = 2,961 \text{ \AA}$ . Ces derniers augmentent linéairement avec le taux de niobium jusqu'à  $a = 4,610 \text{ \AA}$  et  $c = 2,970 \text{ \AA}$  pour un taux de dopage de 7,5% molaires. Cette augmentation des paramètres de maille est également associée à une expansion du volume de la maille cristalline de  $62,49 \text{ \AA}^3$  à  $63,09 \text{ \AA}^3$  suggérant que la substitution du titane dans l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  est extrêmement probable. On note sur la figure 3.17 une légère modification du paramètre  $c$  de la maille tétragonale pour un dopage supérieur à 3% molaires. D'après Sakata et Sahasrabudhe et al., quand la concentration en niobium augmente, la probabilité de proximité entre deux atomes de niobium augmente et une telle proximité peut conduire à une liaison Nb-Nb [11, 12]. Ce phénomène se traduit par des modifications du paramètre  $c$  de la maille. Au-delà de 7,5% molaires, les paramètres de maille de  $\text{TiO}_2$  n'évoluent plus. Le niobium ne rentre plus dans la maille et forme un nouveau composé, le  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ .

Lorsque la teneur en niobium dans le matériau est inférieure à la concentration limite avant l'apparition des dimères ( $C_{\text{Nb}}^{\text{L}}$ ), on observe une relation linéaire entre les paramètres

TABLEAU 3.6 – Évolution du paramètre de maille et du volume de la maille en fonction du pourcentage molaire en niobium.

Échantillon	a = b (Å)	c (Å)	Volume de la maille (Å) <sup>3</sup>
TiO <sub>2</sub>	4,594	2,961	62,49
Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>2</sub>	4,596	2,963	62,60
Ti <sub>0,98</sub> Nb <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	4,597	2,964	62,67
Ti <sub>0,97</sub> Nb <sub>0,03</sub> O <sub>2</sub>	4,601	2,966	62,81
Ti <sub>0,965</sub> Nb <sub>0,035</sub> O <sub>2</sub>	4,602	2,966	62,83
Ti <sub>0,96</sub> Nb <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub>	4,603	2,967	62,87
Ti <sub>0,951</sub> Nb <sub>0,049</sub> O <sub>2</sub>	4,606	2,967	62,97
Ti <sub>0,925</sub> Nb <sub>0,075</sub> O <sub>2</sub>	4,609	2,970	63,09
Ti <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	4,610	2,970	63,08

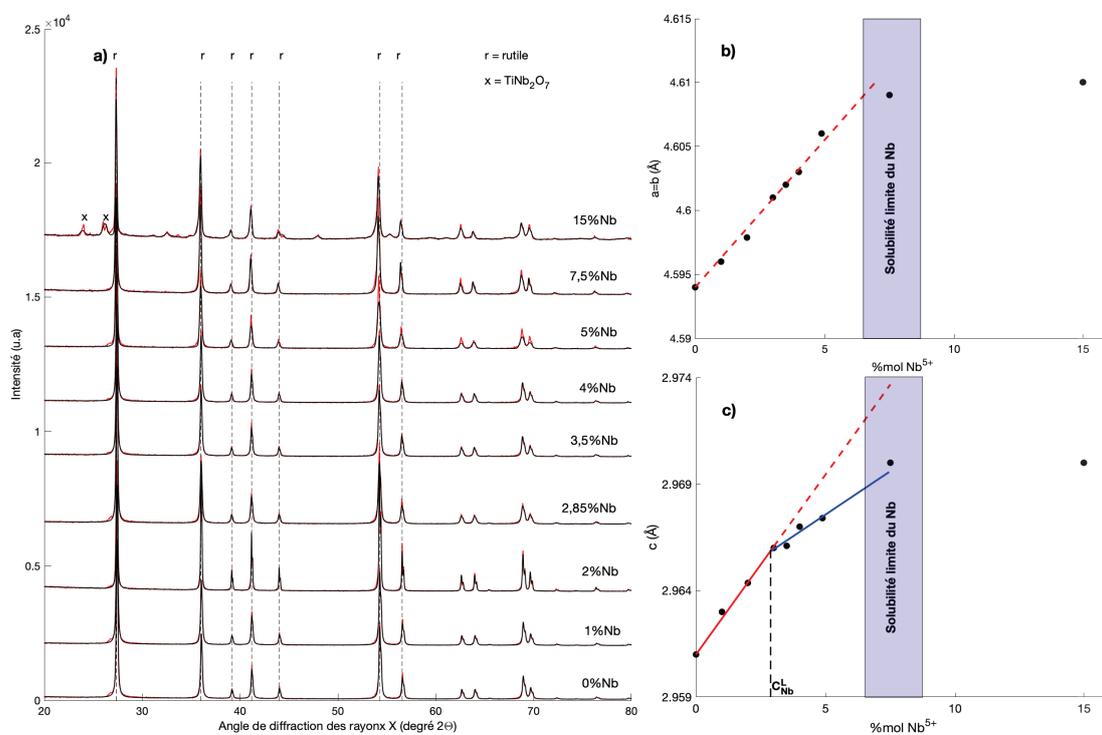


FIGURE 3.17 – Aspect des affinements et évolution des paramètres de maille a=b et c en fonction du taux de dopage molaire en niobium après frittage SPS à 850 et 960°C.

de maille de la structure cristalline et les concentrations de ses éléments constitutants. L'évolution du paramètre de maille  $c$  peut être décrite selon l'équation 3.3. Le paramètre  $c_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$  est déterminé par un simple affinement linéaire et vaut 3,13 Å.

$$c = x c_{\text{Nb}_2\text{O}_5} + (1 - x) c_{\text{TiO}_2} \quad (3.3)$$

Avec :

- $x$  la concentration en Nb
- $c_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$  le paramètre de maille  $c$  du matériau en supposant qu'il cristallise dans le groupe d'espace  $P4_2/mnm$  (3,13 Å)
- $c_{\text{TiO}_2}$  le paramètre de maille  $c$  du matériau (2,959 Å)

Lorsque la concentration en niobium dépasse la limite  $C_{\text{Nb}}^{\text{L}}$  sans toutefois dépasser la limite de solubilité du Nb dans la maille, nous observons une déviation de la loi de Vegard. Pour prendre en compte l'influence de l'apparition des dimères Nb-Nb, nous décrivons l'évolution du paramètre  $c$  par la loi suivante (équation 3.4) :

$$c = x \left[ 2\alpha c_{\text{Nb-Nb}} + (1 - 2\alpha) c_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \right] + (1 - x) c_{\text{TiO}_2} \quad (3.4)$$

Avec :

- $x$  la concentration en Nb
- $\alpha$  la fraction de dimère Nb-Nb
- $c_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$  le paramètre de maille  $c$  du matériau en supposant qu'il cristallise dans le groupe d'espace  $P4_2/mnm$  (3,13 Å)
- $c_{\text{TiO}_2}$  le paramètre de maille  $c$  du matériau (2,959 Å)
- $c_{\text{Nb-Nb}}$  le paramètre de maille  $c$  du matériau lors de la formation des dimères (2,80 Å) [11]

Les solutions de cette équation sont répertoriées dans le tableau 3.7.

TABLEAU 3.7 – Évolution du paramètre alpha en fonction du pourcentage molaire en niobium.

Échantillon	$\alpha$
$\text{Ti}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}\text{O}_2$	0
$\text{Ti}_{0,965}\text{Nb}_{0,035}\text{O}_2$	0,0353
$\text{Ti}_{0,96}\text{Nb}_{0,04}\text{O}_2$	0,0288
$\text{Ti}_{0,951}\text{Nb}_{0,049}\text{O}_2$	0,0574

### 3.3.5 Détermination de la densité des pastilles

Afin de déterminer le pourcentage de densification de nos matériaux, nous avons déterminé la densité théorique des différentes pastilles à 25°C (Tableau 3.8). Pour parvenir à un tel résultat, nous avons utilisé les paramètres de maille reportés dans le tableau 3.6 afin de déterminer le volume de la maille. La densité et la porosité des échantillons ont été déterminées par la méthode d'Archimède.

TABLEAU 3.8 – Évolution de la densité théorique du TiO<sub>2</sub> en fonction du pourcentage molaire en niobium à 25°C.

Échantillon	Masse molaire (g/mol)	Densité théorique (g.cm <sup>-3</sup> )
TiO <sub>2</sub>	79,86(8)	4,24
Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>2</sub>	80,31(8)	4,26
Ti <sub>0,98</sub> Nb <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	80,76(8)	4,28
Ti <sub>0,97</sub> Nb <sub>0,03</sub> O <sub>2</sub>	81,21(9)	4,30
Ti <sub>0,96</sub> Nb <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub>	81,66(9)	4,31
Ti <sub>0,951</sub> Nb <sub>0,049</sub> O <sub>2</sub>	82,16(5)	4,34
Ti <sub>0,925</sub> Nb <sub>0,075</sub> O <sub>2</sub>	83,24(6)	4,38
Ti <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	86,62(4)	4,56 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> **Attention** : Cette densité théorique est seulement indicative. Nous ne tenons pas compte de la phase secondaire TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Comme le montre la figure 3.18, les densités augmentent avec la température de frittage en raison d'une vitesse de diffusion accrue, comme on peut s'y attendre d'après la théorie du frittage. Pour la pastille de TiO<sub>2</sub> frittée à 960°C, la densité relative est de 100%. Cette densité chute de plus de 2% lorsque la température de frittage baisse de 110°C. L'ajout de niobium a tendance à diminuer la densité. Cette faible densité relative signifie une grande porosité. Cette porosité est cependant divisée en porosité ouverte et fermée, où dans le cas d'une porosité ouverte, les pores sont exposés à l'environnement. Inversement, dans le cas des pores fermés, les pores sont coupés de l'extérieur. À forte concentration en niobium, la densité commence à augmenter. Cette caractéristique est due à la formation de TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dont la densité calculée est de 5,89 g.cm<sup>-3</sup> [13].

Afin d'augmenter la densité des pastilles, nous pouvons augmenter la pression lors du frittage. Ceci est aussi attendu d'après la théorie, car la pression favorisera le compactage de l'échantillon pendant le processus de frittage. Bien entendu, afin de conserver une taille de grain la plus petite possible, il faudra veiller à diminuer la température de frittage.

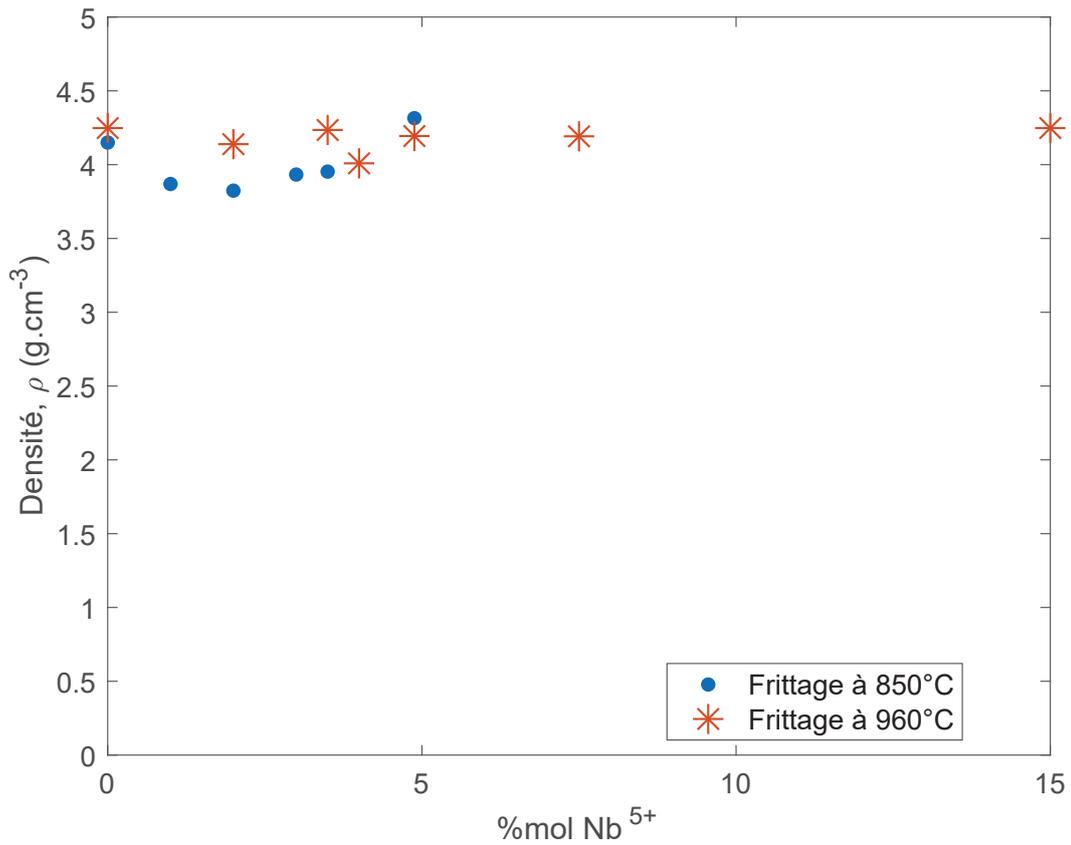
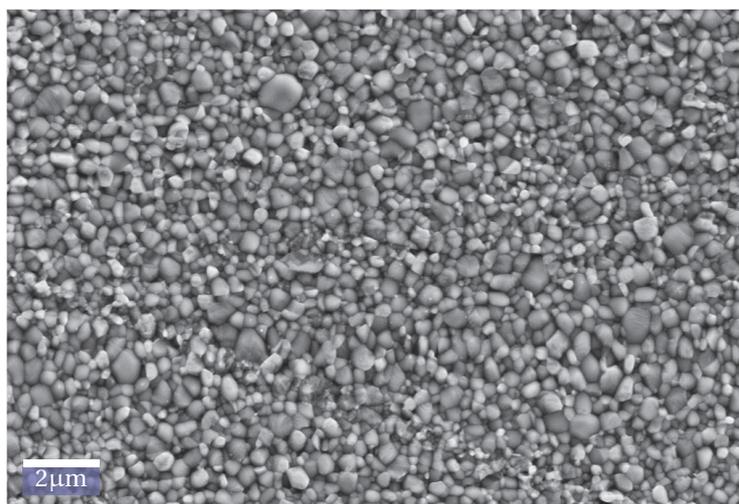


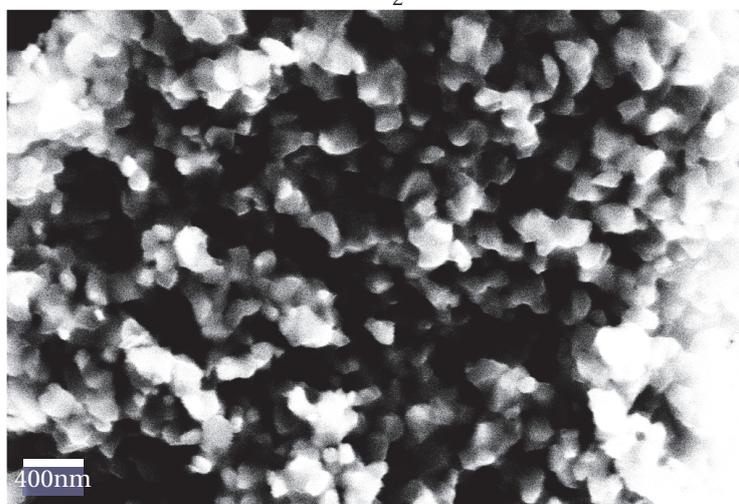
FIGURE 3.18 – Densités des échantillons mesurées par la méthode d'Archimède. Les échantillons en bleue ont été frittés à 850°C pendant 10 minutes avec une montée en température de 10°C/min. Les échantillons en rouge ont été frittés à 960°C pendant 10 minutes avec une montée en température de 100°C/min. La densité théorique pour le TiO<sub>2</sub> est de 4,24 g.cm<sup>-3</sup>, ce qui est une valeur approximative puisque le paramètre de maille est légèrement différent pour chaque échantillon ainsi que la masse molaire.

### 3.3.6 Analyse microscopique des frittés

En raison de la présence que d'une seule phase, nous avons étudié les matériaux frittés à 850 et 960°C au microscope électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX<sup>3</sup>) afin de déterminer la taille des grains et la répartition du niobium.



(a) Pastille de TiO<sub>2</sub> frittée à 960°C



(b) Pastille de TiO<sub>2</sub>:2%Nb frittée à 850°C

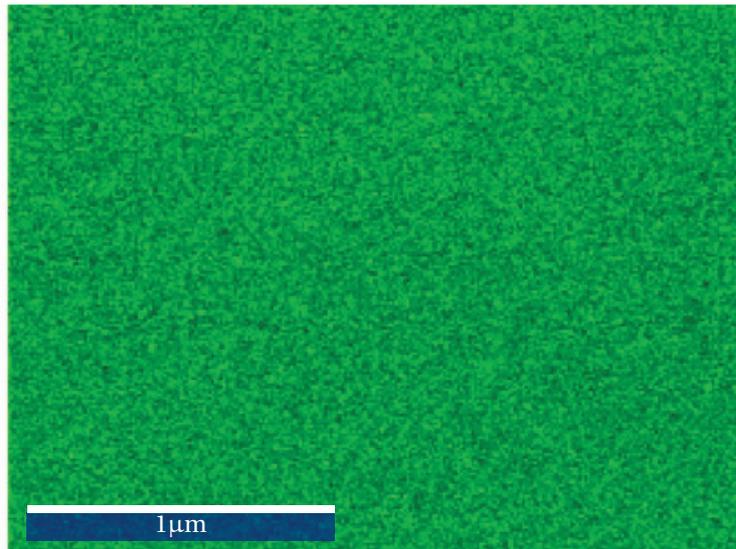
FIGURE 3.19 – Images MEB des pastilles de TiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> dopé avec 2% molaire de niobium en structure rutile après frittage SPS à 850°C et 960°C. La diminution de la température de frittage a permis de passer d'une taille de particule de 300 nm ( 3.19a) à 170 nm ( 3.19b).

Les images de la figure 3.19 montrent les morphologies transversales des échantillons préparés par SPS. La figure 3.19a présente une image distincte de particules de tailles et de formes irrégulières. On remarque la présence de gros grains mais la distribution des tailles des particules est plus ou moins homogène. On observe clairement l'impact de la

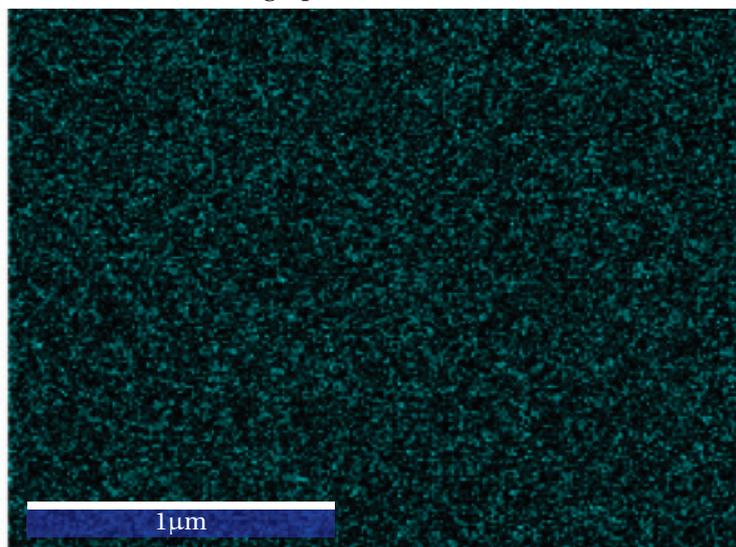
3. Analyse dispersive en énergie, ou EDX pour *Energy Dispersive X-ray spectrometry*

température de frittage sur la taille des grains. La diminution de la température de frittage de 110°C sans modifier la pression a permis de diminuer la taille des grains de 45% en moyenne sans affecter la structure cristallographique du matériau. Bien entendu, nous reviendrons sur l'importance de cette observation lorsque nous traiterons des propriétés thermoélectriques et notamment de la conductivité thermique des matériaux.

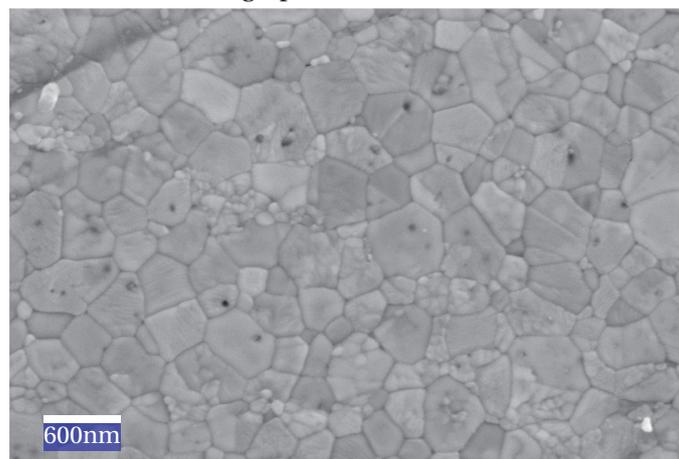
Les images 3.20a et 3.20b montrent la cartographie des éléments de  $\text{TiO}_2$  dopé avec 2% de niobium. On observe que le niobium est réparti de manière uniforme dans le réseau de dioxyde de titane et crée une solution solide. Pour les fortes concentrations en niobium, c'est-à-dire supérieures à 7,5% molaires, on observe sur les spectres DRX la présence d'une seconde phase ( $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ). Cette seconde phase est clairement visible dans la cartographie des éléments montrée sur les figures 3.21a et 3.21b où l'on observe des zones avec une plus forte concentration en Nb (signe de la présence de  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ) et inversement des zones avec une plus faible concentration en niobium.



(a) Cartographie élémentaire du Ti-K

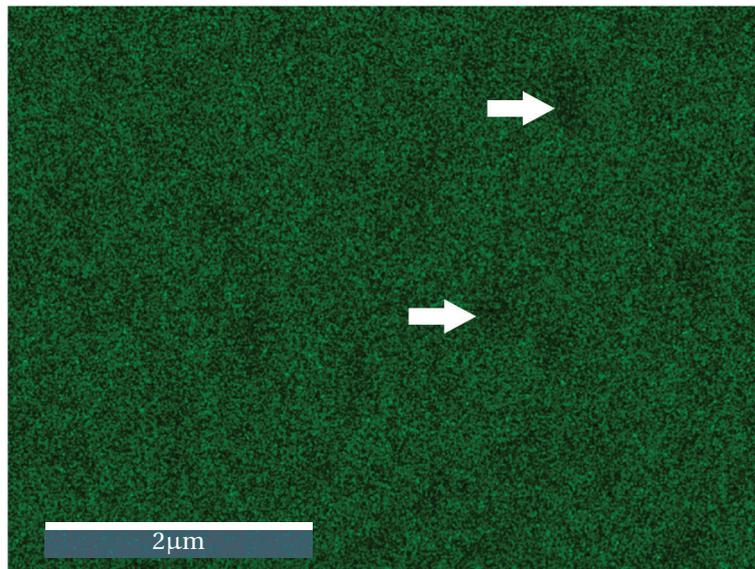


(b) Cartographie élémentaire du Nb-L

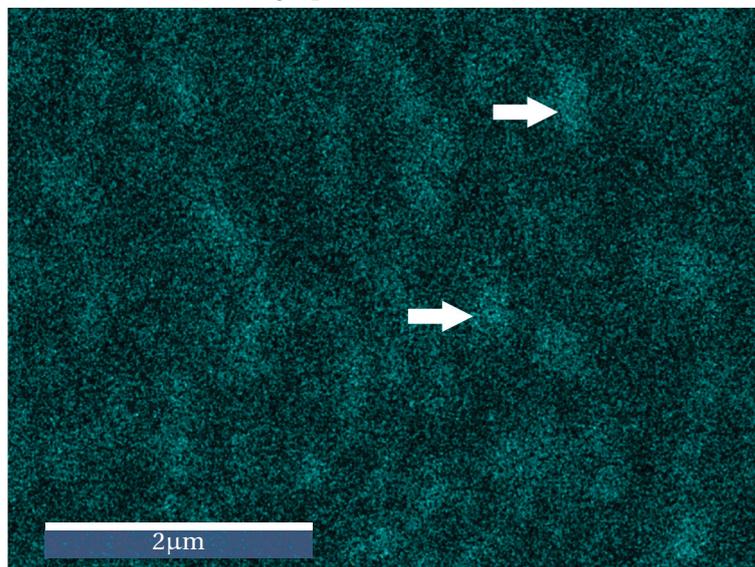


(c) Pastille de TiO<sub>2</sub> :2%Nb frittée à 960°C

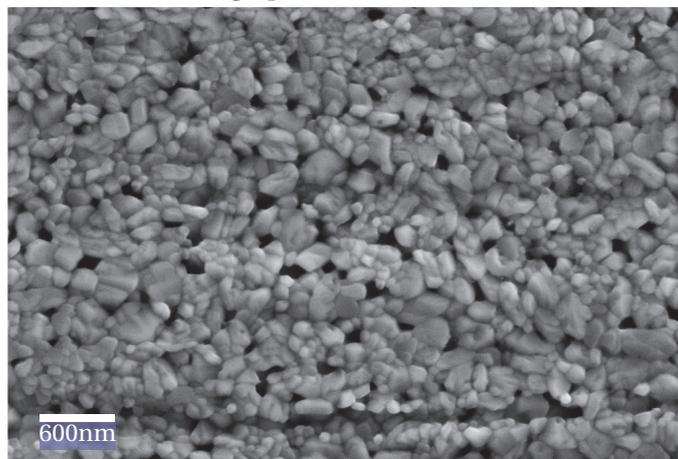
FIGURE 3.20 – Images MEB et cartographie élémentaire d'une pastille de TiO<sub>2</sub> dopé avec 2% molaire de niobium après frittage à 960°C. La cartographie des éléments Ti-K (3.20a) et Nb-L (3.20b) montre que le niobium est réparti de manière uniforme dans le réseau de TiO<sub>2</sub> et crée une solution solide.



(a) Cartographie élémentaire du Ti-K



(b) Cartographie élémentaire du Nb-L



(c) Pastille de  $\text{TiO}_2$  :15%Nb frittée à  $960^\circ\text{C}$

FIGURE 3.21 – Images MEB et cartographie élémentaire d'une pastille de  $\text{TiO}_2$  dopé avec 15% molaire de niobium après frittage à  $960^\circ\text{C}$ . La cartographie des éléments Ti-K (3.21a) et Nb-L (3.21b) montre une ségrégation du niobium (flèches blanches) correspondant à la formation de  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ .

### 3.4 Caractérisation thermoélectrique des frittés

Intéressons-nous désormais aux propriétés thermoélectriques des échantillons. Avant de commencer et afin de s'assurer d'une bonne fiabilité des résultats, les précautions suivantes ont été suivies :

- Obtenir une nanopoudre avec la plus grande pureté possible par le procédé sol-gel avant de procéder au processus de frittage.
- Le processus de frittage a été optimisé de manière à atteindre non seulement la densité relative la plus élevée, mais aussi à ne pas modifier la pureté de l'échantillon.
- Pour la mesure de la diffusivité thermique, le graphite présent en surface de l'échantillon lors du processus de frittage doit être retiré et l'échantillon doit avoir une épaisseur uniforme et appropriée à la mesure. Les températures de mesure doivent se situer dans la plage de stabilité du composé.
- En plus des paramètres mentionnés ci-dessous, l'échantillon parallélépipédique pour les mesures de résistivité électrique et Seebeck doit avoir une bonne dimension et des surfaces parallèles entre elles pour fournir un contact décent avec les électrodes et les thermocouples.
- Toutes les données obtenues doivent être répétables et reproductibles sur le même échantillon ainsi qu'un deuxième échantillon synthétisé par la même méthode. Il est nécessaire de répéter 2 à 3 points de mesure pour confirmer la stabilité et la reproductibilité des données.
- Aucune mesure ne doit être effectuée sur un échantillon fissuré, de faible pureté, de faible densité et déformé.

La difficulté inhérente à la thermoélectricité est que les mesures d'efficacité directes nécessitent de mesurer plusieurs grandeurs physiques. Ainsi, l'évaluation pratique du facteur de mérite thermoélectrique repose sur la mesure des propriétés individuelles ( $\sigma$ ,  $S$ ,  $\kappa$ ) des matériaux. Les mesures des propriétés thermoélectriques sont conceptuellement simples mais les résultats peuvent varier considérablement du fait des problématiques expérimentales des résistances de contact électriques et thermiques qui s'ajoutent et peuvent aboutir à une erreur totale significative sur la mesure du facteur de mérite. Comme une mesure  $ZT$  typique nécessite la mesure de  $\sigma$ ,  $S$ ,  $\kappa$  (de la densité, de la capacité thermique et de la diffusivité thermique) avec une incertitude de 5% à 20%, l'incertitude de  $ZT$  peut facilement être importante (Équation (3.5)). La précision est particulièrement importante pour le coefficient Seebeck car elle est au carré dans le calcul du facteur de mérite et il y a peu de normes pour calibrer les systèmes. De plus, une variété de termes géométriques sont requis dans ces calculs (densité, épaisseur et coefficient de dilatation

thermique). La sensibilité des matériaux eux-mêmes aux impuretés et aux concentrations des dopants complique encore les mesures. Ceci est dû à la forte dépendance de la conductivité et, dans une moindre mesure, au coefficient Seebeck sur la concentration des porteurs. De petites inhomogénéités peuvent entraîner de grandes variations dans les propriétés thermoélectriques à l'intérieur d'un échantillon, ce qui rend la répétabilité et la combinaison des résultats de différentes mesures difficiles.

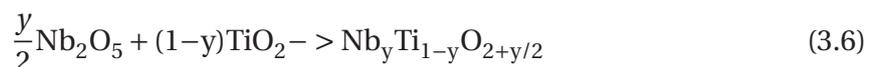
$$\frac{\Delta_{ZT}}{ZT} = 2 \frac{\Delta_S}{S} + \frac{\Delta_\sigma}{\sigma} + \frac{\Delta_{C_p}}{C_p} + \frac{\Delta_D}{D} + \frac{\Delta_T}{T} \quad (3.5)$$

Les pastilles frittées à 750°C n'ayant pas une structure cristallographique homogène et ne possédant pas une densité élevée, nous avons décidé de ne pas étudier leurs propriétés thermoélectriques. Pour la suite, uniquement les pastilles frittées à 850°C et 960°C seront étudiées.

### 3.4.1 Résistivité électrique

#### Frittage à 960°C

La figure 3.22 montre l'évolution des résistivités en fonction de la température pour les échantillons frittés à 960°C de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  sur une gamme allant de 300-900 K. Une partie agrandie du diagramme (de 600 à 900K) est montrée dans l'encart. Avec l'augmentation de la température, les résistivités de tous les échantillons ont tendance à diminuer progressivement, ce qui indique un transport électronique activé thermiquement. Les résistivités des échantillons ont tendance à augmenter lorsque le niveau de dopage devient trop important (>2% molaires) pour n'importe quelle température fixée. On observe un minimum de résistivité pour un dopage d'environ 2% molaires. En accord avec Jean-François Marucco, l'incorporation de niobium dans le dioxyde de titane entraîne la formation d'un oxyde surstœchiométrique selon l'équation (3.6) de formule  $Nb_yTi_{1-y}O_{2+y/2}$  [14]. Ainsi, l'augmentation de la concentration en niobium entraîne une augmentation de la teneur en oxygène et il en résulte une augmentation de la résistivité.



Plus précisément, la résistivité électrique à température ambiante diminue de manière significative de 9000 m $\Omega$ .cm pour un échantillon contenant 15% molaire de niobium à 400 m $\Omega$ .cm lorsque la teneur en niobium est de 2% molaire. La diminution de la résistivité électrique de nos échantillons résulte de l'augmentation de la densité des porteurs de charge au sein de l'échantillon. Une autre information véhiculée par la figure 3.22

est que la diminution de la résistivité électrique avec la température mesurée est plus important lorsque la concentration en niobium augmente. Ceci peut être dû à une modification du mécanisme de transport et des interactions électroniques, à un élargissement de la bande de défaut ou au fait que les défauts d'oxygène, combinés avec l'apparition de la nouvelle phase  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  ont introduit des états électroniques supplémentaires dans la bande interdite du  $\text{TiO}_2$  rutile [15, 16].

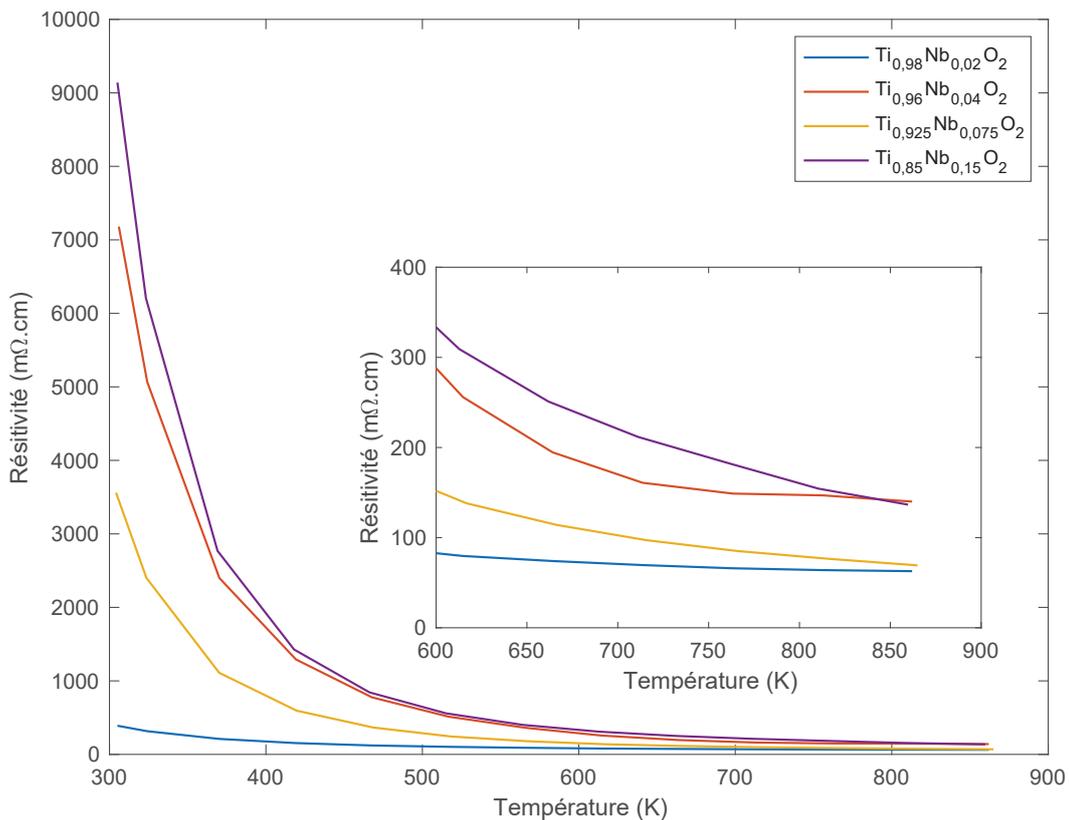


FIGURE 3.22 – Représentation de la résistivité en fonction de la température pour les pastilles de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  frittées à  $960^\circ\text{C}$ . L'encart montre un agrandissement pour la plage de température 600-900 K.

La représentation graphique de la relation entre  $\ln(\sigma T)$  et  $1000/T$  pour les échantillons de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  frittés à  $960^\circ\text{C}$  dans la gamme des hautes températures (300-900 K) est présentée dans la figure 3.23. Le tracé est linéaire dans toute la plage de température, ce qui indique un mécanisme de transport activé thermiquement. La pente de la droite obtenue donne la valeur de l'énergie d'activation caractéristique dans le système dont l'origine microscopique est à déterminer. Cette courbe ne présente aucune discontinuité sur la gamme de température étudiée. À titre indicatif, nous montrons également sur la figure quelques mesures publiées faites dans des échantillons proches des nôtres. Yuan et al. ont réalisé une synthèse par voie solide en mélangeant du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puis ils ont frittés les pastilles pendant une dizaine d'heures sous une atmosphère d' $\text{H}_2$  à une température de 1573 K [17]. Après frittage, les pastilles sont fortement réduites et les phases

de Magnéli son clairement visible sur le diffractogramme. Selon une étude de He et al., la teneur en oxygène des phases tricliniques (phases de Magnéli) est plus faible que celle des phases tétraogonales améliorant ainsi la conductivité électrique des échantillons [18]. Les matériaux élaborés par Zaitsev et al. se rapprochent plus des nôtres [19]. Son équipe a préparé les poudres par voie chimique. Une solution fortement acide (50% en volume de  $\text{HNO}_3$  et 10% en volume de  $\text{HCl}$ ) de  $\text{NbCl}_5$  a été mélangée avec une solution acide de  $\text{TiCl}_4$  dans les proportions requises. Les mélanges ont été soigneusement agités pour obtenir des solutions homogènes. L'ajout d'ammoniac permet d'obtenir des précipités qui ont été lavés avec de l'eau distillée, puis séchés et calcinés à des températures de 400 à 600°C pendant deux heures. Les poudres calcinées ont été ensuite broyées en utilisant des billes de zicone dans de l'éthanol. Les échantillons sont pressés hydrostatiquement à 200 MPa et frittés entre 1300 et 1400°C pendant deux heures sous air. Après frittage, les céramiques possèdent une structure rutile avec une taille des grains de 5  $\mu\text{m}$  et une densité relative de 97%.

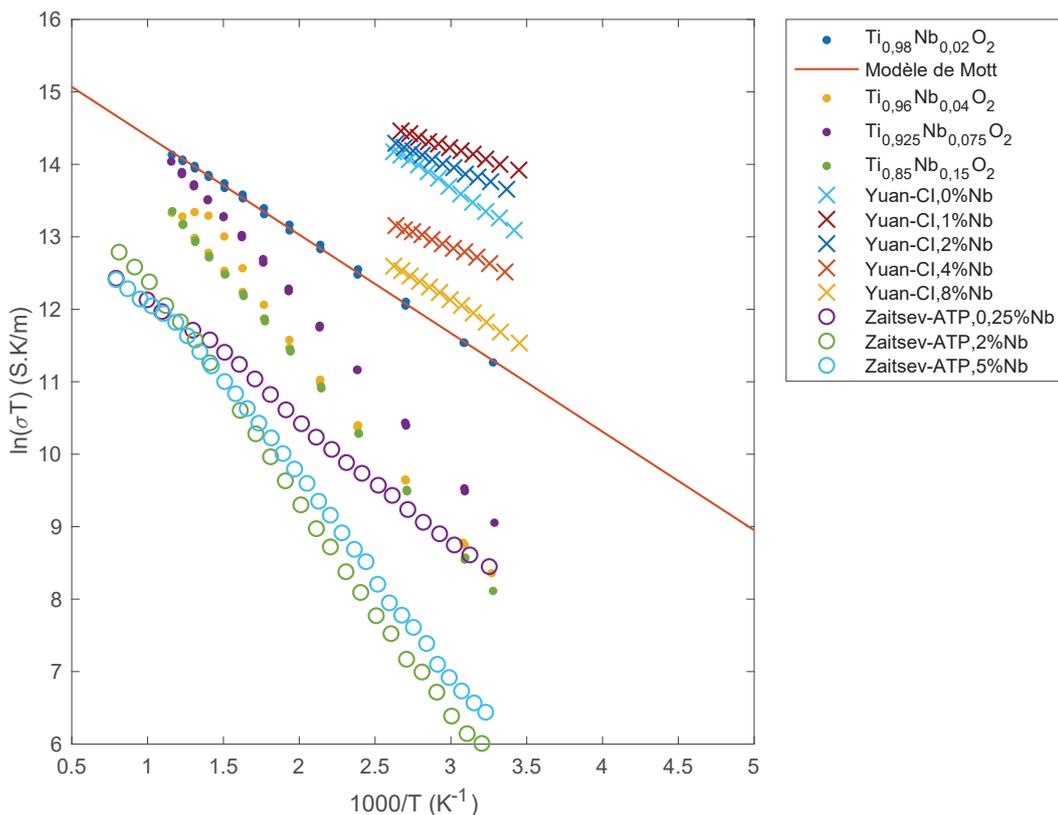


FIGURE 3.23 – Représentation graphique de la relation entre  $\ln(\sigma T)$  et  $1000/T$  pour les échantillons de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  frittés à 960°C. Les points solides montrent les résultats expérimentaux alors que les autres marqueurs montrent les valeurs de la littérature [17, 19]. La ligne pleine en rouge correspond à la courbe d'ajustement avec le modèle de Mott (Équation 3.7).

Sur la base des données de conductivité électrique, nous avons exploré le mécanisme de conduction par sauts de sites à sites activés thermiquement (mécanisme fréquemment

appelé *hopping*). Il existe un consensus sur la nature polaronique du transport électronique dans  $\text{TiO}_2$  dopé au Nb avec conduction par sauts de sites à sites activés thermiquement [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Les porteurs de charges considérés consistent en des électrons positionnés sur le site d'un ion positif du cristal. La présence de ces électrons induit un déséquilibre local des charges dans le réseau cristallin, l'équilibre énergétique étant rétabli par l'apparition d'une polarisation du réseau cristallin environnant le site porteur de charge, conséquence du déplacement des ions adjacents. Il y a une polarisation du réseau directement liée à la présence des porteurs électroniques. L'entité constituée par le porteur électronique et la polarisation conséquence de sa présence est appelée polaron et l'étendue spatiale du polaron dépend de l'interaction électron-phonon. Selon le mécanisme de conduction par sauts de porteurs de charges activés thermiquement, la conductivité électrique des petits polarons peut être représentée par l'équation 3.7 [17]. La figure 3.23 montre la dépendance de la conductivité électrique en fonction de la température pour les échantillons de dioxyde de titane dopés avec du niobium, la relation entre  $\ln(\sigma T)$  et  $1000/T$  dans la plage de température 300 - 900 K est presque linéaire. Cette linéarité indique que la résistivité des pastilles de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  peut être interprétée dans le cadre de la théorie des petits polarons où la conductivité électrique s'exprime par :

$$\sigma = \frac{C}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

Avec :

- $\sigma$  la conductivité électrique du matériau en  $(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$
- C une constante déterminée lors du fit de la courbe
- $E_a$  l'énergie d'activation de la conductivité exprimée en électron-volt
- $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )
- T la température en K

En conclusion, la résistivité diminue avec le taux de niobium jusqu'à un taux de niobium critique à environ 3% molaire. Au-delà de cette limite critique, les énergies d'activation, présentées dans le tableau 3.9, tendent à augmenter.

TABLEAU 3.9 – Énergie d'activation pour les échantillons de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  après frittage à  $960^\circ\text{C}$ .

Échantillon	x=0,02	x=0,04	x=0,075	x=0,15
$E_a$ (meV)	118,7	201,6	201,9	211,7

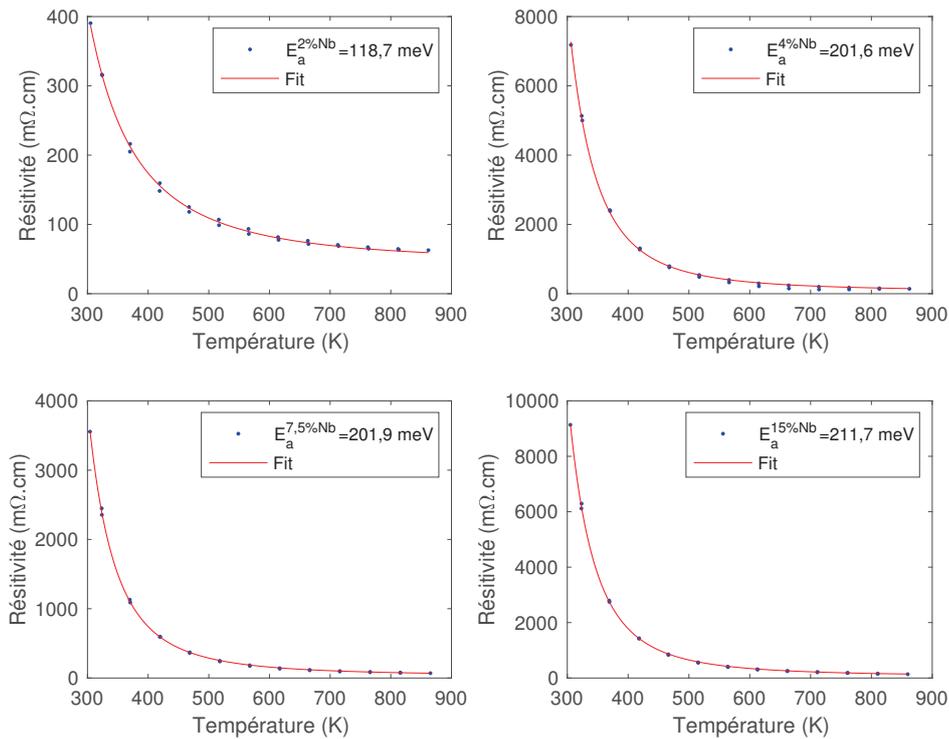


FIGURE 3.24 – Représentation des courbes de résistivité ainsi que des ajustements après utilisation de la théorie des petits polarons pour les pastilles frittées à 960°C.

### Frittage à 850°C

La figure 3.25 représente l'évolution de la relation entre  $\ln(\sigma T)$  et  $1000/T$  pour les échantillons de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  frittés à 850°C. On observe une discontinuité à haute température au niveau de l'échantillon contenant 1% de niobium (courbe bleue) et de l'échantillon contenant 2 % de niobium (courbe noire). Cette anomalie n'est pas due à un changement de phase puisque la DRX était pure mais à un changement dans le comportement électrique de l'échantillon. On remarque également que le composé contenant environ 3% de niobium présente la meilleure conductivité électrique sur l'ensemble de la gamme de température mesurée.

Les énergies d'activation, présentées dans le tableau 3.10 sont cohérents avec les échantillons frittés à 960°C.

TABEAU 3.10 – Énergie d'activation pour les échantillons de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  après frittage à 850°C (BT = Basse Température et HT = Haute Température).

Échantillon	x=0,01	x=0,02	x=0,0285	x=0,04	x=0,05
$E_a$ (meV) - BT	63,1	87,7	75,9	206	222
$E_a$ (meV)- HT	43,1	71,1	75,9	206	222

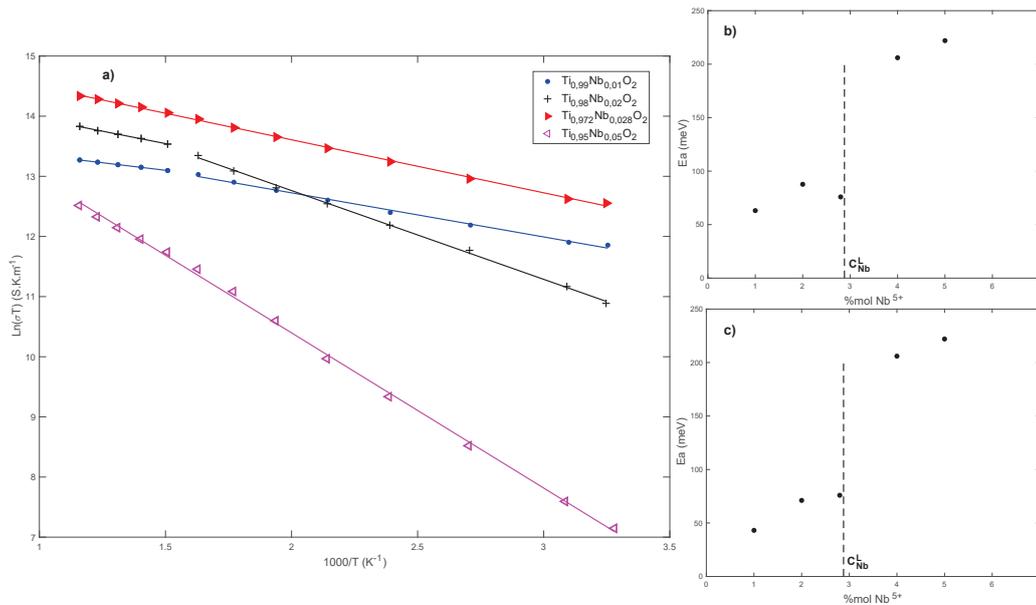


FIGURE 3.25 – (a) Représentation graphique de la relation entre  $\ln(\sigma T)$  et  $1000/T$  pour les échantillons de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  frittés à  $850^\circ C$ . (b) Évolution de l'énergie d'activation aux basses températures ( $25^\circ C - 220^\circ C$ ). (c) Évolution de l'énergie d'activation aux hautes températures ( $220^\circ C - 600^\circ C$ ).

La figure 3.26 illustre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour des températures de 500 et 800 K. On observe bien une augmentation de la conductivité électrique lorsque le taux de niobium augmente jusqu'à un maximum à environ 3% molaires et ceci quelle que soit la température de mesure (500 ou 800 K). Lorsque le taux de niobium est supérieur, la conductivité électrique diminue de nouveau.

Cette partie nous a permis de mettre en évidence plusieurs observations :

- une concentration optimale en niobium à environ 3% molaire
- un mécanisme de transport par activation thermique probablement d'origine polaronique
- une conductivité électrique indépendante de la taille des grains dans le matériau

### 3.4.2 Coefficient Seebeck et facteur de puissance

La figure 3.27 présente l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température pour les pastilles frittées à 850 et 960°C. Les mesures ont été réalisées pendant la montée en température et lors du refroidissement. L'ensemble des points mesurés lors de la montée en température et lors du refroidissement se superposent et montrent une bonne stabilité de nos échantillons et les valeurs mesurées sur nos céramiques sont cohérentes avec celles publiées dans la littérature. En effet, le pouvoir thermoélectrique à

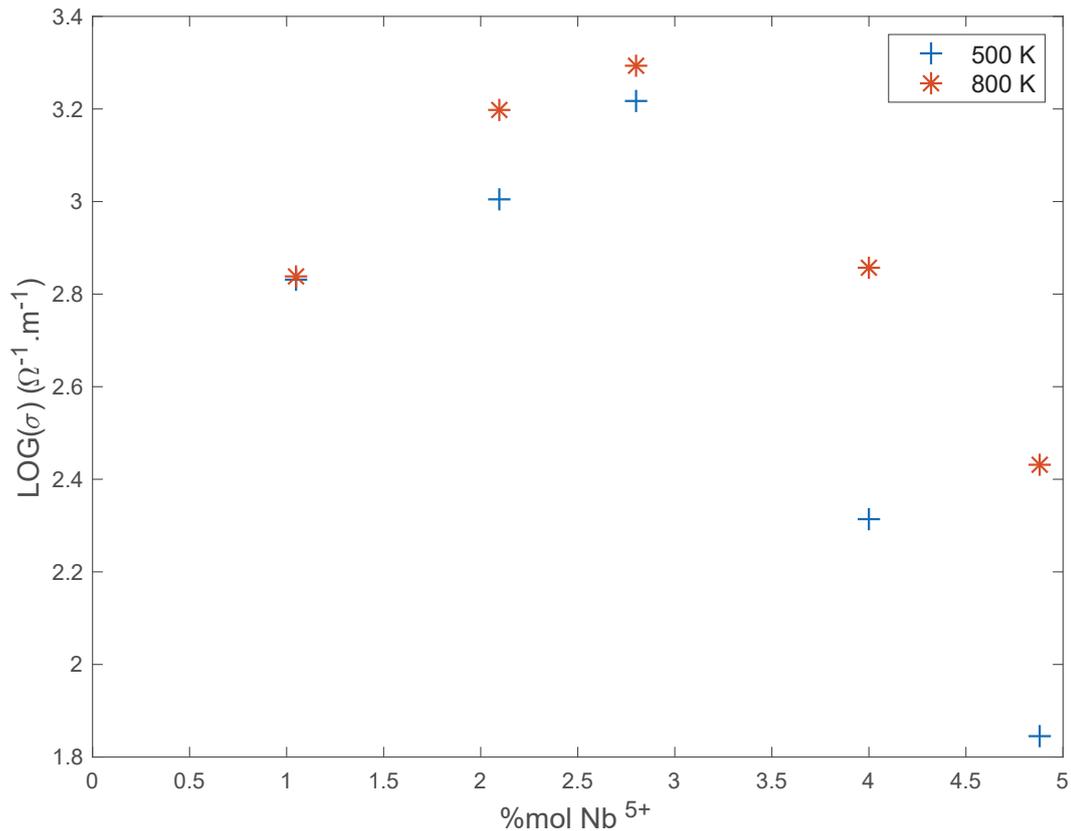


FIGURE 3.26 – Évolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration molaire en Nb à 500 et 800 K pour les échantillons frittés à 850°C.

température ambiante dans les corps frittés est d'environ  $-500 \mu\text{V.K}^{-1}$ . Selon les données publiées [23, 28, 29], le pouvoir thermoélectrique du rutile dopé avec du niobium a une valeur comprise entre  $-300$  et  $-800 \mu\text{V.K}^{-1}$  dans la plage de température allant de 100 à 800°C.

