



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

6 161149

S/172 99/38

UNIVERSITE DE METZ

**UFR Sciences Fondamentales
et Appliquées**

THESE

Présentée devant l'Université de Metz pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de METZ

(Mention Electrochimie / Chimie des Matériaux)

par

Florence BESSE

**ELECTRODEPOSITION ET CARACTERISATION
DE FILMS ET DE NANOFILS D'ALLIAGES $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$**

Soutenue le 13 Décembre 1999 devant la commission d'examen

Membres du Jury

Directeur de thèse : J.M. LECUIRE, Professeur de l'Université de Metz

Co-directeur de thèse : C. BOULANGER, Maître de Conférences de l'Université de Metz

Rapporteurs : J.P. ISSI, Professeur de l'Université catholique de Louvain-La-Neuve
(Belgique)

A. METROT, Professeur de l'Université de Reims Champagne-Ardennes

Examineurs : J.J. HEIZMANN, Professeur de l'Université de Metz

H. SCHERRER, Professeur à l'INPL, Ecole des Mines de Nancy

Invités :

L. PIRAUX, Enseignant Chercheur de l'Université catholique de
Louvain-La-Neuve (Belgique)

B. BOIJF, Maître de Conférences de l'Université de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 304127 7

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1999.104 S
Cote	SI M ₃ 39/38
Loc	Magasin

UNIVERSITE DE METZ

**UFR Sciences Fondamentales
et Appliquées**

THESE

Présentée devant l'Université de Metz pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de METZ

(Mention Electrochimie / Chimie des Matériaux)

par

Florence BESSE

**ELECTRODEPOSITION ET CARACTERISATION
DE FILMS ET DE NANOFILS D'ALLIAGES $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$**

Soutenue le 13 Décembre 1999 devant la commission d'examen

Membres du Jury

Directeur de thèse : J.M. LECUIRE, Professeur de l'Université de Metz

Co-directeur de thèse : C. BOULANGER, Maître de Conférences de l'Université de Metz

Rapporteurs : J.P. ISSI, Professeur de l'Université catholique de Louvain-La-Neuve (Belgique)

A. METROT, Professeur de l'Université de Reims Champagne-Ardennes

Examineurs : J.J. HEIZMANN, Professeur de l'Université de Metz

H. SCHERRER, Professeur à l'INPL, Ecole des Mines de Nancy

Invités : L. PIRAUX, Enseignant Chercheur de l'Université catholique de Louvain-La-Neuve (Belgique)

B. BOLLE, Maître de Conférences de l'Université de Metz

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été développé au laboratoire d'Electrochimie des Matériaux de l'Université de Metz (UMR 7555).

Je tiens à remercier vivement Monsieur Jean-Marie LECUIRE qui m'a accueillie dans son laboratoire et a assuré la codirection scientifique de ma thèse. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il m'a apportés ainsi que pour la confiance et le soutien qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je suis très reconnaissante à Madame Clotilde BOULLANGER, Maître de Conférences, pour avoir assuré la codirection scientifique de ma thèse. Ses encouragements, ses conseils et sa présence au quotidien m'ont été d'un grand secours.

Monsieur le Professeur André METROT, du laboratoire de Dynamique des Transferts aux Interfaces (DTI) de l'Université de Reims Champagne-Ardennes, a bien voulu consacrer son temps et ses compétences pour juger ce mémoire. Je l'en remercie sincèrement.

Ce travail doit beaucoup à la collaboration entreprise avec le laboratoire de Physico Chimie et Physique des Matériaux (PCPM) de Louvain-La-Neuve (Belgique). J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur le Professeur Jean-Paul ISSI et à Monsieur Luc PIRAUX, pour l'accueil enthousiaste qu'ils m'ont réservé à chaque séjour dans leur laboratoire, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour le sujet et pour leurs conseils avisés. Je remercie également le Professeur ISSI d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean-Julien HEIZMANN et, tout particulièrement, Monsieur Bernard BOLLE, Maître de Conférences, du Laboratoire d'Etude des Textures et Applications aux Matériaux (LETAM) de Metz, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour le sujet et pour leurs disponibilités et leurs

conseils avisés lors de l'étude de la texture des échantillons électrodéposés.

Je remercie également les Professeurs Hubert et Stanislas SCHERRER, du Laboratoire de Métallurgie Physique et Science des Matériaux de l'INPL, pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

Je remercie Monsieur Philippe THEVENIN, Maître de Conférences du Laboratoire Interfaces, Composants et Microélectronique (LICM), pour l'aide et le temps qu'il a consacré pour effectuer la métallisation des membranes à pores capillaires.

J'associe également à ces remerciements Monsieur Xavier DEVAUX, chercheur CNRS à l'école des Mines de Nancy, Monsieur Jafar GHANBAJA, du service commun du Microscope Electronique par Transmission et Monsieur Alain KOHLER, du service commun de microanalyse de l'Université de Nancy I.

Je remercie chaleureusement les membres du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux, Marc (alias Spiff), Nathalie, Zainhia, Pierre (alias Boon), Franck, Stéphanie, et tout particulièrement Monsieur Eric MEUX, Maître de Conférences que j'ai connu depuis mon stage de DUT au sein de ce Laboratoire. Je joins à ces remerciements Monsieur Le Professeur Marc BELEY, et Pierre MAGRI, Ingénieur d'Etudes au LEM, pour sa disponibilité et son aide.

Pour terminer, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mes parents, à ma sœur et en particulier à Florent, mon époux, pour leur patience et leur soutien.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : PRESENTATION DES ALLIAGES $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	4
I. Présentation des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	5
I.1. Introduction	5
I.1.1. Généralités	5
I.1.2. Les alliages BiSb	8
I.2. Structure cristalline	9
I.2.1. Cristallographie des éléments purs	9
I.2.2. Cristallographie des alliages bismuth-antimoine	15
I.3. Diagramme de phase	16
II. Mode d'élaboration	16
II.1. Techniques conventionnelles	16
II.2. Potentialités de l'électrochimie	17
CHAPITRE II : ETUDE ANALYTIQUE	20
I. Objectif	21
II. Principe sur le choix d'un électrolyte pour l'électrodéposition d'alliage Bi-Sb	21
III. Chimie du bismuth en solution	22
IV. Chimie de l'antimoine en solution	23
V. Milieux électrolytiques pour les alliages BiSb	24
V.1. Milieu EDTA, acide tartrique à pH 5	24
V.2. Milieu chlorure à pH 0	25
VI. Système expérimental électrochimique	26
VII. Comportement électrochimique en milieu EDTA, acide tartrique à pH 5	28
VII.1. Comportement électrochimique du bismuth	28
VII.2. Comportement électrochimique de l'antimoine	29
VII.3. Comportement électrochimique de solution de rapport $[\text{Sb}^{+III}]/[\text{Bi}^{+III}]$ variable	29
VII.4. Discussion	31
VIII. Comportement électrochimique en milieu chlorure à pH 0	32
VIII.1. Comportement électrochimique du bismuth	32
VIII.2. Comportement électrochimique de l'antimoine	42
VIII.3. Discussion	47
VIII.4. Comportement électrochimique de l'alliage Bi-Sb	48
VIII.5. Discussion	57
IX. Comportement électrochimique de l'alliage $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ de référence	58
X. Caractérisation par diffraction RX de l'alliage $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ électroformé	60
XI. Conclusion	61

CHAPITRE III : MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE DE SYNTHÈSE 60

I.	Introduction	63
II.	Techniques expérimentales	63
II.1.	Electrochimie	63
II.2.	Modes de synthèse appliqués pour l'électroformation des films	66
II.3.	Caractérisations	66
II.4.	Calcul du rendement faradique	66
III.	Synthèse d'alliages Bi-Sb en milieu EDTA, acide tartrique à pH 5	67
III.1.	Expérimentations	67
III.2.	Analyse stoechiométrique des films électroformés	69
III.3.	Etude radiocristallographique	70
III.4.	Etude morphologique	70
III.5.	Influence des paramètres chimiques sur la composition des alliages	73
III.6.	Conclusion	73
IV.	Synthèse d'alliages Bi-Sb en milieu chlorhydrique	74
IV.1.	Préparation des solutions de synthèse	74
IV.2.	Choix des paramètres électrochimiques	75
IV.3.	Présentation des expérimentations	76
IV.4.	Analyse stœchiométrique des alliages électrodéposés	78
IV.5.	Discussion	84
IV.6.	Etude radiocristallographique	90
V.	Conclusion	93

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA TEXTURE DES FILMS $Bi_{1-x}Sb_x$ ELECTRODEPOSES 94

I.	Introduction	95
II.	Généralités	95
II.1.	Détermination des figures de pôles	95
II.2.	Appareillage	98
II.3.	Détails expérimentaux	99
II.3.1.	Etude de la texture	99
II.3.2.	Etude de la morphologie	102
III.	Etude de la texture et de la morphologie des films d'alliages $Bi_{1-x}Sb_x$ électrodéposés	103
III.1.	Influence des paramètres électrochimiques pour des films d'alliage Bi-Sb provenant d'une solution de synthèse de rapport, atomique, $Sb/Bi=0.1$	103
III.1.1.	Texture	103
III.1.2.	Morphologie	106
III.1.3.	Discussion	107
III.2.	Influence de l'épaisseur des films électrodéposés provenant d'une solution de synthèse de rapport $Sb/Bi=0.1$	108
III.2.1.	Texture	108
III.2.2.	Morphologie	110

III.2.3. Discussion	111
III.3. Influence de la teneur en antimoine dans les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	112
III.3.1. Texture	112
III.3.2. Morphologie	114
III.3.3. Discussion	116
IV. Electrocrystallisation des alliages Bismuth-Antimoine	118
IV.1. Modèles de cristallisation des dépôts par électrochimie	118
IV.2. Electrodeposition des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	122
V. Conclusion	125

CHAPITRE V : CARACTERISATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT

ELECTRONIQUE	127
I. Introduction	128
II. Généralités	129
II.1. Résistivités électriques	129
II.2. Effet Hall	134
II.3. Magnétorésistance	136
III. Dispositifs expérimentaux	140
III.1. Mesures de résistivité électrique à T_{amb}	140
III.2. Mesures de résistivité à 77K et/ou sous champ magnétique	140
a) Appareillage	140
b) Mise en place des échantillons	141
c) Mesures d'effet Hall	143
d) Mesures de magnétorésistance	144
IV. Résultats obtenus sur les films électrodéposés	145
IV.1. Mesures de résistivité électrique	145
IV.1.1. Influence de l'épaisseur des films $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$	145
IV.1.2. Influence de la teneur en antimoine dans les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	146
IV.1.3. Influence de la température t	147
IV.1.4. Discussion	148
IV.2. Type de conductivité	148
IV.3. Mesures d'effet Hall	149
IV.4. Mesures de magnétorésistance	151
IV.4.1. Alliages de teneur en antimoine proche de 10%	151
IV.4.2. Alliages de teneur en antimoine de 87%	153
V. Conclusion	154

CHAPITRE VI : TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION DANS DES

MEMBRANES NANOPOREUSES	155
I Introduction	156

II. Présentation des membranes à pores capillaires.....	156
III. Métallisation.....	158
IV. Mise en place d'un protocole d'électrodéposition dans les membranes nanoporeuses.....	159
IV.1. Dispositif expérimental.....	159
IV.2. Comportement électrochimique.....	160
IV.2.1. Synthèse en mode potentiostatique.....	160
IV.2.2. Synthèse en mode intensiostatique.....	162
V. Caractérisations des nanofils électrodéposés.....	162

CHAPITRE VII :SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE DE FILS DE BISMUTH 164

I. Introduction.....	165
II. Choix de l'électrolyte.....	166
III. Etude analytique.....	167
IV. Comportement électrochimique.....	170
V. Etude de la morphologie et de l'état cristallin des fils électrodéposés.....	175
VI. Etude de la direction de croissance des fils électrodéposés.....	181
VII. Mesures de magnéto-résistance.....	187
VIII. Conclusion.....	192

CHAPITRE VIII :SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE DE NANOFILS D'ALLIAGE

Bi-Sb	193
I. Introduction.....	194
II. Synthèse électrochimique.....	194
II.1. En mode potentiostatique.....	194
II.2. En mode intensiostatique.....	196
III. Composition des alliages électrodéposés.....	197
IV. Caractérisation radiocristallographique.....	198
V. Etude morphologique et état cristallin des fils électrodéposés.....	198
VI. Orientation des fils électrodéposés.....	201
VII. Mesures des propriétés de transport.....	205

VIII. Conclusion.....	206
<u>BILAN GENERAL ET CONCLUSION</u>	207
<u>ANNEXES</u>	211
Annexe 1 : Indices des plans (hkl) dans la structure hexagonale, rhomboédrique et rhomboédrique à faces centrées	212
Annexe 2 : Protocole de dosage par spectroscopie d'absorption atomique	213
Annexe 3 : Composition des alliages	214
Annexe 4 : Rendements faradiques et vitesses d'électrodéposition	216
Annexe 5 : Comparaison des pics de diffraction d'un dépôt électrodéposé avec ceux du Bi ⁰ , de Sb ⁰ et d'un produit de référence	218
Annexe 6 : Projection stéréographiques théoriques	219
Annexe 7 : Masses effectives des semi-métaux du groupe V et de la mobilité du bismuth	221
Annexe 8 : Détermination du rendement faradique	222
Annexe 9 : Préparation des échantillons pour les différentes caractérisations effectuées	223
Annexe 10 : Projection stéréographique du maillage	225
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	226

INTRODUCTION

Les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ sont des matériaux possédants des propriétés thermoélectriques à basse température, en particulier pour une valeur de x égal à 0.1. Ce matériau a été principalement synthétisé par des techniques métallurgiques conventionnelles, par contre, l'électrochimie a été peu mise à contribution pour l'obtention de ce matériau.

Ce mémoire de thèse propose un protocole électrochimique d'élaboration d'alliage $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, en particulier pour la composition $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ pour laquelle les propriétés thermoélectriques sont optimales.

Ce sujet s'inscrit dans un des thèmes développés au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux, du Professeur Lecuire, laboratoire rattaché à l'UMR 7555 de l'université de Nancy I. En effet, le projet d'obtention d'alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ arrive dans la progression des recherches du laboratoire puisqu'il s'est intéressé initialement à l'électrodéposition de PbTe puis d'alliages Bi_2Te_3 (de type n).

A l'heure actuelle, un nouveau procédé d'électrodéposition, dans les pores de membrane nanoporeuse, permet de former des nanomatériaux. Ces matériaux semblent présenter des propriétés plus performantes que celles obtenues sur des matériaux élaborés par des techniques conventionnelles ou par l'électrochimie (matériau sous forme de films). Ce mémoire a consisté à maîtriser cette nouvelle technique de travail et à caractériser les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ sous cette nouvelle forme.

Dans le premier chapitre, nous rappelons brièvement les propriétés des matériaux thermoélectriques et la place des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, parmi ces matériaux. Les différents modes de synthèse physique et métallurgique y sont mentionnés mais également les voies potentielles de synthèse électrochimique de ces composés.

Dans le deuxième chapitre, nous explicitons le choix des paramètres chimiques et électrochimiques permettant l'élaboration d'alliage $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, à partir d'une étude analytique qui consiste en un suivi des courbes intensité-potentiel, pouvant témoigner de l'électroformation de ces composés.

Le troisième chapitre présente la mise en place d'un protocole de synthèse en mode galvanostatique et potentiostatique permettant l'électrodéposition de films de grande surface, caractérisés d'un point de vue de leur composition et de leur structure.

Le chapitre IV est consacré à l'état cristallographique des dépôts. Les premières investigations témoignant d'une orientation préférentielle des films formés, nous avons réalisé une étude plus poussée de la texture de la croissance des alliages.

Dans le chapitre V, nous avons caractérisé ces matériaux présentant des propriétés de transport électrique, au niveau de leur résistivité électrique, de l'effet Hall et de la magnétorésistance.

Le chapitre VI présente le nouveau principe d'électrodéposition dans les pores de membranes nanoporeuses ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux.

Le chapitre VII s'attache à comprendre le processus de synthèse d'électrodéposition dans cette matrice à partir de l'étude du Bismuth. Les propriétés des fils électroformés ont été caractérisées.

Enfin, le dernier chapitre prolonge le développement au cas des fils d'alliage $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ dans les pores de membrane nanoporeuse et à leur caractérisation.

CHAPITRE I :

PRESENTATION DES ALLIAGES $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

I. Présentation des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	5
I.1. Introduction.....	5
I.1.1. Généralités	5
I.1.2. Les alliages BiSb	8
I.2. Structure cristalline	9
I.2.1. Cristallographie des éléments purs	9
I.2.2. Cristallographie des alliages bismuth-antimoine.....	15
I.3. Diagramme de phase	16
II. Mode d'élaboration	17
II.1. Techniques conventionnelles	17
II.2. Potentialités de l'électrochimie	17

I. Présentation des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

I.1. Introduction

I.1.1. Généralités

Certains matériaux possèdent des propriétés thermoélectriques. Les effets thermoélectriques regroupent l'effet Peltier, l'effet Seebeck et l'effet Thomson. Ils sont observés chaque fois qu'il y a simultanément dans un matériau, transfert de chaleur et de charges électriques.

L'effet Peltier est observé lorsqu'un courant circule dans un matériau par l'intermédiaire de conducteurs, de nature différente. On constate qu'au niveau de la jonction des deux conducteurs, une extrémité se réchauffe et l'autre se refroidit (absorption ou dégagement de chaleur). Cet effet défini par le coefficient de Peltier (π), permet d'abaisser ou d'augmenter une température dans un protocole statique.

L'effet Seebeck est défini par le pouvoir thermoélectrique (α). Il est à la base de la génération directe d'électricité à partir de source thermique. En effet en appliquant une différence de température entre les deux extrémités d'un conducteur, il apparaît une différence de potentiel.

L'effet Thomson consiste en un dégagement ou une absorption de chaleur lorsqu'un courant électrique traverse un conducteur soumis à un gradient de température.

Le principe des matériaux thermoélectriques réside dans la conversion d'énergie thermique en énergie électrique, ou vice versa. Les dispositifs thermoélectriques sont, actuellement, constitués d'assemblage de jonction n et p de semi-conducteurs. Leurs propriétés ont trouvé des applications dans deux types de dispositifs :

- générateur électrique reposant sur l'effet Seebeck
- système de réfrigération ou climatisation reposant sur l'effet Peltier (figure 1.1)

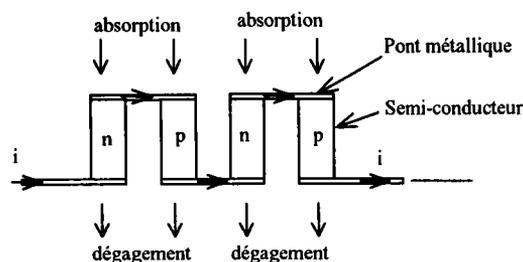


Figure 1.1 : Représentation d'une utilisation des thermoéléments (réfrigération)

Les rendements de ces deux systèmes dépendent uniquement des propriétés intrinsèques des matériaux n et p. Ces matériaux sont caractérisés par le facteur de mérite Z défini par le rapport suivant :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \lambda}$$

où : α : coefficient de Seebeck ou encore appelé pouvoir thermoélectrique ($\mu\text{V.K}^{-1}$)

ρ : résistivité électrique ($\mu\Omega.\text{m}$)

λ : conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

La recherche d'un bon élément thermoélectrique passe par la recherche d'un matériau possédant un coefficient Seebeck élevé, une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique. Ces trois grandeurs sont étroitement liées et elles dépendent de la densité de porteurs, comme le montre la figure 1.2. On en déduit la variation du facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs, dont la valeur optimale est obtenue pour des concentrations de porteurs situées entre 10^{18} et 10^{19}cm^{-3} . Les matériaux possédant cette concentration de porteurs sont soit des semi-métaux soit des semi-conducteurs.

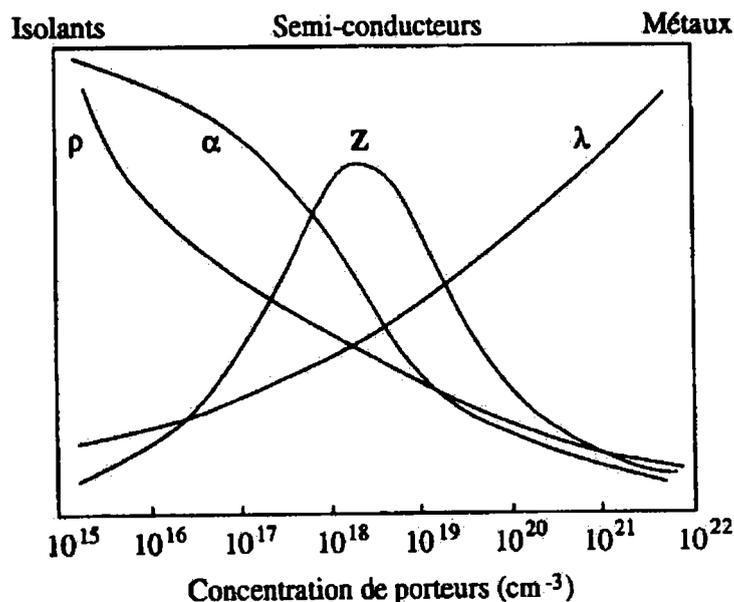


Figure 1.2 : Variation de α , ρ et λ et Z en fonction de la densité de porteurs

Plus spécifiquement, il est préférable de caractériser un matériau thermoélectrique par le produit ZT , sans dimension car le rendement d'un générateur dépend également de la température à laquelle il travaille. On obtient alors une représentation de la performance des matériaux thermoélectriques par rapport à l'évolution de ZT en fonction de la température (figure 1.3). On peut ainsi voir que les semi-conducteurs comme Bi_2Te_3 ou les alliages à base de (Bi, Te, Se) [1-2] présentent des propriétés optimales à température ambiante alors que les cristaux de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, où la valeur de x est inférieure à 0.2, le sont plutôt à basse température ($\sim 77\text{K}$). Les performances de ce matériau sont accrues sous champ magnétique transverse.

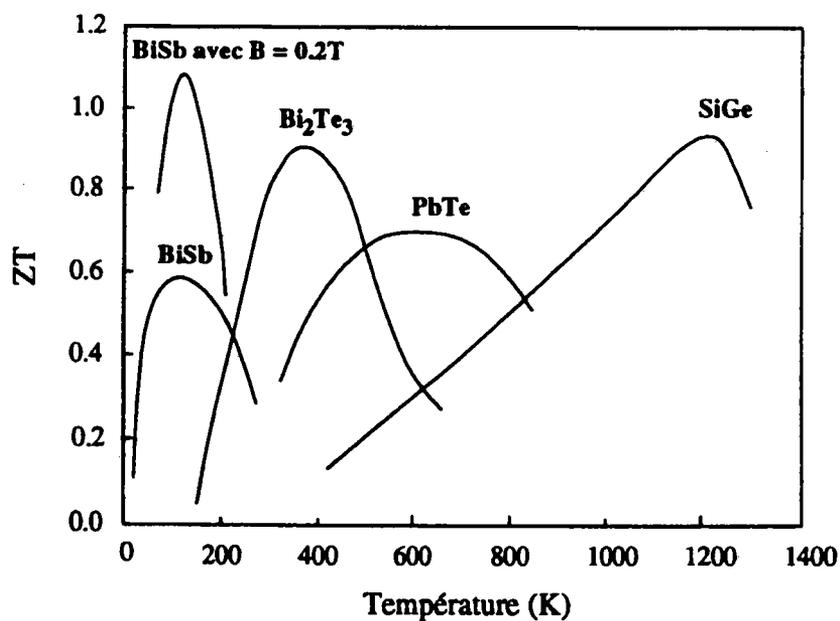


Figure 1.3 : Evolution de ZT en fonction de la température de plusieurs matériaux thermoélectriques

Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de trouver un matériau thermoélectrique présentant un produit ZT supérieur à 1. C'est pourquoi les performances des matériaux thermoélectriques restent insuffisantes pour concurrencer les systèmes classiques. A ce jour, les dispositifs thermoélectriques se cantonnent soit à des applications où le rendement n'est pas la principale préoccupation (domaine militaire), soit à des applications où les propriétés particulières de ces systèmes compensent leur faible rendement (éclairage des bouées, thermostatation des sous-marins, alimentation de satellites, réfrigérateurs de camping, etc.).

La possibilité d'utiliser les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ pour la réfrigération thermoélectrique à basses températures a été considérée très tôt par Smith et Wolfe [3] mais également par d'autres scientifiques [4-6]. Mais les propriétés thermoélectriques de ces alliages n'ont pas été totalement exploitées à basse température car aucun matériau de type p n'a été trouvé avec des propriétés similaires, aux mêmes températures d'utilisation. En effet, si on ne veut pas dégrader de façon significative les performances du dispositif thermoélectrique, il est préférable de constituer le dispositif de semi-conducteur de type n et p possédant des facteurs de mérite proches. De plus, il n'existe pas d'alliage BiSb de type p. Malgré tout, le potentiel des alliages BiSb est manifeste à basse température pour la réfrigération par effet Peltier, en présence ou non d'un champ magnétique.

I.1.2. Les alliages BiSb

Les alliages BiSb, riches en bismuth, ont un faible gap (20 meV pour $x=0.15$), une grande mobilité et une conductivité thermique faible. Ils sont utilisés comme thermoélément de type n opérant à 80K (température optimale). La valeur du produit $ZT \approx 0.88$ à 80K sous un champ magnétique d'induction B de 0.13T [7-8].

Les alliages BiSb possèdent deux types de porteurs : les électrons et les trous. Ces porteurs de charge sont situés à des endroits bien spécifiques de la zone de Brillouin, localisés suivant des directions bien précises. Leurs positions sont définies suivant trois axes : axes notés (1), (2) et (3) qui sont parallèles respectivement à l'axe binaire, bissectrice et trigonal (que nous définirons dans la partie cristallographique). La densité d'électrons est égale à la densité de trous, même pour de faibles concentrations en antimoine dans les alliages BiSb :

$$n = p = 2.7 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3} \text{ (à 300K pour } \text{Bi}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{), valeur faible par rapport aux métaux, } n=10^{28} \text{ m}^{-3}.$$

Du fait de la localisation des porteurs de charge, le nombre de composants non nul est réduit à trois, pour un tenseur de rang deux. Sur ces trois composantes, seules deux sont indépendantes. Le tenseur peut être le tenseur de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique. Il suffit alors de réaliser des mesures dans deux directions, parallèlement à l'axe trigonal (référencées par les indices 33) ou perpendiculairement à cet axe (référencées par les indices 11).

Donc les propriétés électroniques, thermiques et de transport des alliages BiSb (ainsi que celles de Bi), sont anisotropiques et sont très sensibles aux impuretés.

Les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ sont soit des semi-conducteurs soit des semi-métaux en fonction de la concentration en antimoine dans les alliages. L'addition d'antimoine au bismuth (qui est un semi-métal ainsi que l'antimoine) provoque la modification de la structure de bande du bismuth. Lorsque le pourcentage d'antimoine augmente, on observe un déplacement des bandes de trous lourds, de trous légers (bande de valence) et de bande des électrons (bande de conduction). Le matériau subit une transition semi-métallique/semi-conducteur pour différentes compositions d'antimoine [20] :

- * $0 \leq x \leq 0.07$: semi-métal
- * $0.07 < x < 0.22$: semi-conducteur
 - $0.07 < x < 0.9$: SC à gap indirect
 - $0.09 < x < 0.16$: SC à gap direct
 - $0.16 < x < 0.22$: SC à gap indirect
- * $0.22 \leq x \leq 1$: semi-métal

La structure de bande des alliages BiSb est également sensible à d'autres paramètres extérieurs comme la température, la pression ou le champ magnétique.

I.2. Structure cristalline

I.2.1. Cristallographie des éléments purs

Le bismuth et l'antimoine présentent des caractéristiques cristallographiques similaires. Seule change la valeur de leurs paramètres de maille.

a) Représentation rhomboédrique simple

Le bismuth ainsi que l'antimoine cristallisent dans la structure rhomboédrique simple (figure 1.4) appartenant au groupe spatial $R\bar{3}m$. Il y a deux atomes par maille rhomboédrique

situés dans la direction $[111]_r$. Leurs coordonnées sont : $(u, u, u)_r$ et $(\bar{u}, \bar{u}, \bar{u})_r$. Les paramètres de la maille rhomboédrique sont [9]:

	Bismuth	Antimoine
a_r	4.736 Å	4.497 Å
α_r	57.24°	57°
u	0.237	0.233

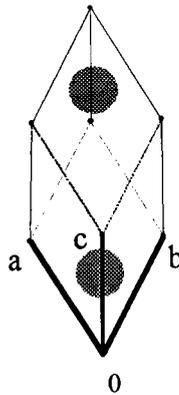


Figure 1.4 : Structure rhomboédrique simple

Cette structure est définie par les éléments de symétrie suivants :

- * un axe d'ordre 3 (axe ternaire)
- * trois axes binaires
- * trois plans miroirs perpendiculaires aux axes binaires et contenant l'axe ternaire
- * un centre d'inversion

b) Représentation hexagonale

On préfère cependant décrire la structure cristalline du bismuth ou de l'antimoine dans une structure hexagonale (structure plus utilisée que celle du rhomboèdre) car elle permet de mettre en évidence des empilements de couches d'atomes. De plus, toutes les indexations (en particulier dans les fichiers JCPDS) sont données par rapport à la maille hexagonale. La maille est multiple d'ordre trois, elle contient six atomes par maille, soit un pseudo hexagonal (figure 1.5), et est caractérisée par les paramètres cristallins suivants [10] :

	Bismuth	Antimoine
a_h	4.547 Å	4.307 Å
c_h	11.862 Å	11.273 Å

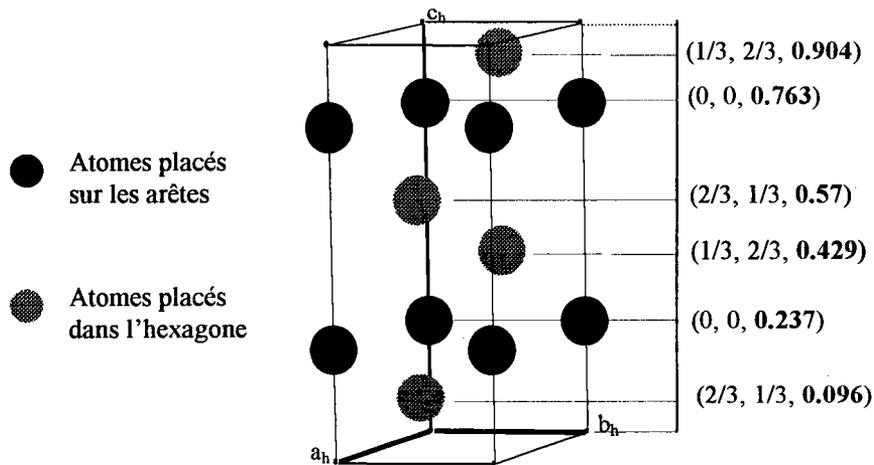


Figure 1.5 : Structure hexagonale

Les coordonnées [9] pour les atomes sont :

$$(0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 2/3) ; (2/3, 1/3, 1/3) + (0, 0, u)$$

$$(0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 2/3) ; (2/3, 1/3, 1/3) + (0, 0, \bar{u})$$

La figure 1.6 représente la maille rhomboédrique simple inscrite dans l'hexagone. Pour faciliter la représentation, nous avons placé l'atome $(2/3, 1/3, 0.237)$ en position $(0, 0, 0)$.

Cette représentation met en évidence un empilement de doubles couches γB , αC , βA espacées de $(2/3 - 2u = 0.19)$, à l'intérieur desquelles les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Les atomes situés dans un plan distant de $(2u - 1/3 = 0.14)$ sont liés soit par des liaisons de type Van der Waals soit par des liaisons de type "partiellement métallique", la nature de ces liaisons n'est pas encore bien définie [11].

Cette structure rend compte de la forte aptitude au clivage suivant les plans $(00.1)_h$ dans la structure hexagonale, ou encore dans la structure rhomboédrique, suivant les plans $(111)_r$, c'est à dire perpendiculairement à l'axe \vec{c}_h . Cette structure lamellaire confère une grande anisotropie pour la plupart des propriétés physiques du bismuth ou de l'antimoine.

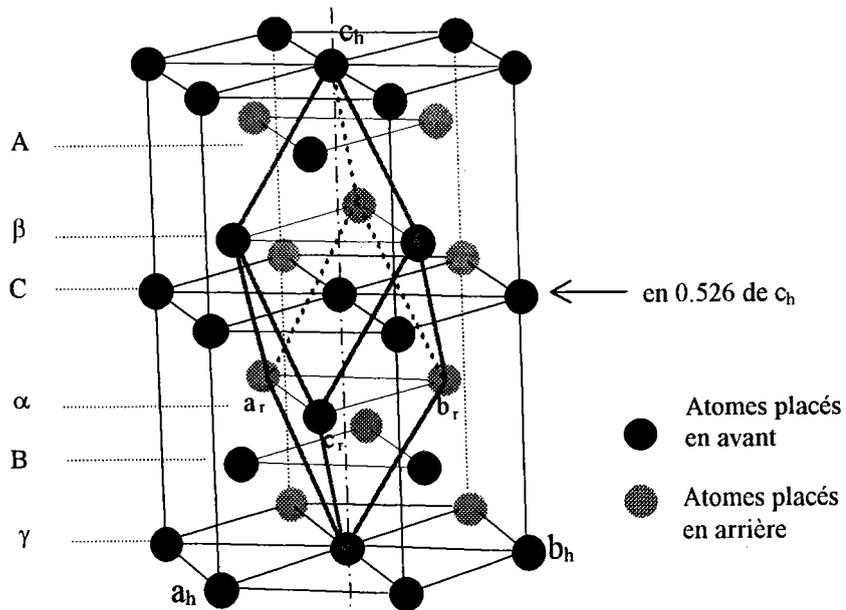


Figure 1.6 : Structure hexagonale et rhomboédrique simple

En annexe 1, nous avons donné la liste des distances réticulaires du bismuth mais également la correspondance entre les plans indexés dans la structure rhomboédrique simple et la structure hexagonale (multiple d'ordre 3), tous les plans ne diffractant pas par rapport à un hexagonal "normal" d'ordre 6.

Les physiciens prennent comme référence (figure 1.7) un repère dont les axes sont :

- l'axe (1), qui est un des axes binaires, de direction $[11.0]_h$
- l'axe (3) l'axe trigonal (l'axe \vec{c}_h)
- l'axe (2), appelé axe bissecteur, est choisi pour obtenir un système droitier et il

est contenu dans le plan miroir (plan $(11.0)_h$). Sa direction est alors $[\bar{1}1.0]_h$.

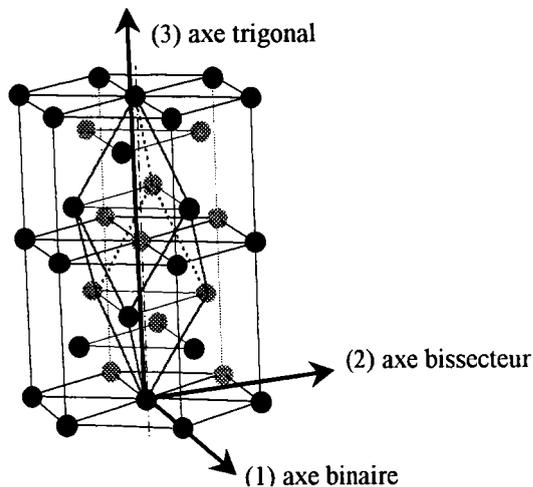


Figure 1.7 : Position du repère (1), (2) et (3) dans la structure hexagonale

c) Représentation rhomboédrique à faces centrées

Dans la littérature, et en particulier dans les traités de minéralogie [12] et afin de décrire le processus de maillage de ces éléments, il est fait état d'un autre type de structure, une structure rhomboédrique à faces centrées à 8 atomes par maille, dont les paramètres sont les suivants :

	Bismuth	Antimoine
a_{rfc}	6.578 Å	6.226 Å
α_{rfc}	87°14'	87°24'

L'angle du rhomboèdre à faces centrées est proche de 90°, nous pouvons alors facilement assimiler cette structure à celle d'un cube à faces centrées. La figure 1.8 présente ce rhomboèdre et on y a inscrit le rhomboèdre simple ainsi que la trace de la maille hexagonale. La structure rfc correspond en fait à la structure que prend naturellement le bismuth lorsqu'il se développe.

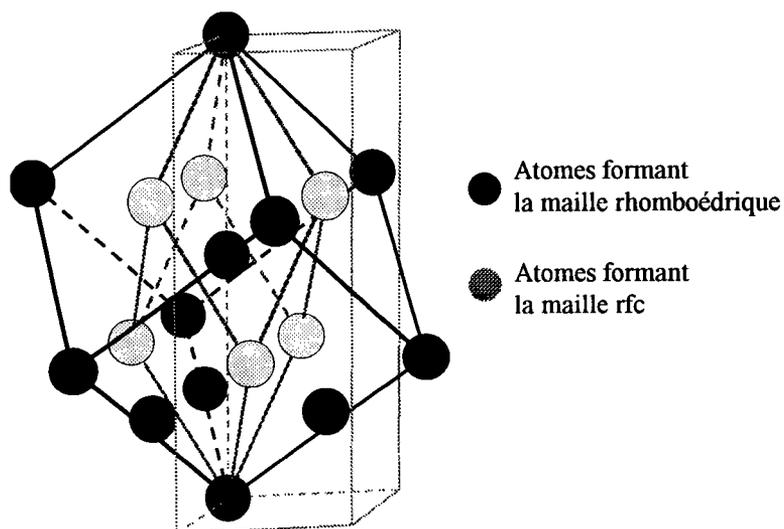


Figure 1.8 : Structures hexagonale, rhomboédrique simple et rhomboédrique à faces centrées

Dans l'annexe 1, nous avons indiqué la correspondance des plans dans ces trois représentations.

d) Maclage

Pour expliquer ce qu'est le maclage, nous allons partir de la figure 1.9. Sur cette figure, nous avons représenté les atomes du plan K_2 avant maclage, en blanc. Ces atomes appartiennent au plan noté S, plan de cisaillement (ou encore plan de la feuille). On définit alors une direction η_2 qui est l'intersection entre S et K_2 . Lors d'une croissance par maclage, les atomes noirs sont symétriques des atomes blancs par rapport à un plan miroir, noté K_1 , appelé plan de macle. Il est caractérisé par la direction de maclage (η_1). La direction des atomes devient alors la direction η_2' [13].

Si on représente la trace des atomes avant maclage, nous constatons que les atomes ont subi un déplacement, noté "s", qui est l'amplitude de cisaillement. Ceci décrit le processus de maclage et la figure 1.10 montre les représentations schématiques de macle de différents cristaux.

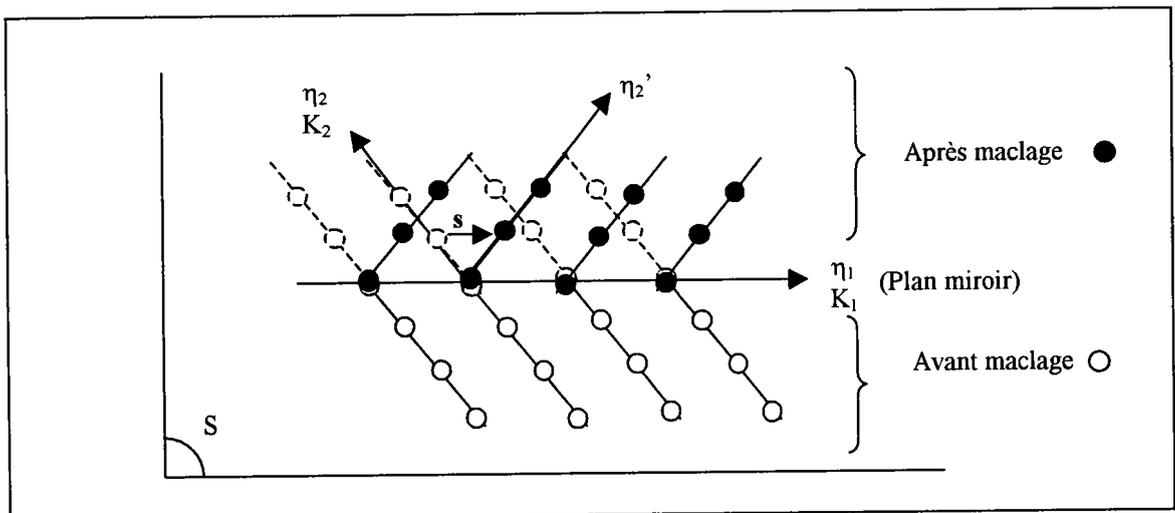


Figure 1.9 : Principe du maclage [13]

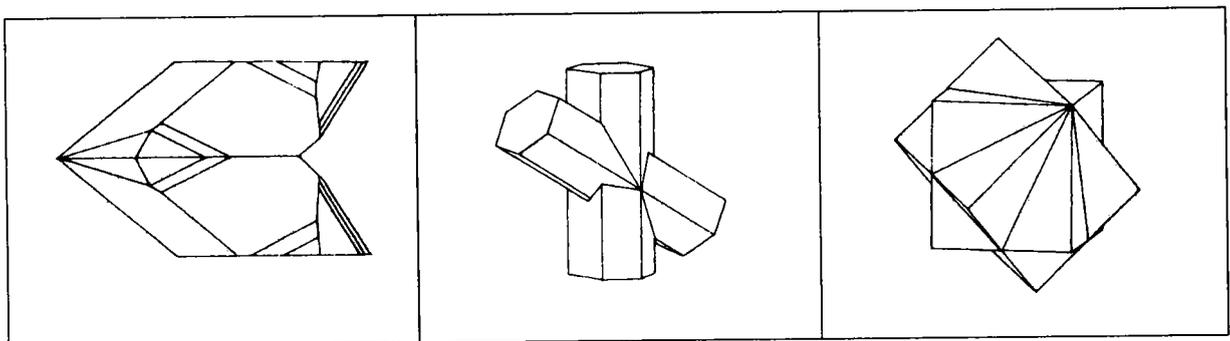


Figure 1.10 : Illustration d'un maclage sur un cristal

Dans le maclage, seule l'orientation et non la structure du réseau est modifiée. Plusieurs indices sont nécessaires pour définir le maclage dans un cristal : K_1 , K_2 , S (plan de cisaillement), η_1 (direction de cisaillement ou direction de maclage), η_2 (intersection de S et de K_2) et s (amplitude de cisaillement).

L'antimoine et le bismuth peuvent être soumis au processus de maclage suivant les mêmes plans. Seuls diffèrent entre eux l'amplitude de cisaillement ("s"), et les paramètres de réseau. Pour le bismuth, l'amplitude de cisaillement, "s" est égal à 0.118 alors que, pour l'antimoine, l'amplitude de cisaillement est de 0.125. La figure 1.11 représente les indices de môle dans la structure rhomboédrique à faces centrées.

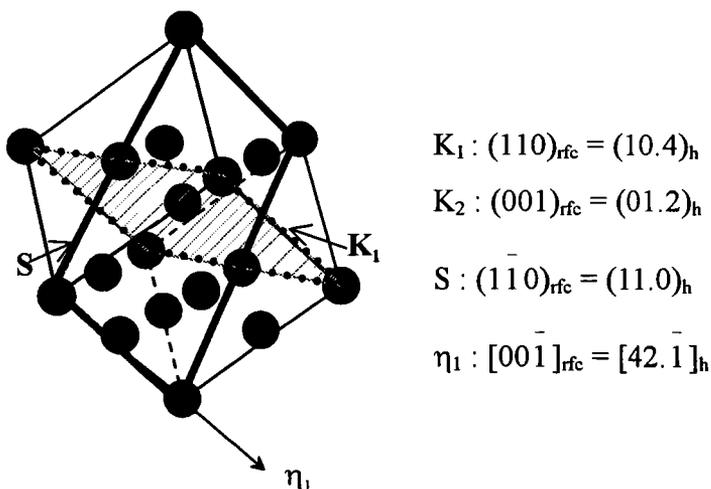


Figure 1.11 : Indices de môle dans la structure rfc

I.2.2. Cristallographie des alliages bismuth-antimoine

Les alliages Bismuth-Antimoine conservent une structure semblable aux corps purs, ($R\bar{3}m$). Néanmoins, il y a une évolution de la maille cristalline, puisque les paramètres de maille du bismuth pur sont différents de ceux de l'antimoine. La substitution des atomes de bismuth par les atomes d'antimoine a lieu de façon aléatoire. Il ne se forme pas une couche de bismuth puis une couche d'antimoine, comme dans le cas d'alliages Bi_2Te_3 . Toutes les compositions d'alliages sont possibles.

De ce fait, les paramètres de maille de l'alliage suivent la loi de Vegard, c'est-à-dire a_h , c_h , ou a_r suivent une évolution linéaire entre les paramètres du bismuth et de l'antimoine. La présence d'antimoine dans le réseau cristallin du bismuth modifie, même pour de faible concentration, la valeur des paramètres cristallins.

I.3. Diagramme de phase

Le système Bismuth-Antimoine se caractérise par un diagramme de phase (figure 1.12) présentant une série continue de solutions solides stables. L'antimoine se substitue au bismuth dans tout le domaine de concentration donc tous les alliages sont possibles entre le bismuth et l'antimoine. On peut noter que la température de fusion du bismuth est de $271,442^\circ\text{C}$ et celle de l'antimoine est de $630,755^\circ\text{C}$. Dans les alliages, l'ajout d'antimoine au bismuth a pour effet d'augmenter le point de fusion par rapport au bismuth seul.

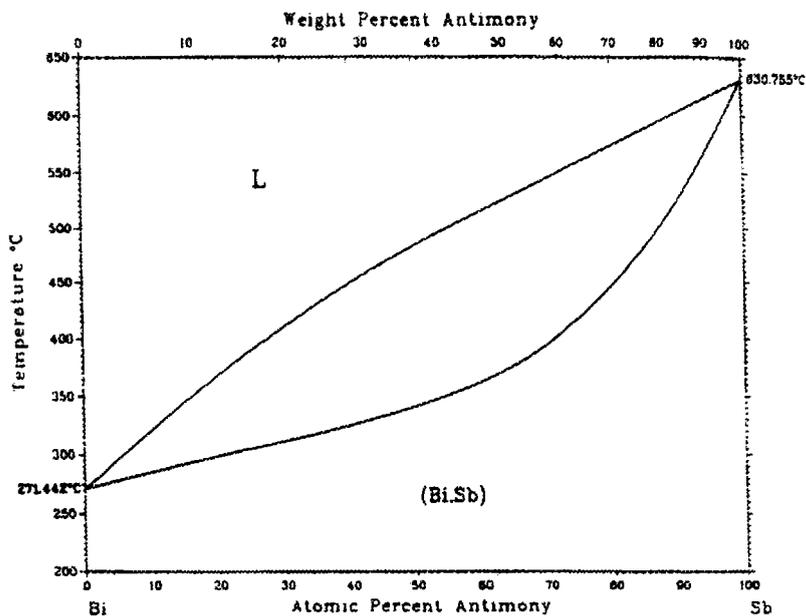


Figure 1.12 : Diagramme de phase du système Bismuth-Antimoine [14]

II. Mode d'élaboration

II.1. Techniques conventionnelles

Du fait de l'existence d'une solution solide sur toute la gamme de composition et des bas points de fusion, les alliages à base de bismuth et d'antimoine peuvent être préparés, de manière logique, par fusion simple d'un mélange de poudre des éléments constitutifs, en ampoule scellée sous vide [15].

Les techniques conventionnelles métallurgiques de recristallisation directe par déplacement (multi – passes) de zone fondue [16, 3, 17], par méthode Bridgman [18] et Czochralski [19] ainsi que par Travelling Heater Method (THM) [20-21] ont permis d'obtenir des monocristaux de grandes dimensions.

En plus de ces techniques classiques, il faut signaler que, d'une part, des films d'alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ont pu être réalisés par jet moléculaire [22-23], notamment sur substrat CdTe [7-8] et que, d'autre part, des poudres ont été obtenues par mécanosynthèse [24-25] ou par plasma [26].

Ces différentes techniques ne se prêtent que difficilement à la production industrielle d'éléments de grande surface.

II.2. Potentialités de l'électrochimie

Comparativement aux techniques physiques et physico-chimiques répertoriées ci-dessus, l'électrodéposition d'alliages présente plusieurs intérêts :

- une technologie de mise en œuvre requérant des équipements simples d'où un aspect économique important
- une possibilité de production de masse (à grande vitesse)
- l'obtention d'éléments de grande surface
- une forme des substrats non limitée à la planéité
- l'obtention de dépôts de porosité minimale
- un contrôle des épaisseurs, de la stœchiométrie en intervenant sur les paramètres expérimentaux (densité de courant, potentiel, temps de synthèse, composition de solution)

Si les procédés électrochimiques ont trouvé une large gamme d'applications industrielles pour le traitement de surface de métaux et d'alliages, ils n'ont pas joué un rôle aussi important dans le développement de matériaux semi-conducteurs. Toutefois, l'obtention de films par synthèse électrochimique a été réalisée que ce soit pour des semi-conducteurs élémentaires (Si, Ge, Te, Se), pour des composés binaires II-VI (CdS, CdSe, CdTe et alliages) et pour des composés ternaires (CuInX_2) comme en témoignent les récapitulatifs établis par LOKHANDE, PAWAR [27], De MATTEI et FEIGELSON [28], MURAKI et ROWE [29].

BRENNER dans sa monographie détaillée de 1963 [30] a été l'un des premiers à rassembler les principes et les applications de l'électrodéposition d'alliages. Il a, entre autres, présenté un tableau à double entrée, recensant les alliages électrodéposés jusqu'à cette époque et a formulé un certain nombre de prédictions pour l'obtention de nouveaux composés. Ce tableau a été, par la suite, complété par KROHN et BOHN (figure 1.13), au début des années 70 [31, 32] et par MURAKI et ROWE en 1990 [29] (pour ce dernier n'apparaît toutefois pas la colonne de l'antimoine).

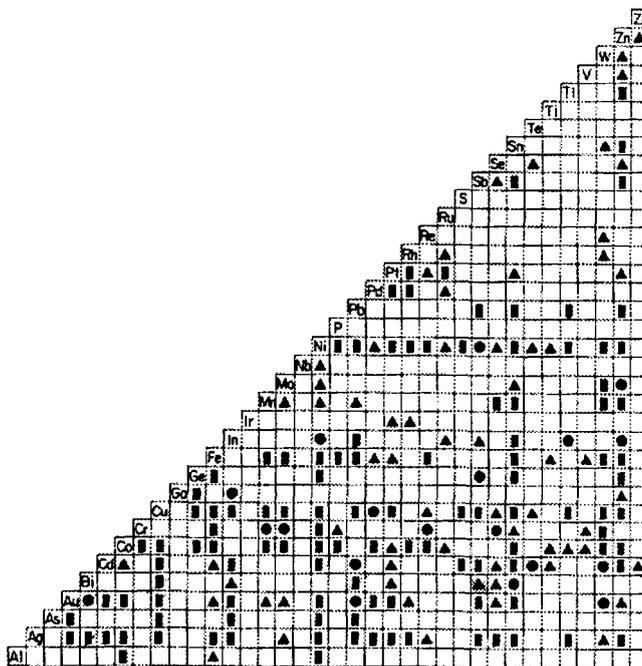


Figure 1.13 : Alliages binaires obtenus par électrochimie d'après référence [32]

- indiquent les alliages répertoriés avant 1960
- indiquent les alliages électrodéposés pour la 1^{ère} fois entre 1961 et 1964
- ▲ indiquent les alliages répertoriés depuis 1964

A la lecture de ce tableau et à partir d'une étude bibliographique complémentaire, il ressort que les alliages à base de bismuth se répartissent en deux catégories :

- bismuth associé à autre métal, majoritairement à un métal noble :

Bi-Au, Bi-Ag [33], Bi-Pt , Bi-Cu [34-35], Bi-Sn [36], Bi-In , Bi-Pb [37]

- bismuth + chalcogène

Bi-S [38-40], Bi-Se, Bi-Te [41]

Une répartition similaire est constatée pour les alliages à bases d'antimoine (Sb-Au, Sb-Ag, Sb-Cu pour les métaux nobles, Sb-Pb, Sb-Sn, Sb-Zn, Sb-Ni, Sb-Cd, Sb-In [42-43], Sb-Ga [44] pour les autres métaux, Sb-Se pour les non-métaux).

La possibilité de synthèses électrochimiques d'alliages constitués des deux éléments Bismuth et Antimoine est signalée dans le tableau de KROHN et BOHN de 1971. Ces références se rapportent à l'existence de deux brevets soviétiques. L'un [45] repose sur une électrodéposition en milieu acide chlorhydrique et fluorure d'ammonium en présence de gélatine contenant du trichlorure d'antimoine et du nitrate de bismuth. Le second [46] décrit une synthèse galvanostatique en milieu perchlorique ($\text{HClO}_4 + \text{BiClO}_4$) additionné de fluorure d'antimoine. Plus récemment, Povetkin et al [47] ont décrit l'influence des conditions d'électrolyse sur la composition et la constitution d'alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. La synthèse galvanostatique ($d = 1 \text{ à } 8 \text{ A/dm}^2$) se pratique en milieu chlorhydrique ($\text{HCl } 1 \text{ M}$, $\text{BiCl}_3 + \text{SbCl}_3$ 0.074 M) en présence d'EDTA (trilon B).

La relative pauvreté de la bibliographie nous a donc incité à entreprendre une étude plus analytique de la déposition électrochimique de composés $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ de manière à définir non seulement des conditions galvanostatiques et potentiostatiques (ces dernières n'apparaissant pas dans la littérature) mais aussi à contrôler la composition des alliages, leur pureté, leur cristallinité, leur axe de croissance (paramètre important compte tenu de l'anisotropie du matériau) et leur dimension (film bidimensionnel, nanofil à caractère monodimensionnel).

CHAPITRE II :

ETUDE ANALYTIQUE

I. Objectif.....	21
II. Principe sur le choix d'un électrolyte pour l'électrodéposition d'alliage Bi-Sb.....	21
III. Chimie du bismuth en solution.....	22
IV. Chimie de l'antimoine en solution.....	23
V. Milieux électrolytiques pour les alliages BiSb	24
V.1. Milieu EDTA, acide tartrique à pH 5	24
V.2. Milieu chlorure à pH 0.....	25
VI. Système expérimental électrochimique.....	26
VII. Comportement électrochimique en milieu EDTA, acide tartrique à pH 5.....	28
VII.1. Comportement électrochimique du bismuth	28
VII.2. Comportement électrochimique de l'antimoine.....	29
VII.3. Comportement électrochimique de solution de rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}]$ variable.....	29
VII.4. Discussion.....	31
VIII. Comportement électrochimique en milieu chlorure à pH 0	32
VIII.1. Comportement électrochimique du bismuth	32
VIII.2. Comportement électrochimique de l'antimoine.....	42
VIII.3. Discussion.....	47
VIII.4. Comportement électrochimique de l'alliage Bi-Sb.....	48
VIII.5. Discussion.....	57
IX. Comportement électrochimique de l'alliage $Bi_{0,9}Sb_{0,1}$ de référence	58
X. Caractérisation par diffraction RX de l'alliage $Bi_{0,9}Sb_{0,1}$ électroformé	60
XI. Conclusion.....	61

I. Objectif

Le principe de l'électrodéposition d'alliages binaires est relativement simple puisqu'il consiste à réduire simultanément plusieurs ions à la cathode. Un des atouts de cette méthode est que l'électrochimie permet de contrôler la composition des alliages et ainsi de former de nouveaux alliages que d'autres méthodes de synthèse ne pourraient pas obtenir.

Malgré la simplicité de mise en œuvre de l'électrodéposition, il est nécessaire de maîtriser le comportement électrochimique des systèmes rédox engagés. Celui-ci passe par l'étude des paramètres chimiques et électrochimiques pour analyser les processus d'électrodéposition et de définir un protocole de synthèse de l'alliage.

II. Principe sur le choix d'un électrolyte pour l'électrodéposition d'alliage Bi-Sb

La première et la plus importante des étapes pour réaliser la synthèse d'un alliage par voie électrochimique sont le choix du milieu électrolytique. Celui-ci doit satisfaire certaines conditions. L'électrolyte doit :

- pouvoir maintenir en solution les espèces réductibles à l'état métallique ($\text{Bi}^{+\text{III}}$ et $\text{Sb}^{+\text{III}}$).

- posséder une réactivité chimique limitée sur les supports d'accueil des dépôts. Ces supports peuvent être:

- Des supports métalliques. Nous devons donc éviter toute corrosion de ces surfaces et notamment celle due aux protons.

- Des matières organiques (membrane en polycarbonate) qui sont également sensibles au pH trop acide et ne sont pas compatibles avec les milieux non aqueux.

- atteindre des potentiels de déposition proches. Cette condition est a priori favorable à la formation d'alliages [30].

- être éventuellement en accord avec les contraintes économiques et écologiques.

Le choix de l'électrolyte se fera en relation avec la chimie en solution du bismuth et de l'antimoine, et en tenant compte des points cités ci-dessus. Nos recherches se limiteront aux milieux aqueux pour les raisons données auparavant.

III. Chimie du bismuth en solution

Le diagramme d'équilibre tension-pH du système bismuth-eau à 25°C (figure 2.1) [48] présente l'état d'équilibre thermodynamique en l'absence de substances avec lesquelles le bismuth peut former des sels non solubles ou des complexes solubles.

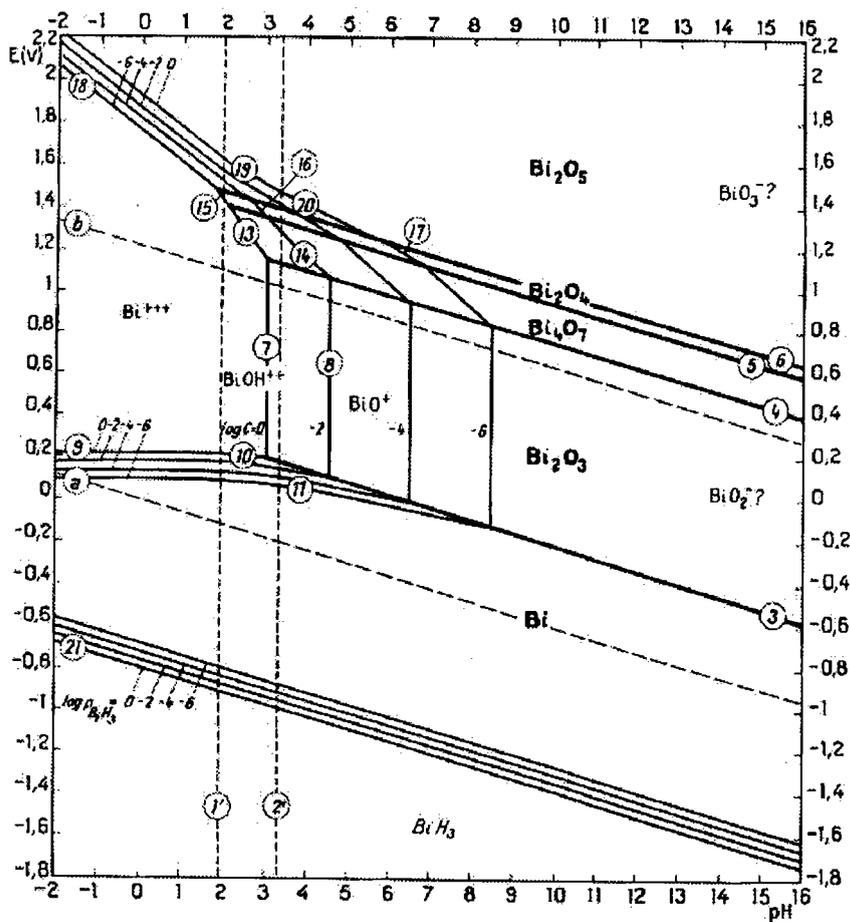
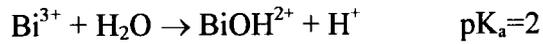


Figure 2.1 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système bismuth-eau à 25°C [48]

Le bismuth est présent en solution, principalement, sous la forme d'espèce de degré d'oxydation +III (Bi^{+3} , BiOH^{+2} , BiO^+) et éventuellement +V (BiO_3^-).

Les ions $\text{Bi}(+III)$ sont solubles uniquement en milieu acide ; par contre, ils sont très peu solubles en milieu neutre ou basique. Pour maintenir cette forme en milieu non acide, il est nécessaire de travailler en milieu complexant.

Le cation bismuth (+III) développe un caractère acide marqué en solution aqueuse. Les équations ci-dessous transcrivent ce comportement :



Au-delà de $\text{pH}=\text{pK}_a$, on peut trouver des formes solubles condensées comme $\text{Bi}_2\text{O}_4^{+2}$, $\text{Bi}_3\text{O}_2^{+5}$... avant la précipitation des ions bismuth sous la forme de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ [49].

La réduction électrochimique des ions $\text{Bi}(\text{III})$ peut être réalisée dans les milieux soit acide soit complexant. Parmi ceux-ci, la littérature [50-51] signale :

- en milieu acide : HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 .
- en milieu complexant : Cl^- , Br^- , I^- , EDTA
- en milieu conjuguant les deux effets : acide et complexant : acide chlorhydrique, citrique, oxalique.

IV. Chimie de l'antimoine en solution

A partir du diagramme d'équilibre tension-pH du système antimoine-eau à 25°C (figure 2.2) [48], nous pouvons voir que les valences essentielles de l'antimoine sont +III (SbO^+ , HsbO_2 , SbO_2^-) et +V (SbO_2^+ , SbO_3^-). Ces deux forment sont très peu solubles à pH neutre mais par contre, elles se maintiennent en milieu acide, complexant, ou fortement alcalin à l'état d'oxyanions [51].

Un caractère acide se manifeste pour $\text{Sb}^{+\text{III}}$ selon :



La réduction électrochimique des ions $\text{Sb}(+\text{III})$ peut être réalisée dans les milieux soit acide soit basique soit complexant. Parmi ceux-ci, les milieux mentionnés dans la littérature [48-52,54], on peut citer :

- en milieu acide et complexants : acide chlorhydrique, tartrique, citrique,
- en milieu complexant : agents complexant : Cl^- , Br^- , I^- , tartrate
- en milieu basique : NaOH concentré.

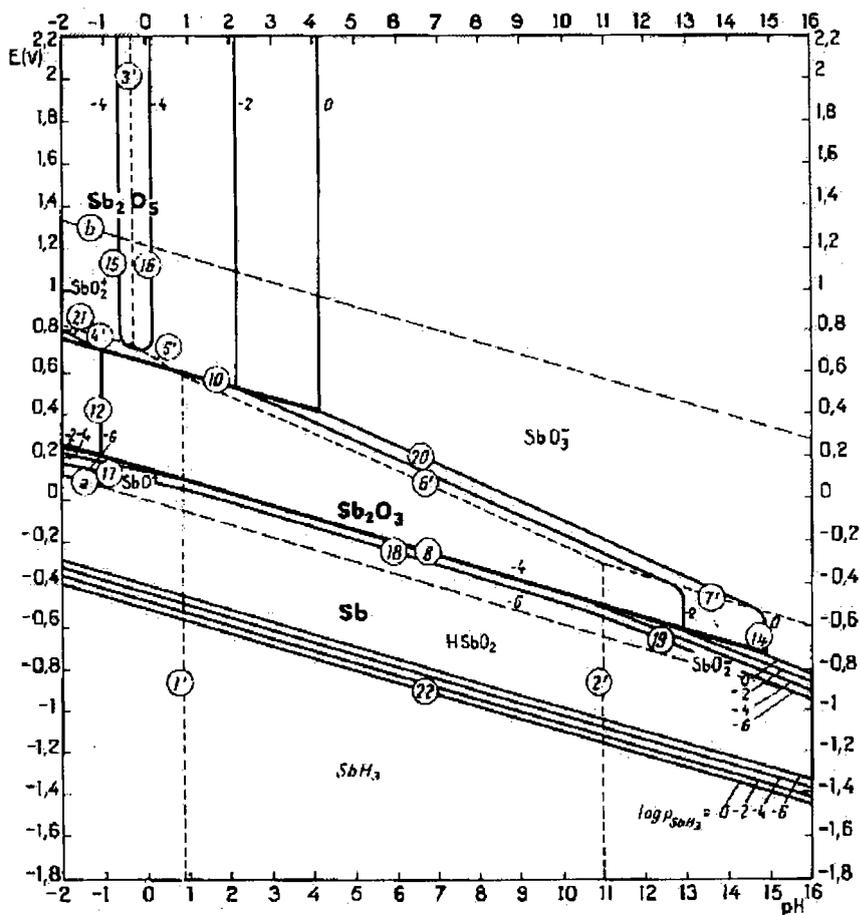


Figure 2.2 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système antimoine-eau à 25°C [48]

V. Milieux électrolytiques pour les alliages BiSb

Nous souhaitons maintenir en solution et dans un même électrolyte, les espèces réductibles à l'état métallique. Il faut alors choisir un milieu dans lequel les ions $\text{Bi}^{+\text{III}}$ et $\text{Sb}^{+\text{III}}$ sont solubles et stables aux concentrations avec lesquelles nous allons travailler.

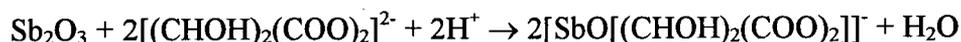
D'après ce que nous avons relevé dans la littérature du bismuth et de l'antimoine, nous avons retenu deux milieux complexants.

V.1. Milieu EDTA, acide tartrique à pH 5

L'agent complexant spécifique du bismuth est l'EDTA et pour l'antimoine, les tartrates. L'électrolyte support est alors composé d'EDTA, en concentration 0.11M et d'acide tartrique, 0.25M, maintenu à un pH de 5.

La préparation des solutions de bismuth et d'antimoine, dans cet électrolyte, est la suivante :

Les solutions en Sb (III) sont préparées par dissolution à chaud du trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) (de pureté analytique) dans l'acide tartrique 0.25 M, que nous noterons HT (les tartrates sont notés T) et de l'EDTA 0.11M (Y^{4-} ou acide éthylènediaminetétracétique). Le pH est amené à une valeur de 5 par ajout de pastilles de soude.



Les solutions de bismuth (III) sont obtenues quant à elles en dissolvant du nitrate de Bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$) de pureté analytique, dans un peu d'acide nitrique concentré (7N), afin d'éviter toute précipitation des ions $\text{Bi}^{+\text{III}}$ avec l'eau. Puis nous introduisons un léger excès d'EDTA, par rapport à la concentration en bismuth (10%), afin d'assurer une complexation totale du Bismuth (sous forme BiY^-). Enfin, on ajoute l'acide tartrique en concentration 0.25M. Le pH est remonté à 5 par ajout de pastilles de soude.



Pour les solutions de rapport $[\text{Sb}^{+\text{III}}]/[\text{Bi}^{+\text{III}}]$ variable, la préparation des solutions se fera par dissolution du trioxyde d'antimoine dans l'acide tartrique 0.25M, puis on ajoute le nitrate de bismuth, l'EDTA (0.11M) et le pH est maintenu à 5.

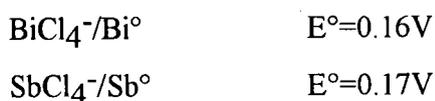
V.2. Milieu chlorure à pH 0

Un second milieu a été retenu : un milieu acide chlorhydrique, milieu complexant et acide. Afin d'avoir une réactivité chimique limitée avec les supports d'accueil des dépôts, nous avons cherché à limiter l'acidité de ce milieu, mais pour maintenir la teneur en chlorure, nous avons utilisé du chlorure de sodium. Nous avons ainsi défini un milieu optimal qui est le suivant : $[\text{HCl}] = 1\text{M}$ et $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$ à $\text{pH} = 0$.

La préparation des solutions de bismuth et d'antimoine, dans cet électrolyte, est la suivante :

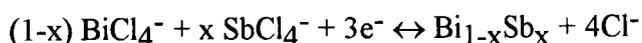
Les solutions électrolytiques sont préparées à partir d'eau déminéralisée par dissolution à froid du trioxyde d'antimoine, Sb_2O_3 , (pour analyse) dans de l'acide chlorhydrique 1M avec ajout de chlorure de sodium 4M. Les solutions de bismuth sont obtenues selon le même principe par dissolution de ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$) (pour analyse). D'après la littérature, le bismuth

et l'antimoine se trouveraient sous la forme complexée BiCl_4^- et SbCl_4^- , dont les valeurs de standards sont [53-54] :



Pour les solutions de rapport $[\text{Sb}^{+\text{III}}]/[\text{Bi}^{+\text{III}}]$ variable, la préparation des solutions se fera par dissolution du nitrate de bismuth dans l'acide chlorhydrique 1M puis ajout du chlorure de sodium 4M et enfin du trioxyde d'antimoine.

La réaction électrochimique pourrait être alors :



VI. Système expérimental électrochimique

Afin de définir un processus de synthèse électrochimique des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, dans les deux milieux retenus, nous devons étudier le comportement électrochimique du bismuth (III) puis celui de l'antimoine (III) et enfin celui de différentes solutions de rapport $[\text{Sb}^{+\text{III}}]/[\text{Bi}^{+\text{III}}]$ variable. Les moyens mis en place pour réaliser cette étude sont :

- * Le suivi des courbes voltampérométriques sur microélectrode
- * Le rendement coulométrique ($\rho = Q_a/Q_c$) : déterminé comme le rapport de la quantité de coulomb (Q_a) correspondant à la redissolution de la quantité de matériau métallique déposé sur la quantité de coulomb utilisée pour obtenir ce dépôt (Q_c).
- * L'analyse radiocristallographique des dépôts formés.

Les expérimentations voltampérométriques ont été réalisées dans une cellule classique (figure 2.3) en utilisant un montage à trois électrodes :

- l'électrode de travail est une électrode (EDI 101T - Radiometer) à disque tournant pouvant se munir de différents embouts correspondant à différente nature d'électrode support :

- platine (diamètre 2 mm)
- argent (diamètre 5 mm)
- carbone vitreux (diamètre 3 mm)

La vitesse de rotation de l'électrode est alors contrôlée électroniquement de manière à se trouver constamment en régime de diffusion convective. La vitesse de rotation choisie est de 625 tours/min.

- l'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturée (Radiometer, référence XR 140).

Dans le cas de l'étude en milieu EDTA, acide tartrique, l'électrode de référence doit être munie d'un pont salin rempli d'une solution de KNO_3 1M de façon à limiter la diffusion des chlorures au travers de l'électrode afin d'éviter la précipitation du Bismuth (III) avec les chlorures sous la forme BiOCl et dans une moindre mesure celle de l'Antimoine (III) en SbOCl . Par contre, le deuxième électrolyte est constitué d'acide chlorhydrique, il n'est donc pas nécessaire de munir l'électrode de référence d'un pont salin.

- l'électrode auxiliaire (Radiometer, référence XM 100) est constituée d'un fil de platine.

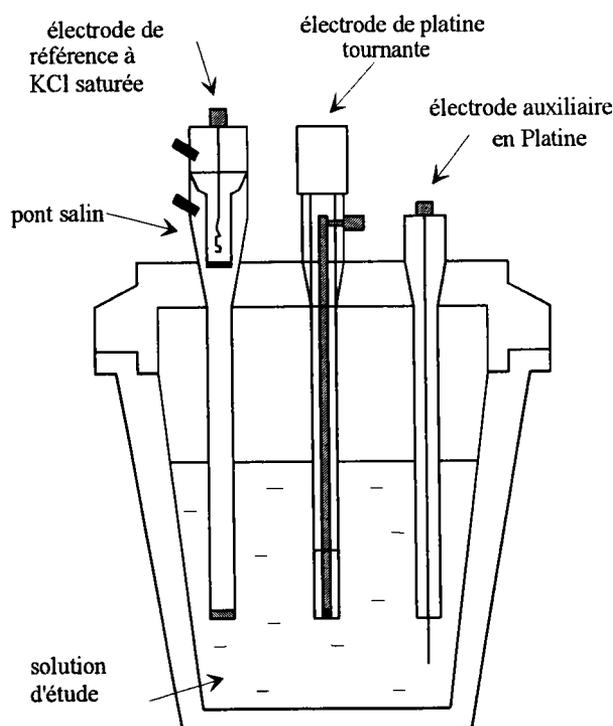


Figure 2.3 : Montage classique à 3 électrodes

Le montage électrochimique est relié à un potentiostat/galvanostat PGP 201 (Radiometer), et l'ensemble est piloté par un ordinateur.

Conditions de travail :

- Avant chaque étude, nous effectuons un barbotage à l'argon (de pureté U) de 20 minutes, de façon à désoxygéner la solution et lors des expérimentations, nous restons sous atmosphère inerte.

- Les expérimentations ont été menées à température ambiante.

- Les voltampérogrammes sont relevés avec une vitesse de balayage du potentiel de 60 mV/min.

Les suivis voltampérométriques sont effectués comme suit : Nous effectuons un balayage vers les potentiels cathodiques pour obtenir un dépôt massif sur l'électrode de travail. Le comportement, alors observé, n'est pas relatif à la thermodynamique du système simple mais il est lié à la thermodynamique et à la cinétique de déposition du matériau sur le support sur lequel nous avons effectué l'électrodéposition. Le comportement de l'élément, étudié, est observé lorsque nous inverserons le balayage en potentiel. Nous obtenons ainsi le comportement cathodique et anodique du matériau, que nous caractérisons par la valeur du potentiel à courant nul ($E_{\text{équilibre}}$ à $i=0$) et par la valeur du potentiel de pic de réoxydation (E_{pic}).

VII. Comportement électrochimique en milieu EDTA, acide tartrique à pH 5

VII.1. Comportement électrochimique du bismuth

La figure 2.4 présente le voltampérogramme enregistré à partir d'une solution de bismuth en milieu EDTA HT. Dans ce milieu, le système du bismuth est un système lent, et il est caractérisé par un potentiel à l'équilibre (à $i=0$) à $-290 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$ et un pic de réoxydation à $-15 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$ (et un épaulement à $-160 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$) traduisant de la présence du bismuth électrodéposé, lors du balayage en réduction.

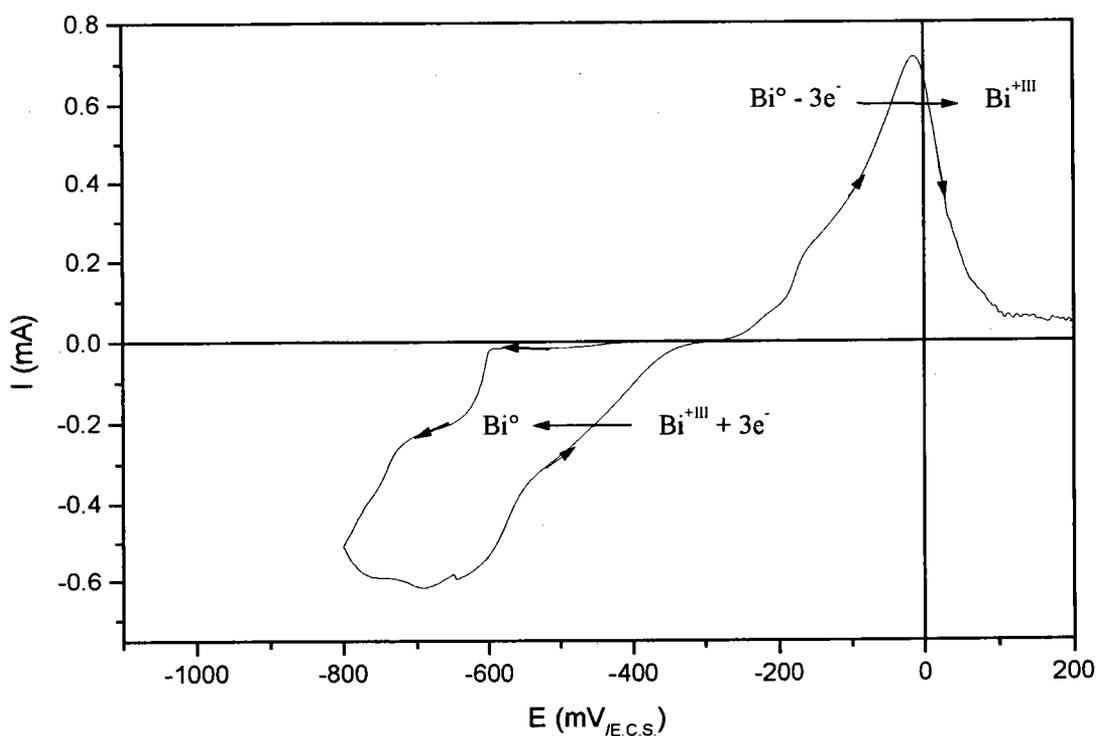


Figure 2.4 : Voltampéromogramme d'une solution de $[\text{Bi}^{+III}] = 7 \cdot 10^{-3} \text{M}$ $[\text{EDTA}] = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ $[\text{HT}] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ sur Platine, $v_{\text{rot. électrode}} = 625 \text{tr/min}$, $v_{\text{balay.}} = 60 \text{mV/min}$, à T_{amb} .

VII.2. Comportement électrochimique de l'antimoine

Le voltampéromogramme à balayage cyclique du système $\text{Sb}^{+III}/\text{Sb}^{\circ}$, représenté figure 2.5, montre que ce système est très lent. Le comportement cathodique est peu marqué car il est perturbé par la réduction des protons. Un dépôt de couleur noir est observé sur le disque de platine. Le potentiel d'équilibre est au environ de $-350 \text{ mV}_{/E.C.S.}$. La réoxydation du dépôt électrodéposé se traduit par la présence d'un pic de réoxydation situé à $-130 \text{ mV}_{/E.C.S.}$ et on observe un épaulement à $-90 \text{ mV}_{/E.C.S.}$.

VII.3. Comportement électrochimique de solution de rapport $[\text{Sb}^{+III}]/[\text{Bi}^{+III}]$ variable

Nous avons réalisé des suivis intensité-potential (figure 2.6) pour des compositions de solution de rapport $[\text{Sb}^{+III}]/[\text{Bi}^{+III}]$ égal à 0.2, 0.5, 1 et 1.2 en milieu EDTA HT.

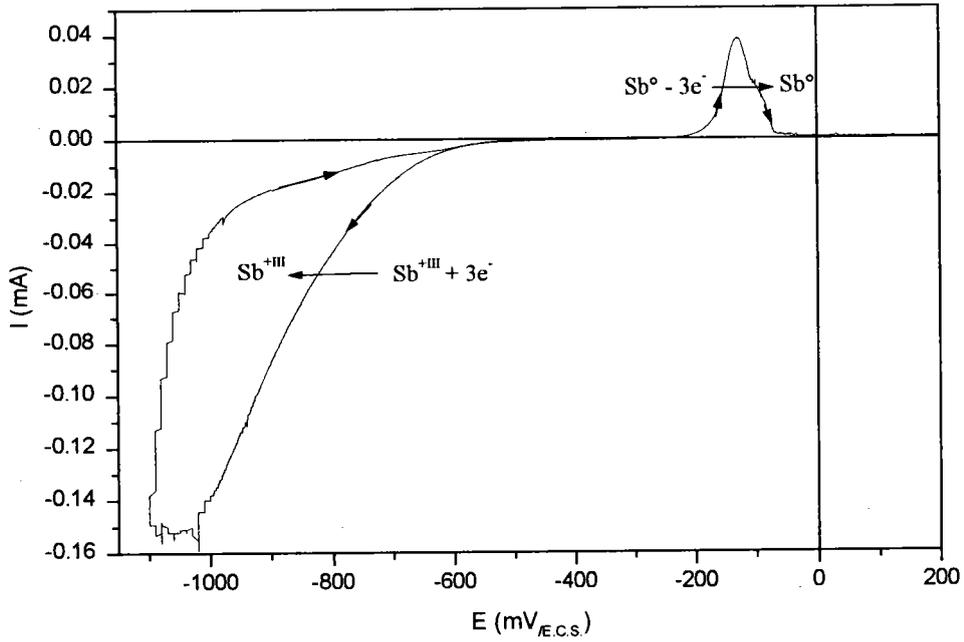


Figure 2.5 : Voltampérogramme d'une solution de $[Sb^{+III}] = 7 \cdot 10^{-3} M$ $[EDTA] = 7 \cdot 10^{-3} M$ $[HT] = 5 \cdot 10^{-1} M$ sur Platine, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625 \text{tr/min}$, $v_{balay.} = 60 \text{mV/min}$, à T_{amb} .

