



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>

UNIVERSITE DE METZ
U.F.R. Sci.F.A.
Laboratoire d'Electrochimie des
Matériaux

Ecole Doctorale SESAMES

UMR CNRS 75-55

THESE

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

Docteur de l'Université de METZ

(Mention Electrochimie / Chimie des Matériaux)

par

Stéphanie MICHEL

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
	20030605
Cote	S/MZ 03/20
Loc	

CONTRIBUTION À L'ÉLABORATION
D'ÉLECTRODEPÔTS DE MATÉRIAUX
THERMOÉLECTRIQUES DE TYPE Bi_2Te_3 ET
 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$

Soutenue le 23 Octobre 2003 devant la commission d'examen

Membres du jury :

- Rapporteurs :** P. CHARTIER, Professeur (Université de Strasbourg)
J-C. TEDENAC, Professeur (Université de Montpellier)
- Examineurs :** H. BÖTTNER, PhD Docteur ès Sciences (Institute for Physical
Measurement Techniques Fraunhofer Freiburg, Allemagne)
C. BOULANGER, Professeur (Université de Metz)
J.M. LECUIRE, Professeur (Université de Metz)
- Invités :** B.BOLLE, Maître de Conférences (Université de Metz)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 520658 2

THESE

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

Docteur de l'Université de METZ

(Mention Electrochimie / Chimie des Matériaux)

par

Stéphanie MICHEL

**CONTRIBUTION À L'ÉLABORATION
D'ÉLECTRODEPÔTS DE MATÉRIAUX
THERMOÉLECTRIQUES DE TYPE Bi_2Te_3 ET
 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$**

Soutenue le 23 Octobre 2003 devant la commission d'examen

Membres du jury :

- Rapporteurs :** P. CHARTIER, Professeur (Université de Strasbourg)
J-C. TEDENAC, Professeur (Université de Montpellier)
- Examineurs :** H. BÖTTNER, PhD Docteur ès Sciences (Institute for Physical
Measurement Techniques Fraunhofer Freiburg, Allemagne)
C. BOULANGER, Professeur (Université de Metz)
J.M. LECUIRE, Professeur (Université de Metz)
- Invités :** B.BOLLE, Maître de Conférences (Université de Metz)

À mes parents
À mes sœurs
À Camille

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (UMR 75-55) de l'Université de Metz.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Professeur émérite Jean-Marie LECUIRE, ancien Directeur du L.E.M, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et me faire l'honneur de présider mon jury de thèse. Je le remercie également pour les conseils qu'il m'a apportés ainsi que pour la confiance et le soutien qu'il m'a prodigués au cours de ces années.

Je tiens aussi à exprimer ma sincère reconnaissance au Professeur Clotilde BOULANGER, Directeur de thèse, pour m'avoir initié aux travaux de recherche. Ses compétences scientifiques, ses encouragements, sa gentillesse et sa disponibilité m'ont permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions.

Je suis très honorée que les Professeurs Pierre CHARTIER de l'Université de Strasbourg et Jean-Claude TEDENAC de l'Université de Montpellier aient accepté de juger ce travail et de l'intérêt qu'ils y ont manifesté.

Mes sincères remerciements s'adressent également au Docteur Harald BÖTTNER de I.P.P.M. (Institute for Physical Measurement Techniques) de Freiburg pour sa participation au jury.

Je remercie également Bernard BOLLE, Maître de Conférences du Laboratoire d'Etude des Textures et Applications aux Matériaux (L.E.T.A.M) de l'Université de Metz, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce sujet et pour sa disponibilité et ses conseils avisés.

J'adresse un grand merci aux membres « permanents » du laboratoire : Eric MEUX (Président du GIE), Nicolas STEIN et Sébastien DILIBERTO pour leurs conseils et leur gentillesse.

Nathalie, ma compagne de route par temps orageux et ensoleillé. Par ta présence permanente et tes conseils tu m'as beaucoup apporté d'un point de vue scientifique mais également au niveau humain et plus particulièrement sur la vraie définition de l'amitié et je voulais t'en remercier, grande sœur.

Je remercie aussi les « copains » du laboratoire : Boon, Franz, Doriane, Alex, Lionel, Mariana, Dan, et Julien pour leur présence et les bons moments passés ensemble.

Merci Docteur Pino, pour toute l'aide que tu m'as apporté durant ces trois années et ces diverses conversations que nous avons pu avoir.