On remarque que l'ensemble des coefficients Seebeck de cette série d'échantillons sont tous négatifs, ce qui indique que les porteurs dans ces échantillons sont principalement des électrons provenant du niobium. Lorsque la température augmente de 300 à 800 K, les valeurs des coefficients Seebeck ont tendance à augmenter légèrement. En effet, en augmentant la température, on augmente le nombre de porteurs de charge  $n$  dans le matériau. L'expression du coefficient Seebeck étant directement reliée au nombre de porteurs de charge  $n$ , une augmentation de ce dernier entraîne une diminution de la valeur absolue du coefficient Seebeck. On peut comparer l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température de frittage du matériau. À haute température ( $> 700$  K), la courbe continue rouge (matériau fritté à 850°C) et la courbe discontinue verte (matériau fritté à 960°C) sont similaires. Le coefficient Seebeck étant inversement proportionnel à la concentration en électrons, il est normal d'obtenir une valeur semblable. À plus basse température ( $< 500$  K), nos échantillons sont trop résistifs pour être mesurés correctement (voir la page 104). Néanmoins, nous observons que le coefficient Seebeck a tendance à augmenter et à atteindre une valeur proche de  $500 \mu\text{V.K}^{-1}$  en valeur absolue.

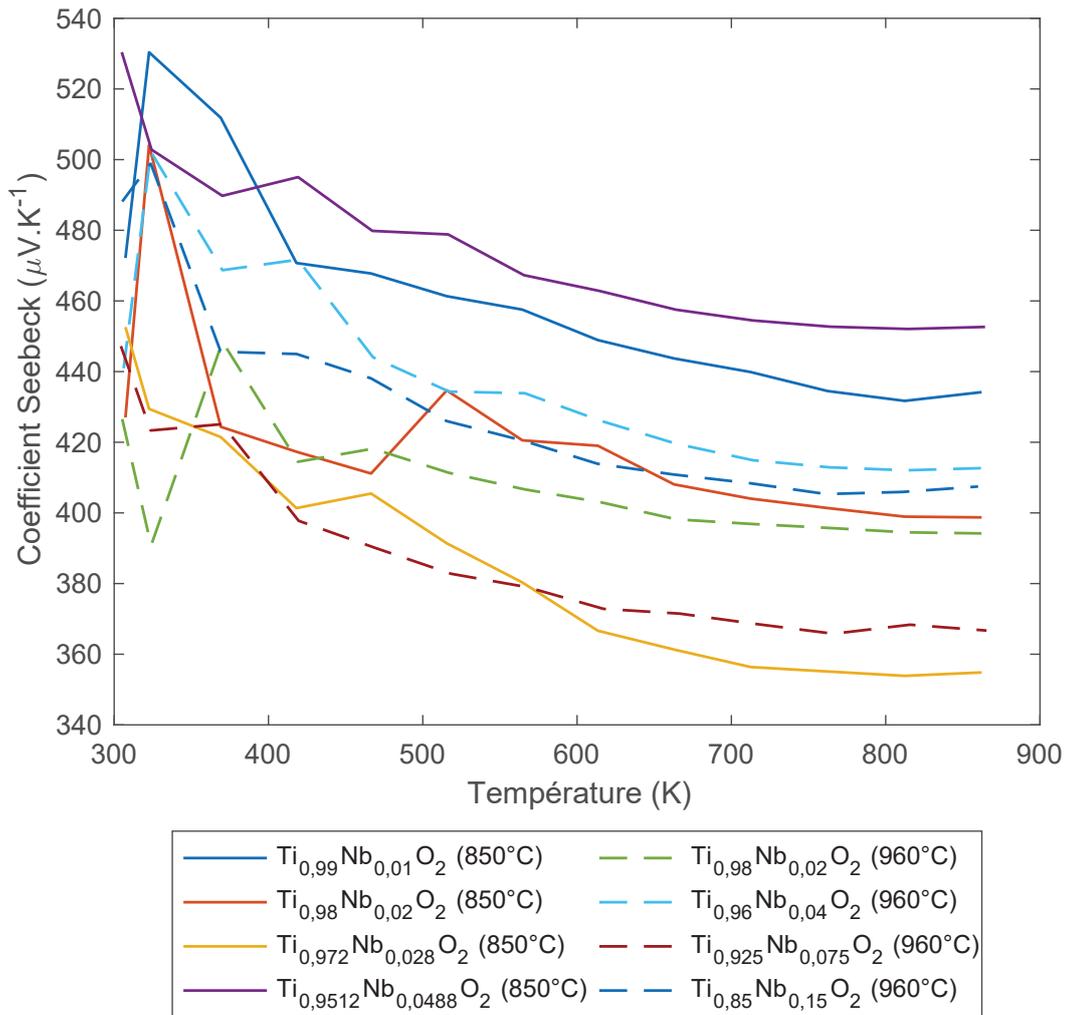


FIGURE 3.27 – Évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température pour les échantillons de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  frittés à 850°C (trait continu) et 960°C (trait discontinu).

L'équation 3.8 permet de tracer l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la concentration en électrons dans l'approche polaronique [30]. La figure 3.28 montre l'évolution du coefficient Seebeck à 800 K en fonction de la concentration en niobium dans le matériau. Le fit correspondant à la ligne pleine rouge a été déterminé pour une concentration en niobium inférieure à  $C_{Nb}^L$  (3% mol en Nb). Lorsque la concentration en niobium est supérieure à cette limite, nous avons la formation des dimères de Nb-Nb et donc une déviation du coefficient Seebeck par rapport à la projection du fit selon la théorie.

$$S(T) = -\frac{k_B}{e} \left[ \text{Ln} \left( \beta \frac{1-c}{c} \right) + \frac{S^*}{k_B} \right] \quad (3.8)$$

Avec :

- $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )
- $e$  la charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
- $c$  la concentration en niobium

- $\beta$  une constante
- $S^*$  une constante
- $S$  le coefficient Seebeck en V/K
- $T$  la température en K

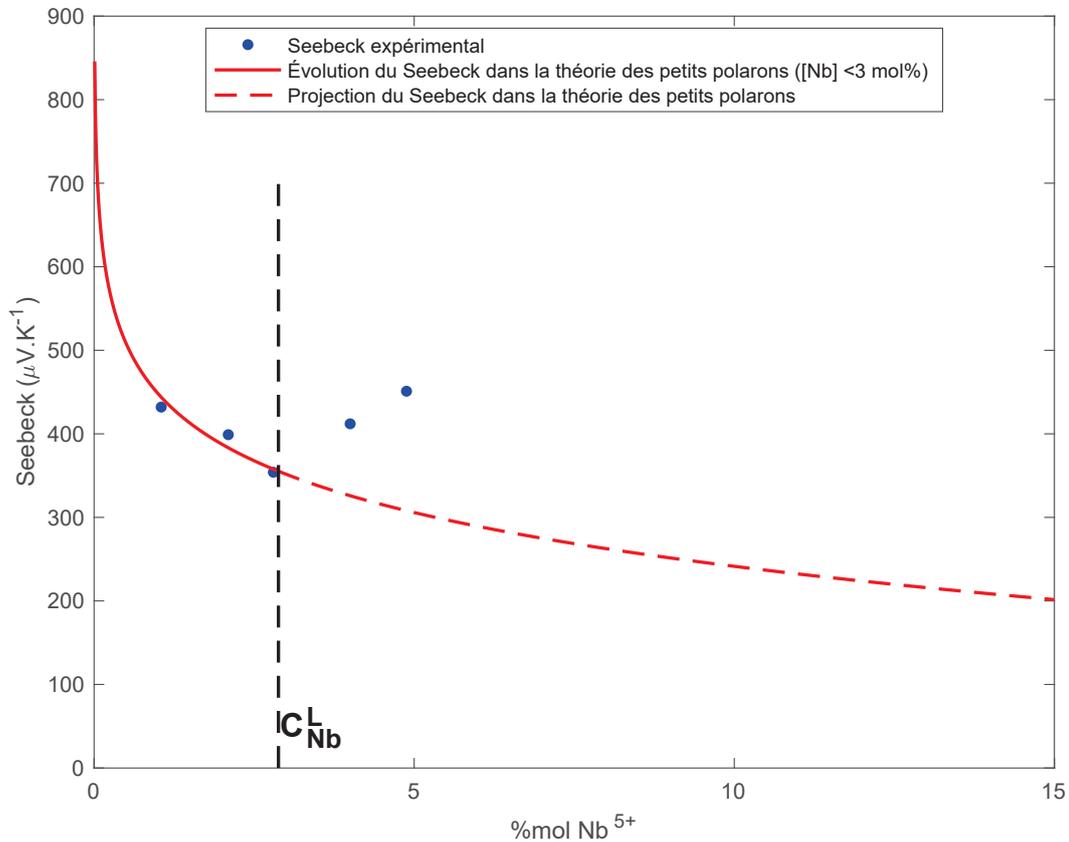


FIGURE 3.28 – Évolution du coefficient Seebeck à 800 K en fonction de la concentration en niobium dans le matériau.

Les valeurs du facteur de puissance pour les échantillons ont été calculées conformément aux valeurs de résistivité électrique et du coefficient Seebeck mentionnées ci-dessus, et les résultats sont illustrés sur la figure 3.29. Il montre clairement que toutes les valeurs du facteur de puissance répondent positivement à l'augmentation de la température mesurée, et que les échantillons contenant environ 2,8% molaire de niobium présentent une meilleure performance électrique par rapport aux autres échantillons. Par contre, toutes les valeurs ne sont pas saturées jusqu'à 600°C. Pour  $\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_2$  et  $\text{Ti}_{0,9715}\text{Nb}_{0,0285}\text{O}_2$ , les performances sont comparables. Les facteurs de puissance les plus élevés pour  $\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_2$  et  $\text{Ti}_{0,9715}\text{Nb}_{0,0285}\text{O}_2$  sont respectivement de  $248 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  et  $247 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  à 600°C. Comme la conductivité thermique n'intervient pas dans le calcul du facteur de puissance, on remarque qu'il n'y a pas vraiment de différence entre les échantillons frittés à 850 ou 960°C. Toutefois, on remarque que les échantillons contenant entre 2 et 3 mol% de niobium présentent les meilleurs facteurs de puissance.

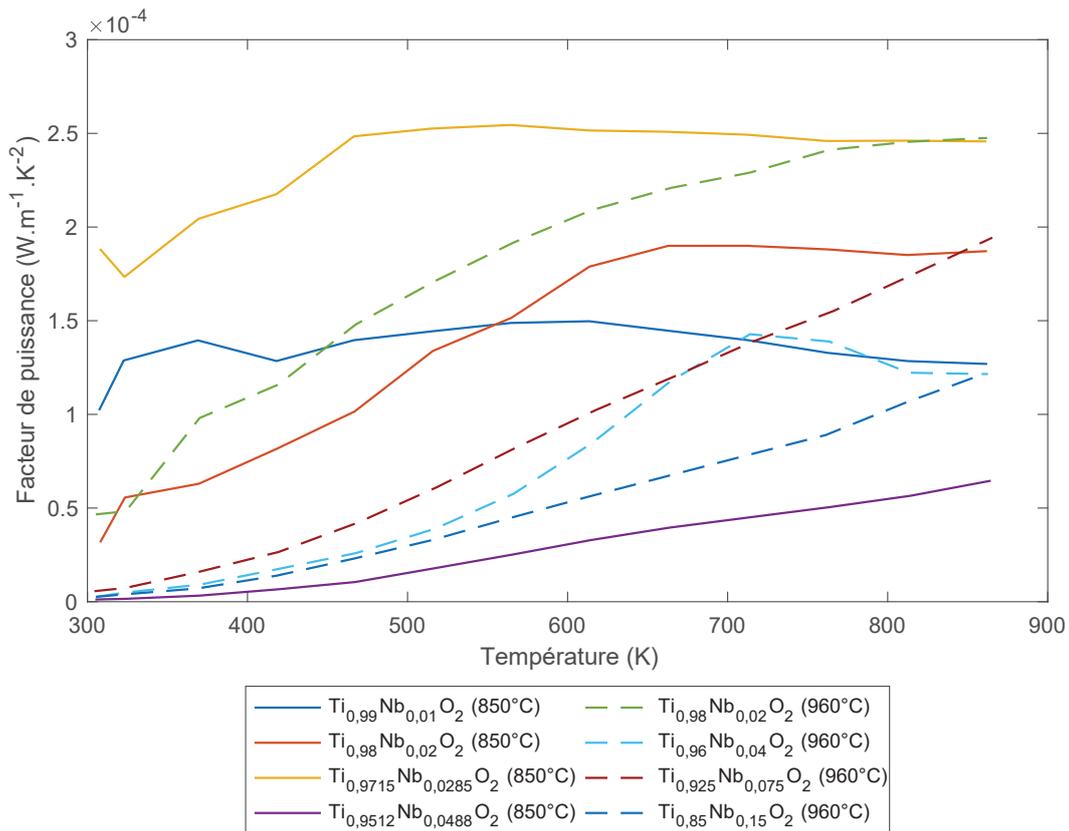


FIGURE 3.29 – Évolution du facteur de puissance en fonction de la température pour les échantillons de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  frittés à 850°C (trait continu) et 960°C (trait discontinu).

### 3.4.3 Mesure de la chaleur spécifique $C_p$

Des mesures de chaleur spécifique ont été effectuées entre 300 et 900 K sur l'oxyde  $\text{TiO}_2$  rutile fritté à 960°C et synthétisé selon le protocole élaboré lors de cette thèse. La figure 3.30 présente les résultats de la mesure.

La chaleur spécifique massique n'est pas constante dans la gamme de température étudiée (300 - 900 K). Cependant, elle tend à se rapprocher de la valeur calculée par la loi de Dulong-Petit. On peut observer une anomalie vers 750 K sur la courbe 3.30 qui peut signifier la présence d'une transition de phase. Celle-ci est de faible amplitude ce qui suggère une petite anomalie. Nous n'avons pas de phase secondaire dans cet échantillon qui pourrait expliquer cette anomalie dans la mesure (transition de phase, fusion, ...).

Afin de connaître l'évolution du  $C_p$  en fonction de la température dans la gamme de mesure (300 - 900 K), nous avons utilisé l'équation de Shomate. C'est une méthode établie pour calculer ces données de thermochimie en utilisant des équations polynomiales. Il existe de nombreux coefficients polynomiaux publiés dans la littérature en fonction de l'équation adoptée pour la régression. Parmi celles-ci, l'équation de Shomate est l'une des plus utilisées et des plus précises [32].

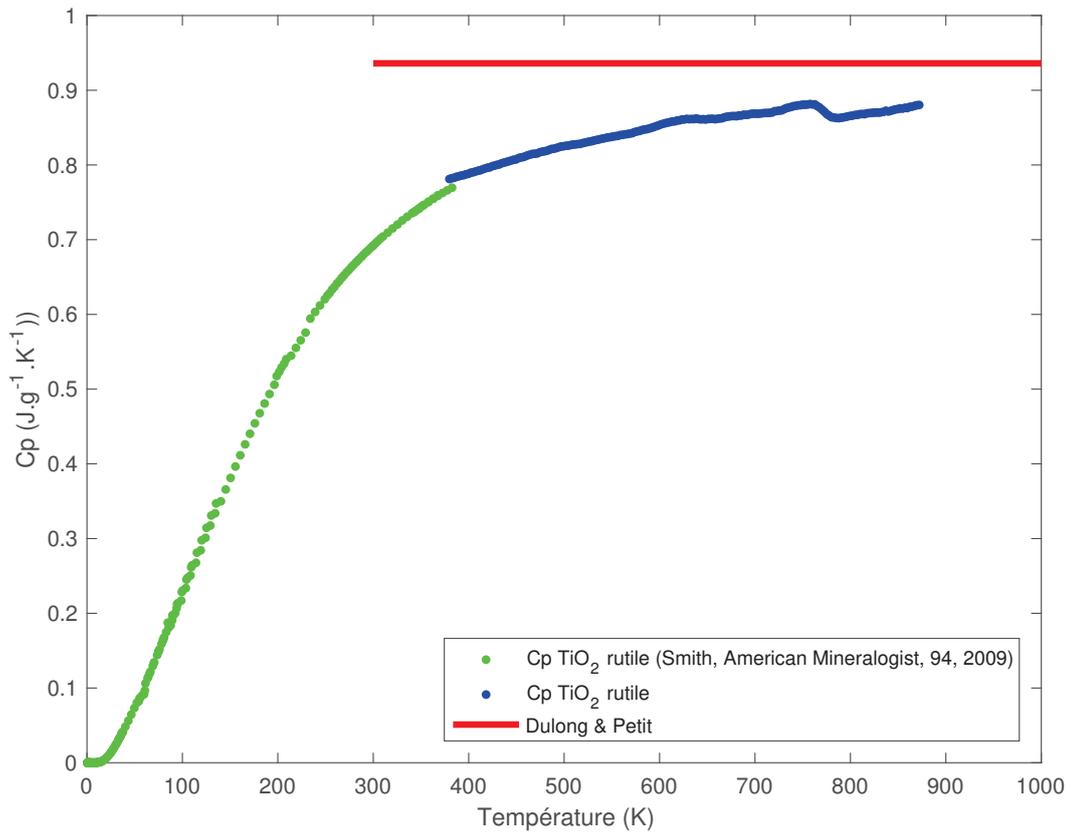


FIGURE 3.30 – Évolution en fonction de la température de la chaleur spécifique massique du composé  $\text{TiO}_2$  rutile fritté à  $960^\circ\text{C}$  [31].

L'équation 3.9 permet de déterminer la chaleur spécifique du dioxyde de titane avec une structure cristallographique de type rutile en fonction de la température.

$$C_p = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 + \frac{E}{T^2} \quad (3.9)$$

avec :

- $C_p$  la chaleur spécifique à pression constante en  $(\text{J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
- $T$  la température (K)/1000

TABLEAU 3.11 – Coefficients de l'équation de Shomate.

Température (K)	de 298 à 2000
A	67,29830
B	18,70940
C	-11,57900
D	2,449561
E	-1,485471
Référence	[32]
Commentaire	$\text{TiO}_2$ rutile

### 3.4.4 Détermination de la conductivité thermique

Les propriétés thermiques à hautes températures des pastilles frittées à 960°C sont représentées à la figure 3.31. La conductivité thermique des composés de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  avec  $x$  égale à 2, 4, 7,5 et 15% diminue avec l'augmentation de la température.

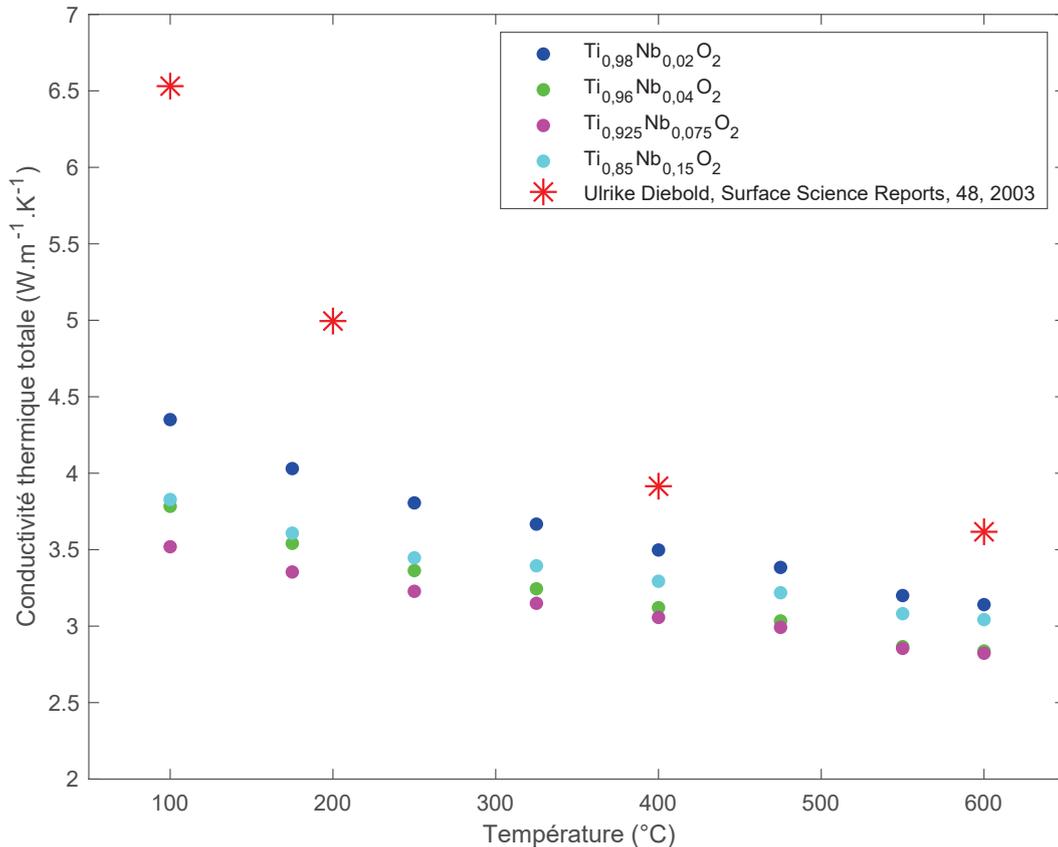


FIGURE 3.31 – Évolution de la conductivité thermique totale des pastilles de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  frittées à 960°C en fonction de la température [33].

La conductivité thermique à température ambiante du dioxyde de titane polycristallin est en générale proche de  $7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et diminue de manière monotone avec la température [34]. Une telle dépendance à la température est habituelle pour les solides diélectriques et peut s'expliquer par l'augmentation des processus de diffusions résistifs entre phonons (processus Umklapp).

On peut noter toutefois que la diminution de la conductivité thermique suite au dopage s'estompe lorsque la température augmente. Comme le libre parcours moyen des phonons diminue rapidement avec la température l'importance de l'effet des impuretés sur la conductivité globale dépend fortement du niveau de température (Figure 3.32). À une température proche de l'ambiante, l'efficacité du dopage sur la conductivité thermique est encore plus impressionnante. Afin de confirmer cette observation, des mesures aux basses températures sont prévues.

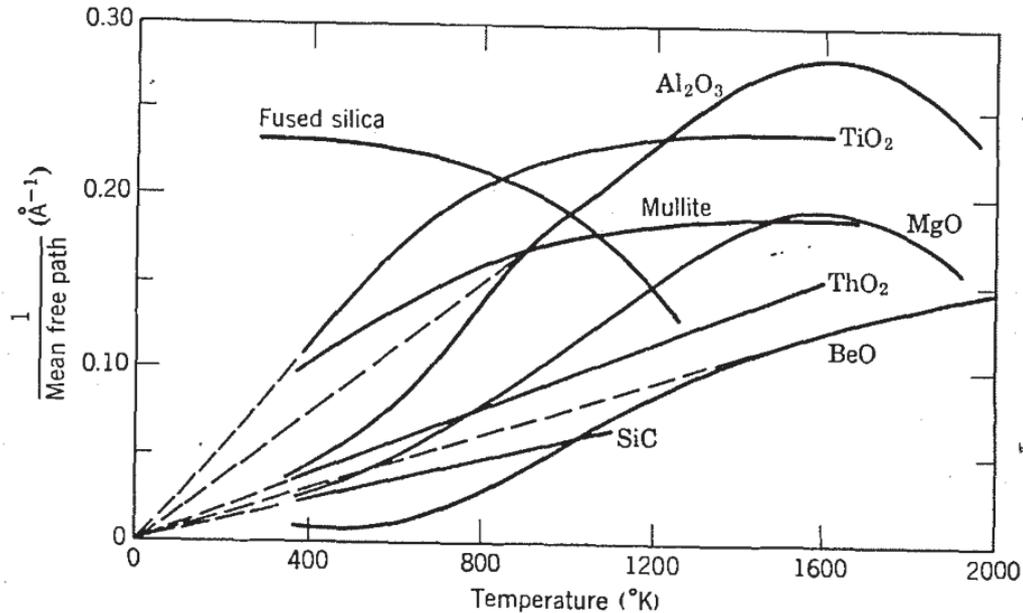


FIGURE 3.32 – Inverse du libre parcours moyen des phonons pour plusieurs oxydes cristallins et pour la silice vitreuse [35].

La conductivité thermique totale,  $\kappa$ , comprend essentiellement la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e$ ) et la conductivité thermique du réseau ( $\kappa_L$ ). Afin d'obtenir une estimation de la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e$ ), nous avons utilisé la loi de Wiedemann-Franz représentée par l'équation 3.10. L'exploitation des résultats montre que les conductivités thermiques électroniques de nos matériaux constituent environ 2% des conductivités thermiques totales, ce qui suggère que les conductivités thermiques du réseau sont le facteur dominant.

$$\kappa_e = L_0 T \sigma = ne\mu L_0 T \quad (3.10)$$

Avec :

- T la température en K
- $\sigma$  la conductivité électrique en  $S.m^{-1}$
- $L_0$  le nombre de Lorentz ( $2,45 \times 10^{-8} V^2.K^{-2}$ )
- $\mu$  la mobilité des porteurs de charge en  $m^2.V^{-1}.s^{-1}$
- n la concentration de porteurs
- e la charge élémentaire ( $1,602 \times 10^{-19} C$ )

Nous avons vu précédemment qu'en diminuant la température de frittage à  $850^\circ C$ , nous pouvons passer d'une taille de grain de 300 nm à 170 nm. Nous avons eu l'opportunité de réaliser une étude sur la diffusion des phonons par les joints de grains. La figure 3.34 montre l'évolution de la conductivité thermique des pastilles frittées à  $850^\circ C$ .

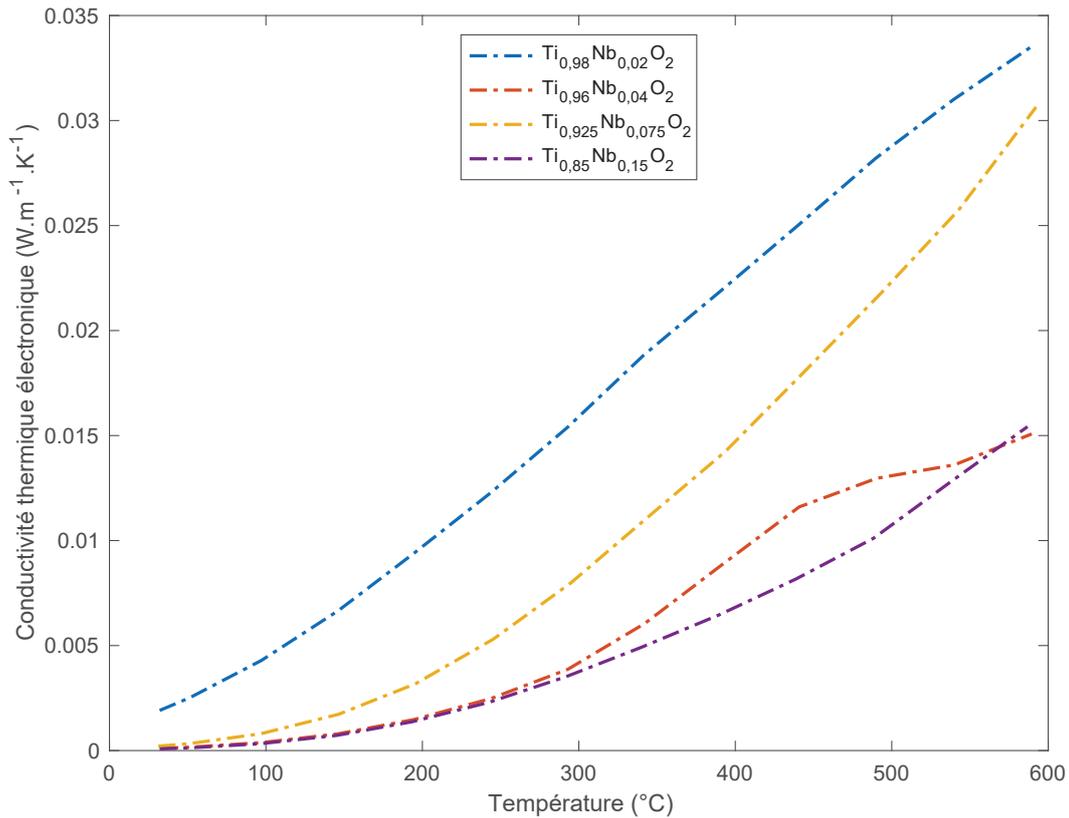


FIGURE 3.33 – Conductivités thermiques électroniques des pastilles de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  frittées à  $960^{\circ}\text{C}$  d’après la loi de Wiedemann-Franz. Les conductivités thermiques électroniques de nos matériaux constituent environ 2% des conductivités thermiques totales.

Comme précédemment, l’ajout d’un dopant combiné à la diminution de la taille des grains dans le matériau a permis de diminuer la conductivité thermique par rapport à un matériau  $\text{TiO}_2$  pur. En effet, la diminution de la taille des grains de 40% permet de réduire la conductivité thermique de 20% sans modifier les propriétés électriques de nos matériaux. Ces résultats confirment l’effet recherché et montrent l’importance de la mise en forme des matériaux et l’impact que cela engendre dans les propriétés thermoélectriques.

Pour mieux évaluer l’influence de la taille des grains sur la conductivité thermique du réseau ( $\lambda_L$ ), nous avons utilisé le modèle simple de Nan et Birringer [36], modifié par le groupe de Yang [37], qui relie l’inverse de la conductivité thermique du réseau à l’inverse de la taille du grain dans un polycristal représenté par l’équation 3.11.

$$\frac{\lambda_{L0}}{\lambda_L} = 1 + \frac{\lambda_{L0}R_k}{D} \quad (3.11)$$

Avec :

- $\lambda_{L0}$  la conductivité thermique du matériau bulk (en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
- $\lambda_L$  la conductivité thermique du matériau (en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

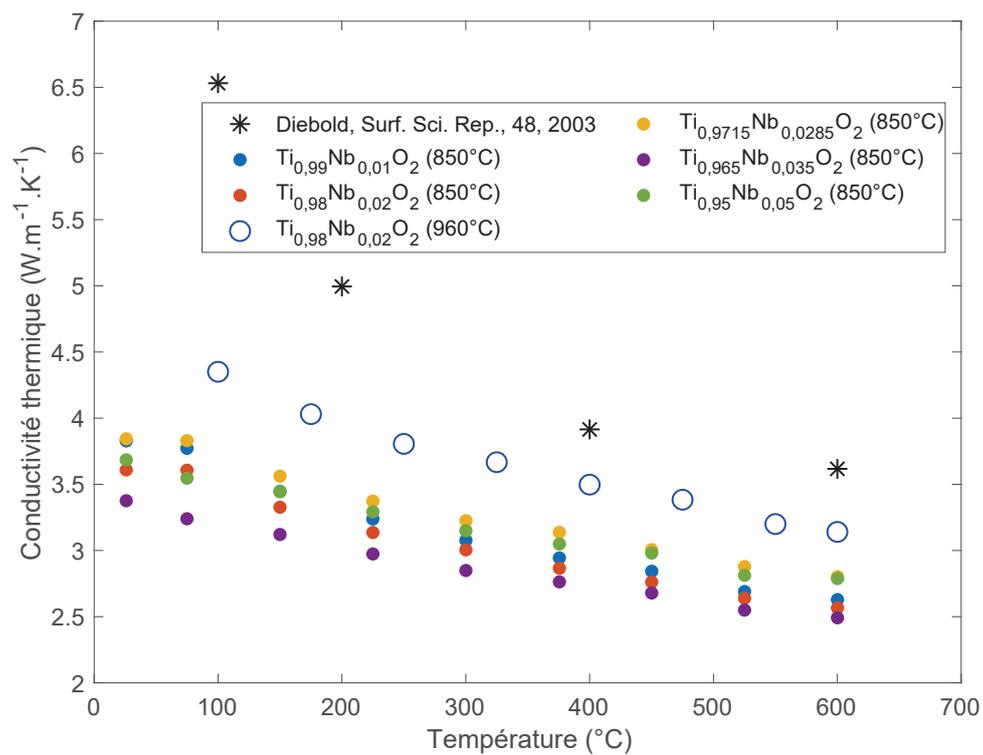


FIGURE 3.34 – Conductivités thermiques totales des pastilles de  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  frittées à 850°C [33]. À titre de comparaison, les ronds bleus montrent l'évolution de la conductivité thermique pour un échantillon avec une taille de grain de 300 nm.

- D la taille des grains (en nm)
- $R_K$  la résistance de Kapitza (en  $\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ )

En effet, nous avons vu que la conductivité thermique semble être affectée par la taille des grains du matériau (apparition d'une résistance de type « Kapitza » due à l'interface entre deux grains). On appelle résistance de Kapitza, la résistance thermique apparaissant à l'interface entre deux solides dont l'origine microscopique a fait l'objet de travaux récents (Figure 3.35). Si  $\Delta T$  est l'écart de température qui apparaît à une interface de surface S lorsqu'une quantité de chaleur Q par seconde la traverse, alors la résistance de Kapitza  $R_k$  est définie selon l'équation 3.12. Une faible résistance thermique aux interfaces est importante sur le plan technologique pour les applications dans lesquelles une très grande dissipation de chaleur est nécessaire.

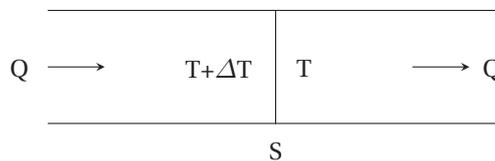


FIGURE 3.35 – Schéma illustrant le principe de résistance de Kapitza.

$$R_K = \frac{S \Delta T}{Q} \quad (3.12)$$

La modification fournie par la référence [37] prend en compte le fait qu'un joint de grain est partagé par deux grains et supprime un facteur 2 dans la définition initiale de la résistance de Kapitza. La figure 3.36 montre le tracé  $\frac{\lambda_{L0}}{\lambda_L}$  en fonction de  $\frac{1}{D}$  pour les données à 373 K, qui peuvent être ajustées par régression linéaire, donnant une longueur de Kapitza ( $L_k = \lambda_{L0} R_k$ )  $L_k$  de 147 nm et une résistance de Kapitza  $R_k$  de  $22,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  ( $\lambda_{L0} = 6,527 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) pour l'échantillon contenant 2% molaire de niobium. Nous pouvons suggérer de considérer la longueur de Kapitza comme une estimation du libre parcours moyen des phonons [38].

En conclusion, la diminution de la température de frittage et donc de la taille des grains a permis de diminuer la conductivité thermique de réseau sans affecter le transport électronique.

### 3.4.5 Facteur de mérite ZT

Les caractérisations du coefficient Seebeck effectuées sur la gamme de température 300-900 K ainsi que les mesures de résistivité électrique et les mesures de conductivité

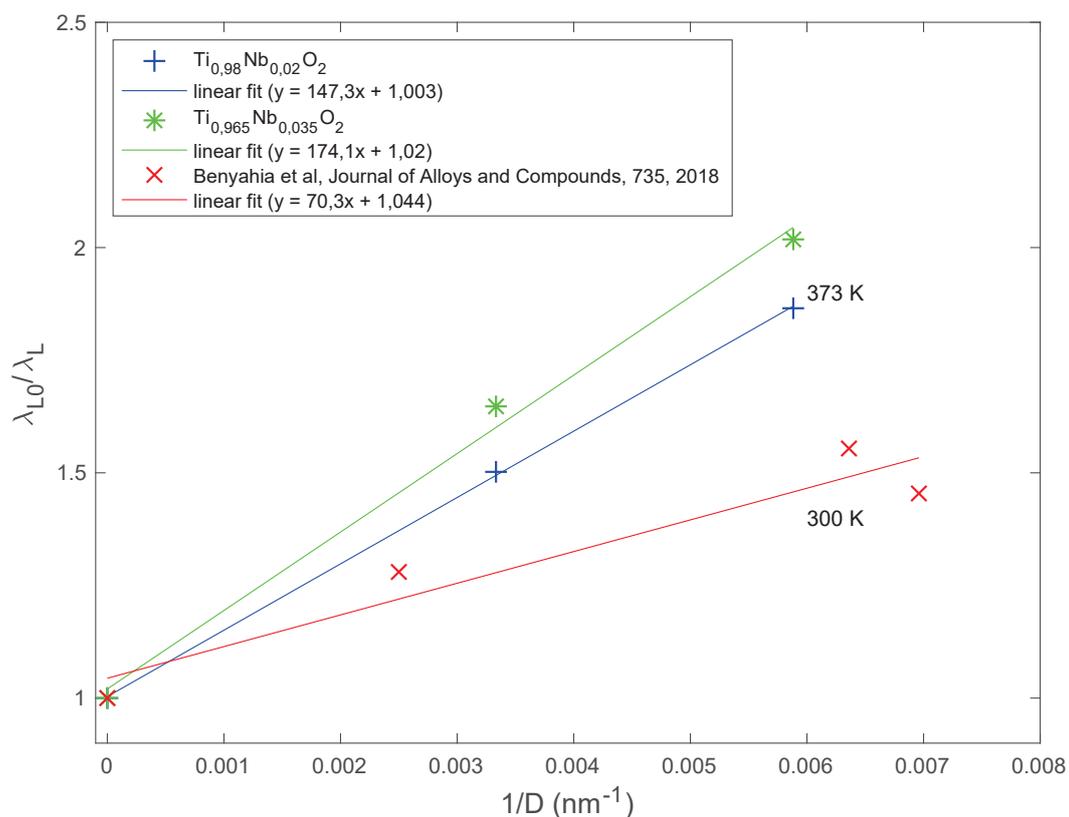


FIGURE 3.36 – Inverse de conductivité thermique de réseau normalisée en fonction de l'inverse de la taille de grain obtenue à partir d'images MEB. Les données expérimentales correspondent aux pastilles de  $\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_2$ . Les données bibliographiques correspondent aux composés  $\text{In}_{0,25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{In}_{0,25}\text{Yb}_{0,05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  [39].

thermique ont permis de calculer les facteurs de mérite adimensionnel ZT des frittés de TiO<sub>2</sub> dopés niobium. L'évolution du facteur de mérite en fonction de la température pour les échantillons de TiO<sub>2</sub> dopés niobium est représentée sur la figure 3.37.

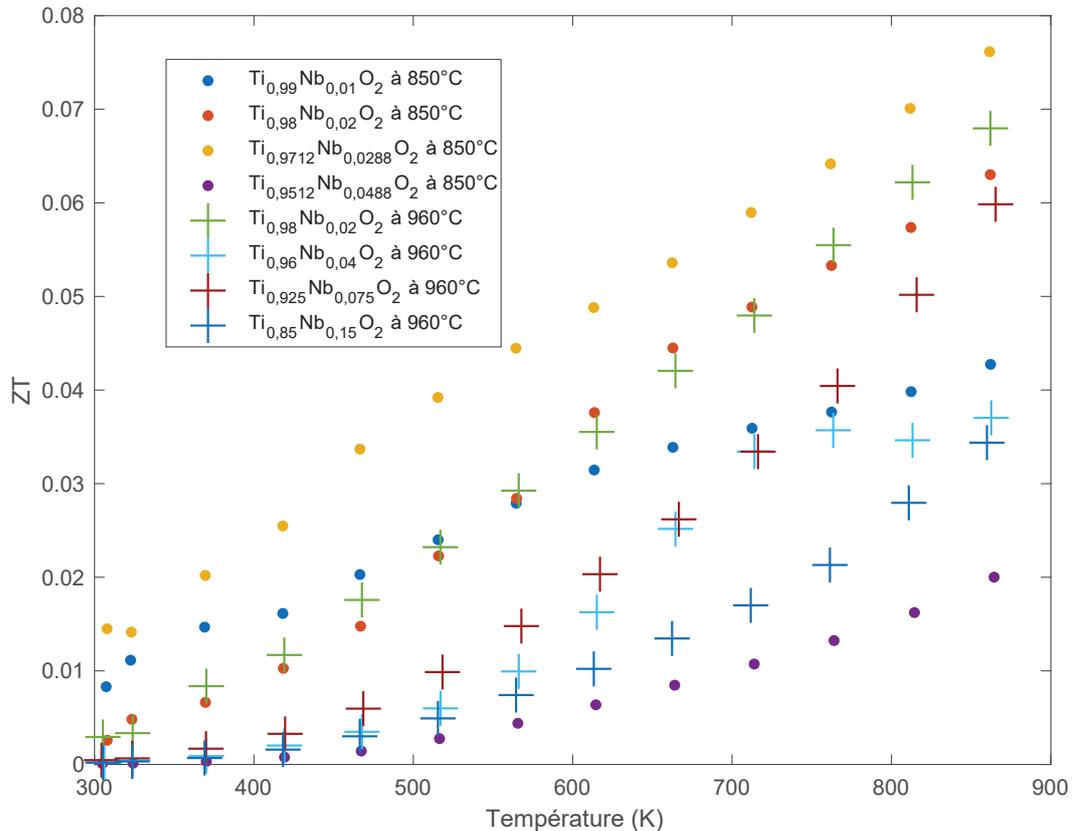


FIGURE 3.37 – Évolution du facteur de mérite en fonction de la température pour les échantillons de Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> frittés à 850°C et 960°C.

Au fur et à mesure que la température augmente, on observe une augmentation du facteur de mérite sans toutefois atteindre un maximum. L'échantillon contenant 2,85 mol% de niobium et fritté à 850°C présente un facteur de mérite proche de 0,08 à 600°C. On observe à basse température (< à 500 K) l'impact de la nano-structuration avec un facteur de mérite globalement plus élevée pour les échantillons frittés à 850°C qu'à 960°C. Cette tendance diminue lorsque la température augmente. À haute température (> à 700 K), les échantillons contenant une concentration en niobium comprise entre 2 et 3% molaire sont les plus performants.

### 3.5 Frittage haute pression

Afin d'augmenter la densité des pastilles et de diminuer la taille des grains, nous avons substitué la matrice en graphite par une matrice en carbure de tungstène (WC). En effet,

avec une matrice en graphite de 10 mm, la température maximale est de 2000°C et la pression maximale est de 100 MPa.

Nous avons réalisé quatre essais à 700°C pendant 10 min avec une montée en température de 100°C par minute et des pressions de 76, 200, 300 et 400 MPa. L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence de la pression lors du frittage SPS sur la transition anatase-rutile, sur la taille des grains et sur les courbes de frittage. Pour cette étude, les manipulations ont été réalisées sur une poudre de  $\text{TiO}_2:2\%\text{Nb}$  appartenant au même lot de synthèse. La poudre a été préparée par voie sol-gel et a été calcinée à 500°C pendant 4 heures. Il est important de noter que la majorité des échantillons frittés par SPS sont fissurés. Ces fissurations sont constatées soit lors du démoulage soit lors du polissage.

### **3.5.1 Effet de la pression pendant le frittage**

Des études ont mis en évidence l'effet de l'application d'une grande pression en cours de frittage sur la diminution de la température de transformation de phase [40]. La figure 3.38 confirme cette observation. À température constante, lorsque la pression augmente la phase anatase se transforme progressivement en phase rutile. À 76 MPa, on observe deux phases en surface de la pastille et une densité de  $3,42 \text{ g.cm}^{-3}$ . À 200 MPa, on peut encore voir un petit pic de l'anatase mais la pastille est majoritairement rutile avec une densité de  $4,10 \text{ g.cm}^{-3}$ . Au-delà de cette pression, les densités n'évoluent plus et les diffractogramme montrent une seule phase rutile.

La figure 3.39 montre le déplacement et la vitesse de déplacement du piston en fonction de la température pour les échantillons frittés à 76 et 200 MPa. Pour l'échantillon fritté à 76 MPa (Figure 3.39a), on observe une seule étape de densification avec un maximum à 540°C. Puis, lorsque la température atteint 680°C, on commence à voir sur la courbe bleue la formation du rutile. La transition de phase étant lente, nous observons les deux phases après analyse du diffractogramme RX.

En analysant les courbes de frittage à 200 MPa (Figure 3.39b), on voit que la première étape de densification a lieu à plus basse température (460°C). Quand la pression augmente, la première étape de densification a lieu de plus en plus tôt. On observe également sur la courbe rouge à 682°C une augmentation de la vitesse de déplacement du piston. Cette augmentation est due à au changement de phase (anatase -> rutile) dans le matériau. La transition semble plus rapide et permet d'obtenir un échantillon majoritairement cristallisé sous la phase rutile.

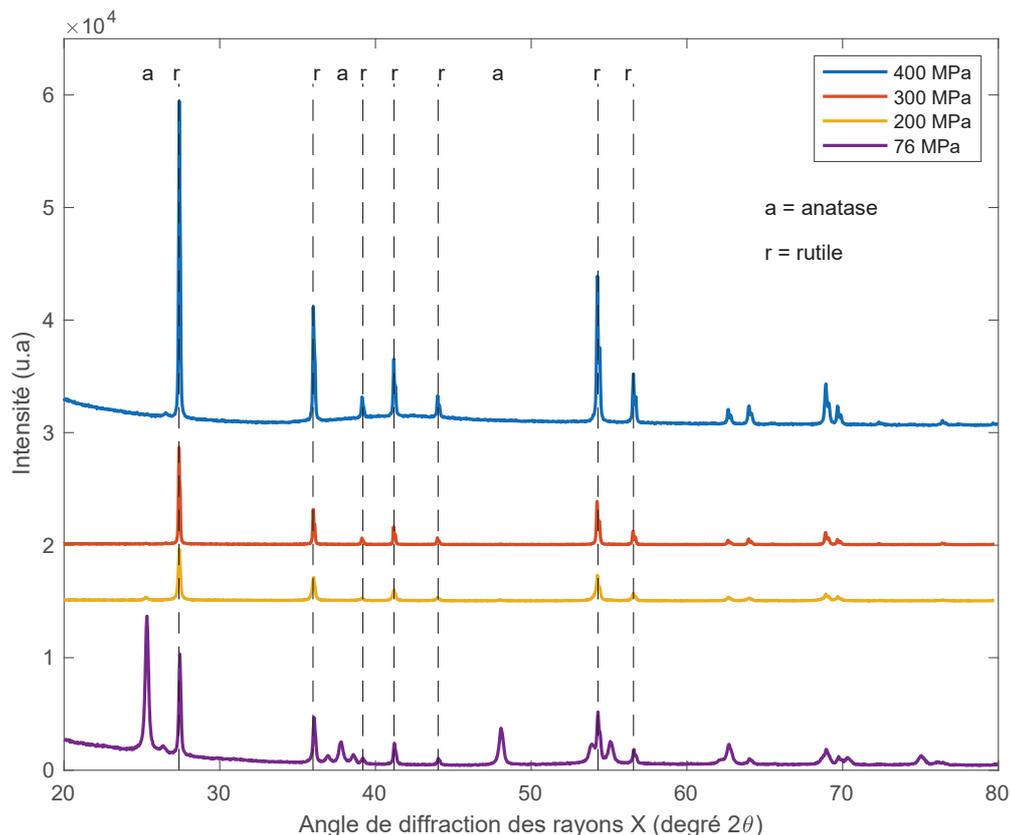
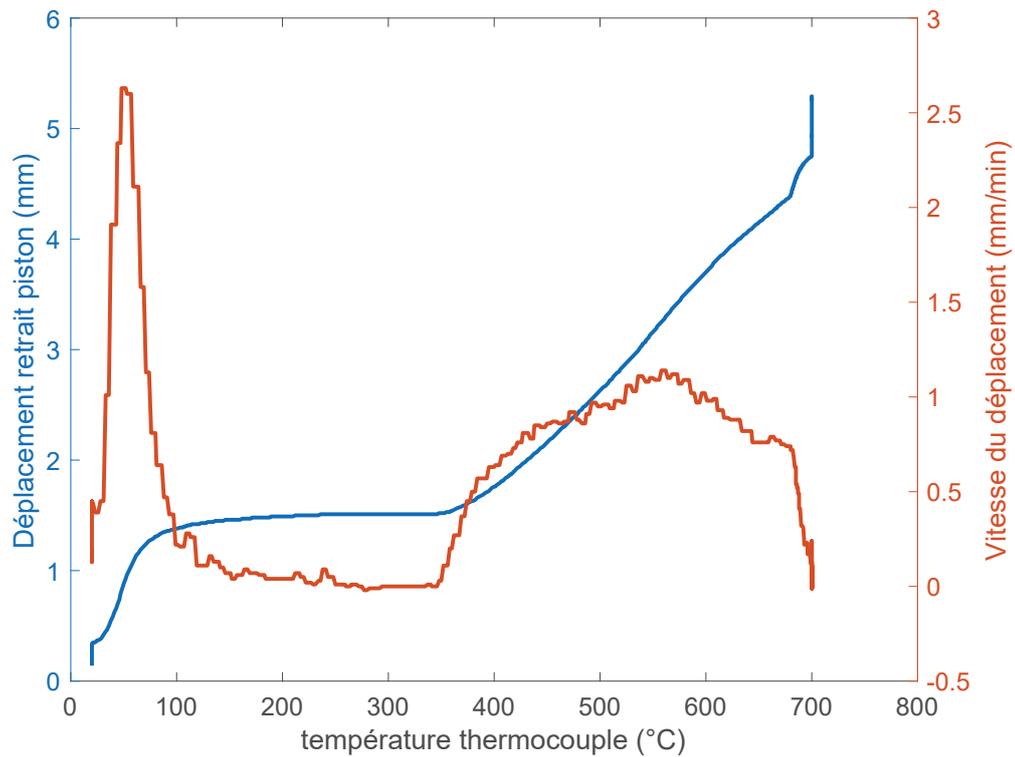


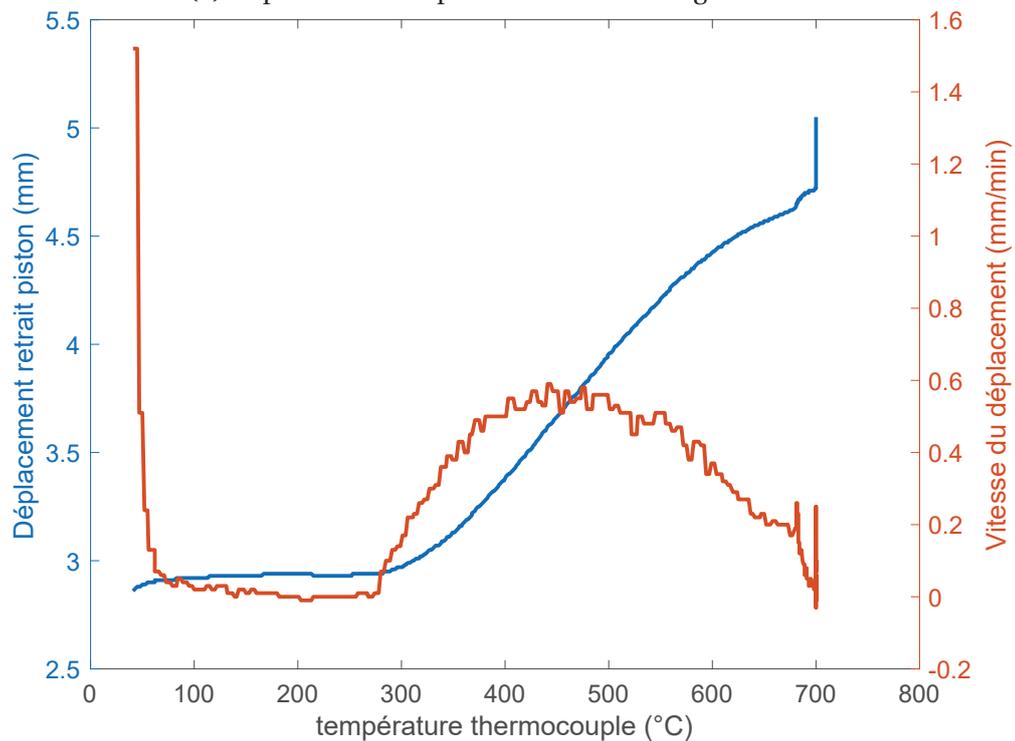
FIGURE 3.38 – Diffractogrammes des pastilles frittées sous pression. Les petits pics à 26,5 ( $2\theta$ ) correspondent aux traces du Papyex (graphite) utilisé lors du frittage.

La figure 3.40 montre le déplacement et la vitesse de déplacement du piston en fonction de la température pour les échantillons frittés à 300 et 400 MPa. Pour l'échantillon fritté à 300 MPa (figure 3.40a), on observe une première étape de densification avec un maximum à 385°C. Une deuxième densification a lieu à 660°C et ensuite, nous observons un déplacement important du piston à 682°C. Ce déplacement est associé à une vitesse de déplacement élevée du piston qui correspond à la transition de phase anatase vers rutile.

On peut noter un phénomène intéressant pour le frittage à 400 MPa (figure 3.40b). À environ 540°C, nous avons un saut brusque avec un déplacement du piston de 0,15 mm qui peut correspondre à la transition de la phase anatase ( $3,90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) vers la phase rutile ( $4,10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  par mesure Archimède). En effet, nous avons mis environ 1 g de poudre dans la matrice, un changement de phase entraînerait une variation de volume d'environ  $0,0125 \text{ cm}^3$  soit un déplacement du piston de 0,16 mm. Cette variation est purement indicative car nous avons une incertitude sur la masse exacte de la poudre, sur la densité des pastilles et nous n'avons pas tenu compte de la dilatation thermique de la maille. La vitesse de transition de phase à 400 MPa est très rapide et se produit à plus basse température comparée au frittage à 300 MPa. Cette analyse montre bien que l'augmentation de la pression lors du frittage SPS favorise la phase rutile qui est plus dense que la phase anatase.