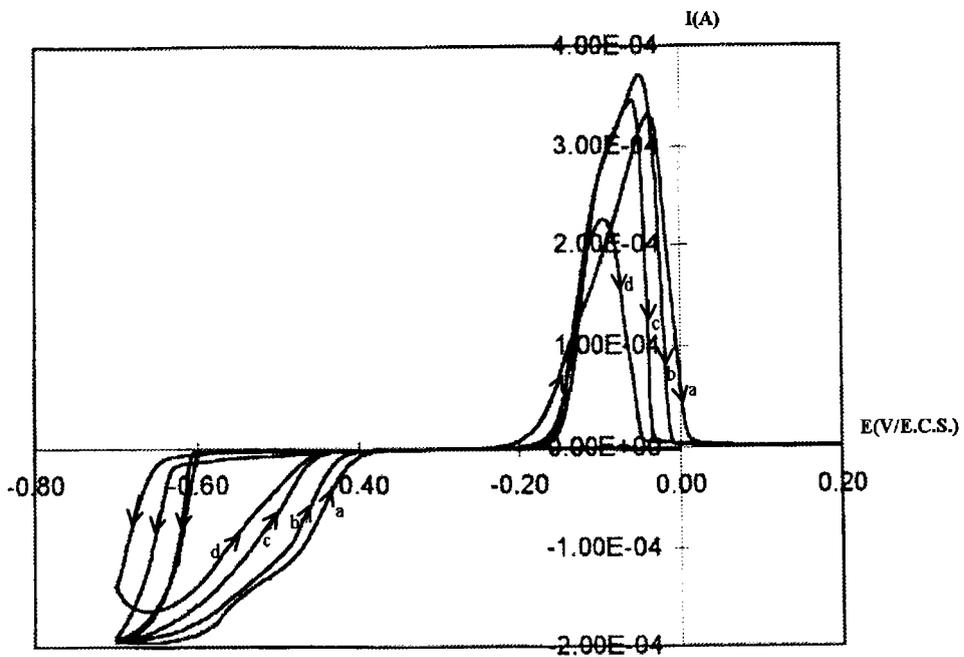


Figure 2.6 : Voltampérogramme d'une solution de rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}]$ a) 0.2 b) 0.5 c) 1 d) 1.2 en milieu EDTA HT sur Platine, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625 \text{tr/min}$, $v_{balay.} = 60 \text{mV/min}$, à T_{amb} .

La superposition des courbes montre un léger éloignement du comportement cathodique et anodique par rapport à ceux du bismuth et de l'antimoine. Plus la teneur en antimoine dans la solution est importante, plus le comportement électrochimique se rapproche de celui de l'antimoine. La présence d'un pic unique en réoxydation permet de dire que le dépôt électrodéposé est un alliage et non une réduction du bismuth et de l'antimoine.

VII.4. Discussion

La figure 2.7 présente la superposition du comportement électrochimique d'une solution de bismuth, d'antimoine et d'une solution de rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}]=0.1$ en milieu EDTA HT à pH5. Ainsi nous pouvons situer ces trois systèmes l'un par rapport aux autres.

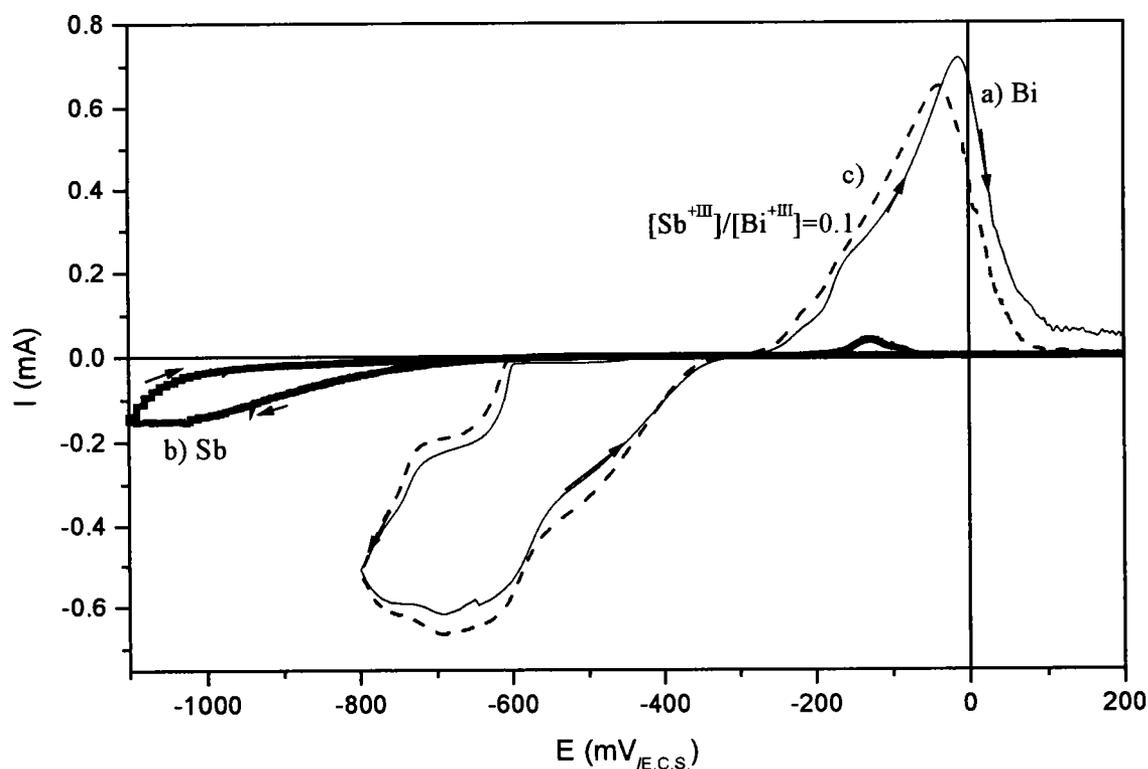


Figure 2.7 : Voltampérogramme en milieu EDTA HT , à pH 5, d'une solution

a) — $[Bi^{+III}] = 7 \cdot 10^{-3} M$

b) - - - $[Sb^{+III}] = 7 \cdot 10^{-3} M$

c) — $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 7 \cdot 10^{-3} M / 7 \cdot 10^{-3} M = 0.1$

sur Platine, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625 \text{ tr/min}$, $v_{balay.} = 60 \text{ mV/min}$, à $T_{amb.}$

On constate que la réduction des cations Sb^{+III} s'effectue après celle de Bi^{+III} . Le comportement cathodique d'une solution de rapport $[\text{Sb}^{+III}]/[\text{Bi}^{+III}]=0.1$ est situé dans la même zone de potentiel que celui d'une solution de bismuth. Le pic de réoxydation est, quant à lui, légèrement différencié de celui du bismuth. Nous pouvons supposer que nous avons électrodéposé un alliage et non du bismuth pur.

Nous avons pu montrer par cette étude qu'il était possible de synthétiser un alliage BiSb et de situer son domaine électrochimique.

VIII. Comportement électrochimique en milieu chlorure à pH 0

Pour ce milieu, nous avons effectué des expérimentations sur différents supports d'électrode de travail (platine, carbone vitreux et argent) et nous avons regardé l'influence de la concentration en chlorure sur le comportement électrochimique du bismuth, de l'antimoine et de solution de rapport Sb/Bi variable.

VIII.1. Comportement électrochimique du bismuth

VIII.1.1. Influence de l'électrode support

Nous avons utilisé une solution dont la concentration en bismuth (+III) est de 10^{-3}M . Le milieu électrolytique est constitué d'acide chlorhydrique 1M et de chlorure de sodium 4M (pH=0). La figure 2.8 présente le voltampérogramme obtenu sur une électrode de travail tournante en platine, la figure 2.9 sur argent et la figure 2.10 sur carbone vitreux.

Le comportement cathodique d'une solution de bismuth, sur un support en platine, est perturbé par l'électroactivité des protons. De ce fait, nous ne pouvons pas déterminer la position de la vague de réduction du bismuth et il sera difficile de réduire les ions bismuth (+III) sans provoquer celle des protons.

Par contre, l'électroréduction du bismuth, sur carbone vitreux et sur argent, se caractérise par la présence d'une vague et d'un palier caractéristique d'un courant limite de diffusion. Sur ces supports, la présence de la réduction des protons n'apparaît qu'à $-600\text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$. Le potentiel d'équilibre est le même sur carbone vitreux et sur argent. Il est de $-240\text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$. Nous pouvons alors nous référer à la courbe voltampérométrique lorsque nous effectuerons des synthèses électrochimiques sur des supports en argent ou en carbone vitreux.

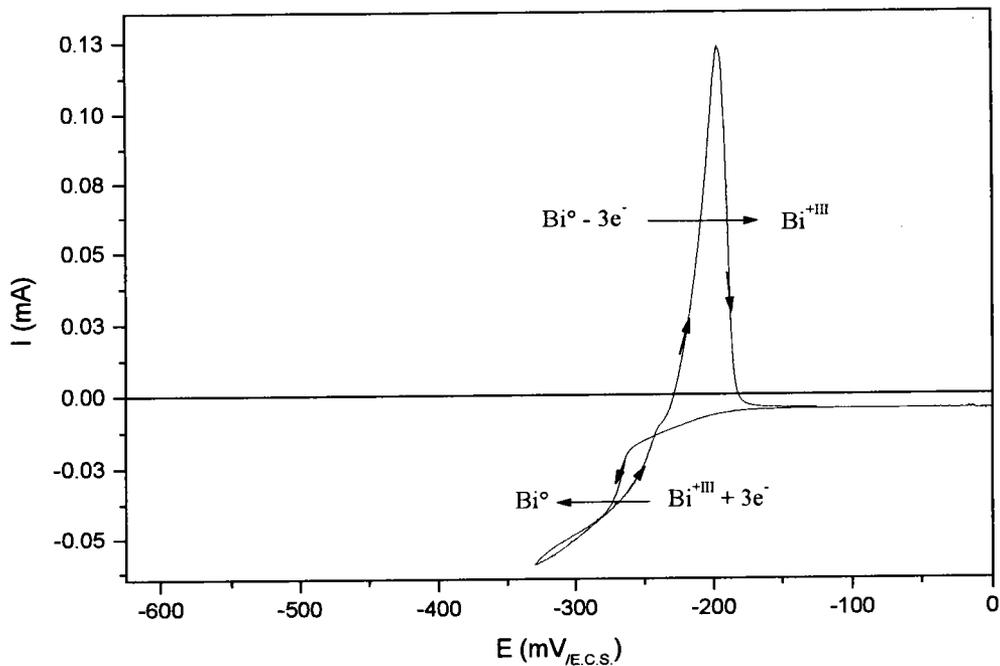


Figure 2.8 : Voltampérogramme d'une solution de $[Bi^{+III}] = 10^{-3} M$ $[HCl] = 1 M$ $[NaCl] = 4 M$ sur platine, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625 \text{tr/min}$, $v_{balay.} = 60 \text{mV/min}$, à Tamb.

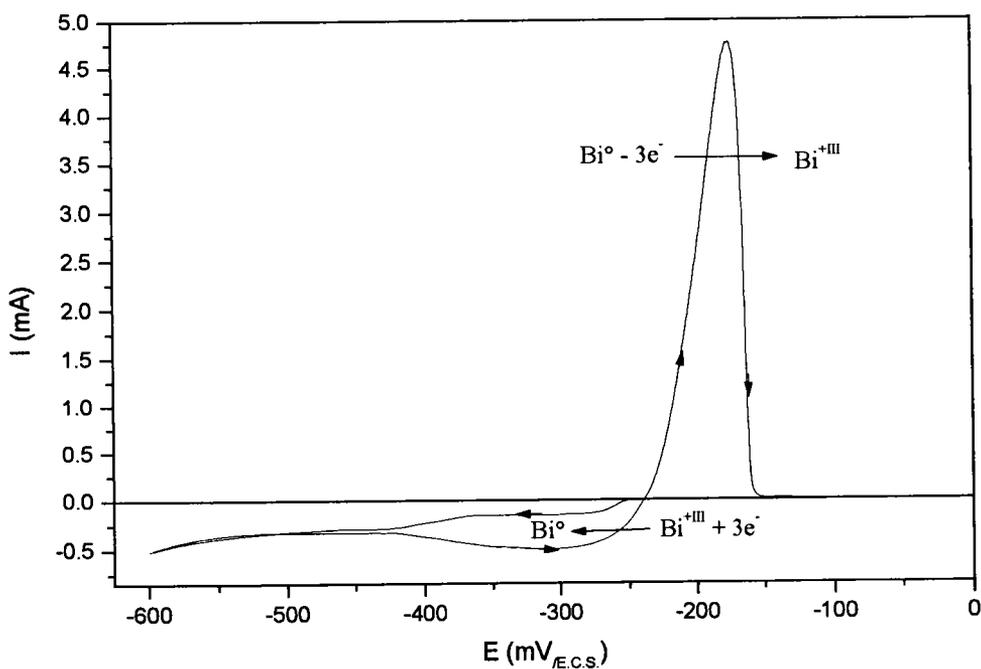


Figure 2.9 : Voltampérogramme d'une solution de $[Bi^{+III}] = 10^{-3} M$ $[HCl] = 1 M$ $[NaCl] = 4 M$ sur argent, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625 \text{tr/min}$, $v_{balay.} = 60 \text{mV/min}$, à Tamb.

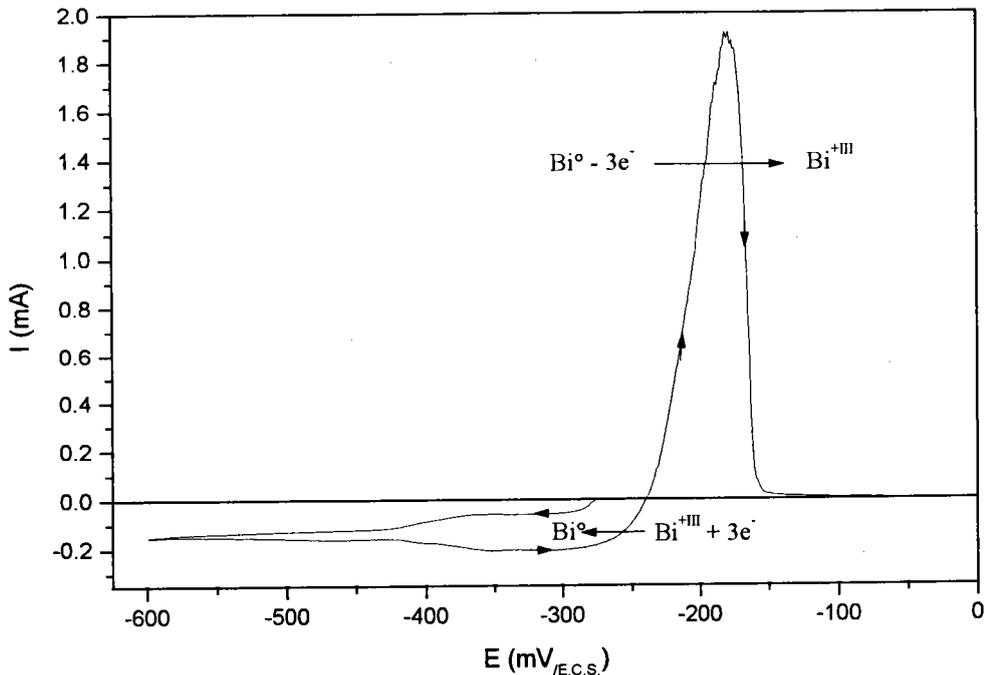


Figure 2.10 : Voltampéromogramme d'une solution de $[Bi^{+III}] = 10^{-3} M$ $[HCl] = 1 M$ $[NaCl] = 4 M$ sur carbone vitreux, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625 \text{tr/min}$, $v_{balay.} = 60 \text{mV/min}$, à T_{amb} .

Nous pouvons noter que la valeur du potentiel d'équilibre, sur platine est proche de celle déterminée sur carbone vitreux ou argent, puisqu'elle est de $-240 \text{ mV}_{/E.C.S.}$.

La réduction de bismuth se manifeste par la présence d'un dépôt noir à la surface de l'électrode de travail (confirmée par analyse RX). En poursuivant le balayage en potentiel vers les valeurs positives, un pic traduit la réoxydation du métal électrodéposé. Sur argent et sur carbone vitreux, il est situé à $-200 \text{ mV}_{/E.C.S.}$ et sur platine, il est dans la même zone de potentiel puisqu'il est à $-180 \text{ mV}_{/E.C.S.}$.

Les rendements coulométriques, $\rho = Q_a/Q_c$, sont pratiquement constants lorsque l'on s'arrête sur le palier de diffusion, ils sont de $90\% \pm 1\%$ et chutent après -600 mV à cause de la réduction des protons. Sur le palier de diffusion, les rendements coulométriques ne sont pas strictement égaux à 100% car le dépôt formé n'est pas parfaitement adhérent au support.

Les systèmes électrochimiques observés sont des systèmes rapides.

Nous pouvons remarquer que le comportement cathodique n'est pas aussi simple qu'il n'y paraît car en regardant plus en détail, nous pouvons nous apercevoir qu'il n'y a pas qu'une

vague de réduction mais deux (visibles aussi bien sur argent que sur carbone vitreux). La figure 2.11 montre un agrandissement du comportement en réduction de la figure 2.10.

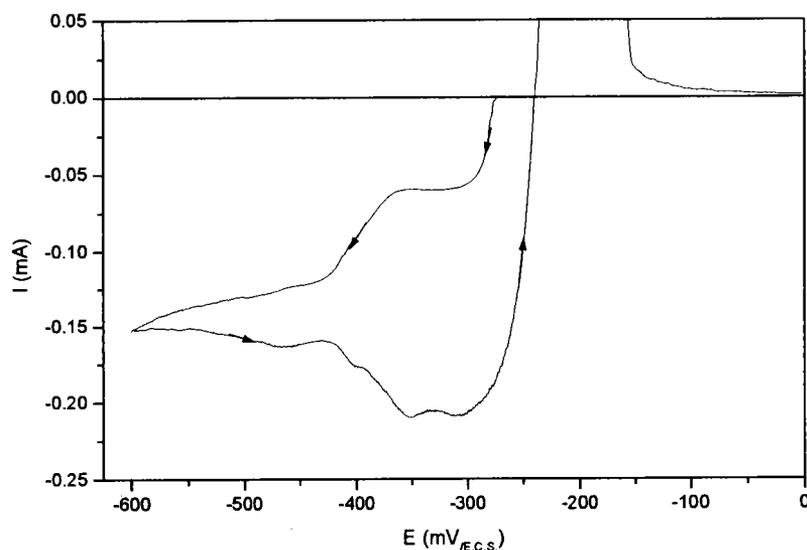


Figure 2.11 : Agrandissement du comportement cathodique de la figure 2.10

Nous supposons que ces deux vagues sont dues à la présence en solution du bismuth sous deux formes complexées par les chlorures. En effet, si nous nous arrêtons sur la première vague de réduction, il apparaît également un dépôt noir sur l'électrode de travail et par un balayage inverse nous provoquons la réoxydation de ce dépôt qui se caractérise par un pic situé dans la même zone de potentiel que celle observée sur la figure 3.0 (-190 mV_{EC.S.}). Le dépôt, caractérisé par RX, est du bismuth, identique à celui électrodéposé à des potentiels plus bas.

Nous constatons que le courant limite de ces deux vagues, séparés de 90 mV, est de même rapport. Cela signifie qu'il y a autant d'espèces réduites dans le premier système que dans le second. Dans le paragraphe suivant, nous allons essayer d'expliquer ces deux vagues.

VIII.1.2. Influence de la teneur en chlorure

Afin de vérifier l'éventuelle relation de cause à effet entre la présence de deux formes complexées du bismuth et l'existence de deux vagues de réduction, nous avons modifié la concentration en chlorure dans la solution et effectué des suivis voltampérométriques.

Nous sommes partis d'une solution dont la concentration en bismuth est de $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ et un milieu électrolytique constitué uniquement d'acide chlorhydrique 0.5M. Puis afin de voir l'influence de la complexation en chlorure sur le comportement électrochimique du bismuth, nous avons augmenté la teneur en chlorure dans l'électrolyte en rajoutant soit du chlorure de sodium, soit de l'acide chlorhydrique. Les détails des solutions sont notés en commentaire de la figure 2.12 qui montre l'évolution des courbes intensité-potentiel obtenues.

L'analyse de ces courbes montre que le comportement cathodique du bismuth est différent suivant la teneur en chlorure dans l'électrolyte. Pour un milieu contenant une concentration en HCl de 0.5M (figure 2.12-a), donc faible en chlorure, nous observons deux vagues de réduction. En ajoutant 0.1M de chlorure, sous forme de NaCl (figure 2.12-b), donc en augmentant légèrement la concentration en chlorure, nous ne remarquons pas de réel changement au niveau des vagues de réduction. Par contre, pour une concentration de 1M en NaCl (figure 2.12-c), les deux vagues sont moins visibles. Ce phénomène est encore plus prononcé pour une concentration en NaCl de 4M (figure 2.12-d). Pour de forte concentration en chlorure, il n'y a plus qu'une seule vague de réduction. En augmentant la concentration en chlorure par l'ajout d'acide chlorhydrique (figure 2.12-e), nous constatons peu de différence avec la courbe 2.12-d.

Nous remarquons également que la valeur du potentiel d'équilibre (à $i=0$) évolue vers des potentiels plus négatifs (tableau 2.1) lorsque la concentration en chlorure augmente dans la solution. Il en est de même pour la position du pic de réoxydation.

Courbe	a)	b)	c)	d)	e)
$E_{\text{équil. à } i=0}$ (mV/E.C.S.)	-155	-165	-200	-260	-265
E_{pic} (mV/E.C.S.)	-40	-45	-90	-170	-180

Tableau 2.1 : Valeurs du potentiel à l'équilibre et de la position du pic de réoxydation pour différentes concentrations en chlorure dans l'électrolyte

Nous avons caractérisé les différentes solutions étudiées par la valeur de la force ionique et de leur $p\text{Cl}^-$ (tableau 2.2). La valeur de la force ionique (FI) a été calculée en tenant compte de la concentration en chlorure amenée par l'acide chlorhydrique et par le chlorure de sodium.

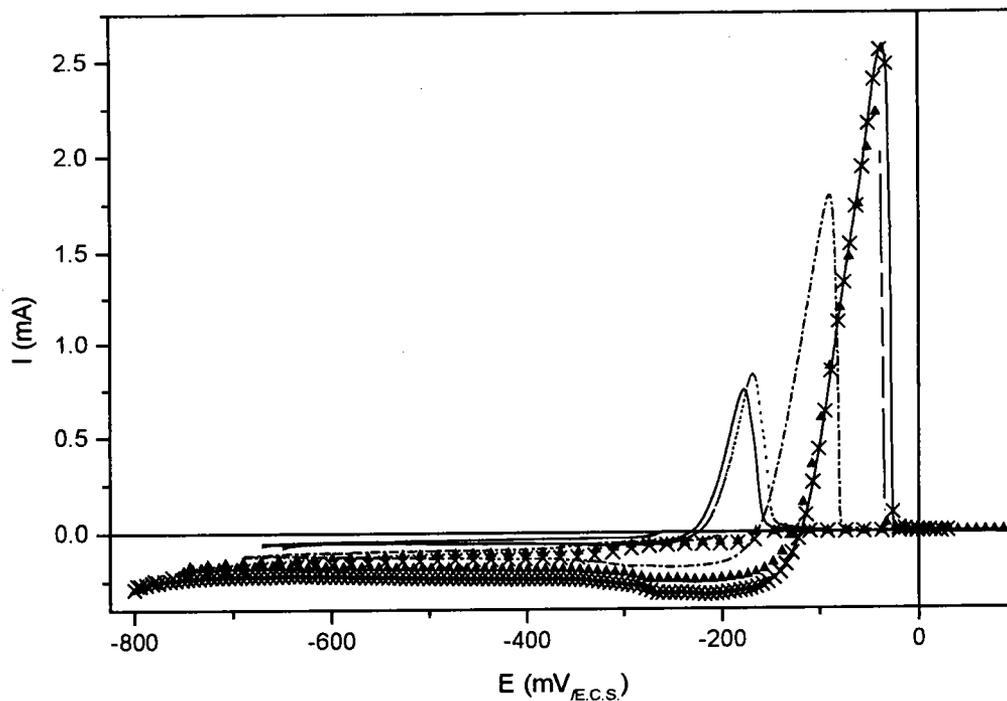


Figure 2.12 : Voltampérogrammes d'une solution de

- | | | | |
|--------------|---|--------------------------------|---------------------------------|
| a) -x-x-x x- | $[\text{Bi}^{+\text{III}}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ | $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$ | |
| b) -▲-▲-▲- | $[\text{Bi}^{+\text{III}}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ | $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$ | $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ M}$ |
| c) - - - - - | $[\text{Bi}^{+\text{III}}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ | $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$ | $[\text{NaCl}] = 1 \text{ M}$ |
| d) ······ | $[\text{Bi}^{+\text{III}}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ | $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$ | $[\text{NaCl}] = 4 \text{ M}$ |
| e) ———— | $[\text{Bi}^{+\text{III}}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ | $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$ | $[\text{NaCl}] = 4 \text{ M}$ |

sur carbone vitreux, $v_{\text{rot. electrode}} = 625 \text{ tr/min}$, $v_{\text{balay.}} = 60 \text{ mV/min}$, à T_{amb} .

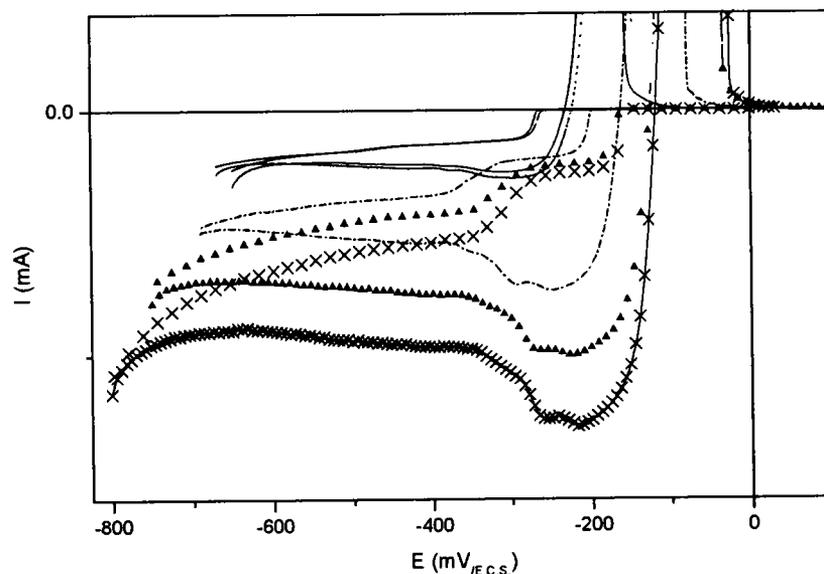


Figure 2.13 : Agrandissement du comportement cathodique de la figure 2.12

La formation des complexes de chlorure est régie par l'équilibre suivant :



Il existe 6 formes de bismuth complexé : BiCl^{2+} , BiCl_2^+ , BiCl_3 , BiCl_4^- , BiCl_5^{2-} , BiCl_6^{3-} .

Solution	$[\text{Bi}^{+III}]$ (M)	$[\text{HCl}]$ (M)	$[\text{NaCl}]$ (M)	FI	pCl
a)	$5 \cdot 10^{-4}$ M	0.5	-	0.5	0.30
b)	$5 \cdot 10^{-4}$ M	0.5	0.1	0.6	0.22
c)	$5 \cdot 10^{-4}$ M	0.5	1	1.5	0.17
d)	$5 \cdot 10^{-4}$ M	0.5	4	4.5	-0.65
e)	$5 \cdot 10^{-4}$ M	1.0	4	5.0	-0.70

Tableau 2.2 : Force Ionique et pCl des différentes solutions étudiées

D'après les données répertoriées dans la littérature [53-55], les complexes du bismuth avec l'ion chlorure ont des constantes de stabilités différentes en fonction de la force ionique. Les valeurs de constante de stabilité (noté β), pour une force ionique de 1 et 4 sont données dans le tableau 2.2. les trois premières solutions (a, b et c) possédant des forces ioniques proches de 1 alors que les deux dernières (d et e), sont proches d'une force ionique de 4.

FI	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
1	2.43	4.7	5	5.6	6.1	6.42
4	1.96	4.54	6.11	6.91	8.49	7.54
Forme de Bi^{+III}	BiCl^{2+}	BiCl_2^+	BiCl_3	BiCl_4^-	BiCl_5^{2-}	BiCl_6^{3-}

Tableau 2.3 : Constantes de stabilités pour des forces ioniques de 1 et 4

Ceci induit des constantes de dissociation successives pk_d selon :

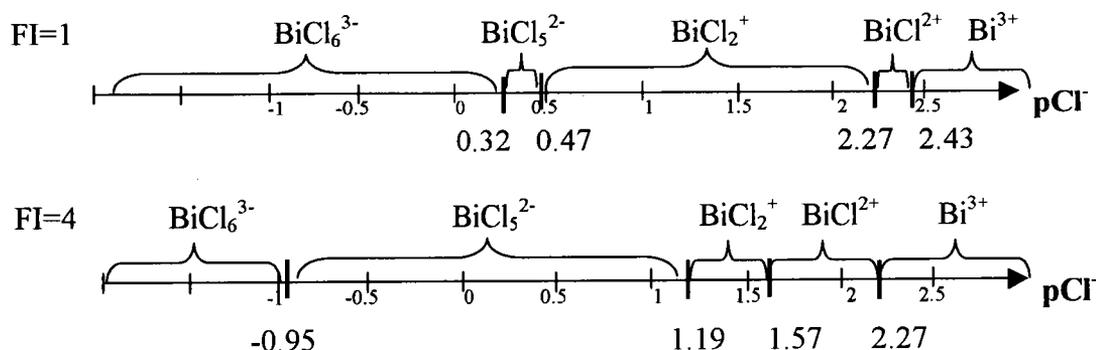


avec $\text{pk}_{d_n} = \frac{[\text{BiCl}^{(3-n+1)}] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{BiCl}_n^{3-n}]}$

FI	pk_{d1}	pk_{d2}	pk_{d3}	pk_{d4}	pk_{d5}	pk_{d6}
1	2.43	2.27	0.3	0.6	0.5	0.32
4	1.96	2.58	1.57	0.8	1.58	-0.95

Tableau 2.4 : Constantes successives de dissociation pour des Forces Ioniques de 1 et 4

En tenant compte de la dismutation des espèces peu stables (BiCl_3 , BiCl_4^-), ces valeurs nous conduisent à présenter le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pCl^- du milieu pour une force ionique de 1 et de 4 :



Compte tenu de la teneur en chlorure et des coefficients d'activité ($\text{p}\gamma$) [50] qui en découlent, on a alors des valeurs de pCl^- expérimentales qui sont les suivantes :

Solution	FI	pCl^-	$\text{p}\gamma$	$\text{pCl}^-_{\text{expérim.}} = \text{pCl}^- + \text{p}\gamma$	Valeurs de pCl^- lues sur l'échelle de
a)	0.5	0.30	0.167	0.467	FI : 1
b)	0.6	0.22	0.172	0.392	FI : 1
c)	1.5	0.17	0.183	0.353	FI : 1
d)	4.5	-0.65	0.083	-0.567	FI : 4
e)	5	-0.7	0.058	-0.642	FI : 4

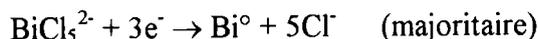
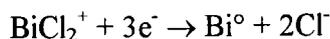
Tableau 2.3 : pCl^- expérimentaux

En repérant la position de ces valeurs sur les diagrammes de prédominance des espèces en fonction du pCl^- , pour une force ionique de 1 et 4, nous pouvons voir sous quelle forme se trouve le bismuth (III) dans nos différentes solutions.

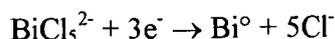
Ces valeurs démontrent que, pour des pCl^- les plus élevés (0,467), le bismuth (III) est sous la forme d'un mélange de forme BiCl_5^{2-} et BiCl_2^+ , car nous sommes à la limite des domaines de ces deux formes. Puis lorsque la valeur de pCl^- diminue, ce mélange est en faveur de BiCl_5^{2-} . Mais la forme BiCl_2^+ est encore présente. Dans ces conditions, nous observons sur les voltampérogrammes des courbes a, b et c deux vagues de réduction, qui sont moins visibles lorsque la concentration en chlorure augmente. La première vague de réduction serait attribuable à l'électroréduction de BiCl_2^+ suivi de BiCl_5^{2-} , leur importance en régime de diffusion stationnaire étant liée au pCl^- .

Pour des pCl^- très faibles, et des forces ioniques de 4, c'est-à-dire des concentrations en chlorure élevées, la forme de bismuth $BiCl_5^{2-}$ est unique. En effet, sur les courbes d) et e), nous n'observons qu'une seule vague de réduction, attribuable à cette forme.

Les systèmes rédox mis en place sont alors :



Pour simplifier les équations rédox des processus électrochimiques, nous considérons uniquement la forme majoritaire : $BiCl_5^{2-}$:



Le phénomène des doubles vagues de réduction a déjà été observé mais dans d'autres milieux électrolytiques [53]. En milieu acide nitrique, avec une augmentation du pH au-delà de 1.4, la vague de réduction se divise en deux segments, séparés de plus de 100 mV, qui sont attribués à la réduction de $Bi(NO_3)_3$ puis de $BiOH(NO_3)_2$. De même, dans un milieu perchlorate et pour une augmentation de pH au-delà de 1.2, deux vagues apparaissent séparées de 120 à 140 mV. De plus, si on augmente encore plus le pH, la hauteur de la première vague diminue et celle de la seconde augmente. La première vague est attribuée à une réduction mixte de Bi^{3+} et de $Bi(OH)^{2+}$ et la seconde à la réduction des ions $Bi(OH)^{2+}$ qui sont rapidement échangés avec $Bi_6(OH)_{12}^{6+}$. Dans un domaine de pH de 0 à 2, ces quatre formes sont en équilibre.

VIII.1.3. Cas d'une électrode stationnaire

L'électrodéposition des films ou des nanofils s'effectue dans une cellule où l'apport de matière se fait uniquement par diffusion naturelle, il n'y a pas d'agitation qui permet d'approvisionner l'électrode de travail en espèces électroactives au cours de la synthèse électrochimique. Une étude du comportement électrochimique du bismuth dans la cellule présentée dans la figure 1 avec une électrode de travail immobile permet de se placer dans ces conditions de synthèse. La figure 2.14 présente l'évolution de l'intensité en fonction du potentiel d'une solution de bismuth $10^{-4}M$ en milieu HCl 1M et NaCl 4M sur une électrode de carbone vitreux immobile.

Le comportement en réduction présente un pic situé à $-300 \text{ mV}_{/E.C.S.}$ puis un courant stable s'installe, traduisant l'apport constant de la matière, uniquement par diffusion.

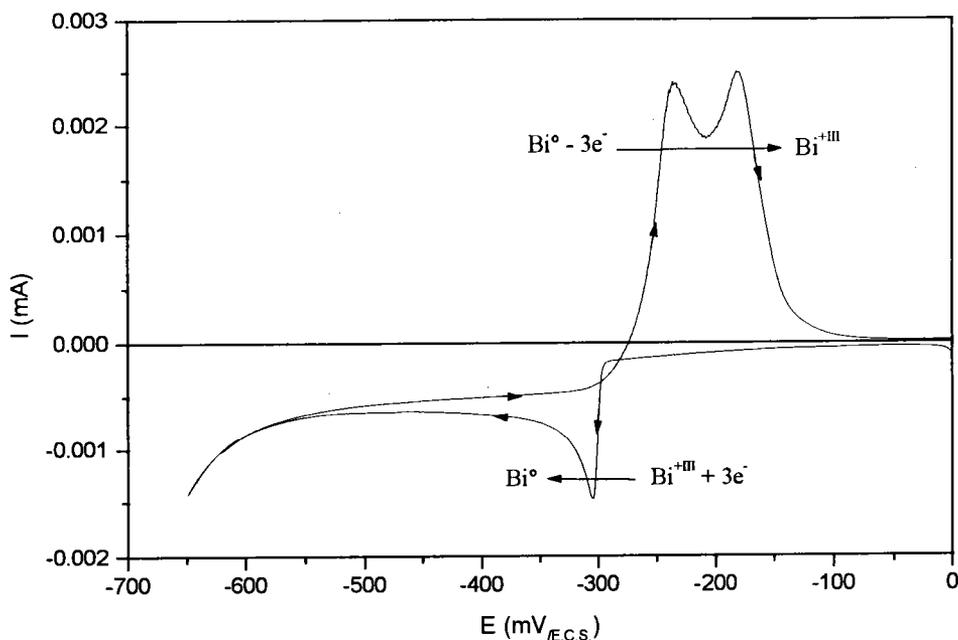


Figure 2.14 : Voltampérométrie d'une solution de $[\text{Bi}^{+III}] = 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$ $[\text{NaCl}] = 4 \text{ M}$ sur carbone vitreux stationnaire

Lors du balayage retour, la valeur du courant limite de diffusion est de $-0.5 \mu\text{A}$, soit une densité de courant de -0.71 A/dm^2 . La réoxydation du bismuth métal déposé sur l'électrode de travail se manifeste sous la forme de deux pics et non un seul. Le premier pic situé à $-220 \text{ mV}_{/E.C.S.}$ correspond à la réoxydation de Bi° sous la forme de BiCl_5^{2-} et le deuxième pic situé à $-170 \text{ mV}_{/E.C.S.}$ témoigne de la réoxydation de Bi° en BiCl_2^+ . Ce phénomène n'avait pas été observé sur électrode tournante car il y avait un apport constant de chlorure à la surface de l'électrode. Or en électrode stationnaire, la disponibilité en chlorure diminue provoquant une évolution de pCl^- aux abords de la surface de l'électrode.

Une étude, sur un disque d'argent, réalisée dans des conditions similaires à celle effectuée sur carbone vitreux, a présenté un comportement électrochimique proche de celui observé sur carbone vitreux stationnaire.

VIII.2. Comportement électrochimique de l'antimoine

VIII.2.1. Influence de l'électrode support

Les figures 2.15, 2.16 et 2.17 montrent les courbes voltampérométriques pour une solution d'antimoine (III) respectivement sur platine, argent et carbone vitreux.

Nous avons utilisé une solution dont la concentration en antimoine (III) est de 10^{-3} M dans de l'acide chlorhydrique 1M et du chlorure de sodium 4M (pH=0).

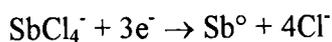
L'exploration cathodique de la solution d'antimoine, sur platine (figure 2.15), ne présente pas de vague de réduction marquée car la réduction des protons, du solvant, se produit simultanément avec celle de l'antimoine, comme dans le cas de l'étude du bismuth sur platine.

Le comportement électrochimique de l'antimoine sur argent et sur carbone vitreux sont similaires. La valeur du potentiel à l'équilibre (à $i=0$) est de -200 mV/E.C.S., sur platine nous avons déterminé le même potentiel. Le dépôt noir, obtenu lors de l'exploration cathodique, est analysé par diffraction RX et il correspond bien à de l'antimoine massif.

L'exploration anodique, par inversion du sens de balayage en potentiel, est caractéristique du dépôt sur l'électrode. En effet, sur carbone vitreux, le balayage en potentiel développe un pic d'oxydation situé à -140 mV/E.C.S. avec un légère épaulement à -120 mV/E.C.S.. Sur platine et sur argent, la position du pic de réoxydation est située dans la même zone de potentiel. Nous pouvons noter que, sur argent, le pic de réoxydation n'est pas défini complètement car il est proche du signal de réoxydation de l'argent. Le système de l'antimoine est un système lent.

Le rendement coulométrique ρ (Q_a/Q_c) est de 93% si le cycle voltampérométrique s'arrête sur le palier de diffusion. Par contre, la valeur chute à 75% lorsque l'on se trouve sur le mur de réduction des protons.

La réaction électrochimique mise en place, d'après la littérature, est la suivante :



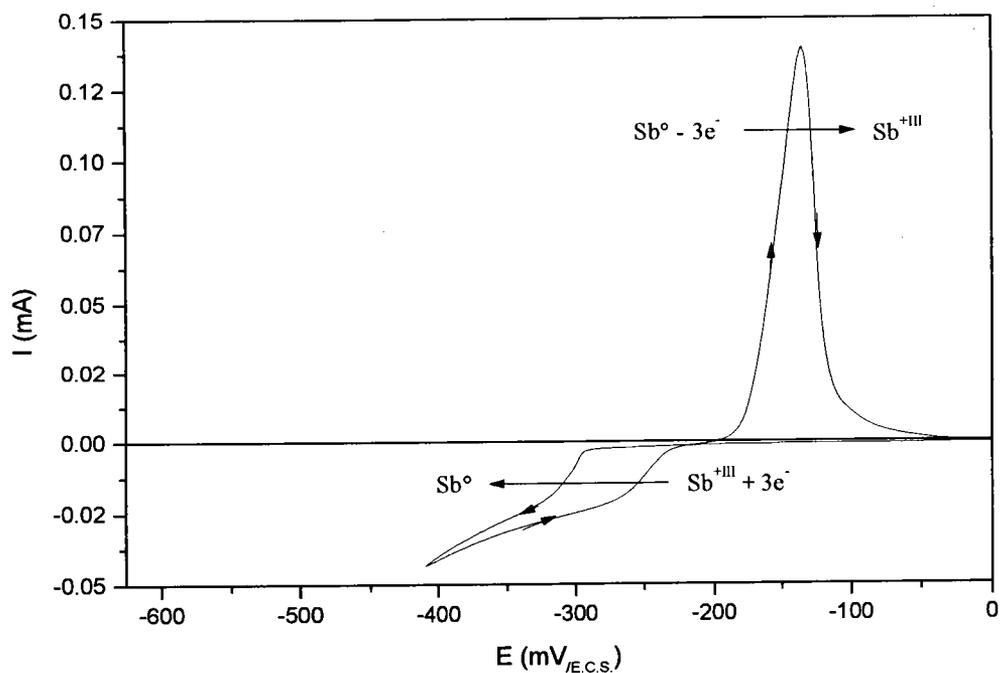


Figure 2.15 : Voltampérogramme d'une solution de $[Sb^{+III}] = 10^{-3}M$ $[HCl] = 1 M$ $[NaCl] = 4 M$ sur platine, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625tr/min$, $v_{balay.} = 60mV/min$, à Tamb.

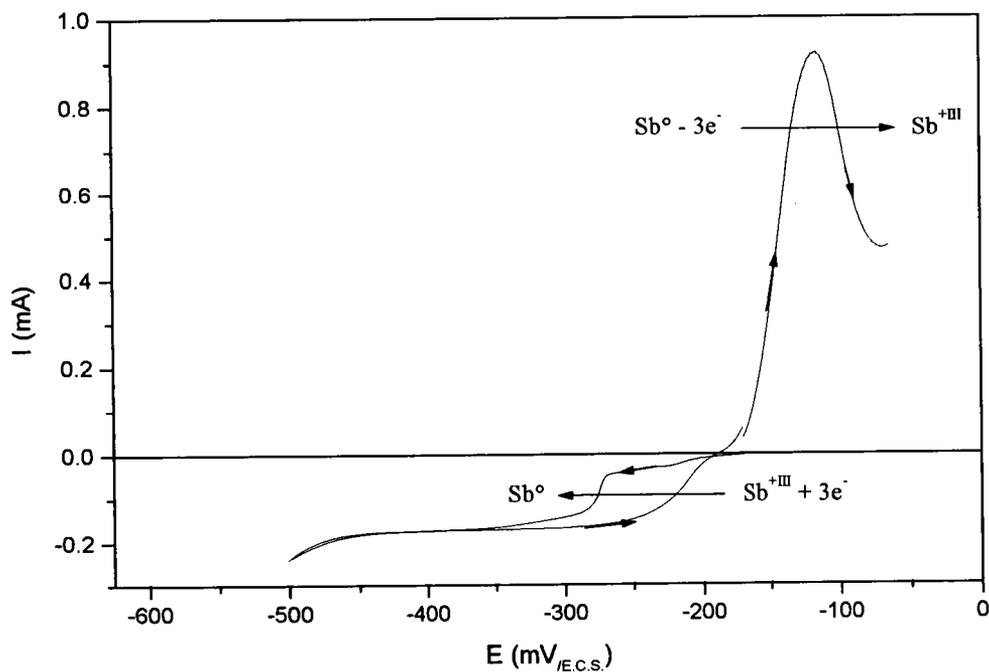


Figure 2.16 : Voltampérogramme d'une solution de $[Sb^{+III}] = 10^{-3}M$ $[HCl] = 1 M$ $[NaCl] = 4 M$ sur argent, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625tr/min$, $v_{balay.} = 60mV/min$, à Tamb.

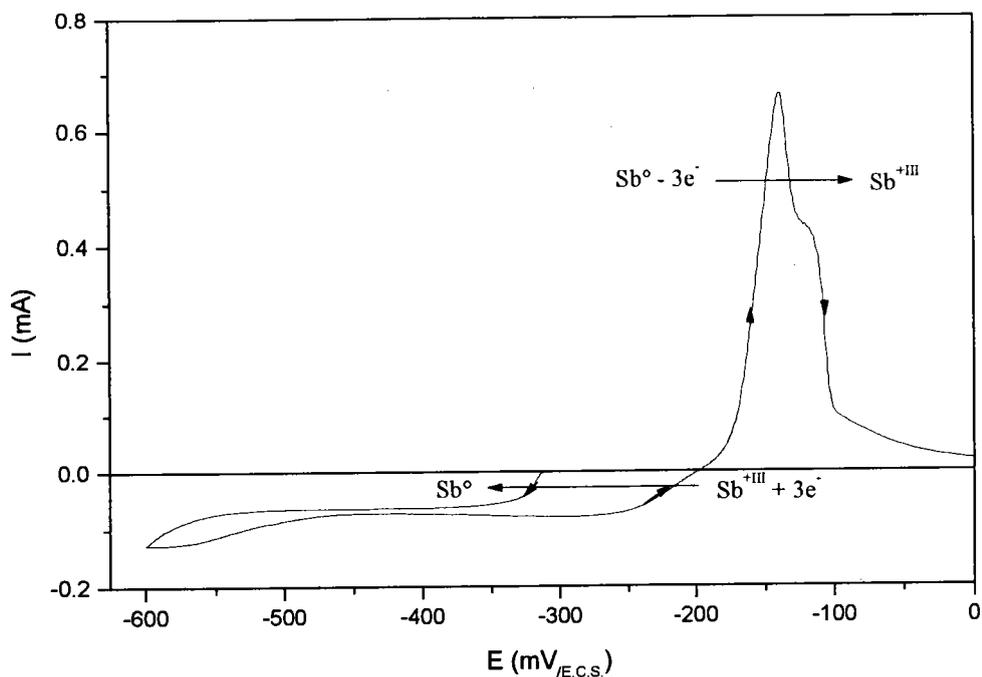


Figure 2.17 : Voltampérogramme d'une solution de $[Sb^{+III}] = 10^{-3}M$ $[HCl] = 1 M$ $[NaCl] = 4 M$ sur carbone vitreux, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625tr/min$, $v_{balay.} = 60mV/min$, à T_{amb} .

Il ne semble pas se manifester, comme pour le bismuth, un signal en réduction faisant intervenir deux vagues de réduction, mais afin de s'assurer de ce comportement, nous avons effectué une étude similaire à celle réalisée sur le bismuth.

VIII.2.2. Influence de la teneur en chlorure

Nous avons modifié la concentration en chlorure dans la solution d'antimoine et nous avons observé son comportement électrochimique. Pour rester cohérent avec l'étude réalisée sur le bismuth, nous avons conservé la concentration de l'espèce électroactive ($5 \cdot 10^{-4}M$) et nous avons travaillé avec des milieux électrolytiques, similaires au niveau de la concentration en chlorure. La figure 2.18 présente l'évolution des courbes intensité-potentiel obtenues, et les conditions opératoires de chaque voltacyclique sont indiquées en commentaire de cette figure.

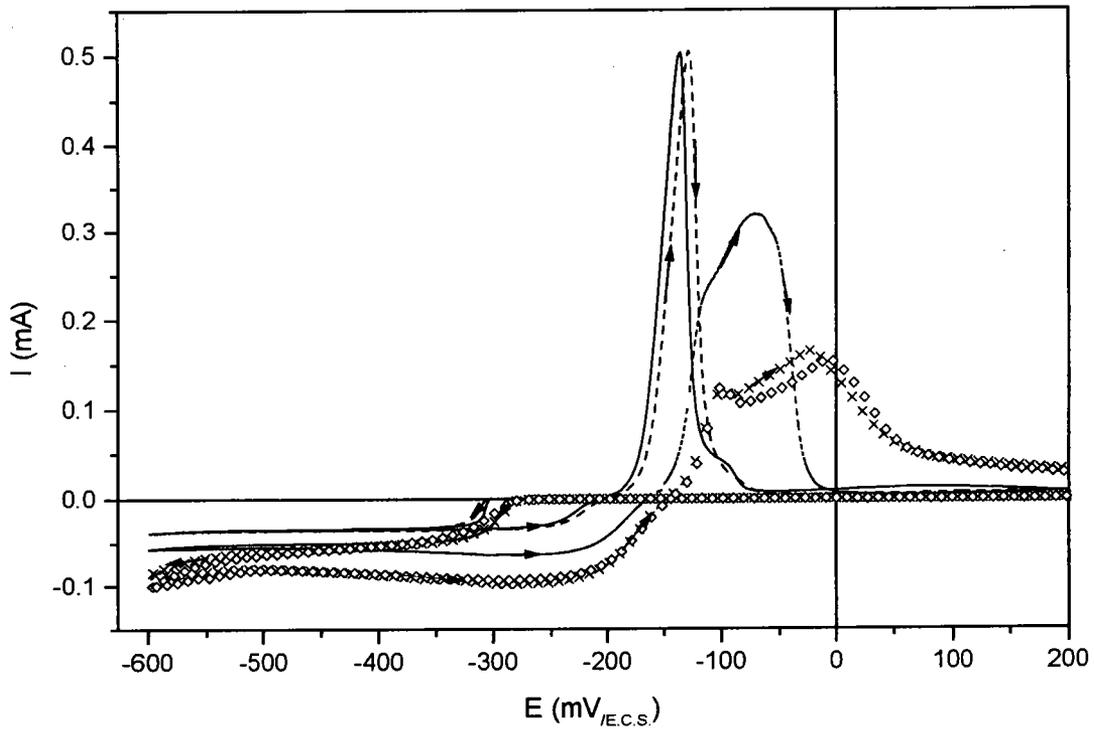


Figure 2.18 : Voltampérogrammes d'une solution de

- a) $\diamond \diamond \diamond$ $[\text{Sb}^{+\text{III}}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$
b) $\times \times \times$ $[\text{Sb}^{+\text{III}}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$ $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ M}$
c) $\cdots \cdots \cdots$ $[\text{Sb}^{+\text{III}}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$ $[\text{NaCl}] = 1 \text{ M}$
d) $\cdots \cdots \cdots$ $[\text{Sb}^{+\text{III}}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$ $[\text{NaCl}] = 4 \text{ M}$
e) — $[\text{Sb}^{+\text{III}}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$ $[\text{NaCl}] = 4 \text{ M}$

sur carbone vitreux, $v_{\text{rot. éle.}} = 625 \text{ tr/min}$, $v_{\text{balay.}} = 60 \text{ mV/min}$, à T_{amb} .

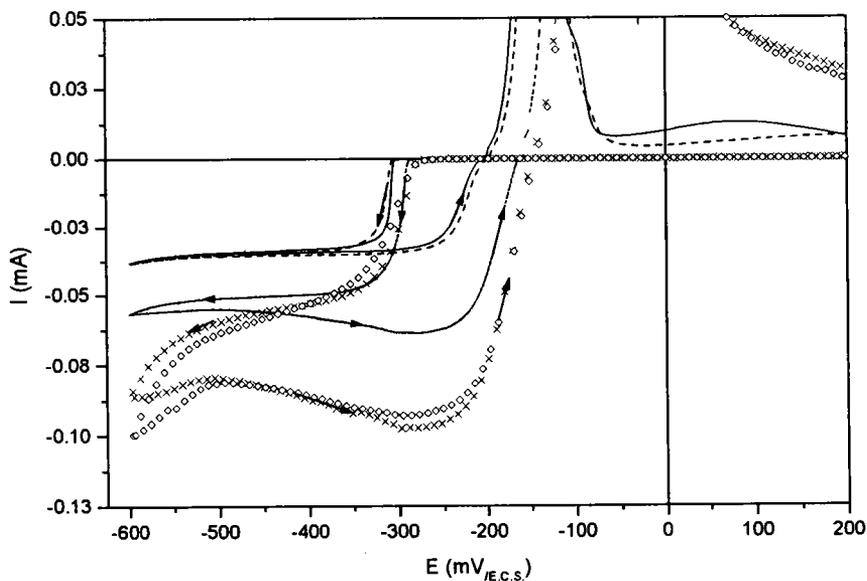


Figure 2.19 : Agrandissement du comportement cathodique de la figure 2.18

Contrairement au comportement du bismuth, quelle que soit la concentration en chlorure dans l'électrolyte, nous n'observons jamais deux vagues de réduction, toujours une seule vague. Cela signifie que l'antimoine se trouve sous une seule forme complexée en chlorure.

Par contre, nous pouvons observer un léger déplacement de la valeur du potentiel d'équilibre (à $i=0$) et du potentiel de pic de réoxydation (tableau 2.4).

Solution	[Sb ^{+III}] (M)	[HCl] (M)	[NaCl] (M)	pCl ⁻	E _{équil. à i=0} (mV/E.C.S.)
a)	5 10 ⁻⁴ M	0.5	-	0.30	-145
b)	5 10 ⁻⁴ M	0.5	0.1	0.22	-145
c)	5 10 ⁻⁴ M	0.5	1	0.17	-160
d)	5 10 ⁻⁴ M	0.5	4	-0.65	-200
e)	5 10 ⁻⁴ M	1.0	4	-0.70	-200

Tableau 2.4 : Potentiel d'équilibre des différentes solutions étudiées

Entre les solutions dont la teneur en chlorure est faible et celles dont la concentration en chlorure est élevée, il y a 55 mV de décalage. En fait, ce déplacement de potentiel n'est pas dû à des formes complexées différentes de l'antimoine mais à une variation du pCl⁻ modifiant le potentiel d'équilibre.

Il faut remarquer que l'importance du palier de diffusion varie. En effet, lors de nos expériences, nous avons conservé la même solution et nous avons fait des ajouts directs soit par du chlorure de sodium soit par de l'acide chlorhydrique. Nous modifions ainsi le volume de la solution et donc la concentration de l'espèce électroactive ce qui se répercute sur le courant limite.

Dans la bibliographie, il n'est pas signalé l'existence de deux vagues de réduction pour l'antimoine. Par contre, Sb(III) peut former différents complexes avec Cl⁻ : il existe les formes SbCl₄⁻, SbCl₅²⁻ et SbCl₆³⁻, nous n'avons pas trouvé de valeur de pK pour ces différents complexes. En milieu acide chlorhydrique concentré [54], c'est la forme SbCl₄⁻ qui prédomine. Donc nous resterons sur cette explication, sans la justifier plus amplement, pour conclure sur le fait, que le système rédox mis en place lors de nos expériences est SbCl₄⁻/Sb⁰ puisque nous travaillons en milieu chlorure concentré.

VIII.3. Discussion

Afin de mieux situer la position des deux systèmes bismuth et antimoine l'un par rapport à l'autre dans le milieu électrolytique HCl 1M et NaCl 4M, nous avons superposé sur un même graphique (figure 2.20) la figure 2.10 et 2.17 qui correspondent au comportement électrochimique du bismuth et de l'antimoine sur carbone vitreux. Les deux systèmes rédox mis en jeu seraient :

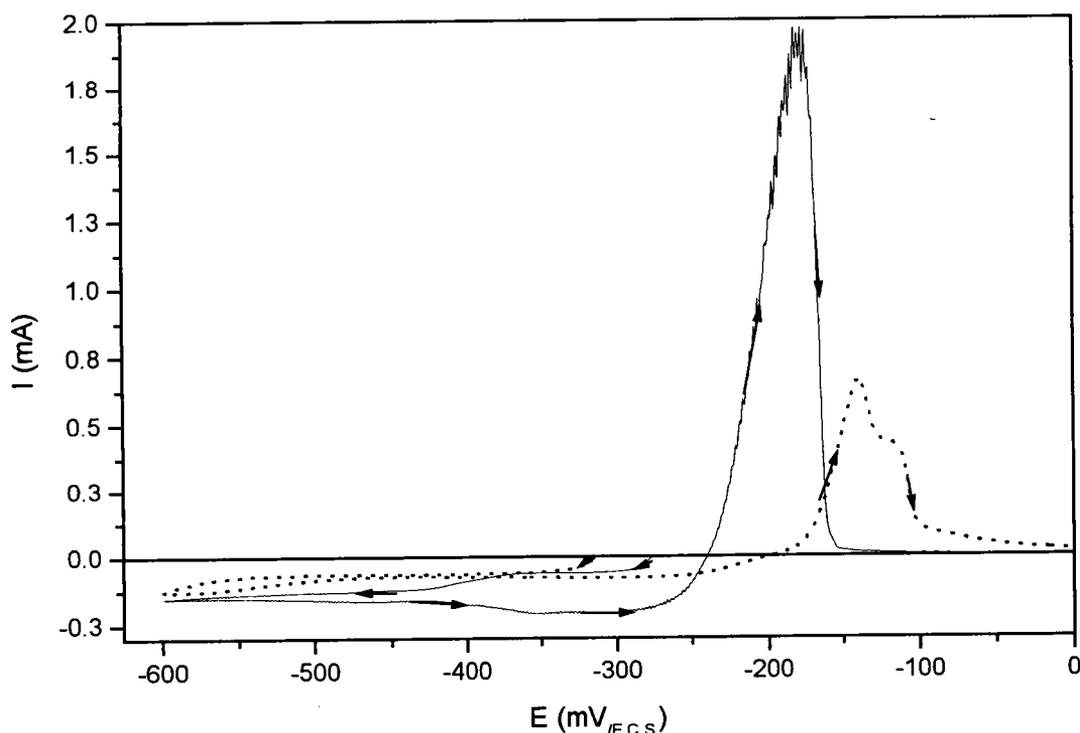
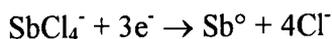
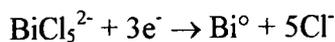
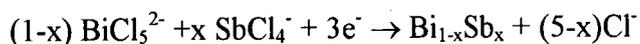


Figure 2.20 : Voltampérogramme d'une solution de
a) ——— $[\text{Bi}^{+III}] = 10^{-3}\text{M}$ $[\text{HCl}] = 1\text{M}$ $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$
b) - - - - - $[\text{Sb}^{+III}] = 10^{-3}\text{M}$ $[\text{HCl}] = 1\text{M}$ $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$
sur carbone vitreux, $v_{\text{rot. électrode}} = 625\text{tr/min}$, $v_{\text{balay.}} = 60\text{mV/min}$, à T_{amb} .

dont la valeur du potentiel d'équilibre, à $i=0$, est, respectivement, pour le bismuth et l'antimoine, de -240 mV/E.C.S. et -200 mV/E.C.S. . Il en ressort que la réduction de l'antimoine s'effectue avant celle du bismuth mais la différence de position des potentiels d'équilibre étant de 40 mV , nous pouvons considérer que la réduction du bismuth et de l'antimoine se produit

dans la même zone de potentiel. Il est alors possible d'envisager une coréduction du bismuth et de l'antimoine pour former un alliage $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ suivant la réaction électrochimique suivante :



Nous pouvons signaler que la position des pics de réoxydation du bismuth et de l'antimoine sont distincts, respectivement à -180 et -140 mV/E.C.S.. Donc par l'observation de la position du pic de réoxydation du co-dépôt formé, nous pourrions savoir si le dépôt est soit un alliage BiSb soit un dépôt d'antimoine puis de bismuth.

VIII.4. Comportement électrochimique de l'alliage Bi-Sb

VIII.4.1. Ajout progressif d'Antimoine dans une solution de Bismuth

Pour comprendre l'évolution du comportement électrochimique des alliages Bi-Sb par rapport à celui de l'antimoine et du bismuth, nous sommes partis d'une solution dont la concentration en bismuth est fixée à 10^{-3}M , dans le milieu électrolytique HCl 1M et NaCl 4M. Puis nous avons ajouté progressivement à cette solution, une solution d'antimoine de façon à faire varier le rapport $[\text{Sb}^{+III}]/[\text{Bi}^{+III}]$ de 0.05 à 20 (figure 2.21 et 2.22). Le comportement cathodique du bismuth et de celui de l'antimoine étant situés dans la même zone de potentiel, nous avons choisi de caractériser les dépôts formés par rapport à leur comportement anodique. C'est pourquoi, nous avons électrodéposé un dépôt sur un disque de carbone vitreux sous potentiel contrôlé (-450 mV/E.C.S.), durant deux minutes puis nous sommes partis de ce potentiel vers une exploration anodique.

Il est à noter que toutes les courbes présentent un seul pic de réoxydation traduisant la réoxydation de l'alliage formé en une seule étape et non par la dissolution du bismuth puis de l'antimoine. Nous constatons que la position des pics de réoxydation, provenant des dépôts formés sur l'électrode à partir de solutions de rapport Sb/Bi variable, se situent entre le signal spécifique du bismuth et celui de l'antimoine. Pour de faible concentration en bismuth dans l'électrolyte, la position du pic de réoxydation est proche de celle du bismuth et lorsque la concentration en antimoine est élevée par rapport à celle du bismuth, dans la solution, le pic de réoxydation se rapproche du signal de l'antimoine. Il est donc possible de réaliser par voie électrochimique des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ à partir d'une solution contenant des ions bismuth (III) et antimoine (III).

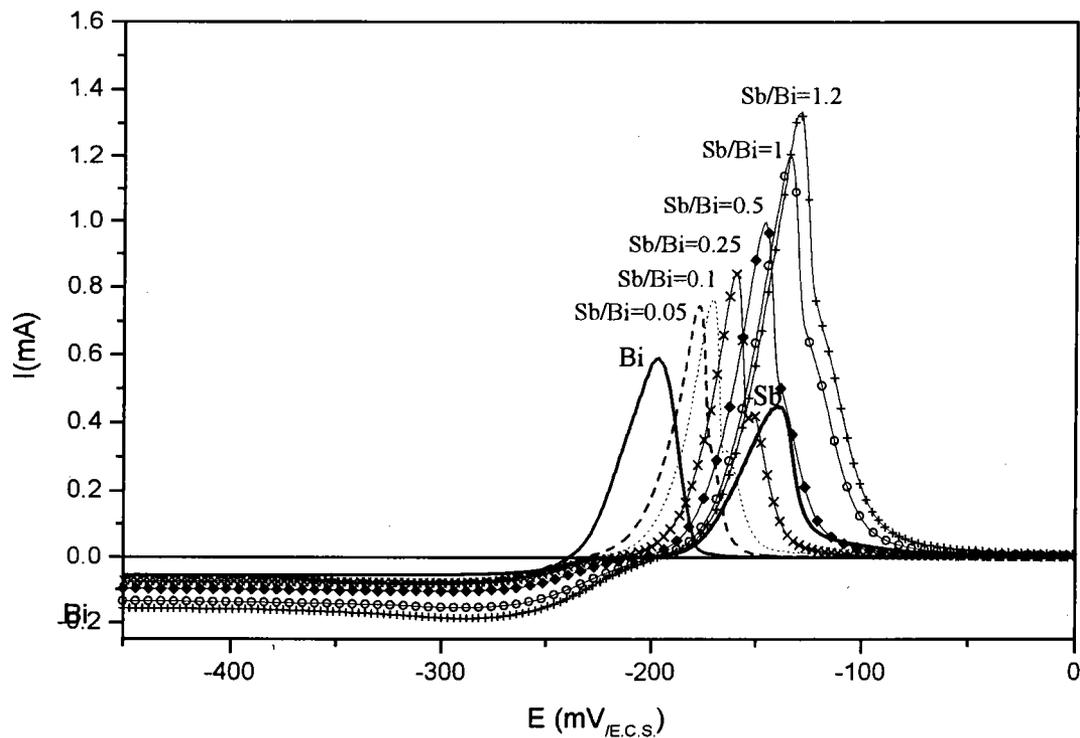


Figure 2.21 : Voltampérogramme, en milieu $[HCl]=1M$ $[NaCl]=4M$ d'une solution de

- $[Bi^{+III}] = 10^{-4}M$
- $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 0.05$
- $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 0.10$
- x-x-x $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 0.25$
- ◆-◆-◆ $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 0.50$
- $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 1.00$
- +--+--+ $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 1.20$
- $[Sb^{+III}] = 10^{-4}M$

sur carbone vitreux, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625tr/min$, $v_{balay.} = 60mV/min$, à T_{amb} .

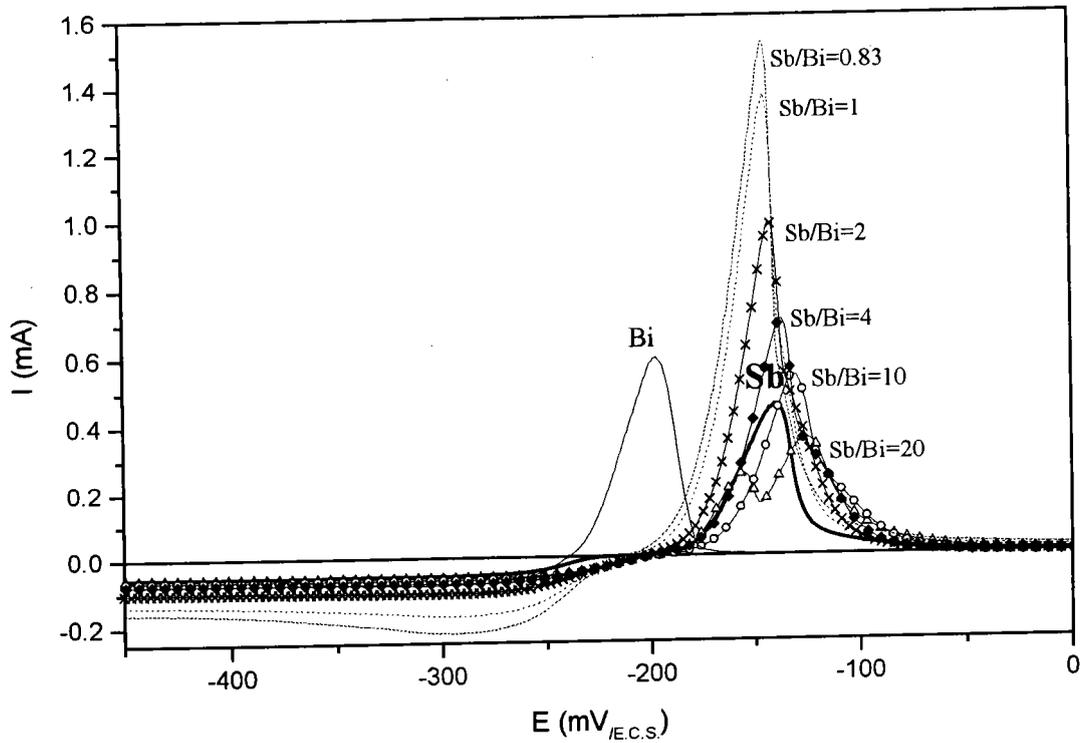


Figure 2.22 : Voltampérogramme, en milieu $[HCl]=1M$ $[NaCl]=4M$ d'une solution de

—	$[Bi^{+III}] = 10^{-4}M$	○-○-○-○	$[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10$
- - - - -	$[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 0.83$	△-△-△-△	$[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 20$
.....	$[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 1$	—	$[Sb^{+III}] = 10^{-4}M$
x-x-x-x	$[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 2$	sur carbone vitreux, $v_{rot. \text{électrode}} = 625\text{str/min}$, $v_{balay.} = 60\text{mV/min}$, à T_{amb}.	
◆-◆-◆	$[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 4$		

VIII.4.2. Comportement électrochimique d'une solution de rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}]=0.1$

Le but de notre recherche étant de réaliser un alliage BiSb de rapport $Sb/Bi = 0.1$, nous nous avons étudiés plus longuement une solution possédant ce rapport.

a) Influence de l'électrode support

Les expérimentations sont menées à partir de solution dont le rapport antimoine (+III) sur bismuth (+III) est fixé à 0.1. Pour cela, nous avons utilisé des concentrations en antimoine de $10^{-4}M$ et $10^{-3}M$ pour le bismuth. Le milieu électrolytique est toujours constitué d'acide

chlorhydrique 1M et de chlorure de sodium 4M à pH=0. Les figures 2.23, 2.24 et 2.25 montrent le tracé des courbes intensité-potential obtenues respectivement sur une électrode de platine, d'argent et de carbone vitreux.

Comme nous l'avons déjà observé lors du comportement électrochimique du bismuth et de l'antimoine, sur un support en platine, la formation d'un dépôt, à partir d'une solution de rapport Sb/Bi=0.1, est également perturbée par la réduction des protons. Nous avons alors éliminé ce support pour effectuer la synthèse d'alliage $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Le comportement électrochimique sur argent et sur carbone vitreux est pratiquement identique. Donc nous avons appliqué les mêmes paramètres électrochimiques lorsque nous avons effectué des synthèses électrochimiques sur un support en argent ou en carbone vitreux.

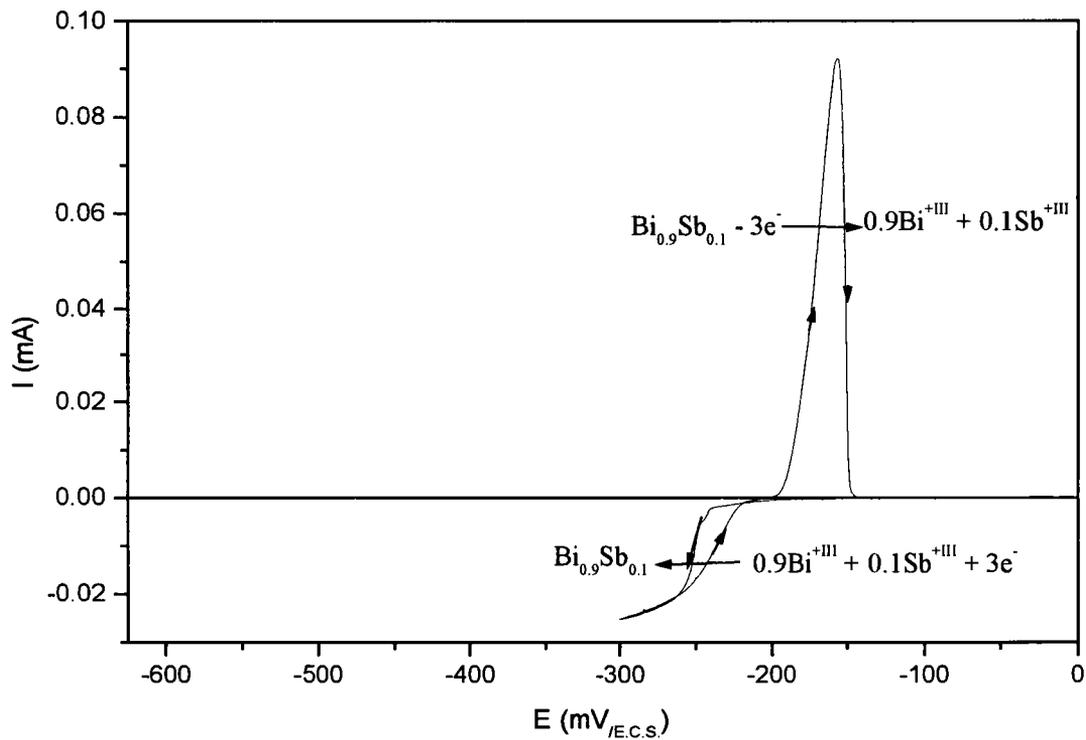


Figure 2.23 : Voltampérogramme d'une solution de $[\text{Sb}^{+III}] / [\text{Bi}^{+III}] = 10^{-3}\text{M}/10^{-2}\text{M}$ $[\text{HCl}] = 1\text{M}$ $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$ sur platine, $v_{\text{rot. électrode}} = 625\text{tr}/\text{min}$, $v_{\text{balay.}} = 60\text{mV}/\text{min}$, à Tamb.

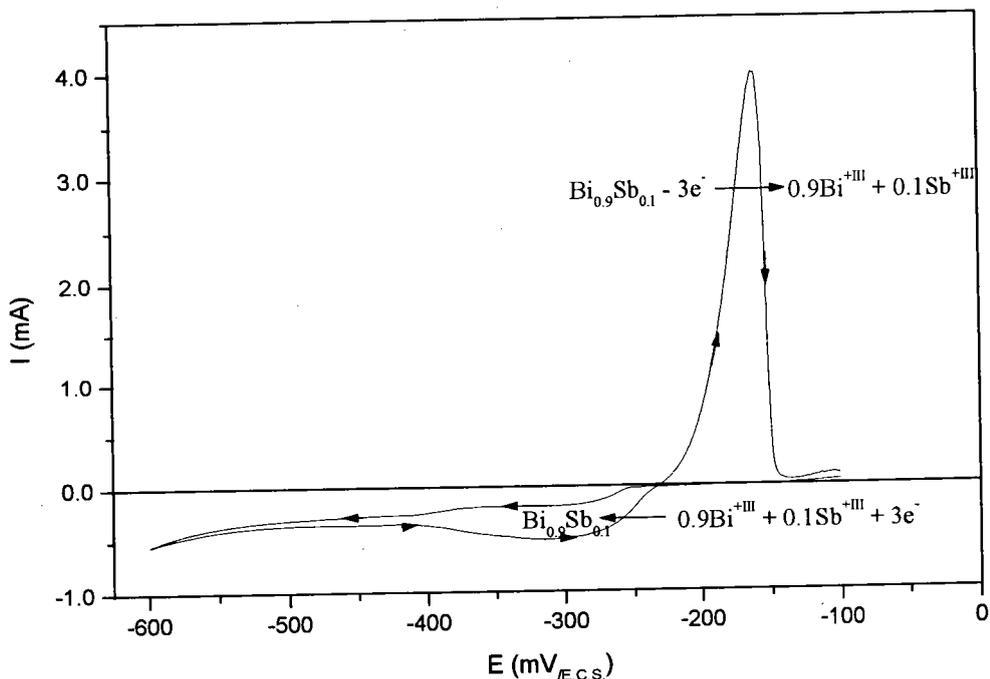


Figure 2.24 : Voltampérogramme d'une solution de $[Sb^{+III}] / [Bi^{+III}] = 10^{-3}M/10^{-2}M$ $[HCl] = 1 M$ $[NaCl] = 4 M$ sur argent, $v_{rot. \text{électrode}} = 625tr/min$, $v_{balay.} = 60mV/min$, à T_{amb} .

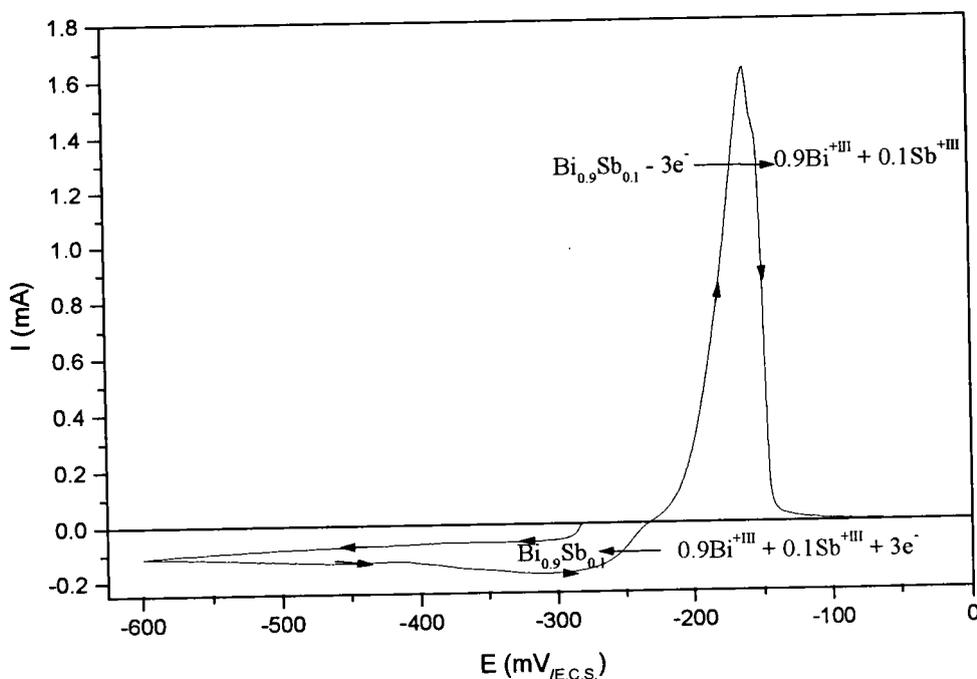
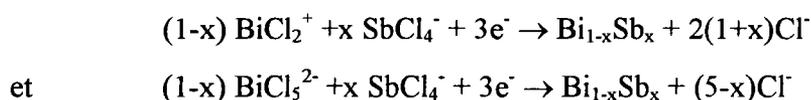


Figure 2.25 : Voltampérogramme d'une solution de $[Sb^{+III}] / [Bi^{+III}] = 10^{-3}M/10^{-2}M$ $[HCl] = 1 M$ $[NaCl] = 4 M$ sur carbone vitreux, $v_{rot. \text{électrode}} = 625tr/min$, $v_{balay.} = 60mV/min$, à T_{amb} .

Sur carbone vitreux, ou sur argent, le signal en réduction se développe, comme dans le cas du bismuth, sous la forme de deux signaux successifs. Ce comportement reflète la nature des espèces en solution. D'après les conclusions faites sur l'étude analytique du bismuth et de l'antimoine, nous pouvons supposer que les ions bismuth se trouvent sous la double forme BiCl_5^{2-} et BiCl_2^+ et les ions antimoine sous la forme unique de SbCl_4^- . Il y a alors deux systèmes de coréduction qui se mettent en place :



Le palier de diffusion est situé entre -550 et -280 mV/E.C.S. et la réduction des protons commence à partir de -600 mV/E.C.S.. Nous pouvons remarquer que le comportement cathodique est très proche de celui de la réduction des cations Bi^{+III} à l'état métallique, mais toutefois légèrement différent puisque la valeur du potentiel à l'équilibre (à $i=0$), est de -230 mV/E.C.S. alors que pour le bismuth elle était de -240 mV/E.C.S. Mais ce qui nous permet de dire que nous avons formé un alliage et non du bismuth c'est la position du pic de réoxydation. En effet, le pic de réoxydation est situé à -160 mV/E.C.S. alors que pour le bismuth, il était à -180 mV/E.C.S. et celui de l'antimoine à -140 mV/E.C.S.. Donc le pic de réoxydation, du dépôt formé à partir d'une solution de bismuth et d'antimoine, se situe entre celui du bismuth et celui de l'antimoine. Les rendements coulométriques sont de 93%, pour un arrêt sur le palier de diffusion, et de 78%, pour un arrêt au mur de réduction des protons.

b) Critère de Lewich

Avant d'effectuer des synthèses électrochimiques d'alliage BiSb en appliquant des potentiels situés sur le palier de diffusion, nous devons être certains que nous sommes bien en présence d'un palier de diffusion. Pour cela, il suffit de vérifier la relation de Lewich.