Mes analyses à la microsonde électronique et au microscope électronique à balayage, au Service Commun de Microanalyse de l'Université de Nancy ont été réalisées grâce à la compétence de M^{me} Sandrine BARDAT, M. Frédéric DIOT et M. Alain KOHLER, qu'ils soient vivement remerciés.

J'adresse également un tendre merci à Clément, mon rayon de soleil, ainsi qu'à Raph et Célia pour votre soutien et votre présence.

Enfin je voudrais exprimer toute ma gratitude à mes parents, Sandra, Corinne et Denis. Sans leur soutien financier et moral je n'aurais jamais pu accomplir ce travail. Je vous en remercie de tout mon cœur.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION :	1
-----------------------	---

CHAPITRE I : PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU SUJET

I. Introduction	3
II. Principe du dispositif recherché	3
III. Choix des matériaux thermoélectriques	6
IV. Présentation du tellure de bismuth et de son alliage à base de sélénium	9
A. Cristallographie	9
a. Cas du tellure de bismuth	9
b. Cas du composé à base de sélénium	12
c. Les défauts	12
B. Modes d'élaboration	13
a. Techniques conventionnelles	13
1. Cas du Bi_2Te_3	13
2. Cas du $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$	14
b. Caractéristiques physiques de films minces de tellure de bismuth	14
C. Synthèse électrochimique	15
a. Avantages	15
b. Chronologie de l'élaboration de Bi_2Te_3 par électrochimie	16
V. Conclusion	18

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. Etudes électrochimiques	19
A. Electrolyte	19
a. Conditions imposées par la chimie du bismuth	19
b. Conditions imposées par la chimie du tellure	20
c. Conditions imposées par la chimie du sélénium	22
B. Etudes électrochimiques des solutions	23
C. Détermination du rendement faradique	25
II. Méthodes de caractérisation	26

A.	Analyse et imagerie électronique	27
a.	Analyse de la stœchiométrie et de la morphologique.....	27
b.	Analyse de la rugosité	27
B.	Analyse radiocristallographique.....	28
C.	Analyse de la texture	29
a.	Principe.....	29
b.	Appareillage	32
D.	Détermination du type de conductivité.....	33

CHAPITRE III : ÉLABORATION DE MATÉRIAUX BINAIRES DE TYPE Bi_2Te_3

I.	Etude du processus de formation électrochimique du composé de type Bi_2Te_3	34
A.	Analyse des comportements électrochimiques.....	34
a.	Comportement électrochimique du bismuth	35
b.	Comportement électrochimique du tellure	36
c.	Comportement électrochimique du Te^{IV} en présence de Bi^{3+}	37
1.	Rapport Bi/Te égal à $\frac{1}{2}$ et à $\frac{2}{3}$	37
2.	Rapport Bi/Te=1	38
3.	Rapport Bi/Te = $\frac{4}{3}$	38
4.	Rapport Bi/Te = 2.....	39
5.	Discussion.....	40
B.	Détermination des coefficients de diffusion du bismuth et du tellure.....	42
a.	Principe.....	42
b.	Détermination du coefficient de diffusion du bismuth.....	44
c.	Détermination du coefficient de diffusion du tellure	46
C.	Détermination des caractéristiques de diffusion en mode d'électrode stationnaire et électrolyte non agité	48
D.	Discussion.....	50
E.	Exploitation pour l'optimisation de la concentration des espèces en fonction de la stœchiométrie désirée d'un électrodépôt	52
F.	Conclusion.....	54
II.	Synthèse en mode potentiostatique	55
A.	Etude d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration 10^{-3} M	55
B.	Etude d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à différentes concentrations.....	56
C.	Mesure des rendements faradiques.....	58
D.	Etude cristallographique.....	59
a.	Analyse des composés électrodéposés	59
b.	Evolution des paramètres de maille.....	61
E.	Etude de la texture	62
F.	Etude morphologique	67

G.	Vitesse de croissance.....	69
H.	Détermination du type de conductivité.....	73
I.	Dépôts en mode potentiostatique pour des rapports de concentration Bi/Te différents de 1.....	75
J.	Conclusion.....	78
III.	Synthèse en mode galvanostatique.....	78
A.	Etude en cellule de Hull	79
a.	Principe.....	79
b.	Expérimentations.....	80
1.	Examen visuel	80
2.	Etude de la stœchiométrie	82
3.	Discussion.....	85
B.	Etude du rapport Bi/Te = 1 dans une cellule de surface de 2 cm ²	85
a.	Influence de la concentration.....	85
b.	Détermination des rendements faradiques.....	87
c.	Evolution de l'épaisseur	88
d.	Etude cristallographique.....	90
1.	Analyse des composés électrodéposés	90
2.	Evolution des paramètres de maille.....	92
e.	Etude de la texture	94
f.	Etude morphologique	101
g.	Détermination du type de conductivité.....	103
IV.	Conclusion.....	104