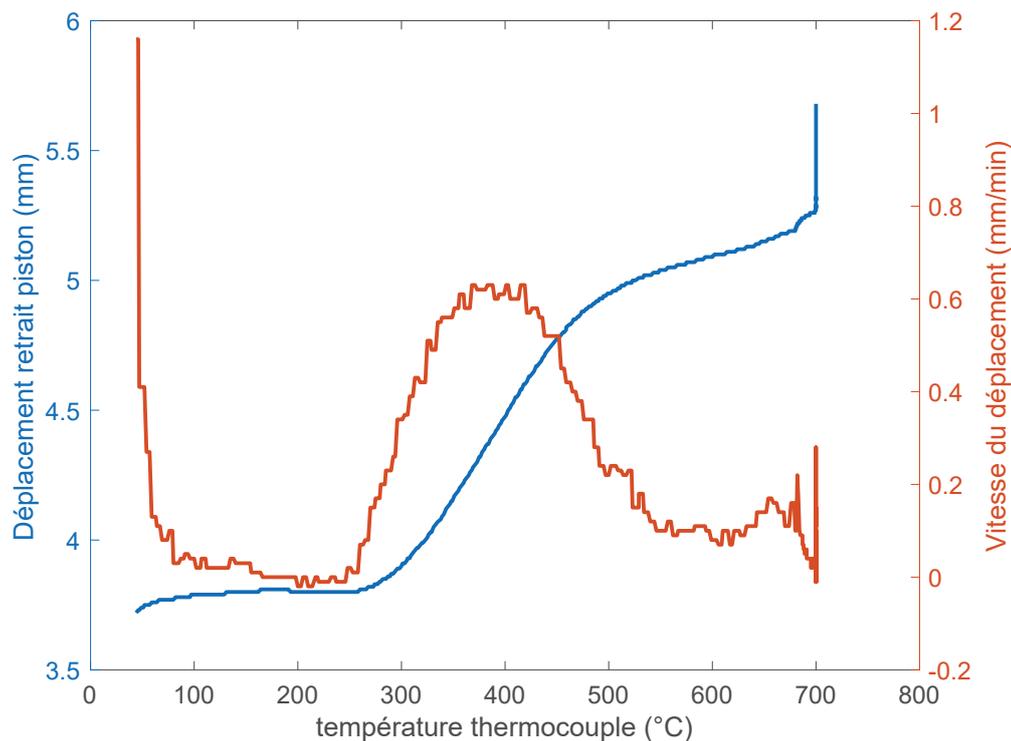


(a) Déplacement du piston lors d'un frittage à 76 MPa

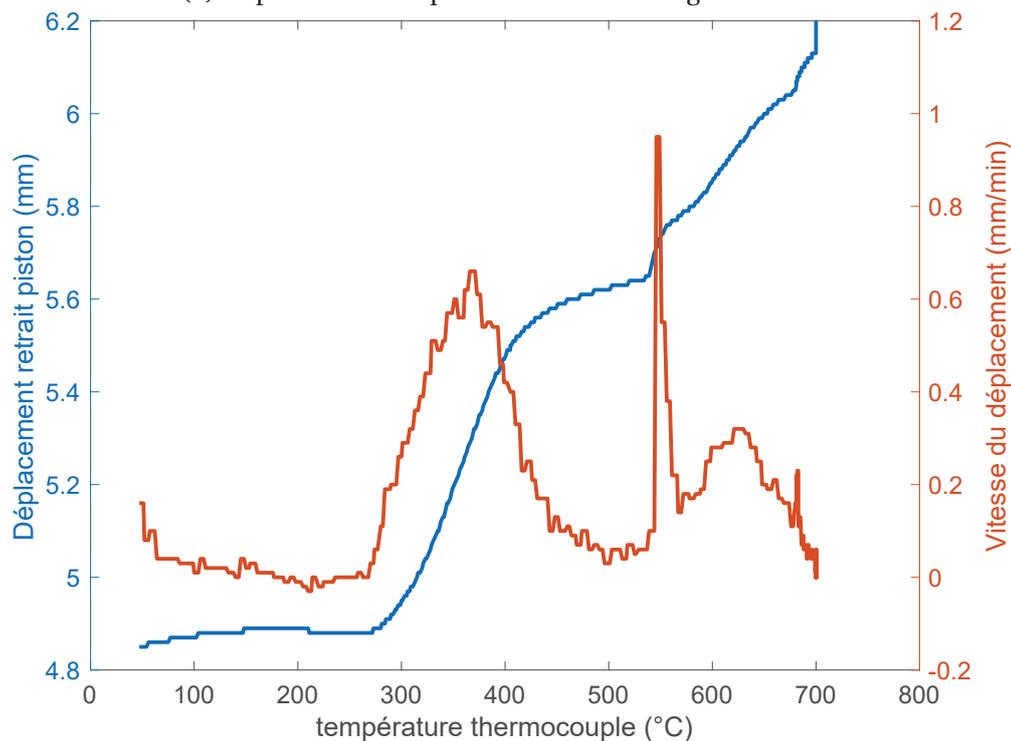


(b) Déplacement du piston lors d'un frittage à 200 MPa

FIGURE 3.39 – Déplacement du piston (courbe bleue) et vitesse de déplacement du piston (courbe rouge) lors des frittages des pastilles de  $\text{TiO}_2:2\%\text{Nb}$  à 76 et 200 MPa dans une matrice en WC. Les mesures ont été enregistrées pendant la montée en température ( $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ .



(a) Déplacement du piston lors d'un frittage à 300 MPa



(b) Déplacement du piston lors d'un frittage à 400 MPa

FIGURE 3.40 – Déplacement du piston (courbe bleue) et vitesse de déplacement du piston (courbe rouge) lors des frittages des pastilles de  $\text{TiO}_2:2\%\text{Nb}$  à 300 et 400 MPa dans une matrice en WC. Les mesures ont été enregistrées pendant la montée en température ( $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) et jusqu'à  $700^{\circ}\text{C}$ .

L'augmentation de la pression a permis d'abaisser la température de frittage correspondant à une vitesse de densification maximale comme l'illustre la figure 3.41. On remarque que plus la pression augmente, moins elle a d'impact sur la température à laquelle la densification est maximale. Pour un frittage isotherme (700°C) lorsque la pression est inférieure ou égale à 300 MPa, la température de transition de phase (anatase -> rutile) reste inchangée. Elle diminue à 546°C lorsque que la pression est de 400 MPa.

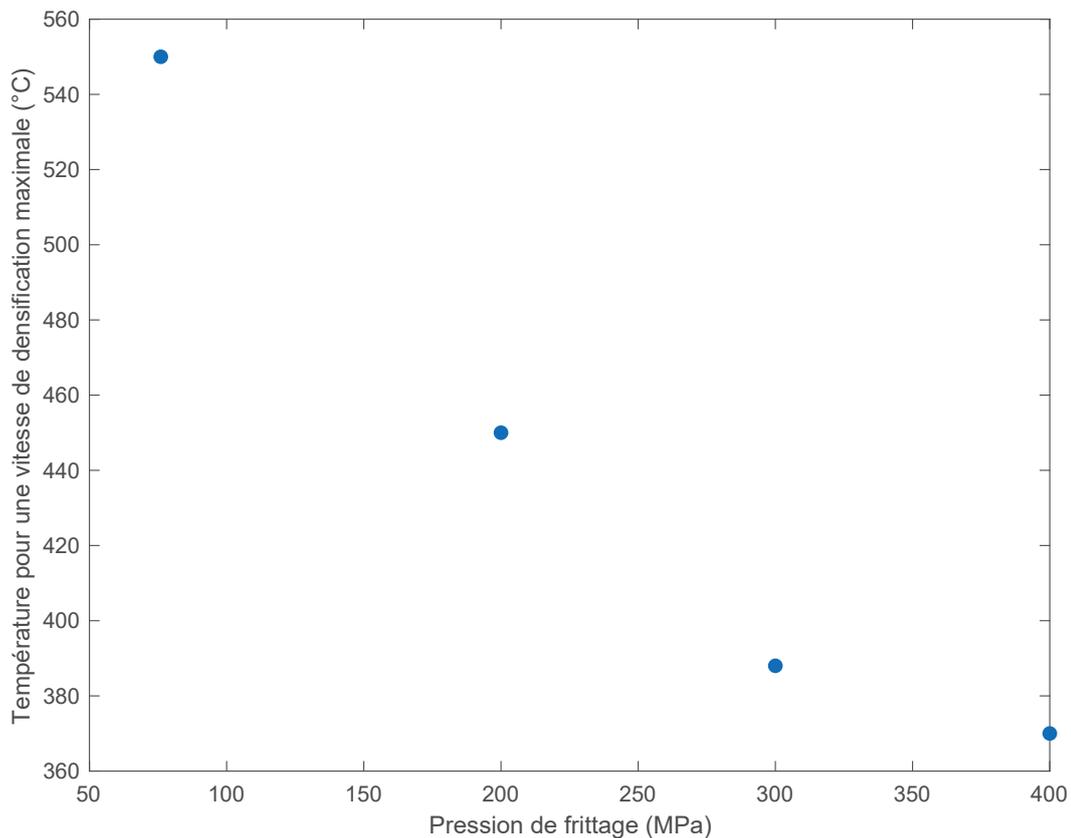
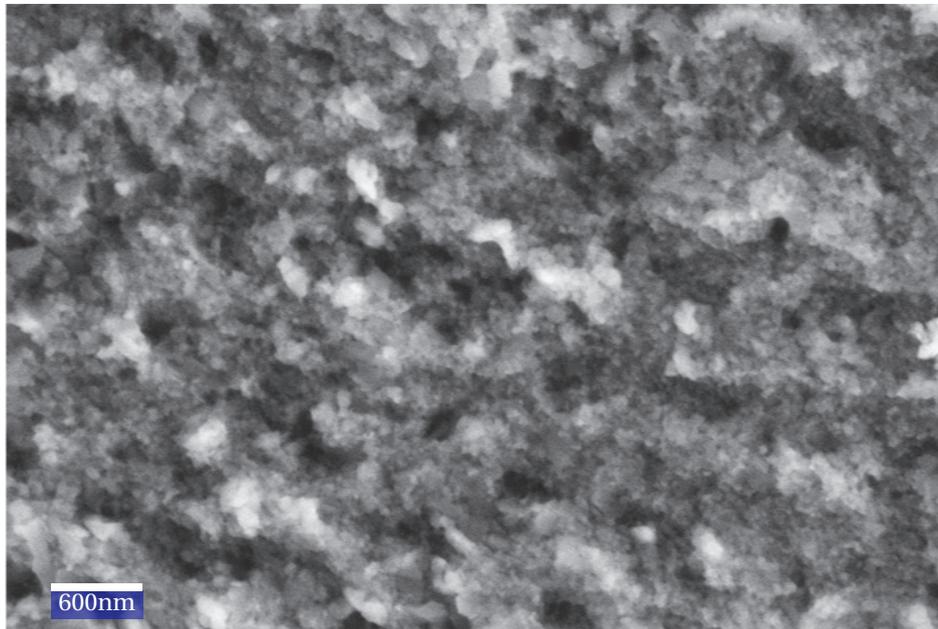


FIGURE 3.41 – Influence de la pression sur la température pour une vitesse de densification maximale.

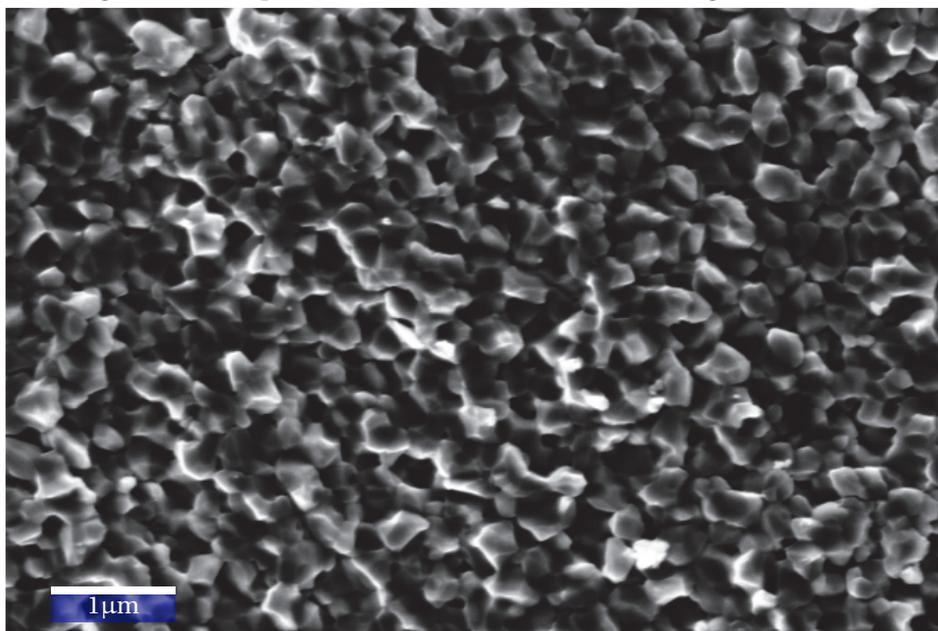
### 3.5.2 Influence de la pression sur la taille des grains

Après frittage des fragments de pastille ont été observés au MEB afin de mesurer la taille des grains. La figure 3.42 montre les images MEB des pastilles frittées à 700°C avec une montée en température de 100°C/min et une pression de 76 et 200 MPa. La figure 3.43 montre les images MEB des pastilles frittées dans les mêmes conditions mais avec une pression de 300 et 400 MPa. À 76 MPa, la diminution de la température a permis de diminuer la taille des grains. Malheureusement, la pastille est très fragile et s'effrite facilement lors d'un choc. L'augmentation de la pression de 76 à 200 MPa a considérablement augmenté la taille des grains passant de 50 nm à 247 nm soit cinq fois plus grosse. Et plus la pression lors du frittage est importante plus la taille des grains augmente.

Afin de comprendre ce phénomène, nous avons décidé de réaliser deux frittages à 400 MPa. Le premier frittage a été arrêté à 450°C, c'est-à-dire avant la transition de phase anatase-rutile et après le premier pic de densification. Le second frittage a été arrêté à 600°C tout de suite après la transition de phase anatase-rutile.



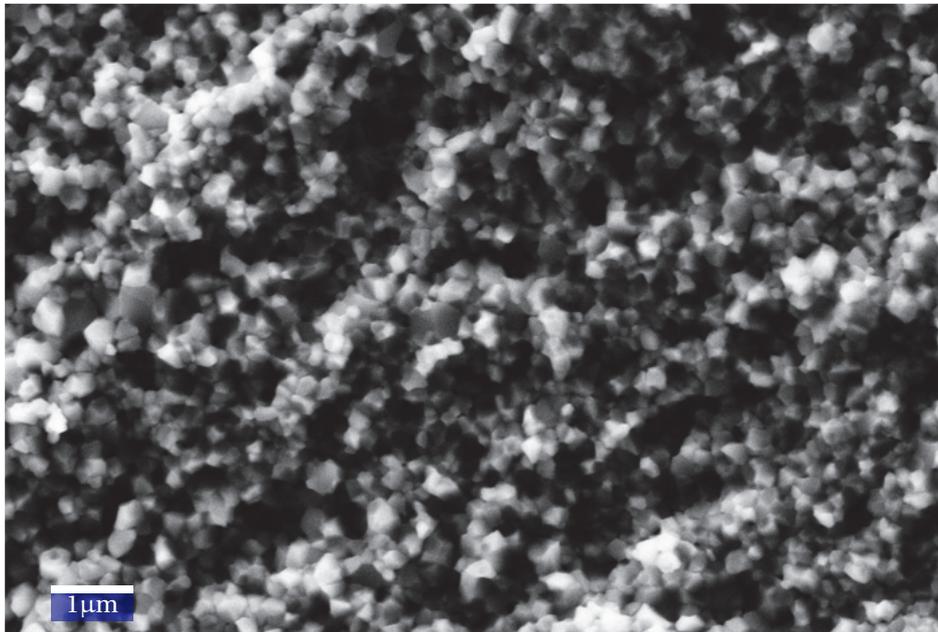
(a) Image MEB de la pastille frittée à 76 MPa. La taille des grains est de 50 nm.



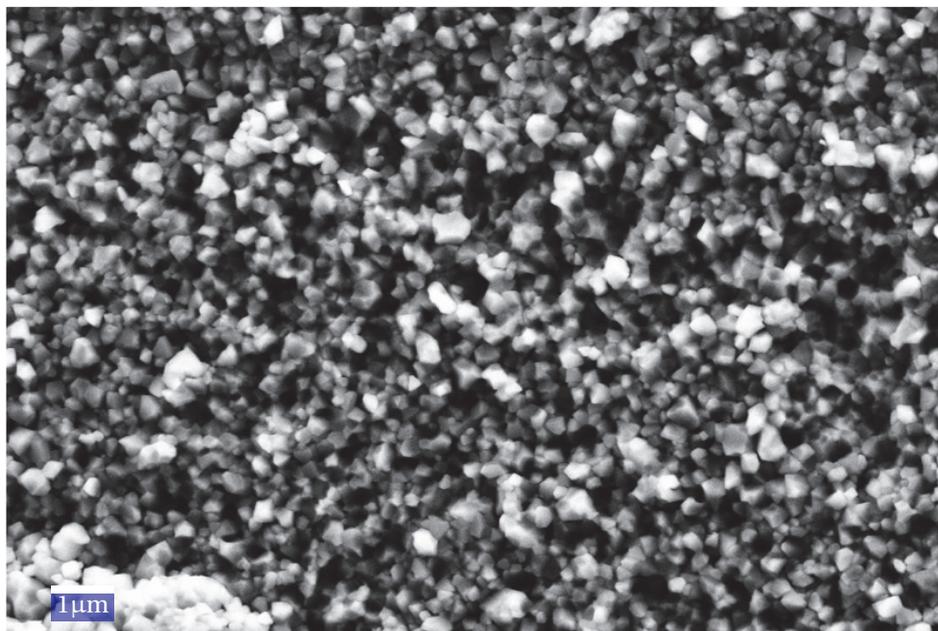
(b) Image MEB de la pastille frittée à 200 MPa. La taille des grains est de 247 nm.

FIGURE 3.42 – Images MEB des pastilles de  $\text{TiO}_2:2\%\text{Nb}$  après frittage SPS à 76 et 200 MPa dans une matrice en WC.

La figure 3.44 montre l'évolution de la taille des grains lors du frittage SPS à 400 MPa entre 450 et 600°C. Il semble que la transition de phase entraîne au augmentation de la



(a) Image MEB de la pastille frittée à 300 MPa. La taille des grains est de 299 nm.

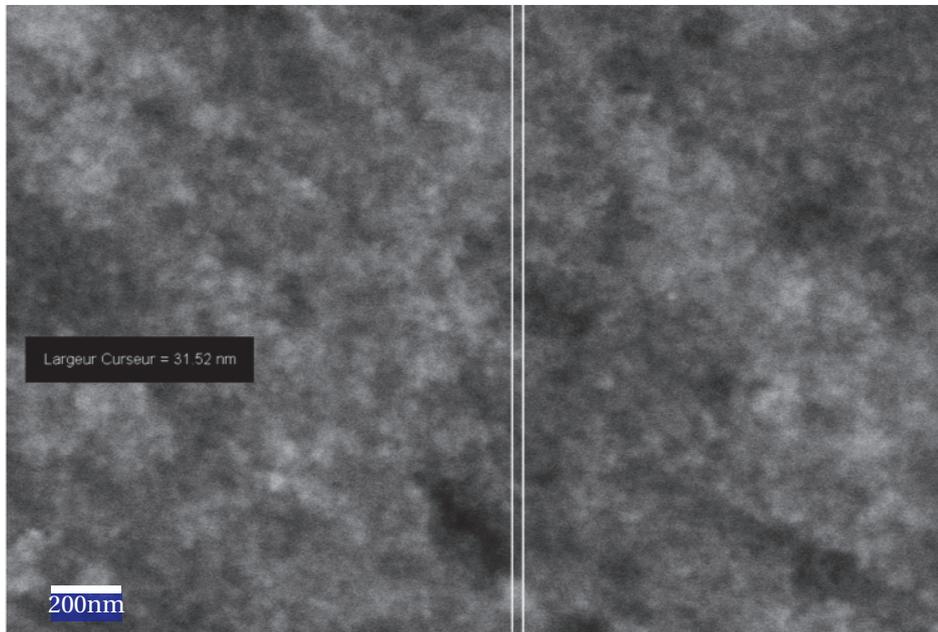


(b) Image MEB de la pastille frittée à 400 MPa. La taille des grains est de 342 nm.

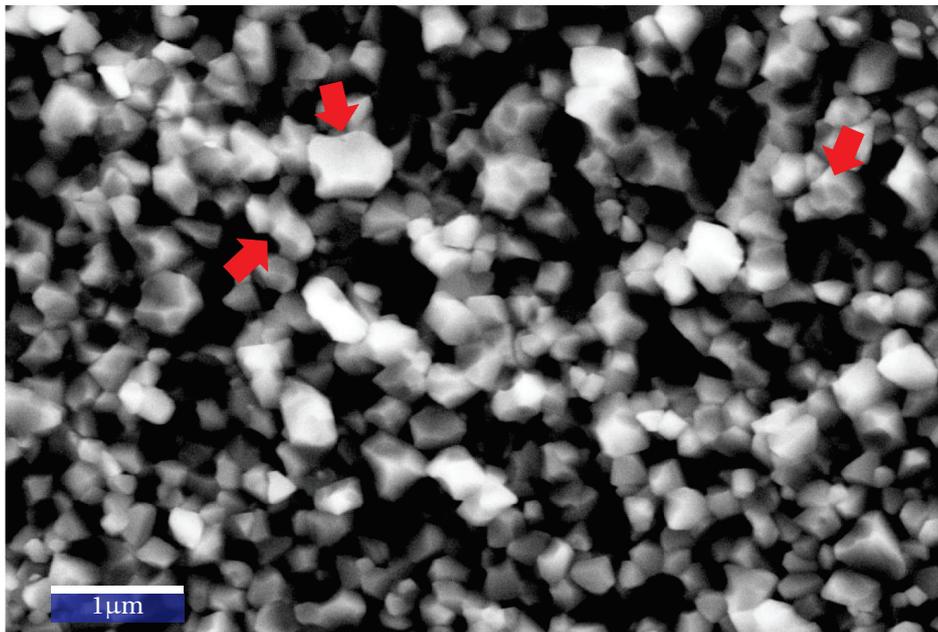
FIGURE 3.43 – Images MEB des pastilles de TiO<sub>2</sub>:2%Nb après frittage SPS à 300 et 400 MPa dans une matrice en WC.

taille des grains. Cette observation a déjà été rapportée pour l'alumine [41]. Haslam et al ont montré qu'une pression élevée lors de la phase finale de frittage augmente le glissement et la rotation des grains pouvant conduire accidentellement à la coalescence des grains [42]. Initialement, selon ce modèle, deux grains dont les plans cristallographiques sont orientés différemment, sont séparés par un joint de grains. Lorsque la pression est appliquée, il se produit une rotation d'un grain par rapport à l'autre, de sorte que les plans atomiques des deux grains adjacents deviennent identiques (figure 3.45b). Cela conduit à l'annihilation du joint de grain et à la formation d'un grain unique (figure 3.45c). Enfin avec un temps de frittage suffisamment long et une température adéquate, un ajustement des joints de grains finira par se produire conduisant à la formation d'un grain stable (figure 3.45d). Des grains coalescés avec une forme unique (comme représenté sur la figure 3.45c) ont été observés pour l'échantillon fritté à 650°C et à 400 MPa (flèches rouges sur la figure 3.44b).

La relation entre la pression lors du frittage et la taille des grains est présentée sur la figure 3.46. À température constante, quand la pression lors du frittage augmente, la taille des grains augmente. Cette augmentation est d'autant plus importante que la pression est grande confirmant ainsi notre observation. Il est par ailleurs possible que la transition de phase anatase vers rutile sous haute pression favorise une orientation des grains selon le même plan atomique, ce qui provoque une augmentation de plus en plus importante de la taille des grains avec la pression.



(a) Image MEB de la pastille frittée à 400 MPa et à 450°C. La taille des grains est de 35 nm.



(b) Image MEB de la pastille frittée à 400 MPa et à 600°C. La taille des grains est comprise entre 150 nm et 380 nm.

FIGURE 3.44 – Images MEB des pastilles de  $\text{TiO}_2:2\%\text{Nb}$  après frittage SPS à 400 MPa dans une matrice en WC. L'influence de la transition de phase sur la taille des grains est clairement visible sur les images MEB.

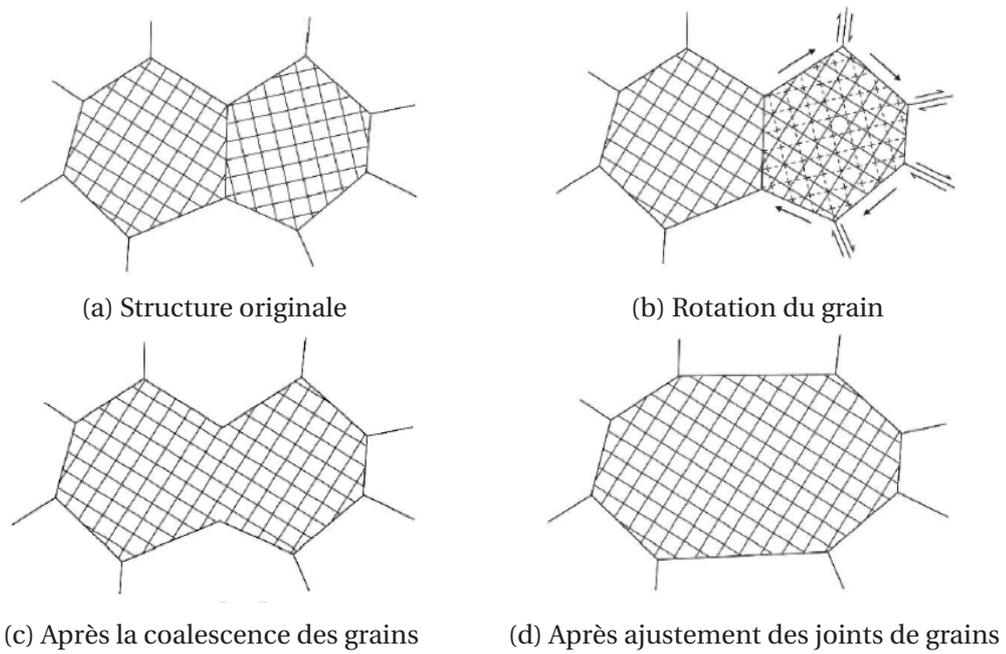


FIGURE 3.45 – Illustration du mécanisme de coalescence des grains [41].

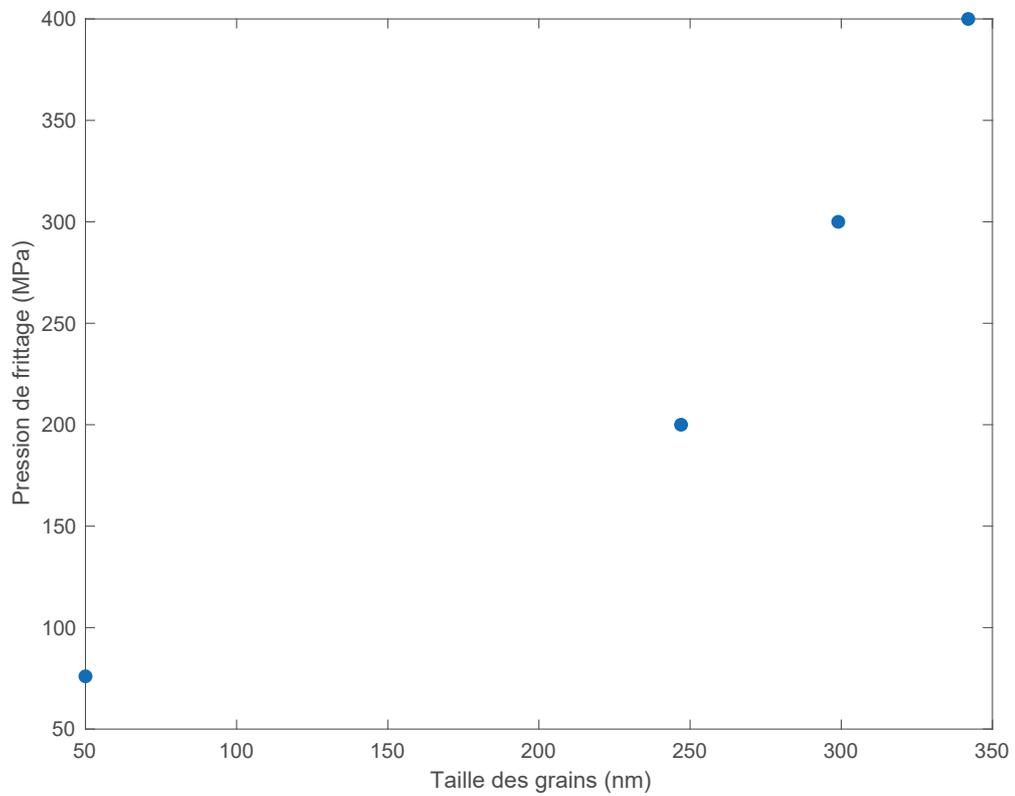


FIGURE 3.46 – Influence de la pression de frittage sur la taille des grains.

## 3.6 Solution solide (Sn,Ti)O<sub>2</sub>

### 3.6.1 Introduction

Les matériaux nanostructurés ne se limitent pas aux matériaux monophasés. En effet, il existe des matériaux nanostructurés qui combinent plusieurs phases (en général deux que l'on notera A et B) dont une présente des dimensions nanométriques. L'appellation pour ces matériaux est alors nanocomposite. Trois formes de nanocomposites ont été étudiées en thermoélectricité :

- Les nanocomposites dont la microstructure est constituée d'une matrice A et contenant en son sein des précipités B de taille nanométrique (figure 3.47b - type II).
- Les nanocomposites dont les grains sont constitués d'empilements lamellaires ou multicouches A/B (figure 3.47c - type III).
- Les nanocomposites dont les grains A sont enrobés par une couche nanométrique de la phase B (figure 3.47d - type IV).

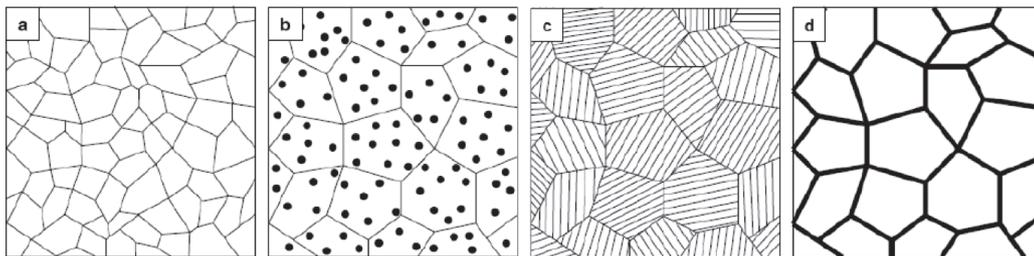


FIGURE 3.47 – Les matériaux nanostructurés polycristallins peuvent se décliner selon quatre types : (a) type I - matériaux constitués de grains de taille nanométrique, (b) type II - matériaux contenant des précipités (phase A ou B) nanométriques répartis dans les grain (phase A), (c) type III - matériaux dont les grains sont constituées de multicouches A/B dont les épaisseurs caractéristiques sont de l'ordre du nanomètre et (d) type IV - matériaux dont les grains (phase A) sont enrobés d'une couche (phase B) d'épaisseur de quelques nanomètres [43].

Les nanocomposites de type II peuvent être fabriqués de plusieurs manières. On peut par exemple, à partir de traitements thermiques et pour des composés appropriés, arriver à une solution solide métastable A+B qui, par décomposition spinodale, conduira au nanocomposite. La décomposition spinodale est un phénomène de transformation de phases qui se produit lors du refroidissement d'une solution solide, qui se trouve dans un domaine de composition spécifique, au-dessous d'une température critique. Le processus est contrôlé par la composition et la température et constitue un moyen simple pour générer une nano-structuration. La séparation de phase due à la décomposition spinodale est beaucoup plus définie et se produit uniformément dans le matériau. Le système SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> présente une décomposition spinodale, comme illustré à la figure 3.48 [44].

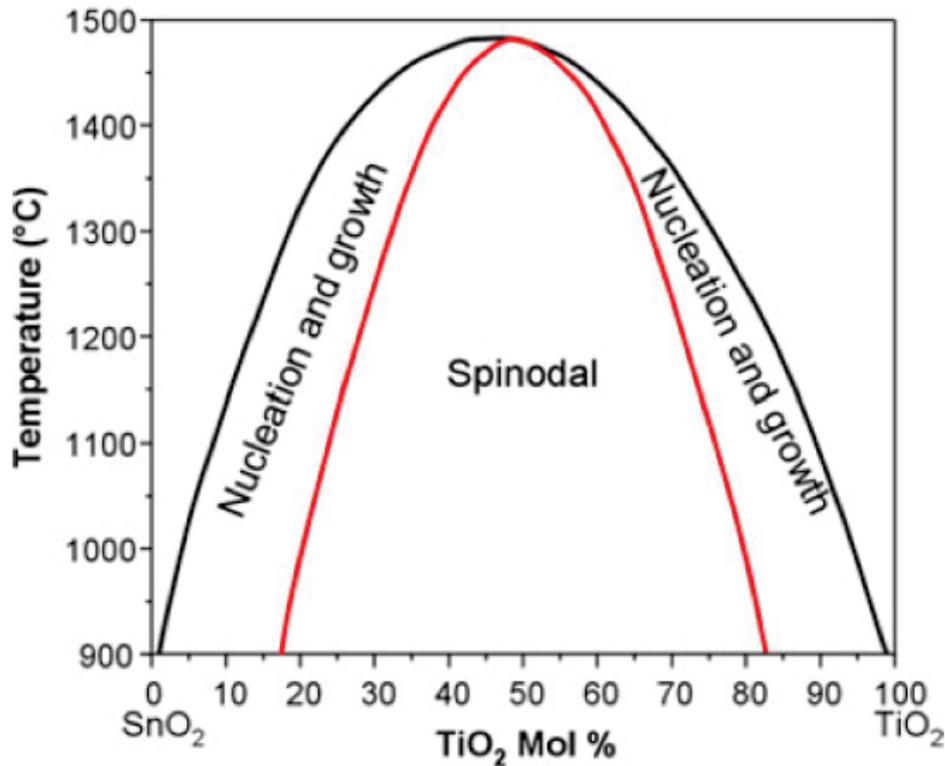


FIGURE 3.48 – Diagramme de phase du système SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> déterminé par Garcia et Speidel [44].

La plage de composition est large et la zone où la séparation de phase se produit peut être stable jusqu'à 1450°C. Le système (Sn,Ti)O<sub>2</sub> est idéal pour la fabrication de nanostructures thermodynamiquement favorables et il représente une voie potentielle pour la réduction de la conductivité thermique. La grande différence de masse entre le titane et l'étain perturbe la conduction des phonons. La structure lamellaire à espacement périodique peut être efficace pour la diffusion des phonons, l'ampleur de la diffusion dépendante de la largeur des lamelles.

Notre équipe a développé un précurseur inorganique moléculaire hétérométallique original de formule SnTiCl<sub>4</sub>(OEt)<sub>4</sub>(HOEt)<sub>2</sub> pour la synthèse de (Ti,Sn)O<sub>2</sub> [45, 46]. La poudre pré-calcinée à 500°C a donné une pastille gris-vert contenant des grains mélangés de manière macroscopique d'une taille de 30 nm environ (Figure 3.49a). La présence des deux phases (SnO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>) a été confirmée par DRX. La poudre pré-calcinée à 850°C a donné une pastille de couleur jaune or avec une taille de grain de 60 nm environ (Figure 3.49b). Les pics de diffraction des rayons X sur poudre de cet échantillon sont larges, indiquant une distribution homogène. Les pastilles obtenues avec des poudres pré-calcinées à 600 et 700°C avaient également une couleur jaune-or. Les images TEM ont confirmé la décomposition spinodale pour le matériau pré-calciné à 850°C (Figure 3.50).

Fonction de ces résultats, nous avons utilisé la synthèse développée au chapitre 3 pour synthétiser par voie sol-gel une nanopoudre de SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> dopée avec 3% molaire de nio-

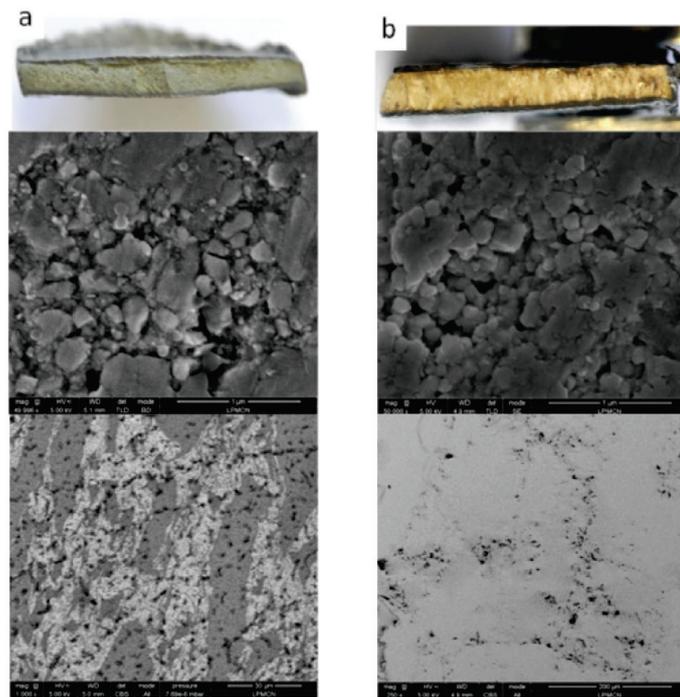


FIGURE 3.49 – Photographies et images MEB des pastilles obtenues à partir de la nanopoudre de Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> calcinée à 500 (a) et 850°C (b) et traitée par SPS à 1100°C. L'image du milieu montre la microstructure de la pastille alors que l'image du bas montre la distribution de la composition chimique [45].

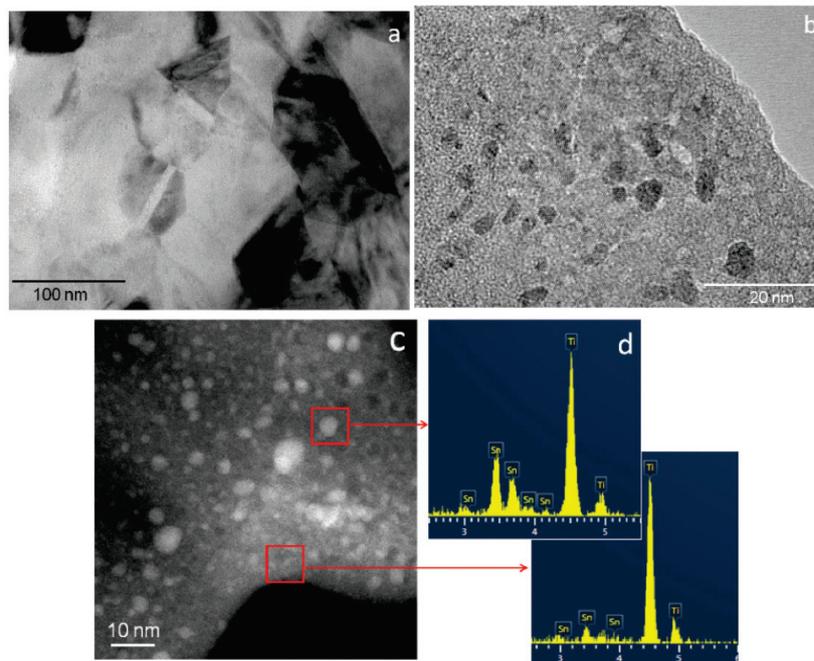


FIGURE 3.50 – Images TEM (a, b) et STEM-EDX (c, d) du TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanostructuré obtenues à partir des nanoparticules de Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> pré-calcinées à 850°C, suivies d'un traitement SPS à 1100°C [45].

bium. La caractérisation des poudres et des matériaux sera abordée et des mesures thermoélectriques seront présentées.

### 3.6.2 Synthèse et caractérisation des poudres

#### Synthèse des poudres

Le matériau nanostructuré de composition SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> dopé avec 3% molaire de niobium a été obtenu par procédé hydrolytique de type sol-gel à partir de trois précurseurs inorganiques de formule Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, [Ti(OEt)<sub>4</sub>]<sub>3</sub> et [Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>. Le protocole de synthèse, représenté sur la figure 3.51, est similaire à la synthèse du dioxyde de titane dopé niobium.

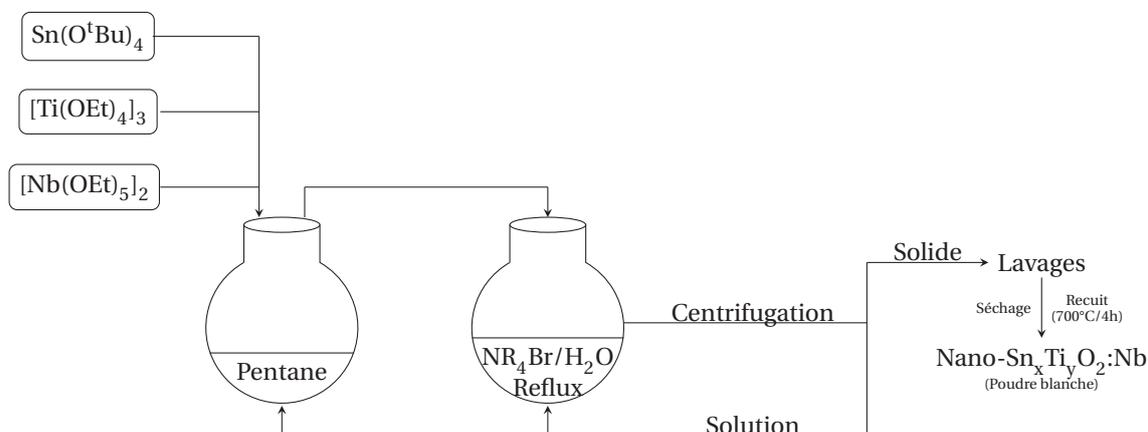


FIGURE 3.51 – Schéma récapitulatif de la synthèse des nanoparticules de Sn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>2</sub> dopées Nb.

Nous avons synthétisé deux types de poudre :

- une nanopoudre contenant 50% d'étain, 50% de titane et 3% molaire de niobium (Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>) afin d'avoir une composition qui se situe dans la zone de décomposition spinodale.
- une nanopoudre contenant 10% d'étain et 90% de titane avec 3% molaire de niobium (Ti<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>) afin d'avoir une composition qui se situe à l'extérieur de la zone de décomposition spinodale et qui se rapproche du système TiO<sub>2</sub>:3%Nb que nous connaissons bien.

## Caractérisation des poudres

### Analyse thermique :

Après séchage à 80°C pendant 12 heures, les poudres sont ensuite calcinées à 700°C pendant 4 heures sous air. La température de prétraitement de 700°C a été déterminée par rapport à l'analyse ATG-ATD de la poudre (Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>) dopée avec 3% de niobium. La figure 3.52 présente les résultats de l'analyse thermique. Cette analyse a été effectuée sous air et avec une montée en température de 10°C/min.

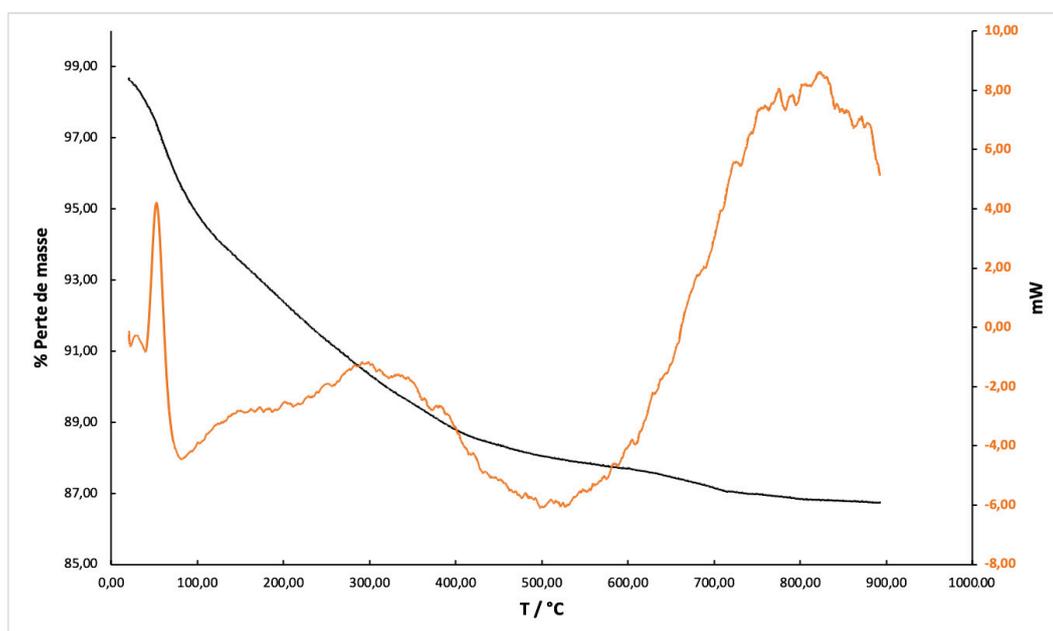


FIGURE 3.52 – Représentation des courbes ATG et ATD d'une poudre de Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> dopée avec 3% de niobium directement issue de l'hydrolyse.

La courbe noire présente trois pertes de masses en ATG entre 25-100°C, 100-500°C et 550-725°C d'environ 5, 7 et 1,2% respectivement. Les pics exothermiques en ATD (courbe orange) peuvent être associés à la pyrolyse des résidus organiques OH et OR. Cette analyse permet de fixer une température de calcination de 700°C avant densification SPS.

### Diffraction des rayons X :

Cette étape de précalcination s'accompagne d'une augmentation de la taille des cristallites sans changement significatif de la phase cristalline. En effet, après séchage à 80°C pendant 12 heures, les poudres sont légèrement cristallisées selon le même groupe de symétrie que la phase TiO<sub>2</sub> rutile (P4<sub>2</sub>/mmn). L'analyse DRX des poudres calcinées à 700°C de la figure 3.53 montre une seule phase qui correspond à une solution solide de Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Les paramètres cristallins de la maille pour les différents composés sont répertoriés dans le tableau 3.12 et la taille des cristallites est d'environ 10 nm. Concernant

les paramètres de maille, les valeurs calculées par affinement structural ne diffèrent pas plus de 2% des valeurs théoriques, confirmant ainsi la formation d'une solution solide.

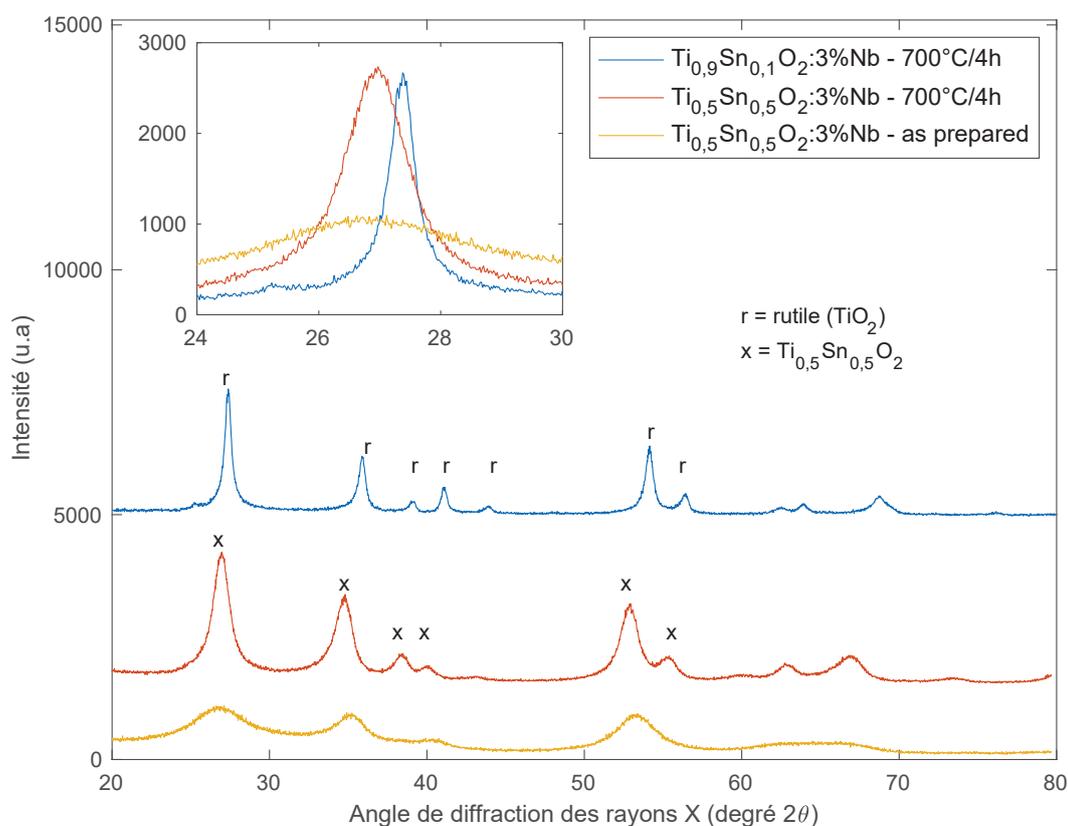


FIGURE 3.53 – Diffractogrammes RX des poudres de Sn<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb et Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb avant et après calcination à 700°C pendant 4 heures.

TABLEAU 3.12 – Valeurs des paramètres de maille des compositions pures et binaires obtenues suite à un affinement de Rietveld des échantillons dopés avec 3% de niobium.

Échantillon	a(Å)	c(Å)	Volume de la maille (Å) <sup>3</sup>
TiO <sub>2</sub>	4,594	2,961	62,49
Ti <sub>0,9</sub> Sn <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>	4,614	2,981	63,46
Ti <sub>0,5</sub> Sn <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	4,679	3,097	67,80
SnO <sub>2</sub>	4,739	3,189	71,62

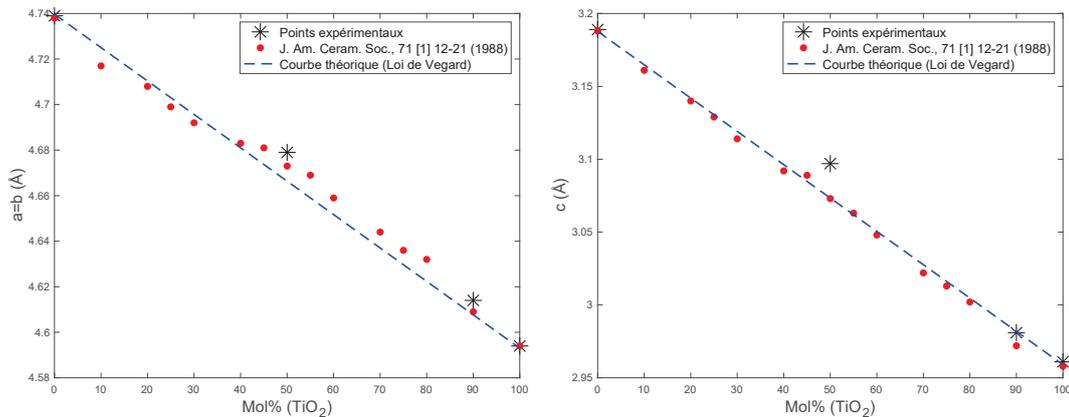
La figure 3.54 permet de voir que le paramètre a et c suit assez bien la loi de Vegard. Nos échantillons ont un petit décalage qui est attribué au dopage au niobium. La courbe théorique est calculée suivant les équations 3.13 et 3.14.

$$a = (1 - x)a_{\text{SnO}_2} + xa_{\text{TiO}_2} \quad (3.13)$$

$$c = (1 - x)c_{\text{SnO}_2} + xc_{\text{TiO}_2} \quad (3.14)$$

Avec :

- $x$  la concentration en TiO<sub>2</sub>
- $a_{\text{SnO}_2}$  le paramètre de maille  $a$  de SnO<sub>2</sub> (4,7397 Å)
- $a_{\text{TiO}_2}$  le paramètre de maille  $a$  de TiO<sub>2</sub> (4,593 Å)
- $c_{\text{SnO}_2}$  le paramètre de maille  $c$  de SnO<sub>2</sub> (3,1877 Å)
- $c_{\text{TiO}_2}$  le paramètre de maille  $c$  de TiO<sub>2</sub> (2,959 Å)



(a) Évolution du paramètre de maille  $a = b$

(b) Évolution du paramètre de maille  $c$

FIGURE 3.54 – Évolution du paramètre de maille  $a$  et  $c$  (Å) des nanopoudres après calcination à 500°C. Les points rouges représentent les valeurs de la littérature [17]. La courbe bleue montre l'évolution théorique des paramètres de maille suivant la loi de Vegard.

### 3.6.3 Frittage SPS

Les matériaux ont été frittés à une température  $T_{\text{Finale}}$  de 1100°C pendant une minute avec une vitesse de montée en température  $R_{\text{Rampe}}$  utilisée de 100°C/min. Une pression de 6 kN (76,4 MPa) a été appliquée conjointement à la montée en température en 1 minute. La pression est relâchée à la fin de la descente en température. Concernant la descente en température, aucune rampe n'a été fixée.