Nous avons utilisé une solution de rapport $[\text{Sb}^{+III}]/[\text{Bi}^{+III}] = 10^{-4}\text{M}/10^{-3}\text{M}$ en milieu $[\text{HCl}] = 1\text{M}$ et $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$. Nous avons effectué plusieurs chronoampérométries, en imposant une valeur de -350 mV/E.C.S., sur une électrode tournante de carbone vitreux en faisant varier la vitesse de rotation de l'électrode. Nous avons relevé la valeur du courant, lorsque celui-ci devient stable pour chaque étude. La figure 2.26 représente l'évolution du courant en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation (ω).

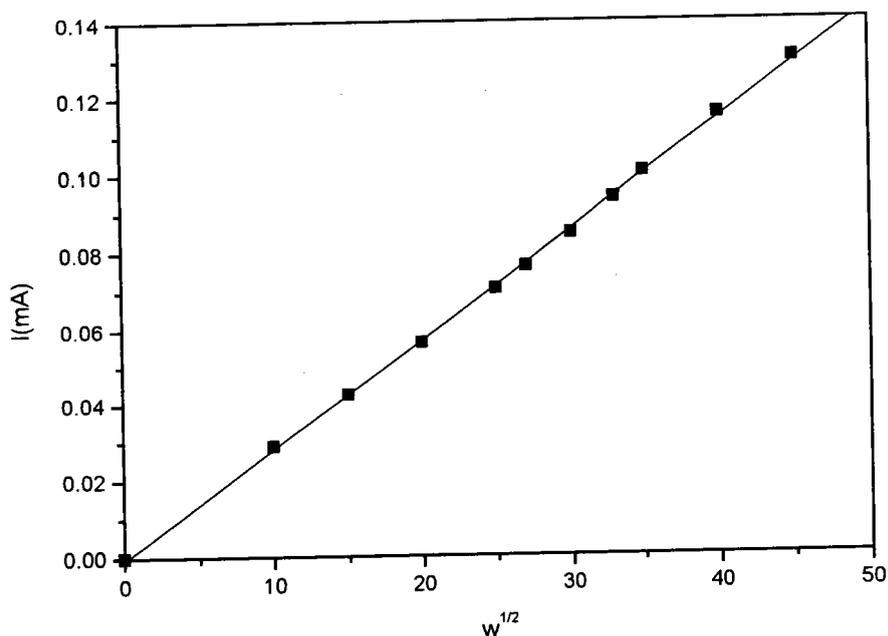


Figure 2.26 : Evolution du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de diffusion

La représentation de la densité de courant limite en fonction de \sqrt{w} est une droite de pente 2.9 passant par l'origine, ce qui montre le contrôle diffusionnel de la réaction de réduction ; tout potentiel se situant sur le palier de diffusion pouvant alors être imposé.

c) Influence de la teneur en chlorure

Afin de vérifier que les deux vagues de réduction sont en relation avec les deux formes complexées, par les chlorures, du bismuth, nous avons regardé l'influence de la concentration en chlorure sur le comportement électrochimique d'une solution de rapport Sb/Bi=0.1. Pour pouvoir comparer cette étude à celle réalisée sur une solution de bismuth, nous avons travaillé avec une concentration en bismuth (III) de $5 \cdot 10^{-4}M$ et pour obtenir un rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}]=0.1$, la concentration en antimoine (III) est de $5 \cdot 10^{-3}M$. Les différents voltampérogrammes enregistrés sont regroupés dans la figure 2.27 et 2.28 et nous rappelons en commentaire, les conditions de milieux.

L'allure de la courbe, en exploration cathodique, est similaire à celle observée pour le bismuth dans les mêmes conditions (figure 2.12). Lorsque la teneur en chlorure est faible en solution, deux vagues de réduction sont observées et lorsqu'elle est élevée, plus qu'une seule vague est représentée. Les deux vagues de réduction proviennent effectivement de la présence en solution des ions bismuth (III) sous deux formes complexées en chlorure BiCl_5^{2-} et BiCl_2^+ .

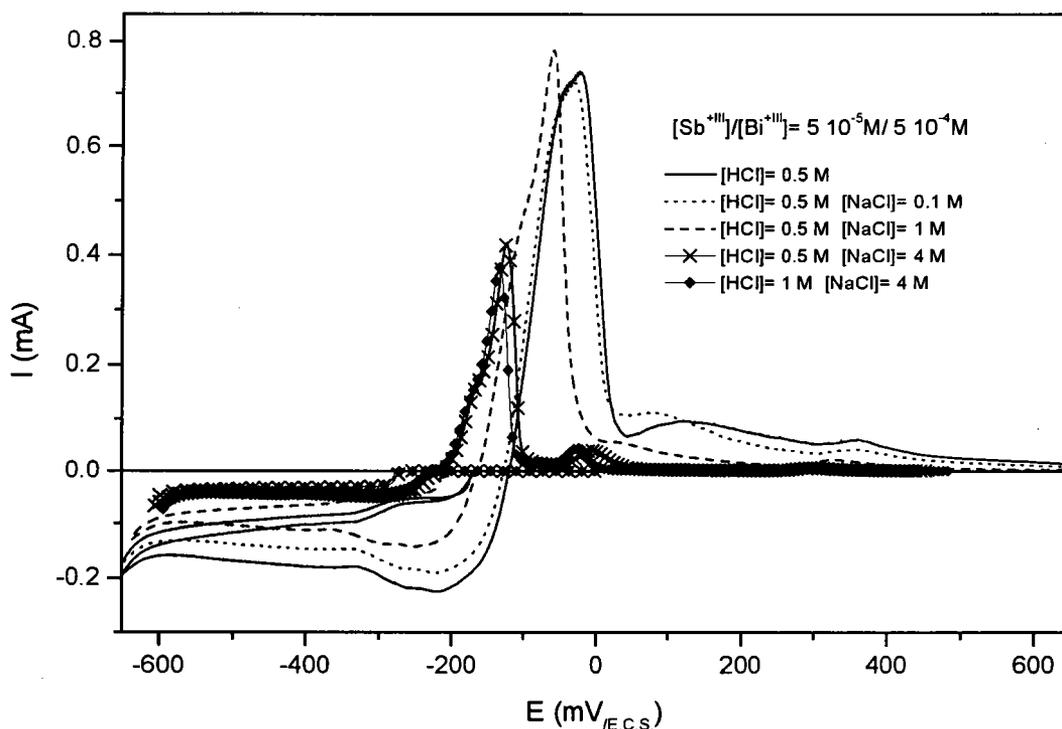


Figure 2.27 : Voltampérogrammes d'une solution de

- a) ——— [Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 5 10⁻⁵M/5 10⁻⁴M [HCl] = 0.5 M
- b) [Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 5 10⁻⁵M/5 10⁻⁴M [HCl] = 0.5 M [NaCl] = 0.1 M
- c) ----- [Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 5 10⁻⁵M/5 10⁻⁴M [HCl] = 0.5 M [NaCl] = 1 M
- d) x-x-x [Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 5 10⁻⁵M/5 10⁻⁴M [HCl] = 0.5 M [NaCl] = 4 M
- e) ◆-◆-◆ [Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 5 10⁻⁵M/5 10⁻⁴M [HCl] = 1 M [NaCl] = 4 M

sur carbone vitreux, $v_{\text{rot. électrode}} = 625 \text{tr/min}$, $v_{\text{balay.}} = 60 \text{mV/min}$, à T_{amb} .

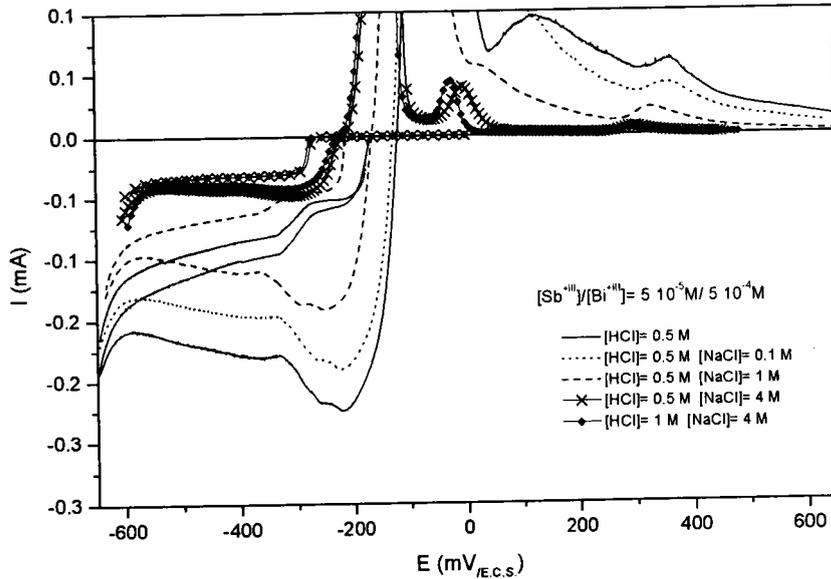


Figure 2.28 : Agrandissement du comportement cathodique de la figure 2.27

d) Cas d'une électrode stationnaire

La figure 2.29 présente l'évolution de l'intensité en fonction du potentiel d'une solution de rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-4} M / 10^{-3} M$ en milieu HCl 1M et NaCl 4M sur une électrode de carbone vitreux stationnaire. Cette étude nous permet de se placer dans des conditions proches de celles que nous avons trouvé lors des synthèses électrochimiques des alliages $Bi_{1-x}Sb_x$.

Le balayage en réduction présente un pic de réduction situé à -290 mV/E.C.S. puis un courant limite s'installe (de $-3.6 \mu A$), toutefois plus faible que celui enregistré en régime de diffusion convective. La position du pic correspond à la position de la première vague de réduction obtenue sur électrode tournante. Ce système est caractérisé par une valeur de potentiel d'équilibre à -230 mV/E.C.S. . Cette valeur correspond à celle obtenue sur électrode tournante. L'exploration anodique, par inversion du sens de balayage du potentiel, développe un pic de réoxydation à -190 mV/E.C.S. .

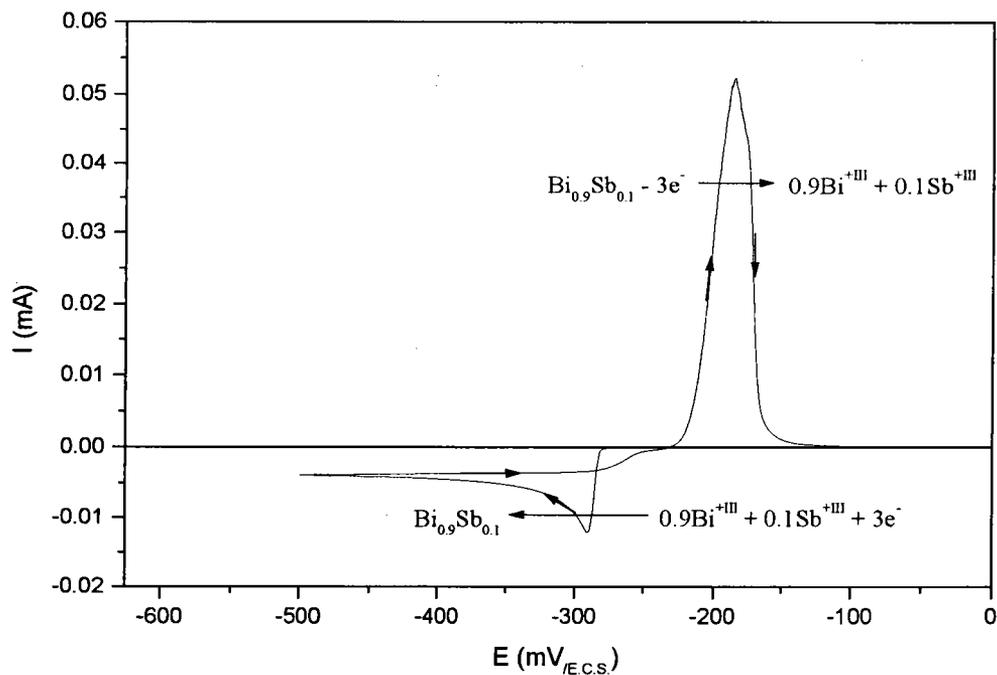


Figure 2.29 : Voltampérogramme d'une solution de $[Sb^{+III}] / [Bi^{+III}] = 10^{-4}M/10^{-3}M$ $[HCl] = 1 M$ $[NaCl] = 4 M$ sur carbone vitreux stationnaire, $v_{balay.} = 60mV/min$, à T_{amb}

VIII.5. Discussion

Dans la figure 2.30, nous avons présenté les comportements électrochimiques du bismuth, de l'antimoine et de solution de rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}]$ égal à 0.1 et à 1 afin de mieux situer ces comportements les uns par rapport aux autres.

Le tableau 2.4 indiquant les valeurs des potentiels d'équilibre à courant nul et la positions des pics de réoxydations pour chacun d'entre eux.

	$E_{\text{équil. à } i=0}$ (mV/E.C.S.)	$E_{\text{pic oxyd.}}$ (mV/E.C.S.)
Bismuth	-240	-180
Antimoine	-200	-140
Sb/Bi=0.1	-230	-160
Sb/Bi=1.0	-200	-120

Tableau 2.4 : Potentiel à l'équilibre du bismuth, de l'antimoine et de l'alliage BiSb

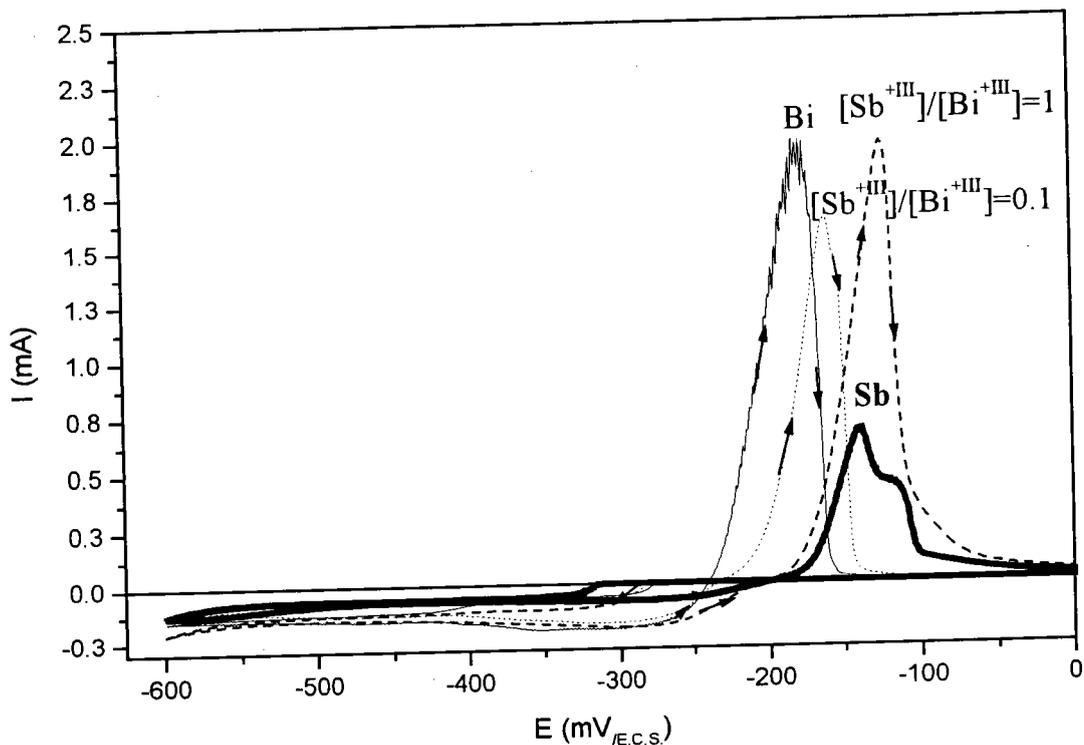


Figure 2.30 : Voltampérogramme, en milieu $[HCl]=1M$ $[NaCl]=4M$, d'une solution de

- a) ——— $[Bi^{+III}] = 10^{-3}M$
 - b) - - - - $[Sb^{+III}] = 10^{-3}M$
 - c) $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-4}M/10^{-3}M = 0.1$
 - d) - $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-3}M/10^{-3}M = 1$
- sur carbone vitreux, $v_{rot. \text{ électrode}} = 625tr/min$, $v_{balay.} = 60mV/min$, à T_{amb} .

IX. Comportement électrochimique de l'alliage $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ de référence

Nous venons de voir dans les études électrochimiques précédentes que le comportement anodique des dépôts obtenus, lors du balayage en réduction, caractérise celui-ci. Nous avons voulu étudier le comportement en oxydation d'un composé de référence $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ synthétisé par une méthode T.H.M. (Travelling Heater Method) afin de le comparer à celui que nous avons obtenu en milieu EDTA HT et chlorure.

Le principe de cette étude repose sur le comportement en oxydation d'un composé porté en électrode. Le Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux possède une expérience déjà éprouvée de cette technologie, qu'il a appliqué notamment dans les réactions d'intercalation dans des matrices minérales [56]. Nous avons utilisé une méthode à liant de graphite permettant de fixer un lit de cristallites à la surface d'une électrode inerte. Le mode opératoire

est le suivant : la surface d'un disque de platine est enduit au pinceau d'une suspension de graphite colloïdal (société Siceéront KF) légèrement dilué dans un solvant organique volatil (méthylisobuthylcétone ou chloroforme par exemple). Lorsque la couche est suffisamment sèche, elle est appliquée sur un lit de l'échantillon solide broyé à étudier. Une simple pression manuelle assure l'adhérence et le contact électrique des cristallites. Comparée à une électrode massive, cette technique assure l'équipotentialité sur l'ensemble des cristallites. De plus, les faibles quantités de matière engagée, qui correspondent à de faibles épaisseurs de matériaux, permettent un traitement complet et rapide de l'ensemble des cristallites.

L'électrode de travail est alors placée dans un montage similaire à celui décrit dans la figure 2.3 et elle est plongée soit dans l'électrolyte EDTA, acide tartrique soit dans l'électrolyte HCl 1M et NaCl 4M.

La figure 2.31 présente le comportement en oxydation de l'alliage $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ de référence en milieu EDTA HT et chlorure.

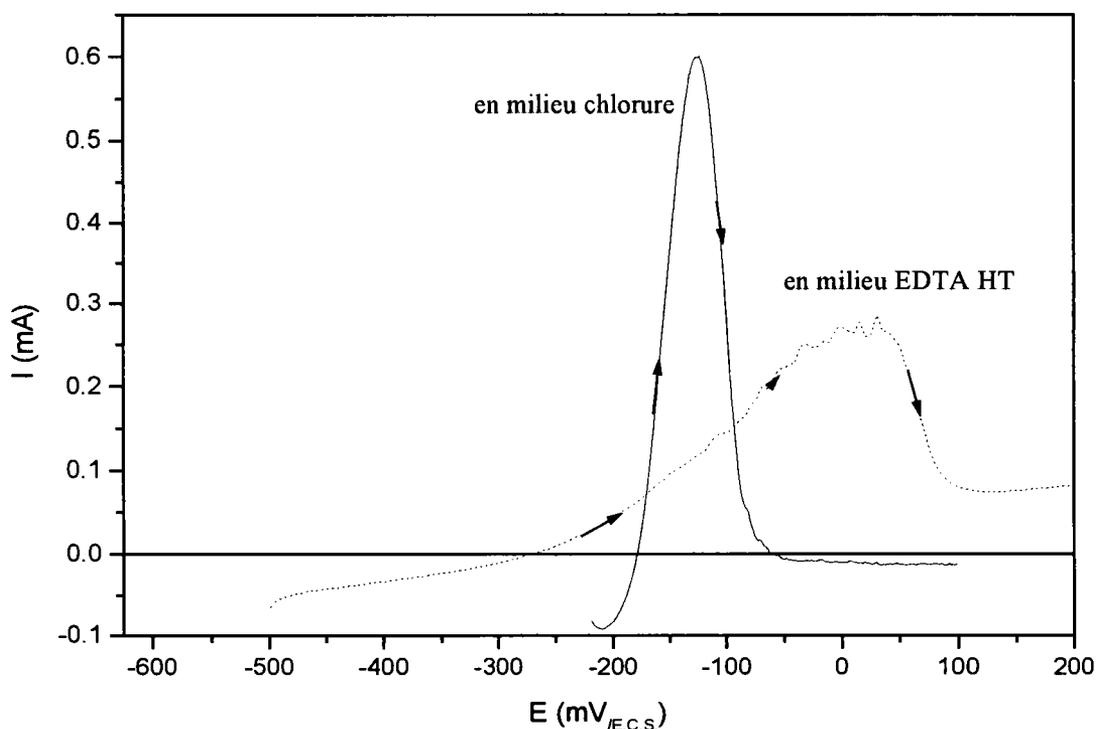


Figure 2.31 : Comportement électrochimique en oxydation d'un alliage $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ de référence en milieu
a) --- [EDTA]=0.11M [HT]=0.25M pH=5
b) — [HCl]=1M [NaCl]=4M à pH=0
sur lit de graphite stationnaire, $v_{\text{balay.}} = 60\text{mV/min}$, à T_{amb}

Le comportement en oxydation développe un seul pic de réoxydation situé à 0 mV/E.C.S., en milieu EDTA HT et à -120 mV/E.C.S., en milieu chlorure. Ces valeurs se situent dans la même gamme de potentiel que celles déterminées lors de l'étude analytique, effectuée à partir de solution de rapport Sb/Bi=0.1. En effet, dans ces conditions, nous avons observé un pic de réoxydation à -40 mV/E.C.S., en milieu EDTA, HT et à -160 mV/E.C.S., en milieu chlorure. Cette étude confirme que nous avons obtenu par électrochimie des alliages $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ en partant d'une solution contenant des ions bismuth (III) et antimoine (III).

X. Caractérisation par diffraction RX de l'alliage $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ électroformé

L'étude électrochimique tend à démontrer que nous avons obtenu des alliages $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, que ce soit en milieu EDTA HT ou chlorure. Afin de mieux caractériser ce dépôt, nous avons réalisé une étude par diffraction RX d'un dépôt électrodéposé, sur microélectrode, en mode potentiostatique, à partir d'une solution de rapport $[\text{Sb}^{+\text{III}}]/[\text{Bi}^{+\text{III}}]=0.1$ dans les deux milieux étudiés. L'examen radiocristallographique (Radiation $\text{K}\alpha_1$ du Co) a été effectué sur le dépôt récupéré puis broyé sous forme de poudre. La figure 2.32 présente un diffractogramme caractéristique de ce que nous avons observé.

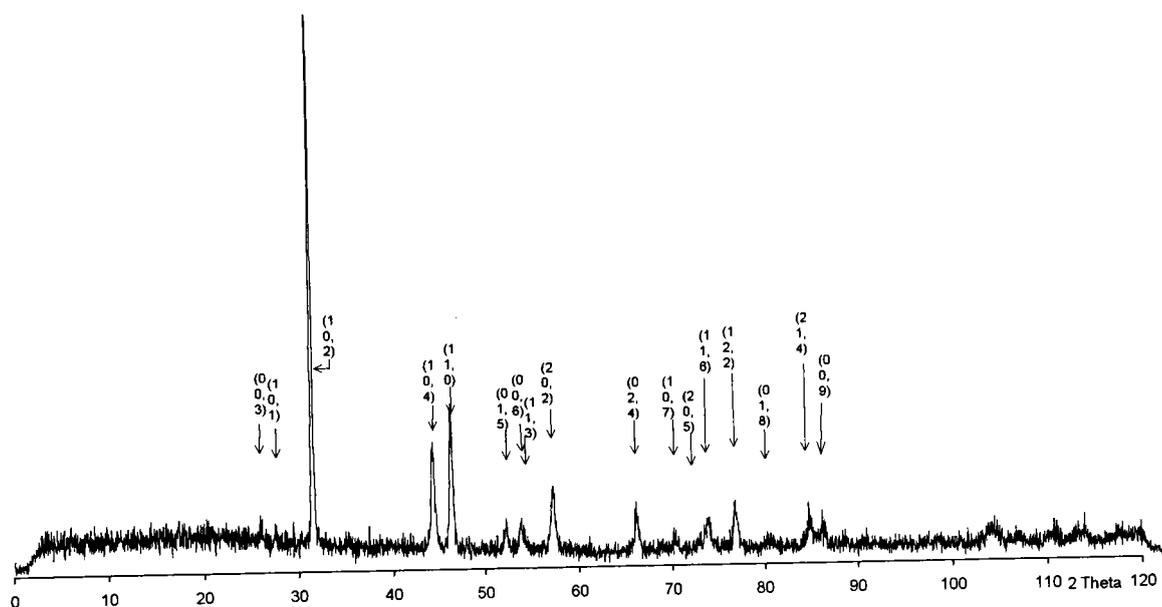


Figure 2.32 : Diffractogramme obtenu sur un échantillon électrodéposé

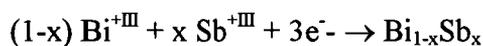
L'examen radiocristallographique montre que le produit obtenu par voie électrochimique, en milieu EDTA HT ou chlorure, possède une structure cristalline parfaitement organisée et conforme à la maille rhomboédrique ($R\ 3m$). Le dépôt obtenu n'est pas formé des deux éléments séparément mais correspond à un composé monophasé, dont les distances réticulaires sont très proches de celles du composé de référence $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$.

L'étude RX confirme que les dépôts formés par électrochimie sont des alliages, dont la composition est proche de celle de la solution.

XI. Conclusion

L'étude analytique et les différentes caractérisations ont permis de montrer la réalité d'un nouveau mode de synthèse d'alliages $Bi_{1-x}Sb_x$ et en particulier de composition $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$. En effet, une solution contenant des ions bismuth (III) et antimoine (III) dans un rapport égal à 0.1, ceci en milieu $[EDTA]=0.11M$ $[HT]=0.25M$ ou $[HCl]=1M$ $[NaCl]=4M$, conduit lors du balayage cathodique à l'électrodéposition d'un alliage dont la composition est proche de $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$.

Cette nouvelle réaction est basée sur l'électroréduction des ions Bi^{+III} en présence d'ions Sb^{+III} pour former directement sur électrode un alliage BiSb suivant la réaction suivante :



La possibilité de synthétiser des alliages BiSb par voie électrochimique est donc démontrée. Cependant, il apparaît nécessaire de mettre en place un protocole de synthèse de films de grandes surfaces.

CHAPITRE III :

MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

I. Introduction.....	63
II. Techniques expérimentales.....	63
II.1. Electrochimie.....	63
II.2. Modes de synthèse appliqués pour l'électroformation des films	66
II.3. Caractérisations	66
II.4. Calcul du rendement faradique.....	66
III. Synthèse d'alliages Bi-Sb en milieu EDTA, acide tartrique à pH 5	67
III.1. Expérimentations.....	67
III.2. Analyse stoechiométrique des films électroformés.....	69
III.3. Etude radiocristallographique	70
III.4. Etude morphologique	70
III.5. Influence des paramètres chimiques sur la composition des alliages.....	73
III.6. Conclusion	73
IV. Synthèse d'alliages Bi-Sb en milieu chlorhydrique.....	74
IV.1. Préparation des solutions de synthèse.....	74
IV.2. Choix des paramètres électrochimiques	75
IV.3. Présentation des expérimentations	76
IV.4. Analyse stœchiométrique des alliages électrodéposés	78
IV.5. Discussion	84
IV.6. Etude radiocristallographique	90
V. Conclusion.....	93

I. Introduction

L'étude analytique a montré que l'électroformation d'un alliage bismuth-antimoine était possible. Compte tenu des dispositions matérielles mises en œuvre pour ce développement, notamment le recours à des microélectrodes tournantes, il était nécessaire d'engager l'étude vers la réalisation de dépôts plus importants de manière à pratiquer des caractérisations des matériaux électroformés.

Deux modes d'électrodéposition ont été étudiés : un mode intensiostatique car ce procédé est plus facilement contrôlable au stade industriel et un mode potentiostatique.

Nous avons concentré nos efforts sur la recherche d'un protocole conduisant à un rapport atomique dans l'alliage de $Sb/Bi=0.10$. Cette composition d'alliage correspond au facteur de mérite le plus favorable. L'objectif est ici de définir les paramètres chimiques et électrochimiques optimaux pour obtenir l'alliage recherché $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$. Nous avons regardé également les possibilités d'obtention d'alliages possédant un rapport Sb/Bi inférieur ou supérieur au rapport idéal (0.10). Les solutions utilisées possèdent un rapport atomique Sb/Bi de 0.05, 0.2, 0.5, 0.8 et 1.

Les dépôts sont caractérisés d'un point de vue chimique, cristallographique et morphologique.

II. Techniques expérimentales

II.1. Electrochimie

II.1.1. Choix de l'électrode support

Les supports envisageables sont l'aluminium, les aciers inoxydables 18/8, le platine, l'or et le carbone vitreux. Nous éliminerons l'or et le platine à cause de leur coût trop élevé, ceci d'autant plus que nous cherchons à réaliser des films de grande surface. Il reste alors l'aluminium, les aciers inoxydables et le carbone vitreux.

En ce qui concerne la synthèse électrochimique qui a été réalisée à partir du milieu EDTA, acide tartrique pH 5, les trois supports sont envisageables. Nous avons décidé de travailler sur des supports en inox car ce matériel était disponible dans notre laboratoire. Par contre, il n'est pas possible d'utiliser ce support ainsi qu'un support en aluminium dans un électrolyte à forte teneur en chlorure car ces supports subissent une corrosion importante par piqûres. Le seul support susceptible de convenir est le carbone vitreux. Il présente les avantages suivants :

- il est compatible avec un milieu concentré en chlorure ;
- il est inerte électrochimiquement ;
- il n'influence pas, a priori, la croissance des films. Le carbone vitreux est un support amorphe ;
- il facilite le retrait des films après l'électrodéposition.

II.1.2. Appareillage

* Cellule

Les électrodépositions sont menées dans une cellule, conçue au laboratoire, décrite dans la figure 3.1. Elle permet de réaliser la synthèse de films de grande surface. Le montage électrochimique est relié à un potentiostat/galvanostat PGP 201 (Radiometer), et l'ensemble est piloté par un ordinateur. Le montage électrochimique est adapté à la synthèse électrochimique de films en mode potentiostatique ou galvanostatique.

* Electrodes

- l'électrode de travail est soit une rondelle d'acier inoxydable, soit une plaque de carbone vitreux (provenant de la société Carbone Lorraine). Les supports sont polis jusqu'au diamant un micromètre. La surface de travail est fixée par la taille de la cellule qui est de 2 cm².

- l'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé (Radiometer, référence XR 140), placée à environ 5 cm au-dessus de l'électrode de travail.

Dans le cas de l'étude en milieu EDTA, acide tartrique, l'électrode de référence doit être munie d'un pont salin rempli d'une solution de KNO₃ 1M de façon à limiter la diffusion des chlorures au travers de l'électrode afin d'éviter la précipitation du Bismuth (III) avec les chlorures sous la forme BiOCl et, dans une moindre mesure, celle de l'Antimoine (III) en

SbOCl. Par contre, en milieu chlorure, il n'est pas nécessaire de munir l'électrode de référence d'un pont salin.

Pour un dépôt réalisé en mode potentiostatique, cette électrode est placée au centre de la cellule afin d'avoir une équipotentialité au niveau de la surface de l'électrode de travail.

- l'électrode auxiliaire (électrode Radiometer, référence XM 100) est constituée d'un fil de platine. Elle est placée au-dessus de l'électrode de travail et plus particulièrement au centre lorsque nous effectuons un dépôt en mode galvanostatique de manière à avoir une répartition homogène des lignes de champ.

- volume d'électrolyte placé dans la cellule : 100ml.

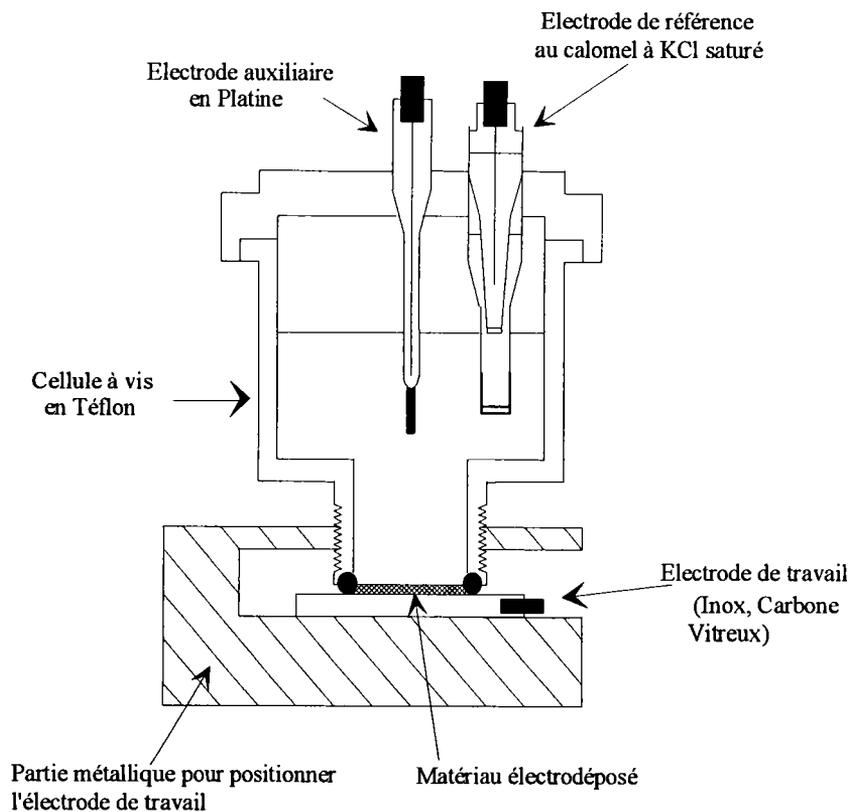


Figure 3.1 : Cellule d'électrodéposition

* Conditions de travail :

Nous travaillons sous atmosphère inerte d'argon (de pureté U), à température ambiante et sans agitation. L'apport de matière ne peut se faire que par diffusion naturelle.

II.2. Modes de synthèse appliqués pour l'électroformation des films

Deux modes de synthèse sont possibles :

- Un mode de synthèse potentiostatique. Ce mode consiste à imposer un potentiel se situant sur le palier de courant de diffusion, déterminé lors de l'étude analytique. Il est spécifique à chaque électrolyte. Ce potentiel est mesuré par rapport à une E.C.S.. Nous avons effectué un suivi chronoampérométrique pour vérifier que le même système rédox est maintenu tout au long de la synthèse. De plus, l'intégration de la courbe $i=f(t)$ obtenue nous a permis de déterminer la quantité de coulombs engagés lors de la formation de l'alliage.

- Un mode de synthèse galvanostatique. Ce mode consiste à appliquer une densité de courant, c'est-à-dire une intensité par rapport à une surface donnée. La densité de courant à appliquer est déterminée soit par une étude en cellule de Hull, soit par examen des courbes voltampérométriques réalisées dans les conditions de synthèse (cellule, solution etc.).

II.3. Caractérisations

Plusieurs moyens sont mis à notre disposition pour caractériser les films formés :

- Le rapport atomique Sb/Bi des alliages, obtenu
- soit par analyse microsonde électronique (Caméca SX 50) au service commun de microanalyse de NANCY I ;
- soit par analyse spectrophotométrie d'absorption atomique de type flamme (UNICAM Solar 969), réalisée dans notre laboratoire ;
 - Par le calcul du rendement faradique ;
 - Par radiocristallographie X sur les échantillons massifs ou broyés, effectuée par réflexion sur diffractomètre Inel (radiation $K\alpha$ du cobalt), avec un détecteur de courbe CPS 120 ;
 - Par une observation au microscope électronique à balayage (HITACHI S 2500 LB) réalisée au service commun de microanalyse de NANCY I.

II.4. Calcul du rendement faradique

La valeur obtenue, pour le rendement faradique, nous permet de savoir si le nombre de coulombs engagés pour la formation de l'alliage correspond uniquement à la réduction des ions Bi(III) et Sb(III) ou à une réduction concomitante des protons.

Le rendement faradique est calculé par le rapport de la masse d'alliage réellement déposée sur la masse de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ théoriquement déposée. Il est donné par la relation suivante :

$$\text{rendement} = \frac{m_{\text{réelle}}}{m_{\text{théorique}}}$$

avec :

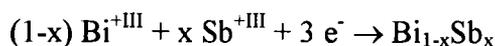
$m_{\text{réelle}}$: masse d'alliage réellement déposée, donnée par la pesée de l'électrode avant et après électrodéposition.

$m_{\text{théorique}}$: masse de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ théoriquement déposée, calculée à partir de la quantité de coulombs utilisés pour la synthèse électrochimique d'après la relation :

$$m_{\text{theorique}} = \frac{i \cdot t \cdot M}{n \cdot F}$$

où :
i: courant imposé (A)
t: temps de dépôt (sec)
M: masse molaire du produit électrodéposé
F: nombre de Faraday
n: nombre d'électron

La réaction électrochimique est la suivante :



elle met en jeu 3 électrons.

D'où une masse théorique de :

$$m_{\text{theorique}} = \frac{Q \cdot M}{3 \times 96500}$$

avec

Q : quantité de coulomb engagée dans la synthèse électrochimique

M : $(1-x) \times M_{\text{Bi}} + x \times M_{\text{Sb}} = (1-x) \times 208.98 + x \times 121.75$

Le calcul du rendement faradique ou massique ne peut être calculé que si la composition exacte de l'alliage déposé est connue.

III. Synthèse d'alliages Bi-Sb en milieu EDTA, acide tartrique à pH 5

III.1. Expérimentations

Le tableau 3.1 résume les différentes synthèses que nous avons réalisées.

Milieu					$E_{\text{imposé}} \text{ (mV/E.C.S.)}$				
$[\text{Sb}^{+\text{III}}]/[\text{Bi}^{+\text{III}}]$	$[\text{Sb}^{+\text{III}}]$	$[\text{Bi}^{+\text{III}}]$	[EDTA]	[HT]	-400	-500	-600	-650	-750
0.1	$9.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$9.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$2.4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	-	+	+	+	+
1	$6.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$6.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0.15 M	+	+	+	+	+

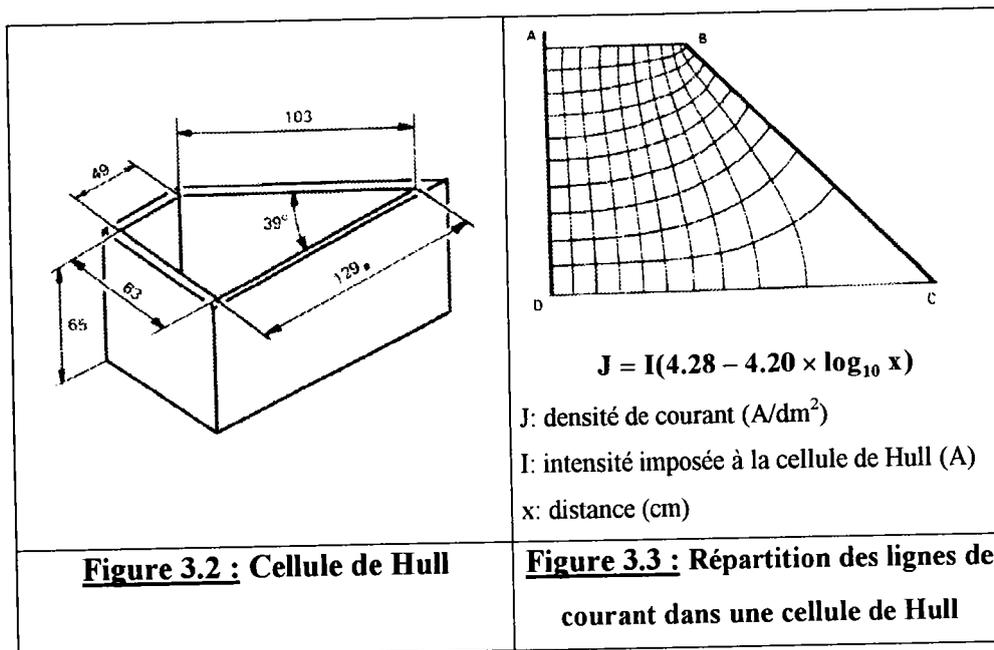
Milieu					$J_{\text{imposé}} \text{ (A/dm}^2\text{)}$				
$[\text{Sb}^{+\text{III}}]/[\text{Bi}^{+\text{III}}]$	$[\text{Sb}^{+\text{III}}]$	$[\text{Bi}^{+\text{III}}]$	[EDTA]	[HT]	-0.15	-0.2	-0.25	-0.35	-0.4
0.1	10^{-2} M	10^{-1} M	0.11 M	0.25 M	+	+	+	+	+

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des expérimentations menées

signe "+" : dépôt effectué

signe "-" : dépôt non effectué

Le choix des potentiels, à appliquer, a été déterminé suite à l'étude analytique et plus spécifiquement par rapport à la position du palier de diffusion. Pour déterminer la gamme de densité de courant que nous pouvons appliquer, nous avons effectué une étude en cellule de Hull [57]. Cette cellule (figure 3.2) est de forme trapézoïdale, de dimensions fixées, de contenance, 267 ml, où la répartition des lignes de courant (figure 3.3) sur la cathode s'établit de façon logarithmique. L'exploitation consiste en un examen visuel des dépôts et donc oriente le choix de la densité de courant à appliquer.



Nous avons ainsi pu délimiter une zone de travail qui est comprise entre -0.15 et -0.4 A/dm², où les dépôts sont couvrants et non brûlés (pulvérulents et noirs).

Les films ont été électrodéposés sur des supports en inox. Les conditions de dépôt ont été fixées de telle sorte à obtenir des alliages de 20 µm d'épaisseur.

III.2. Analyse stoechiométrique des films électroformés

L'analyse de la stoechiométrie des alliages électrodéposés a été obtenue par analyse microsonde. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.2 :

E_{imposé} (mV/E.C.S.)	Sb/Bi atomique = 0.10 en solution		Sb/Bi atomique = 1 en solution	
	formule chimique	Sb/Bi atomique	formule chimique	Sb/Bi atomique
-400	-	-	Bi _{0.678} Sb _{0.322}	0.475
-500	Bi _{0.951} Sb _{0.049}	0.052	Bi _{0.600} Sb _{0.400}	0.667
-600	Bi _{0.964} Sb _{0.036}	0.037	Bi _{0.877} Sb _{0.123}	0.140
-650	Bi _{0.987} Sb _{0.013}	0.013	Bi _{0.454} Sb _{0.546}	1.202
-750	Bi _{0.939} Sb _{0.061}	0.065	Bi _{0.511} Sb _{0.489}	0.957
J (A/dm²)				
-0.15	Bi _{0.974} Sb _{0.026}	0.027	-	-
-0.20	Bi _{0.974} Sb _{0.026}	0.027	-	-
-0.26	Bi _{0.977} Sb _{0.023}	0.024	-	-
-0.35	Bi _{0.977} Sb _{0.023}	0.024	-	-
-0.43	Bi _{0.978} Sb _{0.022}	0.022	-	-

Tableau 3.2 : Composition des alliages électrodéposés

L'analyse montre que les alliages électrodéposés, à partir d'une solution de rapport atomique Sb/Bi=0.1, possèdent un rapport Sb/Bi toujours inférieur à celui de la solution. Nous remarquons qu'à densité de courant contrôlée, le rapport Sb/Bi est quasi constant et est de l'ordre de 2.4%. Par contre, à potentiel contrôlé, le rapport Sb/Bi peut varier suivant la valeur de potentiel appliqué, mais aucune logique ne semble se détacher entre la variation du potentiel imposé et la composition des alliages. Il est difficile de faire une conclusion sur la potentialité de l'un ou l'autre des modes de synthèse puisque nous n'avons pas utilisé les mêmes concentrations en antimoine et en bismuth pour électrodéposer les alliages. La raison

provient du fait que les dépôts électrodéposés en mode potentiostatique devaient servir uniquement d'étude indicatrice.

Nous pouvons signaler que les valeurs de rendement faradique déterminées sont de 70% à 80%. Ces faibles valeurs peuvent être reliées à une réduction concomitante des protons.

Afin d'observer l'influence de la teneur en antimoine dans la solution sur la composition des alliages électrodéposés à potentiel contrôlé, nous avons travaillé avec une solution de rapport Sb/Bi=1. Nous constatons que le rapport atomique Sb/Bi dans les alliages peut varier de 0.14 à 1.2.

III.3. Etude radiocristallographique

Les diffractogrammes, que nous avons obtenus à partir des dépôts massifs, indiquent que tous les produits obtenus sont parfaitement cristallisés. Tous les pics peuvent être indexés dans un système rhomboédrique ($R\bar{3}m$). Les clichés des films électroformés à partir de solution $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}]=1/10$ (figure 3.4) ont des distances réticulaires (d_{hkl}) très proches de celle du bismuth pur. Le décalage est nettement plus marqué pour les solides réalisés avec la solution enrichie en antimoine (figure 3.4). Les clichés se rapprochent de celui de l'antimoine métal.

Si les distances réticulaires sont cohérentes avec les fiches A.S.T.M., les intensités ne sont pas respectées. Cela témoigne d'une orientation préférentielle dans la croissance des dépôts. Par contre, un dépôt isolé de son support, soumis à un broyage, possède un diffractogramme dont les intensités sont conformes aux intensités théoriques. Le broyage annule l'effet de texture.

III.4. Etude morphologique

Elle est effectuée directement sur les films formés sur leurs supports, nous observons alors les faces des alliages au contact de l'électrolyte. La figure 3.5 présente quelques exemples caractéristiques des morphologies des alliages synthétisés. Nous constatons que la morphologie des films est influencée, non pas par la composition des alliages mais par les paramètres électrochimiques. En effet, pour des potentiels de dépôts bas (-400 mV) (photo 1 figure 3.5), les dépôts sont compacts et ils présentent un aspect peu, voir non accidenté.

Par contre, plus le potentiel appliqué est élevé (vers -750 mV), plus le dépôt présente un aspect dendritique (photo 2 et 3 figure 3.5).

Les films électrodéposés en mode intensiostatique présentent un aspect différent de ceux formés en mode potentiostatique (photo 4 figure 3.5), pour un rapport en solution de 0.1. Les dépôts sont compacts et présentent des formes pyramidales à base carrée. Nous ne pouvons pas dire avec certitude quel est le paramètre qui a influencé la morphologie (le mode de synthèse ou la concentration du bismuth et de l'antimoine).

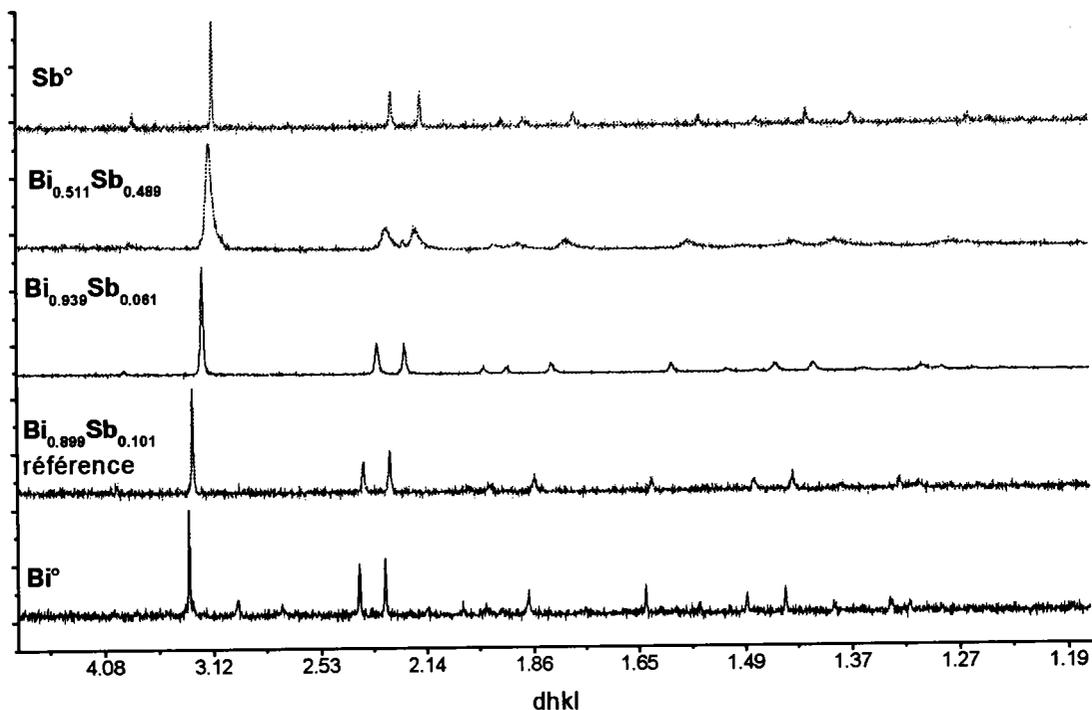


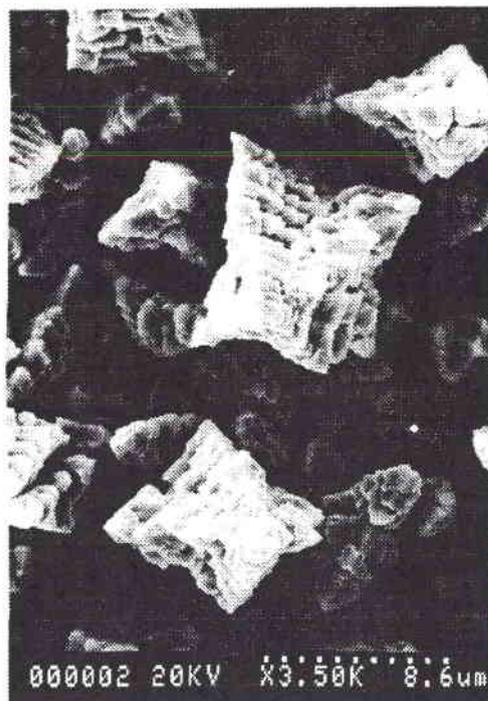
Figure 3.4 : Cliché de diffraction

- a) Bi° (poudre)
- b) $Bi_{0.899}Sb_{0.101}$ (poudre) référence
- c) $Bi_{0.939}Sb_{0.061}$ (massif) obtenu à $-750mV_{ECS}$ sur une solution de rapport $Sb/Bi=0.1$
- d) $Bi_{0.511}Sb_{0.489}$ (massif) obtenu à $-750mV_{ECS}$ sur une solution de rapport $Sb/Bi=1$
- e) Sb° (poudre)



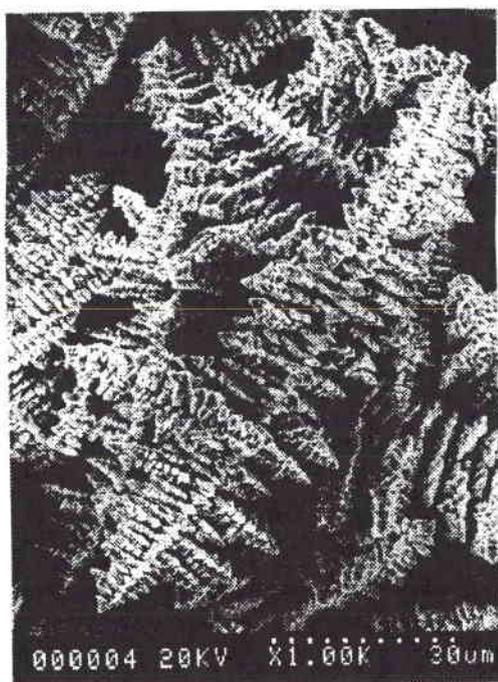
Bi_{0.678}Sb_{0.322} ($E_{imp.} = -400mV$)

photo 1



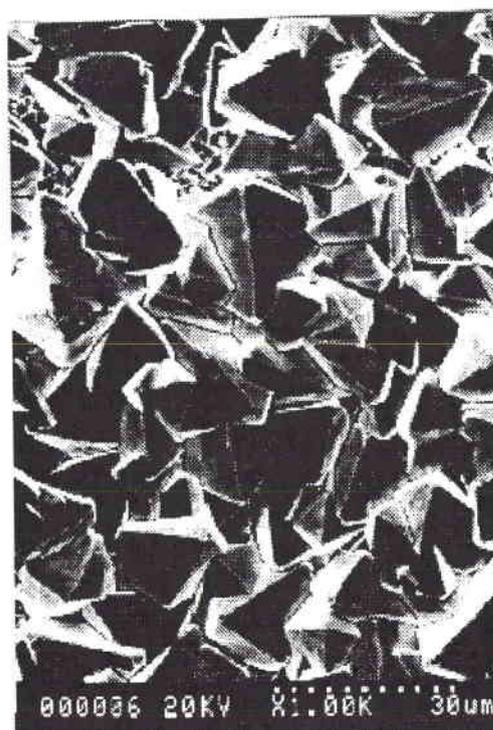
Bi_{0.454}Sb_{0.546} ($E_{imp.} = -650mV$)

photo 2



Bi_{0.511}Sb_{0.489} ($E_{imp.} = -750mV$)

photo 3



Bi_{0.974}Sb_{0.026} ($J_{imp.} = -0.2A/dm^2$)

photo 4

Figure 3.5 : Morphologie des dépôts électrodéposés

III.5. Influence des paramètres chimiques sur la composition des alliages

De manière à atteindre la formation d'un dépôt de rapport Sb/Bi=0.1, nous avons cherché à optimiser différents paramètres d'étude. Suite aux résultats obtenus, nous avons opté pour une synthèse en mode potentiostatique mais en évitant des potentiels inférieurs à -650 mV/E.C.S. car les valeurs plus cathodiques conduisent à la formation préférentielle du bismuth métal. Nous avons testé deux solutions à teneur en antimoine en excès par rapport au rapport atomique Sb/Bi=0.1 et une troisième solution enrichie en E.D.T.A., afin de rapprocher le système du bismuth de celui de l'antimoine. Le tableau 3.3 résume les résultats obtenus pour ces trois électrolytes.

$E_{\text{imposé}}$ (mV/E.C.S.)	Sb/Bi _{atom.} = 0.2 en solution		Sb/Bi _{atom.} = 0.5 en solution		Sb/Bi _{atom.} = 0.10 en sol. enrichie en EDTA	
	formule chimique	Sb/Bi _{atom.}	formule chimique	Sb/Bi _{atom.}	formule chimique	Sb/Bi _{atom.}
-600	Bi _{0.990} Sb _{0.010}	0.01	Bi _{0.974} Sb _{0.026}	0.027	Bi _{0.998} Sb _{0.002}	0.02
-625	non réalisé	-	Bi _{0.974} Sb _{0.026}	0.027	non réalisé	-
-650	Bi _{0.990} Sb _{0.010}	0.01	Bi _{0.983} Sb _{0.017}	0.018	Bi _{0.998} Sb _{0.002}	0.02

Tableau 3.3 : Influence de la teneur en antimoine et en EDTA sur la composition des alliages

L'analyse montre que, malgré les modifications apportées sur les solutions de synthèse, il n'est pas possible d'obtenir un alliage de rapport Sb/Bi=0.11. Les rapports Sb/Bi obtenus sont bien en deçà de ceux visés. Les rapports atomiques Sb/Bi dans les alliages varient de 0.01 à 0.027. Au vu de ces valeurs, nous pouvons même nous demander si les valeurs obtenues n'entrent pas dans la marge d'erreur de mesures de l'appareillage et que nous avons, en fait, électrodéposé uniquement du bismuth.

III.6. Conclusion

Quelle que soit la teneur en antimoine dans la solution de synthèse ou quel que soit le potentiel ou la densité de courant imposé, nous n'avons pas pu former un alliage dont le rapport Sb/Bi se rapprochait suffisamment de la valeur de 0,1. Le contrôle de la teneur en

antimoine n'est pas évident dans ce milieu. Aucune tendance de variation sur la composition des alliages ne peut être déduite des paramètres électrochimiques

IV. Synthèse d'alliages Bi-Sb en milieu chlorhydrique

Le second milieu envisagé a été un milieu à base de chlorure.

IV.1. Préparation des solutions de synthèse

La composition des solutions de synthèse a été fixée par la solubilité des ions Sb^{+III} dans l'électrolyte HCl 1M et NaCl 4M en présence de bismuth. La concentration de l'antimoine varie de $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ à 10^{-1}M et la concentration du bismuth est fixée à 10^{-1}M . Les rapports atomiques Sb/Bi en solution sont égaux à 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.8 et 1.

Nous utilisons des solutions suffisamment concentrées d'une part pour pouvoir appliquer des densités de courant élevées et donc obtenir des vitesses de dépôt plus importantes et d'autre part pour éviter l'épuisement trop rapide des espèces en solution au cours de l'électrodéposition et ainsi ne pas modifier les rapports des espèces en solution. Pour éviter ce dernier problème, nous utilisons, pour chaque synthèse, un nouvel électrolyte.

Les produits utilisés sont du nitrate de bismuth pentahydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (de pureté analytique), et du trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) (de pureté analytique). La préparation de ces solutions est identique à celle décrite dans le chap II, sauf pour la solution dont le rapport atomique $\text{Sb/Bi}=1$. En préparant cette solution de la même façon que les autres solutions, les sels d'antimoine $\text{Sb}(\text{OH})_3$ précipitent. Par conséquent, nous avons préparé un mélange, à volume égal, d'une solution de bismuth de concentration $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ et d'une solution d'antimoine $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

Pour les solutions de synthèse, nous rajoutons 0.2M de sulfate d'hydrazinium ($\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, SO_4^{2-}). L'hydrazine a pour rôle de réduire le chlore formé au niveau de la contre électrode ; le chlore provient de l'oxydation des chlorures présents en solution. L'élimination du chlore est recherchée car c'est un produit nocif mais surtout car le chlore peut perturber la réduction du dépôt si celui-ci arrive en contact de l'électrode de travail.

IV.2. Choix des paramètres électrochimiques

Pour préciser les positions des systèmes électrochimiques, dans les conditions de synthèse, il est préférable de réaliser une étude voltampérométrique à partir des solutions de synthèse et dans le montage utilisé pour l'électrodéposition de dépôt de grande surface (figure 3.1). Les courbes intensité – potentiel obtenues sont regroupées dans les figures 3.5 a et 3.5 b. Nous les avons comparées à celles d'une solution de bismuth ($10^{-1}M$) et d'antimoine ($10^{-1}M$) réalisée dans les mêmes conditions.

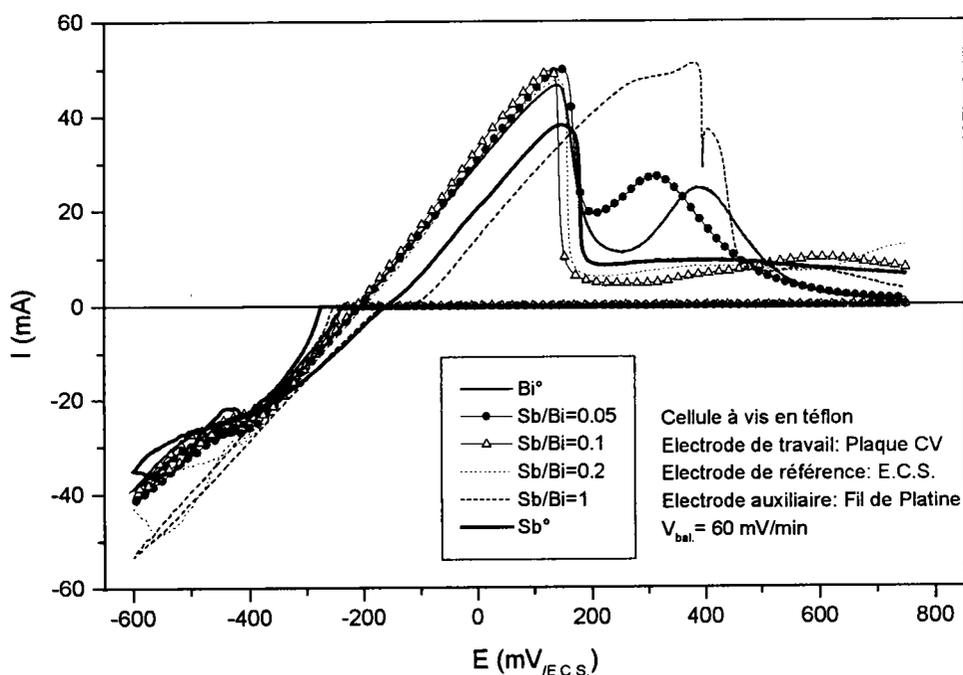


Figure 3.5 a : Comportement électrochimique des solutions de synthèse en milieu

$[HCl]=1M$, $[NaCl]=4M$, $v_{balayage} = 60 \text{ mV/min}$, à T_{amb} .

- a) ——— $[Bi^{+III}] = 10^{-1}M$
- b) ······ $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 5 \cdot 10^{-3}/10^{-1}M = 0.05$
- c) -△△△- $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-2}/10^{-1}M = 0.1$
- d) ······ $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 2 \cdot 10^{-2}/10^{-1}M = 0.2$
- e) - - - - - $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-1}/10^{-1}M = 1$
- f) ——— $[Sb^{+III}] = 10^{-1}M$

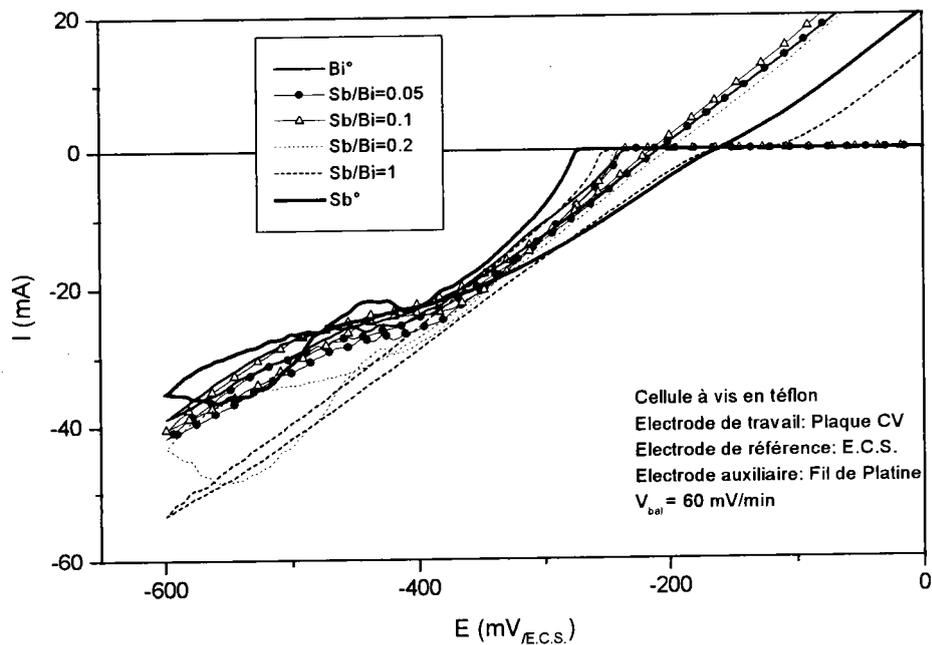


Figure 3.5 b : Agrandissement du comportement cathodique de la figure 3.4

Un balayage en réduction laisse dessiner une vague de réduction. La position du palier de diffusion se situe entre -400 et -450 mV/E.C.S. et le courant limite de diffusion est de -30 mA, soit une densité de courant de -1.5 A/dm². Ces remarques peuvent être appliquées aux différentes courbes voltacycliques, obtenues sur ces solutions de synthèse. On peut noter que la courbe obtenue avec la solution de bismuth ne présente pas de palier de diffusion mais elle se comporte comme un mur de réduction.

Cette étude permet de confirmer que les valeurs limites à appliquer sont -550 mV/E.C.S., en mode potentiostatique et -1.5 A/dm², en mode galvanostatique.

IV.3. Présentation des expérimentations

IV.3.1. Synthèse en mode potentiostatique

Des dépôts ont été synthétisés à des potentiels compris entre -550 et -300 mV/E.C.S., et ceci, pour différents rapports Sb/Bi en solution (tableau 3.4). Nous avons pu voir ainsi l'influence du potentiel sur la composition des alliages. Les conditions de dépôt ont été fixées de telle sorte à obtenir des films de 20 μ m d'épaisseur. A partir de la solution de rapport atomique Sb/Bi égal à 0.1 , et pour un potentiel de -300 mV, nous avons regardé l'influence

de l'épaisseur (20, 30, et 50 μm). Nous avons également observé l'influence de la teneur des espèces électroactives. Pour cela, nous avons étudié deux types de solution de même rapport Sb/Bi (=1) mais dont le rapport en concentration antimoine sur bismuth est soit de $10^{-2}\text{M}/10^{-2}\text{M}$ ou soit de $10^{-1}\text{M}/10^{-1}\text{M}$.

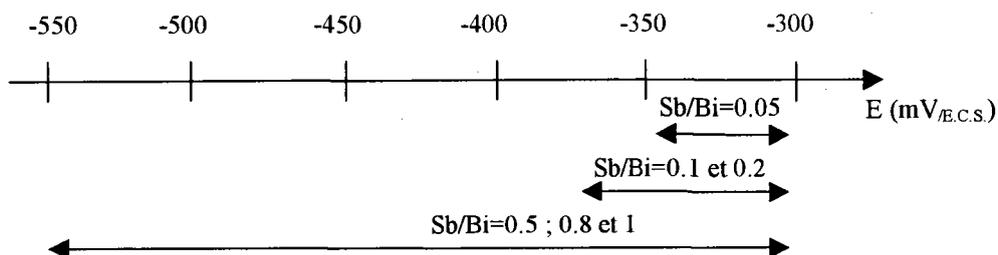
$E_{\text{imposé}}$ (mV/ECS)	$e_{\text{théo.}}$ (μm)	Sb/Bi atomique						
		0.05	0.10	0.20	0.5	0.8	1 $10^{-1}/10^{-1}$	1 $10^{-2}/10^{-2}$
-550	20	pulv	pulv	pulv	+	+	+	pulv
-500	20	pulv	pulv	pulv	+	+	+	pulv
-440	20	pulv	pulv	pulv	+	+	+	pulv
-400	20	pulv	pulv	pulv	+	+	+	pulv
-370	20	pulv	+	+	+	+	+	pulv
-340	20	+	+	+	+	+	+	pulv
-300	20	-	+	-	-	-	-	pulv
-300	30	-	+	-	-	-	-	-
-300	50	+	+	+	+	+	+	-

Tableau 3.4 : Tableau récapitulatif des expérimentations menées en mode potentiostatique

pulv. : dépôt pulvérulent
 signe "+" : dépôt effectué et non pulvérulent
 signe "-" : dépôt non effectué

Nous constatons que les dépôts sont d'autant plus pulvérulents que les potentiels sont négatifs et que les solutions ont un rapport Sb/Bi bas. Il est compréhensible que les dépôts deviennent pulvérulents lorsque le potentiel imposé est plus négatif car on se rapproche du mur de réduction des protons et celui-ci vient perturber la formation des alliages.

Pour chaque solution de synthèse, nous pouvons délimiter la plage de potentiel qui permet d'obtenir des dépôts non pulvérulents :



Au niveau de la morphologie des dépôts, nous pouvons remarquer une influence de la concentration des espèces électroactives. En effet, à partir d'une solution de rapport $[Sb^{+III}] / [Bi^{+III}] = 10^{-2}M/10^{-2}M$, le domaine de potentiel où les dépôts sont pulvérulents est nettement plus important que celui observé lorsque les dépôts sont électrodéposés à partir d'un rapport $[Sb^{+III}] / [Bi^{+III}] = 10^{-1}M/10^{-1}M$. Il est donc plus favorable d'utiliser de forte concentration en espèces électroactives pour former des dépôts non pulvérulents.

IV.3.2. Synthèse en mode galvanostatique

Nous avons étudié l'influence de la densité de courant (de -1.5 à -0.4 A/dm²) pour les différentes solutions de synthèse envisagées (tableau 3.5). Les conditions de dépôts ont été adaptées pour obtenir des films de $50 \mu m$ d'épaisseur (théorique). Il n'y a que pour la solution de rapport atomique Sb/Bi égal à 0.1 où nous avons fait évoluer l'épaisseur ($20, 30$ et $50 \mu m$) et pour deux densités de courant (-0.4 et -1 A/dm²) seulement.

De manière générale, les dépôts ne sont pas pulvérulents sauf si la densité de courant appliquée est forte (-1.5 A/dm²). Les films obtenus à des densités de courant comprises entre -1 et -0.4 A/dm² sont valorisables et ceci quelle que soit la concentration en antimoine dans la solution de synthèse.

IV.4. Analyse stœchiométrique des alliages électrodéposés

La détermination de la stœchiométrie des alliages électrodéposés a été effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique, de type flamme. Nous avons mis en place une méthode d'analyse adaptée à nos échantillons, que nous avons décrite en annexe 2.

			Sb/Bi atomique					
J (A/dm ²)	I _{imposée} (mA)	e _{théo.} (μm)	0.05	0.10	0.20	0.50	0.80	1 (10 ⁻¹ /10 ⁻¹)
-1.5	-30	20	-	pulv	-	-	-	-
-1	-20	20	-	+	-	-	-	-
-1	-20	30	-	+	-	-	-	-
-1	-20	50	+	+	+	+	+	+
-0.8	-16	50	+	+	+	+	+	+
-0.6	-12	50	+	+	+	+	+	+
-0.4	-8	20	-	+	-	-	-	-
-0.4	-8	30	-	+	-	-	-	-
-0.4	-8	50	+	+	+	+	+	+

Tableau 3.5 : Tableau récapitulatif des expérimentations menées en mode galvanostatique

pulv. : dépôt pulvérulent

signe "+" : dépôt effectué et non pulvérulent

signe "-" : dépôt non effectué

IV.4.1. Influence du potentiel de déposition

Nous avons choisi de présenter les résultats sous forme de graphique. La figure 3.6 montre l'évolution du pourcentage atomique d'antimoine des alliages en fonction du potentiel appliqué (les résultats sont donnés en annexe 3). La figure 3.7 présente des résultats similaires mais uniquement pour un rapport atomique en solution égal à 1, (soit $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-2}M/10^{-2}M$, soit $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-1}M/10^{-1}M$).

La figure 3.6 montre que la composition des alliages n'est pas influencée par le potentiel lorsque l'on réalise des dépôts à partir de solution dont le pourcentage atomique d'antimoine dans la solution est de 5, 10 et 20%. Par contre, pour des teneurs en antimoine supérieures à 20%, la stœchiométrie des alliages varie en fonction du potentiel. Lorsque le potentiel imposé tend vers des valeurs moins négatives (-300 mV), les alliages sont plus riches en antimoine que ceux formés à des potentiels plus négatifs (-550 mV).

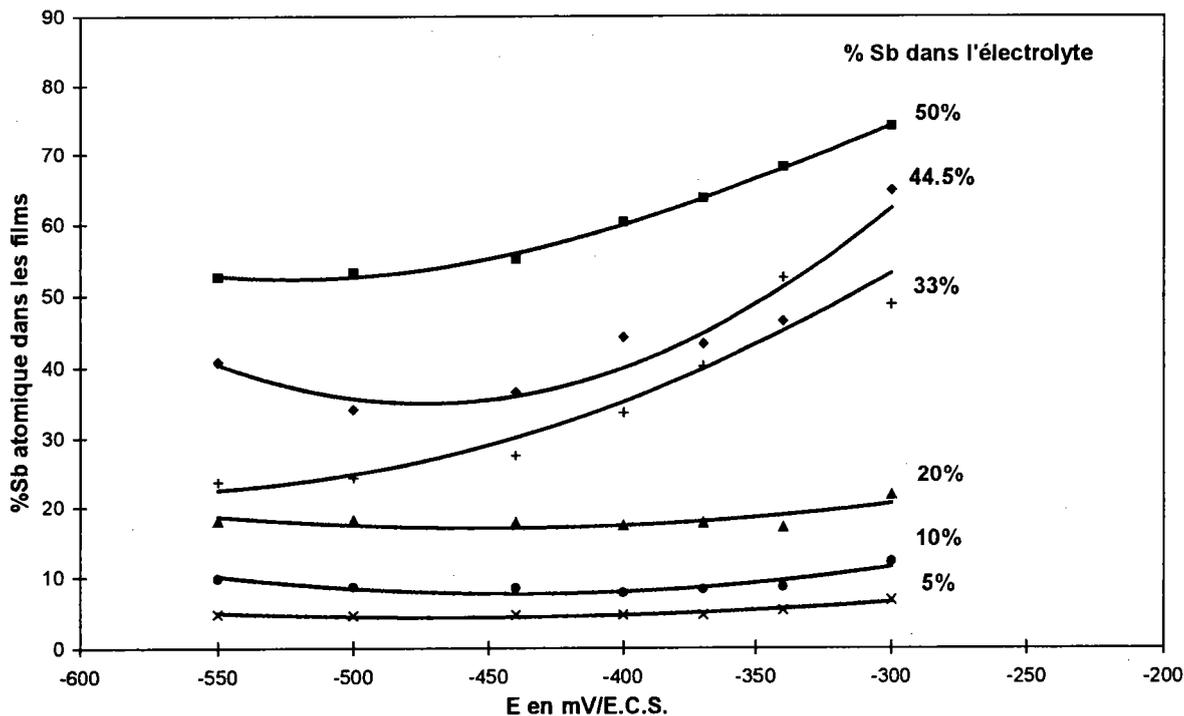


Figure 3.6 : Evolution du %Sb atomique dans les films en fonction du potentiel appliqué, pour différents électrolytes

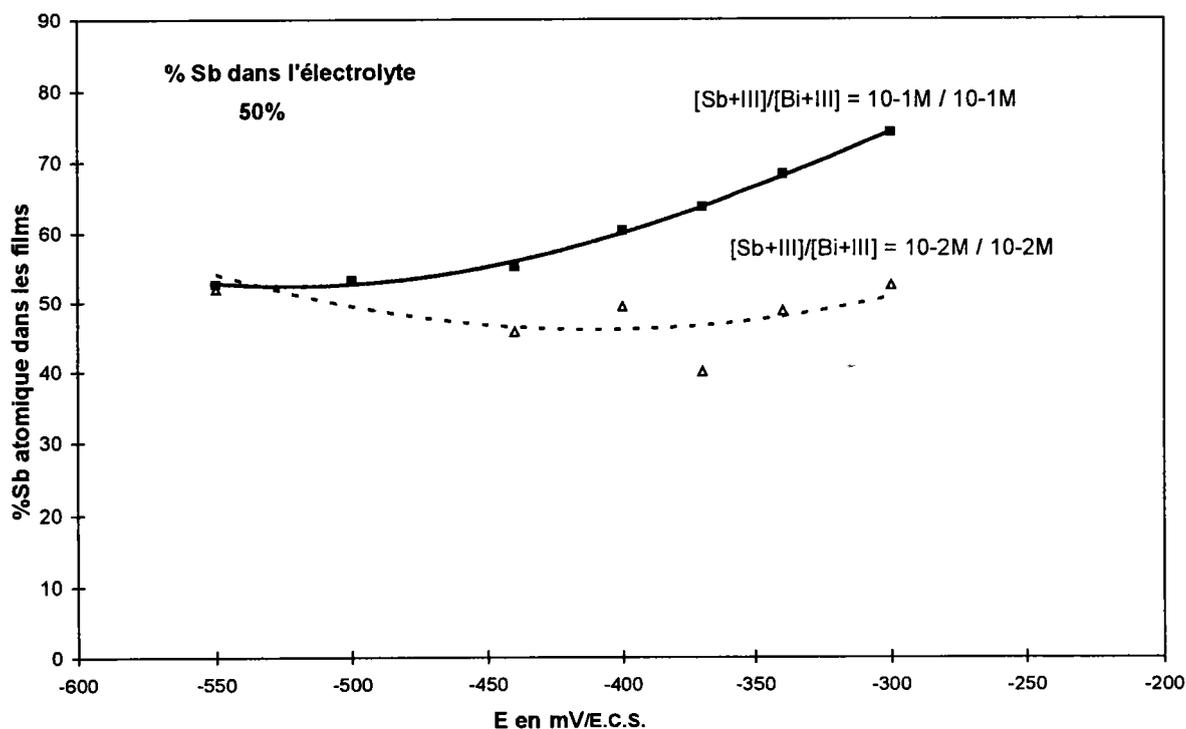


Figure 3.7 : Evolution du %Sb atomique dans les films en fonction du potentiel appliqué, réalisés à partir d'une solution de rapport Sb/Bi=1

A partir de la figure 3.7, nous comparons l'influence de la concentration des espèces électroactives (Sb(III) et Bi(III)) sur la composition des alliages en fonction du potentiel de dépôt. Nous avons constaté que la teneur en antimoine dans les alliages électrodéposés, à partir de la solution dont le rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-2}M/10^{-2}M$, ne varie pas avec le potentiel et que cette teneur est proche de celle de la solution de synthèse (environ 50%). Bien que cette solution permette l'obtention d'alliage dont la composition est proche de celle de la solution, les dépôts présentent un aspect pulvérulent. Par contre, les films provenant de la solution de rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-1}M/10^{-1}M$ ne sont pas pulvérulents, ce quel que soit le potentiel de déposition mais la composition des alliages varie avec le potentiel. A $-550 \text{ mV}_{E.C.S.}$, la teneur en antimoine dans l'alliage correspond à celle qui se trouve dans la solution, mais lorsque nous effectuons des dépôts en imposant des potentiels de plus en plus haut (-300 mV), le pourcentage atomique d'antimoine dans l'alliage augmente.

Ce comportement semble trouver son explication dans le comportement électrochimique des solutions de synthèse. En effet, nous avons remarqué que le potentiel d'équilibre de l'antimoine se situe à des potentiels légèrement plus hauts que celui du bismuth, donc que la formation de l'antimoine se produit un peu avant celle du bismuth. Ce paramètre semble agir lorsque les concentrations des solutions des espèces électroactives sont importantes et non lorsque celles-ci sont faibles. En effet, pour de faibles concentrations en espèce, le comportement cathodique présente des paliers de diffusion. Or, nous imposons des potentiels se situant sur ce palier, donc la composition des alliages correspond à celle de la solution. Par contre, pour des concentrations plus élevées, nous observons une augmentation du courant cathodique, sans qu'il se dessine une vague de réduction bien définie. L'électrodéposition de l'antimoine est privilégiée aux hauts potentiels.

Grâce à la composition des alliages électrodéposés, nous avons pu déterminer le rendement faradique pour chaque dépôt élaboré. Il s'avère que les rendements sont proches de 100% lorsque les dépôts ne sont pas pulvérulents. Les vitesses de croissance des dépôts varient entre $15 \mu\text{m/h}$ (pour un rapport atomique Sb/Bi en solution de 0.05 et pour un potentiel de déposition de -300 mV) à $60 \mu\text{m/h}$ (pour un rapport atomique Sb/Bi en solution de 1 et pour un potentiel de déposition de -550 mV). (les différentes valeurs de rendement et de vitesse de déposition sont indiquées dans l'annexe 4).

IV.4.2. Influence de la densité de courant à appliquer

La figure 3.8 présente l'évolution du pourcentage atomique d'antimoine dans les alliages en fonction de la densité de courant appliquée (les valeurs sont indiquées dans l'annexe 4).