CHAPITRE IV : MATÉRIAUX TERNAIRES : ÉLABORATION DE Bi₂(Te_{0,9}Se_{0,1})₃
--

I.	Etude du comportement électrochimique.....	106
II.	Synthèse en mode potentiostatique	112
A.	Mise en place d'un plan d'expérience	112
a.	Introduction	112
b.	Choix des facteurs	113
1.	Choix des limites des facteurs X ₂ et X ₃ relatifs à la composition de l'électrolyte.....	113
2.	Choix des limites du facteur X ₁ relatif au potentiel	114
c.	Construction du plan d'expérience.....	116
d.	Résultats	118
e.	Conclusion.....	124
B.	Influence du potentiel et de la composition des électrolytes sur la composition du composé électrodéposé.....	125
a.	Influence du potentiel à des concentrations de 10 ⁻² M	125

b.	Influence du potentiel à des concentrations de $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	127
c.	Discussion.....	138
C.	Caractérisation des composés électrodéposés	130
a.	Analyse cristallographique	130
b.	Etude de la texture	133
c.	Etude morphologique	137
D.	Détermination du type de conductivité.....	140
E.	Conclusion.....	141
III.	Synthèse en mode galvanostatique.....	142
A.	Etude en cellule de Hull	143
B.	Influence de la densité de courant et de la concentration.....	144
C.	Etude cristallographique.....	146
D.	Etude de la texture.....	148
E.	Etude morphologique	152
F.	Détermination du type de conductivité.....	153
IV.	Conclusion générale	153

CHAPITRE V : ÉLECTRODÉPOSITION DE MATÉRIAUX THERMOÉLECTRIQUES POUR LA RÉALISATION DE SURFACES DE L'ORDRE DU " dm^2 "

I.	Electrodéposition sur surface active de l'ordre du dm^2	156
A.	Conception et mise en place d'une cellule adaptée.....	156
B.	Validation de la nouvelle cellule	157
a.	Contrôle du potentiel	157
b.	Contrôle effectué par diffraction des rayons X	158
c.	Contrôle de la stoechiométrie.....	159
C.	Fabrication d'une anode soluble de Bi_2Te_3	160
a.	Pour l'électrodéposition sur une surface de 2 cm^2	161
b.	Pour l'électrodéposition sur une surface du dm^2	162
II.	Préparation et optimisation du wafer.....	164
A.	Configurations envisagées.....	165
B.	Tests des différents substrats	166
a.	Comportement chimique des différents substrats dans le milieu électrolytique	166
b.	Tests électrochimiques	167
1.	L'acier inoxydable.....	167
2.	Le tantale	168
3.	Les bicouches de nickel - chrome	169

4. Les couches de tungstène	172
5. Les couches de titane	173
6. cas des couches d'or et de nickel-chrome/or	175
III. Elaboration par voie électrochimique de matériaux thermoélectriques sur Wafer de silicium	180
A. Considérations techniques	181
B. Dépôt électrochimique sur wafer	181
IV. Conclusion.....	183

CONCLUSION	184
------------	-----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	186
-----------------------------	-----

ANNEXE 1	
----------	--

INTRODUCTION

La mise en forme de matériaux à propriétés valorisables est un enjeu industriel important. Si différentes techniques conduisent par voie sèche à l'élaboration de films engagés dans des dispositifs relatifs à la haute technologie, l'élaboration reste limitée à des surfaces restreintes et impose des coûts élevés.

La voie électrochimique maîtrisée depuis longtemps dans l'industrie du traitement de surface doit offrir une alternative en mettant à profit sa capacité à contrôler très finement et très aisément les nombreux paramètres nécessaires à la qualité et à la fiabilité de ce type de procédé. Pour cette prospective, le Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux a acquis une expérience originale dans le domaine de l'élaboration par voie électrochimique de matériaux à propriétés thermoélectriques notamment les composés à base de bismuth comme Bi_2Te_3 [1, 2, 3] ou d'alliage BiSb [4, 5].