Après frittage SPS, les pastilles ont été caractérisées par DRX et MEB et les propriétés thermoélectriques ont été mesurées.

#### Analyse DRX des frittés

La figure 3.55 illustre les diffractogrammes des deux échantillons de Ti<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb et Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb après le frittage SPS.

Comme prévu, des précipitations en phase spinodale sont clairement apparues dans l'échantillon Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb car la vitesse de décomposition spinodale est pratiquement maximale pour des compositions Sn/Ti qui sont proches de 50:50. Par conséquent, Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb a subi une décomposition spinodale et des phases de Ti<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> et de Ti<sub>0,7</sub>Sn<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> sont présentes dans cet échantillon. L'affinement de Rietveld pour cet échantillon est difficile dû au fait que, lors de la décomposition spinodale, la séparation de phase a lieu de manière réduite en degré et en étendue spatiale. Mais il est facile d'attribuer chaque pic à la bonne phase. En effet, l'atome d'étain étant plus gros que l'atome de titane, les paramètres de maille a et c sont plus gros. Ainsi plus la concentration en étain est importante, plus les pics sont décalés vers les bas angles. Dans l'encart de la figure 3.55, le premier pic rouge à 26,82 (2θ) correspond à la phase Ti<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> alors que le deuxième pic rouge à 27,19 (2θ) correspond à la phase Ti<sub>0,7</sub>Sn<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub>.

Pour l'échantillon Ti<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb, on observe la présence d'une seule phase de type rutile. En accord avec le diagramme de phase du système SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, le processus thermique utilisé dans cette composition ne permet pas une décomposition spinodale. Par conséquent, pour cet échantillon, on peut affirmer qu'il ne subit pas de décomposition spinodale et qu'une solution solide uniforme est présente.

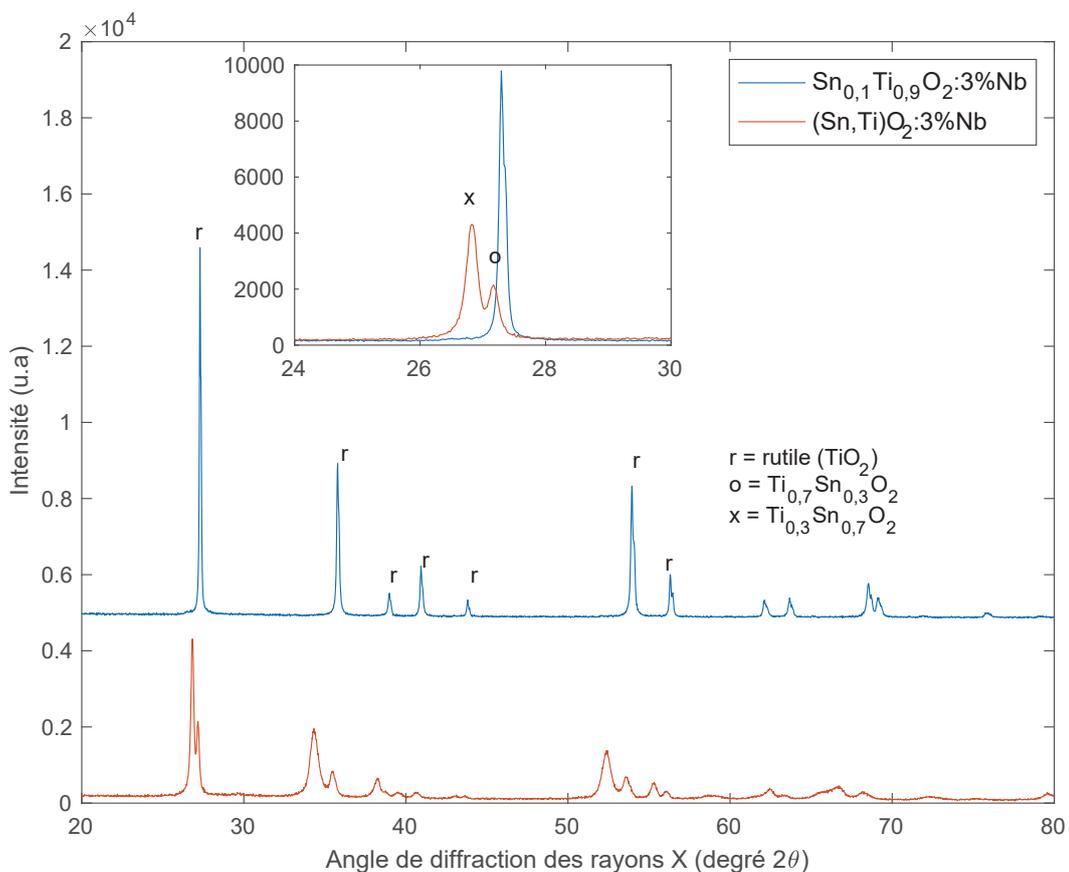


FIGURE 3.55 – Diffractogrammes RX de la surface des pastilles de Ti<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb et Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb après frittage SPS à 1100°C avec une montée en température de 100°C/min.

Après frittage, la pastille de  $\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  a une densité de  $4,57 \text{ g/cm}^3$  soit 97% de la densité théorique et celle de  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  une densité de  $5,39 \text{ g/cm}^3$  soit 93% de la densité théorique.

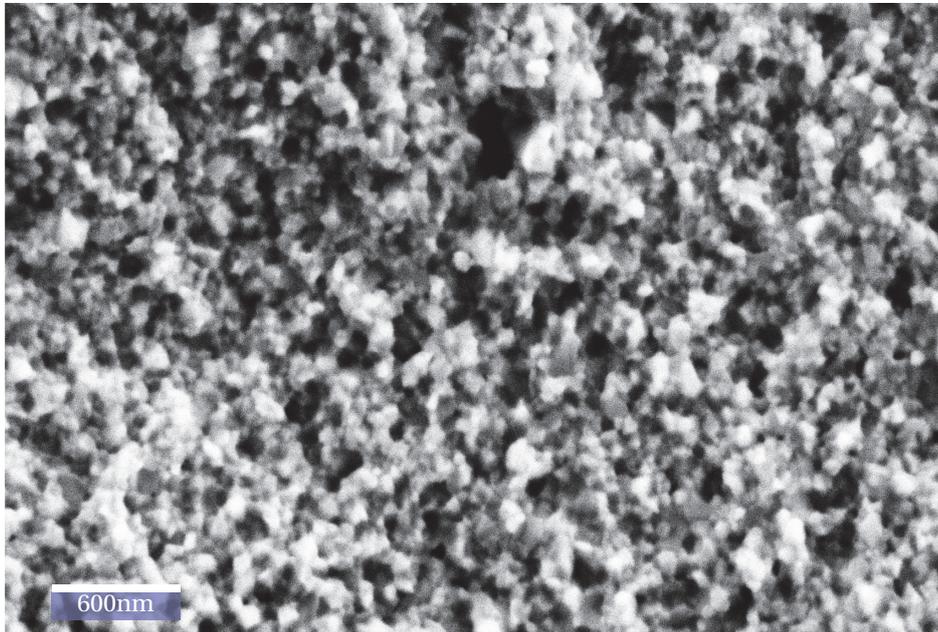
### **Analyse microscopique**

Des pastilles de  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  et  $\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  après frittage SPS à  $1100^\circ\text{C}$  ont été observées au MEB et les images sont présentées sur la figure 3.56. L'échantillon  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  présente une taille de grain de 60 nm ce qui est cohérent avec le diffractogramme RX. Lors du frittage SPS, les deux phases se sont séparées et ont formé des nanograins. L'échantillon  $\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$ , dont la composition se situait en dehors du domaine de décomposition spinodale, présente une taille de grain d'environ 250 nm.

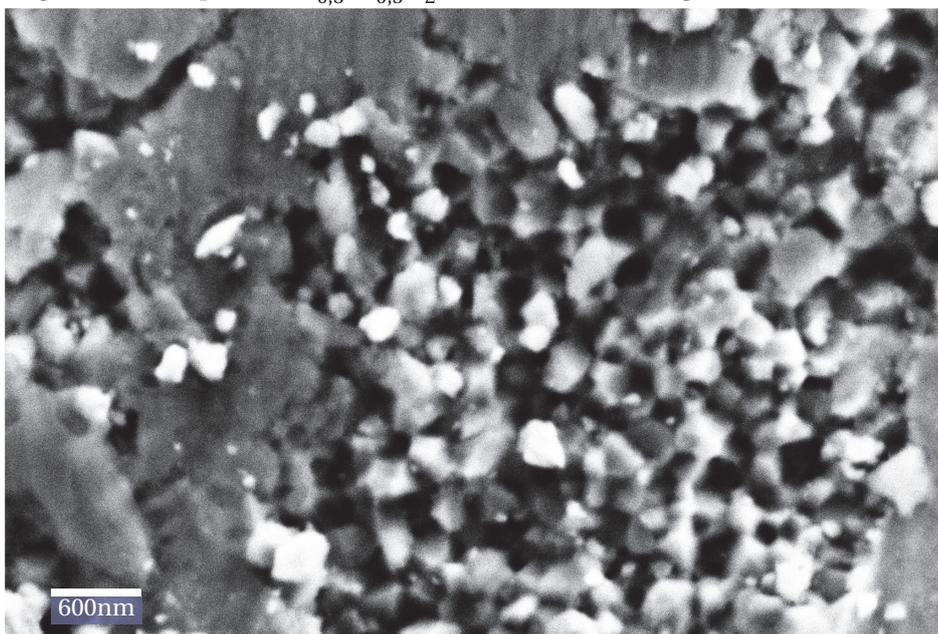
Nous avons analysé l'échantillon  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  au MET afin de comprendre la structure de notre matériau. La figure 3.57 montre l'évolution de notre matériau en fonction du temps d'observation. On remarque que sous le flux d'électrons notre matériau n'est pas stable et a tendance à évoluer. La figure 3.57a montre notre matériau tout de suite après la mise au point et on observe une surface homogène. Lorsque le temps d'observation augmente progressivement, on observe la formation de nanograins dont la composition est très riche en étain. Après analyse EDX, il s'avère que l'étain présent dans la phase  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  exsude sous forme de  $\text{SnO}_2$ . Cette observation tend à montrer que notre matériau n'est pas stable et tend à évoluer avec le temps.

### **3.6.4 Propriétés thermoélectriques**

Les grandeurs nécessaires au calcul du facteur de mérite  $ZT$  sont mesurées dans cette partie. Elles concernent les échantillons de composition  $\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  et  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$  avec 3% de niobium issus des synthèses sol-gel après frittage SPS à  $1100^\circ\text{C}$ . Dans cette partie, nous allons présenter uniquement l'évolution de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction de la température. En effet, nous n'avons pas eu la possibilité de pouvoir mesurer la chaleur spécifique pour les échantillons de  $\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  et  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$  avec 3% de niobium. De ce fait, nous ne pouvons pas calculer la conductivité thermique de nos échantillons en fonction de la température.



(a) Image MEB de la pastille Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb. La taille des grains est d'environ 60 nm.



(b) Image MEB de la pastille Ti<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb. La taille des grains est d'environ 250 nm.

FIGURE 3.56 – Images MEB d'une fracture des pastilles de Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb et de Ti<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb.

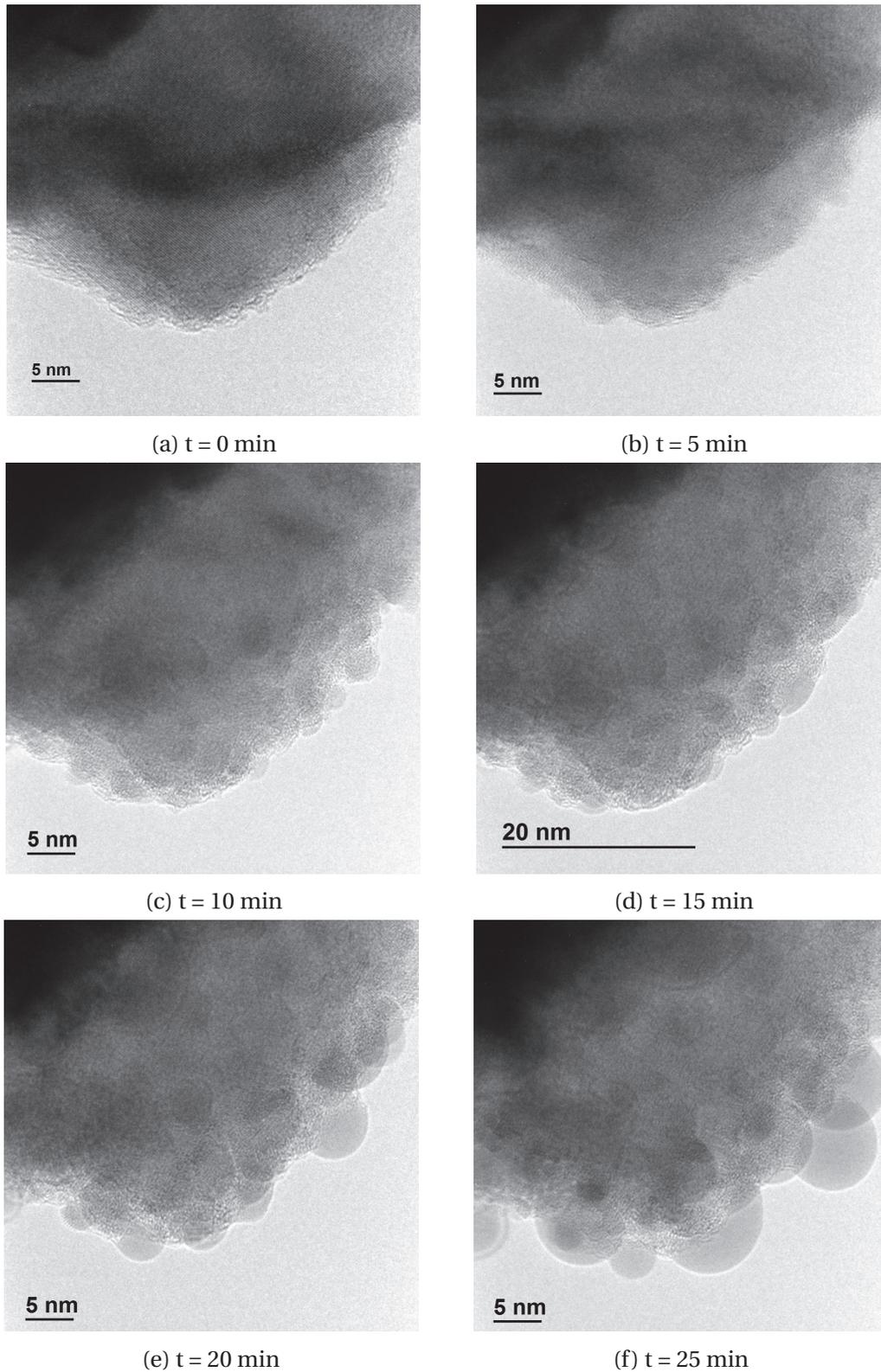


FIGURE 3.57 – Image MET d'un échantillon de  $Ti_{0,5}Sn_{0,5}O_2:3\%Nb$  fritté à 1100°C en fonction du temps d'analyse.

### Conductivité électrique

La figure 3.58 montre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de  $1000/T$  pour les échantillons de  $\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  et  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  entre 30 et 600°C. Tous les échantillons présentent un transport électronique activé thermiquement, à savoir une conductivité croissante avec une augmentation de la température.

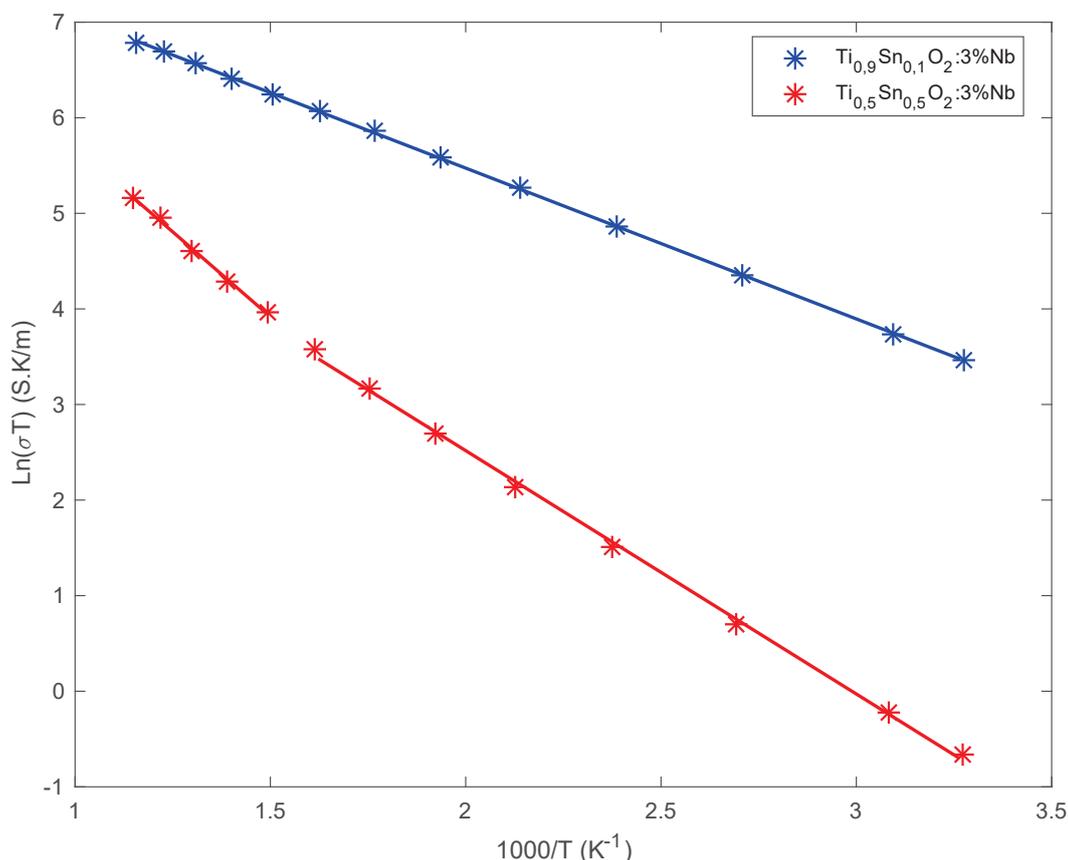


FIGURE 3.58 – Évolution de la conductivité électrique des pastilles de  $\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  et  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  entre 30 et 600°C.

Les énergies d'activation, présentées dans le tableau 3.13, tendent à augmenter avec l'augmentation de la concentration en étain, ce qui est cohérent avec les changements de conductivité observés pour ces deux échantillons. L'échantillon contenant 10% d'étain présente une meilleure conductivité que l'échantillon contenant 50% d'étain. Ce dernier présente également un changement de comportement électrique vers 650 K qui peut être dû à l'instabilité de notre matériau.

### Coefficient Seebeck et facteur de puissance

La figure 3.59 montre l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température. L'ensemble des coefficients Seebeck des deux échantillons sont négatifs, ce qui indique

TABLEAU 3.13 – Énergie d’activation pour les échantillons de  $\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  et  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  après frittage à  $1100^\circ\text{C}$ . (BT = Basse Température = 300 - 600K et HT = Haute Température = 670 - 870K)

Échantillon (Ti/Sn)	90/10	50/50
$E_a$ (meV) - HT	126,1	283,9
$E_a$ (meV) - BT	126,1	203,5

que les porteurs de charge sont principalement des électrons provenant du dopage au niobium et des lacunes d’oxygène. Le coefficient Seebeck reste constant avec la température et plus la concentration en étain est importante, plus la valeur absolue du coefficient Seebeck est petite.

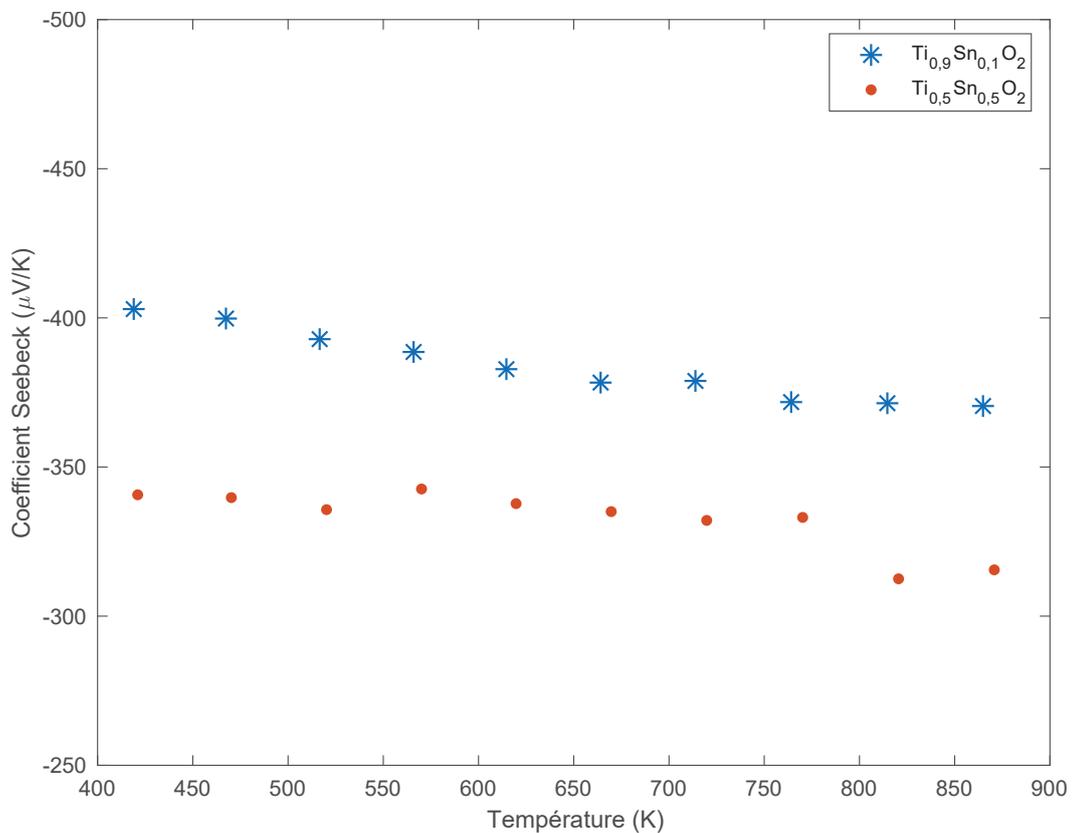


FIGURE 3.59 – Évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température des pastilles de  $\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  et  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  entre 100 et  $600^\circ\text{C}$ .

### 3.7 Conclusions du chapitre

Pour résumer les résultats de ce chapitre, les composés de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  ont été synthétisés par voie sol-gel et nous avons obtenu, après calcination à  $500^\circ\text{C}$ , des poudres

nanocristallines avec une taille de grain de l'ordre de 10 nm. La limite de solubilité du niobium dans la maille de  $\text{TiO}_2$  est estimée à environ 7,5% molaires. La densité des échantillons densifiés à  $850^\circ\text{C}$  était supérieure à 90% avec une taille de grain de 170 nm environ. Pour un frittage à  $960^\circ\text{C}$  la densité dépasse 95% avec une taille de grain de l'ordre de 300 nm. Le coefficient Seebeck et la résistivité électrique évoluent avec le dopage en niobium dans la maille de  $\text{TiO}_2$ , et les meilleures valeurs obtenues sont pour les échantillons dopés avec 2,85% molaires de niobium. Nous avons montré que la conductivité thermique a été diminuée par la nano-structuration du matériau. Les valeurs maximales de facteur de puissance (PF) et de facteur de mérite (ZT) dans cette étude sont  $\text{PF} = 247 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  à  $600^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ti}_{0,9712}\text{Nb}_{0,0288}\text{O}_{2-\delta}$  avec un ZT proche de 0,08. Si l'on compare nos matériaux avec les autres matériaux à base de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SnO}_2$ , ils sont intéressants en termes de propriétés thermoélectriques à 850 K comme le montre la figure 3.59.

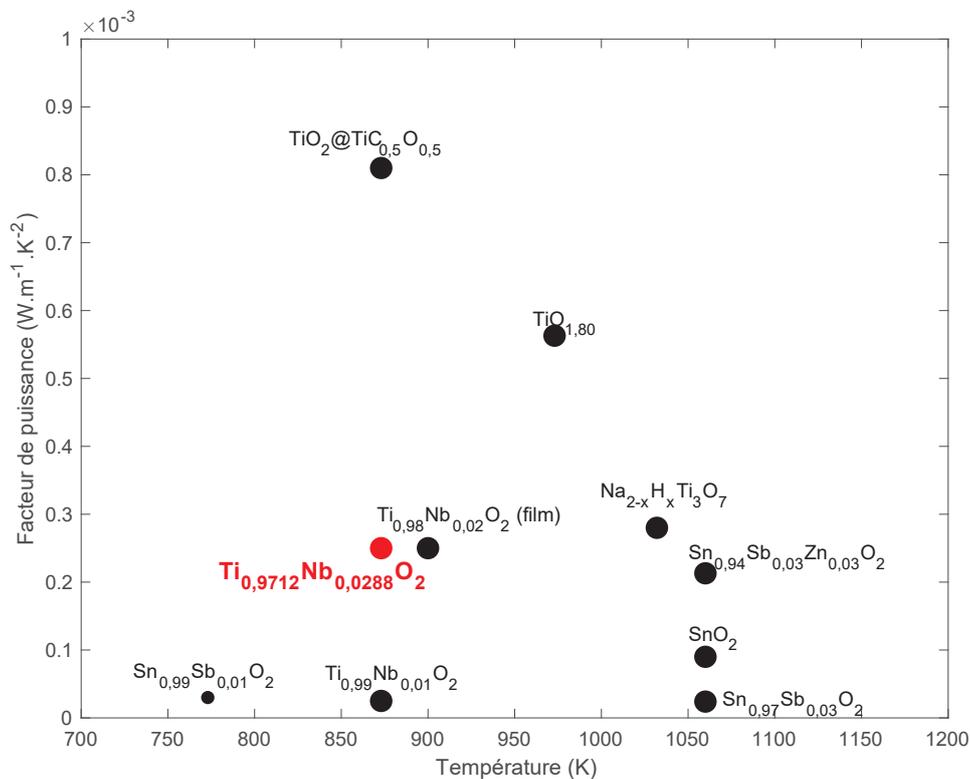


FIGURE 3.60 – Comparaison de notre matériau avec la littérature [19, 47, 15, 48, 49, 50, 51].

Un des points importants que nous avons abordés dans cette étude est que la conductivité thermique peut être améliorée par la diminution de la taille des grains. Afin d'optimiser cette propriété, nous avons étudié le frittage haute pression par SPS sur des échantillons de  $\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_2$ . Dans un premier temps, nous avons vu qu'une augmentation de la pression de 76 à 400 MPa permettait de diminuer la température de densification et de transition de phase (anatase -> rutile). Cette diminution de température est d'autant plus importante que la pression lors du frittage augmente. Dans un second temps, nous avons

montré que la taille des grains après frittage SPS à 700°C avait tendance à augmenter avec la pression. Une analyse approfondie a montré que la croissance rapide des grains a eu lieu au cours de la dernière étape de frittage et lors de la transition de phase. Une partie de la croissance granulaire peut être attribuée à la coalescence. En conclusion, appliquer une pression excessive pendant la dernière étape de frittage conduit à la croissance des grains dans les céramiques de TiO<sub>2</sub> dopés avec du niobium.

Un des paramètres qui n'a pas été étudié lors de l'étude du frittage haute pression est la descente en température et en pression. La diminution progressive de la vitesse de refroidissement et le relâchement plus lent de la pression, nous permettraient peut-être une relaxation des contraintes à l'intérieur de la pastille et ainsi d'éviter la fissuration des pastilles.

Concernant le système SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, nous avons montré qu'une mise en œuvre de la décomposition spinodale du système SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> était possible par la technique SPS à une température de 1100°C en partant de nanoparticules basées sur une solution solide Sn/Ti = 50/50. Les matériaux sont fortement densifiés (> 95%) tout en gardant des tailles de grain nanométriques d'environ 60 nm. Nous avons montré qu'il était nécessaire de précalciner les échantillons sous air à une température de 700°C pour éliminer les impuretés organiques. Après étude d'une pastille de Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb, nous avons vu que le matériau n'est pas stable et que l'étain tend à former des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>.

Les premières analyses thermoélectriques ne sont pas concluantes. La conductivité électrique du composé Ti<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>:3%Nb est bien inférieure à celle mesurée avec TiO<sub>2</sub> dopé avec 2,85% de niobium. Le coefficient Seebeck est lui aussi plus petit mais tend à être stable avec la température alors que la conductivité électrique augmente.

## Bibliographie

- [1] G. Goutailler, C. Guillard, S. Daniele, and L.G. Hubert-Pfalzgraf. Low temperature and aqueous sol–gel deposit of photocatalytic active nanoparticulate  $\text{TiO}_2$ . Journal of Materials Chemistry, 13 :342–346, 2003. [125](#)
- [2] A. A. Ogacho, P. Ajuoga, and Aduda B.O. Suppression of anatase to rutile phase transformation of niobium doped  $\text{TiO}_2$  synthesized by high temperature diffusion technique. International Journal for Innovation Education and Research, 3(6) :140–146, 2015. [128](#), [138](#)
- [3] J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B : Condensed Matter, 192(1-2) :55–69, 1993. [128](#)
- [4] H. Zhang and J.F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : Insights from  $\text{TiO}_2$ . The Journal of Physical Chemistry B, 104(15) :3481–3487, 2000. [129](#)
- [5] Y. Lu, M. Hirohashi, and K. Sato. Thermoelectric properties of non-stoichiometric titanium dioxide  $\text{TiO}_{2-x}$  fabricated by reduction treatment using carbon powder. Materials Transactions, 47(6) :1449–1452, 2006. [50](#), [136](#)
- [6] J. Arbiol, J. Cerda, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiro, and al. Effects of Nb doping on the  $\text{TiO}_2$  anatase-to-rutile phase transition. Journal of Applied Physics, 92(2) :853–861, 2002. [138](#), [139](#)
- [7] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa. Fabrication of highly conductive polycrystalline films on glass substrates via crystallization of amorphous phase grown by pulsed laser deposition. Applied Physics Letters, 90 :212106, 2007. [138](#)
- [8] R. D. Shannon and J. A. Pask. Kinetics of the anatase-rutile transformation. Journal of the American Ceramic Society, 48(8) :391–398, 1965. [138](#)
- [9] K. J. D. Mackenzie. Calcination of titania V. Kinetics and mechanism of the anatase-rutile transformation in the presence of additives. Trans. J. Bri. Ceram. Soc., 74 :77–84, 1975. [139](#)
- [10] R. D. Shannon and J. A. Pask. Topotaxy in anatase-rutile transformation. Am. Mineral., 49 :1707–1717, 1964. [139](#)
- [11] K. Sakata. Study of the phase transition in  $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ . J. Phys. Soc. Japan, 26 :1067, 1969. [53](#), [142](#), [144](#)
- [12] G. Sahasrabudhe, J. Krizan, S. L. Bergman, R. J. Cava, and J. Schwartz. Million-fold increase of the conductivity in  $\text{TiO}_2$  rutile through 3% niobium incorporation. Chemistry of Materials, 28(11) :3630–3633, 2016. [53](#), [142](#)
- [13] P. Dyson. The unit cell and space group of the compound  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Acta Crystallographica, 10(2) :140–140, 1957. [145](#)

- [14] La chimie des solides. EDP Sciences, 2004. 152
- [15] H. Liu, H. Ma, T. Su, Y. Zhang, B. Sun, B. Liu, L. Kong, B. Liu, and X. Jia. High-thermoelectric performance of  $\text{TiO}_{2-x}$  fabricated under high pressure at high temperatures. Journal of Materiomics, 3 :286–292, 2017. 51, 153, 193
- [16] M. Mikami and K. Ozaki. Thermoelectric properties of nitrogen-doped  $\text{TiO}_{2-x}$  compounds. Journal of Physics, 379 :1–6, 2012. 153
- [17] T. C. Yuan and A. V. Virkar. Kinetics of spinodal decomposition in the  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  system : The effect of aliovalent dopants. J. Am. Ceram. Soc., 71(1) :12–21, 1988. 153, 154, 155, 186
- [18] Q. He, Q. Hao, G. Chen, B. Poudel, X. Wang, D. Wang, and Z. Ren. Thermoelectric property studies on bulk  $\text{TiO}_x$  with x from 1 to 2. Applied Physics Letters, 91 :052505, 2007. 154
- [19] S. V. Zaitsev, J. Moon, H. Takagi, and M. Awano. Preparation and characterization of nanocrystalline doped  $\text{TiO}_2$ . Advanced Powder Technol, 11(2) :211–220, 2000. 154, 193
- [20] L. Chiodo, J. M. Garcia-Lastra, A. Iacomino, S. Ossicini, J. Zhao, H. Petek, and A. Rubio. Self-energy and excitonic effects in the electronic and optical properties of  $\text{TiO}_2$  crystalline phases. Physical Review B, 82(4) :045207, 2010. 155
- [21] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni. Reduced and n-type doped  $\text{TiO}_2$  : Nature of  $\text{Ti}^{3+}$  species. The Journal of Physical Chemistry C, 113(48) :20543–20552, 2009. 155
- [22] G. Kolesov, B. A. Kolesov, and E. Kaxiras. Polaron-induced phonon localization and stiffening in rutile  $\text{TiO}_2$ . Physical Review B, 96(19) :195165, 2017. 155
- [23] M. Itakura, N. Niizeki, H. Toyoda, and H. Iwasaki. Hall effect and thermoelectric power in semiconductor  $\text{TiO}_2$ . J. Appl. Phys., 6 :311–317, 1967. 52, 53, 155, 158
- [24] A. Kazempour. Quasiparticle lifetimes in rutile and anatase  $\text{TiO}_2$  : GW approximation. Physica Scripta, 90(2) :025804, 2015. 155
- [25] B. J. Morgan, D. O. Scanlon, and W. W. Graeme. Small polarons in Nb- and Ta-doped rutile and anatase  $\text{TiO}_2$ . Journal of Materials Chemistry, 19(29) :5175, 2009. 155
- [26] R. G. Breckenridge and W. R. Hosler. Electrical properties of titanium dioxide semiconductors. Physical Review, 91(4) :793–802, 1953. 155
- [27] E. Hendry, F. Wang, J. Shan, T. F. Heinz, and M. Bonn. Electron transport in  $\text{TiO}_2$  probed by THz time-domain spectroscopy. Physical Review B, 69(8), 2009. 155
- [28] J. F. Baumard and E. Tani. Thermoelectric power in reduced pure and Nb-doped  $\text{TiO}_2$  rutile at high temperature. Phys. Stat. Sol. (a), 39 :373–382, 1977. 158
- [29] H. P. R. Frederikse. Recent studies on rutile ( $\text{TiO}_2$ ). J. Appl. Phys. Suppl., 32 :2211–2215, 1961. 158

- [30] D. Emin. Determining a hopping polaron's bandwidth from its seebeck coefficient : Measuring the disorder energy of a non-crystalline semiconductor. Journal of Applied Physics, 119(4) :1–21, 2016. [159](#)
- [31] S. J. Smith, R. Stevens, S. Liu, G. Li, A. Navrotsky, J. Boerio-Goates, and F. W. Brian. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile : Analysis of phase stability. American Mineralogist, 94 :236–243, 2009. [110](#), [111](#), [162](#)
- [32] Jr. Chase, M.W. NIST-JANAF thermochemical tables, fourth edition. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, pages 1–1951, 1998. [161](#), [162](#)
- [33] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports, 48 :53–229, 2003. [163](#), [166](#)
- [34] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann. Introduction to Ceramics. Wiley-Interscience, second edition edition, 1976. [163](#)
- [35] W. D. Kingery. Thermal conductivity : XII, Temperature dependence of conductivity for single-phase ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 38(7) :251–255, 1955. [164](#)
- [36] C. W. Nan and R. Birringer. Determining the kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals : a simple model. Physical Review B, 57(14) :8264–8268, 1998. [165](#)
- [37] H. S. Yang, G. R. Bai, L. J. Thompson, and J. A. Eastman. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. Acta Materialia, 50(9) :2309–2317, 2002. [165](#), [167](#)
- [38] E Alleno, E. Zehani, M. Gaborit, B. Orodniichuk, B. Lenoir, and M. Benyahia. Mesostructured thermoelectric Co<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>Sb<sub>3</sub> (M = Ni, Pd) skutterudites. Journal of Alloys and Compounds, 692 :676–686, 2016. [167](#)
- [39] M. Benyahia, V. Ohorodniichuk, E. Leroy, A. Dauscher, B. Lenoir, and E. Alleno. High thermoelectric figure of merit in mesostructured In<sub>0.25</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> n-type skutterudite. Journal of Alloys and Compounds, 735 :1096–1104, 2018. [168](#)
- [40] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. J. Mater. Sci, 46 :855–874, 2011. [35](#), [37](#), [170](#)
- [41] B. Ratzker, A. Wagner, M. Sokol, S. Kalabukhov, and N. Frage. Stress-enhanced dynamic grain growth during high-pressure spark plasma sintering of alumina. Acta Materialia, 164 :390–399, 2019. [177](#), [179](#)
- [42] A. J. Haslam, D. Moldovan, V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, and H. Gleiter. Stress-enhanced grain growth in a nanocrystalline material by molecular-dynamics simulation. Acta Materialia, 51(7) :2097–2112, 2003. [177](#)
- [43] C. Chubilleau. Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermo-électriques de matériaux skutterudites. [180](#)

- [44] D. Garcia and D. Speidel. Reexamination of the system  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ . Journal of the American Ceramic Society, 55(6) :322, 1972. 49, 180, 181
- [45] S. Mishra, E. Jeanneau, S. Mangematin, H. Chermette, M. Poor Kalhor, G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Le Floch, S. Pailhes, and S. Daniele. A convenient and quantitative route to Sn(IV)-M [M = Ti(IV), Nb(V), Ta(V)] heterobimetallic precursors for dense mixed-metal oxide ceramics. Dalton Transactions, 44 :6848–6862, 2015. 29, 181, 182
- [46] S. Mishra, E. Jeanneau, M. H. Berger, J. F. Hocheplied, and S. Daniele. Novel heteroleptic heterobimetallic alkoxide complexes as facile single-source precursors for Ta<sup>5+</sup> doped  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  nanoparticles. Inorganic Chemistry, 49 :11184–11189, 2010. 181, 201
- [47] Y. Liu, C. Ou, J. Hou, and H. Zhu. Effect of coated  $\text{TiO}_2$  nano-particle on thermoelectric performance of  $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  ceramics. Journal of Alloys and Compounds, 531 :5–9, 2012. 51, 193
- [48] L. Miao, S. Tanemura, R. Huang, C. Y. Liu, C. M. Huang, and G. Xu. Large seebeck coefficients of protonated titanate nanotubes for high temperature thermoelectric conversion. Applied Materials and Interfaces, 2(8) :2355–2359, 2010. 52, 193
- [49] D. Kurita, S. Ohta, and K. Sugiura. Carrier generation and transport properties of heavily Nb doped anatase  $\text{TiO}_2$  epitaxial films at high temperatures. Journal of Applied Physics, 100(9) :096105 1–096105 3, 2006. 19, 52, 193
- [50] S. Yanagiya, N. V. Nong, J. Xu, M. Sonne, and N. Pryds. Thermoelectric properties of  $\text{SnO}_2$  ceramics doped with Sb and Zn. Journal of Electronic Materials, 40(5) :674–678, 2011. 58, 193
- [51] T. Tsubota et al. Thermoelectric properties of  $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Ti}_y\text{Sb}_x\text{O}_2$  ceramics. Journal of Alloys and Compounds, 463 :288–293, 2008. 58, 59, 193

# Chapitre 4

## Les précurseurs métalliques

« *In life, as in chess, forethought wins.* »

---

Charles Buxton

### Sommaire

---

<b>4.1 Introduction</b> . . . . .	<b>200</b>
<b>4.2 Synthèses des ligands</b> . . . . .	<b>201</b>
4.2.1 Introduction . . . . .	201
4.2.2 Synthèses des ligands . . . . .	202
4.2.3 Analyses FT-IR . . . . .	206
4.2.4 Propriétés thermiques des ligands . . . . .	206
4.2.5 Mécanisme de substitution . . . . .	207
<b>4.3 Les aminoalcoxydes d'étain (IV)</b> . . . . .	<b>209</b>
4.3.1 Synthèses des précurseurs . . . . .	209
4.3.2 Évaluation des propriétés thermiques . . . . .	216
4.3.3 Dépôts par DLI-CVD . . . . .	221
<b>4.4 Les aminoalcoxydes d'étain (IV) fluorés</b> . . . . .	<b>226</b>
4.4.1 Synthèses des précurseurs . . . . .	226
4.4.2 Évaluation des propriétés thermiques . . . . .	233
4.4.3 Dépôts par DLI-CVD . . . . .	237
<b>4.5 Les aminoalcoxydes de tantale (V)</b> . . . . .	<b>242</b>
4.5.1 Synthèses des précurseurs . . . . .	242
4.5.2 Évaluation des propriétés thermiques . . . . .	244
<b>4.6 Conclusions du chapitre</b> . . . . .	<b>246</b>
<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>248</b>

---

## 4.1 Introduction

Les chapitres 1 et 3 nous ont permis de comprendre l'intérêt grandissant des nano-matériaux. En effet, une baisse de la dimension des matériaux permet une augmentation du facteur de mérite permettant un accroissement important des performances thermo-électriques des systèmes en devenir. La synthèse des matériaux oxydes « bulk » par frittage SPS constitue une des techniques de mise en forme pour obtenir une nano-structuration. Un autre moyen permettant de réduire la dimensionnalité d'un matériau et l'alternance de couches nanométriques via des dépôts par MOCVD ou ALD.

Les super-réseaux sont des structures obtenues par empilement de couches minces alternées de deux semi-conducteurs différents et dont les épaisseurs peuvent être aussi faibles qu'une dizaine d'angströms. L'existence de ces très faibles dimensions a des conséquences sur la quantification du mouvement électronique et mène à l'observation de propriétés inhabituelles et originales. Ces nanostructures sont très étudiées pour de nombreuses familles de matériaux thermoélectriques telles que  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{SiGe}$  et  $\text{GaAs}$  pour augmenter le facteur de puissance ( $\sigma S^2$ ) et pour diminuer la conductivité thermique du réseau. À titre d'exemple, la figure 4.1 montre l'évolution du facteur de mérite en fonction de la température pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (1 nm / 5 nm) par rapport à celle de plusieurs matériaux récemment signalés [1]. On peut observer un ZT record de 2,5 à température ambiante pour le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

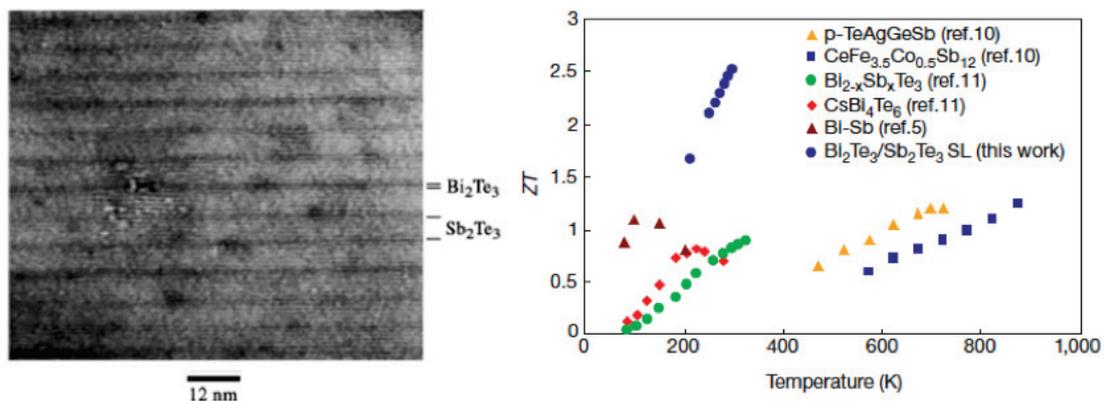


FIGURE 4.1 – Évolution du facteur de mérite en fonction de la température pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (1 nm / 5 nm) par rapport à celle de plusieurs matériaux récemment signalés [1].

Les précurseurs de titane ayant déjà été développés dans notre équipe, nous avons besoin de développer des précurseurs d'étain (IV) qui possèdent à la fois une bonne stabilité thermique, une bonne volatilité et une décomposition propre afin de réaliser la croissance de super-réseaux avec le dépôt alterné de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SnO}_2$ . En effet, il existe très peu de précurseurs d'étain (IV) pour le dépôt de  $\text{SnO}_2$ .

L'oxyde d'étain, le SnO<sub>2</sub> ou les oxydes métalliques mixtes, tels que l'oxyde d'indium et d'étain (ITO<sup>1</sup>), ont attiré l'attention de la communauté scientifique et industrielle en raison de leur application comme capteurs de gaz, dans les cellules solaires et comme dispositifs électroniques. Les scientifiques, et plus particulièrement les chimistes, recherchent des précurseurs appropriés qui pourraient fournir le produit final désiré, un oxyde métallique ou un oxyde métallique mixte de stœchiométrie et de composition spécifique, de préférence en une seule étape. Par conséquent, des efforts ont été fait pour synthétiser des précurseurs appropriés en utilisant une chimie douce capable de délivrer le composé cible en une seule étape. En matière d'ingénierie moléculaire, il est conseillé que chaque centre métallique soit saturé par l'utilisation de ligands chélatants, tels des alcoxydes fonctionnalisés, des β-dicétonates, ou des carboxylates afin de former des unités monomères. Les précurseurs oxygénés β-dicétonates et carboxylates, sont stables dans les conditions ambiantes, et s'accompagnent de températures de process élevées pour la décomposition et pour minimiser la teneur en résidus organiques [2, 3, 4]. Les précurseurs azotés sont moins stables et très réactifs à l'air et à l'humidité et sont donc difficiles à manipuler et à utiliser dans des conditions ambiantes [5, 6, 7, 8]. Les aminoalcoxydes métalliques constituent un bon compromis entre les deux systèmes précités et ont donc déjà été utilisés comme précurseurs MOCVD pour une multitude de films d'oxydes métalliques [9, 10]. Enfin, l'introduction de fluor dans le ligand influence fortement la volatilité, l'acidité de Lewis, la stabilité du fluoroaminoalcoxyde métallique obtenu et peut constituer une source *in situ* de fluor pour le SnO<sub>2</sub> dopé au fluor.

## 4.2 Synthèses des ligands

### 4.2.1 Introduction

Notre stratégie pour inhiber l'oligomérisation dans les alcoxydes métalliques, ainsi que pour augmenter le nombre de coordination de l'atome d'étain au degré d'oxydation +4, consiste à incorporer des ligands alcoxydes bidentés fonctionnalisés par un atome donneur. Les aminoalcoxydes chélatants R<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, très utilisés en chimie des précurseurs CVD contiennent un groupement donneur [NR<sub>2</sub>] qui peut saturer la sphère de coordination du complexe et minimiser l'agrégation intermoléculaire ou l'oligomérisation. La substitution du ligand O<sup>t</sup>Bu monodentate par les aminoalcoxydes chélatants (Figure 4.2) a conduit à une série de nouveaux précurseurs à base d'étain.

À partir de la structure de base du dmaeH, nous avons étudié l'influence de l'addition de groupement alkyle de type méthyle et trifluorométhyle sur le carbone en alpha de la

---

1. Oxyde d'indium dopé à l'étain ou *Indium Tin Oxide*

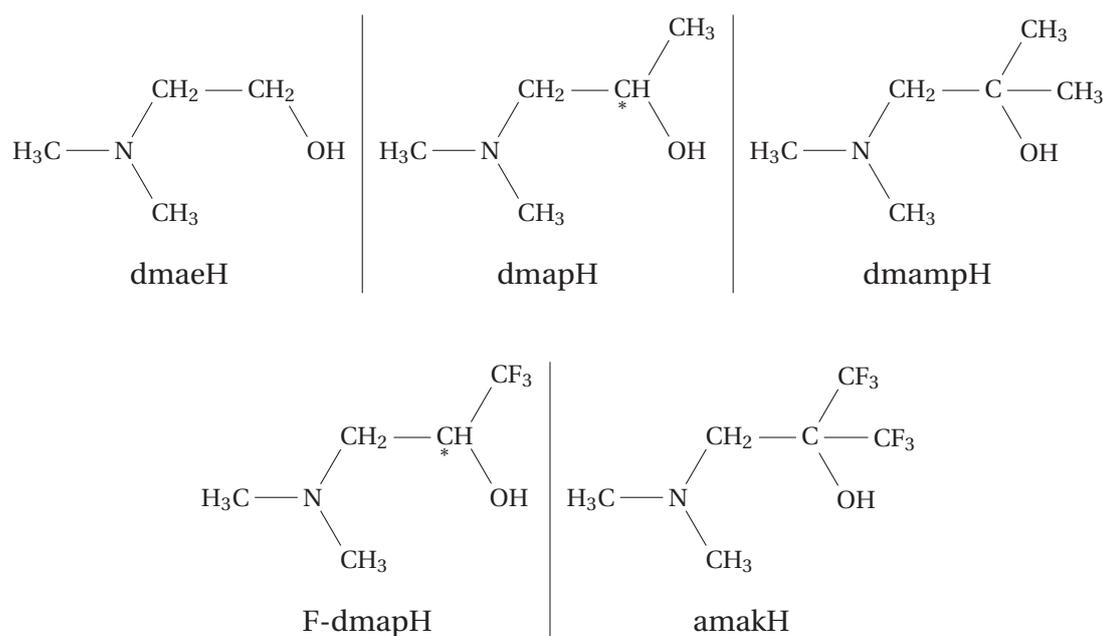


FIGURE 4.2 – Ligands aminoalcoxydes utilisés dans cette étude.

fonction alcool. La synthèse et la caractérisation d'une série de composés de formules  $\text{Sn}(\text{OR})_{4-n}\text{L}_n$  ( $\text{L} = \text{dmae}^2$ ,  $\text{dmap}^3$ ,  $\text{dmamp}^4$ ,  $\text{F-dmap}^5$ ,  $\text{amak}^6$  et  $\text{R} = \text{tBu}^7$ ,  $\text{iPr}^8$  et  $\text{Et}^9$ ) sont décrites.

#### 4.2.2 Synthèses des ligands

Parmi les cinq ligands que nous avons choisi d'étudier, seul le dmaeH et le dmapH sont disponibles dans le commerce. Nous allons rapporter ici la synthèse du dmampH, du F-dmapH et du amakH.

##### Synthèse du 1-(diméthylamino)-2-méthylpropan-2-ol (dmampH) [ $\text{L}_1$ ]

Bien que le ligand dmampH semble être une molécule relativement simple, sa synthèse est délicate. Sur la base de la littérature, différentes conditions pour synthétiser ce ligand ont été essayées en utilisant à chaque fois des dérivés du 1,1-Diméthoxypropane et de diméthylamine. Fondamentalement, la réaction est une ouverture de cycle époxyde dans

2. 2-(DiMéthylAmino)Éthanol
3. 1-DiMéthylAmino-2-Propanol
4. 1-DiMéthylAmino-2-Méthyl-2-Propanol
5. 1,1,1-triFluoro-3-(N,N-DiMéthylAmino)-2-Propanol
6. 2-((diméthylamino)méthyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol
7. Tert-butyl
8. Isopropyl
9. Éthyl



sans problème la tache « C2 » au groupement  $C(CH_3)_2$  et la tache « C3 » au groupement  $N(CH_3)_2$ .