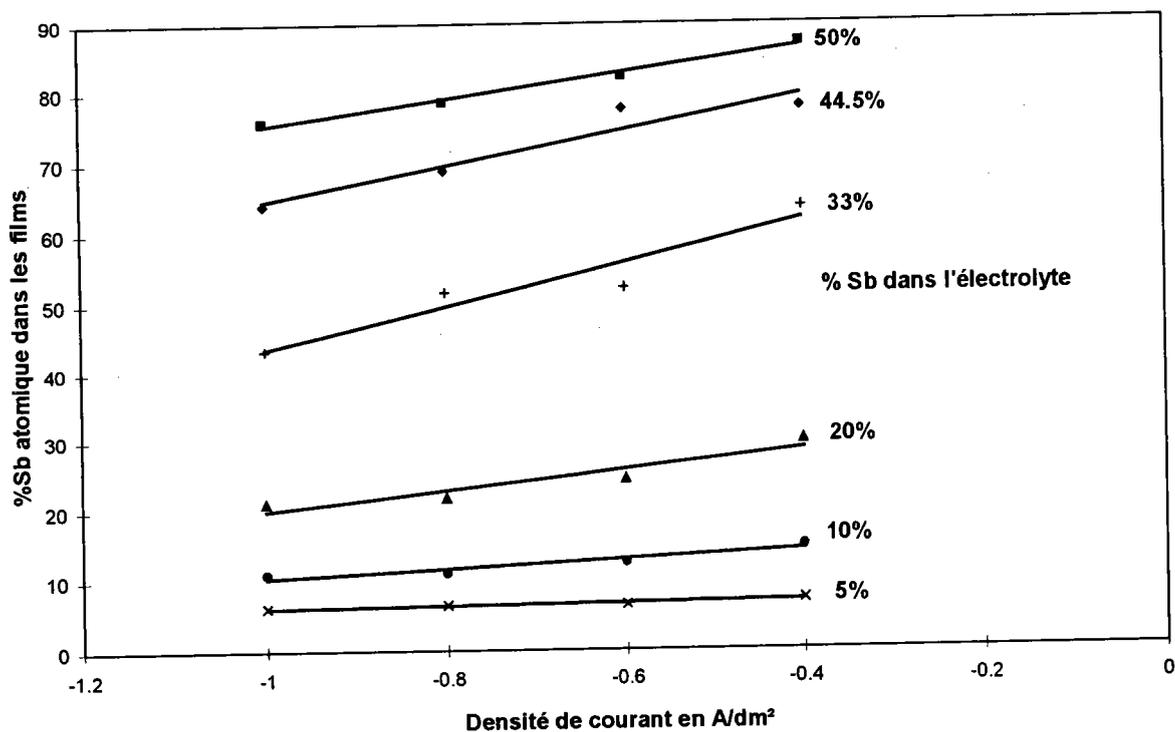


Figure 3.8 : Evolution du %Sb atomique dans les films en fonction de la densité de courant appliquée, pour différents électrolytes

La composition des alliages n'est pas influencée par la densité de courant pour des films électrodéposés à partir des solutions dont la teneur en antimoine est de 5 et 10% (atomique). Par contre, pour des pourcentages en antimoine supérieurs et égaux à 20%, la teneur en antimoine augmente dans l'alliage lorsque nous imposons des faibles densités de courant. Tous les dépôts formés étant non pulvérulents, nous obtenons des rendements faradiques proches de 100%. Les vitesses de déposition varient entre 10 et 25 $\mu\text{m/h}$. Elles sont donc légèrement plus faibles que celles observées pour les dépôts électrodéposés en mode potentiostatique, puisque les vitesses de croissance des films étaient comprises entre 15 et 60 $\mu\text{m/h}$.

IV.4.3. Influence de l'épaisseur des films sur la composition des alliages

Afin de voir une éventuelle variation de la composition de l'alliage dans le film, au cours de l'électrodéposition, nous avons analysé, par pas de 1 μm , la composition de l'alliage sur un film d'épaisseur de 52 μm . Cette étude a été réalisée par analyse microsonde sur la coupe d'un échantillon, polie au diamant. L'échantillon provient d'un dépôt réalisé sous une densité de courant de -0.4 A/dm^2 et à partir d'une solution dont le pourcentage atomique en antimoine est de 10%. La figure 3.9 présente l'évolution du pourcentage atomique d'antimoine en fonction de l'épaisseur du film.

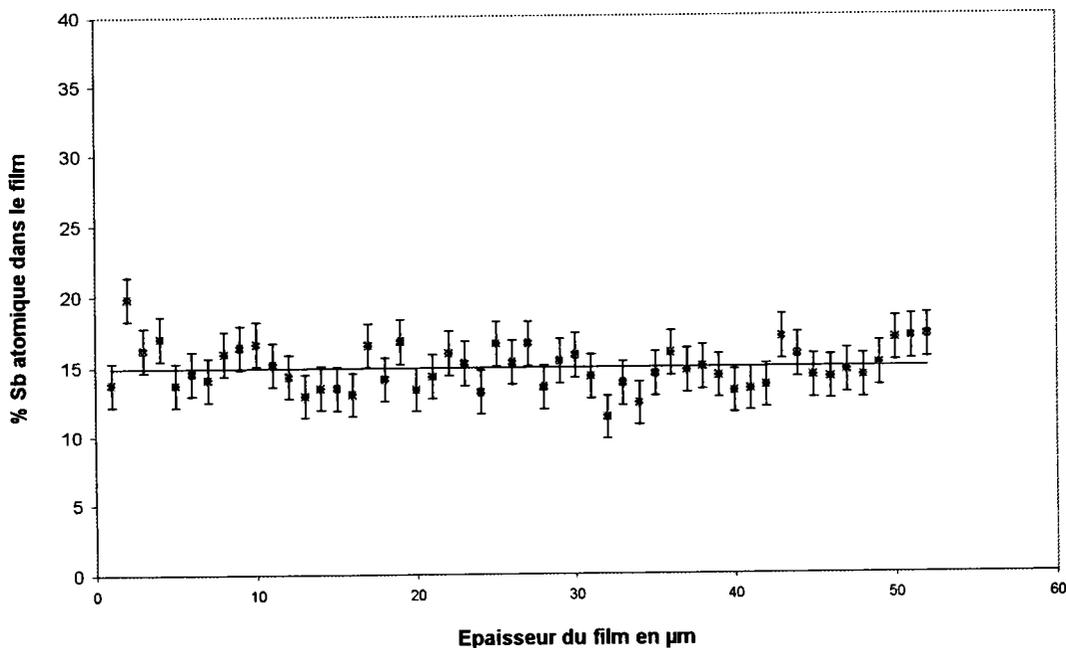


Figure 3.9 : Evolution de l'épaisseur du film sur la composition des alliages

Nous constatons, qu'aux erreurs instrumentales près, il n'y a pas de variation de la composition de l'alliage dans le film. Donc les compositions d'alliage $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ indiquées dans les figures 3.7 à 3.8 sont valables quelle que soit l'épaisseur de films électrodéposés.

IV.5. Discussion

IV.5.1. Aspects théoriques de l'électrodéposition d'alliages

a) Classification de Brenner

La classification de Brenner [30] repose sur deux grands types de comportement électrochimique, le premier est qualifié de normal et le second d'anormal. Dans le premier cas, il y a une déposition préférentielle du métal le plus noble (respect des potentiels d'équilibres redox) tandis que, dans le second cas, la composition des dépôts diffère de ce que prévoient les considérations d'équilibres (chaque grand type se voit subdivisé en catégories).

* Pour un dépôt d'alliages normal, il existe :

- *une codéposition régulière*. Cette déposition est sous contrôle diffusionnel c'est-à-dire que la composition du dépôt est déterminée par des changements de concentrations en ions métalliques dans la couche de diffusion. Cette catégorie est annoncée avoir lieu pour des solutions contenant des métaux sous une forme non complexée, ayant des potentiels rédox très différents et ne formant pas entre eux une solution solide ;

- *une codéposition irrégulière*. Le processus de déposition est contrôlé par les potentiels cathodiques (contrôle qualifié d'activation). Cette codéposition irrégulière se produit principalement avec des solutions d'ions métalliques complexés, possédant des potentiels rédox très proches l'un de l'autre et pour des métaux formant une solution solide ;

- *une codéposition équilibrée*. Ce cas est caractérisé par une solution en équilibre chimique avec les deux métaux parents. Le système d'électrodéposition de l'alliage est unique dans le sens où le rapport des métaux dans le bain est le même que celui dans l'alliage.

Si la codéposition d'équilibre est tout à fait normale au sens de Brenner (le rapport des métaux dans l'alliage M/L est égal au rapport des concentrations des deux métaux dans le bain C_M/C_L), les dépôts régulier et irrégulier conduisent à une déposition préférentielle du métal le plus noble avec $M/(M+L) > C_M/(C_M+C_L)$.

* Pour un dépôt d'alliages anormal (abnormal), il existe :

- *une codéposition aberrante (anomalous)*. Le métal le moins noble se dépose préférentiellement dans l'alliage, sa concentration relative dans le solide est supérieure à celle

dans l'électrolyte. Cette déposition est toutefois peu observée. Les alliages qui répondent à ce type contiennent toujours l'un des trois métaux de la triade du fer (Fe, Co, Ni) ;

- *une codéposition induite*. Ce dernier cas est caractérisé par le fait qu'un métal peut être déposé sous forme d'alliage alors qu'il est impossible de procéder à son électrodéposition sous une forme pure. Cela concerne les éléments W, Mo et Ge.

* Influence de la composition de l'électrolyte

D'après Brenner [30], la courbe relative à la composition de l'alliage en fonction de la composition du bain est spécifique. Son allure est caractéristique pour chacun des cinq cas (figure 3.10). Cette figure rassemble les cas d'une déposition normale et ceux d'une déposition anormale. Sur la figure est également représentée en pointillé la diagonale correspondant à la ligne de composition de référence.

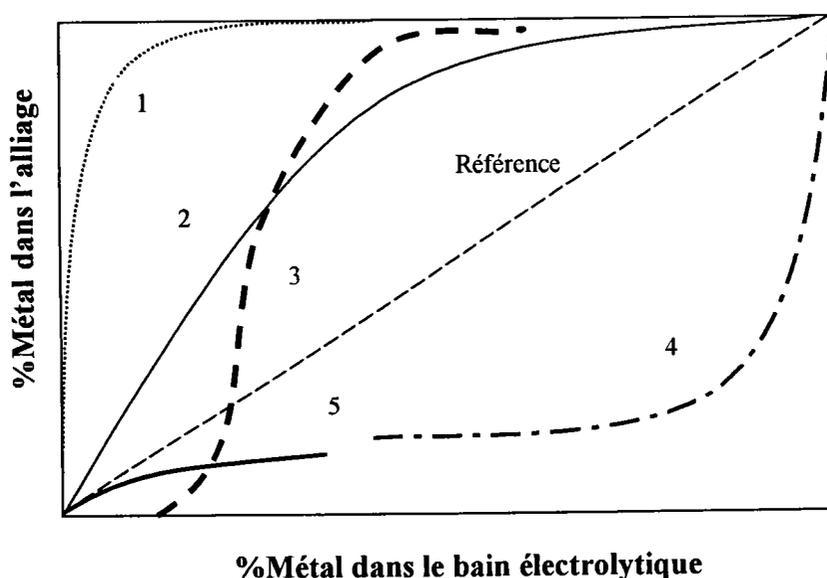


Figure 3.10 : Comparaison du pourcentage de métal le plus noble dans le dépôt et dans l'électrolyte

1 : déposition régulière, 2 : déposition irrégulière, 3 : déposition équilibrée,
4 : déposition anormale, 5 : codéposition induite

Les points situés sur la ligne de référence signifieront que les alliages ont la même composition relative en métaux que celle de l'électrolyte. Les courbes situées au-dessus de cette ligne référence indiqueront que le métal le plus noble est déposé préférentiellement car son pourcentage est supérieur à celui du bain ; cette situation est observée pour les dépositions régulière et irrégulière (1 et 2). La principale caractéristique de la courbe 1 représentative du

type régulier est sa montée brutale à partir de l'origine signifiant que la totalité de la gamme de composition de l'alliage peut être obtenue en faisant varier très faiblement le pourcentage du métal le plus noble dans l'électrolyte. La déposition irrégulière est, quant à elle, caractérisée par une montée plus faible et par l'apparition d'un plateau dans la région des forts pourcentages en métal le plus noble dans l'électrolyte.

La troisième courbe relative aux dépositions équilibrées intercepte la courbe de référence en un point. A ce point, la composition de l'alliage est exactement la même que celle du bain. La courbe 4 située en dessous de la courbe référence est le reflet d'une déposition anormale aberrante, elle traduit un dépôt préférentiel du métal le moins noble.

Pour ce qui concerne la dernière courbe, l'existence d'une limite supérieure dans la teneur des alliages en métal qui ne peut être déposé directement caractérise la codéposition induite. Seuls des faibles pourcentages en élément réticent sont atteints.

* Influence de la densité de courant

Brenner [30] signale que de fortes variations de composition des alliages sont seulement observées, pour des dépôts réguliers, en modifiant la densité de courant appliquée alors que dans les autres cas, elles sont plus réduites voire inexistantes.

Dans ce cas, nous nous bornerons à détailler les conséquences d'une augmentation progressive de densité de courant pour les dépôts réguliers. Dans un premier temps, il est constaté qu'à très faible densité de courant, seul le métal noble se retrouve réduit et l'électroréduction ne conduit pas à la formation d'un alliage. Une augmentation de densité de courant provoque une diminution de la teneur en métal le plus noble. Enfin, pour les très fortes densités de courant, les teneurs en métaux dans le solide tendent à devenir constantes approchant la valeur limite imposée par la composition de solution.

b) Classification de Landolt

Si la classification de Brenner est encore largement utilisée, elle est toutefois remise en cause depuis peu. Landolt [58] pense que la classification de Brenner est basée uniquement sur des considérations thermodynamiques et qu'elle ne tient pas suffisamment compte d'une part des cinétiques de transfert de charge et d'autre part du transfert de masse. Il applique la théorie de potentiel mixte au cas de l'électrodéposition d'alliages en prenant pour hypothèse que chaque système métallique suit une cinétique de Tafel. Il propose ainsi trois types de codéposition :

* Une codéposition non interactive dans laquelle les courants partiels sont indépendants entre eux et la composition de l'alliage peut être prédite à partir des cinétiques des métaux purs ;

* Une codéposition couplée par transfert de charge dans laquelle les courants partiels ne sont pas indépendants. Le courant partiel d'un composé de l'alliage diffère de celui observé pour ce composé pur. Cela signifie que sa cinétique de réduction peut être inhibée ou au contraire exaltée conduisant respectivement à une codéposition inhibée ou catalysée ;

* Une codéposition couplée par transfert de masse pour laquelle la vitesse de codéposition d'un composant donné de l'alliage dépend de la modification du transport de masse d'une espèce produite ou consommée à la cathode, modification due à la codéposition de l'autre composant de l'alliage.

IV.5.2. Application à l'électrodéposition d'alliages Bismuth-Antimoine

Les deux métaux bismuth et antimoine forment une solution solide, comme nous l'avons rappelé dans le premier chapitre. D'autre part, nous avons défini un électrolyte de telle manière que leurs potentiels de réduction soient proches en préconisant l'utilisation d'un milieu chlorure complexant (présence de BiCl_5^{2-} et SbCl_4^-). L'ensemble de ces remarques préalables fait que nous retrouvons les trois critères d'une codéposition irrégulière définie par Brenner. De manière à vérifier cette hypothèse, nous pouvons examiner l'influence de la composition du bain et de la densité de courant sur la composition des alliages obtenus. Nous considérons ici l'antimoine comme le métal le plus noble car il possède un potentiel de réduction légèrement plus élevé dans l'échelle de potentiel que celui du bismuth (respectivement $E_{\text{eq}}(\text{Sb}) = -200 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$ et $E_{\text{eq}}(\text{Bi}) = -240 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$).

Nous avons représenté, à titre d'exemple, la variation de la teneur en antimoine dans les alliages obtenus pour une densité de courant égale à -0.4 A/dm^2 (figure 3.11). Elle confirme l'existence d'une codéposition de type normal. En effet, les teneurs en antimoine de l'alliage sont toujours situées au-dessus de la courbe référence. La même observation est constatée pour d'autres conditions de synthèse. D'autre part, l'allure générale de cette courbe ne correspondant pas à une montée brusque aux faibles concentrations en antimoine dans l'électrolyte mais au contraire à une pente plus douce s'aplatissant aux fortes teneurs en antimoine est caractéristique d'un dépôt normal irrégulier, confirmant par-là l'hypothèse formulée. Qualitativement, cela signifie que des ajouts progressifs d'antimoine dans un bain

contenant initialement uniquement du bismuth ont pour conséquence de moins en moins de changements dans la composition du solide formé quand celui-ci devient de plus en plus riche en antimoine.

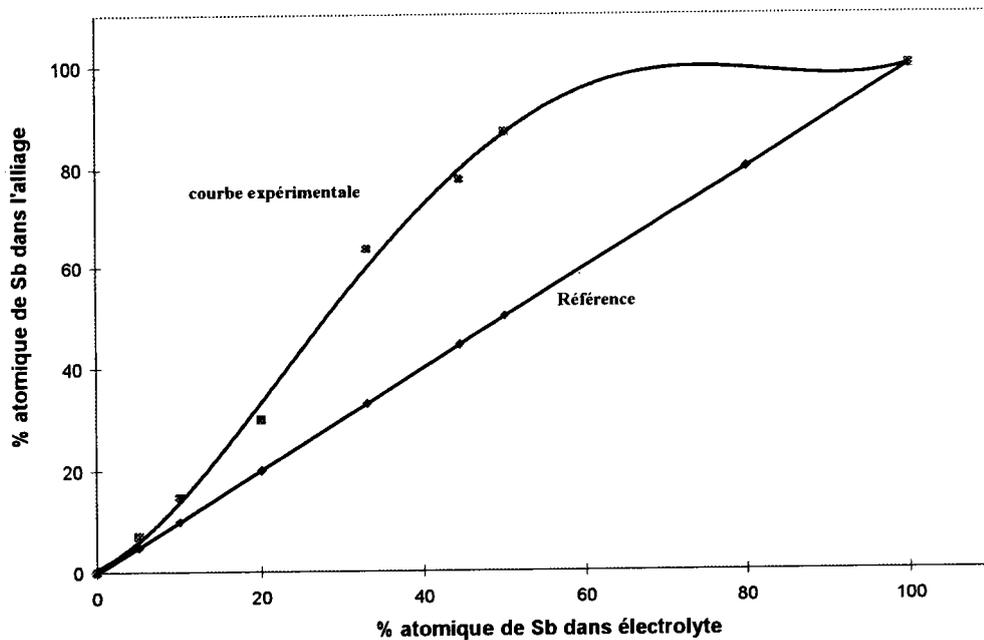


Figure 3.11 : Evolution du % atomique de Sb des alliages en fonction de celui de l'électrolyte

En second lieu, la figure 3.12 correspond à la figure 3.8, présentée auparavant, mais complétée des teneurs limites en antimoine dans l'électrolyte. Elle met en évidence une diminution du pourcentage en antimoine des alliages pour atteindre la valeur du bain quand la densité de courant augmente. Ce phénomène est visible pour les solutions contenant au moins 20 % en antimoine. Cette allure de courbe est largement déterminée par des phénomènes de diffusion comme le montre Brenner.

La tendance à ce que le rapport Sb/Bi du dépôt se rapproche d'autant plus de celui du bain par application de fortes densités de courant est illustrée de manière plus marquante sur la figure 3.13 représentant la composition des films obtenus pour les différents bains et à différentes densités de courant. Il ressort que les courbes se rapprochent progressivement de la ligne de référence quand la densité de courant croît de -0.4 à -1 A/dm². Il semble raisonnable d'avancer que l'utilisation de densités de courant supérieures aurait permis d'obtenir une coïncidence d'une courbe expérimentale avec cette courbe référence. Toutefois, il nous faut rappeler l'état pulvérulent des dépôts obtenus au-delà de -1 A/dm². Ce fait ne nous a pas incités à étudier de manière approfondie les fortes densités de courant car les dépôts obtenus

auraient été, dans ce cas, non exploitables. Les courbes 3.12 et 3.13 sont caractéristiques d'une codéposition de type régulier car elles traduisent une influence de la densité de courant sur la composition des alliages qui ne devrait pas être constatée pour des dépôts de type irrégulier.

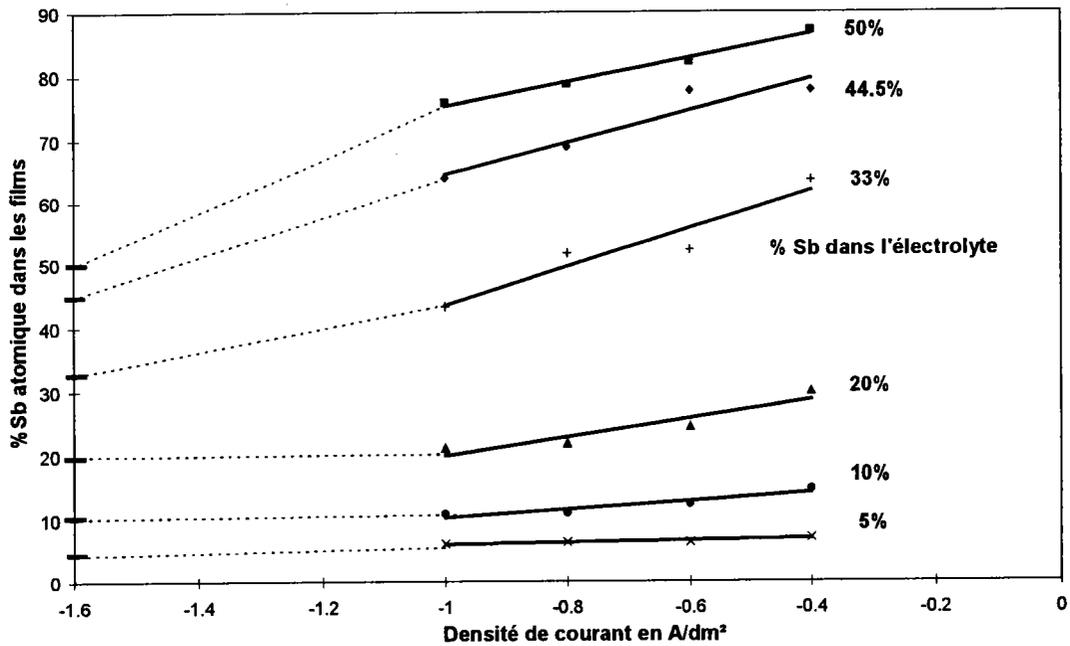


Figure 3.12 : Evolution du %Sb atomique dans les films en fonction de la densité de courant appliquée, pour différents électrolytes

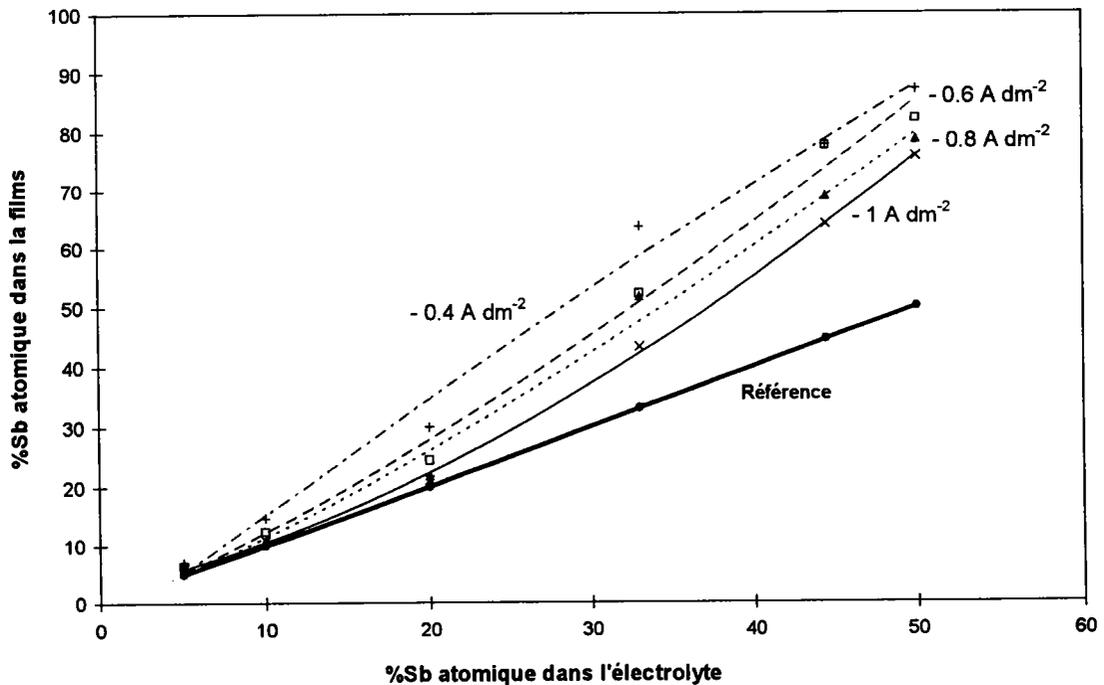


Figure 3.13 : Evolution du % atomique Sb dans les films en fonction de la densité de courant appliquée

L'exploitation de nos résultats nous conduit à deux conclusions différentes. Il ressort que l'électrodéposition des alliages bismuth – antimoine se révèle être dépendante des potentiels cathodiques (type irrégulier) pour des faibles concentrations en antimoine dans le bain mais dépendante du phénomène de diffusion pour les fortes concentrations c.-à-d. supérieures à 20 % (type régulier).

IV.6. Etude radiocristallographique

Les clichés de diffraction RX des films élaborés sous différents potentiels ou densité de courant montrent une seule phase qui présente une bonne cristallinité. La figure 3.14 montre un diffractogramme d'un échantillon, sous forme de poudre, électrodéposé sous une densité de courant de -0.4 A/dm^2 , avec un électrolyte ayant un rapport atomique $\text{Sb/Bi}=0.1$. Ce diffractogramme est comparé avec celui obtenu pour du bismuth, de l'antimoine et d'un alliage $\text{Bi}_{0.899}\text{Sb}_{0.101}$ (de référence provenant du laboratoire de S Scherrer). L'exploitation des pics révèle que le dépôt n'est pas formé de deux phases mais correspond à une seule phase d'un alliage. Toutes les raies de diffraction (annexe 5) peuvent être indexées sur la base d'une structure hexagonale ou un équivalent d'un rhomboèdre simple ($R\bar{3}m$). Nous avons constaté que les positions des distances réticulaires de l'alliage électrodéposé se situent entre celles du bismuth et celles de l'antimoine et qu'elles sont très proches de celles de l'alliage de référence, indiquant alors que le film électrodéposé a une composition très voisine de cet alliage. En effet, l'analyse du composé formé indique que la formule de l'alliage est $\text{Bi}_{0.872}\text{Sb}_{0.128}$ et celle de l'alliage de référence est $\text{Bi}_{0.899}\text{Sb}_{0.101}$.

Nous avons alors déterminé les paramètres de la structure hexagonale pour tous les dépôts électrodéposés à partir des distances réticulaires obtenues et en utilisant la méthode des moindres carrés. L'évolution des paramètres a_h et c_h , en fonction du pourcentage atomique d'antimoine, est représentée dans les figures 3.15 et 3.16, sous forme de graphique. Ces courbes montrent que la présence d'antimoine dans le réseau du bismuth modifie, même pour de faibles concentrations, la valeur des paramètres cristallins. La diversité de nos échantillons nous a permis de balayer un large domaine de pourcentage d'antimoine dans les alliages et de montrer clairement que les paramètres de maille varient linéairement entre ceux du bismuth et ceux de l'antimoine. Ils suivent alors la loi de Vegard.

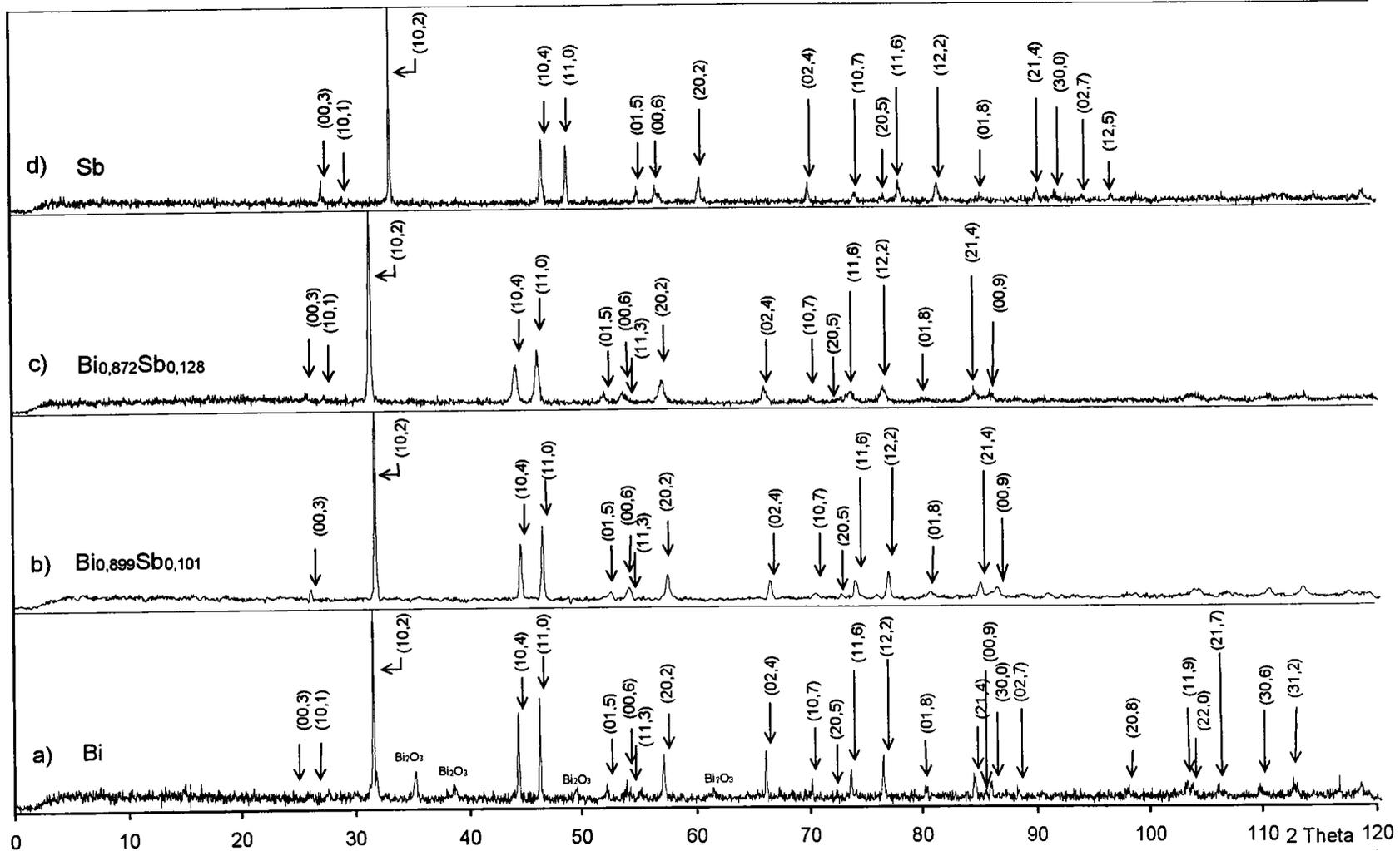


Figure 3.14 : Cliché de diffraction d'un produit électrodéposé, comparé à celui de Bi° , de Sb° et d'un produit de référence

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux observés par Ehret et coll., Cucka et coll., Dugué et coll. [32-34].

De plus nous pouvons noter que les intensités des pics provenant des échantillons massifs sont différentes de celles observées sur les mêmes réduits en poudre. Ceci laisse présager une orientation préférentielle des films électrodéposés. Une étude spécifique sur la texture des films électrodéposés est présentée dans le chapitre suivant.

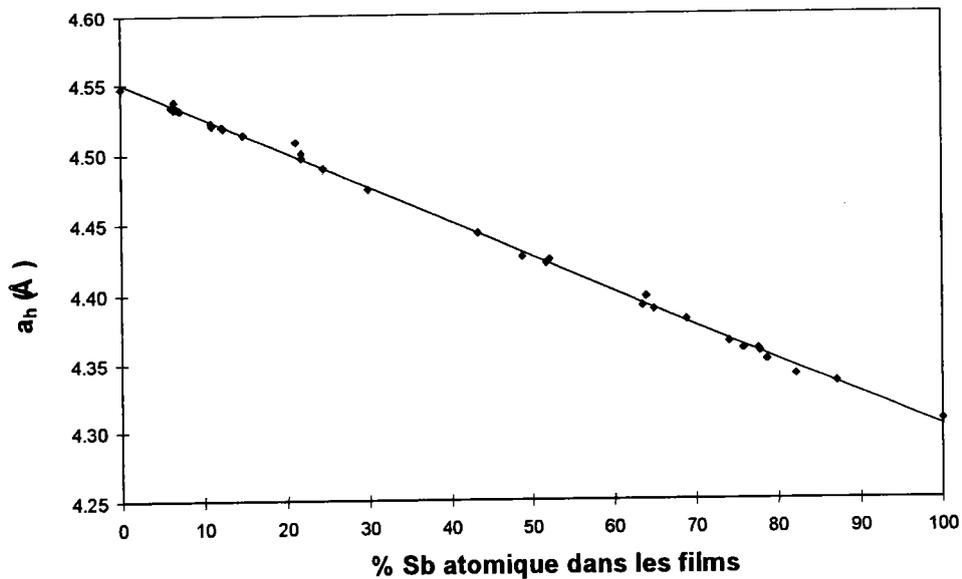


Figure 3.15 : Evolution de a_h en fonction du %Sb atomique dans les films

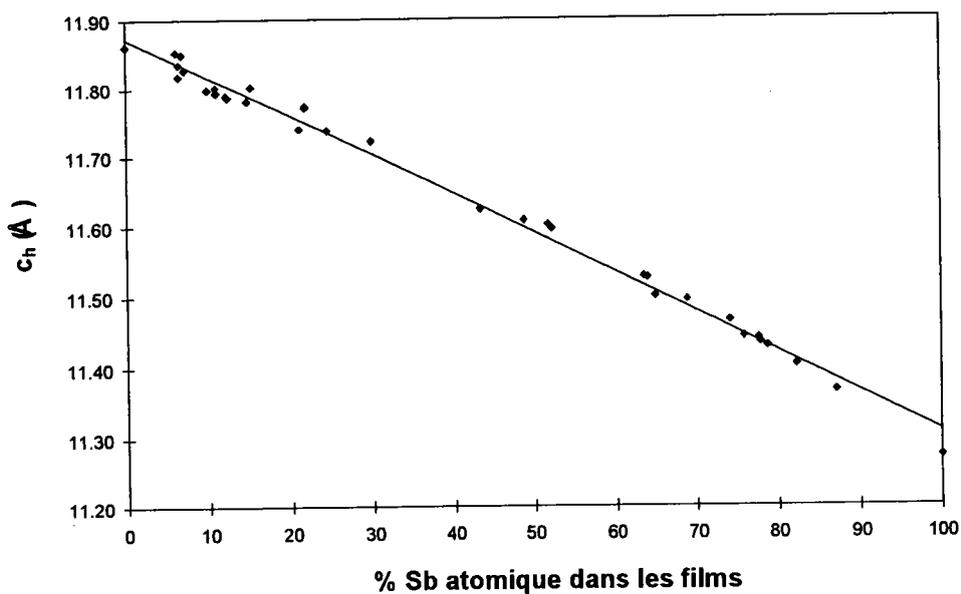


Figure 3.16 : Evolution de c_h en fonction du %Sb atomique dans les films

V. Conclusion

Nous avons pu définir un électrolyte pour la préparation d'électrodéposition d'alliage Bi-Sb, avec une large gamme de la composition, en contrôlant le potentiel d'électrode, la densité de courant ou la composition de l'électrolyte.

CHAPITRE IV :

ETUDE DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA TEXTURE DES FILMS $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ELECTRODEPOSES

I. Introduction	95
II. Généralités.....	95
II.1. Détermination des figures de pôles.....	95
II.2. Appareillage.....	98
II.3. Détails expérimentaux.....	99
III. Etude de la texture et de la morphologie des films d'alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ électrodéposés..	103
III.1. Influence des paramètres électrochimiques pour des films d'alliage Bi-Sb provenant d'une solution de synthèse de rapport, atomique, Sb/Bi=0.1.....	103
III.2. Influence de l'épaisseur des films électrodéposés provenant d'une solution de synthèse de rapport Sb/Bi=0.1	108
III.3. Influence de la teneur en antimoine dans les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	112
IV. Electrocrystallisation des alliages Bismuth-Antimoine.....	118
IV.1. Modèles de cristallisation des dépôts par électrochimie	118
IV.2. Electrodeposition des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	122
V. Conclusion.....	125

I. Introduction

Si l'étude radiocristallographique en réflexion effectuée sur les films électrodéposés a montré qu'ils possédaient la structure des alliages Bi-Sb, elle a montré également que les intensités n'étaient pas conformes aux intensités théoriques, ce qui laisse supposer une orientation préférentielle des cristallites qui composent le film. Lorsque l'orientation des cristallites d'un échantillon n'est pas aléatoire, on dit que cet échantillon présente une texture cristallographique. La détermination de la texture d'un échantillon consiste à évaluer les orientations cristallographiques préférentielles des grains qui les caractérisent. La connaissance de l'orientation cristallographique du dépôt est importante dans le cas de matériaux anisotropes, tels que les alliages Bi-Sb. En effet, ils présentent des propriétés thermoélectriques optimales suivant l'axe trigonal. Il est donc nécessaire de connaître la texture des composés électrodéposés afin de savoir dans quelle direction sont effectuées les mesures électriques et thermoélectriques.

Nous avons réalisé une étude de la texture de nos échantillons au Laboratoire d'Etude des Textures et Applications aux Matériaux (LETAM), de Metz, en collaboration avec le Professeur J.J. Heizmann et B. Bolle (Maître de conférences).

Cette étude texturale a été rattachée à une étude morphologique de ces mêmes films effectuée au service commun de microanalyse de l'Université de Nancy I.

Nous décrivons, dans ce chapitre, la technique de mesure de la texture. Plusieurs paramètres seront étudiés comme la teneur en antimoine dans les alliages électrodéposés, les paramètres électrochimiques et l'épaisseur des films afin de voir leur influence sur la texture et la morphologie et ainsi de comprendre le processus d'électrodéposition des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

II. Généralités

II.1. Détermination des figures de pôles

La texture représente les orientations cristallographiques que prennent les grains d'un métal dans des conditions données. La position des grains étant généralement repérée par

rapport à un repère lié à l'échantillon (X, Y et Z) où Z est la direction normale et X et Y sont deux directions du plan de l'échantillon (figure 4.1).

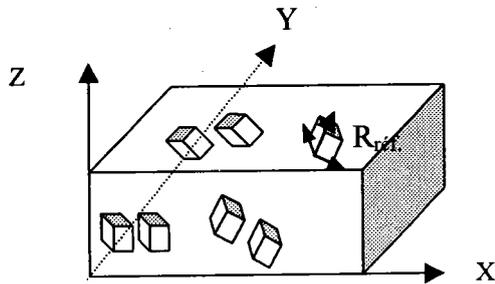


Figure 4.1 : Repère de référence des cristallites et de l'échantillon

La détermination de la texture d'un échantillon consiste donc à évaluer les orientations cristallographiques préférentielles des grains qui le composent. L'analyse de la texture passe alors par la mesure de figures de pôles expérimentales qui donnent la densité de pôles hkl en fonction de leur orientation par rapport à l'échantillon.

Les figures de pôles sont obtenues grâce au phénomène de diffraction des rayons X sur les plans réticulaires (hkl) d'un cristal. Quand un faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ , irradie un ensemble de grains, le faisceau est diffracté par les familles de plans cristallographiques (hkl), uniquement si les plans sont en position de Bragg c'est-à-dire satisfont la loi de Bragg :

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

On matérialise alors l'intersection d'une direction $\vec{n}_{(hkl)}$ considérée ($\vec{n}_{(hkl)}$ étant la normale au plan (hkl) qui diffracte) avec une surface sphérique de rayon égal à l'unité, appelée sphère des pôles, par un point P, appelé pôle du plan (hkl) (figure 4.2). Une droite reliant le point P au pôle sud (S) de la sphère des pôles traverse le plan équatorial (π) en P'. Le point P' est appelé projection stéréographique de P sur π . On appelle figure de pôles, la projection stéréographique de l'ensemble des normales à une famille donnée de plans réticulaires {hkl}, provenant de tous les grains de l'échantillon, projetés dans un plan de référence π . Une figure de pôles comporte des lignes de niveaux qui relient les points possédant une même intensité, c'est à dire des orientations suivant lesquelles la densité de plans (hkl) est identique. Pour balayer la sphère des pôles, l'échantillon effectue deux rotations simultanées autour de deux axes perpendiculaires (figure 4.3) :

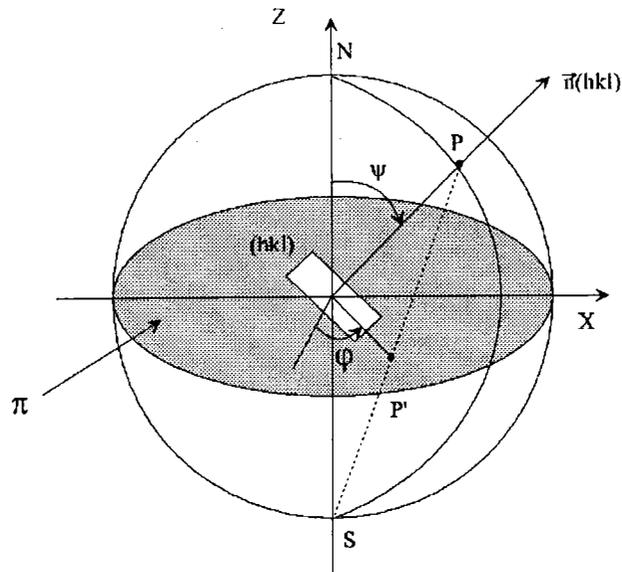


Figure 4.2 : Sphère des pôles

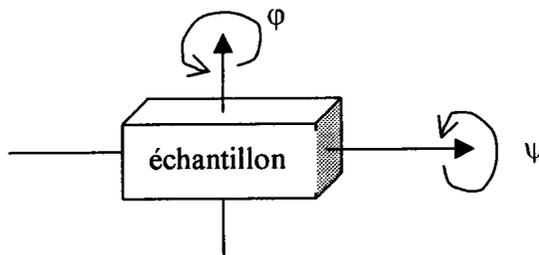


Figure 4.3 : Axes de rotation des échantillons

- une rotation de déclinaison d'angle psi (Ψ) autour d'un axe appartenant à la surface de l'échantillon, Ψ détermine l'angle mesuré à partir de la direction normale (Z). Ψ varie entre 0 et 90° .

- une rotation azimutale d'angle phi (φ) autour de l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon, φ varie de 0 à 360° .

La position de chaque normale $\vec{n}_{(hkl)}$ est alors définie par les coordonnées (Ψ , φ).

Il est nécessaire d'utiliser plusieurs figures de pôles, pour un même échantillon, afin de définir son orientation cristallographique [62-63] avec précision.

En texture, on ne parle pas de plans (hkl) mais d'une famille de plans (hkl) notée {hkl}. On considère alors tous les plans qui sont équivalents, par les opérations de symétrie. Par exemple, dans un système hexagonal, d'ordre trois, les plans (11.0) ne sont pas parallèles

aux plans $(1\bar{2}.0)$ (figure 4.4), mais pourtant ils appartiennent à la même famille de plans car la distance réticulaire entre plan est la même : $d_{(11.0)} = 2.273 \text{ \AA}$ et $d_{(1\bar{2}.0)} = 2.273 \text{ \AA}$

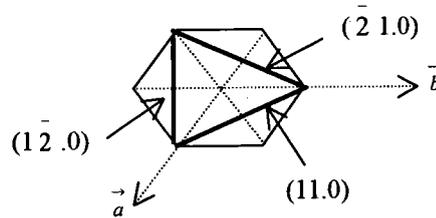


Figure 4.4 : Explication de la notation $\{hk.l\}$

Le plan $(1\bar{2}.0)$ est équivalent aux plans (11.0) car en écrivant tous les indices des plans hexagonaux $(hkil)$, les plans (11.0) s'écrivent $(11\bar{2}0)$. Par rotation des indices, on obtient $(1\bar{2}10)$. En gardant le troisième indice muet, on obtient le plan $(1\bar{2}.0)$.

Donc lorsque l'on dit que les plans $\{11.0\}$ sont parallèles au support, cela signifie que les plans (11.0) le sont ainsi que les plans $(1\bar{2}.0)$ ou $(\bar{2}1.0)$. Il est impossible de les distinguer. Il faudra garder en mémoire cette nuance entre plan et famille de plans dans la suite de ce chapitre.

II.2. Appareillage

Les figures de pôles sont obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X à l'aide d'un goniomètre de texture [64-65] (figure 4.5) conçu au laboratoire d'Etude des Textures et Applications aux Matériaux (LETAM), de Metz, par le Professeur J.J. Heizmann.

Un goniomètre de texture possède généralement quatre axes de rotation :

- Un axe Ψ appartenant au plan d'incidence donc au plan de l'échantillon
- Un axe φ perpendiculaire à la surface de l'échantillon.
- Un axe θ permettant de choisir une famille de plan $\{hkl\}$ (angle 2θ de Bragg). Cet axe est perpendiculaire au plan d'incidence des rayons X. Le plan d'incidence étant défini comme le plan qui contient le rayons incident et le détecteur.
- un axe ω , perpendiculaire au plan d'incidence des rayons X, permettant de faire tourner le goniomètre et de bien positionner l'échantillon.

Ces quatre rotations permettent d'amener les normales \vec{n}_{hkl} en position de bissectrice de l'angle $(\pi-2\theta)$ dans le plan d'incidence.

L'étude de la texture est réalisée à partir des échantillons massifs placés sur une lame de verre et maintenus à l'aide de ruban adhésif, parallèlement au support. Nous avons enregistré les figures de pôles de quatre plans $\{20.2\}$, $\{10.4\}$, $\{11.0\}$ et $\{01.2\}$ qui possèdent un pouvoir diffractant élevé et non les figures de pôles correspondant au plan $\{00.3\}$ ou $\{10.1\}$, qui sont pourtant des plans particuliers des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Les plans $\{11.0\}$ sont mesurés en position de Bragg Brentano (angle d'incidence = angle de réflexion θ) et les autres plans sont mesurés dans les conditions géométriques pour lesquelles l'angle d'incidence est différent de l'angle de réflexion.

Les figures de pôles expérimentales sont comparées aux projections stéréographiques théoriques réalisées dans le système trigonal, représenté dans un hexagone, en plaçant différents plans au centre de la projection, soit les plans $\{11.0\}$ soit $\{01.2\}$, soit $\{10.4\}$, ou soit $\{20.2\}$ et sur chaque projection, on place les pôles des autres plans enregistrés. La figure 4.6 présente un exemple de projection stéréographique les autres sont placées dans l'annexe 6.

Les niveaux des densités de pôle sont repérés par différentes couleurs : noir, bleu foncé, violet, rouge, vert et bleu clair ; le noir correspondant à la plus forte densité de pôle.

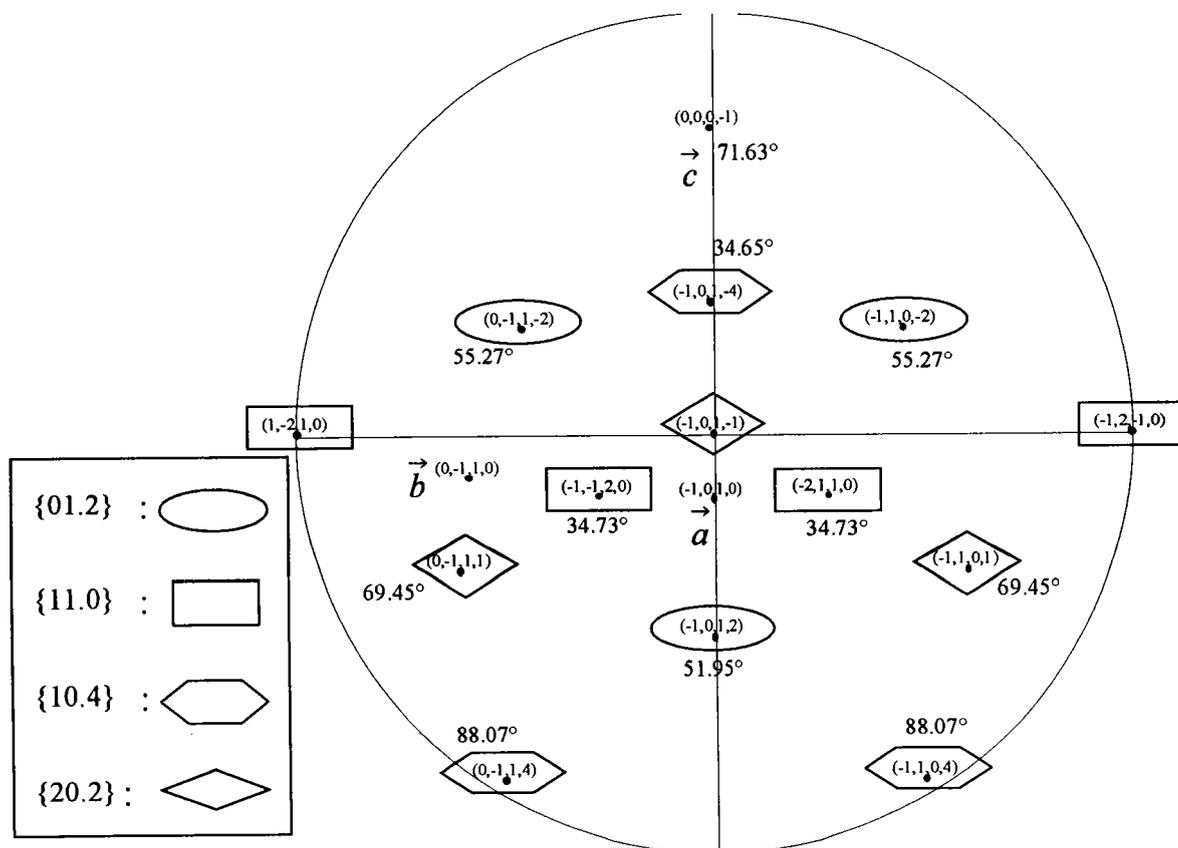


Figure 4.6 : Projection stéréographique, sur le plan 202, des pôles des différents plans mesurés

Utilisation de ces projections stéréographiques :

Pour expliquer comment nous utilisons ces projections, nous partons d'un exemple précis : considérons que les plans {20.2} sont parallèles au support (figure 4.6), donc les pôles 20.2 sont au centre de la figure de pôles. Les autres pôles de cette famille sont situés à 69.45° du centre. On doit aussi trouver les pôles 11.0 à 34.73° et à 90° . Pour placer la normale à ces plans dans le plan d'incidence, il faut alors faire pivoter l'échantillon d'un angle de 35° . Les pôles placés à 90° ne seront pas visibles, car ils sont situés au bord de la figure de pôles. De même, on doit trouver les pôles 01.2 à 51.95° et à 55.27° et ceux des pôles 10.4 à 34.65° et 88.07° du centre de la figure de pôle. La position de ces pôles doit être rigoureusement confirmée sur les figures de pôles expérimentales pour justifier l'orientation des cristallites par rapport aux plans {20.2}, placés parallèlement au support.

Dans le cas où un échantillon serait polycristallin et que tous les grains présenteraient la même orientation, la trace des normales des plans se matérialiseraient par des taches sur les figures de pôle expérimentales, situées à des positions bien précises sur celle-ci. Or expérimentalement, ces grains peuvent subir, par exemple, deux rotations, on parle alors de texture de fibre par rapport à :

- une rotation suivant un axe perpendiculaire au support (figure 4.7). On observe alors une symétrie circulaire autour de la normale, se traduisant par une couronne de rayon correspondant à l'angle formé par ce plan et le plan positionné parallèlement au support. Cette couronne correspond à un ensemble de points, de même densité, reliés entre eux. Cette situation correspond à celle que nous avons observée dans notre étude.

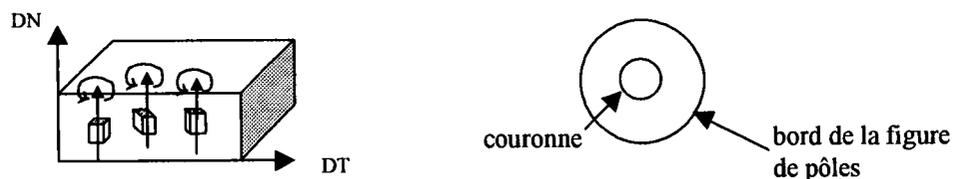


Figure 4.7 : Rotation des cristallites \perp au support

- une rotation suivant un axe parallèle au support. Les intensités des plans diffractant décrivent les lignes courbes (figure 4.8).

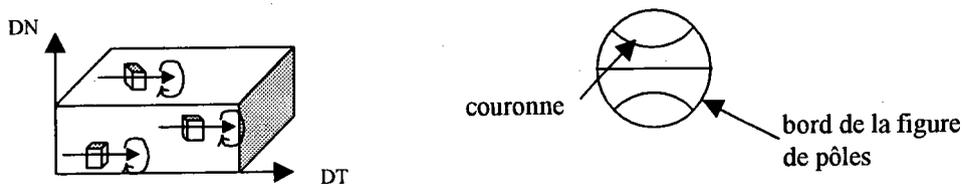


Figure 4.8 : Rotation des cristallites // au support

Nuance sur la texture observée :

Les représentations et les remarques faites précédemment sont placées dans un contexte où tous les grains de l'échantillon possèdent une orientation unique. Ce qui se traduit par des taches ou des couronnes à des positions parfaitement définies sur la figure de pôle. Or, expérimentalement, nous observons des taches en dehors des positions attendues. Cela signifie que l'orientation des cristallites que nous avons déterminée n'est pas unique. Nous serons amenés, au cours de notre étude de texture, sur nos échantillons, à nuancer cette texture. En effet, si nous observons peu de taches entre les positions des couronnes attendues, nous parlons de texture marquée. Cela signifie que tous ou pratiquement tous les grains présentent les mêmes plans parallèles au support. Par contre, lorsque nous parlons de texture très peu marquée, cela signifie que les grains de l'échantillon présentent une légère orientation préférentielle, orientation traduite par une intensité au centre d'une des figures de pôle et une ou plusieurs couronnes de faible intensité.

II.3.2. Etude de la morphologie

Des observations en surface et en coupe ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage (HITACHI S 2500 LB) au service de microanalyse de l'université de Nancy I, réalisées par A. Kohler. Elles nous permettent d'apprécier la taille, la répartition des cristaux, l'homogénéité du dépôt mais également de relier la morphologie des films avec les conditions électrochimiques et la texture.

III. Etude de la texture et de la morphologie des films d'alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ électrodéposés

L'étude de la texture et de la morphologie a été effectuée en fonction des paramètres électrochimiques, de l'épaisseur du matériau électrodéposé et enfin en fonction de la stœchiométrie des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. D'une manière générale, toutes les figures de pôles présentent une symétrie circulaire autour de la normale de l'échantillon, ce qui est caractéristique d'axes de fibres perpendiculaires à la surface du support.

III.1. Influence des paramètres électrochimiques pour des films d'alliage Bi-Sb provenant d'une solution de synthèse de rapport, atomique, $\text{Sb/Bi}=0.1$

III.1.1. Texture

Nous avons regardé l'influence des paramètres électrochimiques sur la texture des films d'alliage Bi-Sb obtenus en fixant la composition de la solution de synthèse à un rapport de 0.10 et pour des épaisseurs visées de 30 μm . Deux densités de courant (-1 et -0.4 A/dm^2) et une valeur de potentiel (-300 $\text{mV}_{\text{E.C.S.}}$) ont été retenues. Dans le tableau 1, nous avons indiqué l'orientation des films obtenus dans ces différents modes de synthèse.

E / J imposé	Texture
-0.4 A/dm^2	{20.2}
-1.0 A/dm^2	{01.2}
-300 $\text{mV}_{\text{E.C.S.}}$	{20.2}

Tableau 4.1 : Influence des paramètres électrochimiques pour des alliages $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ de 30 μm d'épaisseur

Pour une densité de courant de -0.4 A/dm^2 , nous observons une orientation unique des cristallites suivant les plans {20.2}. La figure de pôles {20.2} montre un pic central intense et une couronne à 70° (figure 4.9a). Cette texture est confirmée par les autres figures de pôle. Par exemple, sur la figure de pôles {01.2} (figure 4.9b) une couronne attendue à 55° apparaît.

Pour une densité de courant de -1 A/dm^2 , la figure de pôle {01.2} (figure 4.10b) possède un pic central. Par contre, aucune intensité n'est observée au centre de la figure de pôles {20.2} (figure 4.10a) mais nous remarquons une couronne intense à 55° du centre.

L'exploitation de ces figures de pôles montre que l'orientation des cristallites est expliquée lorsque les plans {01.2} sont parallèles au support.

Les dépôts électroformés, sous potentiel contrôlé, présentent une texture similaire à celle obtenue pour les films synthétisés à -0.4 A/dm^2 . Les plans {20.2} se développent parallèlement au support.

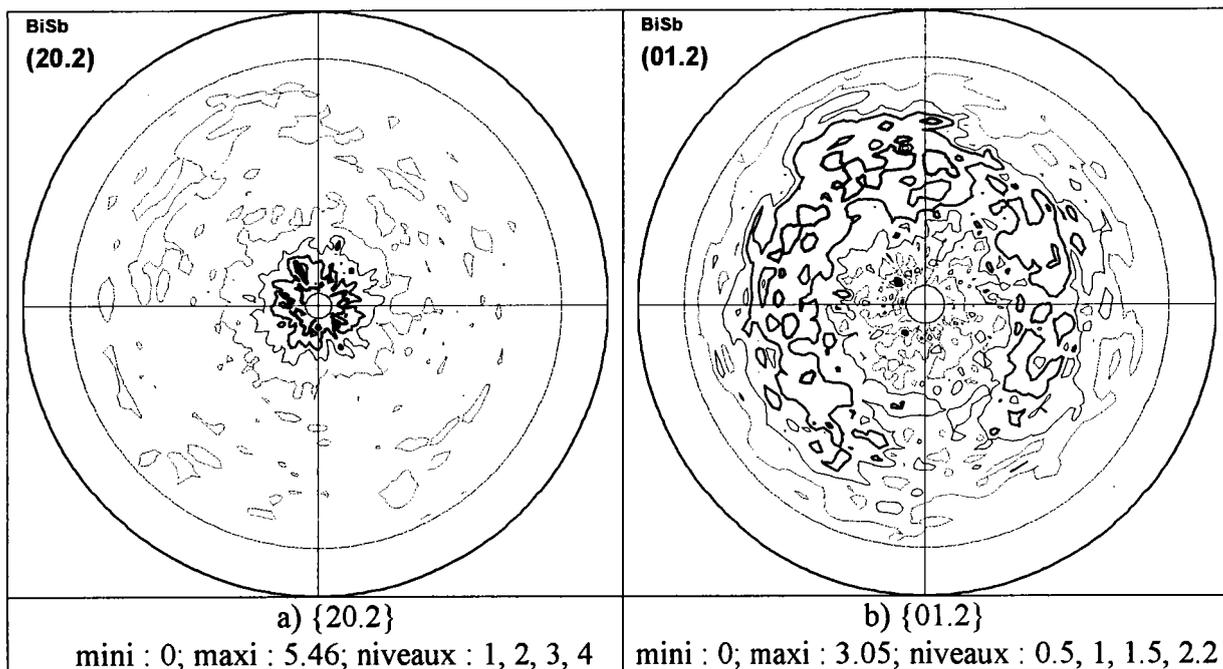


Figure 4.9 : Texture d'un film $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ de $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur électrodéposé sous une densité de courant de -0.4 A/dm^2

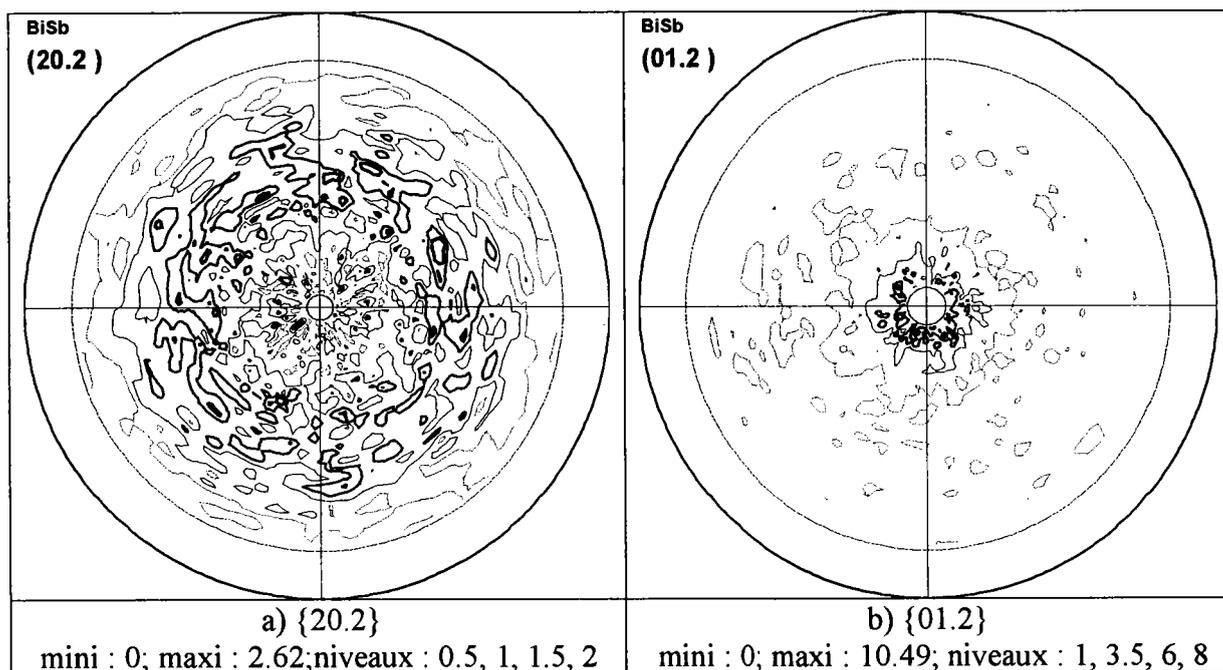


Figure 4.10 : Texture d'un film $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ de $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur électrodéposé sous une densité de courant de -1 A/dm^2

L'étude de la texture montre que l'orientation des grains est influencée par la densité de courant appliquée mais pas par le mode de synthèse employé (galvanostatique ou potentiostatique).

Les plans de croissance observés, {01.2} et {20.2} ne semblent pas être des plans particuliers pour la représentation hexagonale. Par contre, dans la représentation d'une maille rhomboédrique ou rhomboédrique à faces centrées (rfc) (tableau 4.2), ils correspondent à des plans plus remarquables.

Hexagonal	rhomboèdre	rhomboèdre à fc
(01.2)	(110)	(200)
(20.2)	(200)	$\bar{(222)}$

Tableau 4.2 : Correspondance des plans (01.2) et (20.2) dans les trois mailles

En effet, le plan $(01.2)_h$ correspond dans le rhomboèdre à faces centrées au plan $(200)_{rfc}$ ou est équivalent au plan $(100)_{rfc}$. Ce plan correspond à la face de cette maille. Le plan $(20.2)_h$ correspond quant à lui au plan $(100)_r$ du rhomboèdre, donc à une de ces faces, mais également au plan $\bar{(222)}_{rfc}$ du rhomboèdre à faces centrées, donc parallèle au plan $\bar{(111)}_{rfc}$. La figure 4.11 présente ces plans dans la maille rhomboédrique à faces centrées.

Or en assimilant le rhomboèdre à faces centrées à un cubique à faces centrées, les plans $(100)_{rfc}$ et $\bar{(111)}_{rfc}$ correspondent à des plans denses. Donc la germination et la croissance des cristallites ne se font pas aléatoirement, mais elles respectent la croissance par rapport aux plans denses. Par contre, nous n'observons jamais les plans les plus denses parallèles au support (plans $(111)_{rfc}$), qui correspondent au plan de type $(00.1)_h$ dans l'hexagonal. Or, ces plans sont les plans dit de clivage, perpendiculaire à l'axe \vec{c}_h , de l'hexagonal.

Dans le cas, où les plans $(01.2)_h$ sont parallèles au support, l'axe \vec{c}_h est à 56.42° de la normale à ce plan. Et pour un plan $(20.2)_h$ parallèle au support l'axe \vec{c}_h est à 71° de la normale à ce plan.

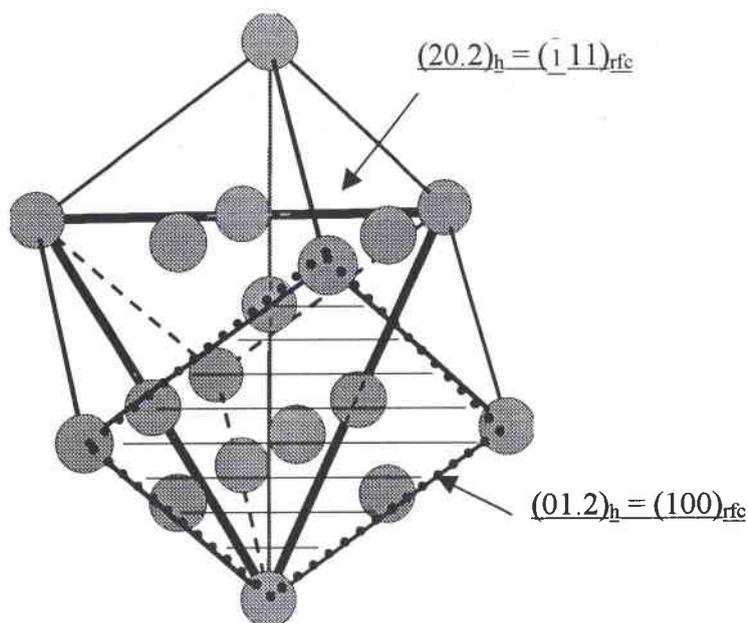


Figure 4.11 : Représentation des plans (01.2) et (20.2) dans le rhomboèdre à faces centrées

III.1.2. Morphologie

Les dépôts électrodéposés sont de couleur gris perle, côté électrolyte, et ils présentent une face de couleur gris métallique, du côté support.

Nous avons observé, au MEB, les faces des dépôts au contact de l'électrolyte (figure 4.12). Les films présentent une morphologie différente entre les alliages déposés à forte densité de courant (-0.4 A/dm^2) (figure 4.12a) et ceux électrodéposés à faible densité de courant (-1 A/dm^2) (figure 4.12b).

A -0.4 A/dm^2 , les dépôts présentent un fond continu de gros cristaux. La coupe transversale montre que le film n'est pas poreux mais compact et présente une légère rugosité à la surface du matériau. Le dépôt semble être constitué de gros cristaux accolés les uns aux autres et qui poussent préférentiellement de manière perpendiculaire au substrat.

A -1 A/dm^2 , les films présentent deux étapes de croissance. La première est constituée de nombreux grains très fins (de taille $<1.5\ \mu\text{m}$) et la seconde est formée de plus gros cristaux isolés (de l'ordre de $20\text{ à }30\ \mu\text{m}$). La forme de leurs grains est plus prononcée que celle observée à -0.4 A/dm^2 . Les cristaux ressemblent à des "ailes de papillon" qui se développent sous la forme d'une succession de couches disposées parallèlement à la surface.

Les cristallites présentent des plans de macle, ceci nous laisse supposer que le développement des alliages Bi-Sb est assujéti aux phénomènes de maclage.

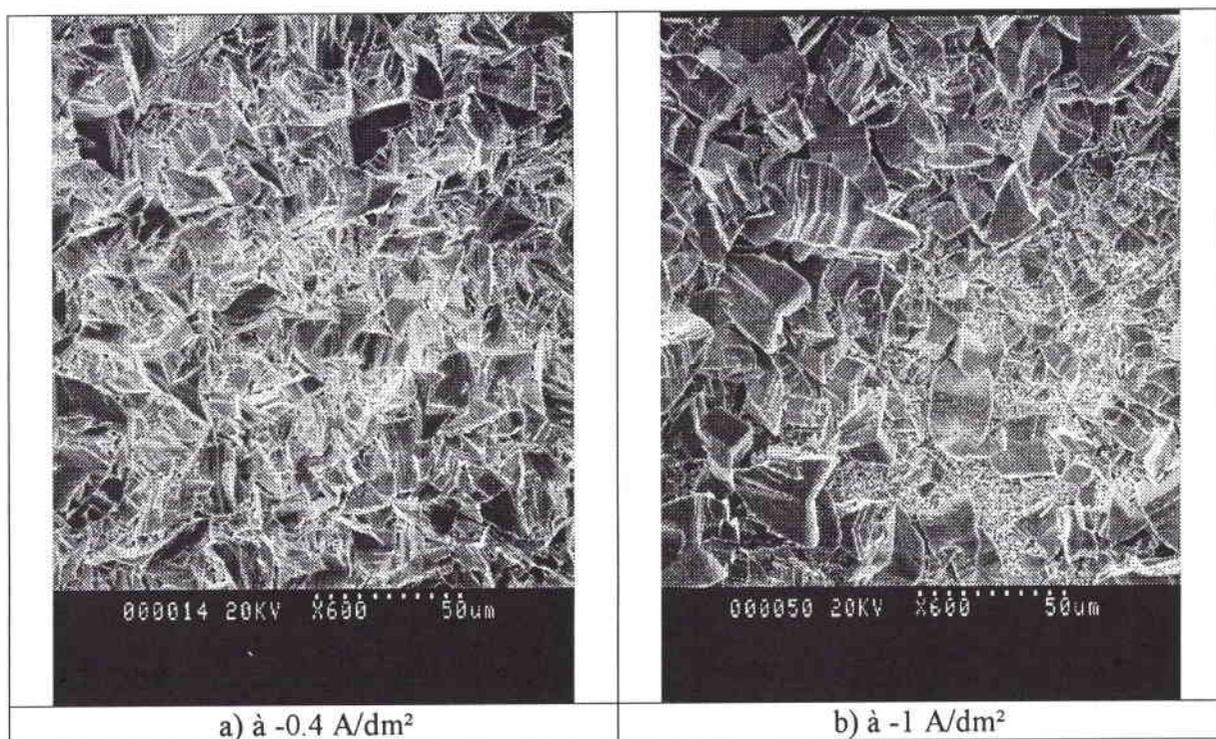


Figure 4.12 : Influence des paramètres électrochimiques sur la morphologie pour un alliage de composition $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ de $30\mu\text{m}$ d'épaisseur

La morphologie des films élaborés en mode potentiostatique se rapproche de celle correspondante aux alliages électrodéposés sous une densité de courant de -0.4 A/dm^2 . Les cristallites présentent une taille plus importante que celle obtenue à -0.4 A/dm^2 , ce qui amène une rugosité supplémentaire au dépôt.

III.1.3. Discussion

La valeur de la densité de courant intervient sur la morphologie et la texture des dépôts. A faible densité de courant (-0.4 A/dm^2), les films sont constitués de gros cristaux s'orientant par rapport aux plans (20.2) parallèlement au support, c'est-à-dire par rapport aux plans $(111)_{\text{rfc}}$ du rhomboédre à faces centrées (plan dense). Pour de forte densité de courant (-1 A/dm^2), les films sont constitués de deux ensembles de grains, des grains fins orientés aléatoirement et de gros cristaux isolés dont la forme ressemble à des ailes de papillon. Une texture de type (01.2) est alors observée. La croissance s'effectue alors privilégièrement par rapport aux plans denses $(100)_{\text{rfc}}$.

L'élaboration de film d'alliage $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, en mode potentiostatique ne conduit pas à une structure morphologique différente de celle induite par le mode intensiostatique.

III.2. Influence de l'épaisseur des films électrodéposés provenant d'une solution de synthèse de rapport $\text{Sb/Bi}=0.1$

III.2.1. Texture

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur sur l'orientation cristallographique des alliages Bi-Sb de composition définie ($\text{Sb/Bi}=0.1$), des dépôts ont été réalisés sous un potentiel de $-300 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$ avec des temps de déposition différents pour obtenir des films de 10, 20, 30 et 50 μm d'épaisseur. De même, cette étude a été réalisée pour deux densités de courant (-0.4 et -1 A/dm^2) et pour des épaisseurs de films de 20, 30 et 50 μm . Le tableau 4.3 présente les différentes textures obtenues en fonction de l'épaisseur des films et des paramètres électrochimiques. Pour simplifier, nous considérerons que les alliages possèdent une épaisseur très proche de la valeur théorique ($\pm 1.5 \mu\text{m}$).

épaisseur (μm)	J imposée		E imposé
	-0.4 A/dm^2	-1.0 A/dm^2	$-300 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$
10	non étudié	non étudié	pas de texture
20	{20.2} + {01.2}	{01.2} peu marquée	{01.2} marquée
30	{20.2} peu marquée	{01.2} marquée	{20.2} peu marquée
50	{20.2} très marquée	{20.2} peu marquée	{20.2} marquée

Tableau 4.3 : Influence de l'épaisseur des films d'alliage $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ en fonction des paramètres électrochimiques

Pour une densité de courant de -0.4 A/dm^2 , nous observons une évolution de la texture en fonction de l'épaisseur. Pour une épaisseur de dépôt de 20 μm , l'analyse des figures de pôles montre que deux plans sont parallèles au support, {20.2} et {01.2}. Lorsque l'épaisseur du film augmente, la croissance des cristallites se fait préférentiellement par rapport aux plans {20.2} et nous ne retrouvons plus la texture {01.2} dès 30 μm d'épaisseur de dépôt. Pour une épaisseur de 50 μm de film, les figures de pôle montrent une texture {20.2} très marquée, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.13. En effet, sur la figure de pôles {20.2} (figure

4.13a), on remarque un pic central intense et une couronne se dessinant à 70° . La position de la couronne, à 55° , sur la figure de pôles {01.2} (figure 4.13b) confirme cette texture.

L'étude de la texture, effectuée sur plusieurs épaisseurs de films électrodéposés sous une densité de courant de -1 A/dm^2 , montre que l'orientation des cristallites change au cours de la croissance du dépôt. Jusqu'à une épaisseur de $30 \mu\text{m}$, la texture est la même. Les plans {01.2} s'orientent parallèlement au substrat. Cette texture est plus prononcée à $30 \mu\text{m}$ qu'à $20 \mu\text{m}$. Puis, lorsque nous étudions la texture des films de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, nous remarquons un changement très net de la texture. Ce sont les plans {20.2} qui se trouvent parallèles au support. A cette épaisseur, la texture de ce dépôt est peu marquée.

Nous avons étudié la texture d'un dépôt de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur, élaboré en mode potentiostatique. L'analyse des figures de pôles n'a pas révélé de texture particulière. Les cristallites s'orientent de façon aléatoire. Par contre, pour un film de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur, une orientation privilégiée par rapport aux plans {01.2} ressort très nettement. L'échantillon devient alors texturé. Cette orientation n'est plus du tout retrouvée sur des épaisseurs de films de 30 et $50 \mu\text{m}$. Une orientation préférentielle par rapport aux plans {20.2} apparaît. Nous pouvons noter que les dépôts de $50 \mu\text{m}$ sont plus texturés que ceux de $30 \mu\text{m}$ mais ils présentent une texture de matériaux à gros grains.

Il semble qu'une direction de croissance par rapport aux plans {01.2} est privilégiée aux faibles épaisseurs et lorsque les dépôts deviennent plus épais, ce sont les plans {20.2} qui se trouvent parallèles au support. Nous observons alors une évolution de l'orientation des cristallites en fonction de l'épaisseur, c'est-à-dire un déplacement de l'axe \vec{c}_h , qui tend à être parallèle au support. Les cristallites privilégient alors les plans denses $(111)_{\text{rfc}}$ au cours de leur croissance plutôt que les plans $(100)_{\text{rfc}}$.

Remarque :

Le support, sur lequel sont électrodéposés les films (carbone vitreux), n'influence pas l'orientation des germes. L'étude de la texture, en mode potentiostatique et pour une épaisseur de film de $10 \mu\text{m}$, a montré que les dépôts n'avaient pas de texture particulière. Nous avons étudié la texture des faces des films au contact de l'électrode support. L'analyse des figures de pôles n'a pas révélé de texture privilégiée.

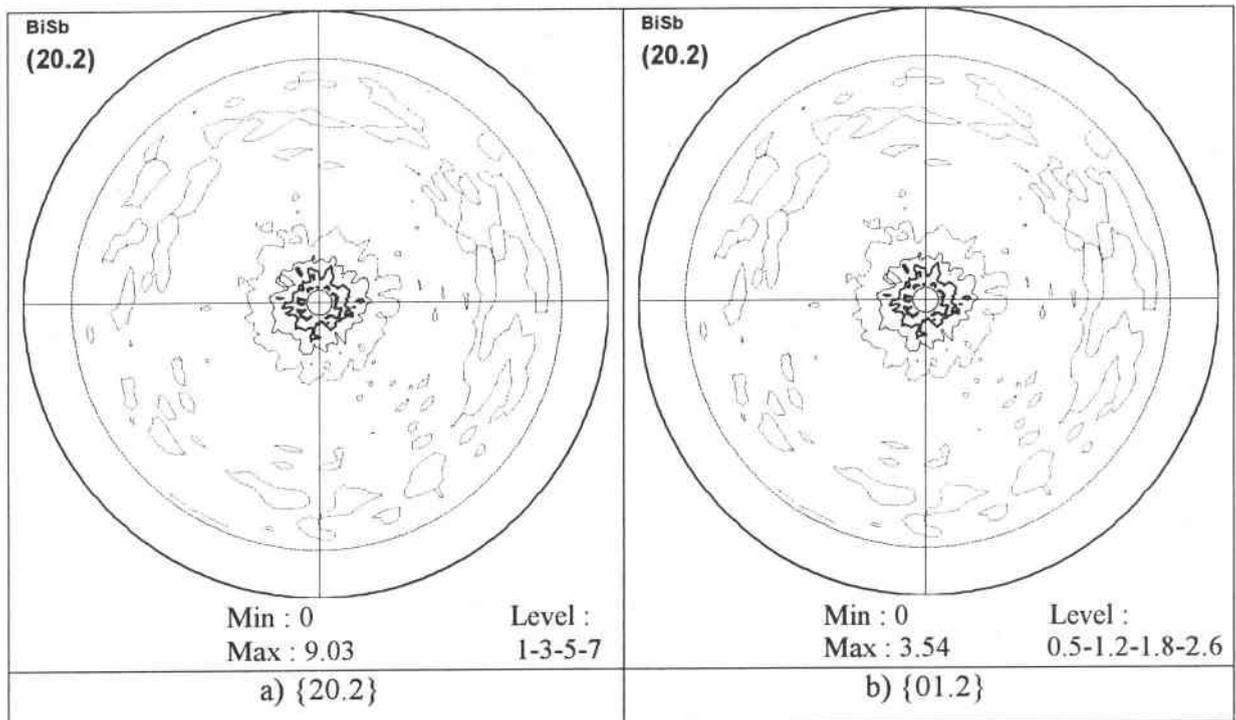


Figure 4.13 : Texture d'un film $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ de $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur électrodéposé sous une densité de courant de $-0.4\ \text{A}/\text{dm}^2$

III.2.2. Morphologie

Nous avons observé les surfaces et les coupes des films obtenus à $-0.4\ \text{A}/\text{dm}^2$, $-1\ \text{A}/\text{dm}^2$ et à $-300\ \text{mV}/\text{E.C.S}$, pour des épaisseurs de dépôt de 20 , 30 et $50\ \mu\text{m}$, à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Il ressort de ces observations que, pour des épaisseurs de films de $20\ \mu\text{m}$, la morphologie des dépôts obtenus à $-1\ \text{A}/\text{dm}^2$ et à $-300\ \text{mV}/\text{E.C.S}$, est identique, et ressemble fortement à celle de la figure 4.12-b. Les films sont constitués, alors, de deux types de cristaux, un fond continu de petits cristaux orientés aléatoirement et de gros cristaux isolés dont les faces sont parallèles au support. Au vu de la forme des cristaux, nous pensons que la croissance des grains est assujettie à une croissance par maillage car de nombreux plans de macle sont observés sur les cristallites. Les dépôts obtenus à $-0.4\ \text{A}/\text{dm}^2$ sont constitués, quant à eux, uniquement de ces gros cristaux. Nous pouvons observer sur la figure 4.14 ; une image d'un cristal présentant très certainement des plans de macle, confirmant l'existence d'une croissance par maillage.