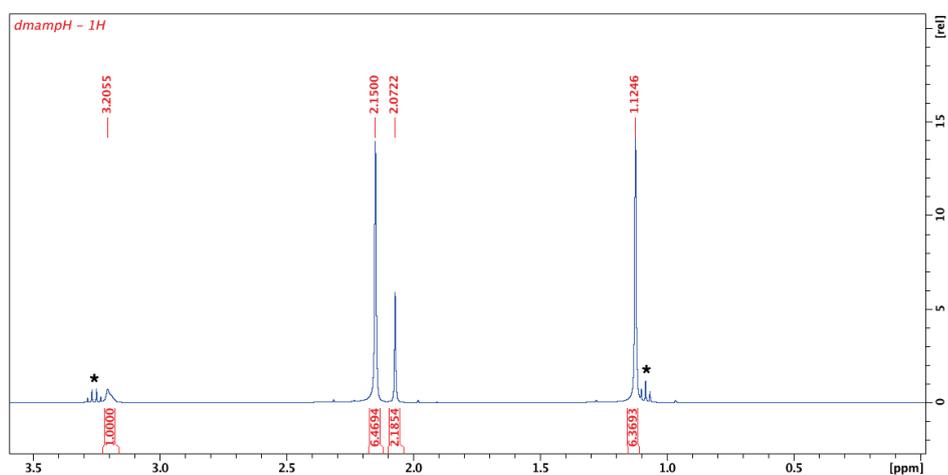


FIGURE 4.4 – RMN  $^1H$  ( $C_6D_6$ , 400 MHz, 23 °C) du dmampH [ $L_1$ ]

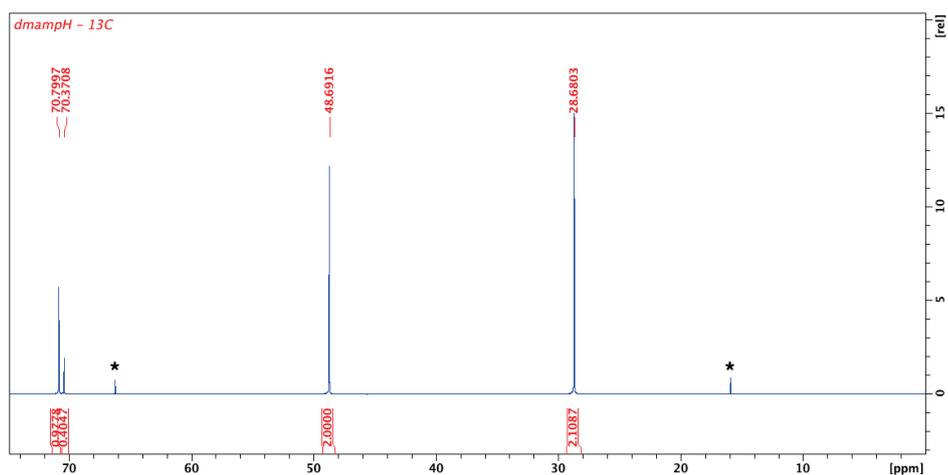
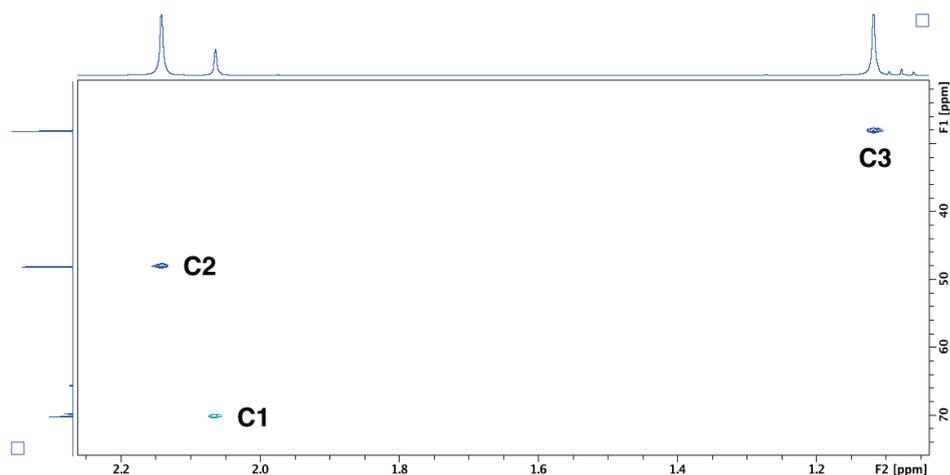


FIGURE 4.5 – RMN  $^{13}C$  ( $C_6D_6$ , 400 MHz, 23 °C) du dmampH [ $L_1$ ]

### Synthèse du 1,1,1-trifluoro-3-(N,N-diméthylamino)-2-propanol (F-dmapH) [ $L_2$ ]

La synthèse du ligand est basée sur le protocole élaboré par Katagiri et al [13]. Le mécanisme est semblable au mécanisme de synthèse du dmampH présenté à la figure 4.3 à la page 203.

Le 2-(trifluorométhyl)oxirane (7,00 g, 62,4 mmol) est placé dans un flacon hermétique de 20 mL puis refroidi à  $-5^\circ C$  en utilisant un bain froid (mélange de glace et de NaCl). On ajoute ensuite, sous agitation et goutte à goutte, pendant 20 minutes la solution de diméthylamine à 40% dans l'eau (7,85 g, 62,4 mmol) à basse température. Le flacon est ensuite

FIGURE 4.6 – RMN 2D HSQC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  du dmampH [ $\text{L}_1$ ]

soigneusement fermé avec du teflon et de la parafilm et on le laisse progressivement se réchauffer sous agitation pendant 5 heures. Le produit est ensuite extrait avec 3x35 mL d'éther diéthylique et la phase organique est ensuite lavée avec 3x20 mL d'une solution de NaCl saturée. Le produit est ensuite séché avec du  $\text{MgSO}_4$ , filtré et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. Au final, nous obtenons 5,2 g d'un solide blanc, soit un rendement de 53%.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = 1,72 (s; 6H;  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 1,97 à 2,33 (m; 2H;  $\text{CH}_2$ -N), 3,76 (m; 1H;  $\text{CH}$ ) et 4,77 (s; 1H;  $\text{OH}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = 45,27 (s; 2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 58,30 (s; 2C;  $\text{N}(\text{CH}_2)$ ), 67,36 (quadruplet;  $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 120$  Hz) et 124,55 (triplet;  $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 1120$  Hz).

RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = -78,55

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2806 (s), 1465 (s), 1257 (s) (élongation C-F), 1223 (s), 1147 (s), 1063(s) (élongation C-O, alcool primaire), 1010 (s) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 842 (m), 538 (w), 420 (m)

### Synthèse du 2-((diméthylamino)méthyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoroproan-2-ol (amakH) [ $\text{L}_3$ ]

L'abréviation amakH désigne une série de ligands d'amino-alcool fluoré avec pour formule générale  $\text{HO}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{NR}_2$  avec  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ <sup>11</sup>,  $\text{Et}$  et  $(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ . Le protocole d'élaboration du amakH est basé sur le protocole de synthèse du dmampH à ceci près que, pour des raisons pratiques, nous avons inversé l'ordre d'ajout des réactifs. Le mécanisme est semblable au mécanisme de synthèse du dmampH présenté à la figure 4.3 à la page 203.

Le 2,2-Bis(trifluorométhyl)oxirane (7,25 g, 40 mmol) est placé dans un flacon hermétique de 20 mL puis refroidi à -5 °C en utilisant un bain froid (mélange de glace et de NaCl).

11. Méthyl

On ajoute ensuite, sous agitation et goutte à goutte, pendant 20 minutes la solution de diméthylamine à 40% dans l'eau (4,99 g, 44 mmol) à basse température. Le flacon est ensuite soigneusement fermé avec du teflon et de la parafilm et on le laisse progressivement se réchauffer sous agitation pendant 5 heures. Le produit est ensuite extrait avec 3x35 mL d'éther diéthylique et la phase organique est ensuite lavée avec 3x20 mL d'une solution de NaCl saturée. Le produit est ensuite séché avec du MgSO<sub>4</sub>, filtré et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. Au final, nous obtenons 7,7 g d'un liquide organique incolore, soit un rendement de 85%.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 1,79 (s; 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,39 (s; 2H; N-CH<sub>2</sub>) et 6,56 (s; 1H; OH).

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 46,08 (s; 2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 55,71 (s; 2C; N(CH<sub>2</sub>)), 72,25 (quintuplet; <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 29,77 Hz) et 124,55 (quadruplet; <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 286,45 Hz).

RMN <sup>19</sup>F (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = -78,67

FT-IR (KBr-Nujol, cm<sup>-1</sup>) : ν = 2806 (s), 2362 (w), 2340 (w), 1465 (s), 1284 (s) (élongation C-F), 1208 (s), 1146 (s), 1050 (s) (élongation C-O, alcool primaire), 1014 (s) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 842 (m), 698 (s), 538 (w), 420 (m)

### 4.2.3 Analyses FT-IR

Par analyse FT-IR, on peut voir l'influence des groupes méthyles en position alpha du groupe hydroxyle. Comme le montre la figure 4.7, le ligand dmaeH présente deux pics très larges pour l'étirement des vibrations de la liaison O-H intermoléculaire, l'un associé aux dimères (pont simple) autour de 3385 cm<sup>-1</sup> et l'autre spécifique aux polymères autour de 3250 cm<sup>-1</sup>. Cette dernière bande est beaucoup moins intense lorsqu'on ajoute un ou deux groupe(s) méthyle(s) sur le ligand. Ainsi, la nucléarité du ligand peut être considérablement réduite par une modification aussi simple que l'addition du groupe CH<sub>3</sub> en α de l'oxygène. On peut s'attendre à la disparition de cette bosse lorsque la complexation du ligand aura lieu pendant la réaction.

On peut également noter les bandes comprises entre 2750 et 2950 cm<sup>-1</sup> qui sont les fréquences d'étirement caractéristiques des différents groupes CH présents dans la molécule. La région entre 1200 et 1000 cm<sup>-1</sup> est enrichie avec de multiples pics attendus pour les étirements C-O et C-N présents dans les trois ligands.

### 4.2.4 Propriétés thermiques des ligands

La figure 4.8 représente l'évolution de la masse des ligands en fonction de la température. Les trois ligands présentent des courbes thermogravimétriques similaires dans

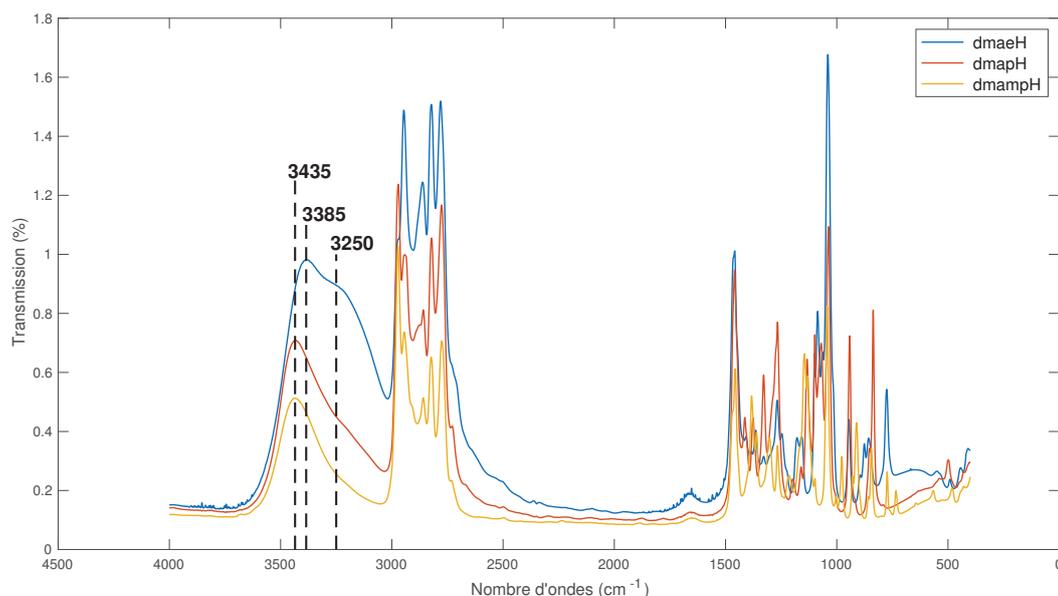
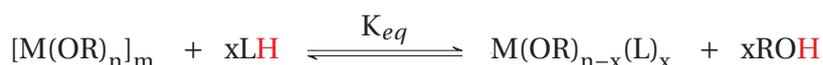


FIGURE 4.7 – Spectres FT-IR des trois aminoalcools (dmaeH, dmapH et dmampH).

lesquels une perte de poids en une étape se produit dans la plage de températures comprise entre 50 et 125°C. Après analyse et dans les trois cas, la masse résiduelle est inférieure à 2%. Le ligand 1,1,1-trifluoro-3-(N,N-diméthylamino)-2-propanol [L2] présente une meilleure stabilité thermique. Cette propriété peut être expliquée par le fait que la structure du ligand [L2] forme une chaîne hélicoïdale chirale infinie. Tous les atomes d'oxygène et d'azote constituent le centre de deux liaisons hydrogènes, une intramoléculaire et une intermoléculaire [13].

#### 4.2.5 Mécanisme de substitution

Les réactions entre les alcoxydes  $[M(OR)_n]_m$  et les ligands  $\beta$ -aminoalcools sont des réactions acide-base de Brønsted. Elles impliquent un échange de protons entre le ligand et le groupement OR et est fonction des pKa des espèces. Cette réaction peut être résumée comme ci-dessous :



Avec :

$$\Delta G_r^o = -RT \cdot \ln K_{eq} \quad (4.1)$$

$\Delta G_r^o$  étant lié à la constante d'équilibre  $K_{eq}$  par l'équation 4.1 avec T la température en Kelvin, R la constante universelle des gaz parfaits ( $1,987 \cdot 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Dans cette expression  $\Delta G^o$  est en  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

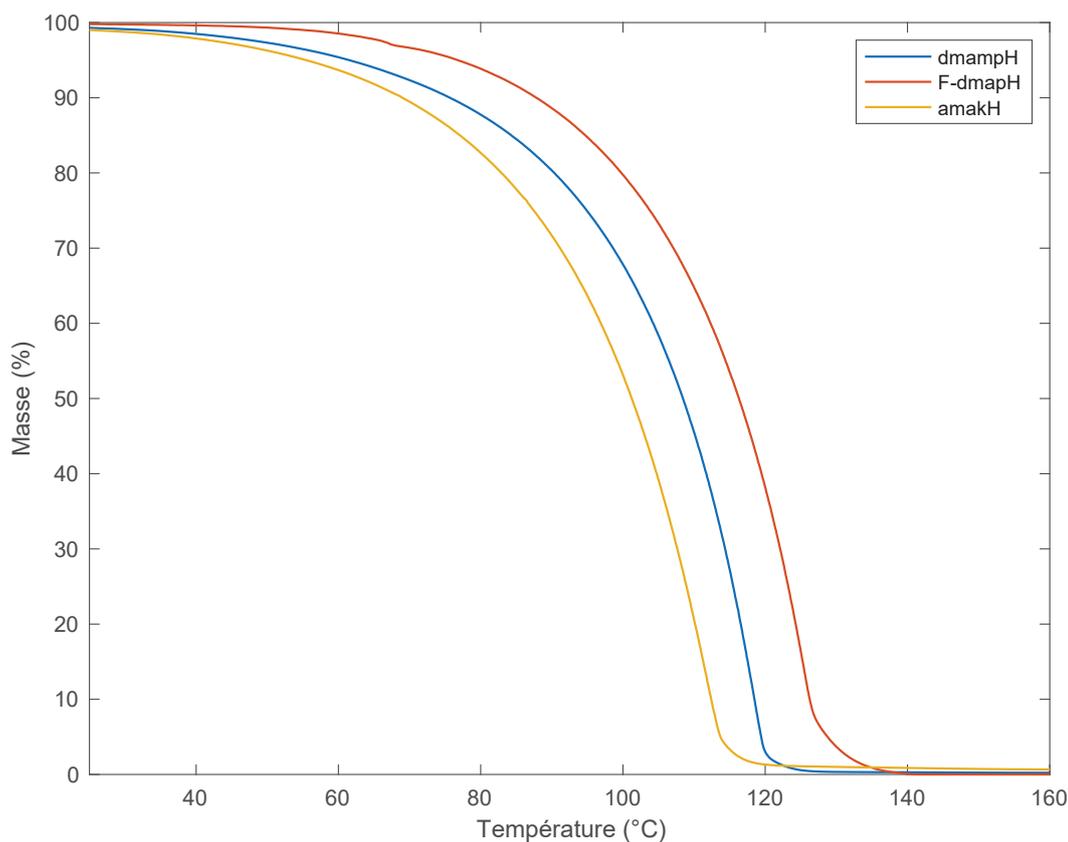


FIGURE 4.8 – Analyse thermogravimétrique des trois ligands synthétisés.

Dans ce cas, l'acidité des  $\beta$ -aminoalcools sont des facteurs thermodynamiques clés pour obtenir des complexes finaux stables. En considérant le pKa de l'alcool dans l'eau (à savoir : tertio-butanol = 16,54, isopropanol = 16,48 et éthanol = 15,85 [14]), plus le ligand LH est acide (plus son pKa est petit), plus la réaction sera thermodynamiquement favorable ( $\Delta G^o$  plus négatif puisque la valeur de  $K_{eq}$  sera plus positive). L'acidité des ligands  $\beta$ -aminoalcools a été estimée par la valeur de leur  $K_a$  (pKa) et/ou de la stabilité de la forme déprotonnée. Plus la forme déprotonnée est stable, plus l'acide est fort et inversement. À titre d'exemple, le pKa du dmae est de 9,2.

Pour les  $\beta$ -aminoalcools, l'acidité de Brønsted est dictée par l'effet inductif donneur des groupements méthyles en position  $\alpha$  par rapport au groupement hydroxyle. Cet effet augmente la charge anionique sur l'atome d'oxygène ce qui implique moins de stabilité de la forme déprotonnée, et donc diminue l'acidité de Brønsted du ligand (la valeur du pKa est plus élevée).

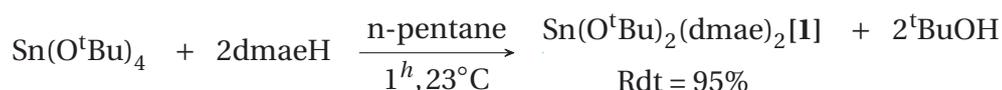
Inversement, l'ajout de un ou deux groupements trifluorométhyle ( $CF_3$ ) en position  $\alpha$  par rapport au groupement hydroxyle aura un effet inductif attracteur. Le ligand verra ainsi son acidité augmentée (pKa = 5,35-6,39). Les acidités de Brønsted des ligands  $\beta$ -aminoalcools devraient ensuite suivre l'ordre suivant (du plus acide au moins acide) : amakH > F-dmapH > dmaeH > dmapH > dmampH.

### 4.3 Les aminoalcoxydes d'étain (IV)

Dans cette partie, la synthèse et la caractérisation d'une série de composés de formules  $\text{Sn}(\text{OR})_{4-n}\text{L}_n$  ( $\text{L} = \text{dmae}, \text{dmap}, \text{dmamp}$  et  $\text{R} = {}^t\text{Bu}, {}^i\text{Pr}$  et  $\text{Et}$ ) sont décrites.

#### 4.3.1 Synthèses des précurseurs

##### Synthèse du $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmae})_2$ [1]



Dans un tube schlenk sous argon, 0,61 g de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  (1,48 mmol) a été dissous dans 10 mL de pentane et 0,26 g de  $\text{dmaeH}$  (2,96 mmol) a été ajouté. Après une heure d'agitation, on observe un léger précipité blanc. Après décantation, le liquide incolore est transféré dans un autre tube schlenk. Le pentane est évaporé sous vide jusqu'à la formation de petits cristaux blancs puis le tube est placé à  $-20^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Nous obtenons un rendement de 95% (0,62 g). Le composé [1] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN  ${}^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ , ppm) :  $\delta = 1,15$  (s; 18H;  $\text{CH}_3$   ${}^t\text{BuO}$ ), 2,24 (s; 12H;  $\text{CH}_3$   $\text{dmae}$ ), 2,39 (t;  ${}^3\text{J} = 5,48$  Hz; 4H;  $\text{NCH}_2$   $\text{dmae}$ ) et 3,94 (t;  ${}^3\text{J} = 5,40$  Hz; 4H;  $\text{CH}_2\text{O}$   $\text{dmae}$ ).

RMN  ${}^{13}\text{C}$  - découplé du  ${}^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ , ppm) :  $\delta = 31,0$  (s; 6C;  $\text{CH}_3$   ${}^t\text{BuO}$ ), 46,3 (s; 4C;  $\text{CH}_3$   $\text{dmae}$ ), 57,8 (s; 2C;  $\text{NCH}_2$   $\text{dmae}$ ), 62,0 (s; 2C;  $\text{CH}_2\text{O}$   $\text{dmae}$ ) et 71,15 (s; 2C;  $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$   ${}^t\text{BuO}$ ).

RMN  ${}^{119}\text{Sn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ , ppm) :  $\delta = -533$  (s; Sn hexacoordiné).

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 2725$  (w) ( $\text{CH}_3$  élongation symétrique), 2690 (w), 1346 (w) ( $\text{CH}_3$  tertibutyle, déformation dans le plan symétrique), 1188 (m) (élongation C-O, alcool), 1094 (m), 1020 (m) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 949 (m), 920 (w) ( $\text{CH}_3$  rocking), 888 (w), 781 (m), 722 (m), 590 (m) (élongation Sn-O), 519 (m), 513 (m), 464 (w), 400 (vw) (élongation Sn-O).

La RMN  ${}^{119}\text{Sn}$  est un outil précieux pour la détermination du nombre de coordination au niveau de l'atome d'étain et des phénomènes d'association qui lui sont liés. Le déplacement chimique  $\delta$  ( ${}^{119}\text{Sn}$ ) des composés organostanniques dépend à la fois de l'effet des radicaux directement liés à l'atome d'étain et du nombre de coordination de celui-ci. Le changement de coordination (de 4 à 5 ou 6) de l'atome d'étain provoque, quant à lui, un déplacement chimique considérable du signal de cet atome (soit plusieurs centaines de ppm par rapport au signal de référence  $\text{SnMe}_4$  vers les basses fréquences). Le spectre RMN  ${}^{119}\text{Sn}$  de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmae})_2$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  à  $23^\circ\text{C}$  montre un déplacement chimique à  $-533$  ppm. Le fort blindage observé par rapport à la RMN  ${}^{119}\text{Sn}$  de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  ( $\delta =$

-372 ppm) indique une augmentation du nombre de coordination de 4 à 6 au niveau de l'atome d'étain.

Afin de connaître la structure cristalline du complexe formé, des monocristaux ont été analysés par diffraction des rayons X. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés sur la figure 4.9. Les longueurs et angles importants des liaisons sont résumés dans le tableau 4.1. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  à température ambiante sont cohérents avec la structure moléculaire proposée.

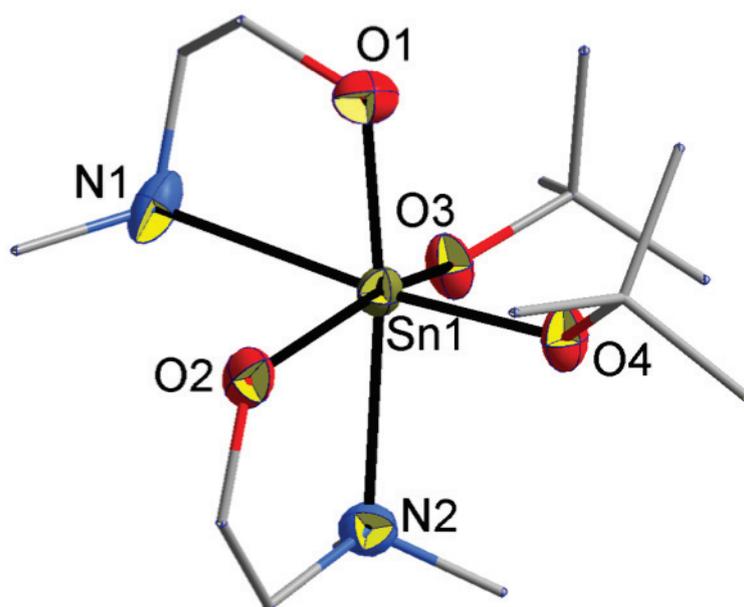


FIGURE 4.9 – Vue en perspective de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmae})_2$  [I]. Les ellipsoïdes sont réglés sur une probabilité de 50% et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

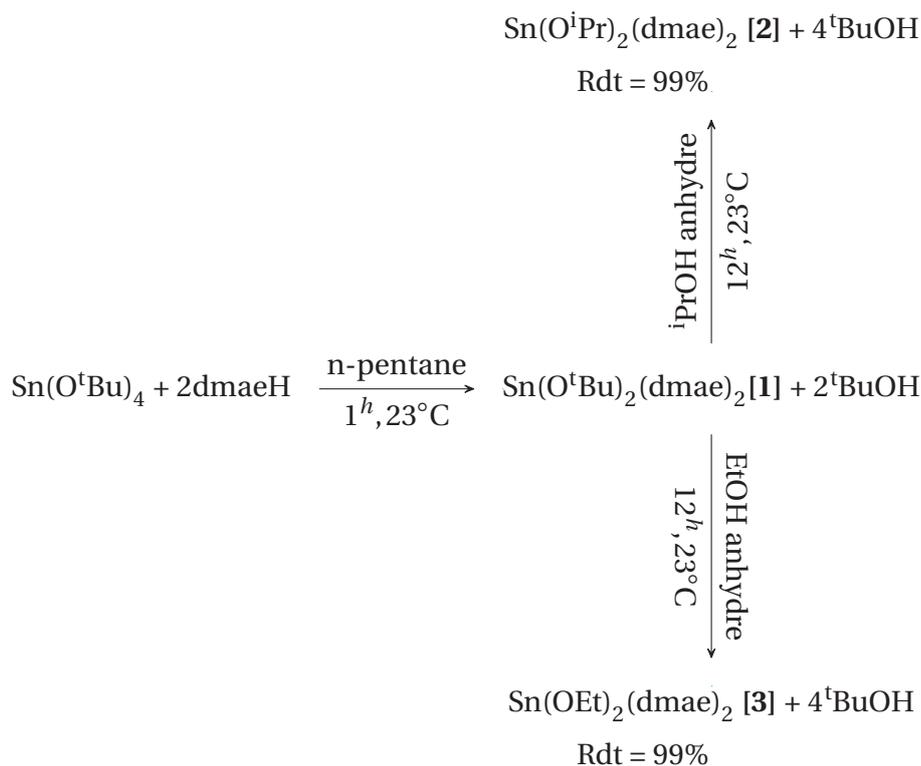
À la vue de cette structure, on peut affirmer que le complexe formé est mononucléaire avec une géométrie octaédrique déformée autour de l'atome d'étain (IV) et contient deux ligands bidentates chélatants (dmae) dans une configuration cis. Les angles de chélation N1-Sn-O1 et N2-Sn-O2 axiaux/équatoriaux sont respectivement de  $77,8^\circ$  et  $76,85^\circ$ . Cet éloignement par rapport à l'angle octaédrique idéal de  $90^\circ$  est due à la faible flexibilité du squelette du ligand. Néanmoins, cette valeur pour l'angle de chélation est similaire aux valeurs de la littérature [15, 16]. On peut également noter que les longueurs des liaisons Sn-N sont en moyenne de  $2,41 \text{ \AA}$  et sont légèrement plus longues que les longueurs des liaisons Sn-O ( $1,99 \text{ \AA}$ ).

TABLEAU 4.1 – Données structurales du complexe [1].

Longueurs de liaison (Å)	Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (dmae) <sub>2</sub> [1]
Sn-N1	2,460(4)
Sn-N2	2,361(4)
Sn-O1	1,997(4)
Sn-O2	2,011(4)
Sn-O3	1,990(4)
Sn-O4	1,990(4)
Angles (°)	
N1-Sn1-O1	77,8(2)
N2-Sn1-O2	76,8(2)
O3-Sn1-O4	97,9(2)
O1-Sn1-O3	105,7(2)

TABLEAU 4.2 – Données cristallographiques et d'affinement du complexe [1]

Composé	Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (dmae) <sub>2</sub> [1]
Formule empirique	SnC <sub>16</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Masse molaire	441,18
Structure cristallographique	Orthorhombic
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a (Å)	9,1619(7)
b (Å)	14,8500(13)
c (Å)	15,1316(17)
V (Å <sup>3</sup> )	2058,7(3)
Z	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	1,26
Température (K)	150
Réflexions mesurées	21300
Réflexions indépendantes (R <sub>int</sub> )	5182 (0,066)
Données / restrictions / paramètres	5172/257/272
Qualité de l'ajustement	1,02
R[F <sup>2</sup> > 2σ (F <sup>2</sup> )]	0,051
wR (F <sup>2</sup> )	0,073
Densité électronique résiduelle (e.Å <sup>-3</sup> )	-1,69 to 1,22
CCDC No.	

Synthèses du  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{dmae})_2$  [2] et du  $\text{Sn}(\text{OEt})_2(\text{dmae})_2$  [3]

$\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{dmae})_2$  [2] - On dissout 0,609 g de [1] dans un excès d'isopropanol anhydre et on laisse sous agitation pendant 12 heures à température ambiante. Le pentane est ensuite évaporé sous vide et on observe la formation d'un liquide jaune visqueux. Nous n'avons pas réussi à obtenir des monocristaux sur ce composé. À la fin de la synthèse, le rendement de la réaction est de 99% (0,61 g). Le composé [2] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) : On peut noter que le spectre RMN du proton n'est pas très bien résolu, probablement en raison de la fluxionalité élevée de la molécule à température ambiante.  $\delta = 1,35$  (s; 12H;  $\text{CH}_3$   $^i\text{PrO}$ ), 2,27 (s; 12H;  $\text{CH}_3$  dmae), 2,36 (s; 4H;  $\text{NCH}_2$  dmae), 3,84 (s; 4H;  $\text{CH}_2\text{O}$  dmae) et 4,54 (s; 2H;  $\text{CH}^i\text{PrO}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  - découplé du  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = 28,00$  (s; 4C;  $\text{CH}_3$   $^i\text{PrO}$ ), 46,67 (s; 4C;  $\text{CH}_3$  dmae), 58,83 (s; 2C;  $\text{NCH}_2$  dmae), 63,08 (s; 2C;  $\text{CH}_2\text{O}$  dmae) et 65,37 (s; 2C;  $\text{CH}^i\text{PrO}$ ).

RMN  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = -541,53$  (s; Sn hexacoordiné).

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 2359$  (vw), 2337 (vw), 1280 (m) (élongation C-O, alcool), 1161 (m), 1103 (m), 1087 (m) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 960 (m), 951 (s) ( $\text{CH}_3$  rocking), 886 (s), 835 (w), 779(m), 594 (m) (élongation Sn-O), 516 (m) (élongation Sn-O).

$\text{Sn}(\text{OEt})_2(\text{dmae})_2$  [3] - On dissout 1,60 g de [1] dans un excès d'éthanol anhydre et on laisse sous agitation pendant 12 heures à température ambiante. Le toluène est ensuite

éaporé sous vide et on observe la formation d'un liquide jaune visqueux. Le liquide est lavé plusieurs fois à l'hexane afin d'enlever les traces éventuelles de toluène. Nous n'avons pas réussi à obtenir des monocristaux sur ce composé. Le rendement de la réaction est de 99% (1,48 g). Le composé [3] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

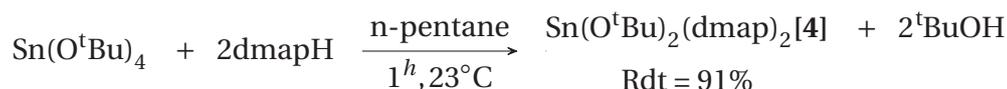
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = 1,37 (t;  $^3\text{J}$  = 8 Hz; 6H;  $\text{CH}_3$  EtO), 2,33 (s; 12H;  $\text{CH}_3$  dmae), 2,42 (s; 4H;  $\text{NCH}_2$  dmae), 3,85 (s; 4H;  $\text{CH}_2\text{O}$  dmae) et 4,18 (q;  $^4\text{J}$  = 4 Hz; 4H;  $\text{CH}_2$  EtO).

RMN  $^{13}\text{C}$  - découplé du  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = 21,5 (s; 2C;  $\text{CH}_3$  EtO), 46,1 (s; 4C;  $\text{CH}_3$  dmae), 58,9 (s; 2C;  $\text{NCH}_2$  dmae), 61,3 (s; 2C;  $\text{CH}_2$  EtO) et 63,3 (s; 2C;  $\text{CH}_2\text{O}$  dmae).

RMN  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = -533 (s; Sn hexacoordiné).

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2280 (vw), 1653 (w), 1279 (w) (élongation C-O, alcool), 1158 (vw), 1126 (vw), 1043 (s) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 948 (s) ( $\text{CH}_3$  rocking), 884 (s), 780 (s), 662 (m), 516 (s) (élongation Sn-O).

#### Synthèse du $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmap})_2$ [4]



Dans un tube schlenk sous argon, 1,00 g de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  (2,45 mmol) a été dissous dans 15 mL de pentane et deux équivalents de dmapH (0,50 g, 4,88 mmol) ont été ajoutés. Après une heure d'agitation, on observe un léger précipité blanc. Après décantation, le liquide incolore est transféré dans autre tube schlenk. Le pentane est évaporé sous vide jusqu'à la formation de petits cristaux blancs puis le tube est placé à -20°C pendant 24 heures. Le rendement de la réaction est de 91% (1,04 g). Le composé [4] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = 1,20 (s; 18H;  $\text{CH}_3$   $^t\text{BuO}$ ), 1,37 à 1,25 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ -CH dmap), 1,61 (s, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  dmap), 2,36 à 2,28 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -N dmap) et 4,2 à 3,86 (m, 2H, CH dmap).

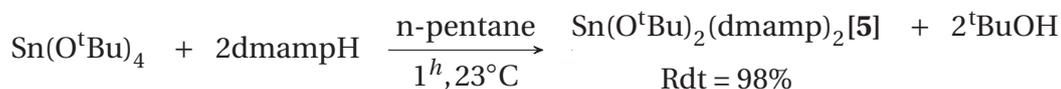
RMN  $^{13}\text{C}$  - découplé du  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = 23,92 (s; 2C;  $\text{CH}_3$ -CH dmap), 31,95 (s; 6C;  $\text{CH}_3$   $^t\text{BuO}$ ), 47,55 (s; 4C;  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  dmap), 63,71 (s; 2C;  $\text{NCH}_2$  dmap), 71,15 (s; 2C;  $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$   $^t\text{BuO}$ ) et 71,48 (s; 2C; CH-O dmap).

RMN  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = -544 (s; Sn hexacoordiné) et -551 (s; Sn hexacoordiné). Le carbone en alpha de la fonction alcool du ligand dmap étant asymétrique, la présence de plusieurs isomères est possible.

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2607 (w) ( $\text{CH}_3$  élongation symétrique), 2362 (w), 1716 (m), 1653 (w), 1457 (s), 1378 (s) ( $\text{CH}_3$  tertibutyle, déformation dans le plan symétrique), 1134 (m) (élongation C-O, alcool), 1096 (m), 1023 (m) (élongation C-N, amine tertiaire)

aliphatique), 946 (m), 836 (w) (CH<sub>3</sub> rocking), 722 (m), 607(m) (élongation Sn-O), 464 (w) (élongation Sn-O).

### Synthèse du Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(dmamp)<sub>2</sub> [5]



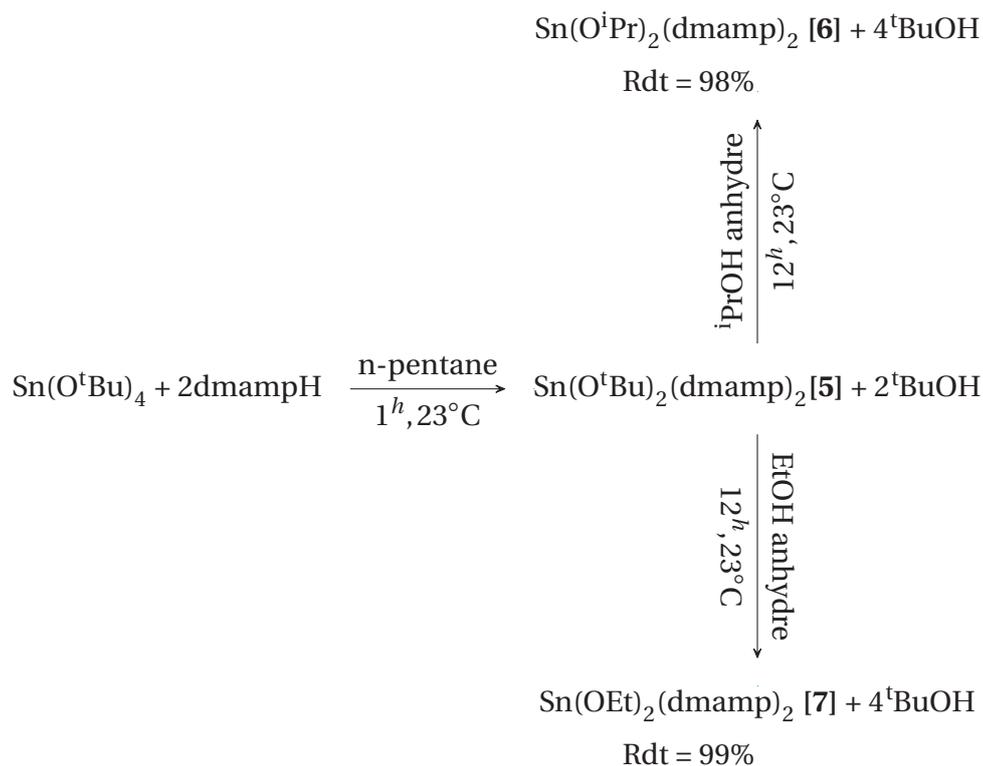
Dans un tube schlenk sous argon, 1,30 g de Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> (3,16 mmol) a été dissous dans 15 mL de pentane et deux équivalents de dmampH (0,74 g, 6,3 mmol) ont été ajoutés. Après une heure d'agitation, on observe un léger précipité blanc. Après décantation, le liquide incolore est transféré dans un autre tube schlenk. Le pentane est évaporé sous vide jusqu'à la formation de petits cristaux blancs puis le tube est placé à -20°C pendant 24 heures dans une solution concentrée de pentane. Le rendement de la réaction est de 98% (1,53 g) et le composé [5] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 1,35 (s; 12H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C dmamp), 1,63 (s; 18H; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C <sup>t</sup>BuO), 2,25 (s; 4H; NCH<sub>2</sub> dmamp), 2,34 (s; 12H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N dmamp).

RMN <sup>13</sup>C - découplé du <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 33,6 (s; 6C; CH<sub>3</sub> <sup>t</sup>BuO), 34,7 (s; 4C; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C dmamp), 49,2 (s; 4C; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N dmamp), 67,6 (s; 2C; C<sub>tertiaire</sub> dmamp), 70,6 (s; 2C; NCH<sub>2</sub> dmamp) et 71,98 (s; 2C; C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> <sup>t</sup>BuO).

RMN <sup>119</sup>Sn (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = -561 (s; Sn hexacoordiné).

FT-IR (KBr-Nujol, cm<sup>-1</sup>) : ν = 3563 (w), 2367 (vw), 2247 (vw), 1920 (vw), 1297 (s) (CH<sub>3</sub> tertibutyle, déformation dans le plan symétrique), 1206 (s), 1156 (s) (élongation C-O, alcool), 993 (s) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 985 (s), 946 (s), 913 (s) (CH<sub>3</sub> rocking), 839 (s), 798 (s), 770 (s), 625 (s), 551 (m) (élongation Sn-O), 465 (s) (élongation Sn-O), 424 (m) (élongation Sn-O).

Synthèses du Sn(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>(dmamp)<sub>2</sub> [6] et du Sn(OEt)<sub>2</sub>(dmamp)<sub>2</sub> [7]

Sn(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>(dmamp)<sub>2</sub> [6] - On dissout 1,01 g de [5] dans un excès d'isopropanol anhydre et on laisse sous agitation pendant 12 heures à température ambiante. Le pentane est ensuite évaporé sous vide et on observe la formation d'un liquide jaune visqueux. Nous n'avons pas réussi à obtenir des monocristaux sur ce composé. Le rendement de la réaction est de 98% (1,12 g) et le composé [6] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 1,3 (s; 12H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C dmamp), 1,4 (s; 12H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>i</sup>PrO), 2,3 (s; 4H; NCH<sub>2</sub> dmamp), 2,4 (s; 12H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N dmamp) et 4,2 (s; 2H; CH<sup>i</sup>PrO).

RMN <sup>13</sup>C - découplé du <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 28,5 (s; 4C; CH<sub>3</sub><sup>i</sup>PrO), 33,5 (s; 4C; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C dmamp), 48,5 (s; 4C; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N dmamp), 65,6 (s; 2C; CH<sup>i</sup>PrO), 67,0 (s; 2C; NCH<sub>2</sub> dmamp) et 70,5 (s; 2C; C<sub>tertiaire</sub> dmamp).

RMN <sup>119</sup>Sn (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = -537 (s; Sn hexacoordiné).

FT-IR (KBr-Nujol, cm<sup>-1</sup>) : ν = 2361 (vw), 1298 (m) (élongation C-O, alcool), 1168 (m), 1156 (s), 1128 (s), 994 (w) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 956 (m), 952 (m) (CH<sub>3</sub> rocking), 842 (w), 838 (w), 818 (w), 627 (w) (élongation Sn-O), 590 (w) (élongation Sn-O).

Sn(OEt)<sub>2</sub>(dmamp)<sub>2</sub> [7] - On dissout 1,56 g de [5] dans un excès d'éthanol anhydre et on laisse sous agitation pendant 12 heures à température ambiante. Le pentane est ensuite évaporé sous vide et on observe la formation d'un liquide jaune visqueux. Nous n'avons pas réussi à obtenir des monocristaux sur ce composé. Le rendement de la réaction est

de 99% (1,37 g) et le composé [7] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = 1,1 (s; 12H;  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  dmamp), 1,3 (s; 6H;  $\text{CH}_3$  EtO), 2,1 (s; 4H;  $\text{NCH}_2$  dmamp), 2,4 (s; 12H;  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  dmamp) et 3,5 (s; 4H;  $\text{CH}_2$  EtO).

RMN  $^{13}\text{C}$  - découplé du  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = 19,0 (s; 2C;  $\text{CH}_3$  EtO), 31,7 (s; 4C;  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  dmamp), 48,7 (s; 4C;  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  dmamp), 58,1 (s; 2C;  $\text{CH}_2$  EtO), 67,6 (s; 2C;  $\text{NCH}_2$  dmamp) et 71,2 (s; 2C;  $\text{C}_{\text{tertiaire}}$  dmamp).

RMN  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta$  = -522 (s; Sn hexacoordiné).

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2711 (m), 2609 (w), 2367 (vw), 2357 (vw), 2149 (vw), 1944 (w), 1607 (s), 1559 (m), 1297 (m) (élongation C-O, alcool), 1216 (m), 1206 (m), 1161 (m), 1099 (m), 1052 (m) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 944 (m) ( $\text{CH}_3$  rocking), 892 (m), 838 (m), 796 (m), 762 (m), 589 (m) (élongation Sn-O).

### 4.3.2 Évaluation des propriétés thermiques

Les caractéristiques thermiques des composés synthétisés auparavant ont été étudiées par analyse thermogravimétrique (ATG) afin d'évaluer l'adéquation des composés en termes de précurseur pour la MOCVD. Cette analyse nous permet d'étudier la stabilité thermique des composés, c'est-à-dire leur comportement vis-à-vis de la décomposition avec l'augmentation de la température. Nous pouvons également avoir un aperçu de leur volatilité en comparant la masse résiduelle attendue après analyse et la masse résiduelle expérimentale.

#### Étude de la nature de l'aminoalcool sur les propriétés thermiques de $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{L})_2$

La figure 4.10 représente l'évolution de la masse des précurseurs en fonction de la température. Les poids moléculaires et les paramètres thermiques des composés sont listés dans le tableau 4.3. Lors de la mesure, nous avons utilisé le protocole suivant : un premier palier de 4 minutes à 25°C sous Ar suivi d'une montée en température de 5 K par minute jusqu'à 600°C. La courbe ATG de la figure 4.10 montre que les composés  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmae})_2$  [1],  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmap})_2$  [4] et  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmamp})_2$  [5] sont volatils avec un début de perte centré respectivement autour de 150°C, 200°C et 210°C alors que pour le composé parent ( $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ), il y a déjà une perte de masse de 60% environ. Cette différence dans les températures de décomposition indique une stabilité thermique accrue, ce qui convient aux applications MOCVD.

On observe également que la masse résiduelle des composés synthétisés est inférieure à la masse résiduelle théorique (calculé en supposant une décomposition en  $\text{SnO}_2$ ). Cette

information confirme l'augmentation de la volatilité des précurseurs synthétisés par rapport au  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ . En effet, la masse résiduelle du  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  correspond la valeur théorique de la masse résiduelle prévue en supposant que le précurseur se décompose totalement en  $\text{SnO}_2$ .

Par conséquent, l'introduction de deux ligands aminoalcool a amélioré la stabilité thermique ainsi que la volatilité du composé. On note également que la stabilité thermique augmente avec l'ajout de groupement méthyle en alpha de l'oxygène. Le précurseur contenant les ligands dmamp semble être le plus volatil et plus stable même si le complexe est le plus lourd.

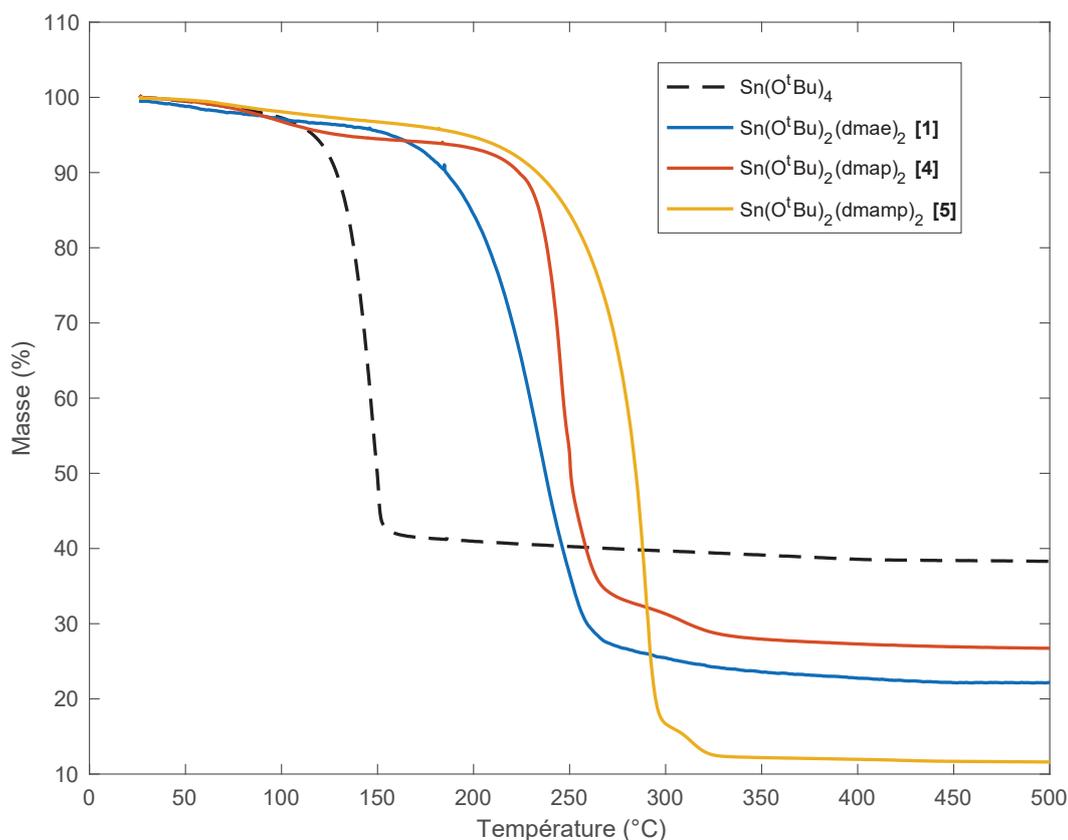


FIGURE 4.10 – Influence de la nature des ligands aminoalcoxydes sur l'analyse thermogravimétrique de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{L})_2$ .

Après avoir étudié l'influence des groupements aminoalcools sur les propriétés thermiques de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{L})_2$ , nous allons étudier l'influence de la nature des groupements alcoxydes.

#### Étude des groupements alcoxydes sur les propriétés thermiques de $\text{Sn}(\text{OR})_2(\text{dmae})_2$

La figure 4.11 représente l'évolution de la masse des précurseurs en fonction de la température. Les poids moléculaires et les paramètres thermiques des composés sont lis-

TABLEAU 4.3 – Paramètres thermiques des composés  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{L})_2$  avec  $\text{L} = \text{dmae}$  [1],  $\text{dmap}$  [4] et  $\text{dmamp}$  [5].

Ligand	Masse Molaire (g/mol)	$R_E^1$	ATG		
			Masse résiduelle (%)	Début de perte (°C)	Fin de perte (°C)
$\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$	411,16	36,7	38,2	100	160
[1]	441,2	34,2	22,2	150	260
[4]	469,2	32,1	26,7	200	280
[5]	497,3	30,3	11,7	210	300

<sup>1</sup>  $R_E$  = Valeur théorique de la masse résiduelle (en %) prévue en supposant que le précurseur se décompose totalement en  $\text{SnO}_2$ .

tés dans le tableau 4.4. On remarque au préalable que l'ajout de  $\text{dmae}$  permet d'améliorer significativement la stabilité thermique des précurseurs. Une fenêtre de température étroite a été observée entre le début de la perte de masse et la fin de la perte de masse pour les complexes  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  et  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmae})_2$  [1]. Cette fenêtre de température a tendance à augmenter lorsque les groupements tert-butoxy sont substitués par les groupements isopropoxy et éthoxy.

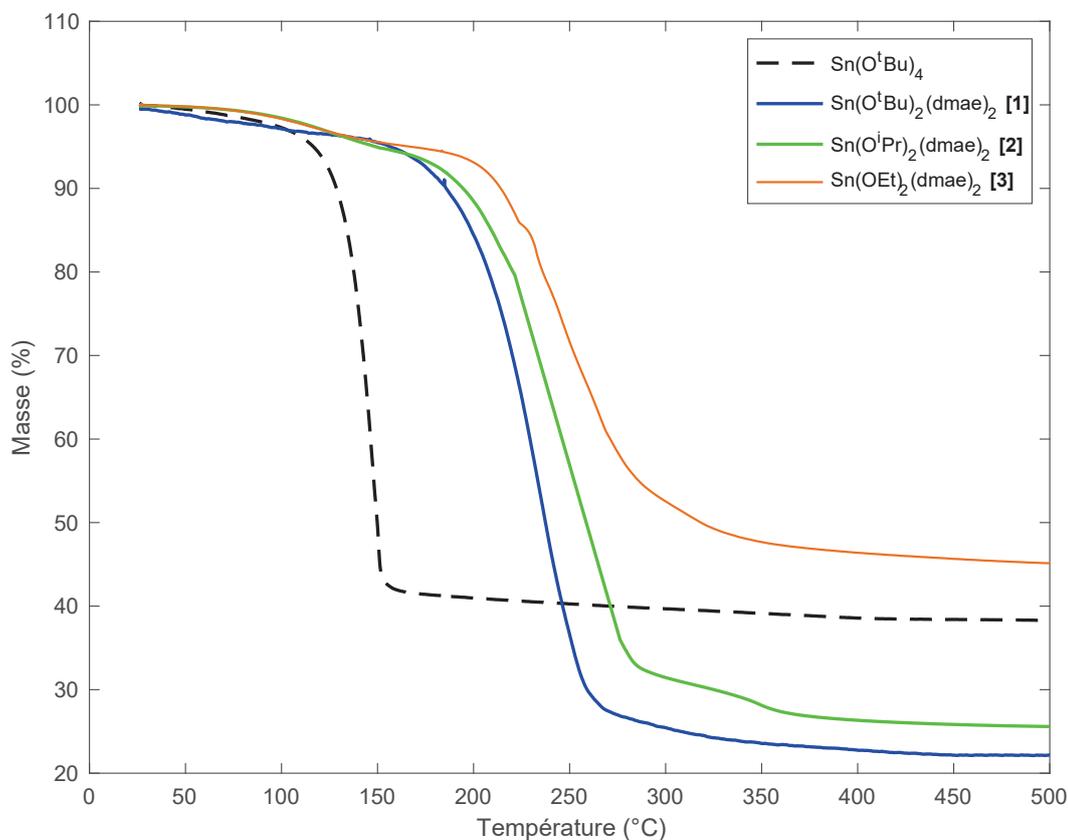
FIGURE 4.11 – Influence de la nature des groupements OR sur l'analyse thermogravimétrique de  $\text{Sn}(\text{OR})_2(\text{dmae})_2$ .

TABLEAU 4.4 – Paramètres thermiques des composés  $\text{Sn}(\text{OR})_2(\text{dmae})_2$  avec  $\text{R} = \text{O}^t\text{Bu}$  [1],  $\text{O}^i\text{Pr}$  [2] et  $\text{OEt}$  [3].

Groupement	Masse Molaire (g/mol)	$R_E^1$	ATG		
			Masse résiduelle (%)	Début de perte (°C)	Fin de perte (°C)
$\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$	411,16	36,7	38,2	100	160
[1]	441,2	34,2	22,2	150	260
[2]	413,2	36,5	25,4	180	300
[3]	385,1	39,1	44,7	200	360

<sup>1</sup>  $R_E$  = Valeur théorique de la masse résiduelle (en %) prévue en supposant que le précurseur se décompose totalement en  $\text{SnO}_2$ .

### Étude des groupements alcoyles sur les propriétés thermiques de $\text{Sn}(\text{OR})_2(\text{dmamp})_2$

La figure 4.12 représente l'évolution de la masse des précurseurs en fonction de la température. Les poids moléculaires et les paramètres thermiques des composés sont listés dans le tableau 4.5. Si on compare les deux précurseurs  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmae})_2$  [1] et  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmamp})_2$  [5], l'ajout de deux groupements méthyle en alpha de l'oxygène a permis d'augmenter la stabilité thermique ainsi que la volatilité du précurseur. La fenêtre de décomposition est également plus étroite de 20°C. Concernant le précurseur  $\text{Sn}(\text{OEt})_2(\text{dmamp})_2$  [7], on observe une première perte de masse de 14,4% à partir de 50°C. Cette perte de masse peut correspondre à la perte du 2-méthylpropan-2-ol. En effet, la perte d'une molécule de 2-méthylpropan-2-ol sur le composé  $\text{Sn}(\text{OEt})_2(\text{dmamp})_2 \cdot \text{HO}^t\text{Bu}$  correspond à une perte de 14,4%. La deuxième perte de masse correspond à la perte des deux groupements dmamp et enfin la dernière perte de masse correspond à la perte des groupements OEt. L'interprétation de la décomposition du précurseur  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{dmamp})_2$  [6] est plus délicate en raison de la volatilité du précurseur mais il est fort probable qu'une molécule de tert-butanol soit présente dans la sphère de coordination du précurseur.

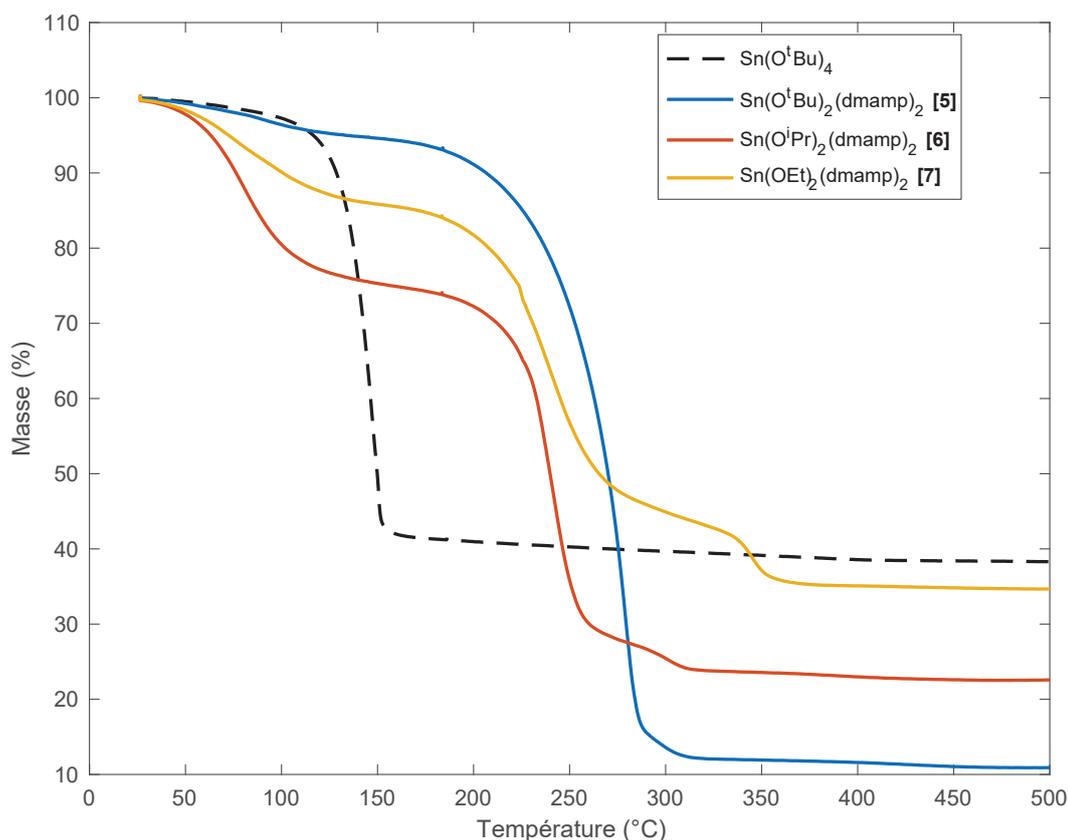


FIGURE 4.12 – Influence de la nature des groupements OR sur l'analyse thermogravimétrique de  $\text{Sn}(\text{OR})_2(\text{dmamp})_2$ .

TABLEAU 4.5 – Paramètres thermiques des composés  $\text{Sn}(\text{OR})_2(\text{dmamp})_2$  avec  $\text{R} = \text{O}^t\text{Bu}$  [5],  $\text{O}^i\text{Pr}$  [6] et  $\text{OEt}$  [7].

Groupement	Masse Molaire (g/mol)	$R_E^1$	ATG		
			Masse résiduelle (%)	Début de perte (°C)	Fin de perte (°C)
$\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$	411,16	36,7	38,2	100	160
[5]	497,3	30,3	11,7	210	300
[6]	469,2	32,1	22,6	50	310
[7]	441,2	34,2	34,7	50	360

<sup>1</sup>  $R_E$  = Valeur théorique de la masse résiduelle (en %) prévue en supposant que le précurseur se décompose totalement en  $\text{SnO}_2$ .

### Conclusions sur les précurseurs

Nous avons synthétisé dans cette partie de nouveaux précurseurs monomériques, hétéroléptiques et volatils d'étain(IV). Le comportement thermique de ces nouveaux précurseurs a été étudié afin d'évaluer leur potentiel pour des dépôts MOCVD. À la suite de

cette étude, le composé le plus volatil ( $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmamp})_2$  [5]) a été choisie pour être utilisée dans le procédé DLI-CVD pour déposer des couches minces de  $\text{SnO}_2$ .

### 4.3.3 Dépôts par DLI-CVD

Après les dépôts, nous avons procédé à l'analyse de la structure et de la morphologie des films obtenus par DLI-CVD à partir de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmamp})_2$  [5].

#### Observations macroscopiques et analyses XPS

Après dépôt, on observe clairement que la couleur des films obtenus change en fonction de l'épaisseur des films : pour une épaisseur d'une quarantaine de nanomètre, la couche est jaune or et elle devient bleuâtre pour une épaisseur d'environ soixante-dix nanomètres. Ces nuances de couleur varient sur un même substrat. Il s'agit d'une non-uniformité de l'épaisseur qui est due à la position horizontale du substrat (parallèle au flux gazeux dans la chambre de réaction).

Les analyses XPS réalisées sur les couches minces déposées à 400, 450, 500 et 550 °C nous ont permis de déterminer, par analyse des pics de photoélectrons C1s, O1s et  $\text{Sn}3d_{5/2}$ , la composition atomique en éléments carbone, oxygène et étain pour ces quatre échantillons. Les résultats obtenus (tableau 4.6) et notamment la très forte teneur en carbone est probablement due à la contamination organique liée à l'utilisation de pré-curseur organo-métallique. Un recuit post-dépôt est envisageable afin de diminuer cette proportion de carbone. Les valeurs des rapports O/Sn sont relativement élevées mais elles confirment la présence des phases SnO et/ou  $\text{SnO}_2$  sous-stœchiométriques dans les films. Il faut être néanmoins prudent puisqu'il est impossible de différencier, par cette technique, entre les états électroniques SnO et  $\text{SnO}_2$  comme on peut le voir sur la figure 4.13.

TABLEAU 4.6 – Composition chimique élémentaires des couches minces de  $\text{SnO}_2$ .

Température de dépôt (°C)	C (% at)	O (% at)	Sn (% at)	O/Sn
400	29,3	43,7	26,3	1,66
450	21,2	48,9	29,9	1,63
500	22,1	48,3	29,6	1,63
550	30	43,1	23,4	1,84
600	19,9	51,4	28,7	1,79

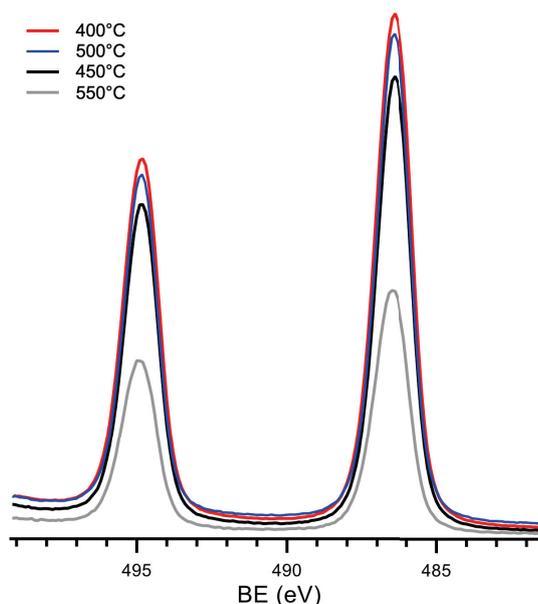


FIGURE 4.13 – Spectre XPS typiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> (pics Sn-3d).

### Analyse par diffraction X

Les diffractogrammes présentés sur la figure 4.14 révèlent la présence de deux phases. Une phase minoritaire qui correspond à la structure orthorhombique de SnO<sub>2</sub> dont le pic est visible à 24,5° (signalé par une croix). Cette phase est normalement plus difficile à fabriquer car elle est stable à des pressions et des températures relativement élevées. Quelques groupes de recherche ont quand même réussi à produire des couches minces de SnO<sub>2</sub> orthorhombiques en utilisant des techniques de dépôts sous vide à des pressions et à des températures modérément basses [17]. La phase majoritaire est la cassitérite de l'oxyde stannique (Structure rutile avec  $a = b = 4,73 \text{ \AA}$  et  $c = 3,18 \text{ \AA}$ ). Cette structure est typique des dépôts de SnO<sub>2</sub>. On observe une orientation préférentielle (200) de plus en plus marquée lorsque la température du substrat augmente. Ces résultats sont en accords avec l'équipe de Drevet ou pour des fréquences d'injection à inférieure 2 Hz il existe une orientation préférentielle suivant le plan (200) [18]. On distingue également des signaux parasites à 33° et dans la région supérieure à 60° qui sont dus au wafer de silicium <100>.

### Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage nous renseigne sur la structure des couches obtenues ainsi que sur leur topographie et l'existence des défauts structuraux possibles.

La morphologie des films obtenus est présentée sur les images suivantes. Ces films sont très homogènes, rugueux, compacts, constitués de grains dont la taille change en

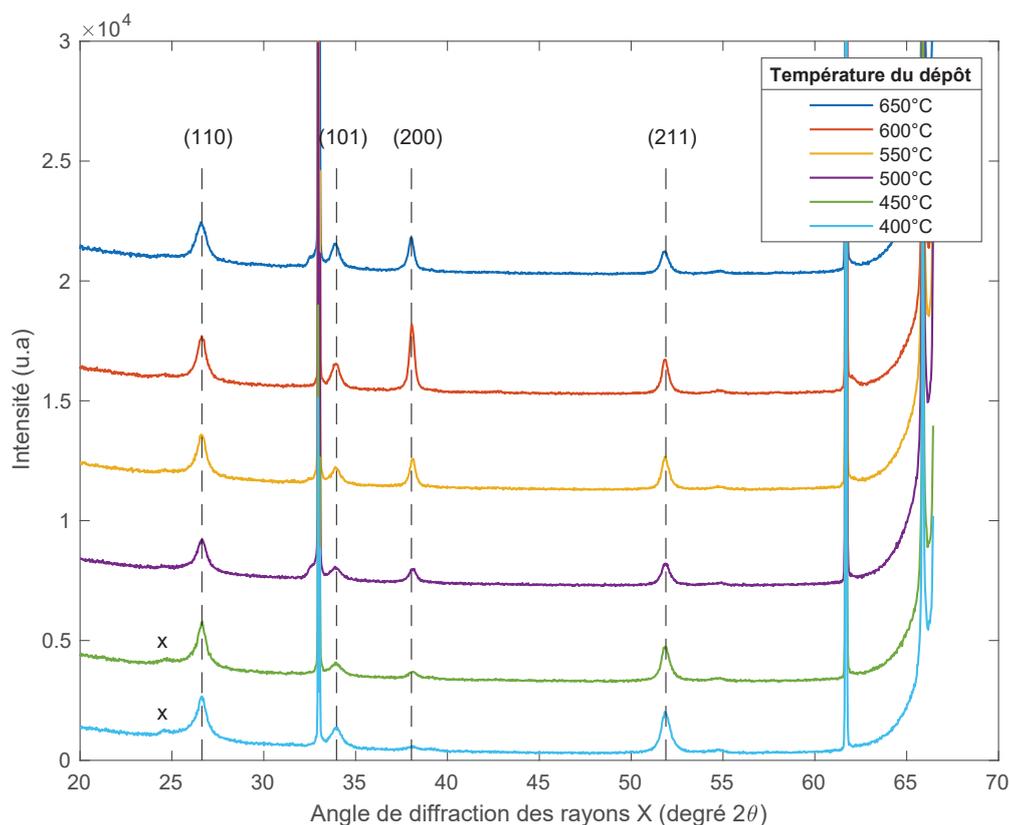


FIGURE 4.14 – Diffractogrammes RX des dépôts de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température des dépôts. La croix à 24,5° identifie la phase orthorhombique de SnO<sub>2</sub>.

fonction de la température de dépôt comme le montre le tableau 4.7. On note aussi l'absence de pores sur les figures 4.15.

### Vitesse de croissance

Le tableau 4.7 répertorie les épaisseurs ainsi que les vitesses de dépôts. La mesure des épaisseurs a été réalisée au centre du substrat avec un ellipsomètre de marque Film Sense et de modèle « FS-1 Multi-Wavelength Ellipsometer ». Ces mesures ont été confirmées par observation de la tranche du substrat en utilisant un microscope électronique à balayage.

Il a été nécessaire dans un premier temps de déterminer la vitesse de croissance en fonction de la température de dépôt. Les résultats sont reportés en fonction de l'inverse de la température sur la figure 4.16. Dans cette représentation, la courbe obtenue est une droite, ce qui signifie que la vitesse de dépôt suit une loi d'Arrhenius :

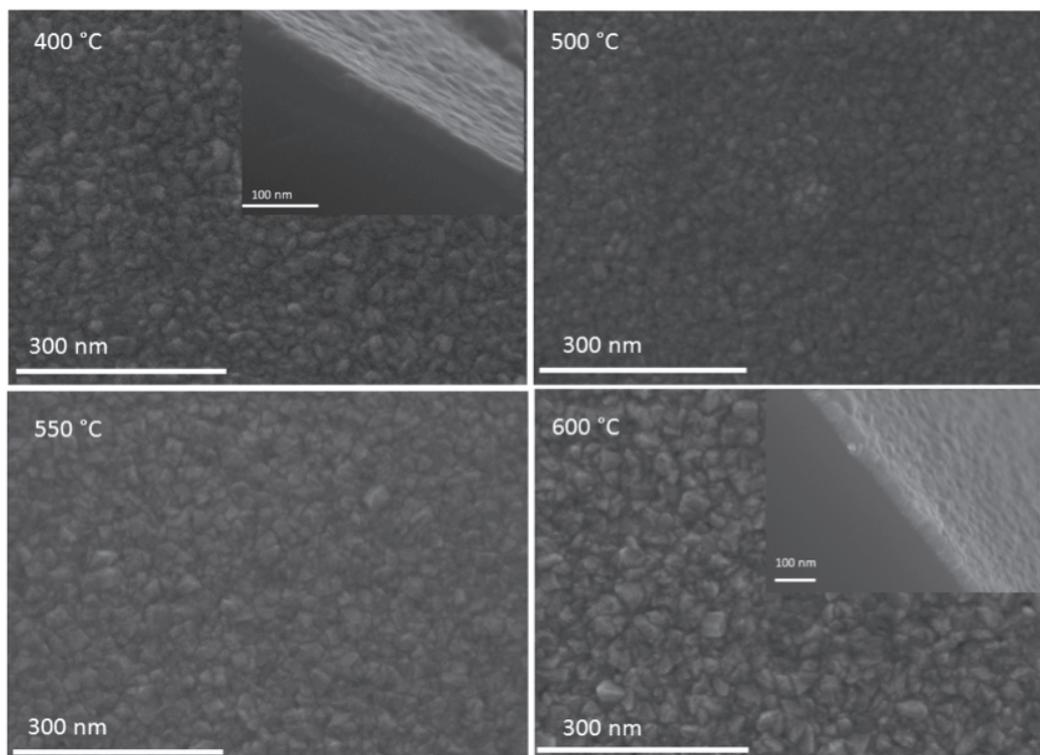


FIGURE 4.15 – Images MEB des couches minces de SnO<sub>2</sub> déposée sur Si <100> par DLI-MOCVD entre 400 et 600 °C en utilisant le précurseur Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(dmamp)<sub>2</sub> [5]. Des images en coupe transversale des films représentatifs sont montrées dans les encarts.

TABLEAU 4.7 – Épaisseur et vitesse de croissance des dépôts de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de dépôt.

Température (°C)	Épaisseur (nm)	Temps de dépôt (s)	Vitesse de croissance (nm/s)	Taille des grain (nm)
400	55,2	5400	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$14 \pm 3$
450	49,7	3600	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$16 \pm 2$
500	38,7	1800	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$19 \pm 5$
550	51,5	1800	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$23 \pm 3$
600	66,3	1800	$3,68 \cdot 10^{-2}$	$29 \pm 6$
650	47,5	1200	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$37 \pm 4$

$$V \propto \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.2)$$

Avec :

- $E_a$  l'énergie d'activation exprimée en calories ou en électron-volt
- $R$  la constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
- $T$  la température du substrat (K)

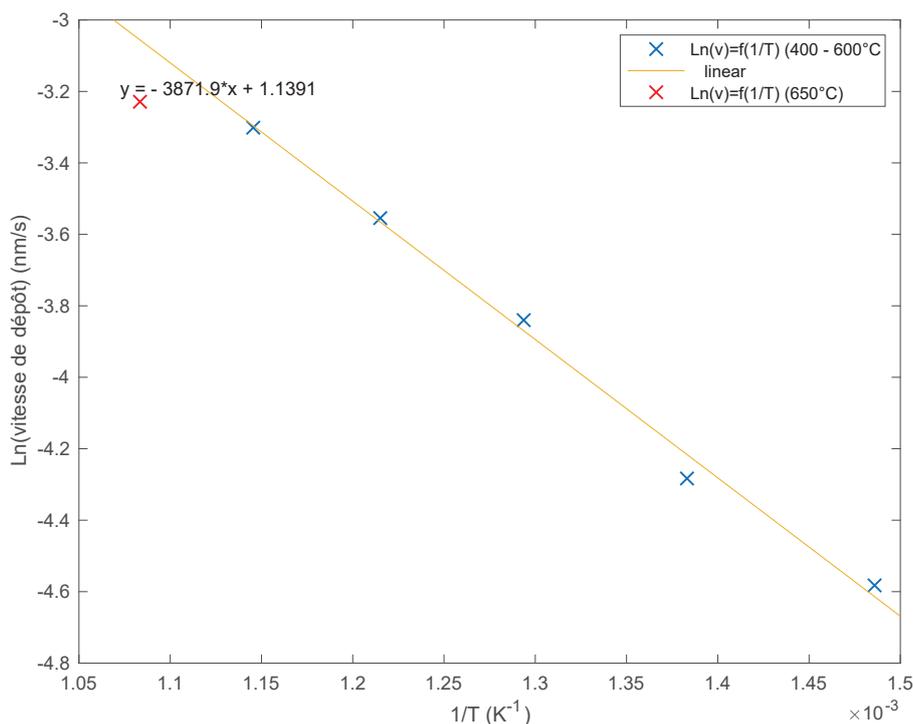


FIGURE 4.16 – Évolution de la vitesse de croissance des films de  $\text{SnO}_2$  en fonction de l'inverse de la température d'élaboration. Les autres paramètres d'élaboration utilisés sont reportés dans le tableau.

L'énergie d'activation apparente dont la valeur, déterminée à l'aide d'un ajustement linéaire, est de  $32 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (soit environ  $0,34 \text{ eV}$ ). Cette valeur est comparable à ce qui est reporté dans la littérature ( $34 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) pour le dépôt de  $\text{SnCl}_4$  sur du verre [19, 20].

L'allure de la courbe de la figure 4.16 est typique des réactions de CVD. La partie 1 (partie droite de la courbe en bleu) est une courbe croissante traduisant un régime limité par la réaction de surface. En augmentant la température, la vitesse de dépôt s'accroît. À partir de  $600 - 650^\circ\text{C}$ , nous atteignons une zone stable où la température n'influe pas sur la vitesse de dépôt, illustrée par le point rouge. La vitesse de dépôt est limitée par le transfert de masse, nous sommes dans le régime diffusionnel.

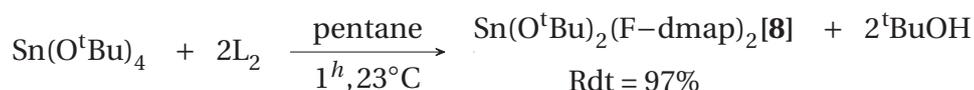
## 4.4 Les aminoalcoxydes d'étain (IV) fluorés

La nature hydrophobe des groupements fluorés peut être exploitée pour contrôler les vitesses d'hydrolyse de nombreux complexes sensibles à l'humidité, par exemple les dérivés d'alcoxydes, et ainsi concevoir des précurseurs plus stables d'un point de vue hydrolytique et donc plus faciles à manipuler [21, 22, 23]. La présence de liaisons carbone-fluor sur la liaison carbone-hydrogène conduit à une plus grande stabilité thermique. La présence de groupe CF<sub>3</sub> fortement attracteurs d'électrons en positions alpha génère un site donneur d'oxygène moins basique, rendant ces ligands bien moins π donneur que les ligands classiques. En conséquence, des complexes mono- ou faiblement nucléaires, plus solubles et plus volatils, sont généralement formés.

Dans cette partie, la synthèse et la caractérisation d'une série de composés fluorés de formules Sn(OR)<sub>4-n</sub>L<sub>n</sub> (L = F-dmap et amak et R = <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr et Et) sont décrites.

### 4.4.1 Synthèses des précurseurs

#### Synthèse du Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(F-dmap)<sub>2</sub> [8]



Dans un tube schlenk sous argon, 1,77 g de Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> (4,31 mmol) a été dissous dans 10 mL de pentane. Deux équivalents de 1,1,1-trifluoro-3-(N,N-diméthylamino)-2-propanol (1,11 g, 4,92 mmol) ont été ajoutés. Après une heure d'agitation, nous avons une solution incolore. Le pentane est ensuite évaporé en partie sous vide jusqu'à la formation d'un léger trouble puis le tube est placé à -20°C pendant 24 heures. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à obtenir des cristaux corrects. Le rendement de la réaction est de 97% (2,41 g) et le composé [8] est peu soluble dans le pentane et soluble dans le toluène.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 1,04 (s; 18H; CH<sub>3</sub><sup>t</sup>BuO), 1,65 (m; 4H; CH<sub>2</sub>-N [L<sub>2</sub>]), 2,01 (s; 12H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N [L<sub>2</sub>]) et 3,76 (m; 2H; CH [L<sub>2</sub>]).

RMN <sup>13</sup>C - découplé du <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 31,95 (s; 6C; CH<sub>3</sub><sup>t</sup>BuO), 45,27 (s; 4C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [L<sub>2</sub>]), 58,30 (s; 2C; N(CH<sub>2</sub>) [L<sub>2</sub>]), 67,36 (quadruplet; <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 120 Hz [L<sub>2</sub>]), 71,15 (s; 2C; C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>t</sup>BuO) et 127,80 (triplet; <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 1120 Hz [L<sub>2</sub>]).

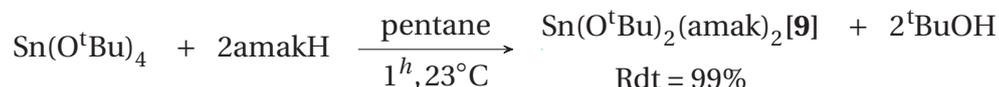
RMN <sup>19</sup>F (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = -78,46

RMN <sup>119</sup>Sn (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = -546 (s; Sn hexacoordiné) et -553 (s; Sn hexacoordiné). Le carbone en alpha de la fonction alcool du ligand étant asymétrique, la présence de plusieurs isomères est possible.

FT-IR (KBr-Nujol, cm<sup>-1</sup>) : ν = 3563 (w), 2367 (vw), 2247 (vw), 1920 (vw), 1297 (s) (CH<sub>3</sub> tertibutyle, déformation dans le plan symétrique), 1257 (s) (élongation C-F), 1156 (s)

(élongation C-O, alcool primaire), 993 (s) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 913 (s) (CH<sub>3</sub> rocking), 839 (s), 798 (s), 770 (s), 625 (s), 551 (m) (élongation Sn-O), 465 (s) (élongation Sn-O), 424 (m) (élongation Sn-O).

### Synthèse du Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(amak)<sub>2</sub> [9]



Dans un tube schlenk sous argon, 1,01 g de Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> (2,46 mmol) a été dissous dans 10 mL de pentane. Deux équivalents de amakH (1,11 g, 4,92 mmol) ont été ajoutés. Après une heure d'agitation, nous avons une solution incolore. Le pentane est ensuite évaporé en partie sous vide jusqu'à la formation d'un léger trouble puis le tube est placé à -20°C pendant 24 heures. Après 24 heures, on observe la formation de cristaux dont la morphologie ressemble à des aiguilles. Le rendement de la réaction est de 99% et le composé [9] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 1,37 (s; 18H; CH<sub>3</sub> <sup>t</sup>BuO), 2,30 (s; 12H; CH<sub>3</sub> amak) et 2,58 (s; 4H; NCH<sub>2</sub> amak).

RMN <sup>13</sup>C - découplé du <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 33,8 (s; 6C; CH<sub>3</sub> <sup>t</sup>BuO), 49,1 (s; 4C; CH<sub>3</sub> amak), 57,2 (s; 2C; NCH<sub>2</sub> amak) et 72,9 (s; 2C; C <sup>t</sup>BuO).

RMN <sup>19</sup>F (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = -76,5

RMN <sup>119</sup>Sn (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = -601 (s; Sn hexacoordiné).

FT-IR (KBr-Nujol, cm<sup>-1</sup>) : ν = 2857 (s), 2712 (w), 2379 (w), 2367 (w), 2263 (w), 2135 (w), 1716 (m), 1459 (s), 1378 (s) (élongation C-F), 985 (m) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 898 (m) (CH<sub>3</sub> rocking), 782 (m), 776 (m), 726 (m), 695 (m), 648 (w), 558 (m) (élongation Sn-O), 476 (m) (élongation Sn-O), 463 (m).

Afin de connaître la structure cristalline du complexe formé, les monocristaux ont été analysés par diffraction des rayons X. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés sur la figure 4.17. Les longueurs et angles importants des liaisons sont résumés dans le tableau 4.8. Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C à température ambiante sont cohérents avec la structure moléculaire proposée.

À la vue de cette structure, on peut affirmer que le complexe formé est mononucléaire avec une géométrie octaédrique déformée autour de l'atome d'étain (IV). Le précurseur contient deux ligands bidentates chélatants (amak) dans une configuration cis.

Au niveau du complexe [9], les angles de chélation N1-Sn1-O1 et N2-Sn1-O2 sont respectivement de 74,5° et 75,2°. Cet éloignement par rapport à l'angle octaédrique idéal de 90° est due à la faible flexibilité du squelette du ligand. Néanmoins, cette valeur pour l'angle

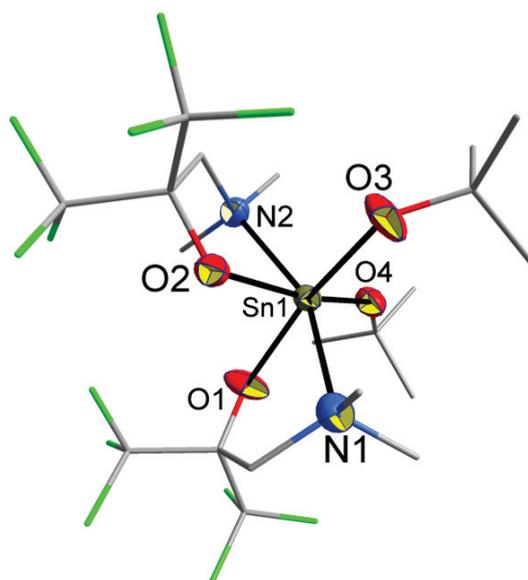


FIGURE 4.17 – Vue en perspective de la structure [9]. Les ellipsoïdes sont réglés sur une probabilité de 50% et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

de chélation est similaire aux résultats précédents. D'autres caractéristiques du système peuvent être déduites de l'analyse structurale. Ces données sont répertoriées dans le tableau 4.8. On peut également noter que les longueurs des liaisons Sn-N sont en moyenne de 2,30 Å et sont légèrement plus longues que celle des liaisons Sn-O (2,01 Å).

Les distances Sn1-O1 et Sn1-O2 (respectivement 2,048 Å et 2,070 Å) sont beaucoup plus longues que les liaisons Sn-O du composé  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  (environ 1,947 Å [24]). Cette caractéristique montre une plus faible interaction entre le cation  $\text{Sn}^{4+}$  et l'atome d'oxygène du ligand amak. On peut également noter que les distances Sn-O du ligand amak sont plus grandes que les liaisons Sn-O du ligand dmae. Cette effet peut être dû à l'effet inductif attracteur des groupements trifluorométhyles sur le carbone en  $\alpha$  du ligand amak. En diminuant la densité électronique au niveau de l'oxygène, on augmente la distance de la liaison Sn-O. L'effet attracteur des électrons des groupements trifluorméthyles du ligand amak provoque un déficit en électrons au centre du métal et favorise ainsi la formation d'une interaction métal-OR légèrement plus forte, comme l'indique la distance Sn-O (alkoxo) légèrement plus courte (1,97 Å) par rapport à 1,99 Å dans le cas de l'utilisation d'un ligand non fluoré (dmae). De même, la taille plus grande des groupements trifluorométhyles dans le ligand amak fait que les deux groupements alkoxo sont moins espacés (O3-Sn-O4 : 91,3-91,7° que ceux trouvés dans la structure  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmae})_2$  (97,9°)).

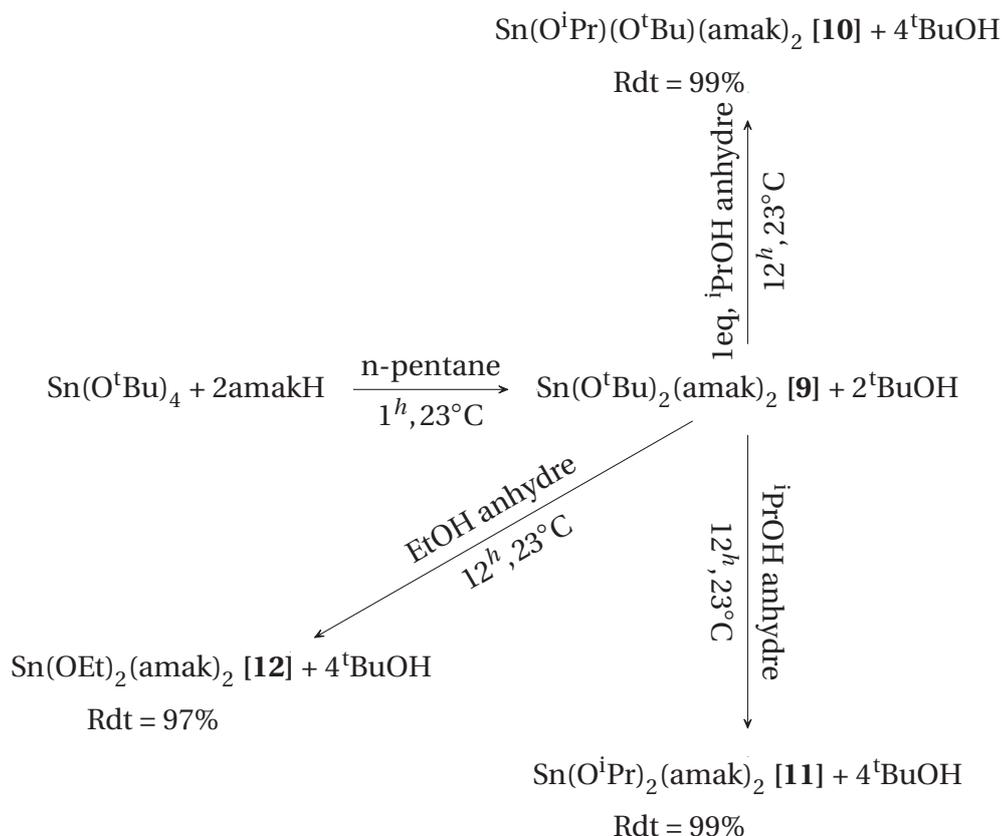
TABLEAU 4.8 – Donnée structurale du complexe [9] après diffraction des rayons X sur monocristal.

Longueurs de liaison (Å)	Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (amak) <sub>2</sub> [9]
Sn-N1	2,317(7)
Sn-N2	2,299(7)
Sn-O1	2,048(5)
Sn-O2	2,070(5)
Sn-O3	1,974(5)
Sn-O4	1,967(6)
Angles (°)	
N1-Sn1-O1	74,5(2)
N2-Sn1-O2	75,2(2)
O3-Sn1-O4	91,3(2)

TABLEAU 4.9 – Données cristallographiques et d'affinement du complexe [9]

Composé	Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (amak) <sub>2</sub> [9]
Formule empirique	SnC <sub>20</sub> H <sub>34</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Masse molaire	713,16
Structure cristallographique	Orthorhombic
Groupe d'espace	Pbca
a (Å)	16,198(0)
b (Å)	11,949(1)
c (Å)	28,562(3)
V (Å <sup>3</sup> )	5528,3(9)
Z	8
μ (mm <sup>-1</sup> )	1,034
Température (K)	100
Réflexions mesurées	28080
Réflexions indépendantes (R <sub>int</sub> )	6989
Données / restrictions / paramètres	5254/153/390
Qualité de l'ajustement	1,03
R[F <sup>2</sup> > 2σ (F <sup>2</sup> )]	0,092
wR (F <sup>2</sup> )	0,264
Densité électronique résiduelle (e.Å <sup>-3</sup> )	-2,75 to 1,72
CCDC No.	

Synthèse du  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})(\text{amak})_2$  [10], du  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{amak})_2$  [11] et du  $\text{Sn}(\text{OEt})_2(\text{amak})_2$  [12]



$\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})(\text{amak})_2$  [10] - On dissout 1,01 g de [9] dans un équivalent d'isopropanol anhydre et après une heure d'agitation, nous obtenons une solution incolore. Le pentane est ensuite évaporé en partie sous vide jusqu'à la formation d'un léger trouble puis le tube est placé à  $-20^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Après 24 heures, on observe la formation de cristaux. Le rendement de la réaction est de 99% (1,70 g) et le composé [10] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ , ppm) :  $\delta = 1,04$  (s; 9H;  $\text{CH}_3$   $^t\text{BuO}$ ),  $1,20$  (d; 6H;  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$   $^i\text{PrO}$ ),  $1,64$  (s; 12H;  $\text{CH}_3$  amak),  $2,29$  (s; 4H;  $\text{NCH}_2$  amak) et  $4,42$  (s; 2H;  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}$   $^i\text{PrO}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  - découplé du  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ , ppm) :  $\delta = 27,8$  (s; 2C;  $\text{CH}_3$   $^i\text{PrO}$ ),  $31,6$  (s; 3C;  $\text{CH}_3$   $^t\text{BuO}$ ),  $46,0$  (s; 4C;  $\text{CH}_3$  amak),  $57,4$  (s; 2C;  $\text{NCH}_2$  amak),  $66,2$  (s; 1C;  $\text{CH}$   $^i\text{PrO}$ ) et  $66,4$  (s; 1C;  $\text{CH}_2$   $^t\text{BuO}$ ).

RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ , ppm) :  $\delta = -78,4$

RMN  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ , ppm) :  $\delta = -574$  (s; Sn hexacoordiné).

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 2728$  (s),  $2673$  (w),  $2359$  (w),  $2335$  (w),  $1716$  (m),  $1452$  (s),  $1378$  (s),  $1291$  (w) (élongation C-F),  $1232$  (w),  $1226$  (w),  $1162$  (w),  $1013$  (w),  $985$  (m) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique),  $889$  (w) ( $\text{CH}_3$  rocking),  $840$  (w),  $740$  (w),  $725$  (s),  $685$  (m),  $594$  (w),  $561$  (w),  $557$  (w) (élongation Sn-O).

Afin de connaître la structure cristalline du complexe formé, les monocristaux ont été analysés par diffraction des rayons X. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogène et les

molécules de solvant ne sont pas représentés sur la figure 4.18. Les longueurs et angles importants des liaisons sont résumés dans le tableau 4.10. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  à température ambiante sont cohérents avec les structures moléculaires proposées.

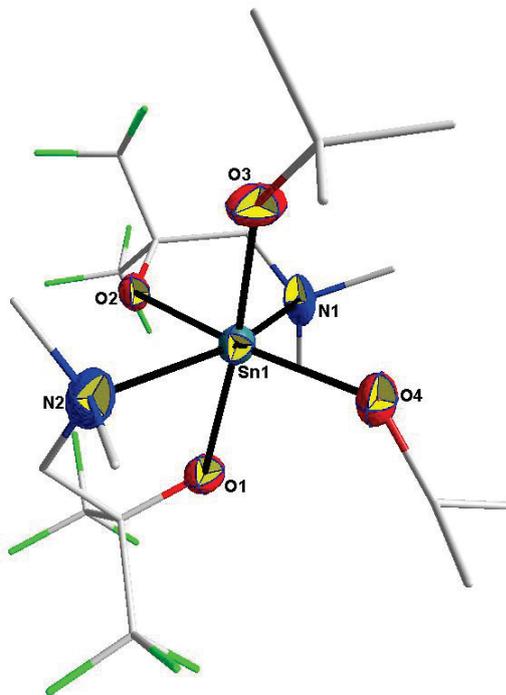


FIGURE 4.18 – Vue en perspective de la structure [10]. Les ellipsoïdes sont réglés sur une probabilité de 50% et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

À la vue de cette structure, on peut affirmer que le complexe formé est mononucléaire avec une géométrie octaédrique déformée autour de l'atome d'étain (IV). Le précurseur contient deux ligands bidentates chélatants (amak) dans une configuration cis.

On peut noter que le changement d'un groupement  $\text{O}^t\text{Bu}$  par un groupement  $\text{O}^i\text{Pr}$  a entraîné une diminution des paramètres de la maille ainsi que volume. Par ailleurs l'angle de liaison  $\text{O1-Sn1-O3}$  est légèrement plus petit pour le composé [10] que pour le composé [9].

$\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{amak})_2$  [11] - On dissout 0,61 g de [9] un excès d'isopropanol anhydre et on laisse sous agitation pendant 12 heures à température ambiante. Le pentane est ensuite évaporé en partie sous vide jusqu'à la formation de petit cristaux blanc puis le tube est placé à  $-20^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Après 24 heures, on observe la formation de cristaux en forme d'aiguilles. Malheureusement, la structure n'a pas été déterminée avec précision et un doute subsiste quand à la configuration cis ou trans des ligands. Le rendement de

TABLEAU 4.10 – Données structurales du complexe [10] après diffraction des rayons X sur monocristal.

Longueurs de liaison (Å)	Sn(O <sup>t</sup> Bu)(O <sup>i</sup> Pr)(amak) <sub>2</sub> [10]
Sn-N1	2,268(7)
Sn-N2	2,297(7)
Sn-O1	2,034(5)
Sn-O2	2,063(5)
Sn-O3	1,985(6)
Sn-O4	1,968(5)
Angles (°)	
N1-Sn1-O1	75,7(2)
N2-Sn1-O2	75,5(3)
O3-Sn1-O4	91,7(3)
O1-Sn1-O3	89,7(2)

TABLEAU 4.11 – Données cristallographiques et d'affinement du complexe [10]

Composé	Sn(O <sup>t</sup> Bu)(O <sup>i</sup> Pr)(amak) <sub>2</sub> [10]
Formule empirique	SnC <sub>19</sub> H <sub>32</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Masse molaire	699,14
Structure cristallographique	Orthorhombic
Groupe d'espace	Pbca
a (Å)	16,078(5)
b (Å)	11,940(5)
c (Å)	28,174(5)
V (Å <sup>3</sup> )	5409(3)
Z	8
μ (mm <sup>-1</sup> )	1,06
Température (K)	100
Réflexions mesurées	25581
Réflexions indépendantes (R <sub>int</sub> )	6775
Données / restrictions / paramètres	5499/802/344
Qualité de l'ajustement	0,98
R[F <sup>2</sup> > 2σ (F <sup>2</sup> )]	0,078
wR (F <sup>2</sup> )	0,193
Densité électronique résiduelle (e.Å <sup>-3</sup> )	-2,37 to 2,87
CCDC No.	

la réaction est de 99% (1,0 g) et le composé [11] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = 1,21$  (d; 12H;  $J = 5,96$  Hz,  $\text{CH}_3$   $^i\text{PrO}$ ), 1,65 (s; 12H;  $\text{CH}_3$  amak), 2,28 (s; 4H;  $\text{NCH}_2$  amak) et 4,43 (s; 2H;  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}$   $^i\text{PrO}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  - découplé du  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = 27,8$  (s; 4C;  $\text{CH}_3$   $^i\text{PrO}$ ), 46,0 (s; 4C;  $\text{CH}_3$  amak), 57,3 (s; 2C;  $\text{NCH}_2$  amak) et 66,2 (s; 2C;  $\text{CH}$   $^i\text{PrO}$ ).

RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = -78,4$

RMN  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = -552$  (s; Sn hexacoordiné).

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 2723$  (w), 2669 (vw), 1715 (s), 1459 (s), 1377 (s), 1299 (w) (élongation C-F), 1170 (w), 1162 (w), 1014 (vw) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 748 (vw) ( $\text{CH}_3$  rocking), 722 (m), 558 (vw) (élongation Sn-O).

$\text{Sn}(\text{OEt})_2(\text{amak})_2$  [12] - On dissout 0,58 g de [9] dans un excès d'éthanol anhydre et on laisse sous agitation pendant 12 heures à température ambiante. Le pentane est ensuite évaporé sous vide et on observe la formation d'un liquide jaune visqueux. Nous n'avons pas réussi à obtenir de monocristaux sur ce composé. Le rendement de la réaction est de 97% (0,89 g) et le composé [12] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = 1,12$  (s; 12H;  $\text{CH}_3$  amak), 1,20 (t; 6H;  $J = 4,48$  Hz,  $\text{CH}_3$  EtO), 2,61 (s; 4H;  $\text{NCH}_2$  amak) et 3,99 (s; 4H;  $J = 6,6$  Hz,  $\text{CH}_2$  EtO).

RMN  $^{13}\text{C}$  - découplé du  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = 31,6$  (s; 2C;  $\text{CH}_3$  EtO), 46,1 (s; 4C;  $\text{CH}_3$  amak), 57,6 (s; 2C;  $\text{NCH}_2$  amak) et 61,9 (s; 2C;  $\text{CH}_2$  EtO).

RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = -78,53$

RMN  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = -532$  (s; Sn hexacoordiné).

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 2725$  (w), 1927 (m), 1709 (m), 1446 (w), 1384 (w), 1271 (w) (élongation C-F), 1233 (w), 1197 (w), 1058 (w) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 1039 (w), 987 (w), 881 (w), 779 (w) ( $\text{CH}_3$  rocking), 696 (w), 693 (w) (élongation Sn-O).

#### 4.4.2 Évaluation des propriétés thermiques

Comme pour les précédents précurseurs, nous allons étudier les caractéristiques thermiques des composés synthétisés.

#### Étude de la nature de l'aminoalcool sur les propriétés thermiques de $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{L})_2$

La figure 4.19 représente l'évolution de la masse des deux précurseurs en fonction de la température. Les poids moléculaires et les paramètres thermiques des composés sont listés dans le tableau 4.12. L'ajout d'un groupement  $\text{CF}_3$  en alpha de la fonction alcool sur

le ligand permet d'augmenter la stabilité thermique par rapport au composé de référence  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ . Cette amélioration de la stabilité thermique peut être due à l'augmentation du nombre de liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les précurseurs. Bien que la stabilité thermique soit améliorée, on observe une mauvaise décomposition du précurseur avec une masse résiduelle expérimentale supérieure à la masse résiduelle théorique attendue. L'ajout de deux groupements  $\text{CF}_3$  en alpha de la fonction alcool sur le ligand permet d'augmenter nettement la volatilité du précurseur tout en conservant une bonne stabilité thermique. L'augmentation des atomes de fluor permet d'avoir des molécules avec une « enveloppe » chargée négativement. Elles vont se repousser et diminuer ainsi les forces de cohésion dans le solide.

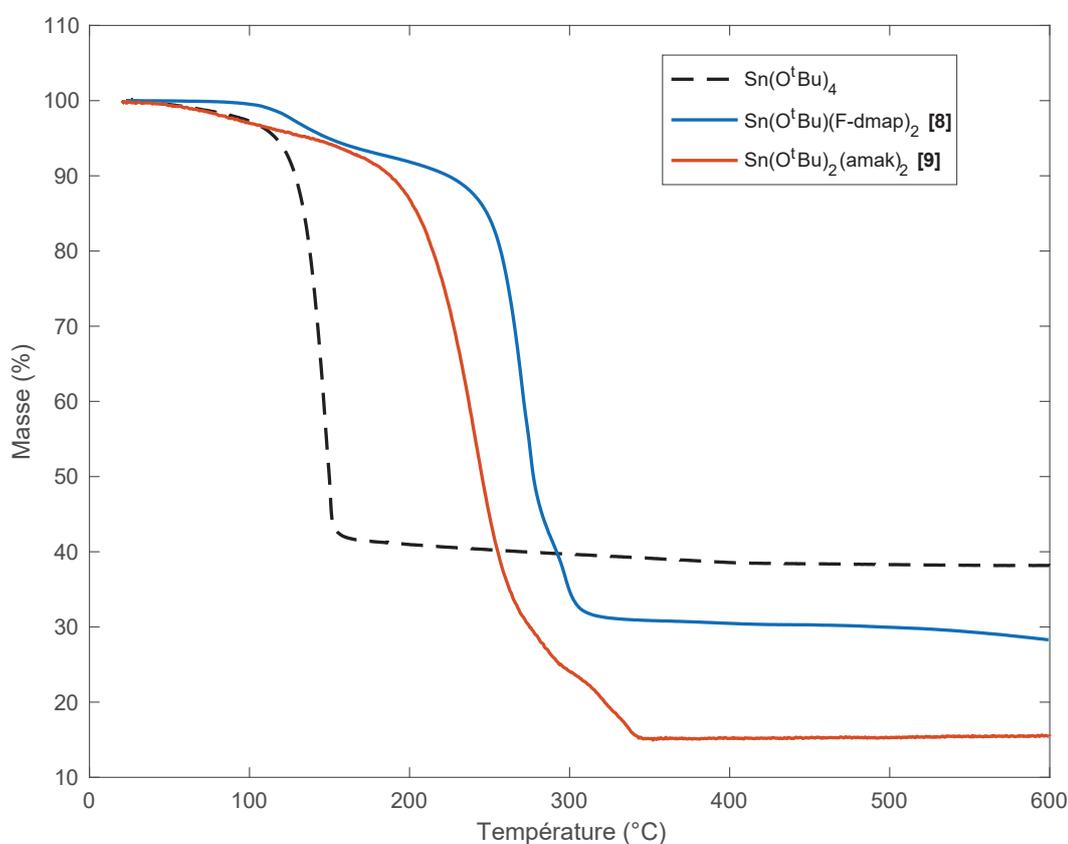


FIGURE 4.19 – Influence de la nature de l'aminoalcool sur l'analyse thermogravimétrique de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{L})_2$ .

TABLEAU 4.12 – Paramètres thermiques des composés  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{L})_2$  avec  $\text{L} = \text{F-dmap}$  [8] et  $\text{amak}$  [9].

Groupement	Masse Molaire (g/mol)	$R_E^1$	ATG		
			Masse résiduelle (%)	Début de perte (°C)	Fin de perte (°C)
$\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$	411,16	36,7	38,2	100	160
[8]	577,2	26,1	30,18	105	320
[9]	713,2	21,1	15,5	180	350

<sup>1</sup>  $R_E$  = Valeur théorique de la masse résiduelle (en %) prévue en supposant que le précurseur se décompose totalement en  $\text{SnO}_2$ .

### Étude des groupements alcoxydes sur les propriétés thermiques de $\text{Sn}(\text{L})_2(\text{amak})_2$

La figure 4.20 représente l'évolution de la masse des précurseurs en fonction de la température. Les poids moléculaires et les paramètres thermiques des composés sont listés dans le tableau 4.13. L'étude du précurseur  $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{amak})_2$  [11] est la plus simple du fait que la masse résiduelle et expérimentale est identique. Pour ce précurseur, on observe deux pertes de masse. La première de plus de 65% correspond à la perte des groupements  $\text{amak}$ . La deuxième perte de masse vers 260°C correspond à la perte des ligands  $\text{O}^i\text{Pr}$  et à la formation de  $\text{SnO}_2$ .

On remarque également une augmentation de la volatilité lorsque l'encombrement stérique des groupements OR augmente. L'augmentation des groupements  $\text{CH}_3$  entraîne un effet inductif donneur et diminue le caractère ionique de la liaison métal-oxygène.

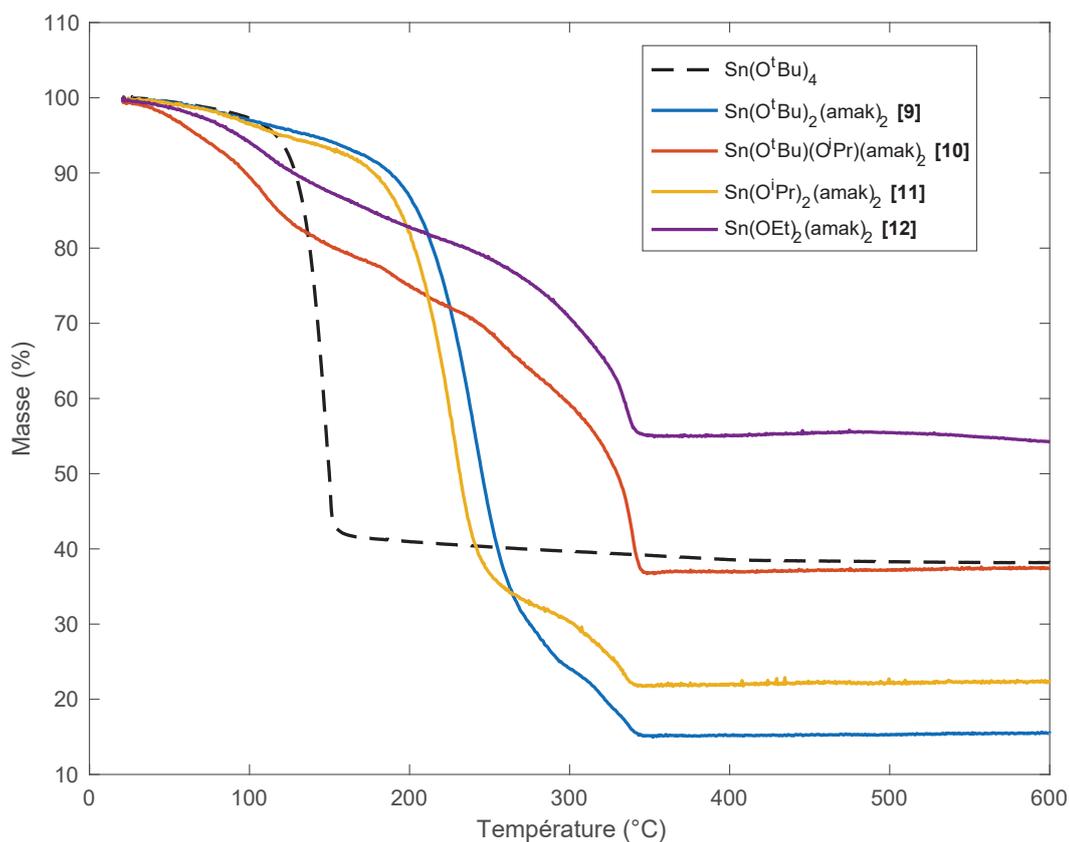


FIGURE 4.20 – Influence de la nature des groupements OR sur l'analyse thermogravimétrique de Sn(OR)<sub>2</sub>(amak)<sub>2</sub>.

TABEAU 4.13 – Paramètres thermiques des composés Sn(OR)<sub>2</sub>(amak)<sub>2</sub> avec R = O<sup>t</sup>Bu [9], O<sup>i</sup>Pr + O<sup>t</sup>Bu [10], O<sup>i</sup>Pr [11] et OEt [12].

Groupement	Masse Molaire (g/mol)	R <sub>E</sub> <sup>1</sup>	ATG		
			Masse résiduelle (%)	Début de perte (°C)	Fin de perte (°C)
Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	411,16	36,7	38,2	100	160
[9]	713,2	21,1	15,5	180	350
[10]	699,2	21,5	37,4	50	350
[11]	685,1	22,0	22,7	180	350
[12]	657,1	22,9	54,2	60	350

<sup>1</sup> R<sub>E</sub> = Valeur théorique de la masse résiduelle (en %) prévue en supposant que le précurseur se décompose totalement en SnO<sub>2</sub>.

## Conclusions sur les précurseurs

Nous avons synthétisé dans cette partie de nouveaux précurseurs monomériques, hétéroléptiques et volatils d'étain (IV) fluorés. Le comportement thermique de ces nouveaux précurseurs a été étudié afin d'évaluer leur potentiel pour des dépôts MOCVD. À la suite de cette étude, le composé le plus volatil ( $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{amak})_2$  [9]) a été choisi pour être utilisé dans le procédé DLI-CVD pour déposer des couches minces de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ .

### 4.4.3 Dépôts par DLI-CVD

Après les dépôts, nous avons procédé à l'analyse de la structure et de la morphologie des films obtenus par DLI-CVD à partir de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{amak})_2$  [9].