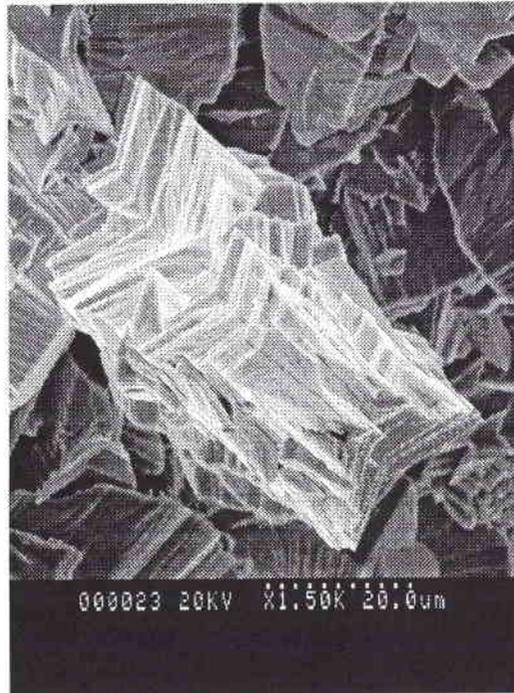


Figure 4.14 : Echantillon $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ maclé, électrodéposé à -1 A/dm^2 , d'épaisseur $50 \mu\text{m}$

Lorsque l'épaisseur des dépôts augmente, la forme des cristaux évolue vers une forme moins définie, similaire à celle observée sur la figure 4.12-a. Pour une épaisseur de $50 \mu\text{m}$, nous retrouvons cette morphologie et ce, quel que soit le mode de synthèse appliqué. Seule une différence au niveau de la taille des cristallites et de la rugosité du dépôt est observée en fonction des paramètres électrochimiques. Les dépôts obtenus à -1 A/dm^2 , sont constitués de gros cristaux se développant perpendiculairement au substrat, entraînant une forte rugosité de la surface du film. La taille des cristallites et la rugosité des films sont moindres pour les dépôts synthétisés à $-300 \text{ mV}_{\text{E.C.S}}$ et à -0.4 A/dm^2 .

III.2.3. Discussion

Suite à cette étude, nous avons remarqué une différence de texture et de morphologie des films en fonction de l'épaisseur du dépôt. Aux faibles épaisseurs, aucune texture n'est observée, les dépôts sont constitués de cristaux disposés aléatoirement. Puis une orientation préférentielle par rapport aux plans $\{01.2\}$ (plans denses $(100)_{\text{rfe}}$), parallèles au support, se développe lorsque l'épaisseur du film augmente. Enfin, lorsque l'épaisseur des dépôts augmente davantage, nous observons un changement d'orientation des cristallites. Les plans $\{20.2\}$ (plans denses $(111)_{\text{rfe}}$), sont alors parallèles au support. Ces conclusions nous amènent

à dire que la position de l'axe \vec{c}_h change de position au cours de la croissance du dépôt et il tend à se positionner parallèlement au support. Il est souvent montré en électrochimie que les premières couches de dépôts s'orientent soit aléatoirement, soit elles sont influencées par le substrat (ce qui n'est pas notre cas). Puis au cours de la croissance, les cristallites se développent suivant les plans naturels de croissance du matériau. Dans notre cas, ce serait les plans $(20.2)_h$, c'est-à-dire $(111)_{rfc}$ (un des plans denses du rfc) ou encore $(100)_r$ (face du rhomboèdre).

Il faut remarquer qu'il n'apparaît pas de corrélation directe entre la texture et la morphologie.

III.3. Influence de la teneur en antimoine dans les alliages $Bi_{1-x}Sb_x$

III.3.1. Texture

Nous avons étudié l'influence de la teneur en antimoine dans les alliages $Bi_{1-x}Sb_x$ sur la texture des dépôts électrodéposés et pour différents paramètres électrochimiques. L'épaisseur des films est fixée à $50\mu m$. Le tableau 4.4 présente les résultats de cette étude.

A la lecture de ce tableau, nous pouvons voir que, pour des épaisseurs de dépôt de $50\mu m$, la nature des plans parallèles au substrat ($\{20.2\}$), pour les alliages $Bi_{1-x}Sb_x$, n'est pas influencée par les paramètres électrochimiques, pour une teneur en antimoine donnée. Par contre, la texture des dépôts est plus ou moins marquée en fonction de ces paramètres électrochimiques :

%Sb atomique dans la solution	%Sb atomique dans les alliages	J imposée		E imposé
		-0.4 A/dm ²	-1.0 A/dm ²	-300 mV/E.C.S.
5	6.1 à 7.1	{01.2}	{01.2} peu marquée	{01.2}
10	12.3 à 17.3	{20.2} marquée	{20.2} peu marquée	{20.2} marquée
20	21.1 à 29.9	{20.2} marquée	{20.2} marquée	{20.2} peu marquée
50	74.1 à 87.1	{20.2} très marquée	{20.2} très marquée	{20.2} peu marquée

Tableau 4.4 : Influence de la teneur en antimoine dans les alliages $Bi_{1-x}Sb_x$, de $50\mu m$ d'épaisseur sur la texture

- Pour les alliages à faible teneur en antimoine (6 à 7% Sb), les dépôts obtenus à -0.4 A/dm^2 sont aussi texturés que ceux élaborés à $-300 \text{ mV}_{/E.C.S.}$. Par contre à -1 A/dm^2 , les films le sont moins.

- Pour les alliages dont la teneur en antimoine est de l'ordre de 15%, nous remarquons que les films électrodéposés à -0.4 A/dm^2 sont plus texturés que ceux obtenus à $-300 \text{ mV}_{/E.C.S.}$ eux même plus texturés que ceux déposés à -1 A/dm^2 .

- Enfin pour des pourcentages atomiques en antimoine dans les alliages supérieurs ou égaux à 21%, les dépôts obtenus à densité de courant imposée présentent une texture très marquée, contrairement à ceux obtenus en mode potentiostatique.

Cette étude révèle une influence de la teneur en antimoine dans les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ sur la texture des films formés. Les alliages à faible teneur en antimoine (de l'ordre de 6 à 7% Sb) se développent préférentiellement par rapport aux plans $\{01.2\}$ disposés parallèlement au support mais cette orientation n'est pas unique car nous trouvons de l'intensité au centre des figures de pôles $\{11.0\}$, $\{10.4\}$ et $\{20.2\}$.

Lorsque le pourcentage atomique en antimoine dans les alliages est supérieur ou égal à 10%, nous observons un changement de texture. Les cristallites sont orientées par rapport aux plans $\{20.2\}$ parallèles au support. Ce sont alors les plans denses $(111)_{\text{Fe}}$ qui imposent la croissance des cristallites. Les dépôts les plus texturés sont ceux dont la teneur en antimoine dans les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ est importante (74 à 87% Sb). La figure 4.15 présente les figures de pôles $\{20.2\}$, $\{01.2\}$, $\{11.0\}$ et $\{10.4\}$ enregistrées pour un alliage $\text{Bi}_{0.24}\text{Sb}_{0.76}$ électrodéposé à -1 A/dm^2 . Nous observons des couronnes circulaires, symétriques par rapport au centre des figures de pôles, traduisant une texture de fibre de ce dépôt. Sur la figure de pôles $\{20.2\}$, nous pouvons voir un pic central très intense et une couronne à 70° . Cette figure de pôle nous permet de dire que les plans $\{20.2\}$ sont parallèles au support. Cette texture doit être confirmée par les positions des couronnes sur les autres figures de pôles. Sur la figure de pôles $\{01.2\}$, une couronne se situe entre 50° et 56° . Sur les figures de pôles $\{10.4\}$ et $\{11.0\}$, nous observons des couronnes à 35° . Ces positions sont correctes par rapport à la texture trouvée. Aucune intensité n'est observée entre ces couronnes, cette remarque permet de dire que notre dépôt est très texturé, c'est-à-dire qu'un très grand nombre de cristallites présentent les plans $\{20.2\}$ parallèles au substrat.

Nous pouvons remarquer que les textures identifiées dans cette étude avaient déjà été répertoriées auparavant. L'électrodéposition des alliages de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (toute composition

confondue), est réalisée de telle manière que les plans $\{20.2\}_h$ ou $\{01.2\}_h$ soient parallèles au substrat (figure 4.11). Ces deux plans sont alors des plans privilégiés pour les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, en particulier les plans $(20.2)_h$ pour une valeur de x supérieure à 0.1.

III.3.2. Morphologie

Les échantillons, d'épaisseur 50 μm , provenant des différentes expériences présentées dans le tableau 4.4, ont fait l'objet d'une étude morphologique par microscopie électronique à balayage. La comparaison des surfaces et des coupes des films électrodéposés a permis de faire ressortir des tendances sur la morphologie en fonction de la teneur en antimoine des alliages.

Il apparaît que la morphologie des dépôts dont la composition dans l'alliage est de l'ordre de 10% en antimoine, est similaire à celle observée pour les alliages possédant une teneur en antimoine d'environ 20% (figure 4.16 et 4.17), les dépôts à ce pourcentage présentent une rugosité plus importante. L'influence des paramètres électrochimiques est peu observée à ces teneurs en antimoine. Nous constatons également qu'au niveau texture, ces dépôts présente la même orientation des cristallites.

Par contre, lorsque la teneur en antimoine dans les alliages est très faible ($\sim 6\%$ Sb) ou très forte ($\sim 75\%$ Sb), la morphologie des films est différente. Les alliages de composition $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ sont constitués de cristallites fines (figure 4.18), disposés aléatoirement alors que les alliages $\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ présentent des cristaux de formes bien définies (figure 4.19). De plus les alliages $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ sont caractérisés par une texture différente, comparativement aux autres alliages : $\{01.2\}$.

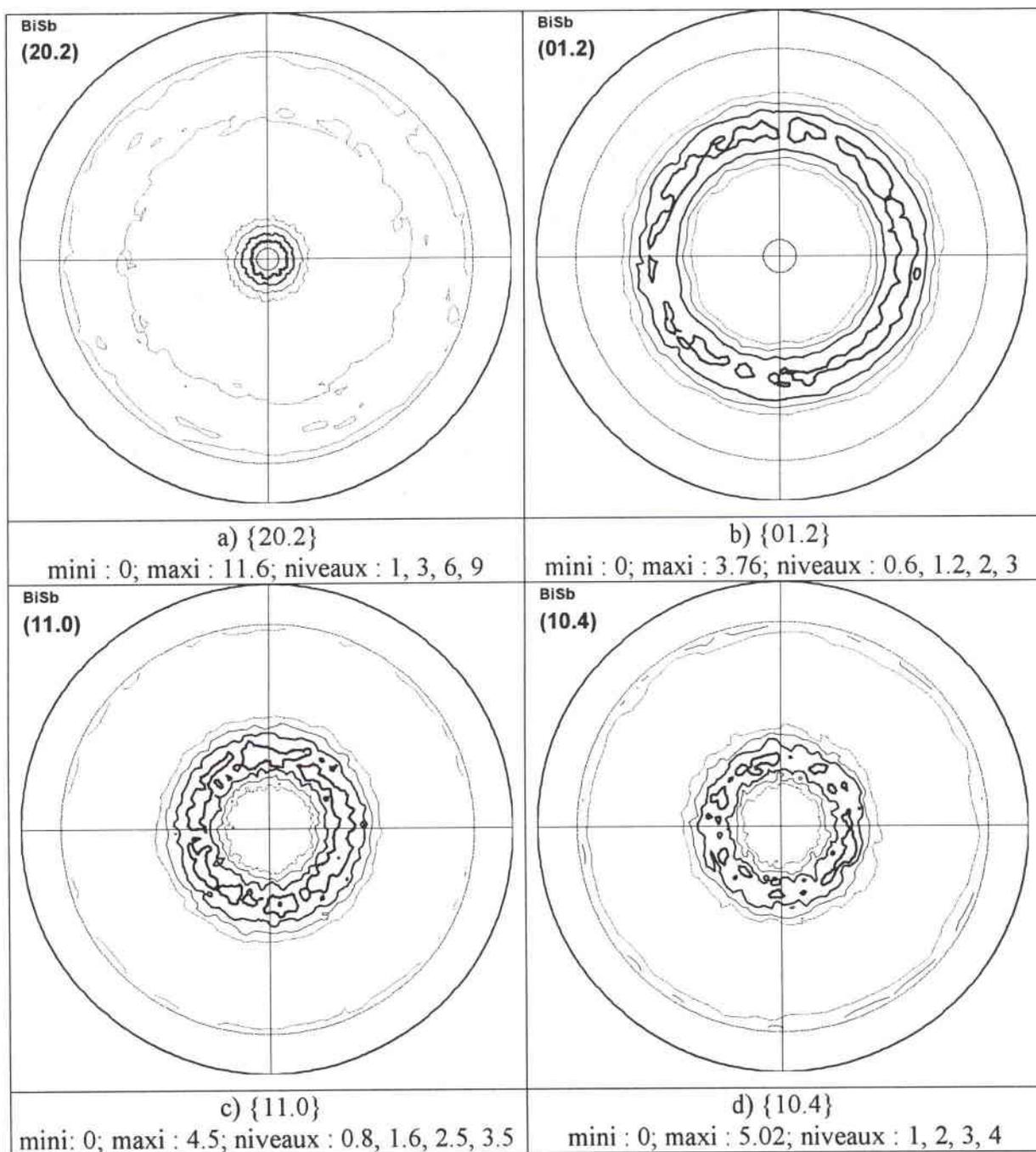


Figure 4.15 : Figures de pôles obtenues pour sur un alliage $\text{Bi}_{0.24}\text{Sb}_{0.76}$ à -1 A/dm^2 de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur

En ce qui concerne les alliages $\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$, nous pouvons remarquer que les paramètres électrochimiques ont une influence très marquée sur la morphologie des films (figure 4.19, 4.20 et 4.21). A -0.4 A/dm^2 , la surface des dépôts présente la tranche des cristaux, à -1 A/dm^2 , ce serait plutôt des cristaux de forme pyramidale à base triangulaire, et à -300 mV/E.C.S. , la face d'un cube. Ces formes cristallographiques nous font penser à une visualisation, de dessus, de différentes positions d'un cube mais pourtant nous avons toujours

la même face parallèle au support (20.2). Nous pouvons remarquer que sur de nombreuses observations de surface, des cristallites présentant des plans de macle. Pour les minéralogistes, le bismuth se développerait préférentiellement par rapport à une maille quasi cubique [6] et qu'il serait sensible à une croissance par maclage [7]. Nous constatons qu'effectivement que la forme des cristallites des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, en particulier pour $x \cong 75\%$, présentent des formes proches d'un cube et des plans de macle.

III.3.3. Discussion

Suite à cette étude, nous pouvons voir que la morphologie et la texture des alliages sont liées à la teneur en antimoine. Les dépôts constitués de 12 ou 24 % d'antimoine présentent une morphologie et une texture similaires, texture qui est identique à celle des alliages possédant une forte teneur en antimoine mais présentant une morphologie différente. Les alliages pauvres en antimoine se distinguent des autres compositions d'alliage tant par leur morphologie que par leur texture.



Figure 4.16 :

$\text{Bi}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$ (à -0.4 A/dm^2 , $e = 50 \mu\text{m}$)

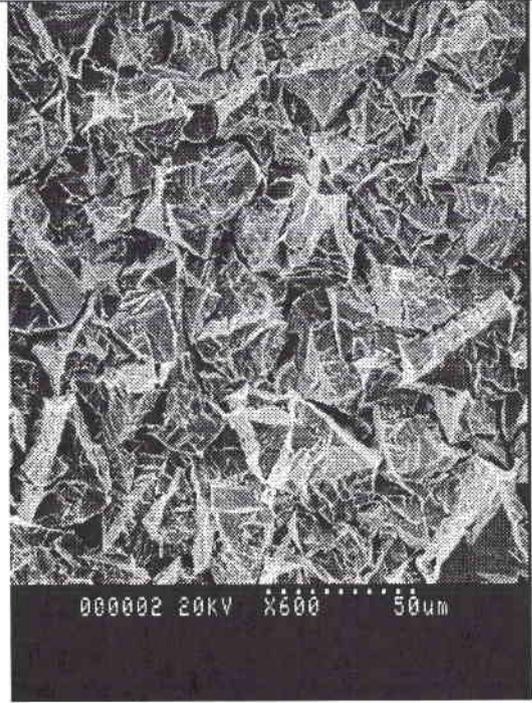


Figure 4.17 :

$\text{Bi}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$ (à -0.4 A/dm^2 , $e = 50 \mu\text{m}$)

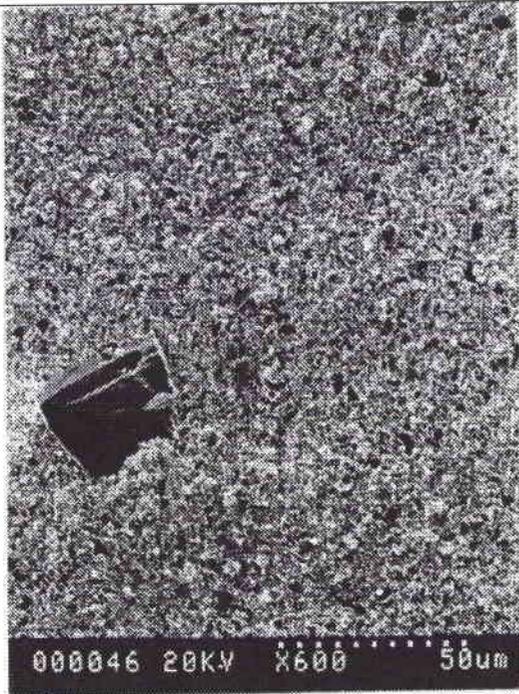


Figure 4.18 :

$\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ (à -0.4 A/dm^2 , $e = 50 \mu\text{m}$)

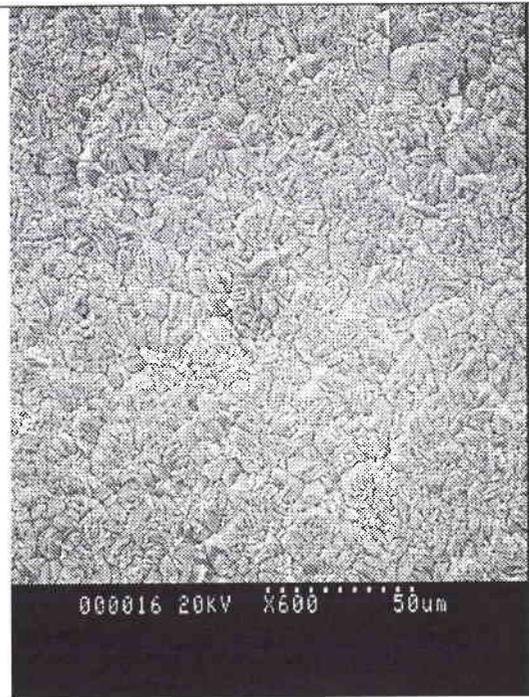


Figure 4.19 :

$\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ (à -0.4 A/dm^2 , $e = 50 \mu\text{m}$)

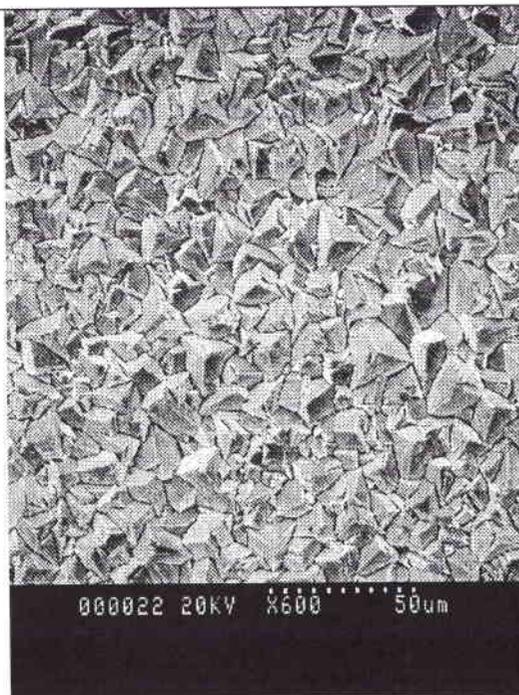


Figure 4.20 :

$\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ (à -1 A/dm^2 , $e = 50 \mu\text{m}$)

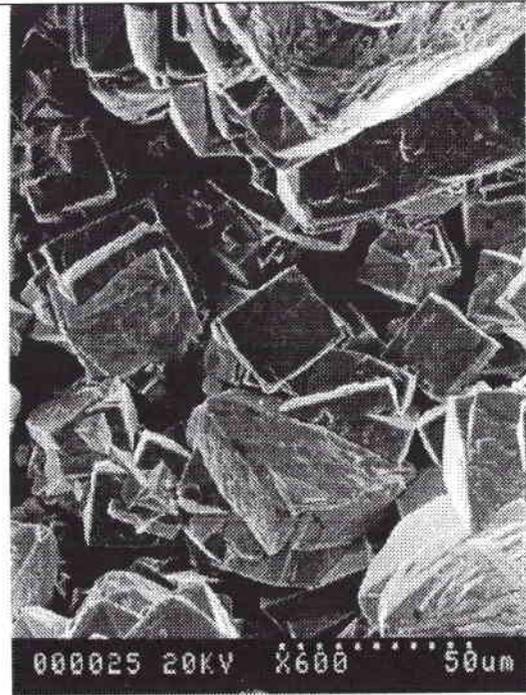


Figure 4.21 :

$\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ (à $-300 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$, $e = 50 \mu\text{m}$)

Dans le cas des alliages riches en antimoine (74% - 87%), nous avons constaté que les films présentaient une texture identique {20.2} mais des aspects de surface complètement différents. Cette différence de morphologie serait à rattacher avec des vitesses variables [66]. A partir de la projection stéréographique (figure 4.6) du plan (20.2), placé au centre de la figure de pôle, nous allons essayer de connaître les faces que nous observons.

Sur la figure 4.20, nous observons des cristaux de forme pyramidale à bases triangulaires avec un axe semblant d'ordre trois. Si nous regardons la projection (figure 4.6), nous nous apercevons que trois plans forment pratiquement un triangle autour du centre. En effet, pour la famille (01.2), deux plans sont à 55.27° et un troisième est à 51.95° du centre. Nous pouvons pratiquement passer d'un plan à un autre par une rotation de 60° . Ce seraient les faces de la famille (01.2) que l'on observerait sur la photo et ce n'est pas l'axe trigonal que l'on observe mais un quasi axe trois. Par un raisonnement similaire, nous pouvons supposer que, sur la figure 4.19, nous observons les plans de la famille (11.0). En effet, ces plans sont pratiquement en position symétrique du centre. L'arête observée serait un plan miroir, incliné de quelques degrés. Enfin, sur la figure 4.21, on observe parfois des cristaux dont la face forme un carré. Cette face correspondrait aux plans (20.2).

IV. Electrocrystallisation des alliages Bismuth-Antimoine

Suite à cette étude, nous nous sommes penchés plus spécifiquement sur l'électrocrystallisation des films en fonction des paramètres électrochimiques. Nous avons tenté de relier nos observations aux modèles de cristallisation des dépôts par électrochimie trouvés dans la bibliographie.

IV.1. Modèles de cristallisation des dépôts par électrochimie

L'électrodéposition permet d'obtenir une large variété de microstructure pour les métaux en intervenant sur les conditions de dépôts ou sur la composition du bain (par exemple, industriellement des additifs organiques sont utilisés pour modifier la microstructure). A ce jour, il n'existe pas une théorie générale permettant de prédire la microstructure des métaux ou des alliages électroformés. Peu d'études complètes sont répertoriées dans la littérature. Toutefois, la relation entre les conditions d'électrodéposition et la microstructure a été largement étudiée par H. FISCHER et son groupe [67] qui ont souligné l'importance d'un phénomène d'inhibition et du rapport densité de courant/concentration de

bain. Ces concepts ont été repris et améliorés par R. WINAND [66]. Les schémas théoriques basés sur l'hypothèse d'une inhibition vont être présentés brièvement avant de discuter des observations microstructurales et morphologiques de nos échantillons.

Selon FISCHER, l'inhibition est due à la présence, à la surface de l'électrode, dans la double couche ou dans la couche de diffusion, de substances (molécules, atomes ou ions) différentes du cation M^{Z+} à réduire ou de l'adotome correspondant. Ces substances qui sont chimiquement ou physiquement adsorbées, gênent le processus cathodique en augmentant le phénomène de surtension et par conséquent sont appelées inhibiteurs. Leur effet s'étend jusqu'à modifier la microstructure métallographique et la texture. Différents types d'inhibiteurs peuvent être considérés comme ayant des effets différents :

- les cations inorganiques non réductibles à la cathode (alcalins Na^+ , K^+ , alcalino-terreux Ca^{2+} , Mg^{2+} , et Al^{3+}) ont peu, voire pas d'action inhibitrice. Le cation H^+ est rattaché à cette catégorie bien qu'il puisse modifier l'inhibition secondaire due à l'adsorption d'une couche hydroxyde métallique.

- Les anions inorganiques peuvent changer la structure de la double couche et ainsi modifier la surtension de transfert de charge. Ils sont divisés en trois catégories

- Les anions activants : Cl^- , Br^- , I^-
- Les anions intermédiaires : NO_3^- , SO_4^{2-}
- Les anions inhibiteurs : BF_4^- , ClO_4^- , $NH_2SO_2^{2-}$

- Les composés organiques sont fortement inhibiteurs s'ils s'adsorbent à la surface du métal.

Il est à noter que l'intensité d'inhibition est un paramètre difficile à appréhender toutefois, WINAND prend pour hypothèse que cette intensité d'inhibition est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur dans la solution ou adsorbée à la surface.

Les allures de cristallisation résultent d'une compétition entre une croissance parallèle et une croissance perpendiculaire au substrat. Cette dernière dépend de la fréquence de nucléation bidimensionnelle (2D). Il est observé expérimentalement que l'épaisseur des couches de croissance augmente avec la densité de courant mais diminue avec une intensité d'inhibition croissante. Ainsi, la vitesse de croissance latérale diminue quand la densité de courant augmente pour une inhibition donnée, favorisant la formation de cristaux isolés voire de dendrites. Au contraire, lorsque l'inhibition augmente à densité de courant fixée, la vitesse de croissance latérale augmente conduisant à des dépôts denses et cohérents. Pour des faibles valeurs d'inhibition et de densité de courant, l'absence de nucléation 2D peut être constatée

du fait d'une trop faible énergie. A l'opposé, des cristaux peuvent être générés à travers une croissance 3D pour des fortes inhibitions et/ou densités de courant. La figure 5.22 rassemble ces considérations et les cinq principaux types de croissance proposés par FISCHER :

- cristaux isolés orientés selon le champ (FI)
- cristaux colonnaires reproduisant l'orientation de la base (BR)
- cristaux intermédiaires à maillage (Z)
- cristaux texturés parallèles et orientés selon le champ (FT)
- cristaux dispersés et non orientés (UD).

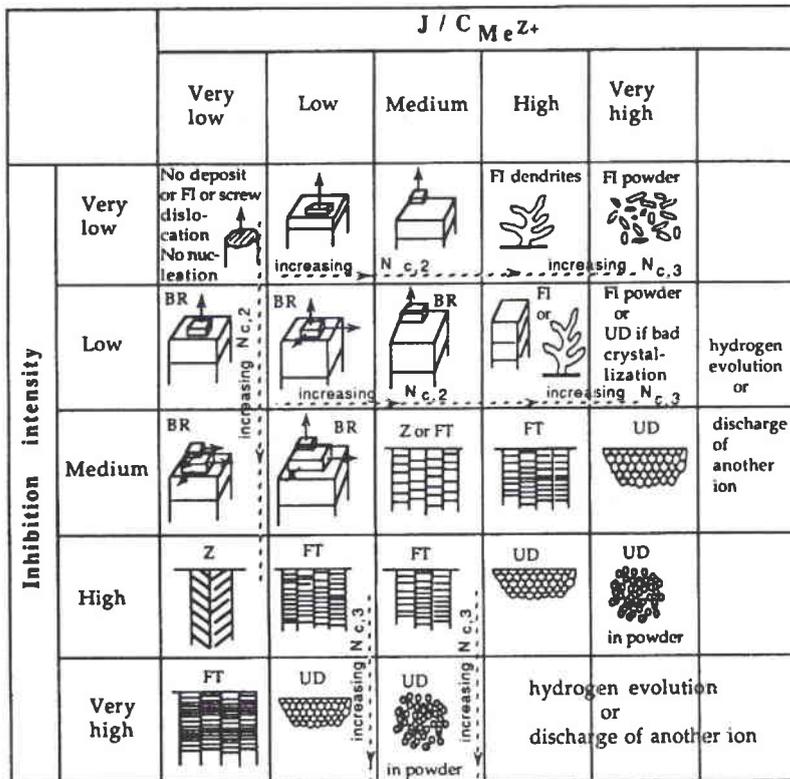


Figure 5.22 : Diagramme de Fischer récapitulant les différents types des dépôts polycristallins obtenus par électrochimie en fonction de la densité de courant et de l'intensité d'inhibition (d'après ref [66]).

Le premier type (FI) est observé à faible inhibition. Des whiskers, des cristaux prismatiques, des dendrites puis en final des dépôts pulvérulents sont successivement obtenus par augmentation progressive de la densité de courant.

Le second type (BR) est obtenu à inhibition et/ou densité de courant modérée ; un temps suffisant permet le développement d'une croissance latérale. Si la durée de l'électrodéposition est conséquente, la rugosité de la surface augmente et le type BR peut se dégrader en un type FI.

Le troisième type (Z) est considéré par FISCHER comme un type intermédiaire entre le second type (BR) et le quatrième (FT).

Ce quatrième type (FT) est observé à assez forte inhibition et/ou densité de courant, il est caractérisé par un grand nombre de cristaux allongés et perpendiculaires au substrat formant un dépôt cohérent.

Enfin, le dernier type (UD) est rencontré pour les plus fortes valeurs de densité de courant et d'inhibition. La formation d'un grand nombre de petits cristaux (conduisant là aussi à un dépôt cohérent) le caractérise.

Deux remarques doivent compléter ce bilan :

- les types de dépôts sont caractérisés sur la base d'une structure métallographique et non sur celle d'une texture cristallographique ; en effet, il est possible de rencontrer des dépôts FT et UD pour un métal donné possédant la même texture cristallographique.
- les quatre premiers types correspondent à une nucléation bidimensionnelle tandis que le dernier nécessite une nucléation tridimensionnelle.

R WINAND a proposé un schéma simplifié de celui de FISCHER qui met en évidence la dimension de la nucléation (figure 5.23).

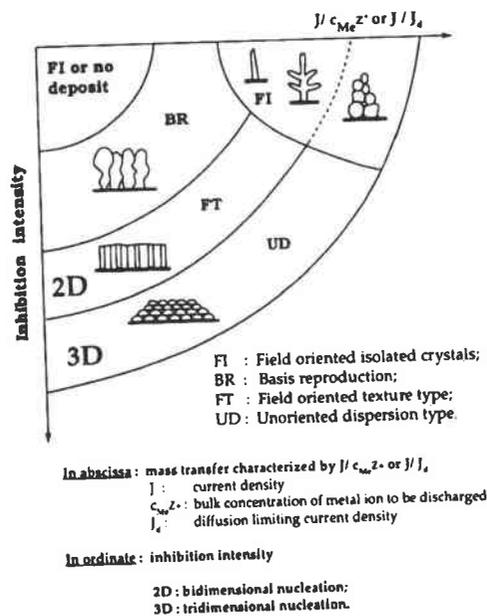


Figure 5.23 : Diagramme simplifié des différents types des dépôts polycristallins obtenus par électrochimie en fonction de la densité de courant et de l'intensité d'inhibition (d'après ref [66]).

FISCHER a introduit deux types supplémentaires pour les dépôts à savoir : les dépôts nodulaires (N) et les dépôts rythmiques lamellaires (RL).

IV.2. Electrodeposition des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

En se basant sur les observations morphologiques répertoriées dans la partie expérimentale, nous allons tenter de faire une synthèse de nos résultats en nous appuyant sur les modèles de FISCHER et de WINAND.

Dans les électrolytes de synthèse (NaCl 4 M, HCl 1M, Bi^{+III} 10^{-1}M , Sb^{+III} compris entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-1} M), les ions présents sont H^+ et Na^+ pour les cations, Cl^- , SbCl_4^- et BiCl_5^{2-} pour les anions (voir chapitre II). Les cations Na^+ sont indiqués comme n'ayant pas d'action sur l'inhibition. L'ion H^+ ne peut pas intervenir sur une inhibition secondaire par précipitation d'hydroxyde compte tenu de nos conditions de pH. Du côté des anions, les ions chlorures sont connus comme étant au contraire activants donc ils entraînent une diminution de l'inhibition. Par conséquent, nous avons envisagé l'électrodeposition des alliages comme étant celle d'un dépôt de bismuth, à partir de solutions de concentration fixe en bismuth, pouvant être inhibée par la présence d'antimoine. L'espèce inhibitrice dans notre cas est SbCl_4^- .

Pour chaque concentration en antimoine testée, des dépôts ont été réalisés en mode intensostatique (2 densités de courant : - 0.4 et - 1 A/dm^2) et en mode potentiostatique (-300 $\text{mV}/\text{E.C.S.}$) que nous avons relié, par l'exploitation des courbes chronoampérométriques, à une densité de courant de l'ordre de - 0.7 A/dm^2 à l'exception des solutions riches en antimoine pour lesquelles la densité de courant atteint - 0.9 A/dm^2 . Par conséquent, le critère relatif au transfert de masse (densité de courant / $|\text{Sb}^{+III}|$) a pu être calculé pour chacune des solutions de synthèse (tableau 4.5).

A partir de l'examen des valeurs de ce tableau, il ressort que les dépôts a, e et f devraient présenter une analogie morphologique car se situant sur une verticale commune des schémas de FISCHER ET WINAND (valeurs très voisines du critère de transfert de masse), de même que les dépôts d, h, i. Un troisième lot pourrait être constitué des dépôts g, k, l. Les dépôts c et j constitueraient deux morphologies extrêmes du fait des valeurs de 200 et 4 pour le transfert de masse.

Ces prévisions sont vérifiées si nous représentons l'évolution de la teneur en antimoine des alliages formés en fonction du paramètre densité de courant/ $|\text{Sb}^{+III}|$ (figure 5.24) et en précisant le type de morphologie observée sur les photos en coupe (figure 5.24).

Rapport Sb/Bi dans l'électrolyte	$ \text{Sb}^{+III} $ (M)	Densité de courant / concentration en antimoine (A.dm ⁻² /M) conditions de dépôt		
		-0.4 A/dm ²	-300 mV	-1 A/dm ²
0.05	$5 \cdot 10^{-3}$	80 ^a	154 ^b (0.77 A/dm ²)	200 ^c
0.1	$1 \cdot 10^{-2}$	40 ^d	74 ^e (0.74 A/dm ²)	100 ^f
0.2	$2 \cdot 10^{-2}$	20 ^g	36 ^h (0.72 A/dm ²)	50 ⁱ
1	$1 \cdot 10^{-1}$	4 ^j	9 ^k (0.92 A/dm ²)	10 ^l

Tableau 4.5 : valeur du rapport densité de courant / $|\text{Sb}^{+III}|$ pour différentes solutions de synthèse (un caractère identifiant le dépôt est spécifié en indice ainsi que la densité de courant mesurée pour les dépôts à potentiel contrôlé).

Quatre types principaux sont observés successivement sans chevauchement des domaines d'existence. Quand le dépôt est riche en bismuth et donc pauvre en antimoine (6 à 7 % en antimoine) obtenu pour une concentration faible en Sb^{+III} dans l'électrolyte et un transfert de masse élevé (critère de transfert de masse de 150 à 200), il se présente sous la forme de nodules (N) constitués de petits grains fins et équiaxes. Pour des alliages un peu plus riches en antimoine avec des teneurs de l'ordre de 7 à 12 %, une couche compacte de petits grains fins désorientés est observée correspondant à un type UD. Ces deux premiers types sont relatifs à une croissance latérale tridimensionnelle.

Un troisième type largement majoritaire est observé pour une grande plage de teneur en antimoine de 12 à 80 % (correspondant aux critères de transfert de masse allant de 75 à 10). Ce type qualifié de BR peut se décrire comme un assemblage de gros grains perpendiculaires au substrat traduisant une croissance de couche de type bidimensionnel.

Enfin le dernier type (FT) a seulement été constaté pour les dépôts très riches en antimoine (87%), un ensemble de cristaux très allongés et accolés les uns aux autres forment un dépôt très dense.

Nous pouvons en conclure que, globalement, la présence de l'élément SbCl_4^- inhibe la croissance tridimensionnelle du bismuth pour favoriser un développement bidimensionnel dans la couche d'alliage.

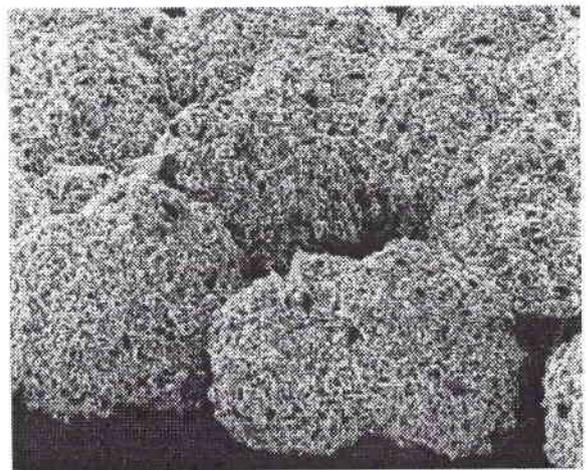
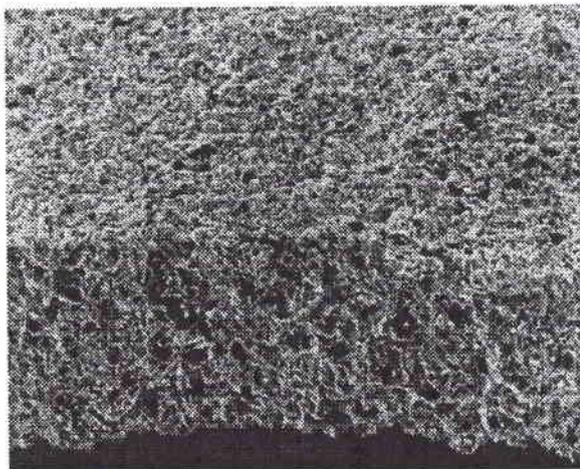
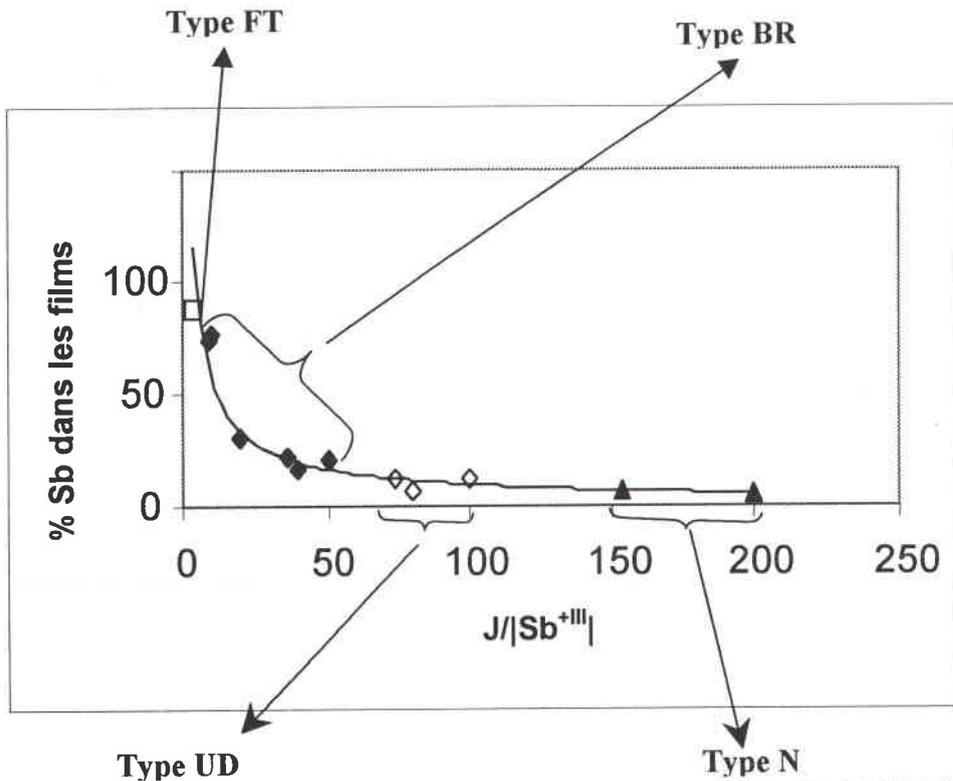
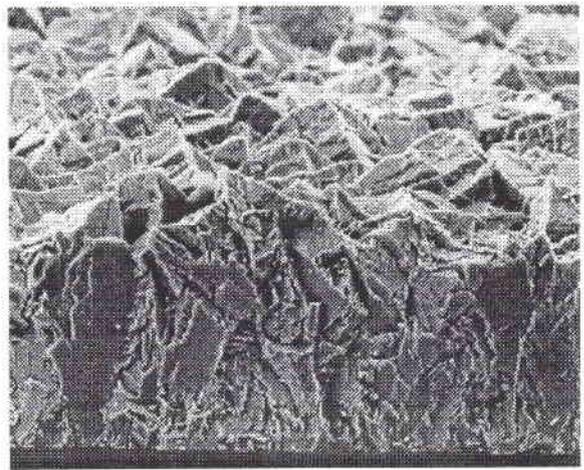
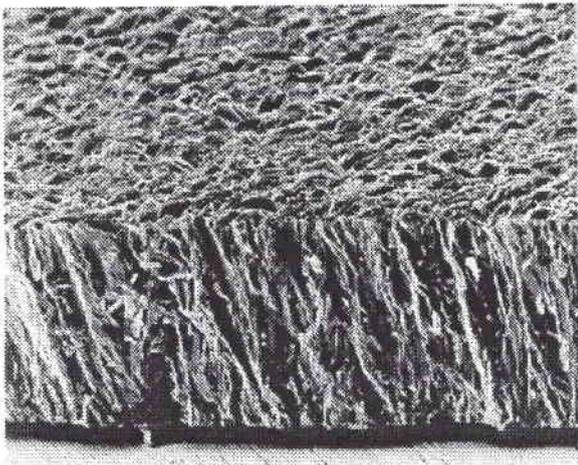


Figure 5.24 : Pourcentage en antimoine de l'alliage électroformé en fonction du critère densité de courant appliquée / concentration en antimoine de l'électrolyte.

□ : type FT (texturé et orienté dans le champ), ♦ : type BR (colonnaire), ▲ : type UD (désorienté dispersé), ◇ : type N (nodule)

échelle : 20KV X600 50µm

A partir des modèles de cristallisation présentés par FISCHER et WINAND, nous pouvons expliquer certaines spécificités de certains dépôts. Nous avons remarqué que :

- les dépôts réalisés à fortes densités de courant (-1 A/dm^2) présentent des morphologies plus accidentées que ceux formés à faibles densités de courant (-0.4 A/dm^2). D'après FISCHER, pour une inhibition donnée, les fortes densités de courant entraînent une diminution de la vitesse de croissance latérale, favorisant la croissance de dépôt dendritique, contrairement aux faibles densités de courant.

- Lorsque l'épaisseur des films croît, les dépôts présentent une plus grande rugosité. FISCHER a remarqué cet état en particulier pour des croissances de matériau de type BR. Or nous avons fait cette observation pour les échantillons que nous avons classés dans ce type de croissance.

- pour les alliages riches en antimoine (74% à 87 % Sb atomique), classés dans les types de croissance FT, nous pouvons avoir des échantillons qui présentent la même texture mais des morphologies différentes, phénomène reporté par FISCHER pour un type de croissance FT.

V. Conclusion

Différentes observations peuvent être dégagées à partir des contrôles texturaux et morphologiques des films électroformés ainsi que des modèles d'électrocristallisation. :

- * Deux orientations principales sont observées quel que soit le paramètre de synthèse modifié, à savoir $\{01.2\}$ et $\{20.2\}$.

- * La nature amorphe du support (carbone vitreux) n'entraîne pas, de manière logique, d'épitaxie ou d'orientation préférentielle pour les premières couches d'alliages. Dans un second temps, lorsque l'électrodéposition a lieu non plus sur le carbone vitreux mais sur les couches initiales d'alliage, une première texture apparaît favorisant les plans $\{01.2\}_h$ (ou $\{100\}_{rc}$). Enfin, pour les fortes épaisseurs, l'électrodéposition se déroule de telle manière que les plans les plus denses dans la représentation du rhomboèdre à faces centrées ($\bar{1}1.1$) (ou $\{20.2\}_h$) sont parallèles au support.

Au cours de la croissance des dépôts, l'axe trigonal change de position. Dans le cas, où les plans $(01.2)_h$ sont parallèles au support, l'axe \vec{c}_h est à 56.42° de la normale à ce plan. Et pour un plan $(20.2)_h$ parallèle au support l'axe \vec{c}_h est à 71° de la normale à ce plan.

* L'évolution de la densité de courant a pour conséquence :

- une accentuation de l'effet de texture pour les basses densités de courant ;
- une modification de la taille des cristallites, celle-ci étant inversement proportionnelle à la densité de courant appliquée. La prise en compte du paramètre densité de courant/concentration en antimoine de l'électrolyte a permis d'affiner cette affirmation et de définir différents domaines de cristallisations.

En résumé, la texture {20.2} est caractéristique de faibles densités de courant, de fortes teneurs en antimoine et de grandes dimensions des grains constituant l'alliage tandis que la texture {01.2} est relative aux fortes densités de courant, aux faibles teneurs en antimoine et aux petites dimensions de grains.

CHAPITRE V :

**CARACTERISATION DES PROPRIETES
DE TRANSPORT ELECTRONIQUE**

I. Introduction.....	128
II. Généralités.....	129
II.1. Résistivités électriques.....	129
II.2. Effet Hall.....	134
II.3. Magnétorésistance.....	136
III. Dispositifs expérimentaux.....	140
III.1. Mesures de résistivité électrique à Tamb.....	140
III.2. Mesures de résistivité à 77K et/ou sous champ magnétique.....	140
a) Appareillage.....	140
b) Mise en place des échantillons.....	141
c) Mesures d'effet Hall.....	143
d) Mesures de magnétorésistance.....	144
IV. Résultats obtenus sur les films électrodéposés.....	145
IV.1. Mesures de résistivité électrique.....	145
IV.1.1. Influence de l'épaisseur des films $Bi_{0,9}Sb_{0,1}$	145
IV.1.2. Influence de la teneur en antimoine dans les alliages $Bi_{1-x}Sb_x$	146
IV.1.3. Influence de la température.....	147
IV.1.4. Discussion.....	148
IV.2. Type de conductivité.....	148
IV.3. Mesures d'effet Hall.....	149
IV.4. Mesures de magnétorésistance.....	151
IV.4.1. Alliages de teneur en antimoine proche de 10%.....	151
IV.4.2. Alliages de teneur en antimoine de 87%.....	153
V. Conclusion.....	154

I. Introduction

Les matériaux électriques se caractérisent par leur facteur de mérite Z qui dépend du pouvoir thermoélectrique (α), de la résistivité électrique (ρ) et de la conductivité thermique (λ). Nous avons caractérisé les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ électrodéposés, uniquement au niveau de leurs propriétés de transport électronique. Nous avons réalisé, une grande partie de cette étude, au laboratoire de Physico-Chimie et Physique des Matériaux du Professeur Issi à Louvain-la-Neuve (Belgique), avec la collaboration de L. Piraux. Nous avons effectué des mesures de résistivité, d'effet Hall et de magnétorésistance à température ambiante et à la température de l'azote liquide (77K). Ces mesures nous permettront de donner des informations sur la concentration et la mobilité des porteurs de charge. En effet, la conductivité électrique (σ) est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu = 1/\rho$$

où n : densité de porteurs (cm^{-3})
 μ : mobilité de porteur ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 q : charge des électrons : $1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$
 ρ : résistivité électrique

D'après cette relation, on s'aperçoit que la conductivité électrique, donc la résistivité électrique, est sensible à la densité de porteurs et à la mobilité de porteurs. Or l'effet Hall est directement sensible à la densité de porteurs alors que la magnétorésistance est sensible à la mobilité des porteurs. En étudiant ces deux phénomènes, il est alors possible de déterminer ces deux grandeurs et ainsi caractériser nos échantillons.

La magnétorésistance et l'effet Hall sont deux phénomènes intimement liés. Ils sont dus à l'application d'un champ magnétique à un conducteur déjà soumis à un champ électrique. On parle d'effets "galvanomagnétiques".

Ces mesures ont pu être réalisées facilement sur nos échantillons, car les dépôts se décollent de leur support d'électrodéposition sans subir de dégradation. Par contre, les interprétations que nous ferons des mesures de résistivité électrique, d'effet Hall et de magnétorésistance resteront indicatives. En effet, la complexité de ce matériau ne nous permet pas de travailler avec des modèles simples (à un seul type de porteur), donc leur interprétation demanderait plus d'attention. De plus, les propriétés de ce matériau sont anisotropes. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la direction de croissance des films évolue suivant

l'épaisseur et que la croissance des cristallites ne positionne pas l'axe trigonal de façon parfaitement perpendiculaire ou parallèle au substrat. Les mesures s'effectuent suivant des directions cristallographiques non privilégiées. Les échantillons que nous avons électrodéposés sont polycristallins et ils présentent parfois une forte rugosité. En toute rigueur, nous devrions déterminer, à partir des images MEB, l'épaisseur de film qui présentent un aspect compact. Or, nous avons considéré, dans nos calculs, l'épaisseur de film que nous avons déterminée à partir de la composition de l'alliage et de la quantité de coulomb utilisée lors de la synthèse (chapitre III).

Ce chapitre décrit les dispositifs expérimentaux employés ainsi que les principes de mesure d'effet Hall et de magnétorésistance, avant de présenter les résultats obtenus.

II. Généralités

II.1. Résistivités électriques

* Les valeurs de résistivité électrique ρ (en $\Omega.m$) de nos échantillons sont déduites de la mesure des résistances R (en Ω). Nous avons choisi d'utiliser la méthode de Van Der Pauw [51-52] pour déterminer la valeur de la résistivité de nos alliages. Cette technique s'applique pour des échantillons plats, compacts et de forme quelconque. Cette méthode est fondée sur le fait que les contacts doivent être suffisamment petits et se trouver sur la périphérie de l'échantillon, leurs positions sont arbitraires (figure 5.1).

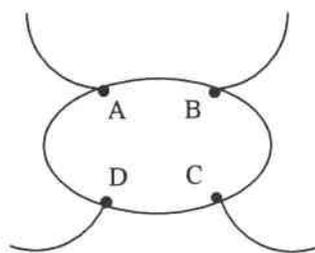


Figure 5.1 : Principe de la méthode de Van der Pauw

Le courant est injecté en A et recueilli en B. On mesure une différence de potentiel entre C et D et on détermine ainsi une résistance $R_{AB,CD}$ donnée par la relation suivante :

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}}$$

De la même manière, nous déterminons les résistances $R_{BC,DA}$, $R_{CD,AB}$ et $R_{DA,BC}$ par permutation circulaire de l'injection et du prélèvement du courant.

La résistivité électrique est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\pi \cdot e}{\ln 2} \times \left| \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA} + R_{CD,AB} + R_{DA,BC}}{4} \right| \times f$$

où e : épaisseur du dépôt

f : est un facteur correctif qui tient compte des conditions géométriques des contacts.

Ce facteur est fonction du rapport des résistances, par exemple $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$. Van Der Pauw a calculé la valeur de f pour plusieurs valeurs de rapport de résistances et les a répertorié dans une table.

Exemple de mesures de résistivité électrique

Pour un échantillon électrodéposé sous une densité de courant de -0.4 A/dm^2 dont la formule chimique est $\text{Bi}_{0.853}\text{Sb}_{0.147}$ et d'épaisseur $51 \mu\text{m}$.

Les intensités appliquées sont inférieures à $200 \mu\text{A}$ afin de ne pas introduire un potentiel supplémentaire ($\alpha \cdot \Delta T$) à la différence de potentiel ohmique mesurée. En effet, les matériaux avec lesquels nous travaillons possèdent des propriétés thermoélectriques. Nous obtenons un tableau de résultats comme suit :

$I_{AB} (\mu\text{A})$	$V_{CD} (\mu\text{V})$	$I_{BC} (\mu\text{A})$	$V_{DA} (\mu\text{V})$	$I_{CD} (\mu\text{A})$	$V_{AB} (\mu\text{V})$	$I_{DA} (\mu\text{A})$	$V_{BC} (\mu\text{V})$
20.3	3.6	200	4.9	200.5	3.5	200.2	4.7
150.7	2.6	150.1	3.7	150.6	2.5	150.7	3.4
100.1	1.6	100.9	2.5	100.6	1.5	100.3	2.2
50.3	0.8	50.8	1.3	50.3	0.7	50.6	1.1
0.7	0	0.3	0	0	-0.2	0.3	-0.1
-50	-1	-50.2	-1.2	-49	-1.1	-50.6	-1.3
-100	-2	-100.1	-2.5	-99.5	-2	-100.7	-2.5
-150.4	-2.8	-150.6	-3.6	-150.4	-2.8	-150.2	-3.6
-200.3	-3.8	-200.5	-4.8	-199.9	-3.7	-201.2	-4.9

La valeur de la résistance est donnée par la valeur de la pente de la droite $V = f(I)$; nous indiquons également le coefficient de corrélation.

$R_{AB\ CD}=0.0183\ \Omega$	$R_{BC\ DA}=0.0243\ \Omega$	$R_{CD\ AB}=0.0178\ \Omega$	$R_{DA\ BC}=0.0236\ \Omega$
coeff. Cor. : 0.9993	coeff. Cor. : 0.9998	coeff. Cor. : 0.9993	coeff. Cor. : 0.9998

Le rapport des résistances nous permet de déterminer la valeur du facteur correctif f , en utilisant la table de correspondance :

$$\begin{aligned} R_{BC\ DA} / R_{AB\ CD} &= 1.33534 & f &= 0.99287 \\ R_{BC\ DA} / R_{CD\ AB} &= 1.36691 & \Rightarrow & f = 0.99163 \\ R_{DA\ BC} / R_{CD\ AB} &= 1.32766 & & f = 0.99304 \\ R_{DA\ BC} / R_{AB\ CD} &= 1.29699 & & f = 0.99416 \end{aligned}$$

On peut alors calculer la valeur de la résistivité à partir de l'équation suivante :

$$\rho = e \times \left(\frac{R_{AB\ CD} \cdot R_{BC\ DA} + R_{CD\ AB} \cdot R_{BC\ DA} + R_{CD\ AB} \cdot R_{DA\ BC} + R_{AB\ CD} \cdot R_{DA\ BC}}{4} \right) = 4.82 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$$

avec :

$$R_{AB\ CD} \times R_{BC\ DA} = \frac{f \cdot \pi}{\ln 2} \cdot \left(\frac{R_{AB\ CD} + R_{BC\ DA}}{2} \right) = 0.09579$$

$$R_{CD\ AB} \times R_{BC\ DA} = \frac{f \cdot \pi}{\ln 2} \cdot \left(\frac{R_{CD\ AB} + R_{BC\ DA}}{2} \right) = 0.094719$$

$$R_{CD\ AB} \times R_{DA\ BC} = \frac{f \cdot \pi}{\ln 2} \cdot \left(\frac{R_{CD\ AB} + R_{DA\ BC}}{2} \right) = 0.093281$$

$$R_{AB\ CD} \times R_{DA\ BC} = \frac{f \cdot \pi}{\ln 2} \cdot \left(\frac{R_{AB\ CD} + R_{DA\ BC}}{2} \right) = 0.094335$$

Donc la valeur de la résistivité pour cet échantillon est de : $\rho = 4.82\ \mu\Omega \cdot m$

Les valeurs de résistivité électrique que nous indiquerons par la suite, auront été déterminées de façon similaire.

* Nous avons étudié, par la suite, l'influence de la température sur la résistivité électrique des alliages électrodéposés. Afin de comprendre le comportement de la résistivité avec la température, nous devons partir de l'expression de la résistivité pour les semi-métaux du groupe V (As, Sb et Bi) :

$$\rho = \frac{m^*}{q^2 n \tau} = \frac{1}{q n \mu}$$

avec m^* : masse effective (annexe 7)

$$q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

τ : temps de relaxation

$$\mu : \text{mobilité de porteurs} : \frac{1}{\mu} = \frac{m^*}{q \tau}$$

Pour les semi-métaux du groupe V, il y a deux types de porteurs de charge, les électrons, n et les trous, p . De plus, $n=p$, pour les matériaux intrinsèques. Donc l'expression de la résistivité devient :

$$\rho = \frac{1}{q n \mu_n + q p \mu_p} \rightarrow \rho = \frac{1}{q n (\mu_n + \mu_p)}$$

Pour ces éléments, la mobilité augmente lorsque la température diminue (figure 5.2). En effet, la mobilité est fonction de la masse effective et la masse effective varie avec la température. Donc la résistivité varie avec la température. Mais cette variation peut être également due à la variation de la densité de porteur dans le cas du bismuth. Sur la figure 5.3, nous pouvons voir que la densité de porteur est une fonction croissante de la température, par contre, ce n'est pas le cas pour l'antimoine et l'arsenic puisque la densité de porteurs est constante quelle que soit la température.

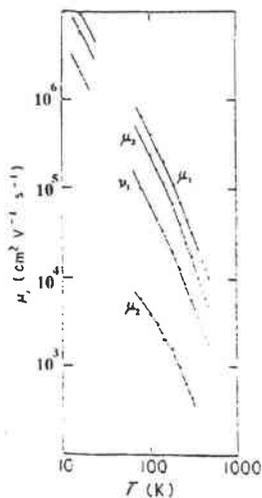


Figure 5.2 : Variation de la mobilité des porteurs en fonction de la température dans le cas du bismuth. μ et ν désignent respectivement la mobilité des électrons et des trous [70]

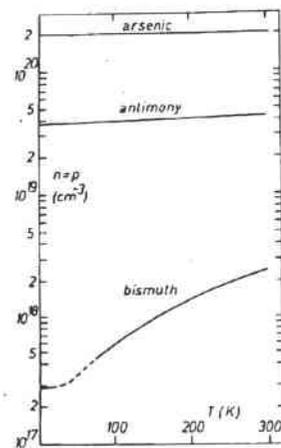


Figure 5.3 : Variation de la densité de porteurs en fonction de la température pour les semi-métaux du groupe V [71]

Donc que ce soit pour le bismuth, l'antimoine ou l'arsenic, la résistivité électrique varie avec la température. Dans le cas du bismuth, cette variation est due soit à une variation de la densité de porteur soit à une variation de la mobilité. Suivant l'importance de l'une ou l'autre de ces variations, la résistivité peut augmenter ou diminuer avec la température. La littérature indique que, pour un monocristal de bismuth, la résistivité diminue lorsque la température diminue (figure 5.4). Ce serait alors la variation de la mobilité qui serait prépondérante. En effet, le bismuth est connu pour avoir des mobilités de porteurs importantes (annexe 7). Dans le cas de l'antimoine et de l'arsenic, la variation de la résistivité ne peut être qu'amenée par la variation de la mobilité. Elle doit donc diminuer lorsque la température baisse. C'est ce que l'on peut observer sur la figure 5.4.

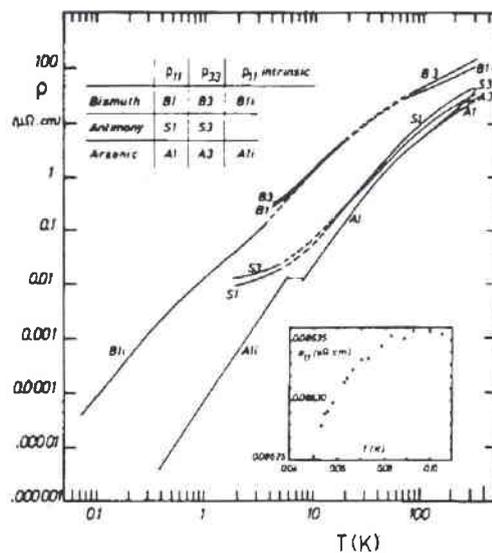


Figure 5.4 : Variation de la résistivité en fonction de la température [71]

Dans le cas des alliages $Bi_{1-x}Sb_x$, nous pouvons alors nous attendre à ce que la résistivité diminue lorsque la température diminue. Lenoir [20] a étudié les variations de résistivité électrique en fonction de la température pour différentes compositions d'alliages $Bi_{1-x}Sb_x$ monocristallins (entre 2.8 et 18% Sb dans l'alliage) (figure 5.5). Il a montré que la résistivité diminue linéairement avec la température, dans le domaine de 300K à 150K et d'autre part pour une température donnée que globalement elle était constante (1.5 à 2 $\mu\Omega.m$), quelle que soit la composition de l'alliage. Par contre, en dessous de 150K, et pour une concentration en antimoine supérieure et égale à 7%, la résistivité commence à augmenter de façon assez nette vers 100K jusqu'à un maximum (la position varie avec le pourcentage

d'antimoine) et décroît vers une valeur limite. Les résistivités maximales se situent aux alentours de 50K. Ce comportement suggère celui d'un semi-conducteur.

D'autre part, il a été remarqué que, pour des teneurs en antimoine inférieures à 7%, la résistivité continuait à diminuer avec la température. Or, pour ces compositions, les alliages sont des semi-métaux.

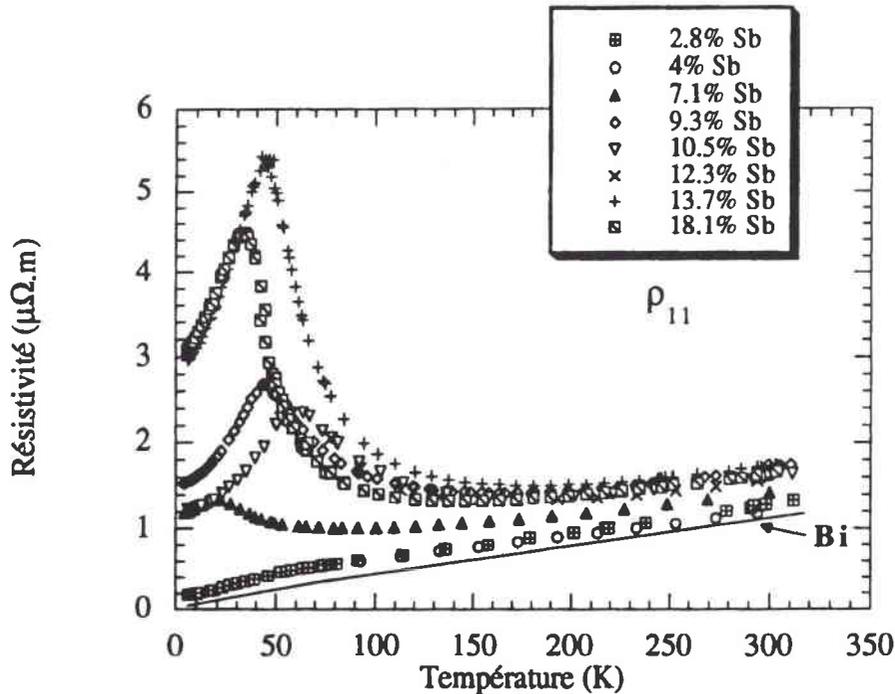


Figure 5.5: Evolution de la résistivité en fonction de la température d'après Lenoir [20]

II.2. Effet Hall

L'effet Hall résulte de l'effet d'un champ magnétique \vec{B} , orienté suivant l'axe \vec{Oz} (perpendiculaire à l'échantillon), sur le courant électrique I qui circule dans l'échantillon le long de l'axe \vec{Ox} , voir figure 5.6. A cause de la force de Lorentz, qui apparaît, les porteurs de charges sont déviés par le champ magnétique dans une direction perpendiculaire au courant et au champ magnétique (suivant la direction \vec{Oy}). Ceci produit une accumulation de charges négatives sur un bord de l'échantillon alors que l'autre bord se charge positivement : il se produit une différence de tension, appelé tension de Hall (V_H) suffisante pour compenser la force de Lorentz et arrêter le flux de particules suivant cette direction.

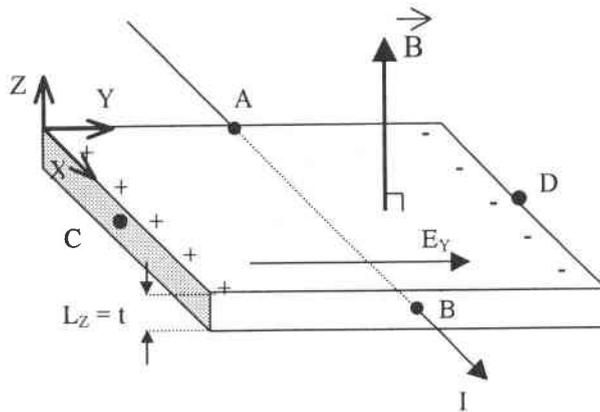


Figure 5.6 : Principe de l'effet Hall

On obtient ainsi une résistivité transverse ou résistivité de Hall donnée par la relation suivante :

$$\rho_{yx} = -\frac{B}{ne}$$

La résistance de Hall est donnée par la relation suivante :

$$R_{Hall} = -\frac{1}{n.e} \frac{B}{t} = \frac{V_H}{I}$$

où n : densité de porteurs de charge

e : charge des porteurs

t : épaisseur de l'échantillon

B : champ magnétique exercé

La quantité : $-\frac{1}{n.e}$ est appelée constante de Hall, elle est négative dans le cas où la conductivité est assurée par les électrons et elle est positive dans le cas où elle est assurée par les trous, elle correspond alors à : $+\frac{1}{n.e}$.

Il y a souvent confusion entre résistance et constante de Hall car on note souvent la constante de Hall R_H .

Nous noterons Résistance de Hall : R_{Hall}

Constante de Hall : R_h

Le signe de la tension de Hall (et également de la constante de Hall) permet de connaître celui de la charge des particules en mouvement. C'est ainsi que l'on détermine le type N ou P de conduction de l'échantillon semi-conducteur.

Expérimentalement, on fait passer un courant entre les contacts A et B, et on relève la tension entre les points C et D, lorsque l'échantillon est sous un champ magnétique d'induction B. On relève la courbe R_{Hall} en fonction de B. En général, c'est une droite dont on mesure la pente pour accéder à la concentration de densité de porteurs. En effet :

$$R_{Hall} = \pm \frac{1}{n.e} \frac{B}{t} \Rightarrow \frac{R_{Hall}}{B} = \pm \frac{1}{n.e.t} = \text{pente}$$

et ainsi la valeur absolue de R_{Hall} conduit directement à la densité des porteurs de charge.

Il est également possible de déterminer la valeur de la mobilité à partir de la mesure d'effet Hall et de la résistivité.

L'expression de la conductivité électrique est donnée par $\sigma = n.e.\mu$ soit $\mu = \frac{\sigma}{n.e}$

Or, nous venons de voir que $\frac{1}{n.e} = \text{constante de Hall}$

Donc, dans le cas de conductivité assurée par les électrons, la mobilité est donnée par la relation suivante :

$$R_h \cdot \sigma_n = -\mu_n \Rightarrow \mu_n = -\frac{R_h}{\rho}$$

II.3. Magnétorésistance

Lorsqu'un conducteur électrique parcouru par un courant est placé dans un champ magnétique, sa résistivité est modifiée, généralement, elle augmente. Ce phénomène porte le nom de magnétorésistance. La magnétorésistance est définie par le rapport magnétorésistif :

$$MR = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{(B)} - \rho_{(0)}}{\rho_{(0)}}$$

où $\rho_{(B)}$: résistivité sous un champ magnétique appliqué d'induction B
 $\rho_{(0)}$: résistivité à champ nul.

On peut distinguer deux magnétorésistances : une magnétorésistance transverse et une magnétorésistance longitudinale.

* La magnétorésistance longitudinale est mesurée lorsqu'on applique un champ magnétique parallèlement au courant. Le champ magnétique ne devrait pas affecter la composante de la vitesse parallèle qui contribue au courant électrique, puisque dans ce cas la force de Lorentz est nulle. Donc, en théorie, il n'y a pas de magnétorésistance longitudinale. Cependant les semi-métaux ainsi que beaucoup de semi-conducteurs, en particulier le bismuth, exhibent une magnétorésistance longitudinale. Cela signifie que la vitesse résultante des porteurs possède une composante perpendiculaire, différente de zéro. Nous n'expliquerons pas plus ce phénomène très complexe.

* Une magnétorésistance transverse est mesurée avec un champ magnétique perpendiculairement à la direction du courant (figure 5.7). Elle provient du mouvement des porteurs de charge dans la direction perpendiculaire au courant (effet Hall). Cette déviation provoquée par la force de Lorentz diminue le courant longitudinal, et provoque une augmentation de la résistance. On fait passer un courant entre les contacts A et B, on place le matériau de telle façon à obtenir un champ magnétique perpendiculaire au courant et on relève la tension entre les bornes B et C.

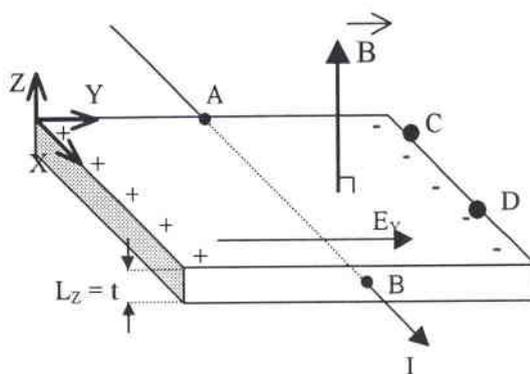


Figure 5.7. : Principe de la magnétorésistance

Or, dans le cas de la théorie de l'électron libre et sur la base d'une surface de Fermi sphérique, on ne devrait pas observer de diminution du courant longitudinal, c'est-à-dire de magnétorésistance. En effet, la force de Lorentz doit être compensée par l'apparition d'une force qui provient de la différence de potentiel engendrée par l'accumulation des charges sur les côtés de l'échantillon.

Donc la magnétorésistance se manifestera uniquement dans le cas où le matériau posséderait soit :

- deux types de porteurs
- un seul type de porteur mais une surface de Fermi "dure" anisotrope
- un seul type de porteur mais une surface de Fermi "non dure" isotrope, temps

de relaxation dépendant de l'énergie.

Nous travaillons avec des films d'alliages Bi-Sb (et Bismuth) qui possèdent deux types de porteurs et une anisotropie de la surface de Fermi, donc il est possible de mesurer une magnétorésistance transverse.

Expérimentalement, on fait passer un courant dans l'échantillon et on relève les valeurs de la résistance lorsque l'on balaye un champ magnétique entre -1 et +1 Tesla. L'allure des courbes enregistrée est la suivante (figure 5.8) :

On peut identifier la valeur de la magnétorésistance à celle de la variation de la résistance, avec et sans champ magnétique, sur la valeur de la résistance sans champ magnétique.

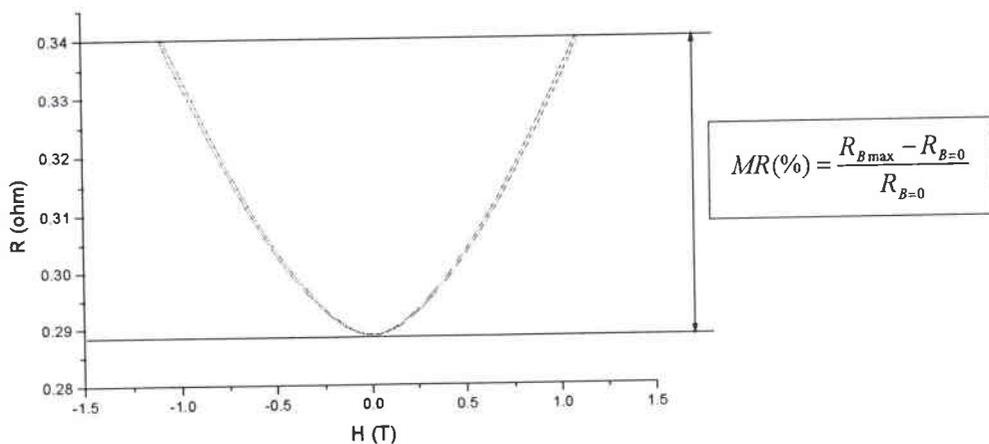


Figure 5.8 : Variation de la résistance en fonction du champ magnétique

A partir des valeurs de magnétorésistance, il est possible de déterminer la mobilité de porteurs de charge. En effet, la magnétorésistance est proportionnelle au carré de la mobilité, si on travaille dans la région des faibles champs magnétiques ($\mu B \ll 1$) et pour un modèle de porteur à deux bandes avec $n=p$.

$$MR = \mu_M^2 \cdot B^2$$

Où $\mu_M^2 = \mu_n \cdot \mu_p$: mobilité moyenne
 μ_n : mobilité des électrons
 μ_p : mobilité des trous

La magnétorésistance évolue linéairement en fonction de B^2 , donc la pente de la droite nous permet de connaître la valeur μ_M . On pose alors la lettre b comme étant le rapport de la mobilité des électrons sur celle des trous :

$$b = \frac{\mu_n}{\mu_p} \Rightarrow \mu_p = \frac{\mu_n}{b}$$

Donc $\mu_M^2 = pente = \frac{\mu_n^2}{b} \Rightarrow \mu_n = \sqrt{pente \cdot b}$

On peut alors déterminer aisément μ_n en connaissant la valeur de μ_M et le rapport des mobilités, b . Un des inconvénients de cette méthode est que b dépend des rapports des mobilités de porteurs, or ces valeurs dépendent de la direction cristallographique dans laquelle sont effectuées les mesures (annexe 7). Ce rapport peut varier de deux ordres de grandeur, par exemple, pour le bismuth, à 300K, dans la direction (1, binaire) $b=5.3$ alors que dans la direction (2, bissectrice) $b=0.07$. Il est donc nécessaire de connaître avec certitude la direction de mesure. De plus, il est préférable d'utiliser ces valeurs de mobilité dans les mêmes conditions où elles ont été déterminées, c'est-à-dire un monocristal massif.

D'un point de vue qualitatif, nous pourrions juger de la qualité des films, ou des fils électrodéposés à partir des valeurs de magnétorésistance. En effet, plus la magnétorésistance est grande, plus la mobilité sera importante. Cela signifie que les porteurs de charge peuvent parcourir de plus longs trajets, ils rencontrent alors moins d'obstacles (joints de grains, défauts, dimension des cristaux etc.) sur le parcours et donc que la qualité du dépôt tend vers un monocristal présentant peu de défauts.

III. Dispositifs expérimentaux

III.1. Mesures de résistivité électrique à T_{amb} .

Le Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux a mis en place un dispositif expérimental adapté à la mesure de résistivité de films minces à température ambiante [72]. Ce dispositif (figure 5.9) est constitué d'un palet en PVC sur lequel nous plaçons notre échantillon. Quatre contacts à la laque d'argent sont réalisés sur la périphérie du dépôt. Deux heures d'attente sont nécessaires pour assurer un séchage total avant d'effectuer les mesures électriques. Ce dispositif a l'avantage de pouvoir déplacer l'échantillon, tout en gardant le montage pour réaliser les mesure électriques. De plus, il est possible de récupérer l'échantillon après avoir effectué les mesures, sans que celui-ci n'ait subi de dégradation.

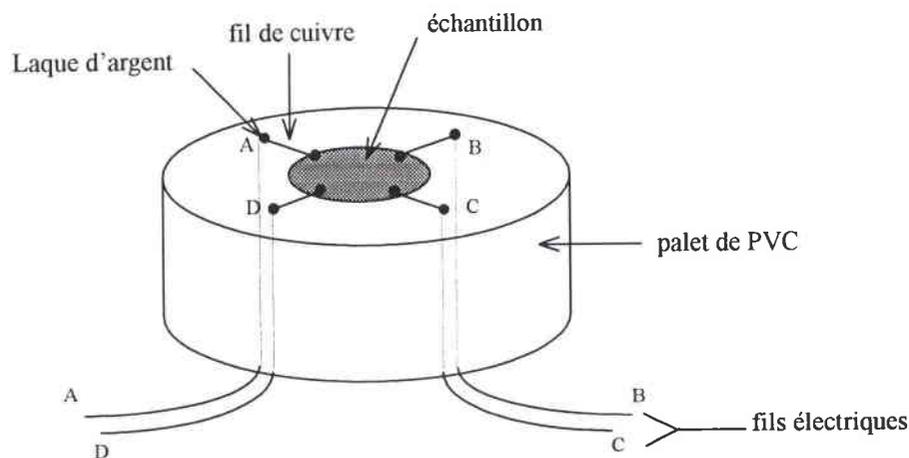


Figure 5.9 : Dispositif adapté à la mesure de résistivité électrique à T_{amb} . [72]

III.2. Mesures de résistivité à 77K et/ou sous champ magnétique

a) Appareillage

Pour réaliser des mesures à la température de l'azote liquide (77K) ou sous un champ magnétique, nous avons utilisé le dispositif expérimental du LPCM de Louvain-la-Neuve, schématisé dans la figure 5.10. Il se compose :

* Un cryostat sans régulation permettant de faire des mesures à température ambiante, soit environ 300K, et à la température d'ébullition de l'azote liquide, soit 77K.

* Les échantillons sont introduits dans le cryostat à l'aide d'une canne et sont placés au centre des pièces polaires d'un électroaimant. Trois disques de cuivre sont scellés sur cette canne, permettant d'accueillir trois échantillons. Elle a été conçue dans le but d'effectuer des mesures sur des dépôts électrodéposés dans des membranes nanoporeuses.

* Un électroaimant permet de faire varier le champ magnétique de -1 à 1T (dans nos expériences). L'orientation du champ magnétique est réglable. Nous pouvons placer les échantillons sous un champ magnétique qui sera perpendiculaire ou parallèle à la surface des films.

* Une alimentation 12A , 200V .

* Un micro-ordinateur coordonne l'ensemble des opérations et enregistre les valeurs de tension en fonction du champ magnétique.

b) Mise en place des échantillons

Les figures 5.11 et 5.12 présentent deux vues différentes de la disposition de l'échantillon et des contacts. Ce dispositif a été adapté pour des films minces et pour réaliser des mesures de résistivité, d'effet Hall et de magnétorésistance sur un même échantillon.

La canne, sur laquelle nous allons disposer nos films, est constituée de disque de cuivre, nous avons alors mis en place un dispositif afin d'empêcher le contact électrique entre les films et le cuivre. Pour cela, nous avons recouvert successivement le disque de cuivre d'éléments isolants (du vernis isolant (société Général Electrique), une feuille de cigarette et à nouveau du vernis). L'échantillon est placé sur la dernière couche de vernis, qui sert également à maintenir le film. Après 1 heure de séchage, à l'air libre, quatre fils de cuivre (diamètre = 0.25 mm) sont connectés à la surface de l'échantillon par de la laque d'argent (provenant de la société Demetron). Une fois les contacts terminés, on laisse sécher la laque d'argent, à température ambiante pendant un temps minimum de douze heures avant d'effectuer les mesures (Dans ce dispositif, les échantillons ne sont pas récupérables).