#### Observations macroscopiques et analyses XPS

Après dépôt, on observe clairement que la couleur des films obtenus change en fonction de l'épaisseur des films : pour une épaisseur d'une quarantaine de nanomètre, la couche est jaune or et elle devient violette pour une épaisseur d'environ soixante nanomètres. Ces nuances de couleur varient sur un même substrat. Il s'agit d'une non-uniformité de l'épaisseur qui est due à la position horizontale du substrat (parallèle au flux gazeux dans la chambre de réaction).

Afin de détecter une contamination au fluor des films, le professeur Christophe VALLÉE du CEA de Grenoble nous a analysé par XPS deux films déposés à 600 et 700°C. La figure 4.21 montre le spectre XPS à haute résolution de la région F-1s pris à la surface du film déposé à 600°C. Aucun signal pour le fluor n'est observé. Cela indique que les atomes de fluor ont été complètement éliminés pendant le processus de dépôt.

La figure 4.22 montre le spectre XPS à haute résolution de la région F-1s pris à la surface du film déposé à 700°C. On observe un signal pour le fluor à 684 eV. La présence d'un seul pic à 684 eV pourrait être attribuée à une liaison de type Sn-F. En effet, les spectres théoriques de  $\text{SnF}_2$  et  $\text{SnF}_4$  obtenus dans la littérature montrent la présence (pour les deux composés) d'un pic à cette énergie alors qu'un pic symétrique et centré à 688,5 eV indique une liaison C-F [25, 26].

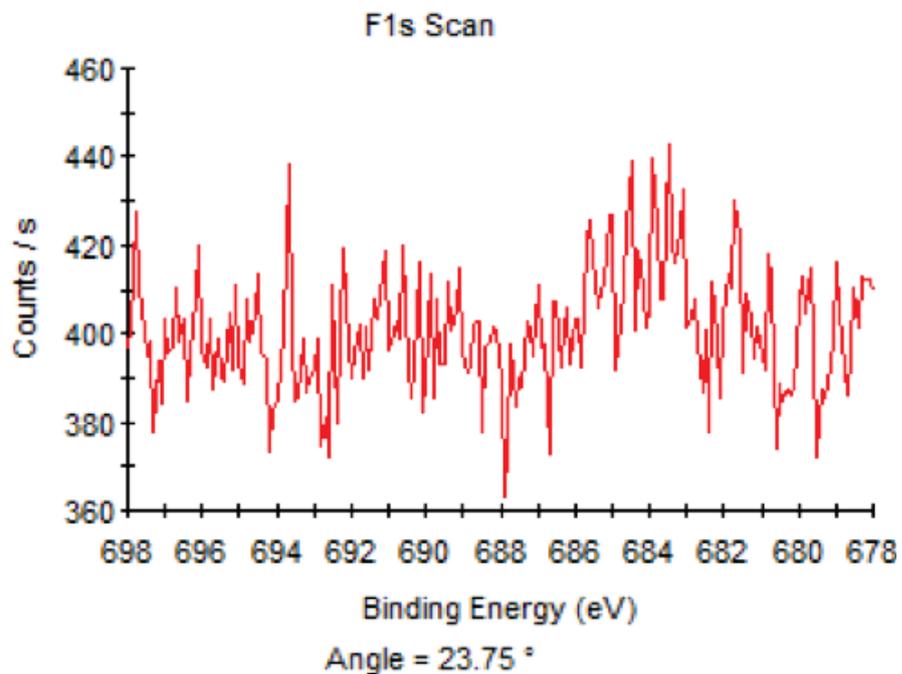


FIGURE 4.21 – Spectre XPS de la région F-1s pour le film déposé à 600°C.

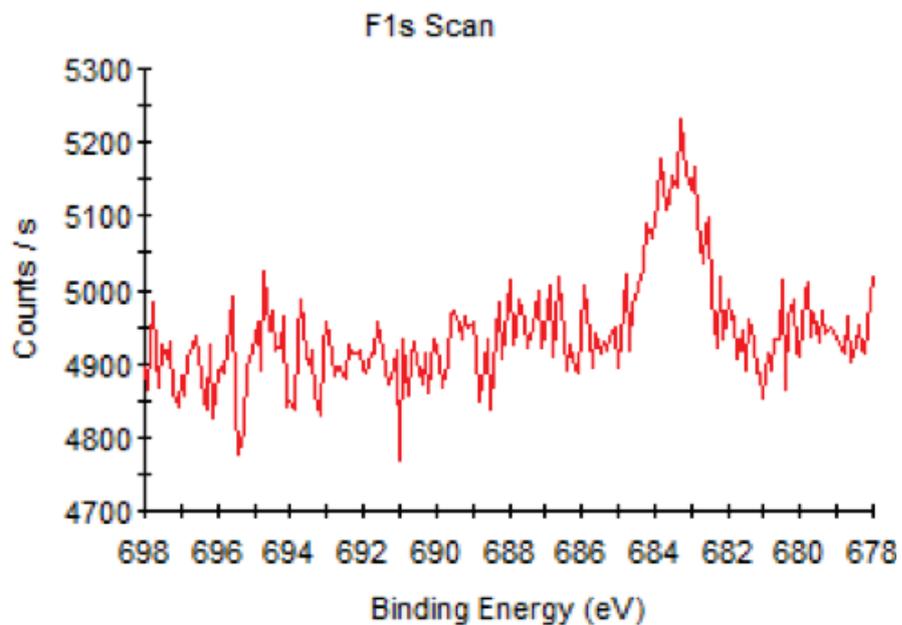


FIGURE 4.22 – Spectre XPS de la région F-1s pour le film déposé à 700°C.

## Analyse par diffraction X

Les diffractogrammes présentés sur la figure 4.23 révèlent que l'unique phase détectée est la cassitérite de l'oxyde stannique. Ils présentent tous une orientation préférentielle (200). Il a été rapporté dans la thèse de Jérôme Garnier que le dopage au fluor peut influencer l'allure du diffractogramme [20]. Par exemple, le pic (110) diminue avec l'augmentation de fluor tandis que le pic (101) apparaît. Ces résultats confirment les analyses XPS avec la détection de fluor pour le dépôt réalisé à 700°C.

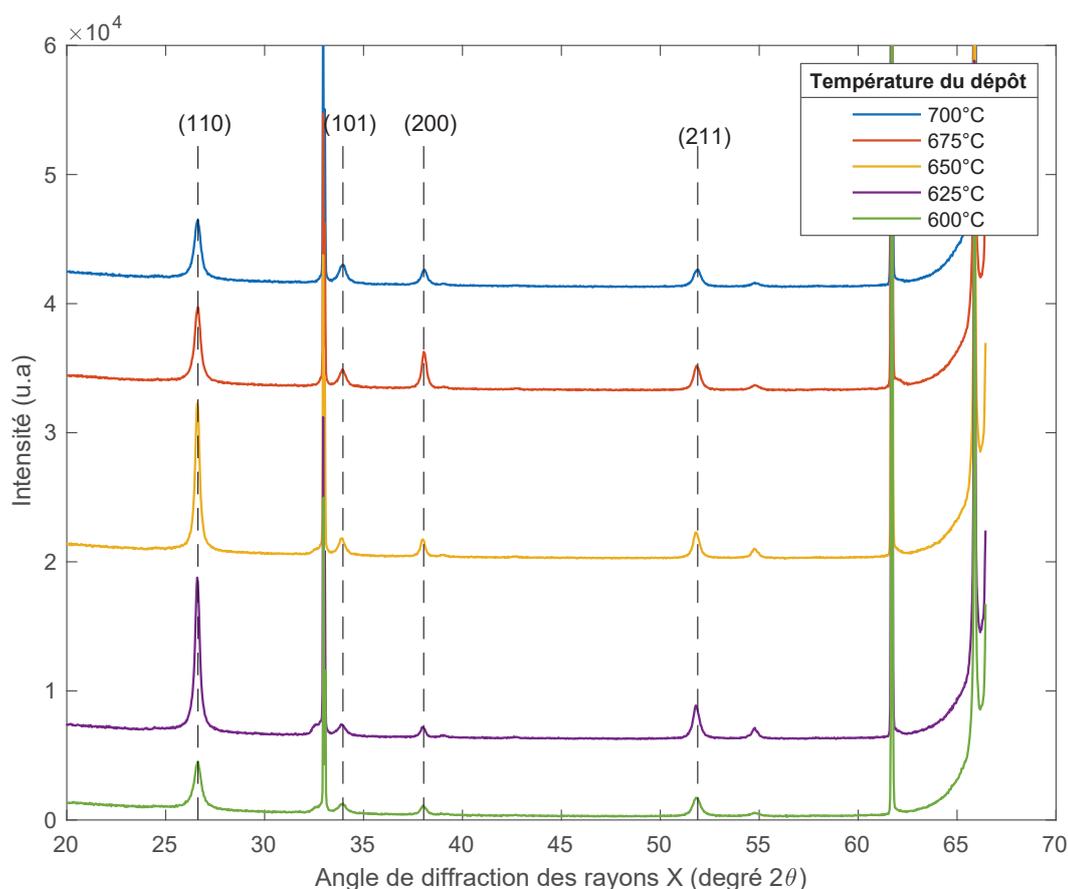
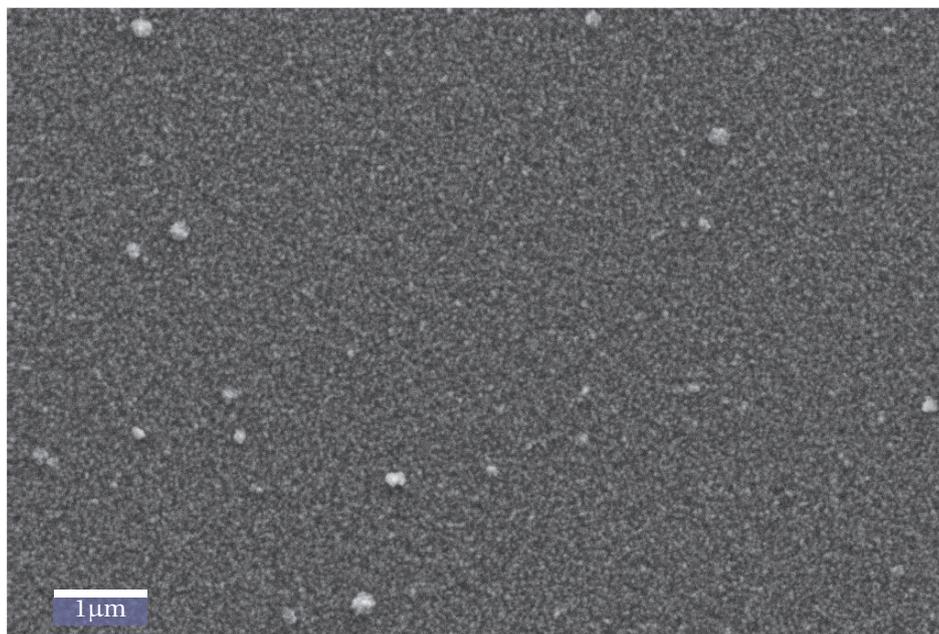


FIGURE 4.23 – Diffractogrammes des dépôts de SnO<sub>2</sub>:F en fonction de la température de dépôts.

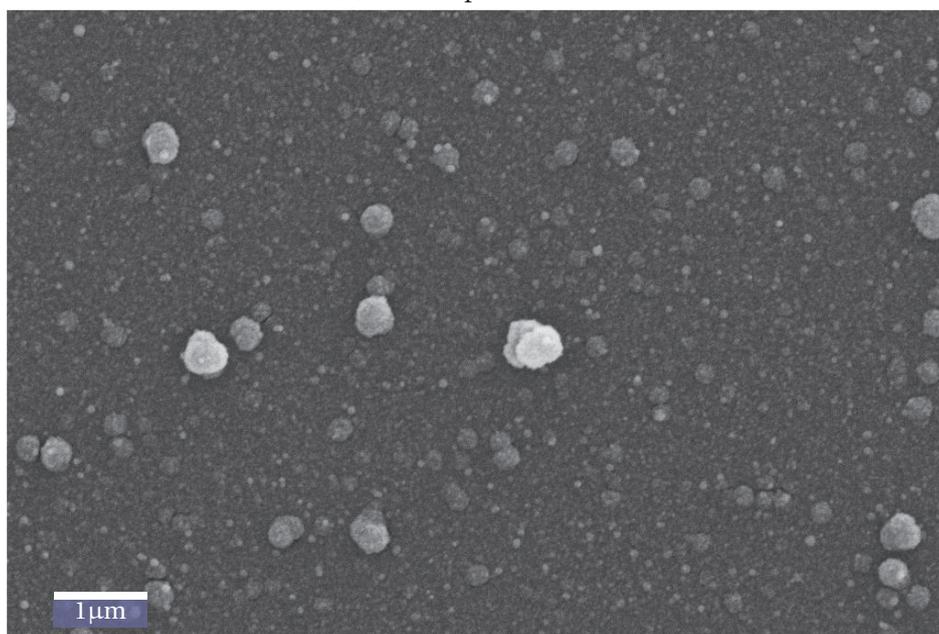
## Microscope électronique à balayage

Des images prises au MEB ont été réalisées pour les échantillons déposés à 600 et 700°C. Dans les deux cas, la surface des films est composée de grains sphériques dont la taille change en fonction de la température de dépôt comme le montre la tableau 4.14. On observe sur la figure 4.24 la présence d'îlots sphériques de diamètre compris entre 170 et 450 nm en surface du film. Le nombre et la taille des grains augmentent lorsque la température de dépôt augmente. Ce phénomène est attribué à une réaction des précurseurs

dans la phase gazeuse. Une partie des produits de réaction est emportée par le gaz vecteur et une autre tombe sur la surface du substrat, formant les différents grains.



(a) Film déposé à 600°C.



(b) Film déposé à 700°C.

FIGURE 4.24 – Images MEB des films de TiO<sub>2</sub>:F déposé à 600 et 700°C à partir du précurseur [9].

### **Vitesse de croissance**

Le tableau 4.14 répertorie les épaisseurs ainsi que les vitesses de dépôts. La mesure des épaisseurs a été réalisée au centre du substrat avec un ellipsomètre de marque Film Sense et de modèle « FS-1 Multi-Wavelength Ellipsometer ».

TABLEAU 4.14 – Épaisseur et vitesse de croissance des dépôts de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de dépôt.

Température (°C)	Épaisseur (nm)	Temps de dépôt (s)	Vitesse de croissance (nm/s)	Taille des grain (nm)
600	40	2400	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$27 \pm 5$
625	66	2400	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$36 \pm 6$
650	55	1800	$3,05 \cdot 10^{-2}$	$44 \pm 4$
675	70	1500	$4,66 \cdot 10^{-2}$	$50 \pm 6$
700	60	1200	$5 \cdot 10^{-2}$	$55 \pm 3$

Il a été nécessaire dans un premier temps de déterminer la vitesse de croissance en fonction de la température de dépôt. Les résultats sont reportés en fonction de l'inverse de la température sur la figure 4.25. Dans cette représentation, la courbe obtenue est une droite, ce qui signifie que la vitesse de dépôt suit une loi d'Arrhenius.

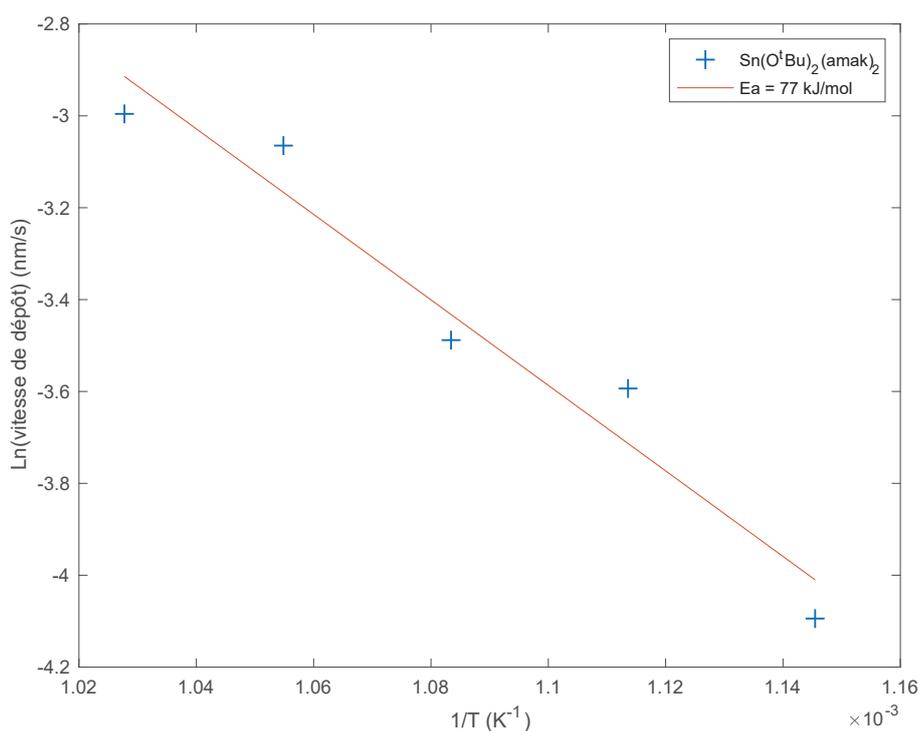


FIGURE 4.25 – Évolution de la vitesse de croissance des films de SnO<sub>2</sub> :F en fonction de l'inverse de la température de dépôt.

L'énergie d'activation apparente dont la valeur, déterminée à l'aide d'un ajustement linéaire, est de 77 kJ.mol<sup>-1</sup> (soit environ 0,80 eV). Cette valeur est beaucoup plus élevée que l'énergie d'activation obtenue avec le précurseur Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(dmamp)<sub>2</sub>. Cette réaction

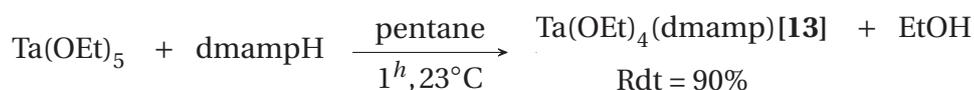
dans la phase gazeuse contribue à la baisse de la vitesse de croissance des films et donc à une augmentation de l'énergie d'activation.

## 4.5 Les aminoalcoxydes de tantale (V)

Suite aux résultats que nous avons obtenu avec les précurseurs d'étains, nous avons étendu notre recherche aux précurseurs de tantale (V). En effet, nous avons vu dans le chapitre 3 qu'un dopage était nécessaire afin d'améliorer les propriétés de conductivité électriques de TiO<sub>2</sub>. Le dopage au niobium est très efficace et de nombreux précurseurs ont été développés dans l'équipe. Le tantale et le niobium faisant partie du même groupe, nous avons développé les précurseurs de tantale afin de réaliser la croissance de super-réseaux du type SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Ta.

### 4.5.1 Synthèses des précurseurs

#### Synthèse du Ta(OEt)<sub>4</sub>(dmamp) [13]

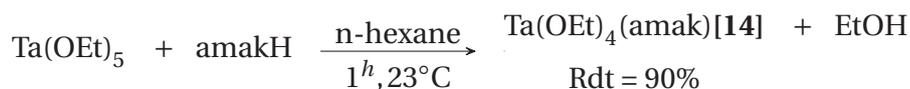


Dans un tube schlenk sous argon, 3,170 g de Ta(OEt)<sub>5</sub> (7,80 mmol) ont été dissous dans 10 mL de pentane. Un équivalent de dmampH (1,33 g, 7,80 mmol) a été ajouté lentement et sous agitation. Après une nuit d'agitation, nous avons une solution blanchâtre. Le pentane et tous les composés volatils ont été éliminés sous vide jusqu'à l'obtention d'un liquide blanc. Le liquide a ensuite été purifié par distillation sous vide (0,3 bar, bain d'huile à 160°C, tête de colonne : 80°C) et a donné un liquide incolore. Le rendement après distillation est de 90% et le composé [13] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 1,26 (s; 6H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C dmamp), 1,30 (t; 12H; J = 6,9 Hz, CH<sub>3</sub> EtO), 2,33 (s; 6H; CH<sub>3</sub> dmamp), 2,34 (s; 2H; (NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dmamp) et 4,52 (q; 8H; J = 6,9 Hz, CH<sub>2</sub> EtO).

RMN <sup>13</sup>C - découplé du <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 20,3 (s; 4C; CH<sub>3</sub> EtO), 31,6 (s; 2C; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C dmamp), 51,0 (s; 2C; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N dmamp), 68,1 (s; 4C; CH<sub>2</sub> EtO), 75,2 (s; C; C<sub>tertiaire</sub> dmamp) et 78,1 (s; C; NCH<sub>2</sub> dmamp).

FT-IR (KBr-Nujol, cm<sup>-1</sup>) : ν = 2910 (s), 2860 (s), 2709 (m), 2604 (w), 2170 (w), 1974 (w), 1455 (s), 1375 (m), 1296 (m) (élongation C-O, alcool), 1203 (m), 1108 (s), 1161 (m), 1027 (m) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 914 (m) (CH<sub>3</sub> rocking), 809 (m), 838 (m), 543 (m).

**Synthèse du Ta(OEt)<sub>4</sub>(amak) [14]**

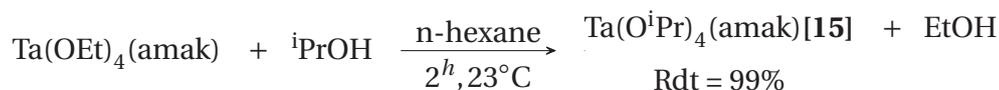
Dans un tube schlenk sous argon, 2,875 g de Ta(OEt)<sub>5</sub> (7,07 mmol) ont été dissous dans 10 mL de n-hexane. Un équivalent de amakH (1,593 g, 7,07 mmol) a été ajouté lentement et sous agitation. Après une nuit d'agitation, nous avons une solution jaunâtre. Le n-hexane et tous les composés volatils ont été éliminés sous vide jusqu'à l'obtention d'un liquide jaune clair. Le liquide a ensuite été purifié par distillation sous vide (0,3 bar, bain d'huile à 160°C, tête de colonne : 80°C) et a donné un liquide incolore. Le rendement après distillation est de 90% et le composé [14] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 1,21 (t; 12H; J = 7,0 Hz, CH<sub>3</sub> EtO), 2,28 (s; 6H; CH<sub>3</sub> amak), 2,86 (s; 2H; NCH<sub>2</sub> amak) et 4,41 (q; 8H; J = 6,8 Hz; CH<sub>2</sub> EtO).

RMN <sup>13</sup>C - découplé du <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 19,6 (s; 4C; CH<sub>3</sub> EtO), 52,1 (s; 2C; CH<sub>3</sub> amak), 63,8 (s; 1C; NCH<sub>2</sub> amak), 68,1 (s; 4C; CH<sub>2</sub> EtO), 85,05 (quintuplet; <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 114 Hz) et 124,5 (quadruplet; <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 1163 Hz).

RMN <sup>19</sup>F (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = -76,4

FT-IR (KBr-Nujol, cm<sup>-1</sup>) : ν = 2965 (s), 2866 (s), 2744 (w), 2717 (w), 2606 (w), 2429 (w), 2360 (m), 2294 (s), 1979 (s), 1685 (m), 1458 (m), 1290 (m) (élongation C-O, alcool), 988 (m) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 920 (m) (CH<sub>3</sub> rocking), 825 (m), 696 (w), 668 (m), 536 (m)

**Synthèse du Ta(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>(amak) [15]**

Dans un tube schlenk sous argon, le Ta(OEt)<sub>4</sub>(amak) [14] (1,200 g, 2,05 mmol) a été dissous dans 10 mL de n-hexane. Un excès d'isopropanol anhydre a été ajouté lentement. Après une nuit d'agitation, nous avons une solution incolore. Le n-hexane et tous les composés volatils ont été éliminés sous vide jusqu'à l'obtention d'un solide blanc. Nous avons ajouté du pentane afin de cristalliser le complexe mais nous n'avons pas réussi à obtenir des cristaux. Le rendement après synthèse est de 99% et le composé [15] est peu soluble dans le pentane et très soluble dans le toluène.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 1,26 (d; 24H; J = 6 Hz; CH<sub>3</sub> <sup>i</sup>PrO), 2,32 (s; 6H; CH<sub>3</sub> amak), 2,84 (s; 2H; NCH<sub>2</sub> amak) et 4,77 (m; 4H; CH <sup>i</sup>PrO).

RMN <sup>13</sup>C - découplé du <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 26,3 (s; 8C; CH<sub>3</sub> <sup>i</sup>PrO), 52,5 (s; 2C; CH<sub>3</sub> amak), 63,8 (s; 1C; NCH<sub>2</sub> amak) et 64 (s; 4C; CH <sup>i</sup>PrO).

RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C, ppm) :  $\delta = -75,9$

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 3389$  (w), 3183 (w), 2718 (m), 2624 (w), 2361 (w), 2335 (w), 1717 (m), 1559 (s), 1456 (s), 1363 (m) (élongation C-O, alcool), 990 (m) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 845 (m) ( $\text{CH}_3$  rocking), 727 (m), 696 (m), 669 (m), 573 (w), 464 (m).

#### 4.5.2 Évaluation des propriétés thermiques

Comme pour les précédents précurseurs, nous allons étudier les caractéristiques thermiques des composés synthétisés.

##### Étude de la nature l' aminoalcool sur les propriétés thermiques de $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{L})$

La figure 4.26 représente l'évolution de la masse des deux précurseurs en fonction de la température. Les poids moléculaires et les paramètres thermiques des composés sont listés dans le tableau 4.15. La monomérisation du composé de tantale via l'ajout d'un ligand bidentate a permis d'augmenter ces propriétés de volatilité. En effet, les masses résiduelles expérimentales pour les deux composés sont inférieures aux masses résiduelles théoriques calculées. Le composé [14] a une décomposition propre et en une seule étape. Le composé [13] se décompose en deux étapes. Les groupements OEt partent en premier à partir de 170°C. Ensuite, le ligand dmamp part avec la formation de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

TABLEAU 4.15 – Paramètres thermiques des composés  $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{L})$  avec L = dmamp [13] et amak [14].

Groupement	Masse Molaire (g/mol)	$R_E^1$	ATG		
			Masse résiduelle (%)	Début de perte (°C)	Fin de perte (°C)
$\text{Ta}(\text{OEt})_5$	406,25	/	80,4	100	300
[13]	530,37	83,3	33,36	170	340
[14]	585,31	75,5	4	100	320

<sup>1</sup>  $R_E$  = Valeur théorique de la masse résiduelle (en %) prévue en supposant que le précurseur se décompose totalement en  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

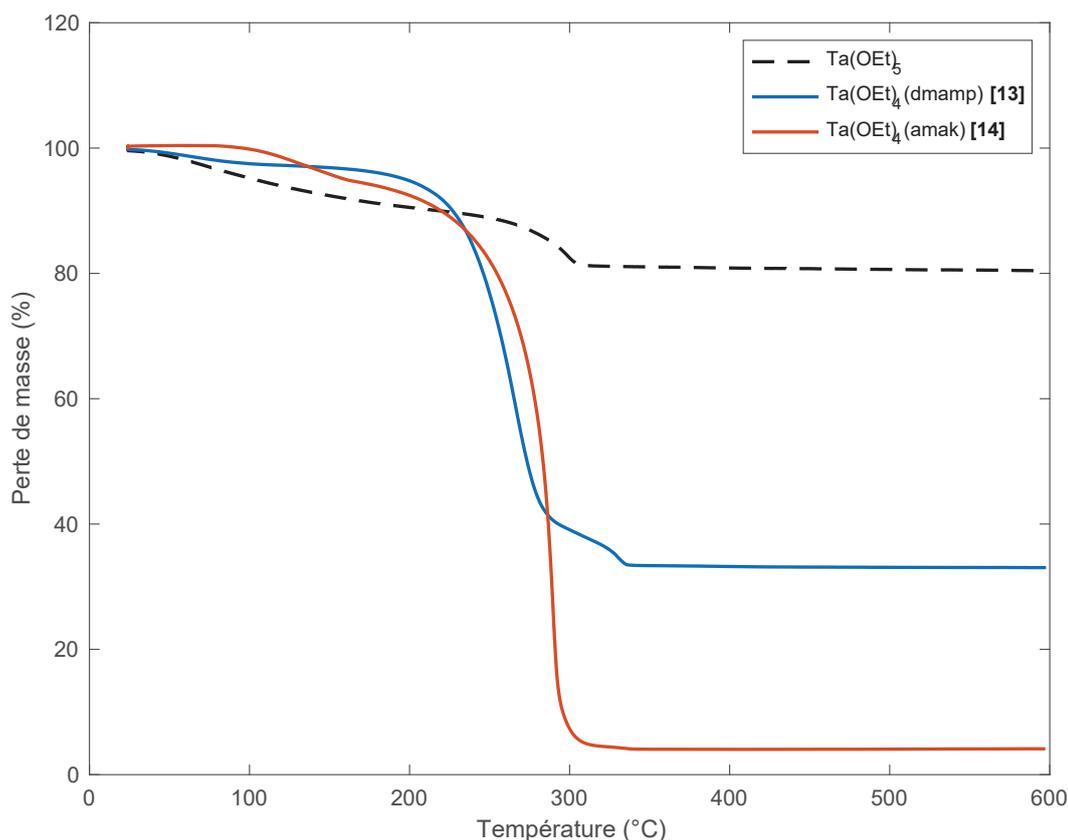


FIGURE 4.26 – Influence des ligands sur l'analyse thermogravimétrique de  $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{L})$ .

### Étude des groupements alcoyles sur les propriétés thermiques de $\text{Ta}(\text{OR})_4(\text{amak})$

Le comportement thermique des composés a été étudié par analyse thermogravimétrique. La courbe ATG de la figure 4.27 représente l'évolution de la masse des précurseurs en fonction de la température. Les poids moléculaires et les paramètres thermiques des composés sont listés dans le tableau 4.16. Concernant l'étude du précurseur  $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{amak})$  [14], on observe une première perte d'environ 7,3%. Cette perte peut correspondre à une molécule d'éthanol qui serait présente dans la sphère de coordination. La deuxième perte de masse à partir de 190°C est associée à un pic endothermique. Le mécanisme de dégradation du précurseur  $\text{Ta}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{amak})$  [15] est plus complexe. Par ailleurs, la décomposition est associée à un pic exothermique.

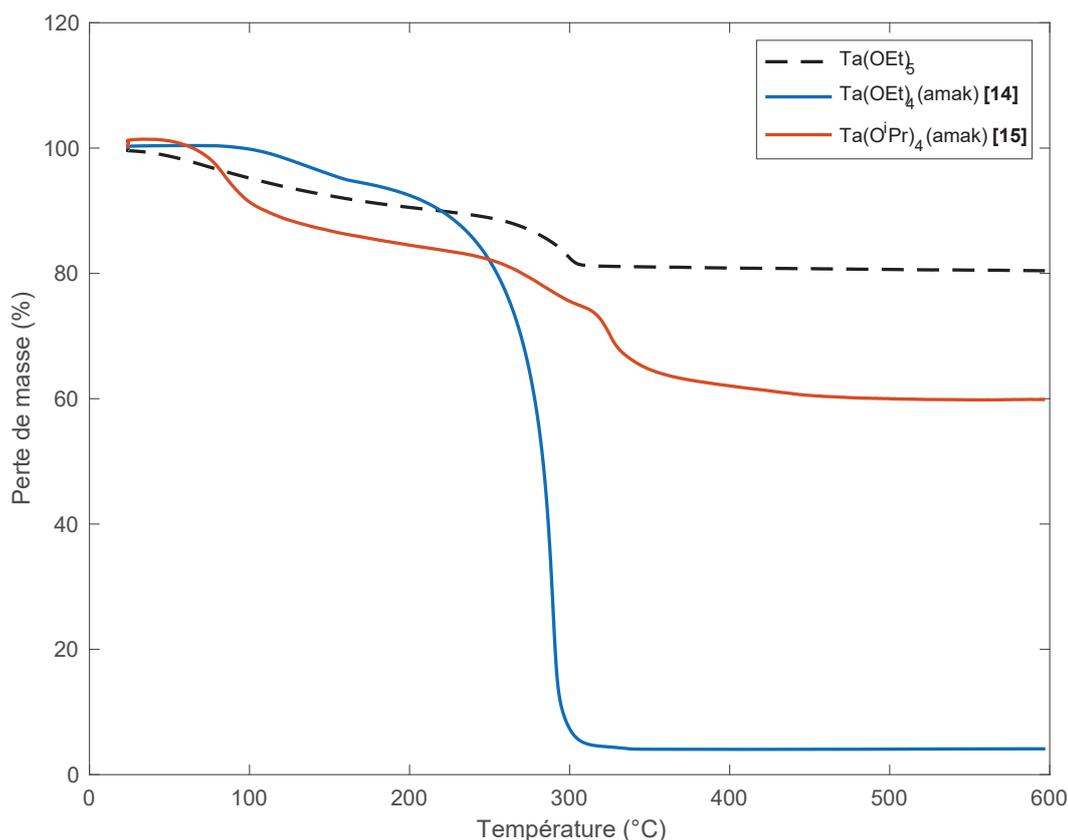


FIGURE 4.27 – Influence de la nature des groupements OR sur l'analyse thermogravimétrique de  $Ta(OR)_4(amak)$ .

TABEAU 4.16 – Paramètres thermiques des composés  $Ta(OR)_4(amak)$  avec  $R = O^iPr$  [15] et  $OEt$  [14].

Groupement	Masse Molaire (g/mol)	$R_E^1$	ATG		
			Masse résiduelle (%)	Début de perte (°C)	Fin de perte (°C)
$Ta(OEt)_5$	406,25	/	80,4	100	300
[15]	641,42	68,9	59,8	50	500
[14]	585,31	75,5	4	100	320

<sup>1</sup>  $R_E$  = Valeur théorique de la masse résiduelle (en %) prévue en supposant que le précurseur se décompose totalement en  $Ta_2O_5$ .

## 4.6 Conclusions du chapitre

Le  $\beta$ -aminoalcool tel que le ligand dmampH a été synthétisé suivant un protocole de synthèse nous permettant d'obtenir un rendement quantitatif très important. Le protocole a facilement été adapté pour la synthèse des ligands aminoalcools fluorés tels que le

1,1,1-trifluoro-3-(N,N-diméthylamino)-2-propanol et le amakH.

Douze nouveaux complexes d'étain (IV) ont été synthétisés et parfaitement caractérisés. Les précurseurs  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{L})_2$  (avec  $\text{L} = \text{dmamp}, \text{amak}$ ) ont affiché un comportement thermique similaire. Grâce à leur bonne volatilité, leur stabilité thermique élevée et leur voie de décomposition propre, ils ont été sélectionnés pour être testés en tant que précurseurs d'étain (IV) par DLI-CVD. Le précurseur  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmamp})_2$  a été déposé entre 400 et 650°C sur des substrats de silicium. Les films obtenus sont homogènes et rugueux. Les films déposés avec le précurseur fluoré ( $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{amak})_2$ ) ne sont pas homogènes et la présence d'îlots suite à la décomposition du précurseur dans la phase gazeuse est visible sur les images MEB. Toutefois, nous avons détecté des traces de fluor dans les films déposés à 700°C.

Les mêmes ligands  $\beta$ -aminoalcool ont été utilisés pour synthétiser trois nouveaux précurseurs de tantale. Tous les complexes ont été entièrement caractérisés et en particulier leurs comportements thermiques. Les complexes  $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{L})_2$  (avec  $\text{L} = \text{dmamp}, \text{amak}$ ) se sont tous avérés volatils, stables en phase gazeuse et donc appropriés pour le procédé MOCVD.

## Bibliographie

- [1] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001 :597–602, 413. [28, 200](#)
- [2] A. C. Jones. Molecular design of improved for the MOCVD of electroceramic oxides. *Journal of Materials Chemistry*, 230(9) :2576–2590, 2002. [201](#)
- [3] D. J. Otway and W. S. Rees Jr. Group 2 element b-diketonate complexes : synthetic and structural investigations. *Coordination Chemistry Reviews*, 210(1) :279–328, 2000. [201](#)
- [4] M. Tiitta and L. Niinistou. Volatile metal b-diketonates : ALE and CVD precursors for electroluminescent device thin films. *Chemical Vapor Deposition*, 3(4) :167–182, 1997. [201](#)
- [5] K. Soussi, S. Mishra, E. Jeanneau, A. Mantoux, and S. Daniele. Synthesis, characterization and thermal transport properties of heteroleptic N-alkyl triazenide complexes of titanium(IV) and niobium(V). *Polyhedron*, 152 :84–89, 2018. [201](#)
- [6] K. Soussi, S. Mishra, E. Jeanneau, J. M. M. Millet, and S. Daniele. Asymmetrically substituted triazenes as poor electron donor ligands in the precursor chemistry of iron(II) for iron-based metallic and intermetallic nanocrystals. *Dalton Transactions*, 46 :13055–13064, 2017. [201](#)
- [7] S. T. Barry. Amidinates, guanidates and iminopyrrolidates : Understanding precursor thermolysis to design a better ligand. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(23-24) :3192–3201, 2013. [201](#)
- [8] F. T. Edelman. Lanthanide amidinates and guanidates : from laboratory curiosities to efficient homogeneous catalyst and precursors for rare-earth oxide thin films. *Chemical Society Reviews*, 38(8) :2253–2268, 2009. [201](#)
- [9] S. Mishra, E. Jeanneau, M. Rolland, and S. Daniele. Structural isomers of iron(III) N-methyl diethanolamine as sol-gel precursors for iron based oxide nanomaterials. *RSC Advances*, 38(6) :1738–1743, 2016. [181, 201](#)
- [10] S. Mishra, V. Mendez, E. Jeanneau, V. Caps, and S. Daniele. A single source precursor route to group 13 homo- and heterometallic oxides as highly active supports for gold-catalyzed aerobic epoxidation of trans-stilbene. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(4) :500–510, 2013. [201](#)
- [11] S. M. George, B. K. Park, C. G. Kim, and T. M. Chung. Heteroleptic group 2 metal precursors for metal oxide thin films. *European Journal of Inorganic Chemistry*, pages 2002–2010, 2014. [203](#)
- [12] S.-d. Mun, J. Lee, S. Han Kim, Y. Hong, Y.-ho. Ko, Y. K. Shin, J. H. Lim, C. S. Hong, Y. Do, and Kim. Y. Titanatranes containing tetradentate ligands with controlled steric hindrance. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692 :3519–3525, 2007. [203](#)

- [13] T. Katagiri, Y. Fujiwara, S. Takahashi, and K. Uneyama. Intermolecular-medium and intramolecular-weak hydrogen bonding chains in the crystals of chiral trifluoromethylated amino alcohols. *Journal of Fluorine Chemistry*, 126 :1134–1139, 2005. [204](#), [207](#)
- [14] W. Reeve, C. M. Erikson, and P. F. Aluotto. A new method for the determination of the relative acidities of alcohols in alcoholic solutions. the nucleophilicities and competitive reactivities of alkoxides and phenoxides. *Canadian Journal of Chemistry*, 57(20) :2747–54, 1979. [208](#)
- [15] I. A. Portnyagin, M. S. Nechaev, V. N. Khrustalev, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, M. Y. Antipin, Y. A. Ustynyuk, and V. V. Lunin. An unusual reaction of (beta-dimethylaminoethoxy)triethyltin with phenyltin trichloride. The first X-ray structural evidence of the existence of complexes  $R_2SnXY \cdot R_2SnXY$  ( $R = \text{alkyl, aryl; X, Y = Hal, OR}$ ) both as unsymmetrical adducts  $[R_2SnX_2 \cdot R_2SnY_2]$  and symmetrical dimers  $[R_2SnXY]_2$ . *European Journal of Inorganic Chemistry*, pages 4271–4277, 2006. [210](#)
- [16] V. T. Yilmaz, V. Kars, and C. Kazak. Synthesis and characterization of cadmium and mercury saccharinate complexes with 2-dimethylaminoethanol :  $cis-[Cd(sac)_2(dmea)_2]$  and  $[Hg(sac)_2(dmea)(H_2O)]$ . *Verlag der Zeitschrift fur Naturforschung*, pages 555–559, 2006. [210](#)
- [17] J. Y. Bae, J. Park, H. Y. Kim, H. S. Kim, and J. S. Park. Facile route to the controlled synthesis of tetragonal and orthorhombic  $SnO_2$  films by mist chemical vapor deposition. *ACS Applied Materials and interfaces*, 7(22) :12074–12079, 2015. [222](#)
- [18] R. Drevet, C. Legros, D. Berardan, P. Ribot, A. Chaussé, and M. Andrieux. Nanocrystallized  $SnO_2$  thin films deposited on Si and  $LaAlO_3$  substrates by pulsed-MOCVD technique for electrochemical applications. *Surface and Coatings Technology*, 230 :180–185, 2013. [222](#)
- [19] J. Sanz Maudes and T. Rodriguez. Sprayed  $SnO_2$  films : growth mechanism and film structure characterization. *Thin Solid Films*, 69 :183–189, 1980. [225](#)
- [20] J. Garnier. Élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. [225](#), [239](#)
- [21] W. D. Buchanan and K. Ruhlandt-Senge. M-F interactions and heterobimetallics : Furthering the understanding of heterobimetallic stabilization. *Chemistry a European Journal*, 19 :10708–10715, 2013. [226](#)
- [22] P.C. Andrews, P. C. Junk, I. Nuzhnaya, and L. Spiccia. Fluorinated bismuth alkoxides : From monomers to polymers and oxo-clusters. *Dalton Transactions*, pages 2557–2568, 2008. [226](#)
- [23] W. D. Buchanan, M. A. Guino-o, and K. Ruhlandt-Senge. Highly volatile alkaline earth metal fluoroalkoxides. *Inorganic Chemistry*, 49 :7144–7155, 2010. [226](#)

- [24] M. J. Hampden-Smith and T. A. Wark. Solid state and solution structural investigation of homoleptic Ti(IV) alkoxide compounds. part I.  $\text{Sn}(\text{OtBu})_4$  and  $[\text{Sn}(\text{OiPr})_4 \cdot \text{HOiPr}]_2$ . *Can. J. Chem*, 69 :121–129, 1991. [228](#)
- [25] NIST X-ray photoelectron spectroscopy database. [237](#)
- [26] C. Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban, and B. Grolleau. Analyse XPS des surfaces de Si et  $\text{SiO}_2$  exposées aux plasmas de  $\text{CHF}_3$  et  $\text{CHF}_3\text{-C}_2\text{F}_6$ . Polymérisation et gravure. *Revue Phys. Appl.*, 24 :309–321, 1989. [237](#)

# Conclusions générales et perspectives

*« Next time someone complains  
that you have made a mistake, tell  
him that may be a good thing.  
Because without imperfection,  
neither you nor I would exist. »*

---

Stephen Hawking

Cette thèse a tout d'abord permis d'incuber un consortium de recherche lyonnais interdisciplinaire réunissant des chimistes, des céramistes et des physiciens autour de la thématique de la thermoélectricité dans les matériaux oxydes.

Cette thèse peut être divisée en deux grandes parties. La première porte sur l'élaboration de poudres d'oxyde  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Nb}^{5+}$  et d'oxydes mixtes  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Nb}^{5+}$  par une approche Sol-Gel. Leur mise en forme sous forme de pastille par une méthode moderne de frittage flash (SPS) a permis d'étudier leurs propriétés physiques vibrationnelles et thermoélectriques.

La deuxième partie de cette thèse concerne l'élaboration et la caractérisation de nouveaux précurseurs moléculaires d'étain et de tantale utilisant des ligands  $\beta$ -aminoalcools fluorés ou pas et présentant des propriétés physico-chimiques (volatilité, stabilité thermique, solubilité) adaptées aux dépôts de couches minces en phase gaz par DLI-MOCVD. Certains des précurseurs d'étain ont été testés pour le dépôt de couches minces de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ :F par DLI-MOCVD en collaboration avec la société KEMSTREAM (Montpellier, France).

## **Étude des propriétés thermoélectriques du système $\text{TiO}_2$ : $\text{Nb}^{5+}$**

Les composés de formule générale  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  ont été synthétisés par voie Sol-Gel à partir des alcoxydes correspondants, après calcination à  $500^\circ\text{C}$ , des poudres nanocristallines avec une taille de grain de l'ordre de 10 nm ont été obtenues. Nous avons mis en évidence, via la loi de Vegard, une limite de solubilité du niobium dans la maille de  $\text{TiO}_2$  rutile à environ 7,5% molaire. Cette étude a également montré qu'à partir de 3% molaire,

la substitution interstitielle est extrêmement probable entraînant une modification du paramètre de maille  $c$  et une modification des propriétés thermoélectriques. L'étude sur les paramètres de frittage SPS (pression, rampe de température, température maximale...) a permis de préparer des pastilles extrêmement denses (>95%) avec des grains de tailles allant de 170 nm à 300 nm. En diminuant la taille des grains, la conductivité thermique a pu être abaissée jusqu'à  $2,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$  (soit une réduction de 30% par rapport au  $\text{TiO}_2$  massif) sans modification significative des propriétés électriques de nos matériaux. Ainsi, la diminution de la conductivité thermique tout en conservant de bonnes propriétés électriques a permis d'augmenter le facteur de mérite ( $ZT$ ) de nos matériaux. Par ailleurs, notre travail sur le dopage a permis de montrer l'influence de la concentration en niobium sur le coefficient Seebeck et la résistivité électrique. Les meilleures valeurs ont été obtenues pour l'échantillon  $\text{TiO}_2$  dopés avec 2,88 mol% de niobium avec un facteur de puissance (PF) et un facteur de mérite ( $ZT$ ) à  $600^\circ\text{C}$  respectivement de  $247 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  et 0,08.

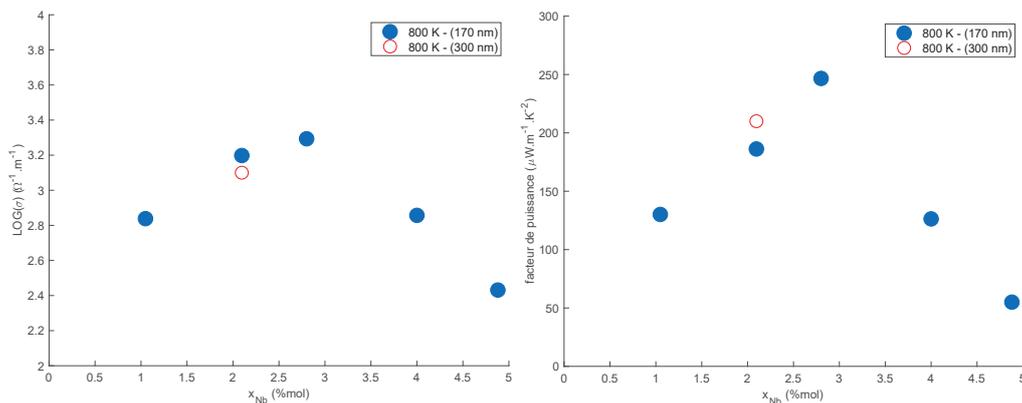


FIGURE 4.28 – Évolution de la conductivité électrique (à gauche) et du facteur de puissance (à droite). Les points bleus correspondent aux échantillons contenant des particules de 170 nm et le point rouge à l'échantillon contenant des particules de 300 nm.

Un des points importants abordés dans cette étude était de comprendre comment la conductivité thermique pouvait être améliorée par la diminution de la taille des grains. Afin d'optimiser cette propriété, le frittage haute pression par SPS (400 MPa) sur des échantillons de  $\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_2$  a été testé. Nous avons montré qu'une augmentation de la pression de 76 à 400 MPa permettait de diminuer la température de densification et de transition de phase (anatase  $\rightarrow$  rutile) pour des valeurs respectivement de  $370^\circ\text{C}$  et  $540^\circ\text{C}$ . Cette diminution de température est d'autant plus importante que la pression lors du frittage augmente. Cependant cette augmentation de la pression s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains (342 nm). Une analyse approfondie a montré que la croissance rapide des grains a eu lieu lors de la transition de phase anatase-rutile. En effet, il est possible que l'application d'une forte pression (400 MPa) lors de la transition de phase

---

favorise une orientation préférentielle des grains avec l'axe c parallèle à la force appliquée lors du frittage. Ainsi, une partie de la croissance granulaire peut être attribuée à la coalescence des grains lorsque les plans atomiques sont alignés.

Parallèlement, la décomposition spinodale dans le système  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  a fait l'objet d'une étude approfondie pour démontrer que sa mise en œuvre était possible par la technique SPS. Cette étude a conduit d'optimiser la température finale à  $1100^\circ\text{C}$  et les rampes de températures (de  $10$  à  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ) en partant de nanoparticules basées sur une solution solide  $\text{Sn}/\text{Ti} = 50/50$ . Pour ce qui est des poudres dopées au niobium telle que  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$ , le frittage SPS dans les mêmes conditions que  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$  conduit à deux phases distinctes ( $\text{Ti}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  et  $\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$ ). Les deux phases ne sont pas stables en température et le système tend à évoluer dans le temps. Les premières analyses thermoélectriques ne sont pas concluantes avec une conductivité électrique du composé  $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2:3\%\text{Nb}$  qui est bien inférieure à celle mesurée avec  $\text{TiO}_2$  dopé avec  $2,88$  mol% de niobium.

### **Élaboration de nouveaux précurseurs Sn et Ta pour des dépôts MOCVD**

L'autre partie de cette étude a porté sur l'ingénierie moléculaire de précurseurs d'étain et de tantale pour une possible élaboration de matériaux multicouches  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  dopé niobium ou tantale en phase gaz par MOCVD. Pour le titane et le niobium, il existait déjà des précurseurs commerciaux d'où notre étude sur l'étain et le tantale. Dans le cas de l'étain, douze nouveaux précurseurs hétéroleptiques disubstitués de formule générale  $[\text{Sn}(\text{OR})_x(\text{OR}_N)_y]_m$  ( $R = \text{OEt}, \text{OiPr}, \text{OtBu}$ ;  $R_N = \text{dmae}, \text{dmap}, \text{dmamp}, \text{F-dmap}, \text{amak}$ ) ont été synthétisés et caractérisés en particulier par RMN multinoyaux et diffraction des rayons X sur monocristal pour certains et ATG. Ces complexes se sont révélés être monomériques, stables dans le temps et volatils. L'influence de la nature du ligand et l'influence de la nature des groupements alcoxydes sur les propriétés de stabilité thermique et de volatilité des précurseurs ont été évaluées par ATG. Deux précurseurs  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmamp})_2$  [5] et  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{amak})_2$  [9]], présentant de bonnes propriétés physicochimiques en terme de stabilité et volatilité, ont été testés pour des dépôts de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2:\text{F}$  par Direct Liquid Injection-MOCVD (DLI-MOCVD) en collaboration avec la société KEMSTREAM. Les dépôts de  $\text{SnO}_2$  à une température comprise entre  $400$  et  $650^\circ\text{C}$  à partir de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmamp})_2$  nous a permis d'obtenir des films homogènes, rugueux et compacts de  $\text{SnO}_2$  pour des épaisseurs moyennes de  $50$  nm. Les dépôts à partir de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{amak})_2$  se sont avérés moins homogènes et présentent des îlots suite à une mauvaise décomposition du précurseur mais la présence de fluor dans les films après un dépôt à  $700^\circ\text{C}$  a été mis en évidence par XPS et RBS.

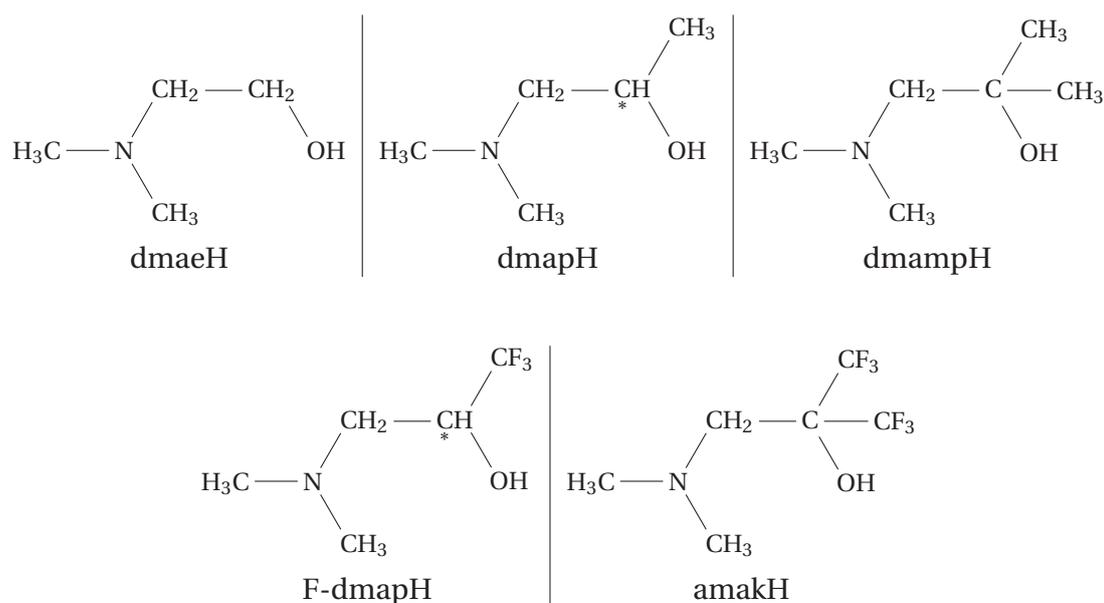


FIGURE 4.29 – Ligands aminoalcoxydes utilisés dans cette étude.