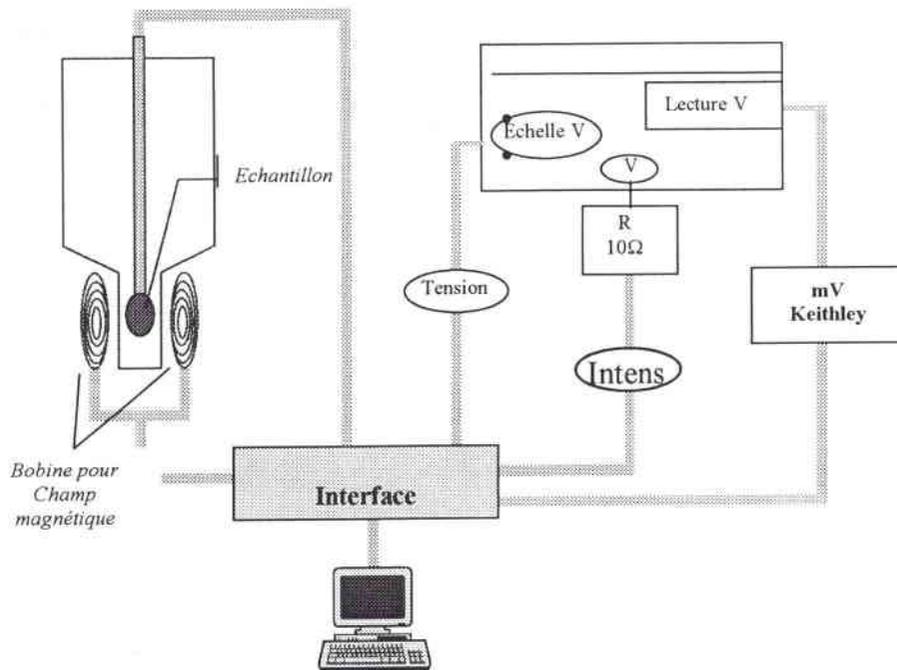


Figure 5.10 : Dispositif expérimental pour effectuer des mesures de résistivité, à 77K et/ou sous champ magnétique

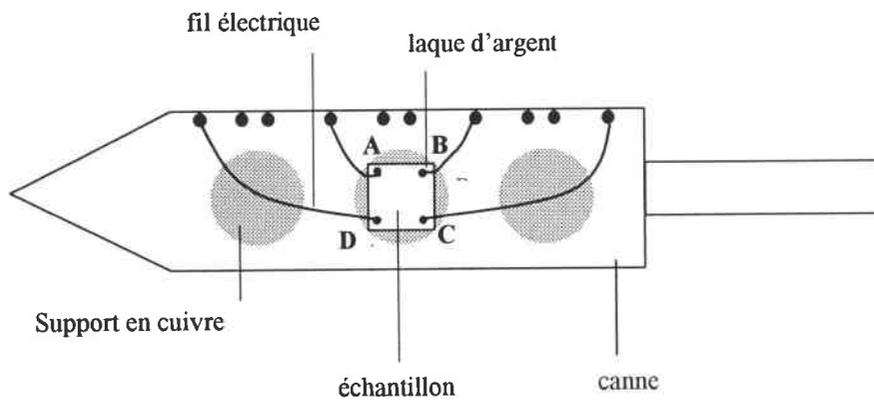


Figure 5.11 : Vu de dessus de la disposition des contacts

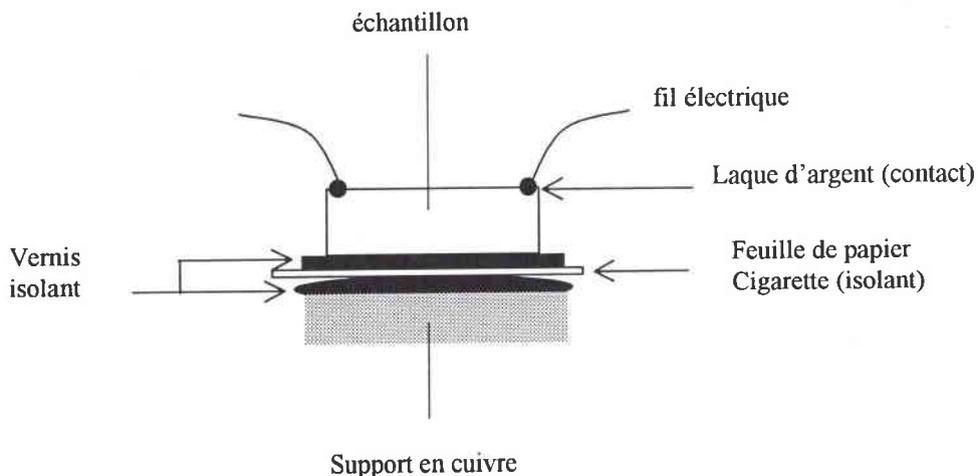


Figure 5.12 : Vu en coupe de la disposition des contacts

c) Mesures d'effet Hall

On fait passer un courant entre les contacts A et C et on mesure la tension de Hall entre les points B et D (figure 5.13). Les échantillons sont placés sous un champ magnétique perpendiculaire à la surface des films.

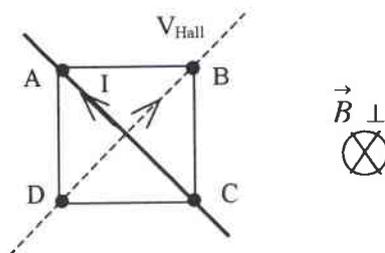


Figure 5.13. : Disposition des contacts pour les mesures d'effet Hall

On suit l'évolution de la tension de Hall en fonction du champ magnétique (entre -1 et $+1T$) et ce, à température ambiante ($300K$) et à la température de l'azote liquide ($77K$).

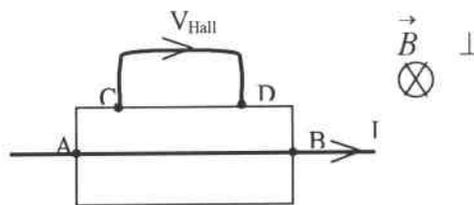
Remarques :

Malgré les précautions prises pour placer les contacts, il n'est pas certain qu'ils soient parfaitement symétriques, cette incertitude est augmentée par la présence de la goutte d'argent. Cette non symétrie peut amener une tension de Hall différente de zéro à champ nul. Donc une deuxième mesure sera effectuée, pour chaque température ($300K$ et $77K$). On fait

passer le courant entre B et D, et on mesure la tension de Hall entre A et C. De plus, nous travaillons avec des matériaux anisotropes, il est donc utile de regarder le comportement de l'effet Hall dans une autre direction de mesure.

d) Mesures de magnétorésistance

En toute rigueur, le montage adapté à la mesure de magnétorésistance devrait être celui schématisé sur la figure 5.14. On fait passer un courant entre les contacts A et B et on suit l'évolution de la tension entre C et D, sous un champ magnétique perpendiculaire.



**Figure 5.14 : Disposition des contacts (théorique)
pour les mesures de magnétorésistance**

Or notre dispositif, étant installé pour faire des mesures de résistivité et d'effet Hall, nous avons adapté les mesures de magnétorésistance au montage mis en place (figure 5.15).

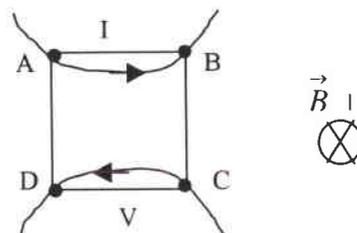


Figure 5.15 : Disposition des contacts pour les mesures de magnétorésistance

Les mesures de magnétorésistance consistent à faire passer un courant entre les contacts A et B et de mesurer la tension aux bornes des points C et D. La valeur de la résistance, $R_{AB,CD}$, est obtenue en faisant le rapport de la tension mesurée sur la valeur du courant injecté. On fait balayer un champ magnétique entre -1 et $+1$ Tesla. Le champ magnétique est orienté perpendiculairement à la surface des films. On obtient alors l'évolution

de la résistance en fonction du champ magnétique appliqué et on peut en déduire la valeur de la magnétorésistance à 1 Tesla.

Les mesures de magnétorésistance sont effectuées à 300K et à 77K.

Remarque :

Comme nous l'avons fait pour les mesures de résistivité, nous regarderons l'évolution des quatre résistances en fonction du champ magnétique. On mesurera $R_{AB,CD}$, $R_{BC,DA}$, $R_{CD,AB}$ et $R_{DA,BC}$.

IV. Résultats obtenus sur les films électrodéposés

Après électrodéposition, les échantillons sont rincés à l'eau distillée légèrement acidifiée (acide chlorhydrique 0.01M) de manière à éviter la précipitation des sels de bismuth provenant de la solution. Puis les films sont séchés à l'air ambiant.

IV.1. Mesures de résistivité électrique

Nous avons étudié l'influence de la teneur en antimoine dans les alliages $Bi_{1-x}Sb_x$ ainsi que celle de l'épaisseur sur la valeur de la résistivité électrique.

IV.1.1. Influence de l'épaisseur des films $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$

Nous avons réalisé des mesures de résistivité (tableau 5.1) sur des films d'alliage $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ électrodéposés sous une densité de courant de -0.4 A/dm^2 à partir d'une solution de rapport $Sb/Bi=0.1$, dont l'épaisseur des dépôts est de 20, 30 et 50 μm .

Épaisseur (μm)	20	30	50
Résistivité ($\Omega\cdot\text{m}$)	4.94	4.97	5.04

Tableau 5.1 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur pour un alliage $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ électrodéposé sous une densité de courant de -0.4 A/dm^2

Nous constatons qu'il n'y a pas d'évolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur des films électrodéposés (aux erreurs expérimentales près). Nous avons vu lors de l'étude de la morphologie (chapitre IV) que lorsque l'épaisseur du dépôt augmentait, le film présentait

une rugosité plus prononcée. En effet, le film est constitué d'une première couche compacte puis une seconde couche présentant un aspect dendritique. Donc le fait de considérer la totalité de l'épaisseur de dépôt, calculée à partir de la composition de l'alliage et de la quantité de coulombs engagés lors de l'électroréduction, comme étant l'épaisseur compacte du film, alors que ce n'est pas le cas, n'influence pas nos mesures de résistivité.

IV.1.2. Influence de la teneur en antimoine dans les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

L'étude précédente ayant montré qu'il n'y avait pas d'influence de l'épaisseur sur la résistivité, nous avons observé l'influence de la teneur en antimoine dans les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ sur la résistivité électrique, avec une épaisseur de films constante ($50\mu\text{m}$) pour tous les alliages électrodéposés en mode galvanostatique.

La figure 5.16. présente l'évolution de la résistivité en fonction du pourcentage atomique d'antimoine dans les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur, synthétisés sous différentes densités de courant $-0.4, -0.6, -0.8$ et -1 A/dm^2 .

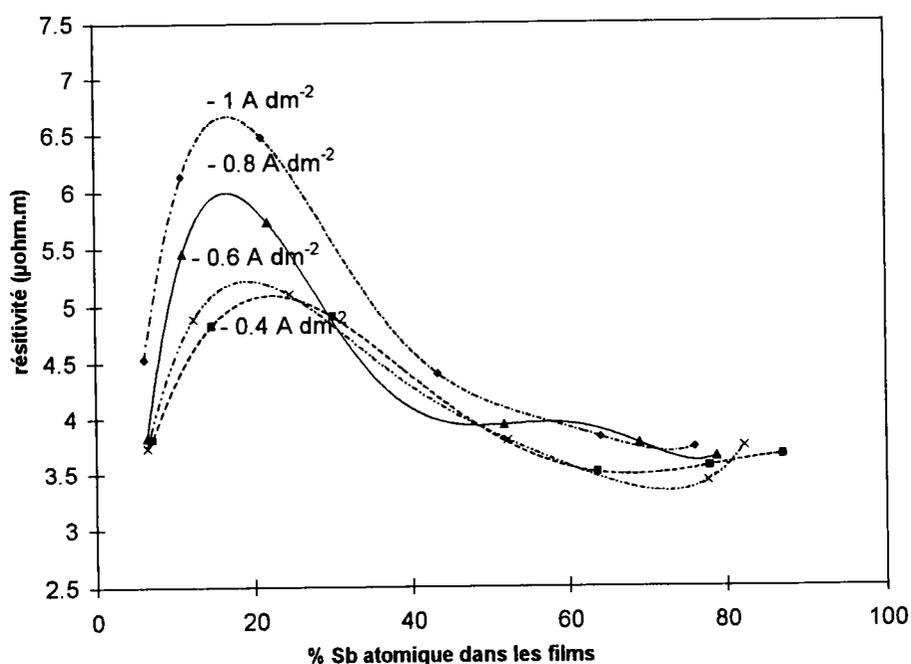


Figure 5.16 : Evolution de la résistivité électrique en fonction du % Sb atomique dans les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ synthétisés sous différentes densités de courant : $-0.4, -0.6, -0.8$ et -1 A/dm^2

Nous remarquons que la valeur de la résistivité est comprise entre 3 et 7 $\mu\Omega.m$. L'examen de cette figure fait ressortir une tendance au niveau de l'évolution de la résistivité en fonction de la teneur en antimoine, valable quelle que soit la valeur de la densité de courant appliquée pour élaborer les dépôts. En effet, nous constatons que, lorsque le pourcentage atomique d'antimoine dans les alliages augmente de 5 à 20%, la valeur de la résistivité augmente également. La valeur la plus importante est observée pour les films contenant 20% d'antimoine. Au-delà de cette composition, la résistivité diminue et elle se stabilise vers 3.5 $\mu\Omega.m$ pour des alliages riches en antimoine.

Nous constatons également, que les plus grandes valeurs de résistivité électriques sont mesurées pour les dépôts synthétisés aux fortes densités de courant. Cette observation est certainement attribuée au changement de morphologie des films. En effet, nous avons montré que la valeur de la densité de courant appliquée influençait la taille des grains des films. Les dépôts élaborés, aux densités de courant les plus basses, présentent une surface plus lisse que ceux synthétisés aux densités de courant plus élevées. Cette remarque n'est plus valable pour les alliages pauvres en antimoine (5% Sb atomique) ou très riche en antimoine (%Sb>50%). Nous remarquons que, pour ces compositions d'alliage, la résistivité électrique évolue peu en fonction de la densité de courant, les films synthétisés présentant une épaisseur compacte et une surface lisse.

Par conséquent, il ressort que la rugosité des films influence plus la variation de la résistivité électrique que ne le fait la teneur en antimoine dans les alliages. En effet, les films dont le pourcentage atomique d'antimoine est de 5 ou 80 % ont la même résistivité et ils présentent tous les deux une morphologie de film lisse. Le transport des porteurs de charge doit certainement être influencé par les joints de grains et la rugosité du dépôt.

IV.1.3. Influence de la température

Nous avons étudié l'influence de la température sur la résistivité uniquement pour certains échantillons (tableau 5.2), de 50 μm d'épaisseur.

Nous constatons que la température influence très peu la valeur de la résistivité, et ce, quel que soit le pourcentage d'antimoine dans les alliages ou les paramètres électrochimiques appliqués. En effet, l'écart observé entre la résistivité à 300K et à 77K peut être assimilé aux erreurs expérimentales.

%Sb atomique	J (A/dm ²)	300K	77K
10.9	-1	5.36	5.55
14.7	-0.4	3.92	3.21
87.1	-0.4	3.39	3.42

Tableau 5.2 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température

IV.1.4. Discussion

Nous avons constaté que la résistivité électrique à température ambiante était comprise entre 3 et 7 $\mu\Omega.m$. Les valeurs proches de 3 $\mu\Omega.m$ se rapprochent de celles déterminées par Lenoir [6], puisqu'il avait trouvé des valeurs comprises entre 1.5 et 2 $\mu\Omega.m$. Par contre, en ce qui concerne les autres valeurs, nous nous en éloignons fortement. Or, les échantillons qui donnent de telles valeurs présentent une morphologie accidentée, donc nous pensons que l'évolution que nous avons observée pour la résistivité est liée plus à la morphologie des alliages électrodéposés qu'à la teneur en antimoine dans les alliages ou qu'aux densités de courant appliquées.

Nous avons constaté également que la résistivité électrique de nos échantillons n'était pas sensible à la température. D'après Lenoir [20], pour des alliages dont la teneur en antimoine était supérieure ou égale à 7%, la résistivité commence à augmenter vers 100K et peut avoir des valeurs maximales aux environs de 50K. Or, nous n'observons pas cela. Cela ne veut pas dire que nous n'avons pas formé de semi-conducteur, mais nous pensons que ce comportement est relié à la morphologie des dépôts et donc aux nombreux joints de grains présents dans les films électrodéposés.

IV.2. Type de conductivité

La détermination qualitative du type de conductivité d'un semi-conducteur peut s'obtenir très facilement sans mettre en œuvre de gros appareillages. En effet, si on branche un millivoltmètre de part et d'autre d'un échantillon (figure 5.17.), et si on chauffe l'échantillon au niveau d'une des jonctions, il en résulte une différence de potentiel. Pour associer cette différence de potentiel à un type de conductivité, on prend un échantillon de référence, similaire à celui que l'on souhaite tester. Si l'échantillon de référence est de type n

et que la différence de potentiel mesurée est positive alors l'échantillon testé sera de type n lorsque la différence de potentiel sera positive sinon il sera de type p.

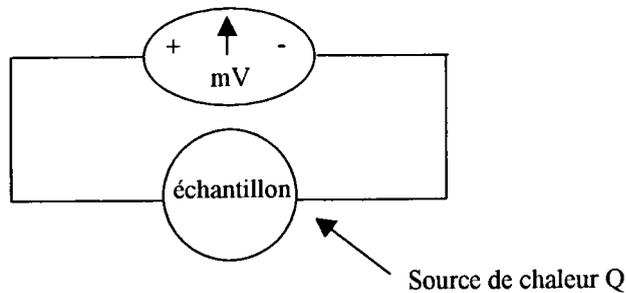


Figure 5.17. : Détermination qualitative du type de conductivité

L'application de cette technique à nos échantillons montre que les alliages électrodéposés dont le pourcentage atomique d'antimoine est d'environ 5, 10 ou 20% sont de type n.

IV.3. Mesures d'effet Hall

Les mesures de tension de Hall ont été effectuées sur les mêmes échantillons que ceux utilisées pour les mesures de résistivité à 77K.

* Nous avons observé l'influence des paramètres électrochimiques (-0.4 ou -1 A/dm²) pour un alliage donné (Bi_{0.86}Sb_{0.14}) et pour une épaisseur fixe (50 μm).

* Nous avons comparé les résultats obtenus à partir des alliages dont la teneur en antimoine est de 14% et ceux observés pour des concentrations de 87% Sb, électrodéposés à -0.4 A/dm² et dont l'épaisseur du dépôt est de 50 μm.

Pour chaque échantillon, nous avons relevé une courbe tension de Hall-champ magnétique du type de celle présentée dans la figure 5.18. La valeur du courant injectée est de 1 mA.

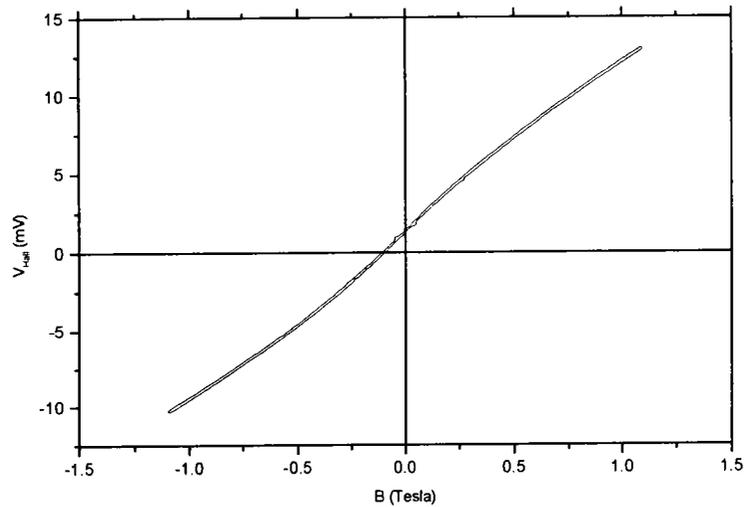


Figure 5.18 : Suivi de la tension de Hall en fonction du champ magnétique à Tamb.
Pour un alliage Bi_{0.86}Sb_{0.14} synthétisé à -0.4 A/dm²

Comme nous l'avions présagé, nous n'observons pas systématiquement une valeur de tension de Hall nulle lorsqu'il n'y a pas de champ magnétique. Cela signifie que nous n'avons pas une parfaite symétrie de nos contacts.

Les courbes enregistrées sont pratiquement des droites, à partir desquelles nous déterminons la pente pour remonter à la densité de porteurs de charge. Le tableau 5.3 présente les résultats obtenus.

%Sb atomique	J (A/dm ²)	300K		77K	
		R _{Hall} (en volt/tesla)	n (en cm ⁻³)	R _{Hall} (en volt/tesla)	n (en cm ⁻³)
10.9	-1	0.0105	1.2 10 ¹⁹	0.0191	0.65 10 ¹⁹
14.7	-0.4	0.0077	1.6 10 ¹⁹	0.0105	1.2 10 ¹⁹
87.1	-0.4	0.00023	5.5 10 ²⁰	0.00032	3.9 10 ²⁰

Tableau 5.3. : Densité de porteurs obtenue sur nos échantillons

Nous constatons que la densité de porteurs est de l'ordre de 10¹⁹ cm⁻³, pour une composition d'alliages proches de Bi_{0.9}Sb_{0.1} et que le nombre de porteurs de charge diminue légèrement lorsque la température baisse. L'ordre de grandeur déterminé pour la valeur de la densité de porteur correspond bien à celle des semi-conducteurs. Pour l'alliage Bi_{0.13}Sb_{0.87}, la

densité de porteurs obtenue est 10 fois plus importante que celle des alliages $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$. Cette valeur se rapproche effectivement plus de la valeur d'un semi-métal. Pour ce dernier, nous remarquons également que la densité de porteur diminue légèrement lorsque la température baisse.

Dans la littérature (figure 5.3 précédente), il n'y a pas de variation de la densité de porteurs en fonction de la température pour l'antimoine, contrairement au bismuth où il est constaté une diminution de la densité de porteur pour un abaissement de la température. Pour nos échantillons, nous avons constaté une légère baisse de la densité de porteurs de charge avec la température. Ainsi nous pouvons penser que ces alliages se rapprochent du comportement du bismuth.

IV.4. Mesures de magnétorésistance

IV.4.1. Alliages de teneur en antimoine proche de 10%

Nous avons étudié deux échantillons de composition proche de $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, d'épaisseur $50 \mu\text{m}$, l'un électrodéposé à -0.4 A/dm^2 , l'autre à -1 A/dm^2 . La figure 5.19 présente un des résultats que nous avons obtenus.

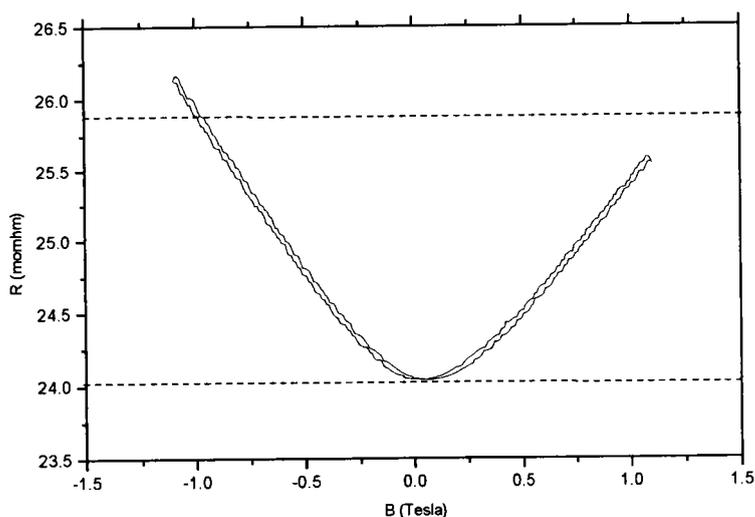


Figure 5.19 : Evolution de la résistance sous un champ magnétique

L'évolution de la résistance avec le champ magnétique correspond à celle attendue, c'est-à-dire, une augmentation de la résistance lorsque le champ magnétique augmente.

Nous remarquons toutefois que cette courbe n'est pas symétrique par rapport à l'axe des ordonnées, cela signifie que nos valeurs sont entachées d'une mesure de résistance de Hall. En effet, la variation de la résistance en fonction du champ magnétique peut être décomposée en la somme de trois termes :

$$R_{mes} = R_0 + \frac{1}{R_{Hall} \cdot q \cdot t} B + a \cdot B^2$$

1^{er} terme : R_0 : Résistance à champ nulle

2^{ème} terme : linéaire en fonction du champ magnétique (effet Hall)

3^{ème} terme : varie en B^2 , variation de la magnétorésistance

Ceci peut être schématisé sur la figure 5.20.

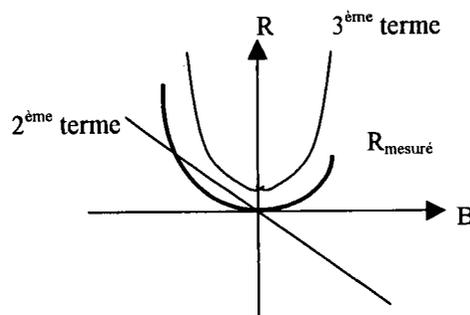


Figure 5.20 : Décomposition de la courbe expérimentale obtenue (figure 5.19)

Nous donnerons malgré tout une valeur de magnétorésistance, en prenant la valeur moyenne de la résistance à $B = \pm 1$ Tesla. La magnétorésistance sera déterminée à partir de la relation suivante :

$$MR = \frac{R_{(B)} - R_{(0)}}{R_{(0)}}$$

%Sb atomique	J (A/dm ²)	MR (%) à 300K	MR (%) à 77K
10.9	-1	7.7	22.5
14.7	-0.4	5	10

Tableau 5.4. : Valeurs expérimentales de magnétorésistance

La magnétorésistance est directement proportionnelle à la mobilité. Donc nous pouvons dire que la mobilité des porteurs de charges dans les alliages électrodéposés à -1 A/dm^2 est plus importante que celle des porteurs de charge dans les films électrodéposés à -0.4 A/dm^2 . Nous pouvons essayer de relier ce résultat à la morphologie des dépôts. En effet, bien que les alliages électrodéposés à -1 A/dm^2 présentent une plus forte rugosité en surface que ceux élaborés à -0.4 A/dm^2 , la formation des alliages à -1 A/dm^2 s'effectue par croissance de gros cristaux, contrairement à ce qui se passe pour les alliages formés à -0.4 A/dm^2 , où la croissance des films s'effectue à partir de nombreuses cristallites. Plus que l'aspect rugueux, c'est la taille des grains constituant le dépôt qui joue un rôle sur la mobilité des porteurs de charge. Plus la taille des grains est importante, plus la mobilité est élevée.

IV.4.2. Alliages de teneur en antimoine de 87%

Nous avons suivi le comportement de la résistance en fonction d'un champ magnétique perpendiculaire au courant (de 1 mA). La figure 5.20. présente la courbe obtenue

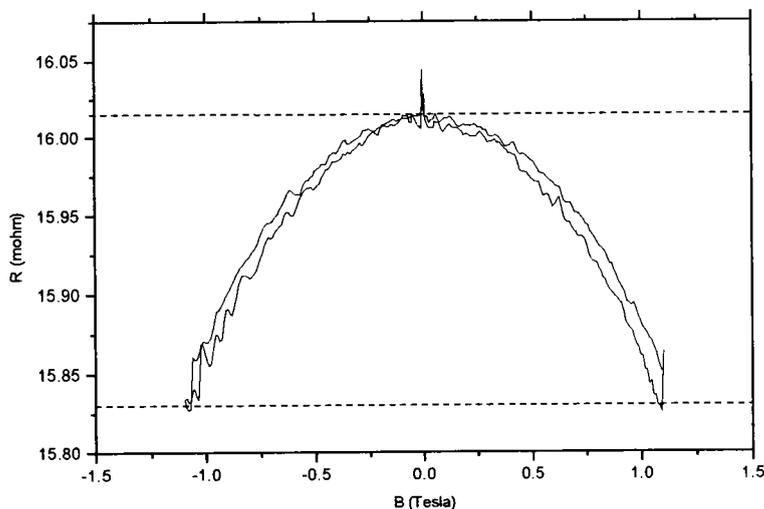


Figure 5.20 : Evolution de la résistance sous un champ magnétique pour un alliage $\text{Bi}_{0.13}\text{Sb}_{0.87}$

Nous constatons une évolution inverse de la résistance à celle observée précédemment : la résistance diminue lorsque le champ magnétique augmente. Notons que la valeur de magnétorésistance est très faible puisqu'elle est de 1.1% à 300K et de 0.85% à 77K sous un champ magnétique d'induction 1 Tesla (alors qu'elle était de 10 à 22.5% pour les alliages).

CHAPITRE VI :

TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION DANS DES MEMBRANES NANOPOREUSES

I	Introduction	156
II.	Présentation des membranes à pores capillaires	156
III.	Métallisation	158
IV.	Mise en place d'un protocole d'électrodéposition dans les membranes nanoporeuses .	159
IV.1.	Dispositif expérimental.....	159
IV.2.	Comportement électrochimique.....	160
IV.2.1.	Synthèse en mode potentiostatique	160
IV.2.2.	Synthèse en mode intensiostatique	162
V.	Caractérisations des nanofils électrodéposés	162

I Introduction

A l'heure de la microtechnologie et de la miniaturisation, un intérêt grandissant est apparu chez les scientifiques pour la réalisation de nanoobjets, comme en révèle les bilans établis par Martin [73-74]. Depuis quelques années, l'électrodéposition a été mise à contribution pour élaborer des matériaux de taille nanométrique. Une des voies consiste à utiliser des membranes à pores calibrés comme matrice pour électrodéposer des matériaux.

Ce fût le cas pour le nickel [75-78], le cobalt [76-78], qui présentent des propriétés magnétiques ou le plomb [79]. Puis les études se sont tournées vers l'élaboration de dépôt sous la forme de multicouche en alternant un élément non magnétique avec un élément ferromagnétique, par exemple Co/Cu [80-83] ou (Ni, Fe)/Cu [82-84] ou Ni/Cu [85-86] ou CoNiCu/Cu [87].

Ces matériaux, sous la forme de nanofils, présentent des magnétorésistances transverses importantes comparativement à celles obtenues à partir de matériaux élaborés par des techniques conventionnelles. Tous ces résultats encourageants, ont fait que cette méthode a pu être retenue comme nouvelle technique d'élaboration de matériaux à propriétés thermoélectriques.

Après une rapide présentation des membranes, utilisées lors de nos études, nous allons décrire le principe de cette technique ainsi que le dispositif expérimental utilisé et les différentes caractérisations, possibles, sur ce type de nanomatériaux.

II. Présentation des membranes à pores capillaires

Nous avons retenu pour nos investigations des supports en polycarbonate dont la destination spécifique proposée par les fabricants est celle de la filtration. Ces membranes proviennent de la société Whatmann. Elles présentent la particularité d'avoir des pores calibrés, de forme colonnaire. Le principe de fabrication de ces pores a été décrit dans les fiches techniques de Millipore [88] mais également par E. Ferain et R. Legras [89-90] ou I. Yamazaki [91]. Cette technique consiste en l'attaque d'un film de polycarbonate avec un faisceau d'ions lourds, accélérés, afin de fracturer la structure du polymère, puis le film est soumis à un bain de soude pour attaquer les impacts laissés par le passage des particules. Le nombre de fracture et

le temps d'attaque dans le bain permettent de faire varier la densité de pores au cm^2 et le diamètre des pores. La longueur des pores est donnée par l'épaisseur du film.

Ces membranes sont hydrophiles et elles présentent un caractère cristallin qui leur confère un aspect brillant sur une des faces de la membrane et mat de l'autre. Mais, plus spécifiquement, ces membranes, si elles sont compatibles avec les milieux acides (tels que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique), elles ne le sont pas avec les milieux non aqueux ou en présence de produits hydrocarbonés halogénés (comme le chloroforme). Cette incompatibilité chimique permet de détruire les membranes après avoir électrodéposé nos matériaux, et de pouvoir ainsi libérer les fils et les observer. La figure 6.1 montre la surface d'une de ces membranes.

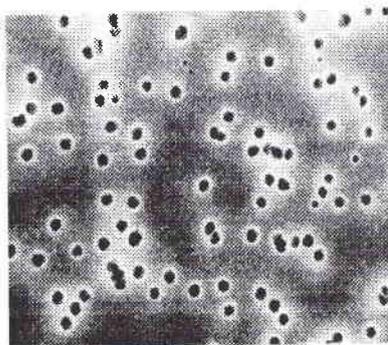


Figure 6.1 : Membrane en polycarbonate à pores capillaires

Les caractéristiques (fournies par le fabricant) des membranes que nous avons utilisées sont répertoriées dans le tableau 6.1.

Diamètre (nm)	Epaisseur (μm)	Densité de pores (cm^{-2})
100	10	$6 \cdot 10^8$
100	20	$6 \cdot 10^8$
200	20	$5 \cdot 10^8$
400	10	$1 \cdot 10^8$

Tableau 6.1 : Caractéristiques des membranes utilisées dans nos travaux

Les fabricants, ne contrôlant pas avec certitude le diamètre des pores, ils fournissent, pour chaque type de membrane, une marge d'erreur, allant jusqu'à 20%. Nous avons vérifié les dimensions des diamètres des pores, ainsi que la densité de pores et l'épaisseur. En effet, ces paramètres sont importants pour déterminer les rendements faradiques et les densités de courant. Ces paramètres ont été contrôlés par une observation de la surface et de la tranche de

la membrane, réalisée par microscopie électronique à balayage. Nous avons constaté que ceux-ci ne correspondaient pas à ceux annoncés par le fabricant (tableau 6.2).

\varnothing théorique (nm)	\varnothing expérimental moyen mesuré (nm)
100	120 \pm 10
200	150 \pm 10
400	300 \pm 10

Tableau 6.2 : Comparaison entre les valeurs des diamètres annoncés par le fabricant et les diamètres réels mesurés

Pour des grands diamètres de pores, les diamètres mesurés sont inférieurs au diamètre théorique et ils sont tous à peu près homogènes. Par contre, pour des plus petits diamètres, nous observons une grande disparité entre les diamètres mesurés. Ils varient entre 80 et 150 nm mais le diamètre qui caractérise le mieux cette membrane (diamètre le plus couramment mesuré) est un diamètre de 120 nm, soit un diamètre supérieur à celui fourni par le fabricant.

Les valeurs de densité de pores et d'épaisseur, que nous avons déterminées, correspondent à celles indiquées par le fabricant.

E. Ferain et R. Legras [89-90], ainsi que I. Chelby et al. [77] et K.J. Kim et al. [92], ont également constaté que le diamètre des pores annoncées étaient entachés d'erreur.

III. Métallisation

Pour engager ces membranes dans un processus électrochimique, nous avons dû les rendre conductrices par la mise en place d'une couche d'argent de 300 nm sur la face d'aspect brillant de la membrane. Les métallisations ont été réalisées au Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides (CLOES) à Metz, en collaboration avec P. Thevenin (Maître de Conférences). Cette opération consiste en une technique d'évaporation sous vide, l'argent étant porté à la fusion par effet joule dans une enceinte soumise à un vide secondaire de 10^{-6} mbar. La vitesse de déposition du métal est limitée à 0.1 nm/s. Ces conditions n'altèrent pas la membrane.

IV. Mise en place d'un protocole d'électrodéposition dans les membranes nanoporeuses

IV.1. Dispositif expérimental

La membrane métallisée est placée dans une cellule électrochimique (figure 6.2) adaptée à la taille de ce support. Cette cellule a été réalisée à partir d'un modèle utilisé au laboratoire du Professeur Issi, à Louvain La Neuve.

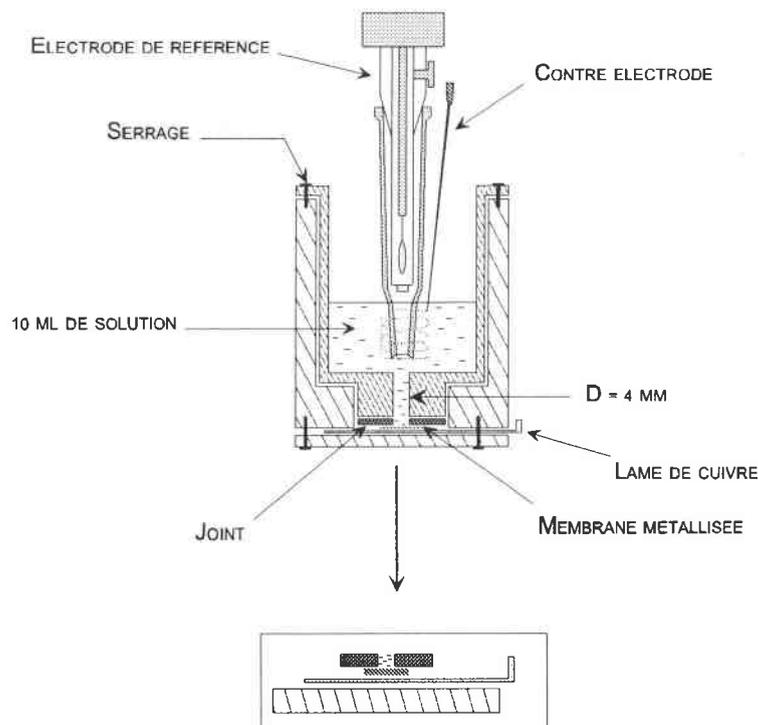


Figure 6.2 : Cellule électrochimique adaptée à la synthèse de nanofils

La membrane est posée au fond de la cellule sur un support en cuivre, jouant le rôle de prise de contact. La solution électrolytique se situe au-dessus de la surface de la membrane, non métallisée. Une électrode de référence au calomel à KCl saturée (munie d'un pont, si les conditions de milieu l'imposent) ainsi qu'une électrode auxiliaire, constitué d'un fil de platine, enroulé autour de l'électrode de référence, font face à la surface de la membrane.

Deux dispositifs ont été utilisés, permettant d'obtenir une surface globale, en contact avec l'électrolyte, de 0.126 cm^2 ou 0.503 cm^2 . Cette surface ne correspond pas à la surface active où va s'effectuer la synthèse électrochimique. Cette dernière dépend, en effet, de la

surface globale de la membrane au contact de la solution mais aussi de la densité de pores et des diamètres de pores. Par exemple :

Pour des diamètres de pores de 120 nm et une densité de pores de $6 \cdot 10^8$ pores/cm² et à partir d'une cellule où la surface de la membrane au contact de l'électrolyte est de 0.126 cm² :

$$\text{Surface d'un pore est de : } \pi \times (60 \cdot 10^{-7})^2 = 1.13 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$$

$$\text{Nombre de pores : } 6 \cdot 10^8 \times 0.126 = 7.56 \cdot 10^7 \text{ pores}$$

$$\text{Surface active : surface d'un pore} \times \text{nombre de pore : } 1.13 \cdot 10^{-10} \times 7.56 \cdot 10^7 = 8.54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$$

Nous pouvons alors déterminer un pourcentage de surface active qui correspond au rapport de la surface active sur la surface globale :

$$\% \text{ surface active} = \frac{8.54 \cdot 10^{-3}}{0.126} \times 100 = 6.78\%$$

Dans les deux dispositifs, ce pourcentage sera identique, puisqu'il ne dépend que des caractéristiques de la membrane (tableau 6.3).

$\varnothing_{\text{exp.}}$ (nm)	Densité de pores (cm ⁻²)	% Surface active
120	$6 \cdot 10^8$	6.8
150	$5 \cdot 10^8$	8.8
300	$1 \cdot 10^8$	7.1

Tableau 6.3 : Pourcentage de surface active

Conditions opératoires :

Après avoir introduit les 30 ml d'électrolyte, nous attendons une trentaine de minutes avant de réaliser la synthèse électrochimique, temps jugé nécessaire pour l'imprégnation de la majorité des pores par la solution. Nous ne travaillons ni sous argon ni sous agitation. Les dépôts sont réalisés à température ambiante.

IV.2. Comportement électrochimique

IV.2.1. Synthèse en mode potentiostatique

a) Suivi chronoampérométrie

Nous avons remarqué que ce mode de synthèse était préconisé dans les synthèses électrochimiques dans les pores de membrane nanoporeuse. En effet, en suivant l'évolution du

courant en fonction du temps de déposition, il est possible de déterminer le moment où le matériau électrodéposé sort des pores. Nous avons schématisé, dans la figure 6.4, le comportement du suivi chronoampérométrique attendu (vérifié lors de nos études expérimentales).

Le courant décroît pendant un temps très court, jusqu'à ce qu'un régime stationnaire s'installe. La valeur du courant reste alors constante. Cette période correspond à la formation du dépôt à l'intérieur des pores. Lorsque le dépôt émerge des pores, le courant cathodique augmente fortement. Cette augmentation de courant est à relier à l'augmentation de la surface cathodique active. Le dépôt croît dans un espace à trois dimensions, laissant apparaître à la surface des cristaux que nous appellerons "têtes de débordement".

Le moment où le courant cathodique augmente nous permet de déterminer le temps de remplissage, c'est-à-dire le temps nécessaire pour remplir les pores.

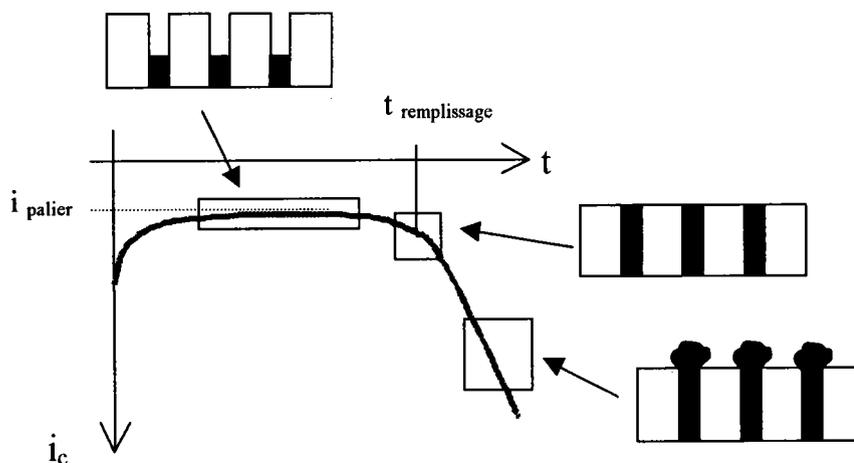


Figure 6.4 : Schématisation du suivi chronoampérométrique dans les pores d'une membrane

Nous avons caractérisé les comportements électrochimiques par le temps de remplissage ($t_{\text{remplissage}}$) et par la valeur du courant limite (i_{palier}). L'intégration de la courbe $i = f(t)$ durant le remplissage, nous permet de déterminer le nombre de coulombs engagés pour électrodeposer le matériau et ainsi de déterminer un taux de remplissage. La densité de courant dans les pores sera calculée en fonction de la surface réellement déposée et non en fonction de la surface active.

Par exemple, pour un pourcentage égal à 80%, de pores remplis, et pour une surface active de $8.54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, la surface de déposition correspond à 80 % de cette surface soit $0.08 \times 8.54 \cdot 10^{-3} = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ (Surface de dépôt). La valeur de la densité de courant sera calculée par rapport à cette surface. Nous considérons alors que la vitesse de croissance est identique dans tous les pores et que l'électrodéposition s'effectue dans certains pores avec une vitesse constante. Par contre, nous ne considérons pas, pour nos calculs, que l'électrodéposition puisse se produire dans tous les pores à la fois et que la vitesse de croissance puisse être différente.

b) Détermination du rendement faradique

Les caractéristiques des membranes (diamètre, épaisseur, densité de pores) et le type de matériau électrodéposé nous permettent de calculer le nombre de coulombs réellement nécessaires pour remplir tous les pores actifs (annexe 8).

En connaissant le nombre de coulombs engagés pour électrodeposer le matériau, nous pouvons déterminer le rendement faradique, donné par l'expression suivante :

$$\text{rendement} = \frac{Q_{\text{expérimental}}}{Q_{\text{théorique}}}$$

Ce rendement (en %) correspond au pourcentage de fils réellement formés, c'est-à-dire au pourcentage de pores dans lesquels a lieu le dépôt.

A partir de ce pourcentage, nous pouvons déterminer la surface sur laquelle nous avons effectué le dépôt et ainsi, nous pouvons calculer la densité de courant pour chaque expérience.

IV.2.2. Synthèse en mode intensiostatique

Le suivi de l'électrodéposition peut être pratiqué, théoriquement, par la voie chronopotentiométrique. Mais les relevés se sont avérés inexploitable.

V. Caractérisations des nanofils électrodéposés

Afin de caractériser au mieux les fils électrodéposés, nous avons réalisé plusieurs études :

* Une étude morphologique : a été réalisée par Microscopie Electronique à Balayage (HITACHI S 2500LB) au service commun de Nancy I, par A. Kohler.

* Une analyse stœchiométrique : est effectuée lorsque le matériau électrodéposé est un alliage. Nous avons réalisé cette analyse par EDX (energy dispersive X) au service commun de Microscopie Electronique par Transmission de Nancy I (J. GHANBAJA), (CM 20 Philips). L'analyse stœchiométrique est effectuée sur plusieurs fils et sur plusieurs endroits du fil afin de voir l'homogénéité des échantillons.

* Détermination de l'orientation de croissance des fils: Deux techniques ont été utilisées :

- La première est une étude de texture qui donne une information globale de l'orientation de tous les fils. Elle a été réalisée au Laboratoire d'Etude des Textures et Applications aux Matériaux (LETAM) de Metz. L'appareillage, que nous avons utilisé, a été décrit dans le chapitre IV. Nous enregistrons les figures de pôle {01.2}, {11.0}, {20.2} et {10.4}.

- La seconde plus ponctuelle, a été effectuée sur les fils, par l'analyse de cliché de diffraction électronique, réalisée par MET, au service de J. GHANBAJA mais également à l'école des Mines de Nancy, en collaboration avec X. DEVAUX (chercheur CNRS à l'école des Mines de Nancy).

* Etude de l'état cristallin des fils: Les fils sont étudiés par microscopie électronique par transmission afin de déterminer l'état cristallin des fils électrodéposés, réalisée soit au service commun de MET de Nancy I, soit à l'école des Mines de Nancy. Cette étude a été réalisée sur une dizaine de fils et le long de ces fils.

* Mesures des propriétés de transport:. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire de Physique et Physico-chimie du Solide à Louvain la Neuve, en collaboration avec L. Piraux et le Professeur JP. Issi. Le matériel et la technique de mesure ont été décrits dans le chapitre V et dans l'annexe 9. Nous avons réalisé des mesures à température ambiante et à 77K, sous un champ magnétique perpendiculaire variant entre 1 et -1 Tesla.

Les techniques de mise en place des échantillons pour les différentes études menées sont décrites dans l'annexe 9.

CHAPITRE VII :

SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DE FILS DE BISMUTH

I. Introduction.....	165
II. Choix de l'électrolyte.....	166
III. Etude analytique	167
IV. Comportement électrochimique	170
V. Etude de la morphologie et de l'état cristallin des fils électrodéposés.....	175
VI. Etude de la direction de croissance des fils électrodéposés.....	181
VII. Mesures de magnétorésistance.....	187
VIII. Conclusion.....	192

I. Introduction

Pour atteindre une meilleure compréhension des mécanismes d'électrodéposition dans les pores de membrane nanoporeuse en polycarbonate, nous avons étudié le comportement électrochimique du bismuth. Notre choix s'est porté sur le bismuth pour deux raisons :

- le bismuth est un des éléments qui constitue les alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. L'étude de cet élément nous permettra de mieux aborder celle des alliages.

- le bismuth a occupé une place prépondérante dans la physique de l'état solide. En effet, ce semi-métal, du groupe V, est caractérisé comme tous les autres semi-métaux par un chevauchement des bandes de valence et de conduction. Mais il présente des propriétés qui lui sont propres, et que ne possèdent pas les autres éléments du groupe V (As et Sb) :

- un faible gap ($E_g \approx 0.013 \text{ eV}$ à 0K)

- des masses effectives très faibles, ce qui lui confère une mobilité de porteurs importante puisque la mobilité des porteurs de charge est inversement proportionnelle à la masse effective. En effet, pour le bismuth, à température ambiante, le libre parcours moyen est de l'ordre de $0.2 \mu\text{m}$ pour les électrons et de 0.5 à $1 \mu\text{m}$ pour les trous, alors que pour le cuivre cette valeur est estimée à $0.04 \mu\text{m}$, soit une valeur d'un ordre de grandeur plus faible [93].

- la densité de porteurs de charge du bismuth augmente d'un ordre de grandeur avec la température lorsqu'on passe de 4.7K à 300K , contrairement à celle de l'arsenic ou de l'antimoine qui reste constante quelle que soit la température. Ceci entraîne une variation de la résistivité du bismuth en fonction de la température qui est due non seulement à la variation de la mobilité mais également de la densité de porteurs.

- Le bismuth présente des propriétés thermoélectriques puisqu'il possède un facteur de mérite assez élevé, environ $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

- il est très sensible aux champs magnétiques, même à température ambiante. Par exemple, lorsqu'on descend à 4.2K , un échantillon polycristallin de cuivre voit sa résistance multipliée par 14 sous un champ magnétique de 10 Tesla, alors que pour le bismuth, elle peut varier de plusieurs millions dans les mêmes conditions.

Toutes ces particularités en ont fait un matériau fascinant mais également complexe. C'est pourquoi un intérêt nouveau est apparu, pour le bismuth, avec cette technique d'élaboration de matériau dans des membranes poreuses (organique ou minéral) de taille

nanométrique. Les calculs théoriques prévoient une amélioration des propriétés du bismuth [94].

Récemment, des études sur les propriétés galvanomagnétiques ont été réalisées sur des nanofils monocristallins dans un domaine "submicron" [95], mais également pour des tailles de 200-400 nm [96-97], et 28-110 nm [98-99]. L'obtention de ces fils peut être réalisée par injections sous haute pression du bismuth fondu dans les pores de silice [100] ou d'alumine [101] ou encore en utilisant un procédé en phase vapeur [102]. Les nanofils de bismuth peuvent également être élaborés par voie électrochimique. Liu K. et coll. [96-97] ont électrodéposé des fils de bismuth dans des membranes nanoporeuses en polycarbonate à partir de solution constituée d'un milieu soude et acide tartrique en présence de glycérol à pH=0.9.

La bibliographie ne présente toutefois pas de bilan précis sur les processus de synthèse du bismuth ou d'autres matériaux, par voie électrochimique dans les membranes nanoporeuses. Notre travail a donc consisté à mieux connaître cette technique d'électrodéposition. Pour cela, nous avons étudié l'influence de différents paramètres chimiques et électrochimiques sur la croissance des fils de bismuth :

- la nature de l'électrolyte (caractère acide ou complexant)
- la concentration de l'espèce électroactive
- l'influence d'un tensio-actif
- l'influence des paramètres électrochimiques
- les dimensions des pores, donc des fils électrodéposés.

II. Choix de l'électrolyte

Suite au protocole de synthèse électrochimique mis en place pour élaborer des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, deux milieux étaient mis à notre disposition pour réaliser l'électrodéposition de bismuth, un milieu EDTA (0.11M) et acide tartrique (0.25M) à pH=5 et un milieu HCl (1M) et NaCl (4M) à pH=0. Ces deux milieux agissent en tant que milieu complexant sur le bismuth. Pour le premier, c'est l'EDTA qui joue le rôle de complexant, l'acide tartrique étant choisi pour complexer l'antimoine (III). Dans le second électrolyte, ce sont les chlorures qui font office d'agent complexant. Le premier milieu permet de travailler en milieu complexant à pH neutre alors que le second est à pH acide. Afin de voir l'influence de ces agents

complexants, nous avons choisi d'étudier l'électrodéposition du bismuth dans un troisième milieu, qui n'est pas complexant envers le bismuth : c'est un milieu acide nitrique 0.5M.

Les propriétés de transport électronique du bismuth étant très sensibles aux impuretés, nous avons préféré préparer les solutions de synthèse à partir de bismuth métal de pureté 99.999%. Le bismuth métal est attaqué dans de l'acide nitrique (6N) à une température de 100°C pendant quelques minutes. Pour obtenir les solutions de bismuth, de concentration 10^{-1} M, dans les différents électrolytes choisis (nitrique, EDTA HT et chlorure), nous avons suivi les protocoles, de préparation de solutions dans ces milieux, décrits dans le chapitre II.

III. Etude analytique

L'étude du comportement électrochimique, sur microélectrode, d'une solution de bismuth (10^{-3} M) en milieu EDTA HT et chlorure, a déjà été réalisée dans le chapitre II. Nous rappelons, dans la figure 7.1, l'allure des suivis voltampérométriques que nous avons enregistrés. Nous avons complété ces études par celle d'une solution de bismuth en milieu acide nitrique (0.5M). Nous ne présentons ici que les comportements électrochimiques du bismuth réalisés sur un support en argent, puisque c'est le matériau sur lequel nous électrodéposons le bismuth dans les pores.

Nous constatons qu'il est possible de réduire les cations Bi^{+III} dans les différents milieux envisagés mais que la position des systèmes électrochimiques est différente suivant le milieu électrolytique dans lequel nous travaillons. La complexation des cations Bi^{+III} par les chlorures entraîne un déplacement du système rédox $\text{Bi}^{+III}/\text{Bi}^{\circ}$ vers des potentiels plus négatifs, comparativement à la position de ce système en milieu nitrique qui n'est pas complexant. Le phénomène est accentué par une complexation par l'EDTA. Nous pouvons caractériser ces trois systèmes par rapport à la valeur du potentiel d'équilibre lue à intensité nulle (tableau 7.1).

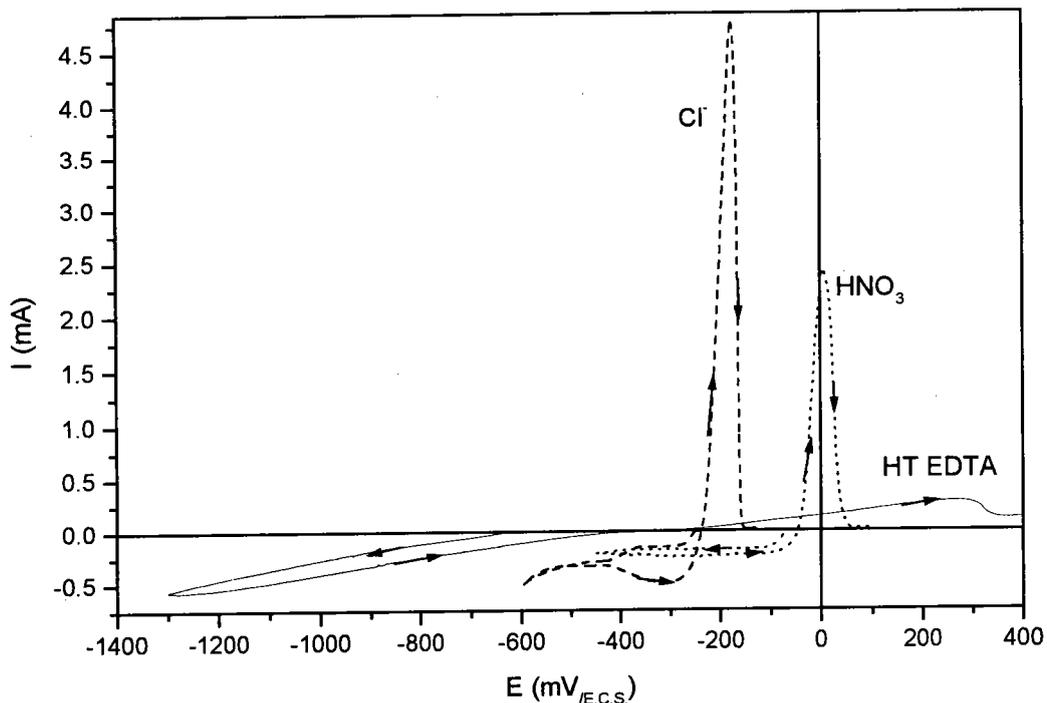


Figure 7.1 : Voltampérogrammes d'une solution de bismuth (10^{-3} M) dans un milieu :

- a) $[\text{HNO}_3] = 0.5 \text{ M}$
 b) ——— $[\text{EDTA}] = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{HT}] = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ à pH 5
 c) - - - - - $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$ $[\text{NaCl}] = 4 \text{ M}$ à pH 0

Electrode de travail : Disque d'argent
 ($v_{\text{rotation}} = 625 \text{ tours/min}$)
Electrode de référence : E.C.S. saturée au KCl
Electrode auxiliaire : fil de platine
 $v_{\text{balay.}} = 60 \text{ mV/min}$, à $T^\circ \text{amb.}$

Milieux	$E_{\text{éq.}} \text{ à } i=0 \text{ mA}$ (en mV/E.C.S.)
HNO_3	-50
HCl NaCl à pH 0	-240
EDTA HT à pH 5	-320

Tableau 7.1 : Potentiel à l'équilibre (à $i=0$) du système rédox $\text{Bi}^{+\text{III}}/\text{Bi}^0$ dans différents électrolytes

Grâce à ces suivis voltampérométriques, nous avons pu délimiter le domaine de potentiels où le courant est constant, traduisant un apport régulier de la matière au niveau de l'électrode (palier de diffusion). Pour réaliser les synthèses de bismuth, en mode potentiostatique, nous avons choisi une valeur de potentiel se situant sur de palier (tableau 7.2), auquel nous avons attribué une valeur de densité de courant.

Milieux	$E_{\text{imposé}} \text{ (mV/E.C.S.)}$	En régime de diffusion convective		En régime stationnaire	
		$i_{\text{limite}} \text{ (mA)}$	$J \text{ (A/dm}^2\text{)}$	$i_{\text{limite}} \text{ (mA)}$	$J \text{ (A/dm}^2\text{)}$
HNO ₃	-200	-0.18	-0.092	-0.0102	$-5.2 \cdot 10^{-3}$
HCl NaCl à pH 0	-280	-0.15	-0.077	-0.008	$-4.1 \cdot 10^{-3}$
EDTA HT à pH 5	-800	-0.12	-0.061	-0.0078	$-4.0 \cdot 10^{-3}$

Tableau 7.2 : Paramètres électrochimiques de chaque milieu envisagé pour l'électrodéposition des fils de bismuth en régime de diffusion convective et stationnaire

Ces études ont été réalisées dans le cas où l'apport de matière, à l'électrode de travail, se fait par diffusion convective. Or, dans le processus de réduction des cations Bi^{+III} dans les pores, l'apport de matière est dirigé par un phénomène de diffusion naturelle. Afin d'observer le comportement électrochimique du bismuth dans des conditions similaires à celles de l'électrodéposition, nous avons réalisé une étude voltampérométrique sur une électrode d'argent stationnaire (figure 7.2).

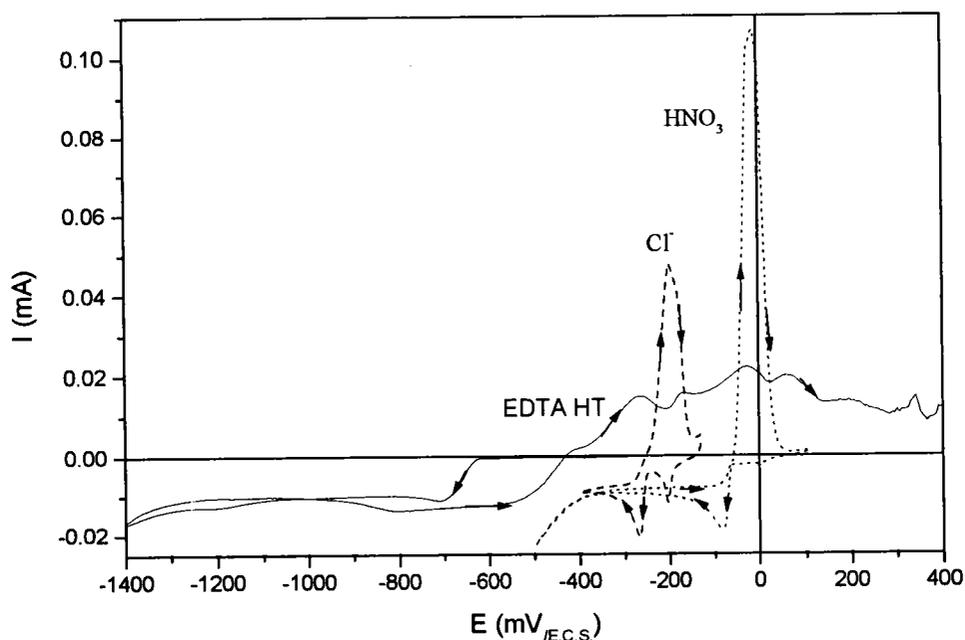


Figure 7.2 : Voltampéromogrammes d'une solution de bismuth (10^{-3}M) dans un milieu :

- a) $[\text{HNO}_3] = 0.5 \text{ M}$
- b) ——— $[\text{EDTA}] = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{HT}] = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ à pH 5
- c) - - - - $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$ $[\text{NaCl}] = 4 \text{ M}$ à pH 0

Electrode de travail : Disque d'argent stationnaire
Electrode de référence : E.C.S. saturée au KCl
Electrode auxiliaire : fil de platine
 $v_{\text{balay.}} = 60 \text{ mV/min}$, à T° amb.

Les comportements électrochimiques, en régime stationnaire, sont différents de ceux réalisés en régime de diffusion convective. En effet, l'exploration cathodique, en régime stationnaire, se traduit par un pic de réduction puis par l'apparition d'un courant constant. Nous pouvons ainsi déterminer une valeur de densité de courant limite (tableau 7.2). Cette valeur est nettement plus faible que celle observée en régime de diffusion convective. L'apport de matière se fera plus lentement, ayant par conséquent une vitesse de croissance plus lente du matériau.

L'électroréduction des ions bismuth (III), dans les différents électrolytes retenus, étant vérifiée ainsi que les paramètres électrochimiques fixés, nous pouvons étudier l'électrodéposition du bismuth dans les pores de membrane en polycarbonate.

IV. Comportement électrochimique

Nous avons réalisé des électrodépositions de bismuth en mode potentiostatique et intensiostatique. Le tableau 7.3 présente les différents paramètres étudiés, les caractéristiques électrochimiques enregistrées au cours des suivis chronoampérométriques ou chronopotentiométriques ainsi que les grandeurs calculées (à savoir le pourcentage de pores remplis, la densité de courant, la quantité de coulomb théorique). Il faut souligner que tous les comportements électrochimiques sont reproductibles. La figure 7.3 montre à titre d'exemple l'évolution du courant en fonction du temps de déposition à partir d'une solution de bismuth dont la concentration est de $10^{-1}M$. Le courant est constant, lorsque l'électrodéposition du bismuth s'effectue dans les pores, puis augmente lorsque le dépôt émerge de la membrane. Cette augmentation est suffisamment marquée pour que l'on puisse déterminer sans ambiguïté le moment où le dépôt sort des pores. Les différentes expérimentations menées nous ont permis d'avancer un certain nombre d'observation :

*** Influence de la concentration**

Il ressort de nos expérimentations que l'utilisation de solution peu concentrée ($10^{-2}M$) est défavorable pour plusieurs raisons. La première est la difficulté pour déterminer le moment où le dépôt émerge de la membrane. En effet, l'augmentation du courant est peu marquée (figure 7.4) contrairement à ce qui est observé pour les dépôts réalisés à partir de solution $10^{-1}M$ (figure 7.3). Nous avons pu déterminer approximativement le temps de remplissage des pores grâce à une détection visuelle de l'apparition des têtes de débordement

à l'aide d'un microscope. En arrêtant, le dépôt à 300 s, nous n'observons pas de têtes de débordement à la surface de la membrane, par contre, à 350 s des têtes sont visibles.

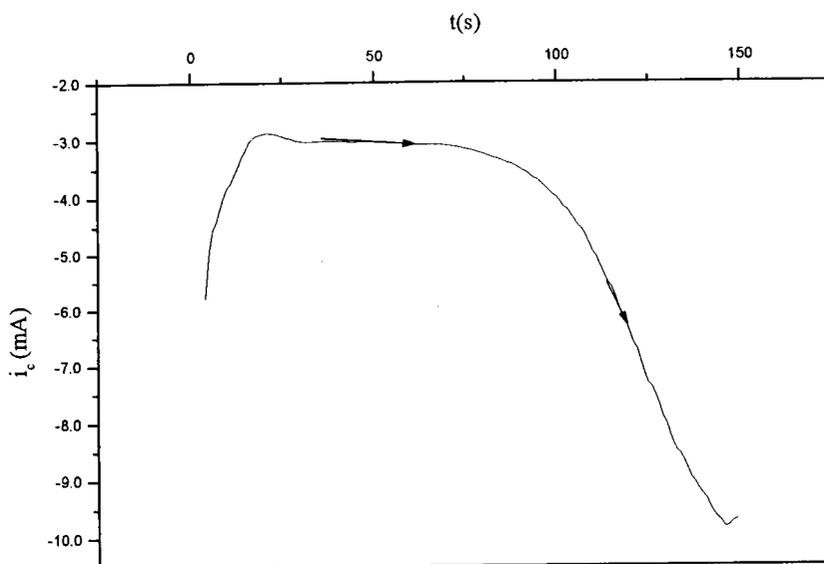


Figure 7.3 : Suivi chronoampérométrie d'une solution de $[\text{Bi}^{+III}] = 10^{-1}\text{M}$ dans $[\text{HNO}_3] = 0.1\text{M}$
 $\varnothing_{\text{pores}}=120\text{ nm}$, $e=20\mu\text{m}$, $d=6 \cdot 10^8\text{ pores/cm}^2$, $S_{\text{active}}=0.034\text{cm}^2$

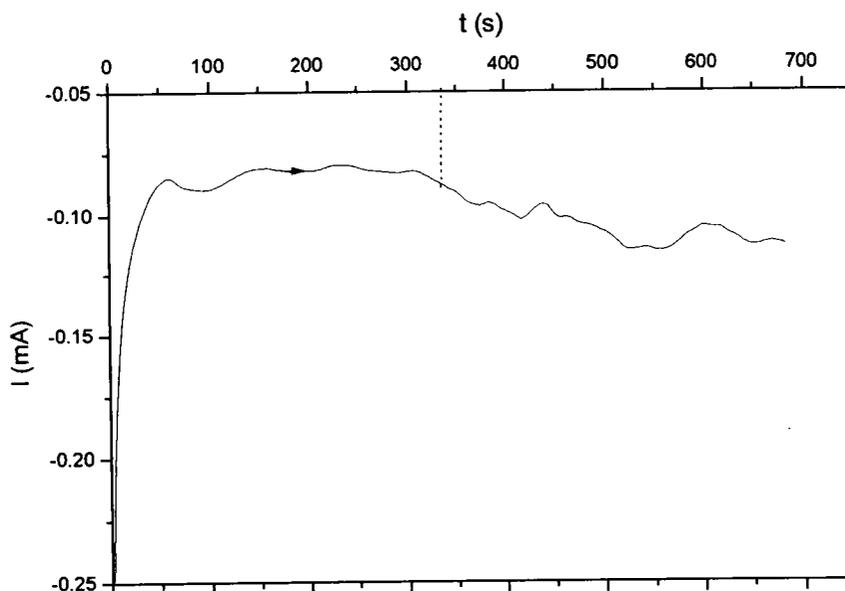


Figure 7.4 : Suivi chronoampérométrie d'une solution de $[\text{Bi}^{+3}]=10^{-2}\text{M}$ $[\text{HNO}_3]=0.5\text{M}$
 $\varnothing_{\text{pores}}=120\text{ nm}$, $e=10\mu\text{m}$, $d=6 \cdot 10^8\text{ pores/cm}^2$, $S_{\text{active}}=8.5 \cdot 10^{-3}\text{cm}^2$

influence	Milieu	[Bi ³⁺]	∅ (nm) pores	e (µm) pores	Densité (/cm ²)	S _{active} (cm ²)	E _{imposé} ou E _{limposé}	i _{palier lu} ou E _{palier}	t _{remli.} (s)	Q _{rempli.} (mC)	Q _{théo.} (mC)	% pores remplis	S _{déposé} (cm ²)	J (A/dm ²)
Concentration [Bi ³⁺]	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻² M	120	10	6 10 ⁸	8.5 10 ⁻³	-200 mV/E.C.S.	-0.08 mA	350	32	116	28%	2.72 10 ⁻³	-3
	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	120	10	6 10 ⁸	8.5 10 ⁻³	-200 mV/E.C.S.	-1.17 mA	50	136	116	117%	9.96 10 ⁻³	-12
Electrolyte	[EDTA]=0.25M [HT]=0.11M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	0.034	-800 mV/E.C.S.	-2.0 mA	64	150	926	16.2%	5.508 10 ⁻³	-36
	[HCl]=1M [NaCl]=4M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	0.034	-280 mV/E.C.S.	-1.8 mA	240	443	926	47.8%	0.01625	-11
	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	0.034	-200 mV/E.C.S.	-3.0 mA	88	289	926	31.2%	0.0106	-28
Paramètres électrochimiques	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	8.5 10 ⁻³	-200 mV/E.C.S.	-1.09 mA	160	180	231	78%	6.64 10 ⁻³	-16.4
	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	8.5 10 ⁻³	-70 mV/E.C.S.	-0.09 mA	550	53	231	23%	1.96 10 ⁻³	-4.6
	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	8.5 10 ⁻³	-0.1 mA	-69 mV/E.C.S.	800	80	231	35%	2.98 10 ⁻³	-3.36
∅ pores	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	300	10	1 10 ⁸	8.5 10 ⁻³	-70 mV/E.C.S.	-0.25 mA	360	92	120.5	76%	6.747 10 ⁻³	-3.7

Tableau 7.3 : Expérimentations menées

La seconde raison est l'obtention de taux de remplissage plus faible. Ce pourcentage s'élève à 28% pour une solution 10^{-2} M alors qu'il est de l'ordre de 100% pour une solution dix fois plus concentrée. Ce faible pourcentage a pour conséquence une grande différence dans les densités de courant estimées à -3 et -12 A/dm² respectivement pour la solution 10^{-2} M et 10^{-1} M. Nous avons alors décidé de réaliser nos dépôts uniquement à partir de solution de 10^{-1} M.

*** Influence de la composition de l'électrolyte**

Pour des conditions de déposition identiques, le milieu chlorure s'avère plus favorable d'un point de vue remplissage des pores. En effet, ce pourcentage atteint 47.8% alors qu'en milieu nitrique, il est de l'ordre de 31% et il chute à 16% pour un dépôt en milieu EDTA, acide tartrique. Par contre, la prise en compte de la densité de courant modifie le classement des électrolytes. Le milieu nitrique est caractérisé par une densité de courant de -28 A/dm² se situant entre celle du milieu chlorure -11 A/dm² et celle de l'EDTA HT -36 A/dm². Ainsi les fils croissent plus vite dans ce dernier milieu, très complexant. Nous pouvons remarquer d'autre part que les valeurs de densité de courant sont beaucoup plus élevées que celles obtenues lors de l'étude analytique en régime de diffusion stationnaire (tableau 7.4).

Milieu	Dans les pores			Sur disque d'argent stationnaire		
	i_{palier} (mA)	$S_{\text{dépôt}}$ (cm ²)	J (A/dm ²)	i_{palier} (mA)	$S_{\text{dépôt}}$ (cm ²)	J (A/dm ²)
[EDTA]=0.25M [HT]=0.11M	-2.0	$5.508 \cdot 10^{-3}$	-36	-0.0102	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$-5.2 \cdot 10^{-3}$
[HCl]=1M [NaCl]=4M	-1.8	0.01625	-11	-0.008	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$-4.1 \cdot 10^{-3}$
[HNO ₃]=0.5M	-3.0	0.0106	-28	-0.0078	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$-4.0 \cdot 10^{-3}$

Tableau 7.4 : Comparaison entre les densités de courant dans les pores et celles sur disque d'argent stationnaire

Cette valeur pourrait être amoindrie si on considère la surface de déposition comme celle de la surface active totale, c'est-à-dire que l'électrodéposition s'effectue dans tous les pores et non au nombre de pores totalement remplis. En effet, nous obtiendrions des valeurs de densité de courant comprises entre -6 et -9 A/dm². Ces valeurs restent malgré tout très élevées et elles laissent supposer que de très grandes valeurs de chute ohmique de tension

apparaissent lors de l'électrodéposition dans les pores de la membrane. Cette constatation a été faite également par L. Wang [85-86] qui a remarqué que les vitesses de déposition de nickel et de cuivre étaient plus grandes dans les membranes que sur un support en forme de disque plan. Il s'ensuit que les potentiels de déposition que nous avons appliqués ne correspondent donc pas à ceux qui sont réellement imposés au fond des pores.

*** Influence du potentiel de déposition**

De manière générale, le potentiel appliqué se situe approximativement au centre du palier de diffusion, situation permettant a priori un approvisionnement constant de la matière à l'électrode. Toutefois, nous avons également étudié un potentiel se situant au début de la vague de réduction ($-70 \text{ mV}_{/E.C.S.}$). Si la valeur du courant observé est dix fois plus faible que celle enregistrée pour un potentiel de $-200 \text{ mV}_{/E.C.S.}$, le temps de déposition n'est toutefois pas dix fois plus important. Cela a pour conséquence une baisse du taux de remplissage (23% au lieu de 78%) et de la densité de courant (-4.6 A/dm^2 au lieu de -16 A/dm^2) et de manière logique, une vitesse de croissance plus basse pour une électrodéposition conduite à $-70 \text{ mV}_{/E.C.S.}$.

*** Influence du mode de synthèse**

Nous avons réalisé la synthèse de fils de bismuth à partir d'un mode de synthèse intensiostatique. Nous avons imposé la valeur du courant que nous avons obtenu lors de l'électrodéposition du bismuth, en milieu nitrique, à $-70 \text{ mV}_{/E.C.S.}$. La figure 7.5 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps de déposition que nous avons observé. Ce comportement s'est avéré reproductible. Nous avons remarqué que la valeur du potentiel enregistré dans les pores est de -69 mV , correspondant à la valeur attendue.

Nous avons constaté grâce à différentes observations de la surface de la membrane à différents temps de déposition que l'émergence du dépôt de la membrane coïncide avec l'augmentation du potentiel vers des plus hautes valeurs. Nous pouvons alors supposer que la baisse de chute ohmique apparaît lorsque le dépôt sort des pores et croît dans un espace à trois dimensions. Le pourcentage de pores remplis que nous avons estimé est alors de 35%, cette valeur étant défavorable à un bon taux de remplissage. La valeur de densité de courant, de -3.4 A/dm^2 , permet de dire que la croissance de déposition s'est faite lentement.

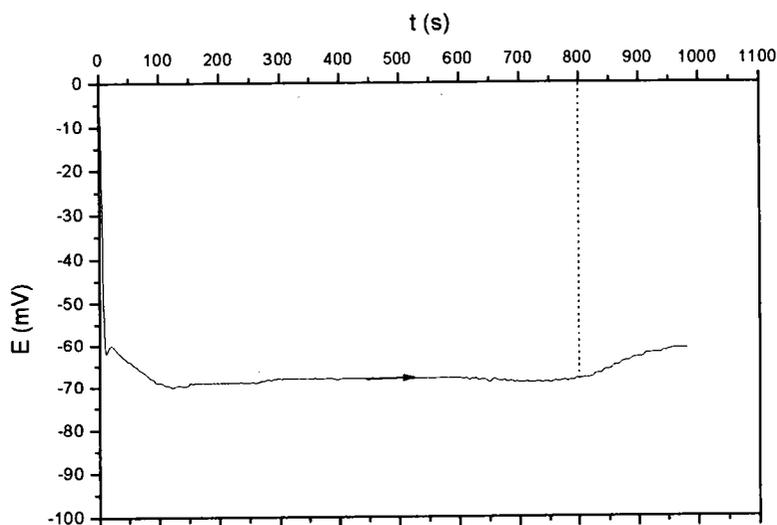


Figure 7.5 : Suivi chronopotentiométrique d'une solution de

$[\text{Bi}^{+\text{III}}] = 10^{-1}\text{M}$ $[\text{HNO}_3] = 0.1\text{M}$ en imposant -0.1 mA

$\varnothing_{\text{pores}}=120\text{ nm}$, $e=20\mu\text{m}$, $d=6 \cdot 10^8\text{ pores/cm}^2$, $S_{\text{active}}=8.5 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2$

*** Influence d'un tensioactif**

Nous avons également réalisé des synthèses électrochimiques de bismuth à partir de solutions dans lesquelles nous avons ajouté du glycérol. Nous avons choisi d'utiliser ce tensioactif car Chien [96-97] mentionnait son utilisation pour électrodéposer le bismuth dans les pores. Aucune différence au niveau électrochimique n'a été révélée.

Le comportement électrochimique permet d'apprécier le taux de remplissage des pores mais pas la qualité cristalline des dépôts formés. Des caractérisations ont été alors réalisées pour observer l'influence des paramètres chimiques et électrochimiques sur la morphologie, l'orientation des fils et les propriétés de transport des fils électrodéposés.

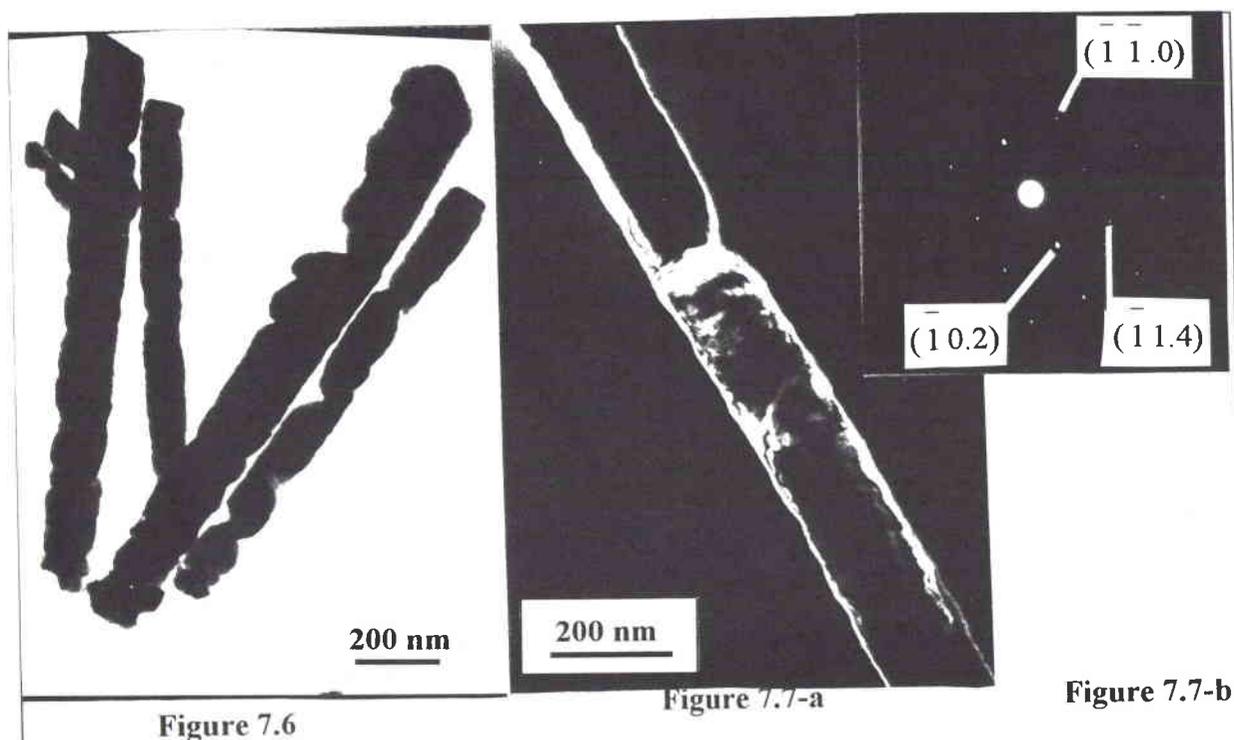
V. Etude de la morphologie et de l'état cristallin des fils électrodéposés.

La présence d'un dépôt de bismuth, dans les pores de la membrane, se manifeste par la présence d'une coloration noire au niveau de la zone de déposition. Une coloration plus ou moins marquée est observée suivant le taux de remplissage des pores.

* Les images en champ clair, prise par microscopie électronique par transmission montrent une différence de morphologie entre les fils électrodéposés à partir d'une solution de

concentration en bismuth (III) 10^{-2}M (figure 7.6) et 10^{-1}M (figure 7.7-a) en milieu nitrique. En effet, à partir d'une solution 10^{-1}M , les fils présentent des surfaces lisses et le diamètre de chaque fil est homogène le long de sa longueur avec par endroit des étranglements. Cet étranglement délimite de chaque côté deux monocristaux (figure 7.7-b). Par contre, pour les fils formés à partir d'une solution 10^{-2}M , le diamètre, le long du fil, n'est pas homogène et il y a de nombreux étranglements. La formation des fils dans ces conditions est perturbée. La taille des grains, monocristallins, est beaucoup plus petite. Dans les deux cas, nous avons à faire à des échantillons polycristallins mais les fils électrodéposés à partir d'un milieu 10^{-1}M sont mieux formés que ceux synthétisés en solution de 10^{-2}M .

Nous avons constaté, après de nombreuses observations, effectuées sur différents dépôts, que l'aspect des têtes de débordement pouvait donner une indication sur l'aspect du dépôt dans les pores. En effet, nous pouvons voir sur la figure 7.8 et 7.9 des têtes de débordement provenant d'un dépôt formé respectivement à partir de la solution 10^{-2}M et 10^{-1}M . Nous remarquons que les têtes de débordement sur la figure 7.8 présentent une forme plus dendritique que celles de la figure 7.9, où les cristaux sont plus compacts. La figure 7.10 montre les fils de bismuth dans la membrane et les têtes de débordement.



Influence de la concentration en bismuth sur les fils formés en milieu $[\text{HNO}_3]=0.5\text{M}$
 $(\varnothing_{\text{pores}}=120\text{ nm}, e=10\mu\text{m}, d=6 \cdot 10^8\text{ pores/cm}^2, E_{\text{imp.}}=-200\text{ mV/E.C.S.})$

Figure 7.6 (MET, champ clair) : $[\text{Bi}^{+III}]=10^{-2}\text{M}$

Figure 7.7-a (MET, champ sombre) : $[\text{Bi}^{+III}]=10^{-2}\text{M}$

Figure 7.7-b (MET) : cliché de diffraction électronique

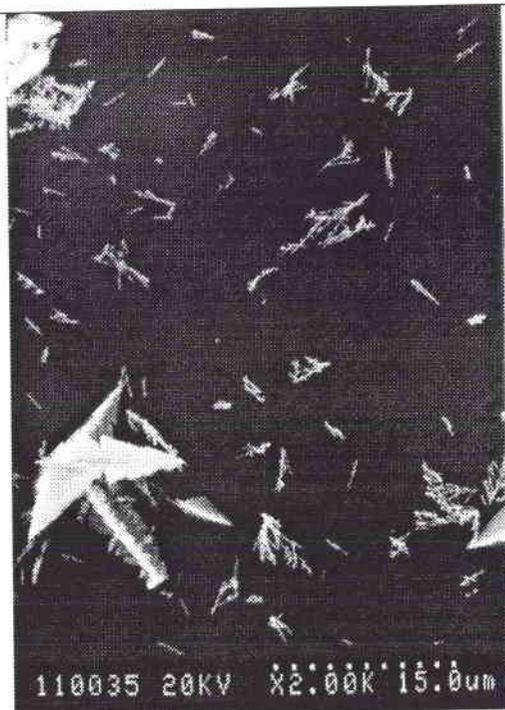


Figure 7.8 :

Fils + têtes de Bi⁰ électrodéposés à partir de
 $[Bi^{+III}] = 10^{-2} M$ $[HNO_3] = 0.5 M$
 $\varnothing_{pores} = 120 \text{ nm}$, $e = 10 \mu m$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$
 $E_{imp.} = -200 \text{ mV/E.C.S.}$

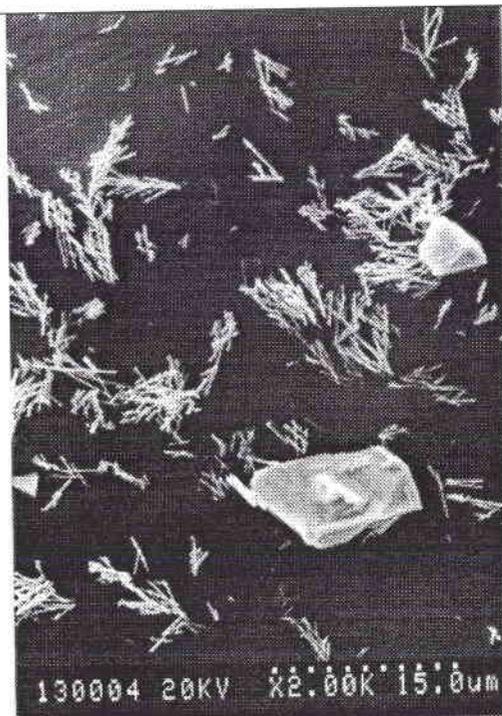


Figure 7.9 :

Fils + têtes de Bi⁰ électrodéposés à partir de
 $[Bi^{+III}] = 10^{-1} M$ $[HNO_3] = 0.5 M$
 $\varnothing_{pores} = 120 \text{ nm}$, $e = 10 \mu m$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$
 $E_{imp.} = -200 \text{ mV/E.C.S.}$

* L'observation, par microscopie à balayage, montre que la morphologie des fils électrodéposés à partir d'un milieu chlorure, nitrique ou EDTA HT est identique. La figure 7.11 montre un exemple d'aspect de fils observés. Ils présentent une forme colonnaire, parfaitement bien définie. Par contre, les images obtenues par microscopie électronique à transmission nous permettent de mieux décrire le processus de cristallisation des fils. Les fils électrodéposés à partir d'un milieu EDTA HT présentent les mêmes caractéristiques que ceux formés à partir d'un milieu nitrique (figure 7.7-a). Les morceaux de fils observés (2 à 10 μm) sont constitués de plusieurs monocristaux séparés par des étranglements. Par contre, pour les fils électrodéposés à partir d'un milieu chlorure (figure 7.12), les morceaux de fils observés présentent des successions de monocristaux de longueur importante, suivi de cristaux moins longs en position oblique. La croissance semble plus complexe dans ce milieu.

* L'observation des fils électrodéposés sous un potentiel de -70 mV/E.C.S. (figure 7.13), à partir d'une image en champ sombre (MET), montre que les fils ne présentent plus

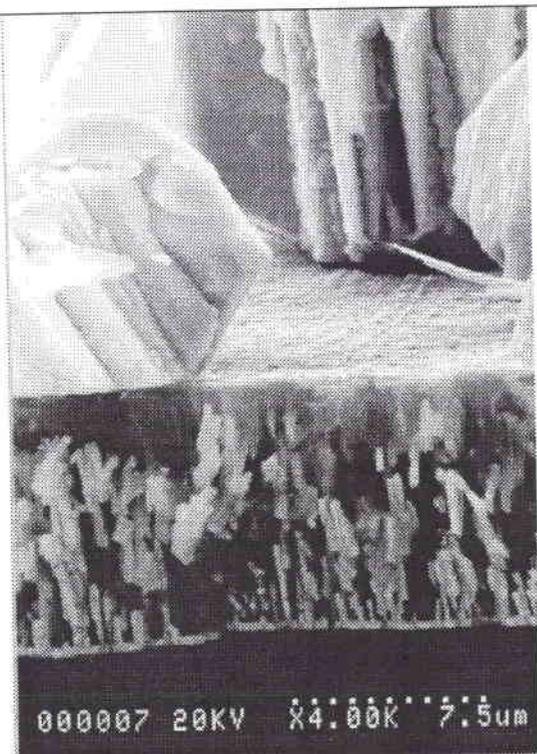


Figure 7.10 : MEB

Fils + têtes de Bi⁰ dans la membrane
 $[Bi^{+III}] = 10^{-1} M$ $[HNO_3] = 0.5 M$
 $\varnothing_{pores} = 120 \text{ nm}$, $e = 10 \mu m$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$
 $E_{imp.} = -200 \text{ mV/E.C.S.}$

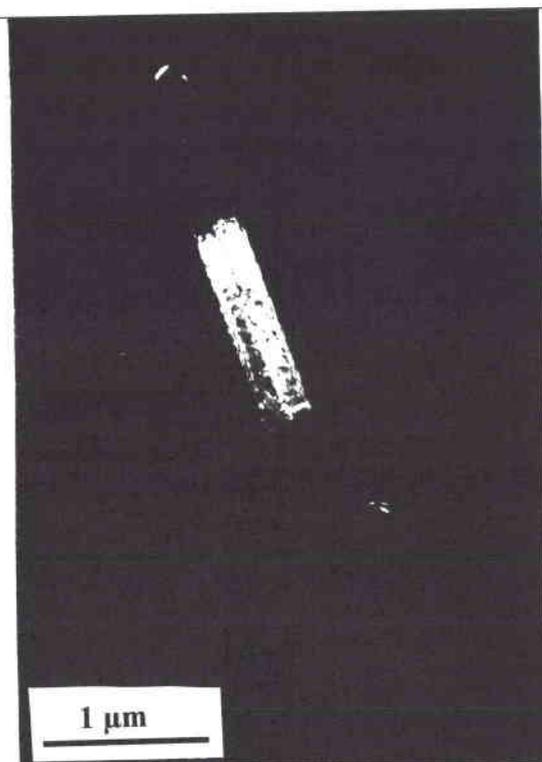
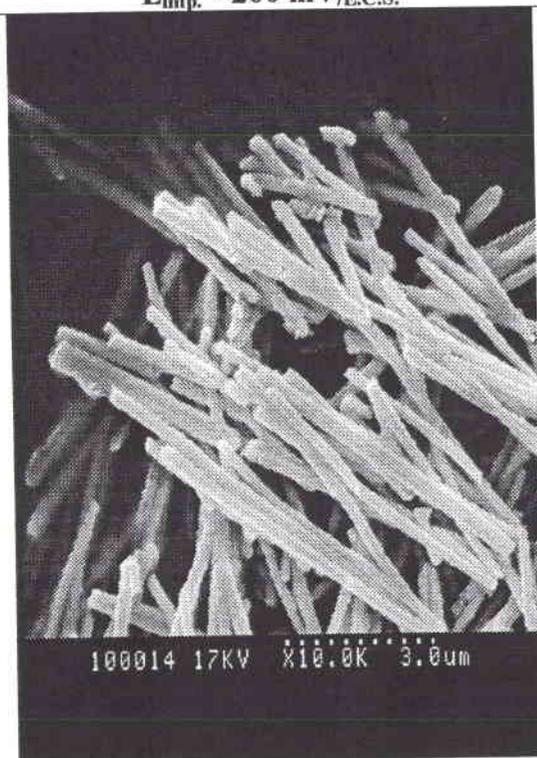


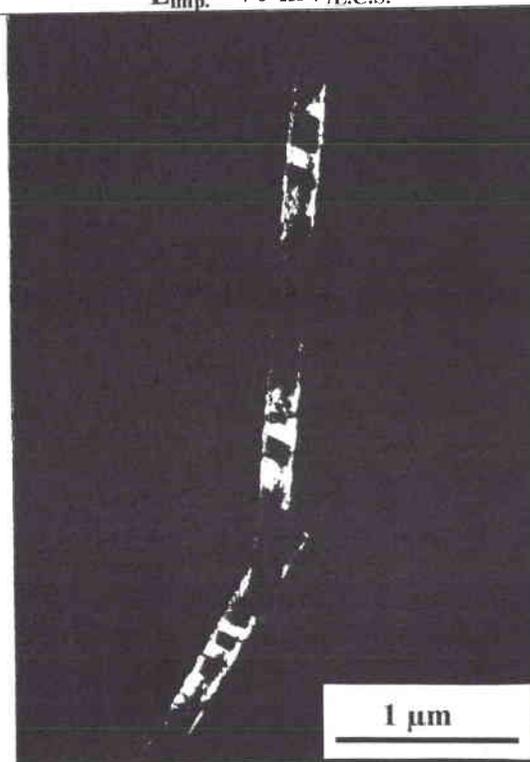
Figure 7.13 (MET, champ sombre) :

Fils de Bi⁰ à partir d'une solution
 $[Bi^{+III}] = 10^{-1} M$ $[HNO_3] = 0.5 M$
 $\varnothing_{pores} = 120 \text{ nm}$, $e = 20 \mu m$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$
 $E_{imp.} = -70 \text{ mV/E.C.S.}$



Fils Bi⁰ formés à partir d'une solution de
 $E_{imp.} = -280 \text{ mV/E.C.S.}$

Figure 7.11 : MEB



$[Bi^{+III}] = 10^{-1} M$ $[HCl] = 1 M$ $[NaCl] = 4 M$
 $\varnothing_{pores} = 120 \text{ nm}$, $e = 20 \mu m$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$
Figure 7.12 : MET champ sombre

d'étranglement, contrairement à ceux électrodéposés à -200 mV. Les morceaux de fils observés sont plus longs, $10\ \mu\text{m}$ au lieu de 2 à $5\ \mu\text{m}$. Les parties monocristallines sont également plus longues. Bien que la densité de courant estimée pour ce dépôt soit une des plus faibles que nous ayons rencontré, lors de nos études, signifiant une vitesse de croissance extrêmement lente des fils dans les pores, nous constatons que ces fils possèdent un meilleur aspect cristallin que dans les autres expériences. Il semble qu'une vitesse de croissance lente soit favorable et le fait d'imposer un potentiel d'électrodéposition très haut en potentiel et non situé sur le palier de diffusion semble donner des conditions de déposition satisfaisante.

* L'observation des fils, électrodéposés sous un potentiel de $-70\ \text{mV}_{/E.C.S.}$ de diamètre $300\ \text{nm}$, n'a pu être effectuée que par microscopie électronique à balayage (figure 7.14). La morphologie de ces fils ressemble à celle observée pour les fils formés à $-70\ \text{mV}$ à partir d'une membrane dont le diamètre des pores était de $120\ \text{nm}$. Ils présentent une forme parfaitement rectiligne sans étranglement. La longueur des fils observée est de $7\ \mu\text{m}$, pratiquement la totalité des fils électrodéposés, puisque la hauteur des pores est de $10\ \mu\text{m}$. Deux suppositions peuvent être envisagées soit les fils sont de meilleure qualité cristalline soit ils sont moins fragiles puisqu'ils ont un diamètre trois fois plus gros.

En mesurant les diamètres de ces fils, sur les photos MEB, nous nous apercevons que ceux-ci sont de l'ordre de $450\ \text{nm}$, donc beaucoup plus gros que le diamètre des pores que nous avons déterminé à la surface de la membrane ($300\ \text{nm}$). Il semble alors que le bismuth pousse les parois de la membrane pour croître. La détermination des diamètres des fils électrodéposés dans des pores de diamètres $120\ \text{nm}$ a également révélé que le diamètre des fils étaient plus gros que celui des pores. En effet, nous avons mesuré des diamètres de $160\ \text{nm}$.

La figure 7.15 montre l'aspect des têtes de débordement. Ces têtes sont formées de cristaux présentant de très faibles aspérités sur leur surface. D'après nos considérations, nous pensons alors que les fils électrodéposés sont de bonne qualité cristalline.

Donc l'électrodéposition de fils de bismuth sous un potentiel de $-70\ \text{mV}$ dans des pores de $300\ \text{nm}$ semble être favorable à la croissance de fil de bonne qualité cristalline. La vitesse de croissance est également ici un facteur favorable puisque celle ci est très lente.

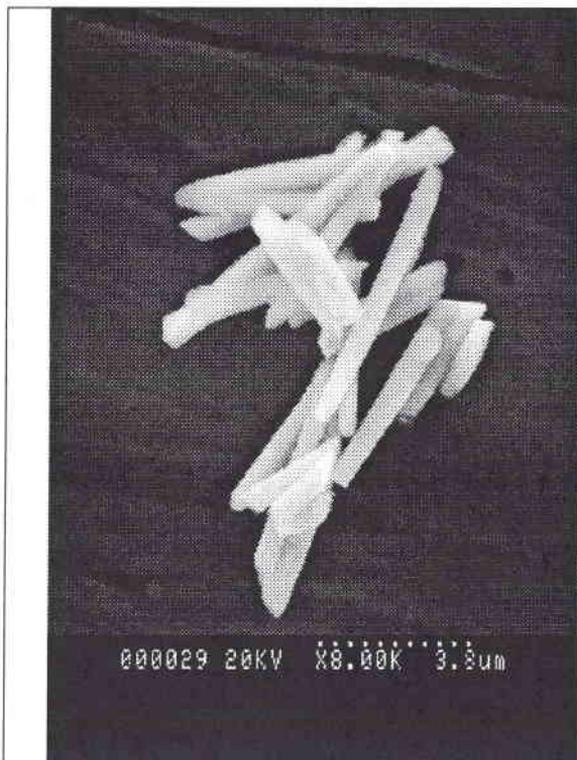


Figure 7.14 :
Fils libérés de leur matrice

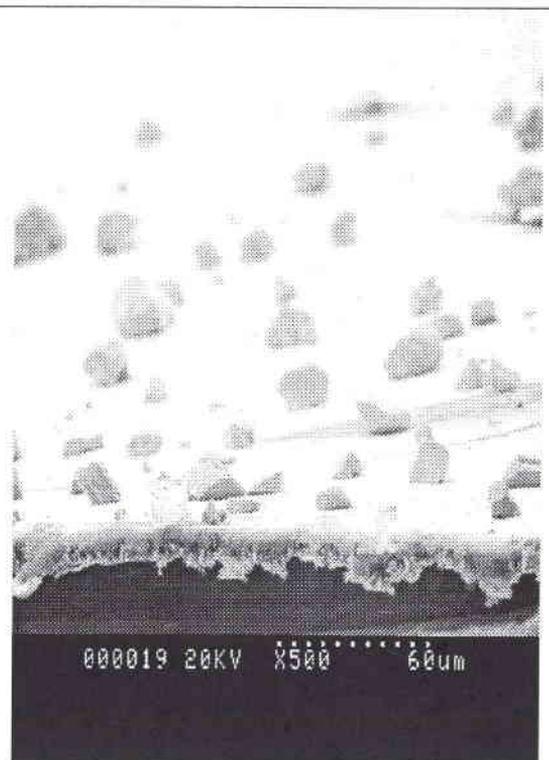


Figure 7.15 :
Têtes de débordement sur la membrane

**Fils Bi⁰ formés à partir d'une solution de [Bi³⁺]=10⁻¹M [HNO₃]=0.5M
E_{imp.}=-70 mV/E.C.S. Ø_{pores}=300 nm, e=10µm, d=1 10⁸ pores/cm²**

En conclusion, il ressort que la formation de fils de bonne qualité cristalline semble apparaître pour des solutions dont la concentration en bismuth est élevée (10⁻¹M). Par contre, nous observons une différence de cristallisation, par MET, entre les fils électrodéposés en milieu chlorure et ceux formés en milieu nitrique ou EDTA HT. Il semble que ces derniers soient des milieux plus favorables. En imposant un potentiel de -70 mV/E.C.S., au lieu de -200 mV, nous avons constaté que les fils étaient de meilleure qualité cristalline, la vitesse de croissance des fils est très lente. Cette dernière constatation est en opposition à celle faite précédemment. Nous pensons qu'une vitesse de croissance faible est favorable à une bonne cristallisation puisque cela induit des densités de courant faibles, d'après Fischer [67].

Remarque :

Afin de déterminer le taux de remplissage des pores, nous avons observé les surfaces des membranes, après électrodéposition, par microscopie électronique à balayage. Ces observations ont montré que, pour des taux de remplissage et des vitesses de croissance

élevées, il y avait peu de fils qui se trouvaient à la surface de la membrane. Par contre, pour des vitesses de croissance très lentes et des taux de remplissage pourtant faibles, on observe un très grand nombre de fils affleurant la surface de la membrane. Ceci nous laisse supposer que lorsque les vitesses de croissance sont rapides, tous les fils ne poussent pas à la même vitesse dans les pores. Pour des vitesses d'électrodéposition plus lentes, il semble qu'il y ait une uniformité au niveau des vitesses de croissance dans tous les pores.

Nous pouvons également remarquer que nos estimations de pourcentage de pores remplis sont également entachés d'erreur par le fait que le diamètre des fils ne correspond pas à celui des diamètres des pores. Il y a alors plus de matière engagée lors du processus de synthèse et donc une quantité de coulombs théoriquement engagés possible plus élevée.

VI. Etude de la direction de croissance des fils électrodéposés

Dans le tableau 7.5, nous avons regroupé les résultats de l'étude de texture effectuée sur des fils électrodéposés dans différentes conditions.

* Nous constatons que les fils électrodéposés à partir d'un milieu chlorure et EDTA HT présentent la même texture. Les plans $\{10.4\}$ et $\{11.0\}$ s'orientent parallèlement au substrat (figure 7.16). Si les plans $\{10.4\}$ sont parallèles au substrat, il doit y avoir une couronne à 63° sur la figure de pôle $\{10.4\}$ et une couronne à 58° sur la figure de pôle $\{11.0\}$. De même, si les plans $\{11.0\}$ sont parallèles au substrat, une couronne doit apparaître à 60° sur la figure de pôle $\{11.0\}$ et à 58° sur la figure $\{10.4\}$. Il est donc difficile de distinguer ces deux textures par la position des couronnes. Seule l'importance des densités des normales des couronnes permet de privilégier l'une ou l'autre des textures. Il s'avère que la couronne à 60° sur la figure de pôle $\{11.0\}$ est plus intense que celle se trouvant sur la figure $\{10.4\}$. Cela signifie que la texture $\{10.4\}$ est plus marquée que celle des plans $\{11.0\}$.

* Les fils électrodéposés en milieu nitrique, sous un potentiel de $-200 \text{ mV}_{/E.C.S.}$, présentent une texture différente de celles obtenues pour les fils formés en milieu chlorure et EDTA HT. Les cristallites disposent les plans $\{01.2\}$ et $\{10.4\}$ parallèlement au substrat, privilégiant légèrement une orientation vis à vis des plans $\{01.2\}$

Influence	Milieu	[Bi ^{+III}]	∅ (nm) pores	e (μm) pores	Densité (/cm ²)	E _{imposé} mV/E.C.S.	Texture
Electrolyte	[EDTA]=0.25M [HT]=0.11M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	-800	{10.4} et {11.0} marquée peu marquée
	[HCl]=1M [NaCl]=4M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	-280	{10.4} et {11.0} marquée peu marquée
	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	-200	{01.2} et {10.4} très marquée marquée
Paramètres électrochimiques	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	-70	{11.0} fortement marquée et {10.4} marquée
∅ pores	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	300	10	1 10 ⁸	-70	multiple

Tableau 7.5 : Texture des fils de bismuth électrodéposés

Il semble alors que l'électrodéposition des fils de bismuth soit influencée par le milieu électrolytique et en particulier par l'effet de complexation et non par le caractère acide du milieu. Pourtant, nous avons remarqué, lors de l'étude de l'état cristallin et de la vitesse de croissance de ces fils une similitude entre le milieu nitrique et chlorhydrique. Donc ce qui semble primer ici, c'est le caractère complexant de l'électrolyte. Une étude par microscopie électronique par transmission sur les fils électrodéposés à partir d'un milieu nitrique et EDTA HT a montré que les monocristaux se trouvant de chaque côté des étranglements (figure 7.7) présentaient la même orientation et que la direction de croissance des fils serait probablement suivant la direction [11.0]_h, donc suivant des plans (11.0)_h parallèles au substrat. Cette orientation corrèle celle observée lors de l'étude de la texture. Par contre, l'étude, réalisée par microscopie électronique par transmission, sur les fils électrodéposés à partir du milieu chlorure n'a pas révélée de plans perpendiculaires à l'axe de croissance du fil mais elle a montré que les fils étaient constitués de plusieurs accolés de cristaux possédant des orientations différentes (figure 7.12).

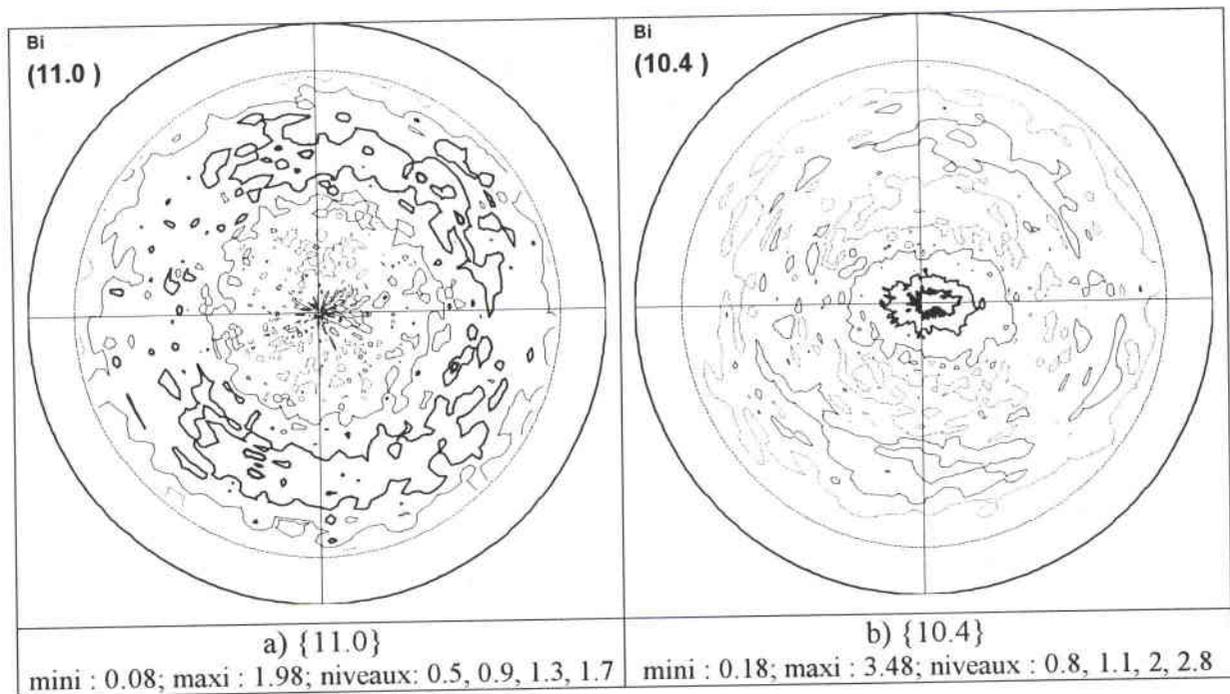


Figure 7.16 : Texture en milieu chlorure



$\varnothing_{pores} = 120 \text{ nm}$, $e = 20 \mu m$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$, $E_{impos\acute{e}} = -200 \text{ mV/E.C.S.}$

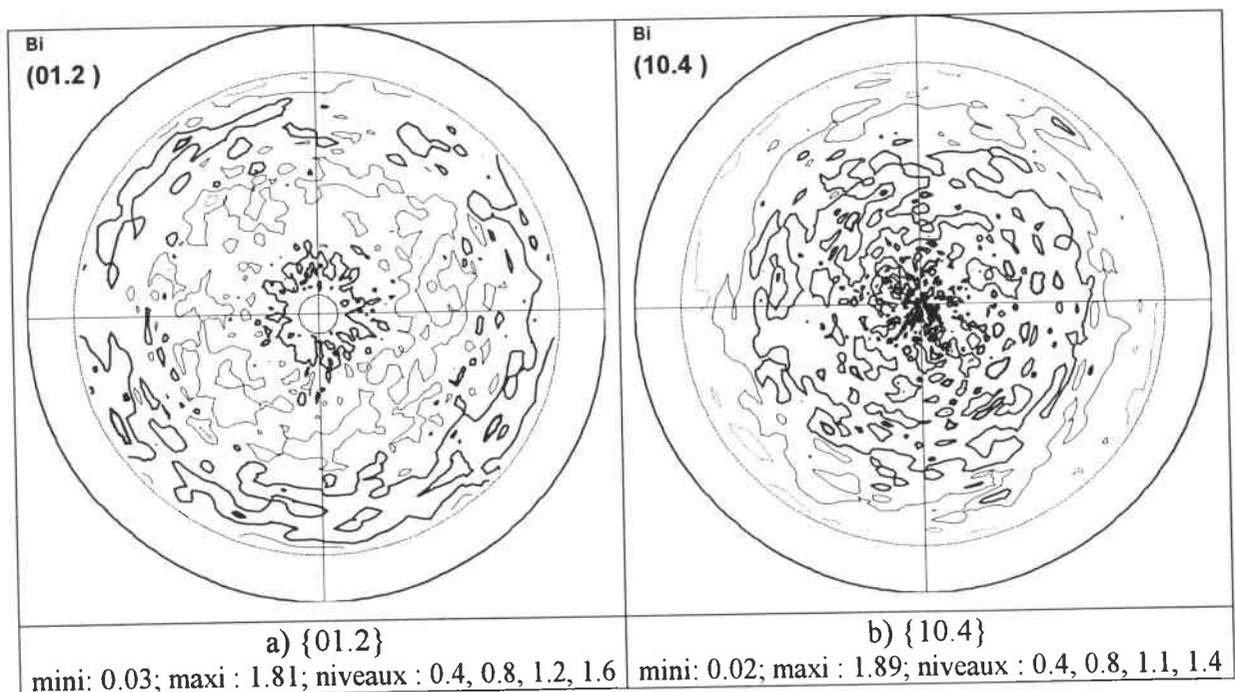


Figure 7.17 : Texture en milieu nitrique



$\varnothing_{pores} = 120 \text{ nm}$, $e = 20 \mu m$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$, $E_{impos\acute{e}} = -200 \text{ mV/E.C.S.}$

* En modifiant le potentiel de dépôt des fils de bismuth électrodéposé à partir du milieu nitrique, on modifie la texture des fils. En effet, sous un potentiel de $-200 \text{ mV}_{/E.C.S.}$, ce sont les plans $\{01.2\}$ (majoritaires) et $\{10.4\}$ qui sont parallèles au substrat alors qu'en imposant $-70 \text{ mV}_{/E.C.S.}$, ce sont les plans $\{11.0\}$ et $\{10.4\}$ (figure 7.18).

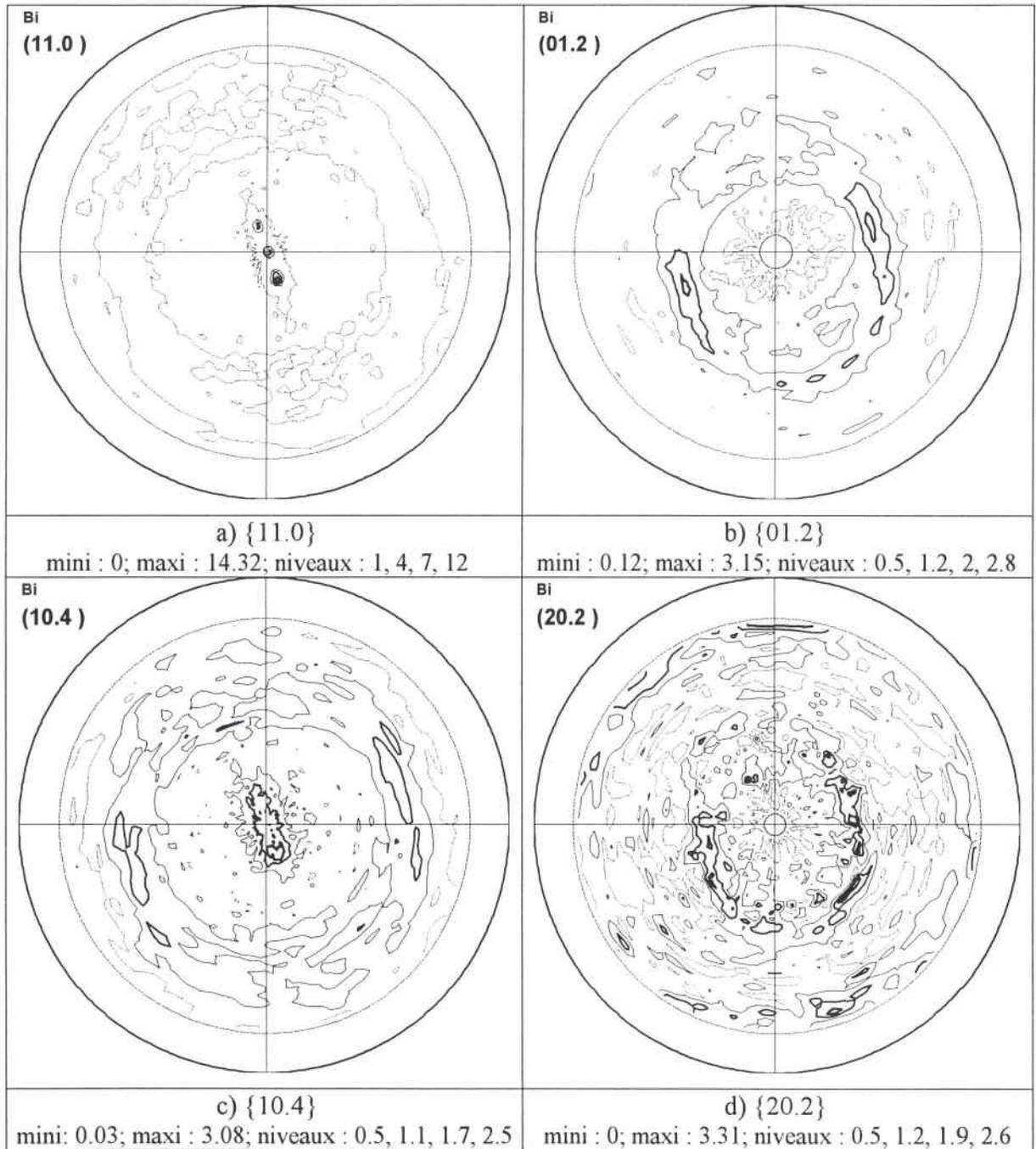


Figure 7.18 : Texture en milieu nitrique

$[\text{Bi}^{+III}] = 10^{-1} \text{ M}$ $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$
 $\varnothing_{\text{pores}} = 120 \text{ nm}$, $e = 20 \mu\text{m}$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$, $E_{\text{imposé}} = -70 \text{ mV}_{/E.C.S.}$

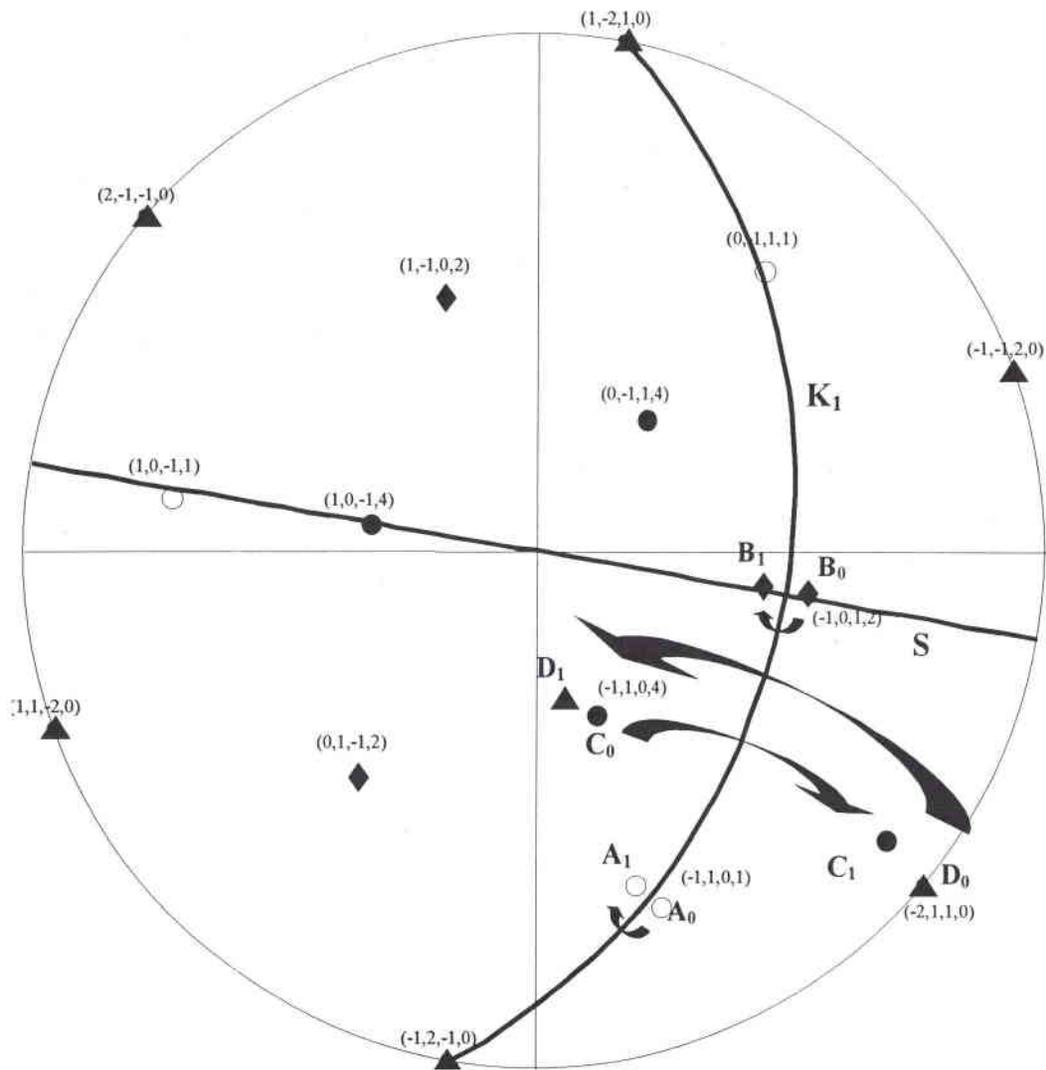
Nous constatons que l'orientation par rapport aux plans $\{11.0\}$ parallèles au substrat est fortement marquée car les densités des normales au plans $\{11.0\}$ sont très importantes au centre de la figure de pôles $\{11.0\}$ et la position de couronne sur les autres figures de pôles est très marquée. L'orientation des cristallites par rapport aux plans $\{10.4\}$ existe mais cette orientation est moins observée. Nous pouvons remarquer sur la figure de pôles $\{11.0\}$ que l'orientation des plans ne se caractérise pas par une seule orientation de plans strictement parallèles au substrat mais également par la présence de deux taches autour de la tache centrale, à environs 13° du centre. Cela signifie qu'une partie des plans $\{11.0\}$ n'est pas strictement parallèles au substrat mais que la normale à ces plans forme un angle de 13° par rapport à la normale au substrat. Ce décalage de 13° est observé sur la position des couronnes des autres figures de pôles. Cette remarque a été confirmée lors de l'étude de ces fils par microscopie électronique par transmission.

* Lorsque l'on augmente le diamètre des pores, les fils ne présentent plus d'orientation préférentielle, n'importe quel plan peut être parallèle au substrat.

* Nous avons remarqué que la texture des fils dans les pores, de diamètre 120 nm, est caractérisée par une double texture. Parmi les deux familles de plans rencontrés, les plans de la famille $\{10.4\}$ sont toujours présents. La deuxième orientation peut être donnée par les plans $\{01.2\}$ ou $\{11.0\}$.

Les plans $(01.2)_h$ correspondent aux faces (200) dans le rhomboèdre à faces centrées.

La majorité des textures observées est celle de la double texture $\{10.4\}$ et $\{11.0\}$. Or si on regarde les plans qui caractérisent les plans de macle du bismuth, on s'aperçoit que le plan $\{10.4\}$ est le plan de macle (K_1) et le plan $\{11.0\}$, le plan de cisaillement. La figure 7.19 montre le changement de direction des pôles 10.4, 11.0, 01.2 et 10.1 après que ces plans aient subi un maclage par rapport au plan K_1 . Nous avons indiqué la trace du plan K_1 sur cette projection stéréographique et nous nommerons les positions A_0 , B_0 , C_0 et D_0 , la position respective des pôles 10.1, 01.2, 10.4 et 11.0 avant maclage et les positions A_1 , B_1 , C_1 et D_1 , après maclage. En annexe 10, nous avons représenté la projection stéréographique complète après maclage, c'est-à-dire en mettant la trace des trois plans K_1 ainsi que tous les changements de directions des normales de tous les plans se trouvant sur la projection avant et après maclage.



- ▲ (11.0) point D
- (10.4) point C
- ◆ (01.2) point B
- (10.1) point A

Figure 7.19: Projection stéréographique permettant d'expliquer le changement de directions des normales après maillage

Nous remarquons alors que la position des pôles 01.2 et 10.1 change peu avant et après maillage (A_0 à A_1 et B_0 à B_1). Par contre, celle des pôles 10.4 et 11.0 change après maillage. Nous pouvons noter que la position du pôle 10.4 après maillage (C_1) est très proche de celle de 11.0 avant maillage (D_0). De même, la position du pôle 11.0 après maillage (D_1) est proche de celle du pôle 10.4 avant maillage (C_0). Donc si le plan {10.4} est parallèle au substrat et qu'au cours de la croissance, le bismuth subit un maillage, les plans {10.4} ne sont plus parallèles au substrat, par contre, les plans {11.0} le deviennent. Donc le fait d'observer

ces deux plans parallèles au substrat dans la texture des fils nous permet de supposer qu'il y a maillage lors de la croissance des fils.

Lorsque l'on a une orientation par rapport aux plans $\{01.2\}$ parallèles au substrat, il est plus difficile de dire si la croissance des fils est influencé par le maillage car la différence d'orientation des normales aux plans $\{0.12\}$ se traduit par un élargissement des couronnes sur les figures de pôles (de B_0 à B_1).

A partir des observations MET, sur les fils électrodéposés à partir du milieu chlorure, la position oblique des plans et le fait de retrouver de façon alternative la même orientation des cristaux laissent penser que les fils croissent sous l'influence du maillage.

VII. Mesures de magnétorésistance

Les résultats des mesures de résistance et de magnétorésistance obtenus pour les différentes études menées sont regroupés dans le tableau 7.6.

Nous avons indiqué pour information les valeurs de résistance que nous avons mesurées, mais ces valeurs ne sont pas directement exploitables car nous ne connaissons pas le nombre de contacts effectués. Nous pouvons signaler toutefois que les valeurs de résistance varient entre 0.017 et 90 ohms ; les plus faibles valeurs étant obtenues pour les fils de gros diamètres.

Par contre, ce que l'on peut comparer, ce sont les rapports de résistance obtenus à 77K et 300K. Ce rapport nous permet de donner l'évolution de la résistance avec la température. Quel que soit l'échantillon, la résistance augmente lorsque la température diminue. Cette augmentation est pratiquement constante et elle est d'un facteur de 2 environ.

Nous avons montré dans le chapitre V que la résistance était inversement proportionnelle à la mobilité et à la densité de porteur. Cela signifie que, dans le cas des fils de bismuth, la variation de la résistivité correspond à une variation de la densité de porteurs ; la variation de la densité de porteur étant plus grande que celle de la mobilité.

Ce comportement n'est pas celui du bismuth massif puisque, pour du bismuth massif, la résistivité diminue lorsque la température diminue. Donc l'augmentation de la mobilité est plus importante que la diminution de la densité de porteur. En effet, le libre parcours moyen des porteurs est particulièrement élevé dans le bismuth et provoque une mobilité importante des porteurs de charge.

							Résistance (Ω)			Magnétorésistance (%) \perp à 1T		
influence	Milieu	[Bi ^{+III}]	\varnothing (nm) pores	e (μ m) pores	Densité (/cm ²)	E _{imp.} ou I _{imposé}	à 300K	à 77K	R _{77K} /R _{300K}	à 300K	à 77K	MR _{77K} /MR _{300K}
Electrolyte	[EDTA]=0.25M [HT]=0.11M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	-800 mV/E.C.S.	78	137.6	1.76	0.36	0.54	1.5
	[HCl]=1M [NaCl]=4M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	-280 mV/E.C.S.	29	47.5	1.64	0.65	0.88	1.35
	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	-200 mV/E.C.S.	91.2	184.8	2.03	3.09	5.84	1.89
Paramètres électrochimiques	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	-70 mV/E.C.S.	14.5	16.52	1.14	5.17	8.46	1.64
	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	120	20	6 10 ⁸	-0.1 mA	8.22	12.88	1.57	4.78	7.75	1.62
\varnothing pores	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	300	10	1 10 ⁸	-70 mV/E.C.S.	0.0168	0.0286	1.7	6.55	18.06	2.76
	[HNO ₃]=0.5M	10 ⁻¹ M	95	10	6 10 ⁹	-70 mV/E.C.S.	2.91	5.86	2.01	2.37	3.15	1.33

Tableau 7.6 : Mesures de résistances et de magnétorésistance

L'évolution de la résistance en fonction de la température dans les fils est inverse à celle du matériau massif. Dans les fils, la variation de la mobilité n'est plus un facteur prédominant. Les dimensions des fils doivent limiter, géométriquement, le parcours des porteurs de charge (paroi des fils). Les mesures de magnétorésistance apporteront des éclaircissements à cette hypothèse. En effet, la magnétorésistance est directement proportionnelle à la mobilité :

$$MR \propto \mu^2 \cdot B^2$$

La figure 7.20 montre un exemple de suivi de la résistance en fonction du champ magnétique que nous avons enregistré. Les courbes obtenues sont symétriques par rapport à l'axe des ordonnées, on peut donc être certain qu'elles ne sont pas entachées d'une mesure de résistance de Hall. L'augmentation de la résistance en présence d'un champ magnétique est normale puisqu'un effet Hall apparaît (chapitre V).

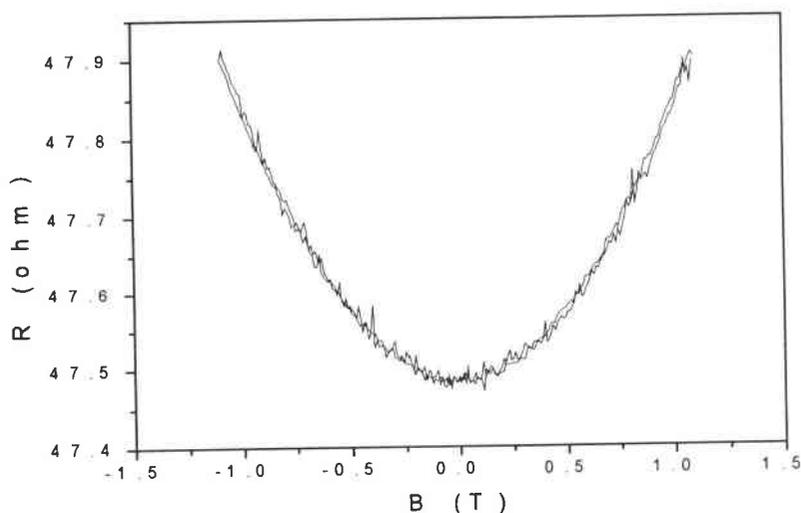
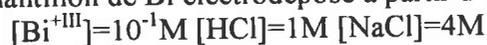


Figure 7.20 : Evolution de la résistance en fonction du champ magnétique (\perp) à 77K

Pour un échantillon de Bi électrodéposé à partir d'une solution



$\varnothing_{\text{pores}} = 120 \text{ nm}$, $e = 20 \mu\text{m}$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$, $E_{\text{imposé}} = -280 \text{ mV}_{/E.C.S}$

Les valeurs de magnétorésistance sont déterminées en effectuant le rapport suivant :

$$MR = \frac{R_{(B=1)} - R_{(B=0)}}{R_{(B=0)}}$$

Nous constatons que la magnétorésistance augmente lorsque la température diminue et ce, quel que soit l'échantillon. Cette augmentation est pratiquement constante puisque le rapport des magnétorésistances est d'environ 1.5. Ce rapport ne nous permet pas de conclure

sur l'évolution de la mobilité avec la température et donc sa qualité des fils mais il nous permet de dire uniquement qu'entre 300K et 77K, la mobilité augmente d'un facteur 1.22 :

$$\frac{\mu_{77K}}{\mu_{300K}} \propto \sqrt{\frac{MR_{77K}}{MR_{300K}}} \cong \sqrt{1.5} = 1.22$$

La mobilité des porteurs n'augmente pas de façon très marquée entre 300K et 77K. Par contre, ce qui est plus significatif, ce sont les valeurs magnétorésistances, puisqu'elles sont directement proportionnelles à la mobilité.

* Les valeurs de magnétorésistance, à 300K ou à 77K, déterminées pour de fils de bismuth électrodéposés à partir d'un milieu chlorure et EDTA, sont du même ordre de grandeur et sont nettement plus faibles que celles obtenues pour des fils formés à partir d'un milieu nitrique. La valeur de la magnétorésistance est 4 à 8 fois plus importante à 300K et 6 à 10 fois plus grande à 77 K. Il semble que les porteurs de charge aient plus de facilité à se mouvoir dans les fils électrodéposés à partir d'un milieu nitrique. Donc la synthèse de fils à partir d'un milieu non complexant est favorable à la croissance de fils de meilleure qualité cristalline. Nous avons remarqué une différence de texture entre les fils électrodéposés en milieu nitrique ou complexant, par contre, il semblait y avoir une similitude entre l'état cristallin des fils électrodéposés en milieu nitrique et EDTA HT.

* Les valeurs de magnétorésistance, à 300K ou à 77K, mesurées sur les fils électrodéposés à $-70 \text{ mV}_{/E.C.S.}$, sont plus importantes que celles obtenues sur des fils synthétisés à $-200 \text{ mV}_{/E.C.S.}$. Donc la mobilité des porteurs de charge est accrue dans les fils synthétisés à -70 mV , cela signifie une qualité cristalline supérieure des fils électrodéposés. L'étude de la morphologie et de l'état cristallin de ces fils avaient permis de faire la même conclusion ainsi que l'étude de la texture, puisque cette dernière a montré une texture très marquée de ces échantillons traduisant un meilleur état cristallin des fils électrodéposés. Les mesures physiques confirment l'amélioration de la qualité des fils pour une faible vitesse de croissance.

* Par contre, nous n'avons pas remarqué de véritable différence entre les valeurs de résistance et de magnétorésistance mesurées sur les fils électrodéposés à partir d'un mode intensiostatique et potentiostatique (pour des gammes de potentiel et de courant appliquées voisines).

* Les plus grandes valeurs de magnétorésistance sont obtenues pour des fils électrodéposés à partir d'une solution de bismuth en milieu nitrique sous un potentiel de $-70 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$ et pour des diamètres de pores de 300 nm. En effet, nous avons réussi à atteindre des valeurs de magnétorésistance de 6.5% à 300K et 18% à 77K sous un champ magnétique transverse de 1 Tesla. Cette dernière étude nous pousse à penser que c'est bien un facteur géométrique qui empêche avant tout d'obtenir des mobilités importantes donc des magnétorésistances très élevées. Nous n'avons pas pu vérifier l'état cristallin de ces fils mais nous avons vu que ces fils ne présentent pas une orientation cristallographique privilégiée (suivant les axes binaires, bissectrices ou trigonales). Ce n'est pas la direction de mesures qui a permis d'obtenir de grandes valeurs de magnétorésistance.

* Nous avons souhaité au départ synthétiser des fils de bismuth de petit diamètre possédant de bonne qualité cristalline. Or les mesures de magnétorésistance réalisées sur des fils de 95 nm, électrodéposé sous un potentiel de -70 mV , ont montré que les performances des fils étaient moins bonnes que ceux possédant un diamètre de 120 nm. Cette dernière étude permet de nous conforter sur l'idée que ce sont bien les facteurs géométriques qui empêche l'obtention de grande mobilité des porteurs de charge, plus que la qualité cristalline ou la direction de croissance.

De plus, des mesures de magnétorésistance sur des films de bismuth électrodéposé sur un support argenté sous un potentiel de $-200 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$, ont montré que l'on pouvait atteindre des valeurs de magnétorésistance à 300K de 30% et, à 77K, de 800%, bien que les échantillons formés soient polycristallins et ne présentent aucune direction de croissance privilégiée. De si grandes valeurs de magnétorésistance permettent de confirmer que le confinement des porteurs de charge est un handicap pour pouvoir obtenir des grandes valeurs de mobilité.

Remarque :

Nous pouvons signaler que, pour pouvoir obtenir des contacts sur des échantillons réalisés à partir de diamètre de pore aussi petit que 95 nm, il faut que la densité de pore soit très élevée ($6 \cdot 10^9 \text{ pores/cm}^2$). Le pourcentage de surface active est de 40% au lieu des 7% avec lesquelles nous avons l'habitude de travailler. En fait, ce qui joue ici c'est le nombre de têtes qui vont être connectées et surtout le nombre de fils connectés à chaque tête. Nous n'avons pas un fil, une tête, mais il y a plusieurs fils rattachés au même cristal. Donc en

augmentant le nombre de pores par cm², on augmente le nombre de têtes mais également le nombre de fils connectés à chaque tête.

* Des mesures de magnétorésistances sur des fils électrodéposés à partir de solution contenant du glycérol ont montré que les valeurs de magnétorésistance était identiques à celles obtenues sur des échantillons électrodéposés dans des conditions similaires mais sans la présence de glycérol. L'ajout d'un tensioactif n'influence pas la qualité du dépôt lorsque celui est électrodéposé dans les pores de membrane.

* Des études, menées à Louvain La Neuve, sur des fils électrodéposés à partir d'une solution de bismuth de 10^{-2} M sous un potentiel de -200 mV et dans des pores de 200 nm, ont montré que ces conditions de dépôt étaient défavorables puisque les valeurs de magnétorésistances sont plus faibles que celle obtenues pour des échantillons formés à partir d'une solution de concentration 10^{-1} M. L'état cristallin de ces fils en est la raison.

VIII. Conclusion

Cette étude a permis de mieux saisir l'influence des paramètres chimiques et électrochimiques sur l'électrodéposition des fils de bismuth dans les pores de membranes à pores capillaires en polycarbonate. Les paramètres optimaux pour obtenir des fils de qualité cristalline intéressante sont les suivants :

- un milieu non complexant, milieu nitrique 0.5 M ;
- des concentrations en espèce électroactive élevée (10^{-1} M au lieu de 10^{-2} M) ;
- des vitesses de croissance lentes (même si le potentiel de déposition appliqué n'est pas sur le palier de diffusion ou si le taux de remplissage n'est pas élevé) ;
- de gros diamètres de pores dans le cas du bismuth.

Ainsi nous avons pu mesurer des magnétorésistances de 18% à 77 K sous un champ magnétique d'induction 1 Tesla. Cette valeur, bien que élevée, n'est pas aussi importante que celle obtenue sur les films de bismuth (800%). La mobilité des porteurs de charge est limitée par les dimensions des fils.

CHAPITRE VIII :

SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DE NANOFILS D'ALLIAGE BI-SB

I. Introduction.....	194
II. Synthèse électrochimique.....	194
II.1. En mode potentiostatique	194
II.2. En mode intensiostatique.....	196
III. Composition des alliages électrodéposés.....	197
IV. Caractérisation radiocristallographique.....	198
V. Etude morphologique et état cristallin des fils électrodéposés	198
VI. Orientation des fils électrodéposés.....	201
VII. Mesures des propriétés de transport.....	205
VIII. Conclusion.....	206

I. Introduction

Nous avons acquis l'expérience de l'élaboration d'alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, en particulier les alliages dont la composition est proche de $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, sous la forme de film polycristallin. Or cet aspect est en défaveur pour l'obtention de propriétés de transport optimales, comme nous l'avons vu dans le chapitre V. Ayant montré lors du chapitre précédent, que la synthèse électrochimique dans les pores de membrane en polycarbonate pouvait influencer les caractéristiques des dépôts électrodéposés (état cristallin, orientation), nous nous sommes intéressés à la possibilité offerte par cette technique pour réaliser des synthèses électrochimiques d'alliages $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ dans les pores d'une membrane afin d'améliorer l'état cristallin des dépôts formés et d'obtenir de meilleures propriétés de transports électriques.

II. Synthèse électrochimique

Les alliages ont été électrodéposés dans les pores d'une membrane métallisée dont le diamètre des pores est de 120 nm, l'épaisseur de 20 μm et de densité $6 \cdot 10^8$ pores/ cm^2 .

Les synthèses ont été réalisées à partir d'une solution de rapport $[\text{Sb}^{+III}]/[\text{Bi}^{+III}] = 10^{-2}\text{M}/10^{-1}\text{M} = 0.1$ en milieu $[\text{HCl}] = 1\text{M}$ $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$ $[\text{hydrazine}] = 0.02\text{M}$ à $\text{pH} = 0$.

Nous avons utilisé le montage décrit dans le chapitre VI avec une surface active de 0.034 cm^2 .

Les fils ont été électrodéposés en appliquant soit un mode potentiostatique, soit un mode intensiostatique.

II.1. Mode potentiostatique

Nous avons réalisé trois dépôts en mode potentiostatique, en appliquant 3 valeurs de potentiels situés sur le début du palier de diffusion de la courbe analytique : -280, -300 et -320 $\text{mV}_{/E.C.S.}$. -300 $\text{mV}_{/E.C.S.}$ étant le potentiel appliqué lors de la synthèse des alliages $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ sous forme de film.

La figure 8.1 présente les suivis chronoampérométriques enregistrés pour chaque dépôt. Nous constatons que le courant qui apparaît lors de la synthèse dans les pores est identique dans les trois dépôts, par contre, le temps de remplissage est différent (tableau 8.1).

En considérant que les alliages électrodéposés possèdent une composition proche de $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$, nous avons déterminé le taux de remplissage des pores. Le meilleur taux de remplissage est obtenu pour les dépôts électrodéposés à -280 mV (55%) et le moins favorable est observé pour ceux synthétisés à -320 mV (14%). Il s'ensuit alors des densités de courant différentes. La vitesse de croissance des dépôts est plus lente à -280 mV qu'à -300 mV, elle-même plus lente qu'à -320 mV.

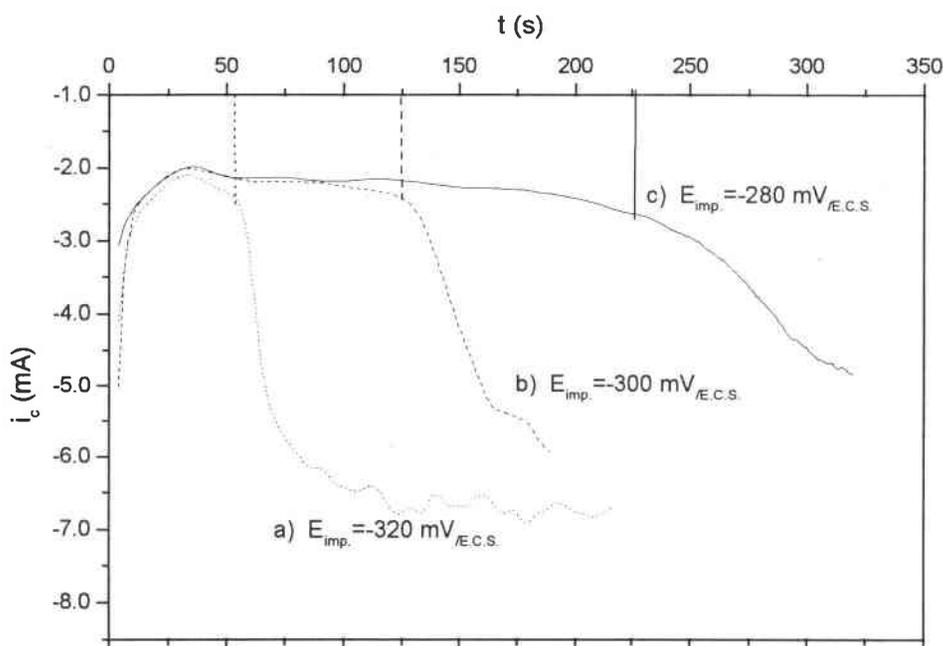


Figure 8.1 : Suivi chronoampérométrique d'une solution
de rapport $[\text{Sb}^{+III}]/[\text{Bi}^{+III}] = 10^{-2}\text{M}/10^{-1}\text{M}$ $[\text{HCl}] = 1\text{M}$ $[\text{NaCl}] = 4\text{M}$
 $\varnothing_{\text{pores}} = 120 \text{ nm}$, $e = 20\mu\text{m}$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$, $S_{\text{active}} = 0.034 \text{ cm}^2$

a) $E_{\text{imposé}} = -320 \text{ mV/E.C.S.}$

b) $E_{\text{imposé}} = -300 \text{ mV/E.C.S.}$

c) $E_{\text{imposé}} = -280 \text{ mV/E.C.S.}$

$E_{\text{imposé}}$ (mV/E.C.S.)	S_{active} (cm^2)	i_{palier} (mA)	$t_{\text{remplissage}}$ (s)	$Q_{\text{remplissage}}$ (mC)	$Q_{\text{théo.}}$ (mC)	% pores remplis	$S_{\text{déposé}}$ (cm^2)	J (A/ dm^2)
-320	0.034	-2.22	52	131	936	14%	$4.76 \cdot 10^{-3}$	-46
-300	0.034	-2.22	124	288	936	31%	0.01054	-21
-280	0.034	-2.26	225	513	936	55%	0.0187	-12

Tableau 8.1 : Caractéristiques des suivis chronoampérométriques effectués (figure 8.1)

Les différences de comportement ne sont pas dues à des erreurs expérimentales. Elles sont reproductibles et caractérisent chaque potentiel de déposition. L'électrodéposition des dépôts semble suivre une évolution logique avec le potentiel de déposition, au niveau du taux de remplissage de pores et de la vitesse de croissance des dépôts.

Nous ne nous attendions pas à observer une différence aussi marquée entre ces trois potentiels de déposition car il n'y a que 40 mV de décalage entre ces trois valeurs et toutes les trois se situent sur le palier de diffusion. Comme nous l'avions signalé dans le cas des synthèses électrochimiques du bismuth dans les pores, et d'après L Wang [85-86], il apparaît des chutes ohmiques importantes lors de l'élaboration de matériau dans les pores provoquant un décalage du potentiel tel que l'on ne se trouve plus sur le palier de diffusion mais sur le début de la vague de réduction du système rédox. En effet, cette hypothèse est plausible car dans notre cas, bien que les potentiels de déposition choisis se situent sur le palier de courant limite, ces valeurs sont proches du début de la vague de réduction, le potentiel d'équilibre à courant nul se situe à -230 mV.

Nous pouvons souligner la présence de valeurs de densités de courant, calculées, énormes dans les pores. Les valeurs de densité de courant obtenues pour les films dans des conditions similaires étaient de l'ordre de -1 A/dm² seulement. Donc, même en considérant la vitesse de croissance dans les pores, comme lente, cette vitesse sera malgré tout plus importante que celle obtenue lors de la formation de dépôt sous forme de films. Or, nous avons vu que, pour les films, ce paramètre était défavorable à la formation de dépôts compacts.

II.2. Mode intensiostatique

Nous avons réalisé un dépôt en imposant la valeur de courant observée, lors des synthèses des alliages, en mode potentiostatique dans les pores. Nous avons suivi l'évolution du potentiel en fonction du temps en imposant un courant de -2 mA. L'allure de la courbe observée n'est pas exploitable car l'observation de la surface de la membrane, pour déterminer le moment où le dépôt émerge des pores, montre que le matériau sort des pores vers 350s. Or ce temps ne correspond pas un changement d'évolution du potentiel. En considérant ce temps comme celui où le dépôt sort des pores, nous estimons que 75% de pores sont remplis et que la densité de courant serait de -8 A/dm². Ce comportement se rapprocherait de celui observé en imposant un potentiel de -280 mV/E.C.S.

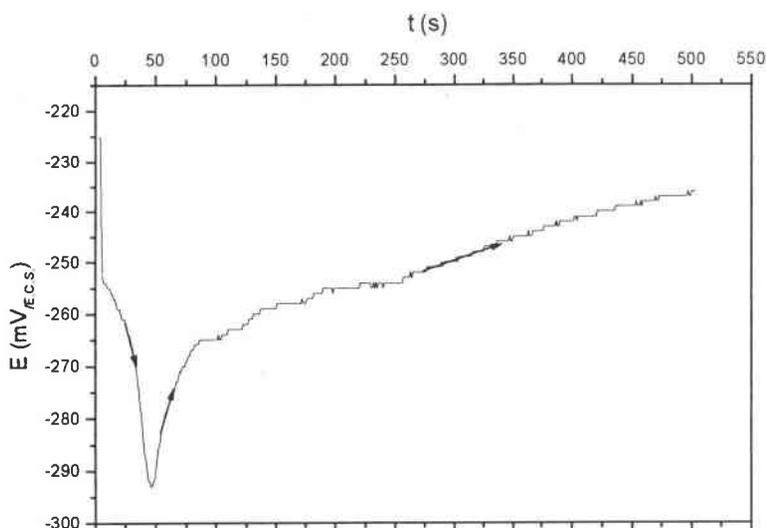


Figure 8.2 : Suivi chronopotentiométrique d'une solution de rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-2}M/10^{-1}M$ $[HCl] = 1M$ $[NaCl] = 4M$ $\varnothing_{pores} = 120 \text{ nm}$, $e = 20\mu\text{m}$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$, $S_{active} = 0.034 \text{ cm}^2$ $I_{imposé} = -2 \text{ mA}$

Remarque :

Nous pouvons noter que ce comportement est différent de celui que nous avons observé lors des synthèses en mode intensiostatique du bismuth (figure 7.5). Nous pensons que cette différence de comportement n'est pas due au changement de la nature de matériau électrodéposé mais au changement de cellule dans laquelle a été effectuée la synthèse. En effet, la configuration entre l'électrode de travail et l'électrode de référence n'est pas la même. Dans le cas de l'électrodéposition du bismuth, la surface de déposition est petite face à l'électrode de référence. Par contre, dans le cas des alliages, la surface en contact avec l'électrolyte est plus importante.

III. Composition des alliages électrodéposés

Les résultats de l'analyse stœchiométrique, déterminé par EDX au MET ont montré que la composition des fils était homogène sur les morceaux de fils observés. Dans le tableau 8.2, nous avons donné les valeurs des rapports atomiques Sb/Bi moyens obtenus. Nous constatons que la composition des alliages ne varie pas avec la valeur de potentiel ou de courant imposé. La teneur en antimoine dans les alliages est proche de 10%, elle correspond alors à la teneur en antimoine dans la solution de synthèse.

E_{imp} ou I_{imp}	Sb/Bi atomique dans l'alliage	formule	% Sb atomique dans l'alliage
-280 mV _{/E.C.S.}	0.115	Bi _{0.897} Sb _{0.103}	10.3 ± 1.3
-300 mV _{/E.C.S.}	0.124	Bi _{0.890} Sb _{0.110}	11.0 ± 0.9
-320 mV _{/E.C.S.}	0.116	Bi _{0.896} Sb _{0.104}	10.4 ± 1.1
-2 mA	0.120	Bi _{0.893} Sb _{0.107}	10.7 ± 1.4

Tableau 8.2 : Composition chimique des nanofils d'alliage BiSb électrodéposés

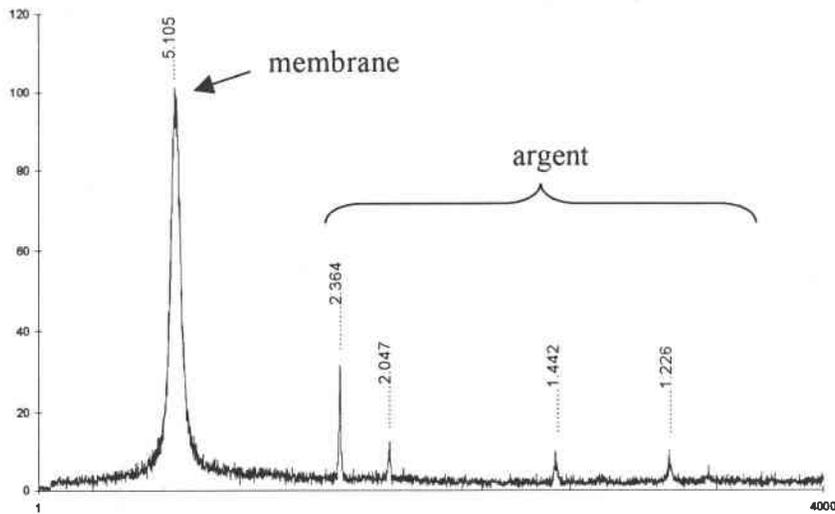
IV. Caractérisation radiocristallographique

Nous avons comparé le diffractogramme d'un alliage électrodéposé dans les pores à celui de la membrane métallisée à l'argent et à celui d'un d'alliage Bi_{0.899}Sb_{0.101} de référence (provenant du laboratoire de S. Scherrer) (figure 8.3).

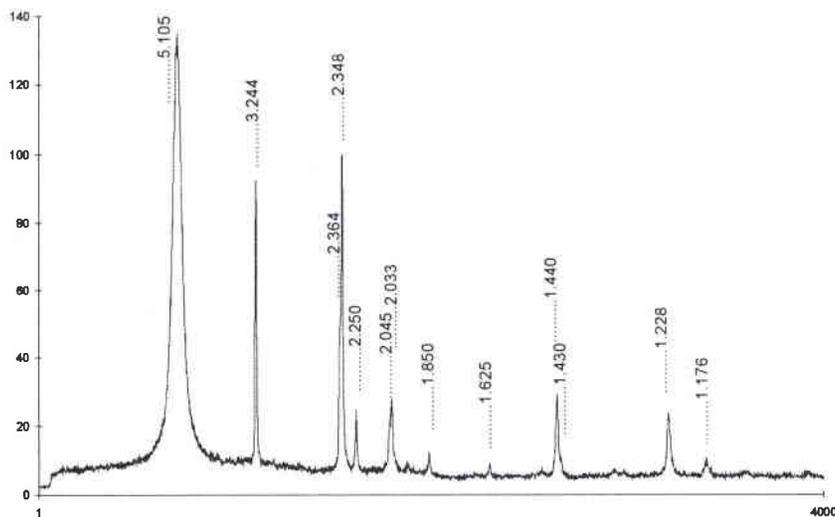
Cet examen radiocristallographique permet de montrer que le dépôt électrodéposé dans les pores de la membrane est monophasé et que les raies obtenues peuvent être indexées sur la base d'une structure rhomboédrique ($R\bar{3}m$). Les positions des distances réticulaires de l'échantillon sont proches de celles de l'alliage de référence, permettant de confirmer que la composition de l'alliage électrodéposé est proche de Bi_{0.9}Sb_{0.1} (vérifié lors des analyses stœchiométriques).

V. Etude morphologique et état cristallin des fils électrodéposés

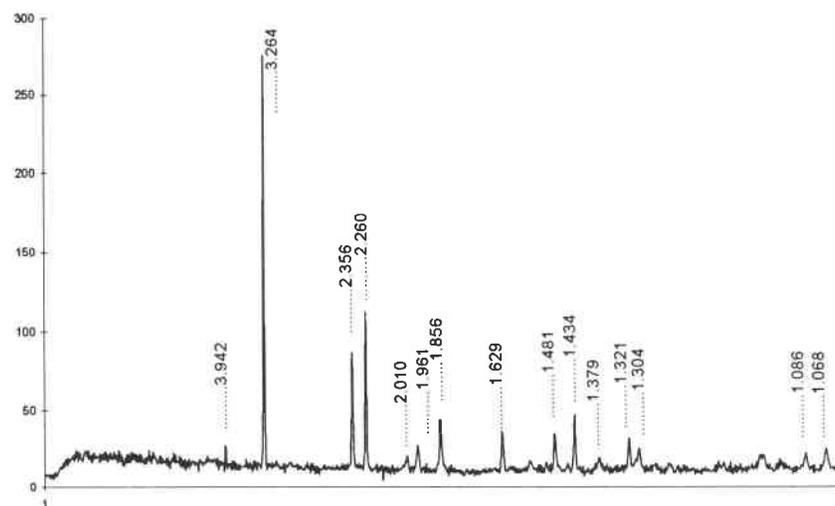
L'observation des fils, d'alliage BiSb, électrodéposés sous un potentiel de -280 mV ou sous un courant de -2 mA (figure 8.4), montre que la surface de ces fils est lisse et que le diamètre de chaque fil est homogène. Par contre, les fils formés sous un potentiel de -300 mV et -320 mV, les fils présentent une surface plus accidentée (figure 8.5), cette remarque est d'autant plus vraie pour les dépôts élaborés à -320 mV qu'à -300 mV. L'image en champ sombre (MET), sur les fils électrodéposés à -300 mV (figure 8.5), montre également que la croissance des fils s'effectue sous forme de succession de monocristaux, d'orientations différentes, séparés par des étranglements. La croissance de ces fils est donc plus tourmentée que celles des fils électrodéposés à -280 mV (ou -2 mA).



Diffractogramme par réflexion d'une membrane en PC métallisée à l'argent



Diffractogramme par réflexion d'un alliage $\text{Bi}_{0.897}\text{Sb}_{0.103}$ électrodéposé dans les pores



Diffractogramme par réflexion sur un composé broyé de $\text{Bi}_{0.8999}\text{Sb}_{0.101}$ (de référence)

Figure 8.3 : Caractérisation RX des alliages électrodéposés

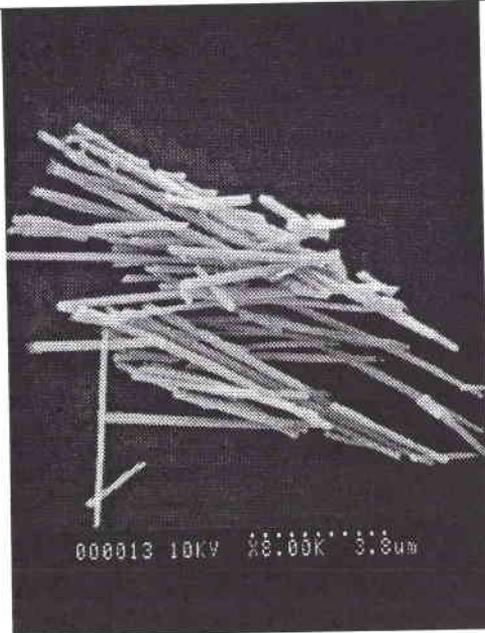


Figure 8.3 (MEB) : fils d'alliage BiSb électrodéposé à -2 mA

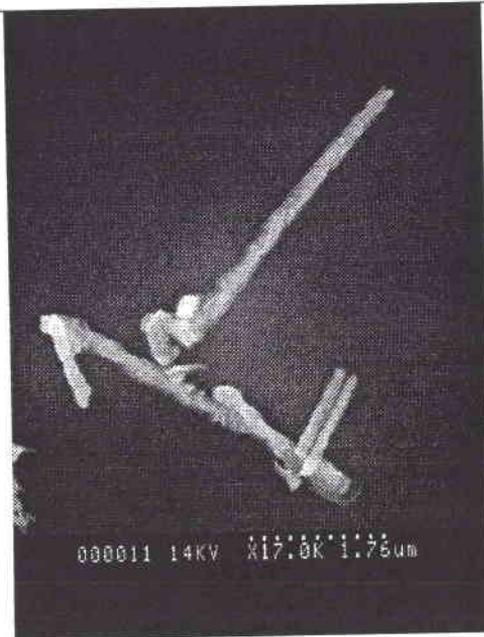


Figure 8.4 (MEB) : fils d'alliage BiSb électrodéposé à $-300 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$

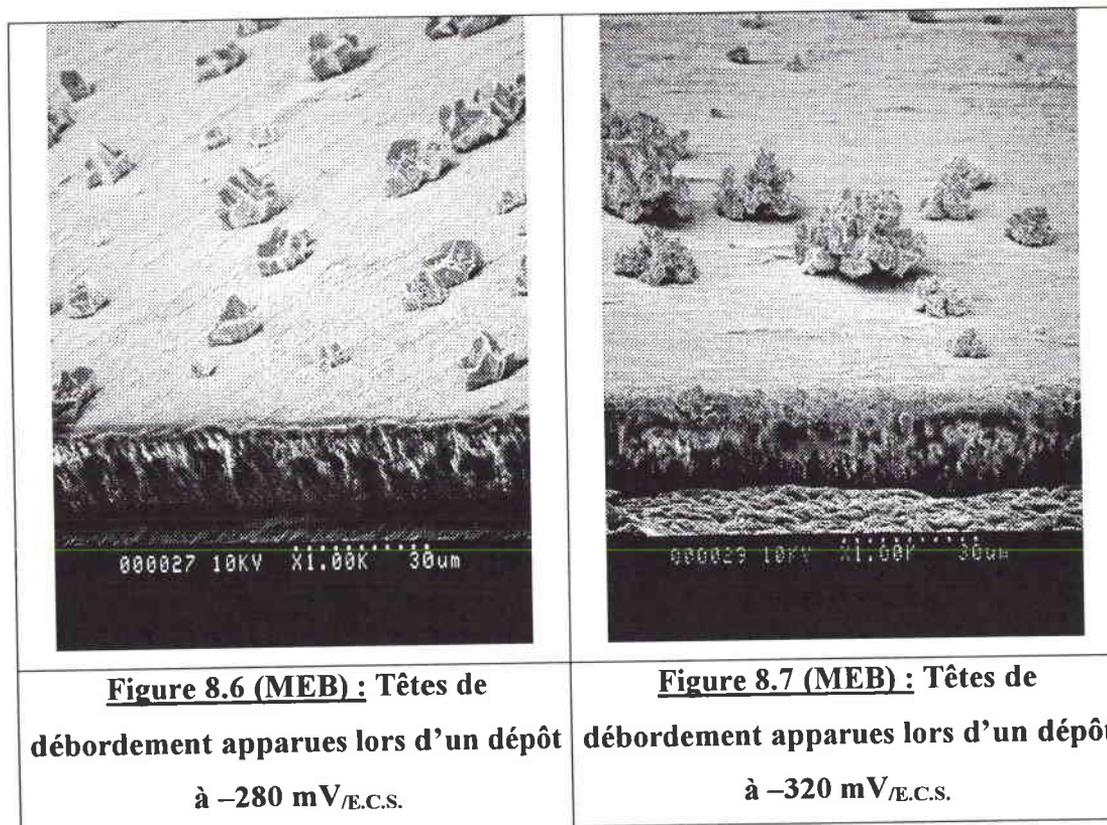


Figure 8.5 (MET, champ sombre) : fils d'alliage BiSb électrodéposé à $-300 \text{ mV}_{\text{E.C.S.}}$

Les fils d'alliages BiSb électrodéposés sont polycristallins, mais avec une qualité cristalline meilleure pour les dépôts élaborés à -280 mV qu'à -300 ou -320 mV . Nous pouvons rattacher cette différence de morphologie à la vitesse de croissance des dépôts, observée lors du suivi chronoampérométrique. Donc une vitesse de croissance lente favorise une meilleure qualité des fils, comme nous l'avons noté pour le bismuth.

Le mode de synthèse ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie des fils.

D'après nos considérations, en regardant les têtes de débordement du dépôt, nous pouvons avoir une idée de la qualité cristalline des fils électrodéposés dans les pores. Plus les têtes de débordement seront constituées d'un nombre restreint de grains, plus la qualité cristalline des fils, formés dans les pores, sera meilleure. Nous pouvons observer ce comportement sur la figure 8.6 et 8.7. En effet, les têtes de débordement obtenues lors de l'émergence des fils déposés à -280 mV sont moins dendritiques que celles formées à -320 mV, traduisant a priori une meilleure qualité de ces fils ; fait confirmé lors de l'étude menée par MET.