Dans le cas du tantale, trois nouveaux précurseurs hétéroleptiques monosubstitués de formule générale  $[\text{Ta}(\text{OR})_x(\text{OR}_N)_y]_m$  ( $R = \text{OEt}, \text{OiPr}$ ;  $R_N = \text{dmamp}, \text{amak}$ ) ont été synthétisés et caractérisés en utilisant les ligands les plus performants pour l'étain (dmampH et amakH). Ces complexes se sont révélés être monomériques et stables dans le temps. L'influence de la nature du ligand sur la stabilité thermique des précurseurs et leur volatilité a été évaluée par ATG. Le composé  $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{amak})$  [14] semble être le plus performant et présente un réel potentiel pour des applications MOCVD. Aucun dépôt d'oxyde de tantale n'a été effectué lors de ce travail.

## Perspectives de travaux

### Étude des propriétés thermoélectriques du système $\text{TiO}_2:\text{Nb}^{5+}$

De manière générale, l'étude menée dans le cadre de la première partie de cette thèse montre qu'une optimisation du procédé d'élaboration des pastilles et notamment lors du frittage SPS reste encore à parfaire afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques. En effet, des paramètres tels que la vitesse de montée en température, le temps de palier et la pression devront être optimisés selon une étude paramétrique.

Concernant les propriétés électriques du dioxyde de titane directement après frittage SPS, des mesures d'effet Hall seraient intéressantes pour comprendre les phénomènes électroniques mis en jeu dans nos matériaux. Par ailleurs, des traitements thermiques (par exemple un recuit sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) seraient envisageables afin d'atteindre les phases de

---

Magnéli (sous-stœchiométrique en oxygène) très intéressantes pour améliorer les propriétés physiques des matériaux.

Une étude plus approfondie de la décomposition spinodale des nanomatériaux SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> dopés au niobium et notamment une étude cinétique pourrait venir compléter cette étude. L'influence d'un frittage à plus haute température et/ou avec un temps de palier plus long pourrait peut-être permettre d'obtenir un matériau plus stable et plus homogène. Il serait également intéressant de réaliser différentes pastilles avec une concentration en niobium de plus en plus importante afin de déterminer la limite de solubilité du niobium dans un tel système multi-métallique. En plus de la concentration en niobium la variation du ratio Ti/Sn pourrait permettre d'obtenir différentes nanostructures après refroidissement. L'ensemble de ces études doit être complété et comparé au système utilisant le précurseur hétérométallique [SnTiCl<sub>4</sub>(OEt)<sub>4</sub>(HOEt)<sub>2</sub>] préalablement développé dans notre groupe.

### Élaboration de nouveaux précurseurs Sn et Ta pour des dépôts MOCVD

Ces travaux constituent le début des recherches sur la conception de précurseurs métalliques pour le dépôt de couches minces par DLI-MOCVD et de nombreuses expériences restent à réaliser.

Concernant les ligands β-aminoalcools, d'excellents résultats ont été trouvés en utilisant le ligand dmampH pour les complexes à base d'étain et de tantale. Des modifications sur la structure des ligands pourraient être tentées en ouvrant divers époxydes commerciaux comme le 1,2-époxybutane 4.30a ou le 3,3-diméthyl-1,2-époxybutane 4.30b. De plus, en ouvrant les époxydes en conditions acides, on pourrait étudier l'influence des groupements en position β de la fonction alcool.

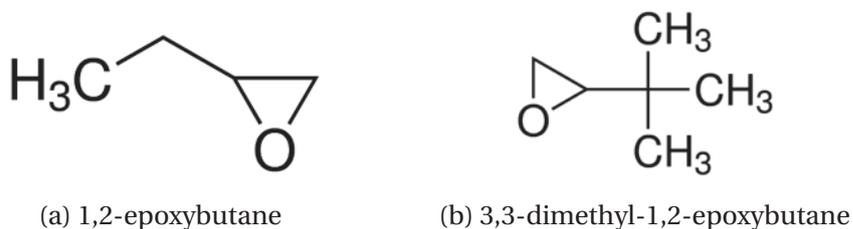


FIGURE 4.30 – Structure des époxydes commerciaux.

Concernant les précurseurs d'étain, des études complémentaires sont à envisager via l'étude de la stabilité thermique des précurseurs en phase gazeuse (ATG couplé MS et ATG couplé FTIR). La compréhension des mécanismes de décomposition permettrait une optimisation du design du précurseur serait possible afin d'améliorer la réactivité en phase

---

hétérogène et éviter la formation des îlots lors de l'utilisation du précurseur fluoré. Enfin, une étude des propriétés thermoélectriques des couches minces de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  serait intéressante.

Finalement, grâce à ces nouveaux précurseurs, beaucoup de possibilités sont ouvertes comme le dépôt de couches minces d'oxydes dopés tels que  $\text{TiO}_2\text{:Nb}^{5+}$ ,  $\text{TiO}_2\text{:Ta}^{5+}$  et d'oxydes binaire tels que  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  sous forme de super-réseaux.

# Annexe A

## Annexes

### Sommaire

---

<b>A.1 Synthèse et caractérisation des poudres de <math>\text{TiO}_2</math></b> . . . . .	<b>II</b>
<b>A.2 Étude de <math>\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4</math></b> . . . . .	<b>III</b>
A.2.1 RMN de $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ . . . . .	III
A.2.2 Analyse thermogravimétrique de $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ . . . . .	IV
<b>A.3 Étude de <math>[\text{Ta}(\text{OEt})_5]_2</math></b> . . . . .	<b>V</b>
A.3.1 RMN de $[\text{Ta}(\text{OEt})_5]_2$ . . . . .	VI
<b>A.4 Les aminoalcoxydes de lithium (I)</b> . . . . .	<b>VI</b>
A.4.1 Étude du $\text{Li}_4(\text{dmamp})_4$ [16] . . . . .	VII
A.4.2 Étude du $\text{Li}_2(\text{amak})_2(\text{TMEDA})$ [17] . . . . .	X
A.4.3 Évaluation des propriétés thermiques . . . . .	XIII
A.4.4 Conclusions . . . . .	XV

---

## A.1 Synthèse et caractérisation des poudres de TiO<sub>2</sub>

Affinement des paramètres de la maille et affinement structural des échantillons dopés :

TABLEAU A.1 – Résultat de l'affinement structural pour les phases TiO<sub>2</sub> anatase.

	%mol de Nb <sup>5+</sup>	Paramètre de maille (Å)	Facteurs d'affinement	Volume par maille (Å <sup>3</sup> )	Taille (nm)
TiO <sub>2</sub>	0%	a = b = 3,789(2) c = 9,493(2)	R <sub>B</sub> = 5,32 R <sub>F</sub> = 4,28 $\chi^2 = 2,29$	136,13(5)	10,4
	1%	a = b = 3,790(6) c = 9,497(5)	R <sub>B</sub> = 1,76 R <sub>F</sub> = 1,36 $\chi^2 = 1,32$	136,46(7)	7,7
	2%	a = b = 3,790(9) c = 9,499(1)	R <sub>B</sub> = 1,20 R <sub>F</sub> = 1,14 $\chi^2 = 1,17$	136,51(2)	10,5
	2,85%	a = b = 3,792(2) c = 9,503(3)	R <sub>B</sub> = 1,56 R <sub>F</sub> = 1,38 $\chi^2 = 1,29$	136,66(7)	7,0
	3,5%	a = b = 3,793(7) c = 9,504(8)	R <sub>B</sub> = 1,61 R <sub>F</sub> = 1,43 $\chi^2 = 1,29$	136,79(6)	8,2
	4%	a = b = 3,793(5) c = 9,509(3)	R <sub>B</sub> = 2,89 R <sub>F</sub> = 2,82 $\chi^2 = 2,25$	136,79(3)	8,2
	4,9%	a = b = 3,794(2) c = 9,509(1)	R <sub>B</sub> = 1,04 R <sub>F</sub> = 0,83 $\chi^2 = 1,11$	136,84(3)	8,3
	7,5%	a = b = 3,800(2) c = 9,517(2)	R <sub>B</sub> = 0,62 R <sub>F</sub> = 0,45 $\chi^2 = 1,46$	137,19(2)	7,5
	15%	a = b = 3,805(5) c = 9,518(0)	R <sub>B</sub> = 4,52 R <sub>F</sub> = 5,89 $\chi^2 = 1,60$	137,85(6)	8,1

## A.2 Étude de $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

### A.2.1 RMN de $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

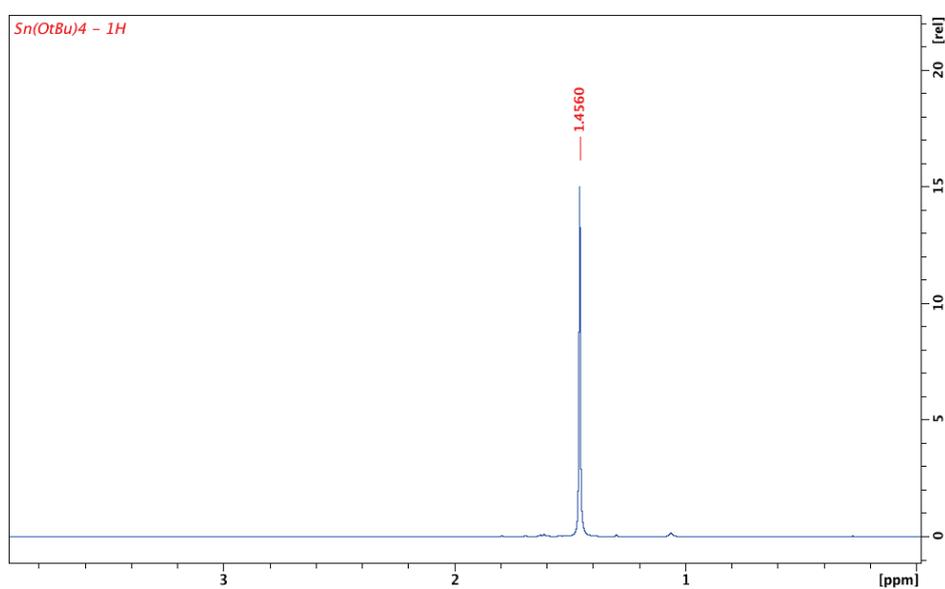
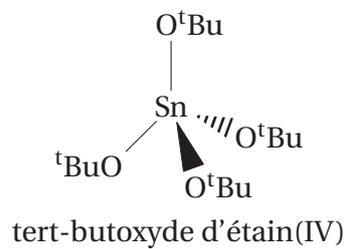


FIGURE A.1 – RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 23 °C) de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

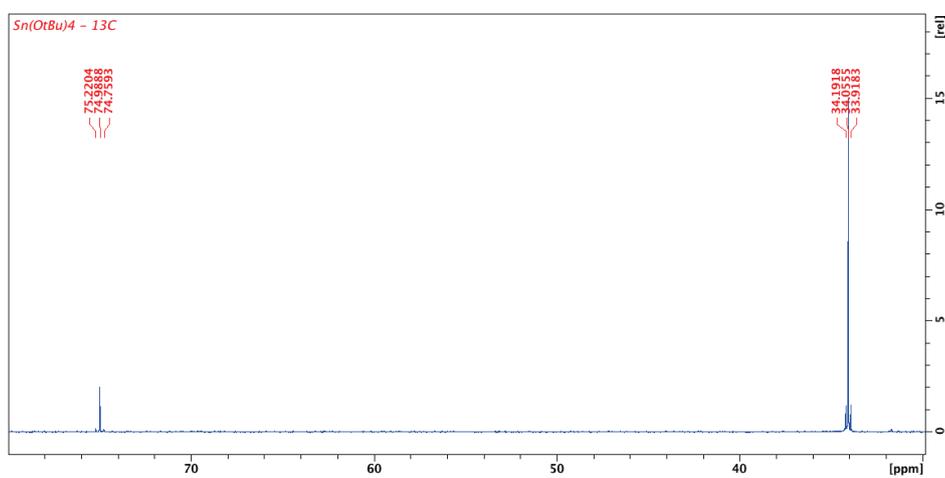


FIGURE A.2 – RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 23 °C) de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

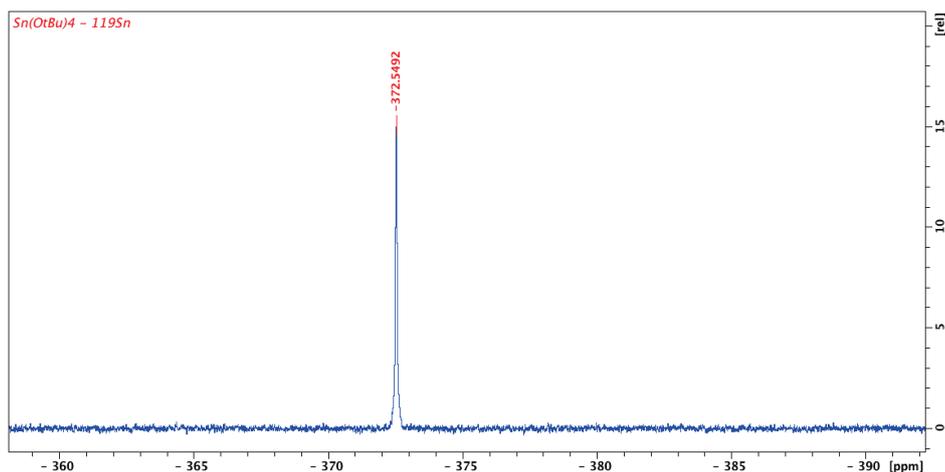


FIGURE A.3 – RMN  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 23 °C) de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Dans les composés de l'étain, quel que soit le degré d'oxydation formel de l'étain (+2 ou +4), l'augmentation du nombre de coordination s'accompagne d'une augmentation marquée du blindage nucléaire de  $^{119}\text{Sn}$ . Les composés d'étain(IV) sont connus pour avoir un nombre de coordination de 3, 4, 5, 6 et dans certains cas supérieurs à 6. Cette caractéristique permettra de nous aider à proposer une structure possible de notre composé.

## A.2.2 Analyse thermogravimétrique de $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

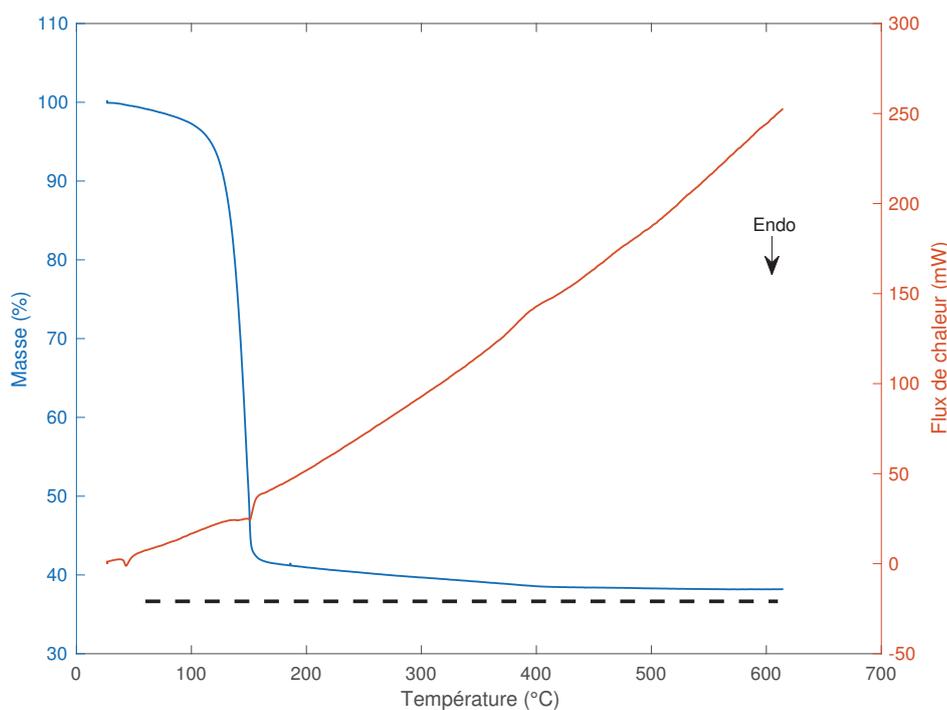


FIGURE A.4 – Analyse thermogravimétrique de  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

L'analyse de courbe d'analyse thermogravimétrique représentée sur la figure A.4 montre une perte de masse totale (jusqu'à 600°C) de 62%. On remarque également une décomposition franche du précurseur à environ 140°C. Le pourcentage de perte théorique attendue pour la décomposition de  $Sn(O^tBu)_4$  en  $SnO_2$  est de 63,3%. Cette perte théorique attendue est représentée par un trait horizontal noir. En conclusion, le précurseur ne présente pas une bonne stabilité thermique et n'est pas volatil dans les conditions d'analyses de l'ATG.

La courbe représentative du flux de chaleur en fonction de la température permet de mettre en évidence plusieurs phénomènes. La première est la présence d'un pic endothermique à 43°C qui est associé au point de fusion de  $Sn(O^tBu)_4$ . On observe également un pic exothermique lié à la pyrolyse des groupements organiques entre 100 et 160°C.

### A.3 Étude de $[Ta(OEt)_5]_2$

Généralement, les alcoxydes de tantale en solution forment des dimères avec des centres métalliques octaédriques hexacoordonnés. Dans le cas de  $[Ta(OEt)_5]_2$ , chaque atome de tantale est coordonné à quatre ligands éthoxydes terminaux et deux ligands éthoxydes pontants. Les atomes d'oxygène des éthoxydes pontants sont liés chacun à deux atomes de tantale et sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre sur la sphère de coordination. On peut ainsi noter la formule de l'éthoxyde de tantane de la manière suivante :  $[Ta(\mu_2OEt)(OEt)_4]_2$ . L'éthoxyde de tantale est liquide à pression atmosphérique et à température ambiante

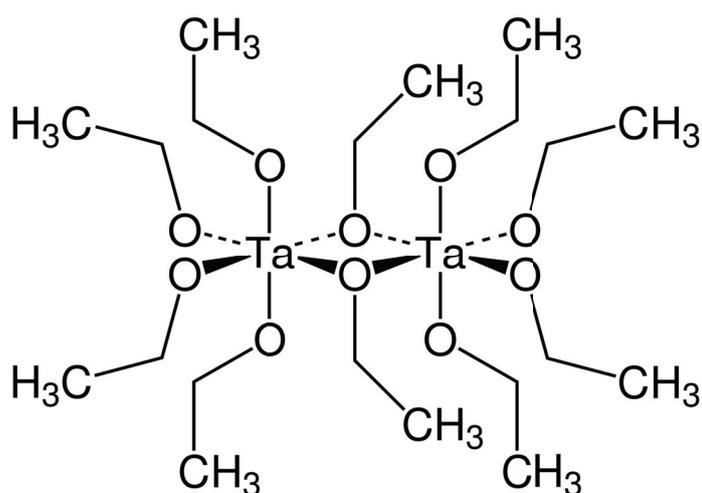
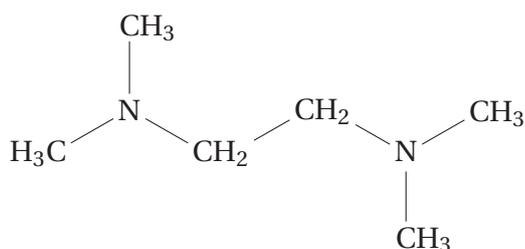


FIGURE A.5 – Structure de l'éthoxyde de tantale (V)

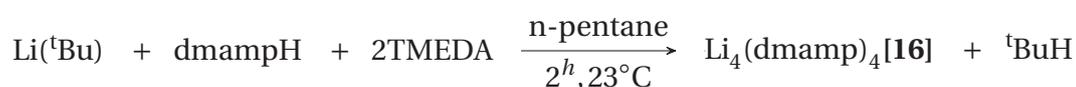




N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA)

#### A.4.1 Étude du $\text{Li}_4(\text{dmamp})_4$ [16]

##### Synthèse du $\text{Li}_4(\text{dmamp})_4$ [16]



Dans un tube Schlenk sous argon, 1,06 g de dmampH (9 mmol) a été dilué dans 10 mL de n-pentane. Sous agitation, nous avons ajouté goutte à goutte un équivalent de  $\text{Li}(\text{tBu})$  à 1,7 molaire dans du n-pentane (5,34 mL, 9 mmol) puis deux équivalents de TMEDA (2,10 g, 18 mmol). La solution est mise sous agitation pendant deux heures puis, nous avons évaporé le solvant. Après 2 h à  $-5^{\circ}\text{C}$ , des monocristaux sont obtenus avec un rendement = 99%. Le composé [16] est soluble dans le pentane et dans le toluène.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^{\circ}\text{C}$ , ppm) :  $\delta = 1,31$  (s; 24H;  $(\text{CH}_3)_2\text{C dmamp}$ ),  $2,27$  (s; 8H;  $\text{NCH}_2\text{ dmamp}$ ) et  $2,31$  (s; 24H;  $(\text{CH}_3)_2\text{N dmamp}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  - découplé du  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^{\circ}\text{C}$ , ppm) :  $\delta = 34,5$  (s; 8C;  $(\text{CH}_3)_2\text{C dmamp}$ ),  $49,7$  (s; 8C;  $(\text{CH}_3)_2\text{N dmamp}$ ),  $70,0$  (s; 4C;  $\text{NCH}_2\text{ dmamp}$ ) et  $76,9$  (s; 4C;  $\text{C}_{\text{quaternaire dmamp}}$ ).

RMN  $^7\text{Li}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^{\circ}\text{C}$ , ppm) :  $\delta = 1,03$

FT-IR (KBr-Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 2960$  (s),  $2727$  (m),  $2670$  (w),  $2349$  (w),  $1781$  (w),  $1715$  (m),  $1589$  (m),  $1461$  (s),  $1377$  (s),  $1303$  (w),  $1266$  (w) (élongation C-O, alcool),  $1213$  (w),  $1144$  (w),  $1041$  (m) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique),  $975$  (w),  $843$  (w) ( $\text{CH}_3$  rocking),  $773$  (w),  $722$  (m)

##### Structure cristallographique

Des monocristaux ont été analysés par diffraction des rayons X. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés sur la figure A.8. Les longueurs et angles importants des liaisons sont résumés dans le tableau A.2. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont cohérentes avec la structure moléculaire proposée.

TABLEAU A.2 – Données structurales du complexe  $\text{Li}_4(\text{dmamp})_4$  [16].

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
Li1-N1	2,145(4)	O1-Li1-N1	88,24(14)
Li3-N2	2,111(4)	O2-Li1-O1	95,36(15)
Li4-N3	2,109(4)	O2-Li1-N1	131,96(18)
Li2-N4	2,124(4)	O3-Li1-O1	98,69(16)
Li1-O1	1,996(4)	O3-Li1-O2	97,74(16)
Li2-O1	1,926(4)	O3-Li1-N1	129,10(18)
Li4-O1	1,898(4)	O1-Li2-O4	95,71(16)
Li1-O2	1,924(4)	O1-Li2-N4	123,50(18)
Li2-O2	1,901(4)	O2-Li2-O1	98,49(16)
Li3-O2	1,967(4)	O2-Li2-O4	98,48(16)
Li1-O3	1,899(4)	O2-Li2-N4	136,63(19)
Li3-O3	1,936(4)	O4-Li2-N4	88,46(15)
Li4-O3	1,982(4)	O2-Li3-N2	89,00(16)
Li2-O4	1,970(4)	O3-Li3-O2	95,08(15)
Li3-O4	1,892(4)	O3-Li3-N2	128,49(18)
Li4-O4	1,924(4)	O4-Li3-O2	98,90(16)
		O4-Li3-O3	99,13(17)
		O4-Li3-N2	130,94(19)
		O1-Li4-O3	99,20(16)
		O1-Li4-O4	98,22(16)
		O1-Li4-N3	129,60(19)
		O3-Li4-N3	89,40(15)
		O4-Li4-O3	96,49(16)
		O4-Li3-N3	130,23(19)

TABLEAU A.3 – Données cristallographiques et d'affinement du complexe [16]

Composé	$\text{Li}_4(\text{dmamp})_4$ [16]
Formule empirique	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_4$
Masse molaire	492,48
Structure cristallographique	Monoclinic
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{c}$
a (Å)	10,2052(4)
b (Å)	30,3765(9)
c (Å)	11,0732(4)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	110,639(4)
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	3212,4(2)
Z	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,066
Température (K)	150
Réflexions mesurées	28776
Réflexions indépendantes ( $R_{int}$ )	7877
Données / restrictions / paramètres	5659/0/341
Qualité de l'ajustement	1,025
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,079
wR (F <sup>2</sup> )	0,2366
Densité électronique résiduelle (e.Å <sup>-3</sup> )	
CCDC No.	

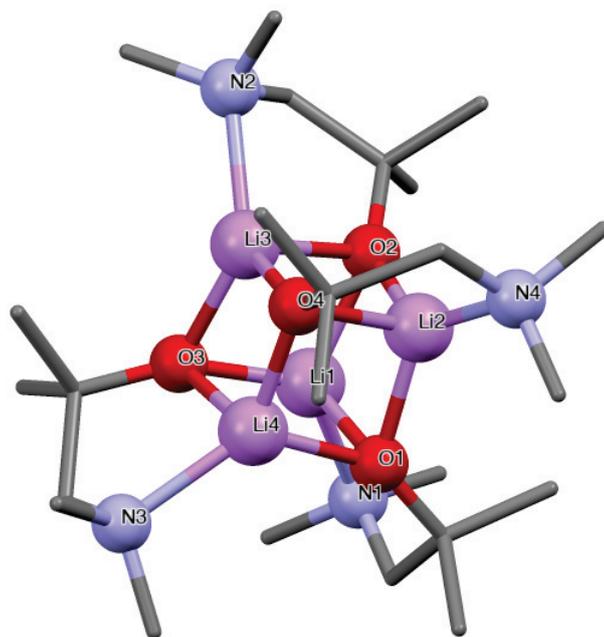


FIGURE A.8 – Vue en perspective de  $\text{Li}_4(\text{dmamp})_4$  [16]. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

La figure A.8 montre que le composé adopte une structure cubane. Cette configuration est assez commune dans les composés d'alkyllithium qui sont généralement des tétramères de formule  $[\text{RLi}]_4$ . Dans notre cas, les quatre atomes de lithium et l'oxygène de chaque ligand dmamp lié à ceux-ci occupent des sommets alternés du cube. Chaque lithium est coordonné de manière tétraédrique et se lie à trois atomes d'oxygène et à un atome d'azote, afin de permettre la formation du cluster. Les longueurs de liaison Li-O sont de 1,892-1,996 Å, tandis que les longueurs de liaison Li-N sont comprises entre 2,109 et 2,145 Å. Les angles O-Li-O varient de 95,08 à 99,20° tandis que les angles N-Li-O sont plutôt entre 120 et 130°, ce qui reflète le fait que les oxygènes jouent à la fois un rôle de formation des clusters et de structure. L'absence de TMEDA dans la structure est très intéressante et peut être expliquée par l'effet inductif donneur des groupements méthyl sur le carbone quaternaire des ligands dmamp. Le lithium n'est plus suffisamment électrophile pour former une liaison stable avec le TMEDA.

#### A.4.2 Étude du $\text{Li}_2(\text{amak})_2(\text{TMEDA})$ [17]

##### Synthèse du $\text{Li}_2(\text{amak})_2(\text{TMEDA})$ [17]



Dans un tube Schlenk sous argon, 3,609 g de amakH (16 mmol) ont été dilués dans 10 mL de n-pentane. Sous agitation, nous avons ajouté goutte à goutte un équivalent de

Li(<sup>t</sup>Bu) à 1,7 molaire dans du n-pentane (9,4 mL, 16 mmol) puis un équivalent de TMEDA (1,86 g, 16 mmol). Nous avons laissé la solution sous agitation pendant deux heures puis, nous avons un peu évaporé de n-pentane et nous avons placé le schlenk au frigo. Après 24 h, nous avons obtenu des monocristaux. Le rendement = 99% et le composé [17] est soluble dans le pentane et le toluène.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 2,07 (s; 4H; CH<sub>2</sub> TMEDA), 2,17 (s; 12H; CH<sub>3</sub> TMEDA), 2,18 (s; 12H; CH<sub>3</sub> amak) et 2,69 (s; 4H; NCH<sub>2</sub> amak).

RMN <sup>13</sup>C - découplé du <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 45,9 (s; 4C; CH<sub>3</sub> TMEDA), 47,9 (s; 4C; CH<sub>3</sub> amak), 57,1 (s; 4C; CH<sub>2</sub> TMEDA) et 61,3 (s; 2C; NCH<sub>2</sub> amak).

RMN <sup>19</sup>F (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = -78,6

RMN <sup>7</sup>Li (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C, ppm) : δ = 0,62

FT-IR (KBr-Nujol, cm<sup>-1</sup>) : ν = 2924 (s), 2852 (s), 2720 (m), 2507 (w), 2447 (w), 2360 (w), 2028 (w), 1953 (w), 1716 (m), 1576 (m), 1457 (m), 1376 (m) (élongation C-O, alcool), 1044 (m) (élongation C-N, amine tertiaire aliphatique), 866 (m) (CH<sub>3</sub> rocking), 792 (m), 722 (m), 632 (w), 552 (m)

### Structure cristallographique

Les monocristaux ont été analysés par diffraction des rayons X. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés sur la figure A.9. Les longueurs et angles importants des liaisons sont résumés dans le tableau A.4. Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C à température ambiante ont été mesurés et toutes les données sont cohérentes avec la structure moléculaire proposée.

TABLEAU A.4 – Données structurales du complexe Li<sub>2</sub>(amak)<sub>2</sub>(TMEDA) [17].

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
Li1-N1	2,138(4)	O1-Li1-O2	96,07(16)
Li1-N2	2,178(4)	O1-Li1-N1	120,52(19)
Li2-N3	2,125(4)	O1-Li1-N2	116,91(18)
Li2-N4	2,101(4)	O2-Li1-N1	116,81(18)
Li1-O1	1,887(4)	O2-Li1-N2	124,45(19)
Li2-O1	1,885(4)	N1-Li1-N2	84,56(14)
Li1-O2	1,894(4)	O1-Li2-O2	96,29(17)
Li2-O2	1,889(4)	O1-Li2-N3	83,93(16)
		O1-Li2-N4	134,9(2)
		O2-Li2-N3	135,1(2)
		O2-Li2-N4	84,38(15)
		N4-Li2-N3	126,01(19)

TABLEAU A.5 – Données cristallographiques et d'affinement du complexe [17]

Composé	Li <sub>2</sub> (amak) <sub>2</sub> (TMEDA) [17]
Formule empirique	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> F <sub>12</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire	578,35
Structure cristallographique	Monoclinic
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	16,6407(4)
b (Å)	10,2808(2)
c (Å)	17,4453(3)
α (°)	90
β (°)	113,664(2)
γ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2733,58(10)
Z	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,145
Température (K)	150
Réflexions mesurées	22091
Réflexions indépendantes (R <sub>int</sub> )	6615
Données / restrictions / paramètres	4739/0/351
Qualité de l'ajustement	1,038
R[F <sup>2</sup> > 2σ (F <sup>2</sup> )]	0,0921
wR (F <sup>2</sup> )	0,1571
Densité électronique résiduelle (e.Å <sup>-3</sup> )	
CCDC No.	

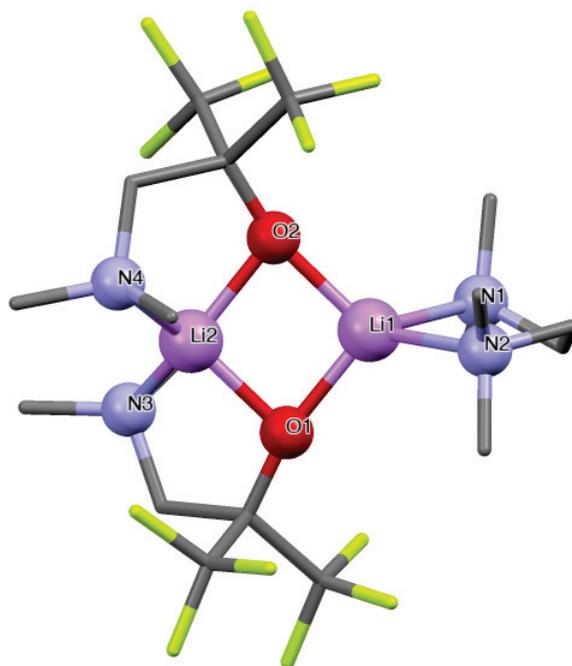


FIGURE A.9 – Vue en perspective de  $\text{Li}_2(\text{amak})_2(\text{TMEDA})$  [17]. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

La structure montre que notre précurseur est un dimère. Chaque lithium est coordonné de manière tétraédrique et se lie avec deux azotes et deux oxygènes. Les longueurs de liaison Li-O sont de 1,885-1,894 Å, tandis que les longueurs de liaison Li-N sont comprises entre 2,101 et 2,178 Å. Les angles O-Li-N (amak) varient de 83,93 à 84,38° tandis que l'angle N-Li-N (TMEDA) est de 84,56°. La présence de TMEDA dans la structure est très intéressante et peut être expliquée par l'effet inductif attracteur des groupements trifluorométhyle sur le carbone quaternaire des ligands amak. En absorbant la densité électronique, le lithium est suffisamment électropositif pour former une liaison avec le TMEDA.

### A.4.3 Évaluation des propriétés thermiques

Le comportement thermique des composés a été étudié par analyse thermogravimétrique. La courbe ATG de la figure A.10 représente l'évolution de la masse des précurseurs en fonction de la température. Les poids moléculaires et les paramètres thermiques des composés sont listés dans le tableau A.6. Pour le précurseur  $\text{Li}_2(\text{amak})_2(\text{TMEDA})$  [17], on observe une première perte de masse de 20,08% qui correspond à la perte du TMEDA (perte théorique de 20,09%). La deuxième perte de masse correspond à la sublimation du composé sans TMEDA. Pour le précurseur  $\text{Li}_4(\text{dmamp})_4$  [16], on observe une excellente stabilité thermique. À partir de 210°C, le précurseur se décompose pour former du  $\text{Li}_2\text{O}$ .

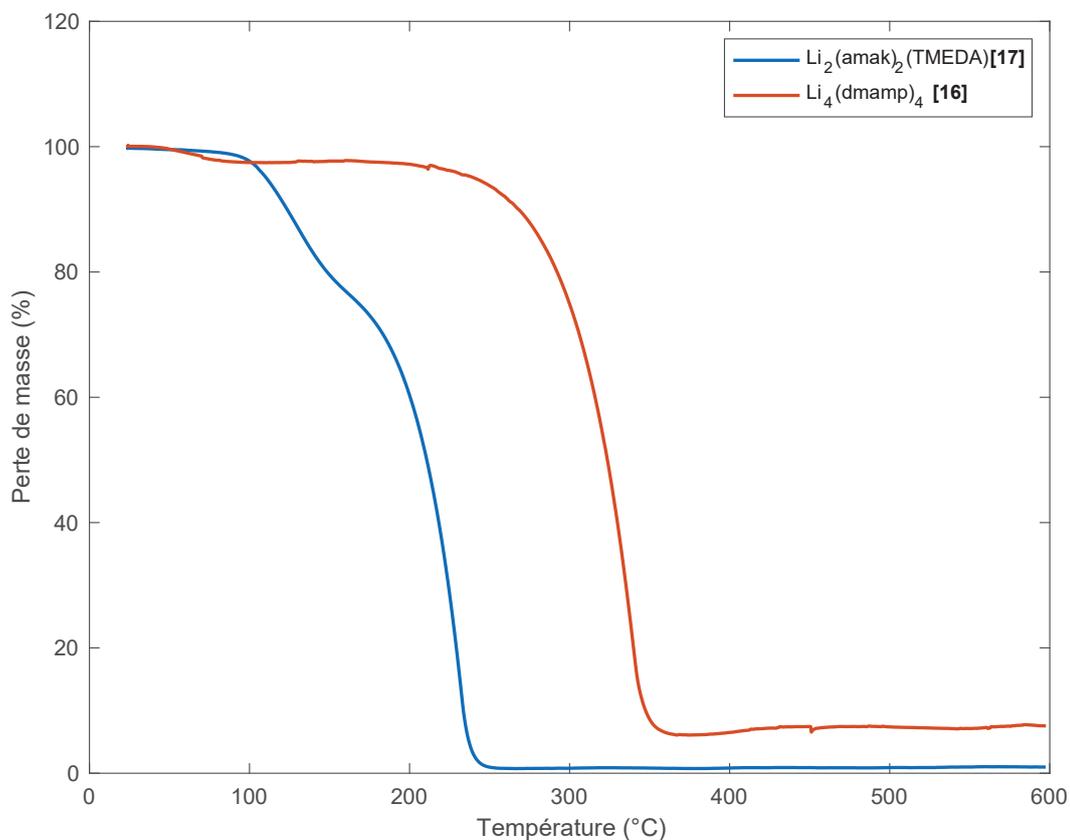


FIGURE A.10 – Analyse thermogravimétrique des précurseurs de lithium.

TABLEAU A.6 – Paramètres thermiques des composés de lithium.

Ligand	Masse Molaire (g/mol)	R <sub>E</sub> <sup>1</sup>	ATG		
			Masse résiduelle (%)	Début de perte (°C)	Fin de perte (°C)
Li <sub>4</sub> (dmamp) <sub>4</sub> [16]	492,49	6,1	6,1	210	370
Li <sub>2</sub> (amak) <sub>2</sub> (TMEDA) [17]	578,36	5,2	0,87	100	250

<sup>1</sup> R<sub>E</sub> = Valeur théorique de la masse résiduelle (en %) prévue en supposant que le précurseur se décompose totalement en Li<sub>2</sub>O.

#### **A.4.4 Conclusions**

Deux nouveaux complexes de lithium, utilisant les ligands dmamp, amak et TMEDA ont été synthétisés et caractérisés. Nous avons pu étudier l'influence des effets électroniques des ligands sur la structure des complexes de lithium.

# Annexe B

## Communications des travaux

### B.1 Présentations orales

#### 2017

**Conférence internationale Spring EMRS 2017** - Strasbourg (France) "*Oxide Thermoelectrics Nanostructured By Spinodal Decomposition*" - Symposium H : "Inorganic thermoelectrics - linking material properties and systems engineering for XXI century applications" - 22 au 26 Mai 2017

**Journées Nationales de la Thermoélectricité** - Montpellier (France) "*Development of thermoelectric metal oxides : the case of doped  $TiO_2$* " - 06 au 08 Décembre 2017

#### 2018

**Journées Nationales de la Thermoélectricité** - Grenoble (France) "*Thermoelectric properties of Nb-doped  $TiO_{2-\delta}$  ceramics*" - 17 au 19 Octobre 2018

**Matériaux 2018** - Strasbourg (France) "*Impact of the nanostructure on the thermoelectric performance of Nb-doped  $TiO_2$  and  $SnO_2$* ." - Colloque : "Production, transformation et stockage de l'énergie" - 19 au 23 Novembre 2018

#### 2019

**Journée de Chimie de Coordination - Rhône-Alpes** - Grenoble (France) "*Volatile heteroleptic tin(IV) aminoalkoxides as CVD precursors for  $SnO_2$  thin films : A comparative study of fluorinated and non-fluorinated ligands*" - 4 Avril 2019

## B.2 Présentations écrites

**2017**

**15<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics (ECT 2017)** - Padoue (Italie) "*Development of intra- and inter-granular nanometric architectures in metal oxides for the thermoelectric conversion of energy*" - Session A (Materials) : Oxides" - 25 au 27 Septembre 2017

**2018**

**Société Chimique de France - Rhône-Alpes (SCF-RA 2018)** - Lyon (France) "*Thermoelectric properties of Nb-doped TiO<sub>2</sub> ceramics*" - Session A (Materials) : Oxides" - 11 Juin 2018

**2019**

**EuroCVD 22 - Baltic ALD 16** - Luxembourg (Luxembourg) "*Volatile heteroleptic tin(IV) aminoalkoxides as MOCVD precursors for SnO<sub>2</sub> thin films : A comparative study of fluorinated and non-fluorinated ligands*" - 24 au 28 Juin 2019

## B.3 Publications

**À venir** : A. Verchère, S. Pailhès, S. Le Floch, S. Cottrino, R. Debord, G. Fantozzi, S. Daniele and S. Mishra, Optimum of the thermoelectric properties at the crossover between polarons and metallic dimers in Nb doped TiO<sub>2</sub>, *Journal of the American Chemical Society*

**À venir** : A. Verchère, S. Mishra, E. Jeanneau, H. Guillon, J.-M Decams and S. Daniele, Heteroleptic tin(IV) aminoalkoxides as MOCVD precursors for undoped and F-doped SnO<sub>2</sub> thin films, *Inorganic Chemistry*

# Liste des symboles

## A

$N_A$  Avogadro (Nombre d') ( $6.022140857(74) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). 109

## B

$E_G$  Largeur de la bande interdite (eV). 25

$k_B$  Boltzmann (Constante de) ( $1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ). 12

$h$  Planck (Constante de) ( $6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ). 12

## C

$\eta$  Carnot (Rendement de). 19

$E$  Champ électrique ( $\text{N.C}^{-1}$ ). 24

$e$  Charge élémentaire ( $1,602\,176\,6208(98) \times 10^{-19} \text{ C}$ ). 12

$\sigma$  Conductivité électrique ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). 18

## D

$J$  Densité de courant ( $\text{A.m}^{-2}$ ). 24

## E

$W$  Énergie dissipée sous forme de chaleur (J). 16

## F

$E_F$  Niveau de Fermi (eV). 39

## I

$I$  Intensité (A). 13

## K

$R_K$  Kapitza (Résistance de). 167

$\kappa$  Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). 10

## L

L Longueur du matériau (m). 24

$L_0$  Lorentz (Nombre de) ( $2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ ). 23

## M

$m^*$  Masse effective de la charge. 12

M Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). 109

$\rho$  Masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ ). 95

$m$  Masse (kg). 95

$\mu$  Mobilité des porteurs de charge ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). 23

## P

$\Pi$  Peltier (Coefficient de) (V). 14

$\pi$  Constante (3,14 159). 12

$n$  Porteur de charge (Nombre de). 12

P Facteur de puissance ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ). 10

## Q

Q Quantité de chaleur (J). 13

## R

R Résistance électrique du matériau ( $\Omega$ ). 16

$\rho$  Résistivité électrique ( $\Omega \cdot \text{m}$ ). 10

## S

S Section du matériau ( $\text{m}^2$ ). 24

S Seebeck (Coefficient) ( $\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ). 10

## T

T Température (K). 10

t Temps (s). 16

$\tau$  Thomson (Coefficient) ( $\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ). 15

## V

V Volume ( $\text{m}^3$ ). 95

# Liste des acronymes

## A

**AFM** Microscope à force atomique ou *Atomic Force Microscope*. 118

**amak** 2-((diméthylamino)méthyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol. 201

**APCVD** Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique, ou *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*. 66

**ATD** Analyse ThermoDifférentielle. 127

**ATG** Analyse ThermoGravimétrique. 82

## C

**CVD** Dépôt chimique en phase vapeur, ou *Chemical Vapor Deposition*. 83

## D

**DLI-CVD** Dépôt chimique en phase vapeur par injection direct de liquide ou *Direct Liquid Injection-Chemical Vapor Deposition*. 68

**dmae** 2-(DiMéthylAmino)Éthanol. 201

**dmamp** 1-DiMéthylAmino-2-Méthyl-2-Propanol. 201

**dmap** 1-DiMéthylAmino-2-Propanol. 201

**DOE** Département de l'Énergie des États-Unis, ou *Department of Energy*. 3

**DRX** Diffraction des rayons X. 4

**DSC** Calorimétrie différentielle à balayage, ou *Differential Scanning Calorimetry*. 82

## E

**EDX** Analyse dispersive en énergie, ou EDX pour *Energy Dispersive X-ray spectrometry*. 147

**Et** Éthyl. 201

## F

**F-dmap** 1,1,1-triFluoro-3-(N,N-DiMéthylAmino)-2-Propanol. 201

**FEG** *Field Emission Gun*. 99

**FT-IR** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ou *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*. 83

## H

**HSQC** Heteronuclear Single Quantum Correlation. 202

## I

**ICP** Spectrométrie à plasma à couplage inductif, ou *Inductively Coupled Plasma*. 85

**iPr** Isopropyl. 201

**ITO** Oxyde d'indium dopé à l'étain ou *Indium Tin Oxide*. 200

**IUPAC** Union Internationales de Chimie Pur et Appliquée, ou *International Union of Pure and Applied Chemistry*. 3

## L

**LFTD** *Laser Flash Thermal Diffusivity Method*. 105

## M

**Me** Méthyl. 204

**MEB** Microscopie électronique à balayage, ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*. 99

**MET** Microscopie électronique en transmission, ou TEM pour *Transmission Electron Microscopy*. 100

**MOCVD** Dépôt chimique en phase vapeur d'organométallique, ou *MetalOrganic Chemical Vapor Deposition*. 4

## O

**OES** *Optical Emission Spectrometry*. 85

**OTHELLO** *Oxide Thermoelectrics Nanostructured by Spinodal Decomposition*. 67

## P

**PGEC** Phonon-Glass and Electron-Crystal. 22

**ppb** Partie par milliard ou *Parts-Per-Billion*. 3

**ppm** Partie par million ou *Parts-Per-Million*. 82

## R

**RMN** Résonance Magnétique Nucléaire. 82

**RTG** générateur thermoélectrique à radioisotope, ou *Radioisotope Thermoelectric Generator*. 11

**S**

**SPS** *Spark Plasma Sintering*. 4

**T**

**TAGS** Tellurium-Antimony-Germanium-Silver. 27

**TBAB** *Tetra-n-ButylAmmonium Bromide*. 125

**tBu** Tert-butyl. 201

**TCO** Oxydes transparents conducteurs ou *Transparent Conductive Oxides*. 58

**TMEDA** N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine. VI

**U**

**URSS** Union des Républiques Socialistes Soviétiques. 27

**USGS** Institut d'études géologiques des États-Unis, ou *United States Geological Survey*. 3

**Z**

**ZT** Facteur de mérite. 4

# Glossaire

## A

**Anatase** Espèce minérale composée de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Il est trimorphe avec la brookite et le rutile. [35](#)

## B

**Brookite** La brookite est une espèce minérale formée de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Les cristaux sont typiquement tabulaires, allongés et striés. Il est trimorphe avec l'anatase et le rutile. [35](#)

**Brønsted-Lowry (théorie de-)** Du chimiste danois Joannes Nicolaus Brønsted et du chimiste anglais Thomas Martin Lowry, la théorie de Brønsted-Lowry est une extension de théorie acide-base d'Arrhenius. Elle se fonde sur le fait que la réaction d'un acide ou d'une base n'est pas indépendante mais résulte d'un transfert de proton de l'un des deux composés vers l'autre. Un acide est donc une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons (ion  $\text{H}^+$ ) et une base une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons. [207](#)

## C

**Cassitérite** La cassitérite est une espèce minérale composée de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). Elle est isostructurale avec le rutile. [54](#)

## D

**Dulong-Petit (loi de-)** La loi de Dulong et Petit, énoncée en 1819 par Pierre Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit, indique que « la capacité calorifique molaire  $C_p$  des éléments solides est voisine de  $3R$  » soit  $25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour des solides monoatomiques comme les métaux. La capacité calorifique des composés formés de deux atomes devrait être le double de celle observée pour les métaux, soit  $50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . [108](#)

## E

**Effet Peltier (effet-)** Effet thermoélectrique découvert par le physicien français Jean Charles Athanase Peltier en 1834. [13](#)

## I

**Ilménite** L'ilménite est une espèce minérale formée d'oxyde minéral de fer et de titane de formule chimique  $\text{FeTiO}_3$ . 33

## J

**Joule (effet-)** Effet physique découvert par le physicien anglais James Prescott Joule en 1840. 15

## K

**Kapitza (résistance de-)** résistance thermique qui apparaît à l'interface entre deux milieux différents et qui traduit l'efficacité du transfert thermique. Cette résistance, qui doit être la plus faible possible joue un grand rôle dans la stabilité thermique d'une cavité. 167

## M

**Magnéli** Nom du chimiste suédois Arne Magnéli (1914-1996) spécialiste de la cristallographie et de la chimie du solide. Il a notamment travaillé sur la chimie structurale de certains oxydes de métaux de transition qui a la base de notre conception moderne de la non-stoechiométrie. 36

**Monodentate** La denticité est le nombre d'atomes d'un ligand pouvant se lier à un atome central, en général un métal, dans un complexe organométallique. Lorsqu'un seul atome du ligand peut se lier à l'atome central, la denticité du ligand est de un et on parle de ligand « monodenté ». 200

## P

**Polaron** Un polaron est un électron se déplaçant dans un cristal, accompagné d'un nuage de polarisation. Il attire alors les ions positifs et repousse les ions négatifs. 155

## R

**Rutile** Espèce minérale composée de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Il est trimorphe avec la brookite et l'anatase. 33

## S

**Seebeck (effet-)** Effet thermoélectrique découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. 11

**Semi-conducteur intrinsèque** Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau semi-conducteur dont le comportement électrique ne dépend que de sa structure, et non de l'adjonction d'impuretés comme dans le cas du dopage. 39

**Sphère d'Ewald** Du physicien allemand Paul Ewald (1888-1985) qui fut pionnier dans l'étude de la diffraction des rayons X. La sphère d'Ewald est une construction géométrique dans la description théorique de la diffraction par un solide. Dans une

géométrie de diffraction donnée, elle permet de déterminer graphiquement les points du réseau réciproque, c'est-à-dire les familles de plans cristallins, donnant lieu à la diffraction. [84](#)

**Spinodale (décomposition-)** La décomposition spinodale est un processus par lequel un mélange de deux constituants ou plus peut se séparer en région distinctes avec des concentrations des matériaux différentes. Ce processus diffère de la nucléation en ce sens que la séparation de phase due à la décomposition spinodale se produit à travers tout le matériau, et non uniquement au niveau de sites de nucléation. [4](#)

**Stock** Le chimiste Allemand Alfred Stock a établi en 1919 un système de numérotation des ions en fonction de leur état d'oxydation. Les degrés d'oxydation sont notés par des chiffres romains entre parenthèses : par exemple l'ion titane(IV) est  $Ti^{4+}$ . [3](#)

## T

**Thomson (effet-)** Effet thermoélectrique découvert par le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) en 1851. [14](#)

## V

**Vegard (loi de-)** La loi de Vegard est une relation empirique utilisée en chimie du solide et en métallurgie. Elle énonce que dans un alliage ou une solution solide, à température constante, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et les concentrations de ses éléments constituants. [141](#)

## Génération d'architectures nanométriques intra- et inter-granulaires dans des oxydes pour la conversion thermoélectrique de l'énergie

**Résumé :** Dans ce manuscrit, un travail multidisciplinaire, de la synthèse de précurseurs métalliques à la caractérisation des matériaux est présenté. La première porte sur l'élaboration de poudres d'oxyde  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Nb}^{5+}$  et d'oxydes mixtes  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Nb}^{5+}$  par une approche Sol-Gel. Leur mise en forme sous forme de pastille par une méthode moderne de frittage flash (SPS) a permis d'étudier leurs propriétés physiques vibrationnelles et thermoélectriques.

La deuxième partie de cette étude présente l'élaboration de nouveaux précurseurs d'étain et de tantale adaptés au procédé de dépôt de couches minces par DLI-MOCVD. Afin de répondre aux exigences de ce procédé, des dérivés moléculaires à base de ligand  $\beta$ -aminoalcool fluoré ou pas ont été élaborés. Les complexes métalliques ont ensuite été entièrement caractérisés à l'état solide et en solution. Le bon comportement thermique (stabilité et volatilité) de certains de ces composés ont conduit à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2:\text{F}$ .

**Mots-clés :** Précurseurs moléculaires, procédé sol-gel, oxydes nanostructurés, décomposition spinodale, spark plasma sintering, transport thermique, conversion thermoélectrique de l'énergie

## Generation of intra- and inter-granular nanometric architectures in oxides for the thermoelectric conversion of the energy

**Abstract :** In this manuscript, a multidisciplinary work, from the synthesis of metal precursors to the characterization of materials, is presented. The first concerns the development of  $\text{Nb}^{5+}$  doped  $\text{TiO}_2$  oxide powders and  $\text{Nb}^{5+}$  doped  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$  mixed oxides by a Sol-Gel approach. Their shaping into a pellet form by a modern flash sintering method (SPS) made it possible to study their physical, vibrational and thermoelectric properties.

The second part of this study presents the development of new tin and tantalum precursors adapted to the DLI-MOCVD thin film deposition process. In order to meet the requirements of this process, molecular derivatives based on fluorinated or non-fluorinated  $\beta$ -aminoalcohol ligand have been developed. The metal complexes were then fully characterized in solid state and in solution. The good thermal behaviour (stability and volatility) of some of these compounds has led to the development and characterization of thin layers of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnO}_2:\text{F}$ .

**Keywords :** Molecular precursors, sol-gel process, nanostructured oxides, spinodal decomposition, spark plasma sintering, thermal transport, thermoelectric conversion of energy