VI. Orientation des fils électrodéposés

* Les dépôts électrodéposés sous un potentiel de -280 mV présentent une texture de fibre. Deux orientations préférentielles apparaissent. En effet, les figures de pôles (figure 8.8) montrent que les plans $\{10.4\}$ et $\{11.0\}$ sont parallèles au substrat, la texture $\{10.4\}$ étant majoritaire. Cette texture a été rencontrée pour les fils de bismuth élaborés à partir d'un milieu chlorure. Nous pouvons alors noter une similitude entre ces deux matériaux électrodéposés à partir d'un même électrolyte et dans les mêmes conditions de synthèse

(-280 mV). Nous avons montré alors que cette double orientation tendait à montrer que les fils se développaient sous l'influence du maclage. Une partie de cette orientation a été confirmée par une étude MET, puisqu'elle a montré que des plans {11.0} étaient parallèles au substrat. Par contre, nous n'avons pas observé de façon très nette la présence de plan de macle.

* Les échantillons électrodéposés sous un potentiel de -300 et -320 mV présentent la même texture. La texture observée est celle d'une texture de fibre (figure 8.9). Les plans {01.2} sont majoritairement parallèles au support, mais cette orientation n'est pas très marquée puisque les plans {11.0} et {10.4} sont également disposés parallèlement au substrat. Comme nous l'avons montré lors de l'étude de la texture dans les fils de bismuth, il n'est pas possible de voir, pour ce type de texture si les fils sont assujettis au maclage. Par contre, les observations des fils par MET, ainsi que les clichés de diffraction électronique tendent à montrer que les fils subissent une croissance par maclage. Nous avons pu également montrer par MET que des plans {10.4} étaient perpendiculaires à la direction de croissance des fils.

E/I imp_{sé}	texture
-280 mV _{/E.C.S.}	{10.4} + {11.0} (très marquée) (marquée)
-300 mV _{/E.C.S.}	{01.2} + {11.0} + {10.4} (marquée) (peu marquée)
-320 mV _{/E.C.S.}	{01.2} + {11.0} + {10.4} (marquée) (peu marquée)
-2 mA	{11.0} (marquée)

Tableau 8.3 : Texture des fils d'alliages électrodéposés

Le potentiel de déposition influence l'orientation des cristaux dans les pores puisqu'entre un dépôt électrodéposé à -280 mV et à -300 mV, la texture change. En effet, nous avons remarqué une différence de morphologie entre ces deux échantillons. Par contre entre -300 et -320 mV, le potentiel n'influence plus l'orientation des grains. Nous pouvons alors penser que ces deux synthèses sont réalisées à partir de vitesse de croissance similaire alors qu'en imposant -280 mV, la vitesse de déposition étant plus lente, on modifie l'orientation des cristallites (tableau 8.3). La texture des dépôts élaborés à -280 mV est plus marquée que celle observée à -300 et -320 mV, donc les fils sont de meilleure qualité cristalline.

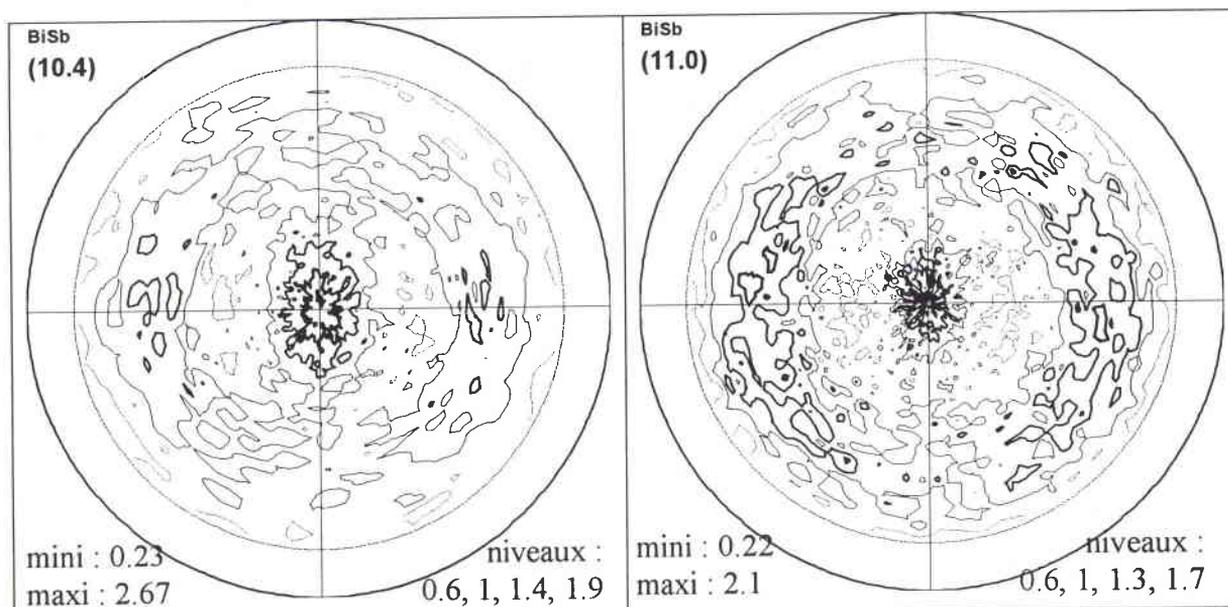


Figure 8.8 : Texture des fils élaborés à partir
d'une solution de rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-2}M/10^{-1}M$ $[HCl] = 1M$ $[NaCl] = 4M$
 $\varnothing_{pores} = 120 \text{ nm}$, $e = 20\mu\text{m}$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$, $E_{imposé} = -280 \text{ mV/E.C.S.}$

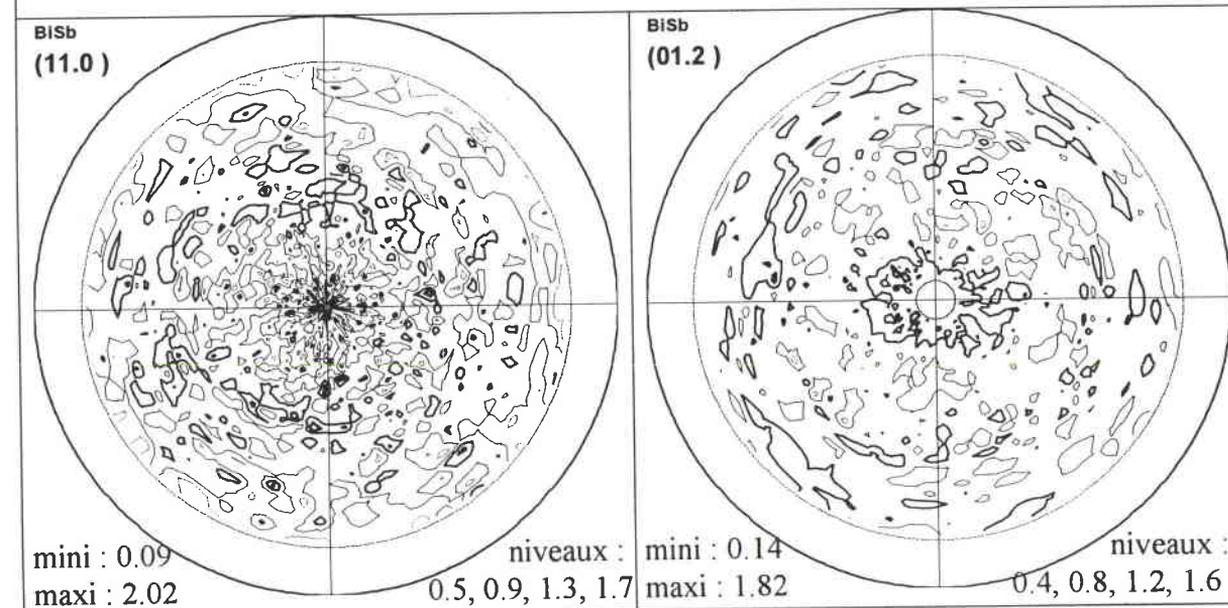
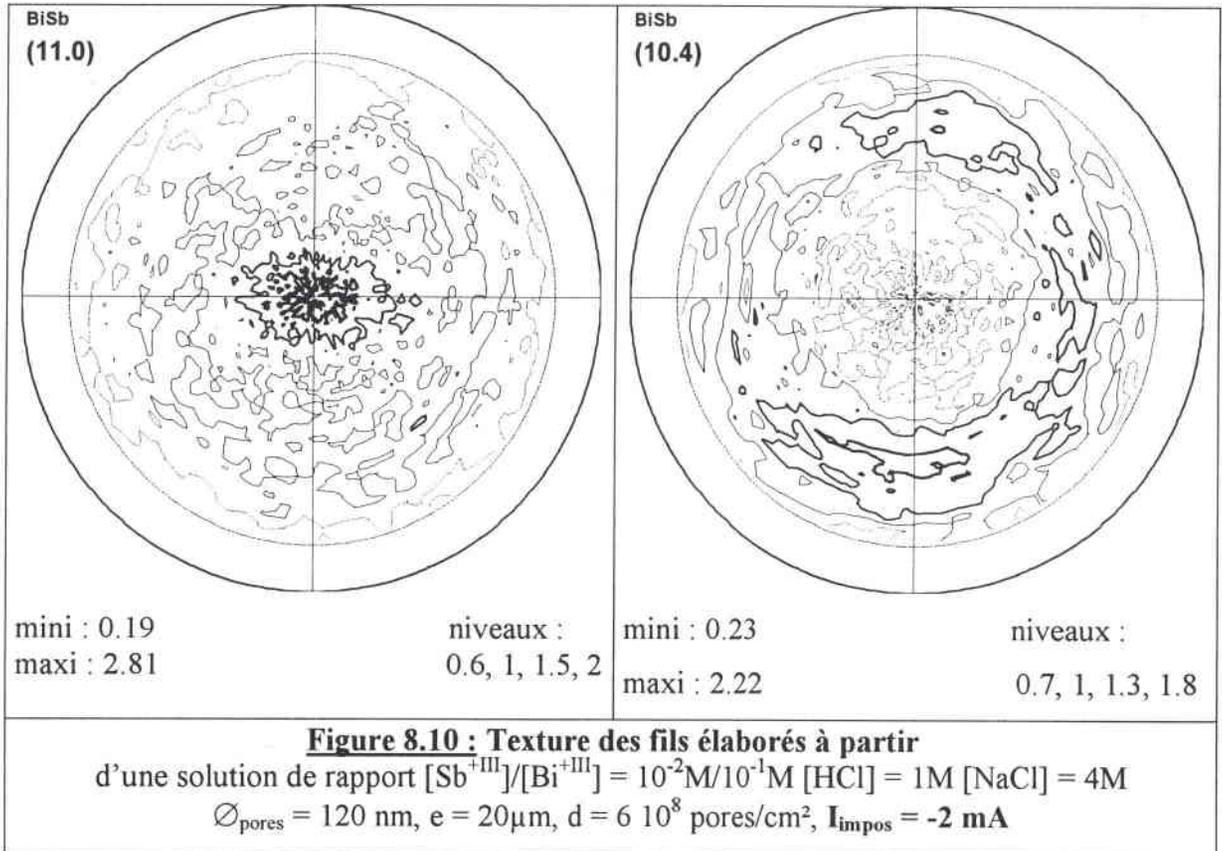


Figure 8.9 : Texture des fils élaborés à partir
d'une solution de rapport $[Sb^{+III}]/[Bi^{+III}] = 10^{-2}M/10^{-1}M$ $[HCl] = 1M$ $[NaCl] = 4M$
 $\varnothing_{pores} = 120 \text{ nm}$, $e = 20\mu\text{m}$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$, $E_{imposé} = -320 \text{ mV/E.C.S.}$

* L'étude de la texture montre que le mode de synthèse a une influence sur la direction de croissance des fils. En effet, les fils électrodéposés à -2 mA présentent une texture de fibre unique. Les plans $\{11.0\}$ sont parallèles au substrat. Si jusqu'à présent nous n'avons pas montré de différence entre les deux modes de synthèse appliqués pour l'élaboration des alliages, cette étude montre qu'il est préférable d'électrodéposer les alliages à courant imposé

car la texture très marquée de cet échantillon montre que la qualité cristalline de ces fils est supérieure à ceux élaborés en mode potentiostatique et que la croissance des fils semble moins, voire pas du tout assujettie au maillage. Donc l'orientation des fils est certainement plus homogène sur leur longueur.



Lors des synthèses électrochimiques d'alliages $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ sous forme de film, nous avons déterminé une texture de type $\{01.2\}$ pour de faible épaisseur de dépôts et $\{20.2\}$ pour des dépôts de plus grande épaisseur, et ce, quel que soit le mode de synthèse appliqué. Dans le cas des fils, nous considérons que l'épaisseur du dépôt est faible ($20 \mu\text{m}$) et donc nous pouvons remarquer que pour un potentiel de dépôt, a priori similaire à celui appliqué pour les films (-300 mV), les fils et les films présentent la même texture, $\{01.2\}$. Donc l'électrodéposition dans les pores ne permet pas de modifier la texture des alliages, par contre, en modifiant le potentiel de dépôt ou le mode de synthèse, nous pouvons modifier la texture des fils et la qualité cristalline des fils électrodéposés.

VII. Mesures des propriétés de transport

Les résultats des mesures de résistance et de magnétorésistance sont placés dans le tableau 8.4. Ces valeurs sont apparues reproductibles.

E/I _{imposé}	Résistance (Ω)			Magnétorésistance (%) \perp à 1 Tesla		
	à 300K	à 77K	R _{77K} /R _{300K}	à 300K	à 77K	MR _{77K} /MR _{300K}
-280 mV _{E.C.S.}	53.6	77.7	1.45	0.29	0.43	1.48
-300 mV _{E.C.S.}	803	907	1.13	-	0.28	
-2 mA	68.9	62.8	0.91	0.24	0.35	1.46

Tableau 8.4 : Influence des paramètres électrochimiques sur les valeurs de la magnétorésistance et de la résistance réalisées sur des fils d'alliage Bi_{0.9}Sb_{0.1}

Elaboré à partir d'une solution de rapport [Sb^{+III}]/[Bi^{+III}]=10⁻²M/10⁻¹M [HCl]=1M [NaCl]=4M
 $\varnothing_{\text{pores}} = 120 \text{ nm}$, $e = 20 \mu\text{m}$, $d = 6 \cdot 10^8 \text{ pores/cm}^2$

Les valeurs de résistance mesurées sont comprises entre 60 et 900 Ω . Nous constatons que la résistance augmente lorsque que la température diminue. La variation de la résistance des alliages Bi_{0.9}Sb_{0.1} est, par conséquent, due à une variation plus grande de la densité de porteurs que celle de la mobilité. Les alliages se comportent comme les fils de bismuth. Nous pouvons remarquer que la variation de la résistance avec la température, pour les dépôts électrodéposés sous un courant de -2 mA, est pratiquement constante ; la variation de la densité de porteurs équivaldrait celle de la mobilité. On peut présager que la mobilité est meilleure dans ce matériau. Pourtant les valeurs de magnétorésistance obtenues sur ces échantillons sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur des échantillons élaborés en mode potentiostatique. Nous pouvons remarquer que les valeurs de magnétorésistance à 77K des dépôts électrodéposés à -300 mV sont légèrement inférieures à celles élaborées à -280 mV témoignant d'une qualité cristalline légèrement moins bonne. Les études précédentes allaient dans ce sens.

Des mesures de magnétorésistance sur des films d'alliages Bi_{0.9}Sb_{0.1} électrodéposés à densité de courant contrôlée ont permis d'obtenir des valeurs de magnétorésistance de 10 et 20% à 77K. Malgré le caractère polycristallin des échantillons, ces valeurs sont dix fois plus

élevées que celles obtenues dans les fils. Comme pour les fils de bismuth, nous pensons que la mobilité des porteurs de charge est limitée par la géométrie du fil avant tout.

VIII. Conclusion

Cette étude a montré qu'il était possible d'électrodeposer des alliages $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ dans les pores de membrane à pores capillaire sous forme de fils de taille nanométrique. Mais les résultats obtenus ne sont pas aussi encourageants que nous l'avions espéré. En effet, les fils formés ne sont pas monocristallins et les valeurs de magnétorésistance montrent que la mobilité des fils est limitée par la géométrie du fils. Par contre, nous avons montré que par une telle étude nous pouvons modifier l'orientation des fils électrodéposés et que, bien que la qualité cristalline des fils ne soit pas celle d'un monocristal, elle est meilleure que celle des films.

Au vu des conclusions faites lors de l'étude de l'électrodéposition des fils de bismuth, il serait intéressant de voir l'influence des diamètres des pores et de diminuer la vitesse de croissance des fils en imposant un potentiel de déposition plus haut.

BILAN GENERAL ET CONCLUSION

Le présent travail a concerné la mise au point de protocole de synthèse, par voie électrochimique, d'alliage Bismuth–Antimoine en y intégrant le bismuth, matériaux à propriétés de transport thermique et électronique conduisant à la thermoélectricité.

L'étude s'est d'abord attaché à la recherche des conditions optimales d'élaboration de film massif de ces matériaux à partir d'électrolyte en milieu aqueux. Une approche analytique des paramètres chimiques et électrochimiques par voie voltampérométrique confirme l'électroformation de films cohérents d'alliage BiSb. Les conditions sont des milieux complexants soit à base d'EDTA et d'acide tartrique pour un travail à pH 5, soit en milieu fortement chloruré (milieu acide chlorhydrique et NaCl à pH 0).

Cette étude initiale a été suivie de la définition de protocole de synthèse précisant les conditions d'élaboration de films épais, polycristallins et conduisant à des compositions définies, notamment $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$, composition optimale pour le développement des propriétés thermoélectriques de ce type d'alliage.

Les caractérisations des matériaux ont fait l'objet d'une étude détaillée du développement de texture de croissance en fonction des paramètres chimiques et électrochimiques des synthèses et conduisant à une interprétation des processus. Il s'est avéré que la croissance des alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ s'effectuaient suivant deux plans privilégiés : {20.2} et {01.2}. La texture {01.2} a été observée plus particulièrement pour des alliages très riches en bismuth. Cette étude a montré qu'une même texture pouvait être observée pour des morphologies différentes, c'est le cas notamment pour les alliages riches en antimoine, et que la morphologie des films évoluait en fonction d'un paramètre (densité de courant sur la concentration en antimoine dans l'électrolyte.). La morphologie des cristaux nous pousse à penser que ces alliages sont soumis au maillage lors de leur croissance.

La qualité des films électrodéposés en terme de propriété de transport a été vérifiée. Les résultats obtenus par les mesures de résistivité, d'effet Hall et de magnétorésistance démontrent que ces matériaux polycristallins n'atteignent pas rigoureusement les performances connues des monocristaux, mais que, malgré tout, les mesures de magnétorésistances atteignant une valeur de 20% pour ces alliages traduisent une mobilité des porteurs assez élevée dans ces matériaux.

La polycristallinité des matériaux électrodéposés constitue un handicap important au développement des propriétés de transport. Afin de s'affranchir de cet état, l'étude s'est orientée vers une mise en forme plus propice, c'est à dire celle d'une électroformation à l'intérieur des cylindres nanométriques des membranes poreuses. Les matériaux supports de cette étude sont des membranes commercialisées pour la filtration.

Un protocole expérimental a été mis en place pour le traitement d'échantillons, métallisés sur une face par un film d'argent. Au contact des solutions précédemment utilisées pour l'élaboration des films, l'électroformation de fils a été réalisée principalement par les voies potentiostatiques avec suivi chronoampérométrique.

Pour la mise au point de cette technique d'élaboration dont l'objectif était l'obtention d'élément monocristallin à caractère monodimensionnel, le développement a été mené sur l'électrodéposition du bismuth, en étudiant l'influence des conditions de concentration des électrolytes, des potentiels de dépôts et du diamètre des pores. Les fils obtenus ont été contrôlés sur le plan de leur cristallinité, de leur composition, de leur texture de croissance et de leur propriété de transport. Les résultats ont montré que les paramètres optimaux, pour l'obtention de fils de bonne qualité cristalline, sont l'utilisation de solution de concentration en bismuth de 10^{-1} M en milieu non complexant (acide nitrique) en imposant des potentiels de déposition se situant sur le début de la vague de réduction amenant des vitesses de croissance du matériau lente et ainsi une morphologie s'approchant du monocristal. Les plus hautes valeurs de magnétorésistance (18% à 1Tesla et à 77K) ont été obtenues pour des synthèses effectuées dans des pores de gros diamètres (400 nm). En effet, la mobilité des porteurs de charge est limitée par les dimensions du fil, puisque des mesures de magnétorésistance, sur des films polycristallins de bismuth déposés dans des conditions similaires, ont montré que l'on pouvait atteindre des magnétorésistances de 800% à 1Tesla et à 77K.

Le développement a été étendu à l'élaboration d'alliage $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ dans les pores de membrane organique. L'étude de texture a montré qu'il était possible de faire évoluer l'orientation de croissance des fils en modifiant les paramètres électrochimiques et ainsi d'obtenir des directions de croissance non observées dans les films. Nous avons remarqué par des "doubles" textures que les fils d'alliage $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$, ainsi que les fils de bismuth subissaient une croissance sous l'influence du maillage, soit des changements d'orientation successifs lors de la croissance des fils. Les fils de meilleure qualité cristalline sont obtenus pour des

potentiels se situant sur le début du palier de diffusion (0.43% à 1 Tesla et à 77K) alors que, pour les films, une valeur de 20% avait été atteinte. Nous pensons, là encore, que les dimensions des fils empêchent une mobilité plus grande des porteurs.

Au terme de l'étude, nous confirmons que la voie électrochimique donne accès à des protocoles de synthèse et de mise en forme des matériaux bismuth et alliage BiSb de composition définie et contrôlée sous la forme de films épais, d'une part, et de fils de taille nanométrique, d'autre part, pour une éventuelle application de leur pouvoir thermoélectrique. Ce développement a pu mettre l'accent sur le rôle des paramètres chimiques et électrochimiques, tant sur le plan de leur texture que de leur propriété de transport.

Si la faisabilité est démontrée, certains points restent à étudier : le rôle d'agents tensioactifs, de brillanteur pour une croissance cristalline plus régulière des films, par exemple ; le rôle de la chute ohmique dans l'électrodéposition en membrane et donc le contrôle réel du potentiel appliqué pour l'électrodéposition, conditions d'un parfait remplissage des pores. Des études plus fines sont également à entreprendre pour une connaissance et une maîtrise plus grande dans la croissance des fils, du maillage et de la texture.

Il reste néanmoins que les résultats obtenus ouvrent la voie à l'électrosynthèse de nombreux matériaux à caractère monodimensionnel pouvant les rendre plus performants et conduire à de nombreux dispositifs d'exploitation de leurs propriétés.

ANNEXES

ANNEXE 1 :

Indices des plans (hkl) dans la structure hexagonale, rhomboédrique et rhomboédrique à faces centrées

d (Å)	hkl (hexagonal)	hkl (rhomboèdre)	hkl (rfc)
3.9540	(00.3)	(111)	(111)
3.7370	(10.1)	(100)	(11-1)
3.2800	(01.2)	(110)	(200)
2.3690	(10.4)	(112)	(220)
2.2730	(11.0)	(-110)	(20-2)
2.0320	(01.5)	(122)	(113)
1.9766	(00.6)	(222)	(222)
1.9711	(11.3)	(012)	(-113)
1.9423	(02.1)	(11-1)	(-1-13)
1.8686	(20.2)	(200)	(-222)
1.640	(02.4)	(220)	(400)
1.5565	(10.7)	(223)	(133)
1.5150	(20.5)	(113)	(-133)
1.4918	(11.6)	(123)	(024)
1.4766	(21.1)	(0-12)	(1-33)
1.4436	(12.2)	(-112)	(0-24)
1.3875	(01.8)	(233)	(224)
1.3303	(21.4)	(013)	(2-24)
1.3179	(00.9)	(333)	(333)
1.3126	(30.0)	(-1-12)	(4-2-2)
1.2843	(02.7)	(133)	(115)

Pour passer des indices des plans dans le système hexagonal (HKL) à ceux du système rhomboédrique, simple (hkl), on peut appliquer les relations suivantes :

$$h = \frac{1}{3}(2H + K + L)$$

$$k = \frac{1}{3}(-H + K + L)$$

$$l = \frac{1}{3}(-H - 2K + L)$$

$$a_r = \frac{1}{3}\sqrt{3 \cdot a_h^2 + c_h^2}$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2 \cdot \sqrt{3 + \left(\frac{c_h}{a_h}\right)^2}}$$

ANNEXE 2 :

Protocole de dosage par Spectroscopie d'absorption atomique

Milieu d'analyse : milieu acide tartrique en concentration 0.1M

Préparation des solutions étalons :

Nous préparons les solutions à partir d'une solution mère obtenue à partir de bismuth ou d'antimoine métal de pureté 99.999%. Pour cela, nous pesons environ exactement 100 mg de métal que nous attaquons avec 5 ml d'acide nitrique 7N, en présence d'acide tartrique 0.5M à chaud (100°C) pendant quelques minutes. On complète à 250 ml avec une solution d'acide tartrique 0.1M pour obtenir une solution mère de 400 mg/l de Bi(III) ou de Sb(III) dans l'acide tartrique 0.1M.

Des solutions étalons de concentration comprise entre 100 et 1 mg/l sont préparées par dilution de la solution mère avec une solution d'acide tartrique 0.1M, jusqu'à la concentration requise.

Préparation des solutions à analyser:

L'absorption par spectrophotométrie d'absorption atomique nécessite une mise en solution préalable des échantillons qui se présentent sous la forme d'alliage massif $Bi_{1-x}Sb_x$. Cela signifie une attaque préalable des dépôts. Après pesée de la masse du produit, le dépôt est attaqué dans 5 ml d'acide nitrique 7N et 0.5M d'acide tartrique à chaud (100°C) pendant quelques minutes. Les échantillons sont dilués avec de l'acide tartrique 0.1M jusqu'à ce que la concentration de l'espèce se situe dans la gamme de concentrations des solutions étalons. Si nécessaire, on réalise d'autres dilutions pour atteindre ces concentrations.

Dosage : Les conditions opératoires sont les suivantes :

	Bismuth	Antimoine
Mélanges combustibles/comburants	C ₂ H ₂ /air	C ₂ H ₂ /air
Longueur d'onde	223.1 nm	217.6 nm
Largeur de fenêtre	0.5 mm	0.5 mm
Courant de lampe	7.5 mA	7.5 mA
Limite de détection	0.1 mg/l	0.1 mg/l
Position du brûleur	0°	0°
débit	1.2 l/min	1.2 l/min

Lorsque la solution correspondant à un alliage donné est analysée par cette méthode, nous obtenons directement la concentration de bismuth et d'antimoine en mg/l. Ainsi, nous pouvons déterminer le rapport massique Sb/Bi à partir duquel nous calculons le rapport Sb/Bi atomique et la composition des alliages $Bi_{1-x}Sb_x$.

ANNEXE 3 :

Composition des alliages

Sb/Bi atomique dans la solution	% Sb atomique dans la solution	E imposé (mV/E.C.S.)	Sb/Bi atomique dans l'alliage	Bi _{1-x} Sb _x		% Sb atomique dans l'alliage
				1-x	x	
0.05	5	300	0.073	0.932	0.068	6.80
0.05	5	340	0.057	0.946	0.054	5.40
0.05	5	370	0.049	0.953	0.047	4.68
0.05	5	400	0.049	0.953	0.047	4.71
0.05	5	440	0.049	0.953	0.047	4.71
0.05	5	500	0.048	0.954	0.046	4.58
0.05	5	550	0.050	0.952	0.048	4.78
0.1	10	300	0.14	0.878	0.122	12.20
0.1	10	340	0.094	0.914	0.086	8.60
0.1	10	370	0.091	0.917	0.083	8.30
0.1	10	400	0.085	0.922	0.078	7.80
0.1	10	440	0.093	0.915	0.085	8.50
0.1	10	500	0.094	0.914	0.086	8.60
0.1	10	550	0.109	0.902	0.098	9.80
0.2	20	300	0.28	0.782	0.218	21.80
0.2	20	340	0.207	0.829	0.171	17.14
0.2	20	370	0.215	0.823	0.177	17.69
0.2	20	400	0.209	0.827	0.173	17.30
0.2	20	440	0.217	0.822	0.178	17.85
0.2	20	500	0.221	0.819	0.181	18.07
0.2	20	550	0.219	0.820	0.180	17.99
0.5	33	300	0.951	0.512	0.488	48.76
0.8	44.5	300	1.850	0.351	0.649	64.91
1 (10-1M/10-1M)	50	300	2.858	0.259	0.741	74.10
1 (10-1M/10-1M)	50	340	2.149	0.318	0.682	68.20
1 (10-1M/10-1M)	50	370	1.757	0.363	0.637	63.70
1 (10-1M/10-1M)	50	400	1.517	0.397	0.603	60.30
1 (10-1M/10-1M)	50	440	1.233	0.448	0.552	55.20
1 (10-1M/10-1M)	50	500	1.135	0.468	0.532	53.20
1 (10-1M/10-1M)	50	550	1.109	0.474	0.526	52.60
1 (10-2M/10-2M)	50	300	1.101	0.476	0.524	52.40
1 (10-2M/10-2M)	50	340	0.554	0.513	0.487	48.70
1 (10-2M/10-2M)	50	370	0.667	0.600	0.400	40.00
1 (10-2M/10-2M)	50	400	0.972	0.507	0.493	49.30
1 (10-2M/10-2M)	50	440	0.491	0.543	0.457	45.70
1 (10-2M/10-2M)	50	500	1.137	0.468	0.532	53.20
1 (10-2M/10-2M)	50	550	1.078	0.481	0.519	51.90

(Suite annexe 3)

Sb/Bi atomique dans la solution	% Sb atomique dans la solution	J imposée (A/dm ²)	Sb/Bi atomique dans l'alliage	Bi _{1-x} Sb _x		% Sb atomique dans l'alliage
				1-x	x	
0.05	5	0.4	0.077	0.929	0.071	7.10
0.05	5	0.6	0.068	0.936	0.064	6.39
0.05	5	0.8	0.069	0.936	0.064	6.42
0.05	5	1	0.065	0.939	0.061	6.10
0.1	10	0.4	0.173	0.853	0.147	14.70
0.1	10	0.6	0.141	0.876	0.124	12.37
0.1	10	0.8	0.124	0.890	0.110	11.00
0.1	10	1	0.123	0.891	0.109	10.90
0.2	20	0.4	0.428	0.701	0.299	29.90
0.2	20	0.6	0.324	0.756	0.244	24.40
0.2	20	0.8	0.278	0.782	0.218	21.76
0.2	20	1	0.267	0.789	0.211	21.10
0.5	33	0.4	1.744	0.364	0.636	63.56
0.5	33	0.6	1.091	0.478	0.522	52.17
0.5	33	0.8	1.072	0.483	0.517	51.74
0.5	33	1	0.763	0.567	0.433	43.29
0.8	44.5	0.4	3.514	0.222	0.778	77.85
0.8	44.5	0.6	3.472	0.224	0.776	77.64
0.8	44.5	0.8	2.211	0.311	0.689	68.86
0.8	44.5	1	1.776	0.360	0.640	63.98
1 (10-1M/10-1M)	50	0.4	6.754	0.129	0.871	87.10
1 (10-1M/10-1M)	50	0.6	4.616	0.178	0.822	82.20
1 (10-1M/10-1M)	50	0.8	3.702	0.213	0.787	78.70
1 (10-1M/10-1M)	50	1	3.140	0.242	0.758	75.80

ANNEXE 4 :**Rendements faradiques et vitesses d'électrodéposition**

% Sb atom. solution	E imposé (mV/E.C.S.)	% Sb atom. alliage	Q_{exp.} (C)	m exp. (mg)	Rendement (%)	épaisseur (µm)	t dépôt (min)	vitesse µm/h
5%	300	6.80	154.11	110.00	101.77	56.07	229.3	14.67
5%	340	5.40	59.11	41.00	98.31	21.54	44.4	29.10
5%	370	4.68	59.93	19.70	46.44	21.85	43.3	30.28
5%	400	4.71	60.71	43.90	102.17	22.14	37.4	35.51
5%	440	4.71	53.60	36.80	97.01	19.54	31.1	37.71
5%	500	4.58	59.45	48.60	115.45	21.68	36.6	35.54
5%	550	4.78	55.67	59.80	151.85	20.30	28.4	42.88
10%	300	12.20	141.59	99.20	102.26	51.22	145.8	21.08
20%	300	21.80	140.52	89.30	96.85	50.29	141.7	21.29
20%	340	17.14	60.15	41.20	102.20	21.64	46.5	27.92
20%	370	17.69	61.18	38.10	93.15	22.00	39.7	33.24
20%	400	17.30	58.08	22.00	56.56	20.89	29.6	42.35
20%	440	17.85	57.96	36.10	93.23	20.84	25	50.01
20%	500	18.07	53.49	33.90	94.95	19.23	20	57.68
20%	550	17.99	62.15	40.20	96.88	22.34	23.3	57.52
33%	300	48.76	159.97	92.30	100.35	55.26	149.1	22.24
44.50%	300	64.91	142.58	75.00	99.95	48.00	128.3	22.45
50%	300	74.10	143.46	73.00	102.06	47.51	130	21.93
50%	340	68.20	58.51	31.29	102.09	19.61	40	29.42
50%	370	63.70	59.81	32.40	103.06	20.17	33.3	36.33
50%	400	60.30	56.39	31.10	103.29	19.11	26.7	42.95
50%	440	55.20	69.52	39.20	101.72	23.78	27.3	52.25
50%	500	53.20	59.86	34.70	102.64	20.55	20	61.64
50%	550	52.60	57.61	21.50	65.37	19.80	16.7	71.15

(Suite annexe 4)

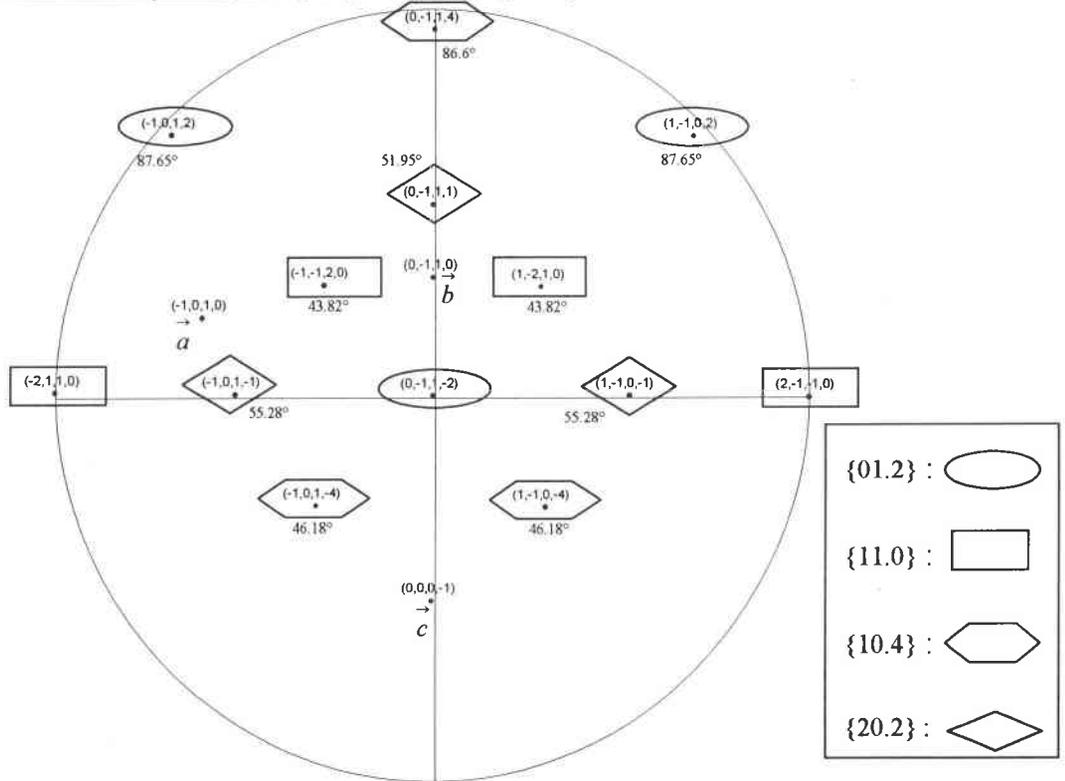
% Sb atom. solution	J imposé (A/dm ²)	% Sb atom. alliage	Q _{exp.} (C)	m exp. (mg)	Rendement (%)	épaisseur (µm)	t dépôt (min)	vitesse µm/h
5%	0.4	7.10	138.24	96.90	100.07	50.28	288	10.48
5%	0.6	6.39	138.24	99.10	102.03	50.32	192	15.72
5%	0.8	6.42	138.24	97.90	100.81	50.32	144	20.97
5%	1	6.10	138	97.40	100.33	50.25	115	26.22
10%	0.4	14.70	141.12	95.90	100.29	50.91	294	10.39
10%	0.6	12.37	140.4	97.80	101.75	50.78	195	15.62
10%	0.8	11.00	140.16	97.50	101.00	50.77	146	20.86
10%	1	10.90	141.6	99.60	102.09	51.30	118	26.08
20%	0.4	29.90	140.16	88.50	99.94	49.67	292	10.21
20%	0.6	24.40	140.4	92.30	101.40	50.09	195	15.41
20%	0.8	21.76	140.16	94.00	102.19	50.16	146	20.61
20%	1	21.10	140.4	94.20	101.92	50.28	117	25.79
33%	0.4	63.56	142.08	74.70	99.13	47.94	296	9.72
33%	0.6	52.17	141.84	81.10	101.26	48.74	197	14.85
33%	0.8	51.74	142.08	83.00	103.22	48.86	148	19.81
33%	1	43.29	142.8	86.20	102.07	49.71	119	25.07
44.50%	0.4	77.85	144	70.00	99.75	47.35	300	9.47
44.50%	0.6	77.64	144	71.10	101.19	47.37	200	14.21
44.50%	0.8	68.86	144	75.40	101.79	48.15	150	19.26
44.50%	1	63.98	144	77.80	102.11	48.56	120	24.28
50%	0.4	87.10	145.44	67.80	101.47	46.92	303	9.29
50%	0.6	82.20	145.44	70.10	101.64	47.41	202	14.08
50%	0.8	78.70	144.96	72.10	102.61	47.58	151	18.91
50%	1	75.80	145.2	75.40	105.23	47.93	121	23.77

ANNEXE 5 : Comparaison des pics de diffraction X d'un dépôt électrodéposé avec ceux du Bi°, de Sb° et d'un produit de référence obtenu par THM

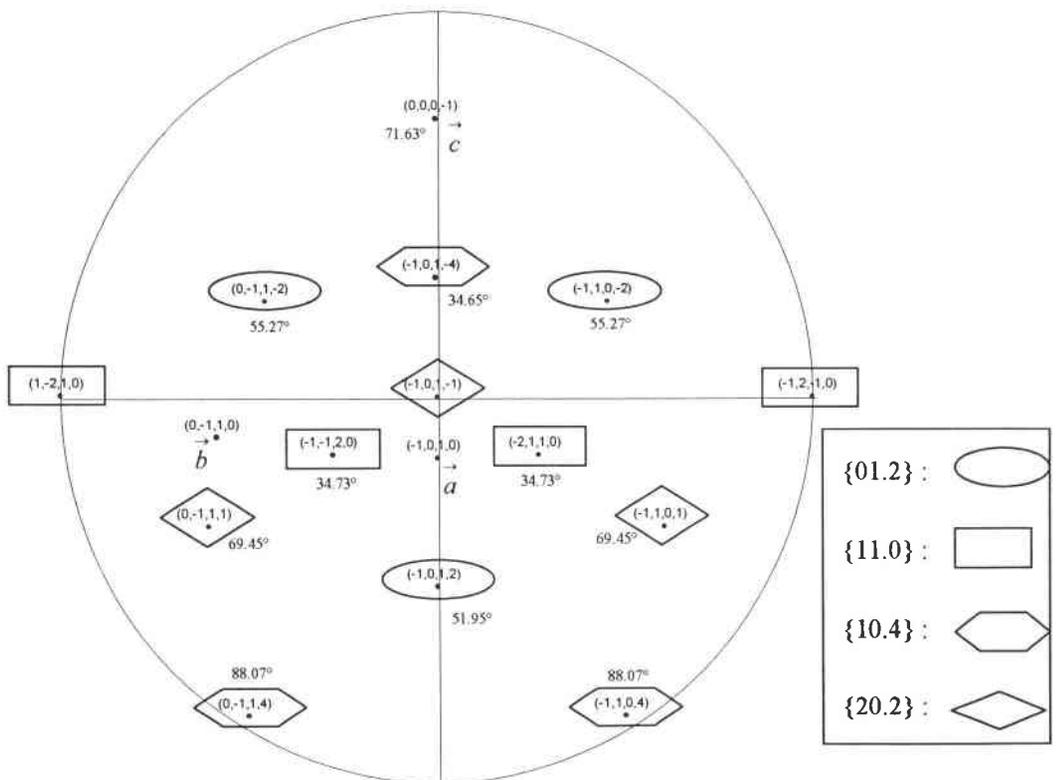
ASTM Bi 44-1246			Experimental Bi _{0.899} Sb _{0.101} (réf.)			ASTM Sb 35-732			Experimental Bi _{0.872} Sb _{0.128}		
d (Å)	i	h k.l	d (Å)	i	h k.l	d (Å)	i	h k.l	d (Å)	i	h k.l
3.954	6	0 0.3	3.942	3.8	0 0.3	3.753	25	0 0.3	3.95	3.2	0 0.3
			missing						3.74	2	1 0.1
3.737	2	1 0.1				3.538	4	1 0.1			
3.280	100	0 1.2	3.265	100	0 1.2	3.109	100	0 1.2	3.278	100	0 1.2
2.369	27	1 0.4	2.357	46	1 0.4				2.362	45	1 0.4
2.273	29	1 1.0	2.260	52.6	1 1.0	2.248	70	1 0.4	2.265	49.2	1 1.0
						2.152	56	1 1.0			
2.032	5	0 1.5	2.019	4.7	0 1.5				2.024	10.7	0 1.5
1.977	6	0 0.6									
1.971	6	1 1.3	1.964	9.9	0 0.6				1.967	11.3	0 0.6
			1.958	4.6	1 1.3				1.957	1.2	1 1.3
1.942	1	0 2.1				1.929	12	0 1.5			
						1.878	35	0 0.6			
1.869	13	2 0.2	1.857	25.2	2 0.2				1.859	29.1	2 0.2
						1.770	26	2 0.2			
1.640	7	0 2.4	1.630	14.5	0 2.4				1.631	19.2	0 2.4
1.557	3	1 0.7									
			1.548	2.4	1 0.7	1.555	15	0 2.4	1.547	4.5	1 0.7
1.515	1	2 0.5									
1.492	8	1 1.6	1.482	20.6	1 1.6	1.479	13	1 0.7	1.483	19.2	1 1.6
1.477	1	2 1.1									
1.444	10	1 2.2	1.434	24.9	1 2.2	1.437	12	2 0.5	1.434	19	1 2.2
						1.416	63	1 1.6			
1.388	2	0 1.8	1.380	11	0 1.8	1.368	67	1 2.2	1.380	4.9	0 1.8
1.330	5	2 1.4	1.322	18.5	2 1.4				1.322	16.7	2 1.4
1.318	1	0 0.9				1.318	30	0 1.8			
1.313	2	3 0.0	1.304	15.2	0 0.9				1.306	10.5	0 0.9
1.284	1	0 2.7				1.261	40	2 1.4			
1.261	1	1 2.5				1.252	25	0 0.9			
						1.180	5	3 0.3			

ANNEXE 6 : Projections stéréographiques théoriques

Projection stéréographique avec les plans {01.2} au centre sur laquelle on a placé les traces des normales aux plans {11.0} , {10.4} et {20.2}

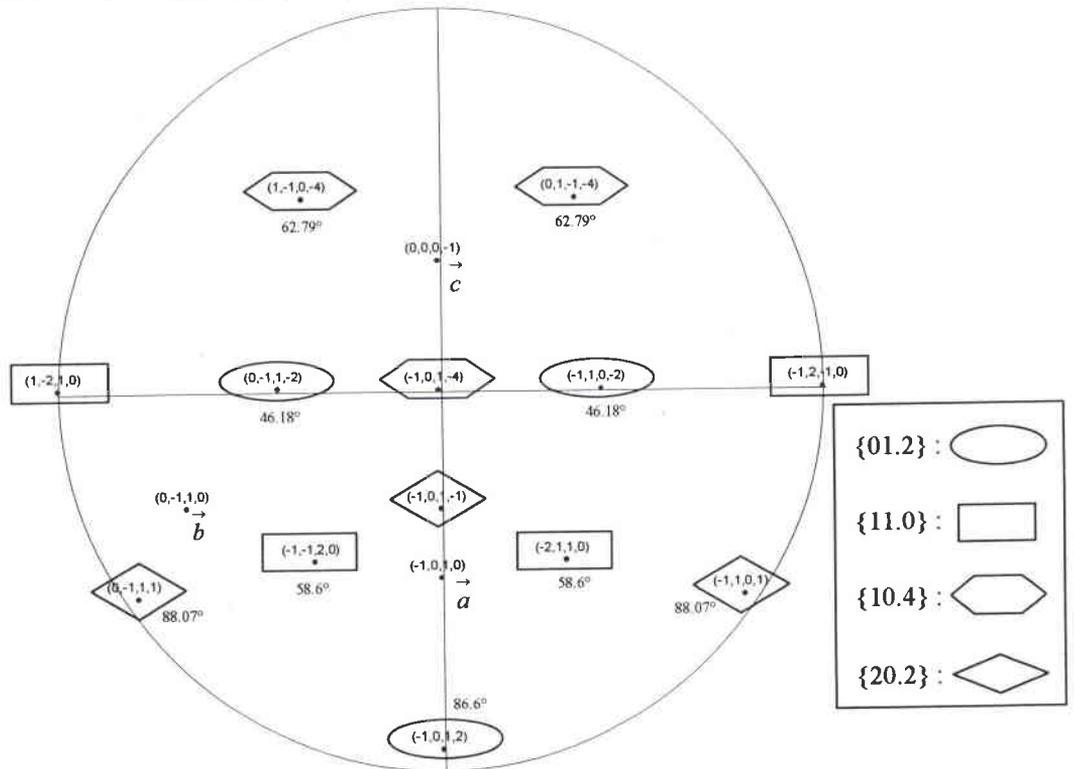


Projection stéréographique avec les plans {20.2} au centre sur laquelle on a placé les traces des normales aux plans {11.0} , {10.4} et {01.2}

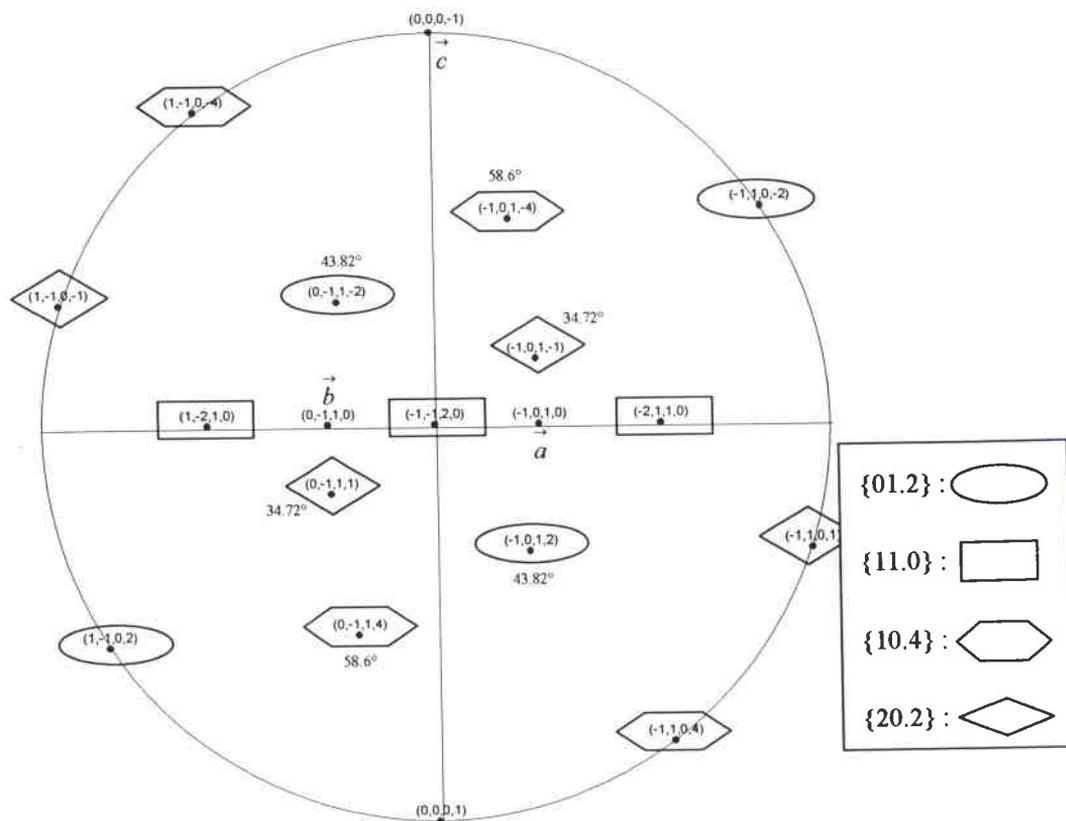


(suite de l'annexe 6)

Projection stéréographique avec les plans {10.4} au centre sur laquelle on a placé les traces des normales aux plans {11.0}, {01.2} et {20.2}



Projection stéréographique avec les plans {11.0} au centre sur laquelle on a placé les traces des normales aux plans {10.4}, {01.2} et {20.2}



ANNEXE 7 :

Masses effectives des semi-métaux du groupe V et de la mobilité du bismuth

	units	BISMUTH		ANTIMONY		ARSENIC		
		electrons	holes	electrons	holes	electrons	α -holes	γ -holes
m_1'	m_0	0.00119	0.064	0.093	0.068	0.135	0.106	0.046
M_2'	m_0	0.266	0.064	1.14	0.92	1.52	1.56	0.016
M_3'	m_0	0.00228	0.69	0.088	0.05	0.127	0.089	-1.82
$\varphi_e (2 \rightarrow 2')$	degrees	6.0 ± 0.2		-4		-4		
$\varphi_h (3 \rightarrow 2')$	Degrees		0		53		37.5	-9.6
ϵ_F	MeV	27.2	10.8	93.1	84.4	202	154	21
$n=p$	cm^{-3}	$2.7 \cdot 10^{17}$	$2.7 \cdot 10^{17}$	$3.74 \cdot 10^{19}$	$3.74 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{20}$	$\sim 3 \cdot 10^{18}$
# valleys	-	3	1	3	6	3	6	6

Paramètres de bande pour les porteurs de charge dans les semi-métaux du groupe V,
A la température de l'hélium liquide (m_0 =masse de l'électron au repos ($9.10908 \cdot 10^{-31}$ kg) [70])

T	μ_1	μ_2	μ_3	$\nu_1=\nu_2$	ν_3	$n=p$
77K	64	60	39	6.7	0	4.55
100K	41	21	24	4.6	7.034	5.67
120K	27	31	17	3.5	0	7.03
140K	20	21	12	2	0	8.47
180K	11	16	7	2	0	11.9
220K	7.1	1	4.1	0.95	0	15.6
260K	4.6	6.5	2.6	0.6	949	20
300K	3.2	4.4	1.8		375	24.5
	$10^4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$	$10^2 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$	$10^4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$	$10^4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$	cm^2/Vsec	10^{17} cm^3

Mobilité du bismuth calculées par J.P. Michenaud [73] à partir de valeurs expérimentales de magnétorésistances. Les indices 1, 2, 3 sont relatifs aux directions binaire, bissectrice et trigonale respectivement. μ désigne la mobilité des électrons tandis que ν désigne la mobilité des trous.

ANNEXE 8 :

Détermination du rendement faradique :

Nous pouvons également contrôler le remplissage des pores des membranes organiques par le calcul du rendement faradique. En effet, en connaissant le nombre de coulomb réellement utilisé lors du remplissage des pores et les caractéristiques des membranes, il est possible de déterminer le rendement faradique, qui s'écrit :

$$\text{rendement} = \frac{Q_{\text{expérimental}}}{Q_{\text{théorique}}}$$

□ $Q_{\text{expérimental}}$ correspond à la quantité de coulomb observé lors du dépôt

□ $Q_{\text{théorique}}$ correspond à la quantité de coulomb théoriquement attendu. Cette valeur dépend des caractéristiques de la membrane et du matériau électrodéposé. Par exemple pour l'électrodéposition de fil de bismuth :

A partir des caractéristiques, suivantes de la membrane :

Epaisseur : 20 μm

Densité de pore : 6 10^8 pores/ cm^2

Diamètre : 120 nm

Le volume d'un pore est alors de : $20 \cdot 10^{-6} \times \pi \times (120 \cdot 10^{-9}/2)^2 = 2.26 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3$

Le nombre de pores en contact avec la solution : $0.1256 \times 6 \cdot 10^8 = 7.53 \cdot 10^7$ pores

D'où un volume total de pores actifs : $2.26 \cdot 10^{-19} \times 7.53 \cdot 10^7 = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$ soit $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$

Les caractéristiques du matériau électrodéposé :

Masse molaire du Bismuth : 208.98 g/mol

Masse volumique : 9.8 g/ cm^3

Nombre d'électrons engagés lors de la synthèse électrochimique : 3

D'où une quantité théorique de coulombs :

$$Q_{\text{théorique}} = 3 \times 96500 \times 1.7 \cdot 10^{-5} \times 9.8 / 208.98 = 0.231 \text{ C}$$

Le rendement faradique s'écrit alors :

$$\text{rendement} = \frac{Q_{\text{expérimental}}}{0.231}$$

ANNEXE 9 :

Préparation des échantillons pour les différentes caractérisations effectuées

*** Pour l'observation des fils par microscopie électronique à balayage**

Afin de visualiser les fils, libérés de leur matrice, il est nécessaire de dissoudre la membrane à l'aide chloroforme. Pour cela, on place un morceau de la membrane, contenant le matériau électrodéposé, sur un support conducteur. Puis on laisse tomber délicatement une goutte de chloroforme sur la membrane. En penchant délicatement le support on laisse s'écouler le chloroforme qui entraîne la membrane en polycarbonate dissoute. Une grande majorité des fils reste sur le support, maintenus par des forces électrostatiques. On recommence plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que les fils soient totalement libérés de la membrane.

Nous pouvons observer également au microscope électronique à balayage le dépôt encore présent dans sa matrice en polycarbonate. Il suffit d'effectuer, préalablement, une métallisation au chrome (par exemple), de 10 nm d'épaisseur environ. Ainsi nous pourrons examiner les fils dans la matrice et également la forme des têtes de débordement.

*** Pour l'observation des fils par microscopie électronique par transmission**

La préparation des échantillons est similaire à celle décrite pour l'observation des fils par microscopie électronique à balayage. Un morceau de membrane contenant le matériau électrodéposé est introduit dans un petit flacon contenant du chloroforme. Après dissolution de la membrane, les fils sont libérés dans la solution. Il suffit alors de prélever une goutte de cette solution et de la placer sur une grille pour microscope électronique à transmission recouverte de carbone.

*** Pour l'étude par radiocristallographique**

Cette étude est réalisée avec les fils encore présents dans la matrice organique. Compte tenu du principe de cette technique d'analyse, nous ne pouvons caractériser que la surface de la membrane. Or sur cette surface, il existe les têtes apparues lors du débordement du matériau hors des pores. Deux possibilités s'offrent à nous pour éliminer ces têtes. La première, consiste à arrêter l'électrodéposition avant que les fils sortent des pores, ceci est théoriquement possible avec le suivi chronoampérométrique. La deuxième, consiste à laisser déborder le dépôt puis à éliminer mécaniquement les têtes, c'est-à-dire en frottement délicatement la surface de la membrane avec un chiffon. Nous avons retenu cette deuxième méthode car elle offre l'avantage de présenter un grand nombre de surface de fil aux rayonnements X.

(suite annexe 9)

* Pour les mesures de magnétorésistance

Le matériel et la technique de mesure ont été décrits dans le chapitre V. Nous précisons ici les dispositifs de contact pour des dépôts réalisés dans des membranes. Ce protocole de mise en place a été mis au point par l'équipe de L. Piraux pour effectuer des mesures de résistance et de magnétorésistance. La figure A1 et A2 représentent deux vues de la disposition de l'échantillon et des contacts dans le dispositif de mesure de la magnétorésistance.

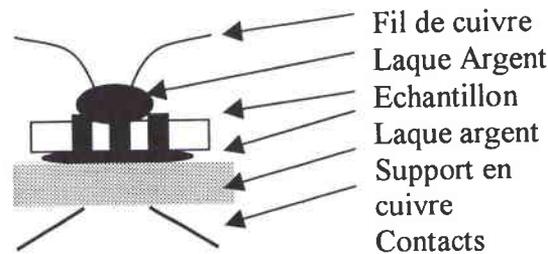


Figure A1 : Vue de dessus de la disposition des contacts pour réaliser des mesures de MR sur les fils

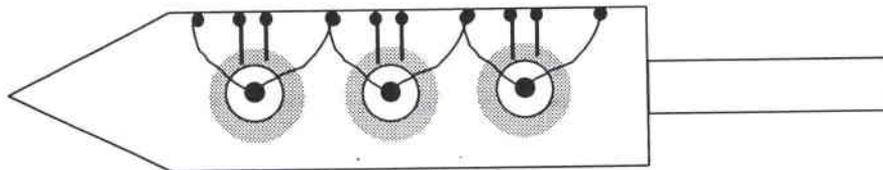


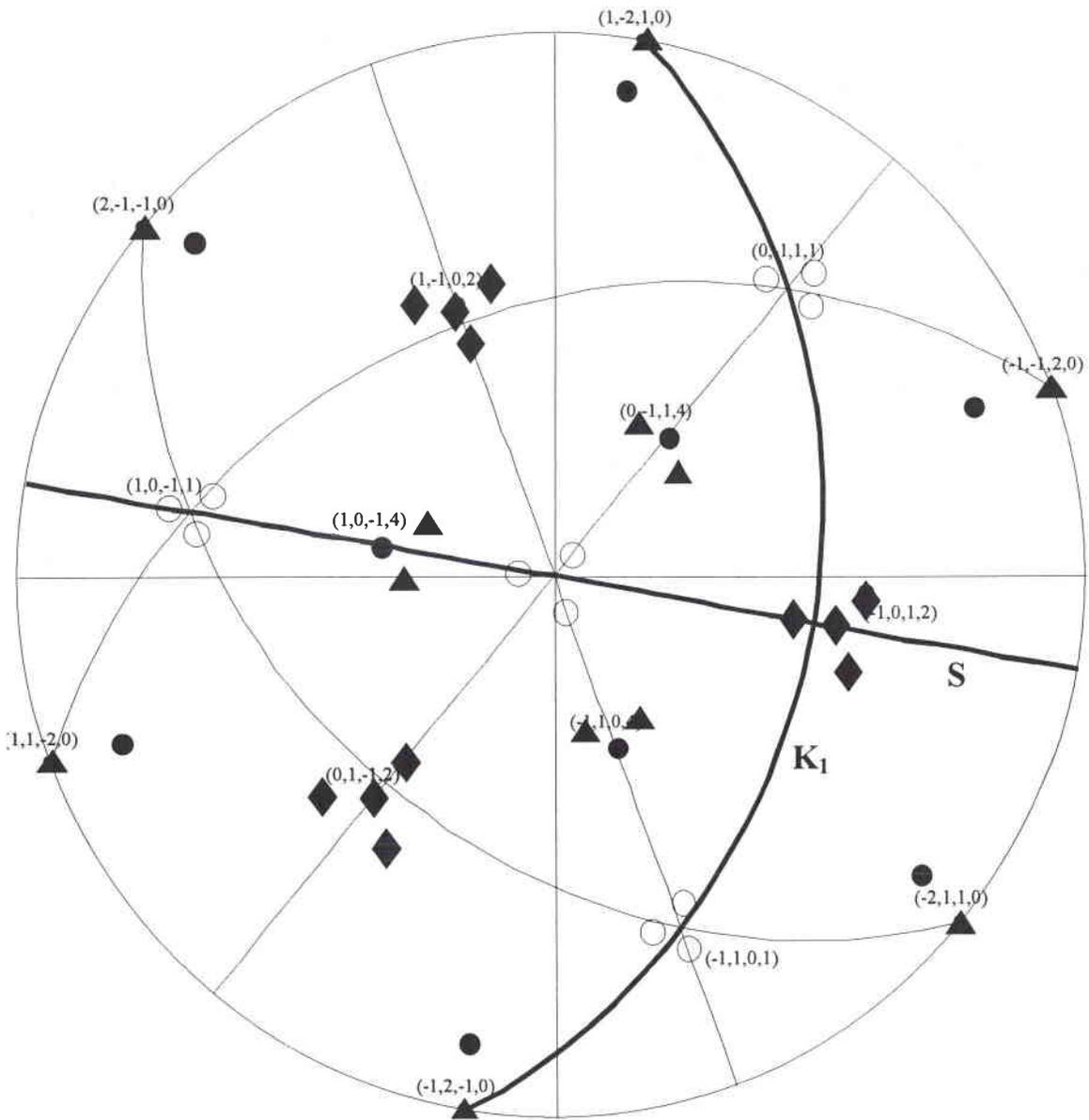
Figure A2 : Projection horizontale de la disposition des contacts

La surface métallisée de la membrane est connectée au support en cuivre à l'aide d'une goutte de laque d'argent. Ensuite, deux fils de cuivre (de diamètre ~ 0.25 mm) sont connectés, par de la laque d'argent, sur la partie supérieure de l'échantillon dans la zone où il y a eu électrodéposition (et débordement). Il faut veiller à éviter tout débordement de laque d'argent sur les bords de l'échantillon, ce qui provoquerait un court-circuit. Vu les dimensions des objets à manipuler, ces contacts sont réalisés sous une loupe binoculaire ($\times 20$). Une fois les contacts terminés, on laisse sécher la laque d'argent à température ambiante pendant douze heures avant d'effectuer les mesures.

Par une des deux paires de contacts supérieur et inférieur, on fait passer un courant à travers l'échantillon et par l'autre paire de contacts, on mesure la tension aux bornes de l'échantillon. Il ne s'agit pas d'une méthode de mesure à quatre points, comme celle utilisée pour la mesure de résistance sur les films, mais cette configuration permet de s'affranchir des résistances des fils qui amène le courant.

ANNEXE 10:

Projection du maillage



- ▲ (11.0)
- (10.4)
- ◆ (01.2)
- (10.1)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J-P. Fleurial, Thèse INPL, Nancy, 1988
- [2] M. Carlé, Thèse INPL, Nancy, 1992
- [3] G.E. Smith et R. Wolfe., J. Appl. Phys., 33, 1962, p. 841
- [4] W.M. Yim et A. Amith, Solid State Electronics, 15, 1972, p. 1141
- [5] N.I. Varich, P.P. Mikitei, V.S. Zemskov et V.V. Rozhdestvenskaya, Neorg. Mater., 12, 1976, p. 1113
- [6] V.S. Zemshov, A.D. Belaya et P.G. Borodin, Neorg. Mater., 18, 1982, p. 1154
- [7] S. Cho, A. DiVenere, G.K. Wong, J.B. Ketterson et J.R. Meyer, J. Appl. Phys., 85, 1999, p. 3655-3360
- [8] S. Cho, A. DiVenere, Y. Kim, G. K Wong, J.B. Ketterson, J.R. Meyer et C.A. Hoffmann, Proceeding 17th Int. Conf. Thermoelectricity, Nagoya, 1998, p. 284
- [9] W.B. Pearson, Handbook of lattice spacing & structure of metals & alloys (International series of monographs on metals physics & physical metallurgy, vol.4), 1998, Pergamon Press
- [10] Fiches ASTM n° 44-1246 (Bi) et n° 35-732 (Sb)
- [11] B. Lenoir, Thèse INPL, Nancy, 1994
- [12] A. Kelly et G.W. Groves, Crystallography and crystal defects, Mc Graw-Hill, 1970
- [13] Dana, E.S., A Text-book of Mineralogy, 3rd ed., New York, 1922, p. 160
- [14] H. Okamoto, "Binary Alloy Phase Diagrams", Massalski B., 1, 1991, p. 787
- [15] Ahmad, R. Bilas et O.P. Katyal, J. Mat. Sci., 30, 1995, p. 4339
- [16] A.L. Jain, Phys. Rev., 114, 1959, p. 1518
- [17] D.M. Brown et F.K. Heumann, J. Appl. Phys., 354, 1964, p. 1947
- [18] T. Aono, Jpn J. Appl. Phys., 17, 1978, p. 843
- [19] V.S. Zemskov, A.D. Belaya et G.N. Kozhemyakin, J. Crystal Growth, 71, 1985, p. 243
- [20] B. Lenoir, M. Cassart, A. Demouge, J.P. Michenaud, D. Perrin, H. Scherrer et S. Scherrer, J. Phys. Chem. Solids, 56, 1995, p. 99
- [21] B. Lenoir, M. Cassart, M. Kinany-Alouani, H. Scherrer et S. Scherrer, Proceeding 13th Int. Conf. Thermoelectricity, Kansas City, 1994, p. 230
- [22] A. DiVenere, X. J. Yi, C. L. Hou, H.C. Wang, J.B. Ketterson, G. K Wong et I.K. Sou, Appl. Phys. Letters, 62, 1993, p. 2640

- [23] A. DiVenere, X.J. Yi, C.L. Hou, H.C. Wang, J. Chen, J.B. Ketterson, G. K Wong, J.R. Meyer, C.A. Hoffmann et F.J Bartoli, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 12, 1994, p. 1136
- [24] R. Martin-Lopez, B. Lenoir, A. Dauscher, X. Devaux, H. Scherrer et S. Scherrer, *Proceeding 2nd European Workshop on Thermoelectrics*, Nancy, 1995, p. 34
- [25] R. Martin-Lopez, M. Zandona et H. Scherrer, *J. Mat. Sci. Lett.*, 15, 1996, p. 16
- [26] X. Devaux, F. Brochin, A. Dauscher, B. Lenoir, R. Martin-Lopez, H. Scherrer et S. Scherrer, *Proceeding 2nd European Workshop on Thermoelectrics*, Nancy, 1995, p. 58
- [27] C. Lokhande et S. Pawar, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 111, 1989, p. 17
- [28] C. De Mattei et R. Feigelson, *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics : processes and devices*, édité par J. Mac Hardy et F. Ludwig, Noyes Publication, New-Jersey, 1992, p. 1
- [29] M. Muraki et D.M. Rowe, *Proceeding 9th Int. Conf. Thermoelectricity*, Pasadena, 1990, p. 62
- [30] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys : Principles and Practice*, Academic Press, New-York and London, 1963
- [31] A. Krohn et C.W Bohn, *Plating*, 58, 1971, p. 237
- [32] A. Krohn et C.W Bohn, *Electrodepos. Surface Treat.1*, 1972/73, p. 199
- [33] E. Raub et A. Engel, *Der Aufbau der Galvanischen Legierungniederschläge III, die Kupfer-Blei und Silber-Wismuth Legierungen*, *Z. Erzberbau Metallhüttenwesen*, 41, 1950, p. 185
- [34] E. Raub, *Der Aufbau der Galvanischen Legierungniederschläge VII, die Kupfer-Wismut und Kupfer-Antimon Legierungen*, *Z. Erzberbau Metallhüttenwesen*, 5, 1950, p. 153
- [35] A. Brenner, *the electrodeposition of Copper-Bismuth alloys from a perchlorate bath*, Ph D Thesis, University of Maryland, 1939
- [36] R. Van der Zypen et Co, *British patent*, 526, 037-1940, *French Patent*, 851, p. 193-1940
- [37] C. Fink et O. Gray, *Trans. Electrochem. Soc.*, 62, 1932, p. 123
- [38] B. Miller et A. Heller, *Nature*, 262, 1976, p. 680 ;
B. Miller, S. Menezes et A. Heller, *J. Electroanal. Chem.*, 94, 1978, p. 85
- [39] L. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, 98, 1979, p. 49
- [40] A. Baranski, W. Fawcett et C. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1983, p. 2423
- [41] P. Magri, C. Boulanger et J.M. Lecuire, *J. Mater. Chem.*, 6, 1996, p. 773
- [42] M. K. Carpenter et M. W. Verbrugge, *J. Mater. Res.*, 9, 1994, p. 2584
- [43] F. Paolucci, G. Mengoli et M.M. Musiani, *J. Appl. Electrochem.*, 20, 1990, p. 868

- [44] G. Mengoli, M.M. Musiani, F. Paolucci et M. Gazzano, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 1991, p. 863
- [45] V.S. Vorontsov et A.S. Sukharev, USSR patent 176, 768, 1965, *Chem. Abstr.*, 64, p. 10768b
- [46] V.M. Kochegarov et T.M. Koldynskaya, USSR patent, 193, 878, 1967, *Chem. Abstr.* 72, p. 62265 k
- [47] V.V. Povetkin, T.G. Shibleva et I.M. Kovenskii, *Electrokhimiya*, 26, 1989, *Soviet Electrochem.*, 26, 1990, p. 1438
- [48] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Editions GAUTHIER-VILLARS, 1963
- [49] G. Charlot, *les Réactions Chimiques en solution, l'Analyse Qualitative Minérale*, Editions Masson, 1969
- [50] McGraw-Hill, Book Company, *Handbook of Analytical Chemistry*, Edition L.MEITES, 1963
- [51] Pascal, *Bismuth et Antimoine*, Tome XI, 1958
- [52] G. Charlot, *Chimie Analytique*, Tome I, *Méthodes chimiques et Physicochimiques*, Editions Masson, 1974
- [53] *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A. Bard, bismuth vol IX part B, ed. Marcel Dekker, New York and Basel, 1975
- [54] *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A. Bard, antimoine, vol IV, ed. Marcel Dekker, New York and Basel, 1975
- [55] U.Lourié, *Aide mémoire de chimie analytique*, Editions de Mir, 1975
- [56] C.Boulanger, *Thèse*, Nancy I, 1987
- [57] L. Lacourcelle, *Protection contre la corrosion*, P.U.F., 1976, p. 148-152
- [58] D. Landolt, *Electrochim. Acta.*, 39, 1994, p. 1075-1090
- [59] W.F. Ehret et M.B. Abramson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 385
- [60] P. Cucka et C.S. Barrett, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 865
- [61] M. Dugué, *Phys. Stat. Sol.*, 11, 1965, p. 149
- [62] D. Ruer, R. Baro, *J. Appl. Cryst.*, 4, 1971, p. 321
- [63] A. Vadon, D. Ruer, R. Baro, *J. Texture*, 1, 1974, p. 195
- [64] Schulz, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 1033
- [65] Field, Merchant, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 741

- [66] R. Winand, *Electrochimica Acta*, 39, 1994, p. 1091-1105
- [67] H. Fischer, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen* Berline, Springer Verlag, Berlin, 1954, p. 729
- [68] L.J. Van Der Pauw, *Philips Res. Reports.*, 13, 1958, p. 1-9
- [69] J. Van Der Pauw, *Philips Tech. Rev.*, 20, 1958, p. 220-230
- [70] J-P Issi, *Aust. J.Phys.*, 32, 1979, p. 585-602
- [71] J. Heremans, Thèse, Louvain la Neuve, 1978
- [72] P. Magri, Thèse, Metz, 1995
- [73] C.R. Martin, *Science*, 266, 1994, p. 1961-1966
- [74] C.R. Martin, *Chem. Mater.*, 8, 1996, p 1739-1746
- [75] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, B. Doudin, J. Meier, J.-Ph. Ansermet et D. Mailly, *Phys. Rev. B*, 55, 1997, p. 11552-11559
- [76] K. Ounadjela, R. Ferré, L. Louail, J.M. George, J.L. Maurice, L. Piraux, S. Dubois, *J. Appl. Phys.*, 81, 1997, p. 5455-5457
- [77] I. Chlebny, B. Doudin et J.Ph. Ansermet, *Nanostructured materials*, 2, 1993, p. 637-642
- [78] T.M. Whitney, J.S. Jiang, P.C. Searson et C.L. Chien, *Science*, 261, 1993, p. 1316-1319
- [79] G. Yi et W. Schwarzacher, *Appl. Phys. Letters*, 74, 1999, p. 1746-1748
- [80] L. Piraux, J.M. George, J.F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela et A. Fert, *Appl. Phys. Letters*, 65, 1994, p. 1-3
- [81] B. Voegeli, A. Blondel, B. Doudin et J.Ph. Ansermet, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 151, 1995, p. 388-395
- [82] A. Blondel, J.P. Meier, B. Doudin et J.Ph. Ansermet, *Appl. Phys. Letters*, 65, 1994, p. 3019-3021
- [83] L. Piraux, S. Dubois, J.L. Duvail, K. Ounadjela et A. Fert, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 175, 1997, p. 127-136
- [84] S. Dubois, C. Marchal, J.M. Beuken, L. Piraux, J.L. Duvail, A. Fert, J.M. George et J.L. Maurice, *Appl. Phys. Letters*, 70, 1997, p. 396-398
- [85] L. Wang, K. Yu-Zhang, A. Metrot, P. Bonhomme et M. Troyon, *Thin Solid Films*, 288, 1996, p. 86-89
- [86] L. Wang, Thèse, Reims, 1996

- [87] K. Attenborough, R. Hart, W. Schwarzacher, J.Ph. Ansermet, A. Blondel, B. Doudin et J.P. Meier, Magnetic Ultrathin films, Multilayers and Surfaces Symposium, 1995, p. 3-8
- [88] Millipore (fiche technique), Isopore Track-Etched Membrane Filters, Cat.No.EU 370/U, 08/1992
- [89] E. Ferain et R. Legras, Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B, 82, 1993, p. 539-548
- [90] E. Ferain et R. Legras, Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B, 84, 1994, p. 331-336
- [91] I.M. Yamazaki, R. Paterson et L.P. Geraldo, J. of Membrane Science, 118, 1996, p. 239-245
- [92] K.J. Kim et P.V. Stevens, J. of Membrane Science, 123, 1997, p. 303-314
- [93] J.P. Issi, Thèse, Louvain la Neuve, 1965
- [94] G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Z. Zhang et X. Sun, International Conference on Thermoelectrics, Nagoya, Japan, 1998, p. 43
- [95] M. Gurvitch, J. Low temp. Phys. 38, 1980, p. 777
- [96] K. Liu, C.L. Chien, P.C. Searson et K. Yu-Zhang, Appl. Phys. Letters, 73, 1998, p. 1436
- [97] K. Liu, C.L. Chien et P.C. Searson, Phys. Rev. B, 58, 1998, p. 14681
- [98] Z. Zhang, X. Sun, M. S. Dresselhaus, J.Y. Ying et J. Heremans, Appl. Phys. Letters, 73, 1998, p. 1589
- [99] J. Heremans, C.M. Thrush, Z. Zhang, X. Sun, M. S. Dresselhaus, J.Y. Ying et D.T Morelli, Phys. Rev B, 58, 1998, p. 10091
- [100] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, I. Khayrullin, I. Udod, C. Cui, G. Sumanasekera, L. Grigorian, P. Ecklund, V. Browning et A. Ehrlich, International Conference on Thermoelectrics, Nagoya, Japan, 1998, p. 288
- [101] T.E. Huber et R. Calcao, International Conference on Thermoelectrics, Nagoya, Japan, 1998, p. 244
- [102] J. Heremans, C.M. Thrush, B.K. Fuller, Z. Zhang, X. Sun, M.S. Dresselhaus et J.Y. Ying, Am. Phys. Soc., 44, 1999, p. 226

RESUME

Une méthode d'élaboration d'alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ a été développée par voie électrochimique.

Deux milieux électrolytiques, permettent de codéposer le bismuth et l'antimoine à partir d'un même milieu aqueux à température ambiante, et des alliages sont obtenus pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1. Le premier milieu (à $\text{pH}=5$) fait intervenir des agents complexants des deux cations, l'E.D.T.A. (0.11 M) pour le bismuth et l'acide tartrique (0.25 M) pour l'antimoine. Le second milieu (à $\text{pH}=0$) est constitué de NaCl 4M et HCl 1M. Les ions bismuth (III) et antimoine (III) se trouvent respectivement sous la forme de BiCl_5^{2-} et SbCl_4^- . Ce second milieu apparaît comme étant le meilleur milieu pour maîtriser la composition des alliages électrodéposés.

Deux supports (acier inoxydable et carbone vitreux) ont été utilisés pour élaborer ces dépôts, permettant l'obtention d'alliage sous la forme de film (2 cm^2 et d'épaisseur 10-50 μm).

La composition des dépôts, leur structure cristalline, leur morphologie, leur texture et leurs propriétés de transport électriques (résistivité, effet Hall et magnétorésistance) ont été étudiées en fonction des paramètres électrochimiques.

Les films formés sont monophasiques et polycristallins. Les alliages possèdent une résistivité électrique de l'ordre de 3 à 7 $\mu\Omega$. Une magnétorésistance transverse de 22.5% à 77K et sous un champ magnétique d'induction 1 Tesla a été obtenue pour des alliages dont la composition est $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$.

L'électrodéposition de Bi et $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ a été également réalisée à l'intérieur des pores nanométriques de membranes en polycarbonate. Les dépôts se trouvent alors sous la forme de fils de 100 à 400 nm de diamètre et de 10 à 20 μm de long.

L'influence de la concentration en bismuth, du bain électrolytique, des paramètres électrochimiques ainsi que le diamètre des pores a été étudiée sur la qualité des nanofils de bismuth. Une magnétorésistance transverse de 18% à 77K et sous un champ magnétique d'induction 1 Tesla a été observée. L'influence des paramètres électrochimiques a également été observée sur l'orientation des nanofils d'alliages $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ et sur la qualité cristalline de ces dépôts. Une magnétorésistance de 0.43% à 77K et pour champ magnétique de 1 Tesla a été mesurée.

Mots clés: électrodéposition – alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ – bismuth - antimoine – films minces – nanofils – texture – propriétés électriques – magnétorésistance

Abstract

A method has been developed to produce composition modulated $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys by electrodeposition.

Two aqueous electrolytes allow codeposition of bismuth and antimony to be accomplished at room temperature. The x values of antimony composition are varying between 0 and 1. The first medium (at $\text{pH}=5$) contains chelating agents of both cations, E.D.T.A. (0.11 M) for bismuth and tartaric acid (0.25 M) for antimony. The second medium (at $\text{pH}=0$) is constituted of NaCl 4M and HCl 1M. The bismuth (III) and antimony (III) ions are respectively in BiCl_5^{2-} and SbCl_4^- forms.

Two substrates (stainless steel or glassy carbon sheet) are used to produce deposits, allowing the obtention of alloys film (with 2 cm^2 area and a 10-50 μm thickness). The composition of films, their crystal structure, morphology, texture and electric's transport properties (resistivity, Hall effect and magnetoresistance) were studied as a function of the electrochemical parameters. It is shown that the electrodeposits are monophasic and exhibit a polycrystalline state. The electrical resistivity is of the order 3-7 $\mu\Omega$. A transverse magnetoresistance equal to 22.5% at 77K in magnetic fields up to $B=1$ Tesla was obtained for $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ alloys.

Bi and $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ alloys have also been prepared by electrodeposition in track-etched membranes. Thus, the deposits are in nanowires form with a 100-400 nm diameter and a 10-20 μm length.

The influence of various parameters (bismuth concentration, electrolyte composition, electrochemical parameters and pores diameter) on bismuth nanowire quality was studied. A transverse magnetoresistance equal to 18% at 77K in magnetic fields up to $B=1$ Tesla was observed. The influence of electrochemical parameters was also observed on the orientation of $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ nanowires alloys and on the crystalline quality of these deposits. A magnetoresistance equal to 0.43% at 77K in magnetic fields up to $B=1$ Tesla was measured.

Key words: electrodeposition – $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys – bismuth - antimony– thin films –

nanowires – texture – electric properties – magnetoresistance