Ces premiers résultats ont démontré clairement les avantages que présentent la voie électrochimique :

- ✓ Une mise en œuvre simple et relativement peu onéreuse
- ✓ Une maîtrise fine et une régulation précise des paramètres de synthèse
- ✓ Une adaptabilité aux dimensions des surfaces qui peuvent aller du nanofil dans les matrices poreuses aux centaines de m^2 pour les dispositifs industriels en continu comme l'électrozingage
- ✓ Une réduction importante des conditions de travail sans nécessiter de vide ou de salle blanche par exemple

Cependant il est nécessaire de signaler une caractéristique limitante due au principe même du phénomène électrochimique qui est un processus d'interface ne conduisant a priori qu'à la formation d'un film électrodéposé sur un support conducteur.

Pour le Laboratoire, l'épanouissement de cet axe de recherche est le passage à une valorisation des protocoles vers la conception et la réalisation de modules opérationnels pour les différentes applications envisageables : dispositifs statiques de transfert de chaleur par effet Peltier ou de production d'énergie électrique (effet Seebeck) ou aussi de capteurs divers.

Dans ce sens une collaboration s'est mise en place avec l'équipe du Docteur BÖTTNER du Fraunhofer-Institute for Physical Measurement Techniques (I.P.M) de Freiburg et a donné lieu à la réalisation d'un contrat européen « Concept and Methodology for smart High Effective Thermoelectric Peltier-Coolers for Telecommunication Laser Sources », n°2000-28063, Programme Information Society Technologies. Un volet important de ce travail concernait l'utilisation de la voie électrochimique pour la synthèse des matériaux actifs.

Il m'a donc été confié, pour mon travail de thèse, l'étude et l'optimisation de la synthèse d'électrodépôts de tellure de bismuth (de type n et de type p) et l'extension au ternaire à base de sélénium dont la stœchiométrie visée est $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une présentation générale de l'objectif.

Le deuxième chapitre précisera d'une part les techniques expérimentales utilisées au niveau de la synthèse électrochimique et d'autre part les méthodes de caractérisations physico-chimiques des matériaux obtenus.

L'élaboration électrochimique du tellure de bismuth est présentée dans le troisième chapitre. L'étude analytique des réactions électrochimiques permet d'orienter le choix des paramètres chimiques nécessaires à l'obtention de ce composé. Deux modes de synthèses sont envisagés : le mode potentiostatique et le mode intensiostatique ; ce dernier étant plus facilement adaptable au niveau industriel.

Le quatrième chapitre traite de l'élaboration du matériau ternaire à base de sélénium. La démarche scientifique utilisée est conduite de manière similaire sauf que, après l'étude du comportement électrochimique, un plan d'expérience est mis en place pour la définition du protocole de synthèse par voie potentiostatique.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la définition d'un protocole d'élaboration des éléments d'un module Peltier, notamment par l'électrodéposition de composés binaires et ternaires de tellure de bismuth à l'échelle du dm^2 .

CHAPITRE I

PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU SUJET

I. Introduction

Le but de ces travaux de recherche est la réalisation par la voie de l'électrodéposition de matériaux semi-conducteurs, de dispositif statique de transfert de chaleur (réfrigération générale mais surtout localisée sur des dispositifs électroniques performants), de thermogénérateurs électriques et capteurs thermiques notamment dans le domaine médical et chirurgical ou de dispositif photo électronique. Le développement a été particulièrement orienté selon le cadre du contrat européen, vers la miniaturisation de refroidisseur à effet Peltier avec comme application les sources lasers utilisées en télécommunication. Le secteur de pointe en technologie et économie de l'information requiert des éléments « bon marché », localisés et donc de petites tailles. Actuellement de petits refroidisseurs thermoélectriques [6, 7, 8, 9] sont fabriqués en débitant les matériaux massifs mais cette méthode de fabrication n'est pas appropriée pour une production en série dans des conditions économiques acceptables.

Le développement entrepris, dans le cadre de cette thèse, se réfère à un concept de fabrication fondé sur une technologie à faible coût avec pour principe la réalisation d'électrodépôts avec micro-usinage et mise en forme effectués par voie de gravure chimique ou électrochimique.

Les matériaux visés sont les semi-conducteurs dans la famille des composés du tellure de bismuth $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ (type n), $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ (type p) et surtout des ternaires, plus performants, $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ (n) qui sera notre objectif et $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ (p) qui fait l'objet d'un autre travail de recherche dans le laboratoire.

II. Principe du dispositif recherché

Les technologies sont définies pour conduire des modules de réfrigération Peltier selon la présentation suivante (figure 1). Un module Peltier est constitué par un assemblage de jonctions p-n de semi-conducteurs reliés, par des contacts métalliques, en série d'un point de vue conduction électrique et en parallèle d'un point de vue conduction thermique.

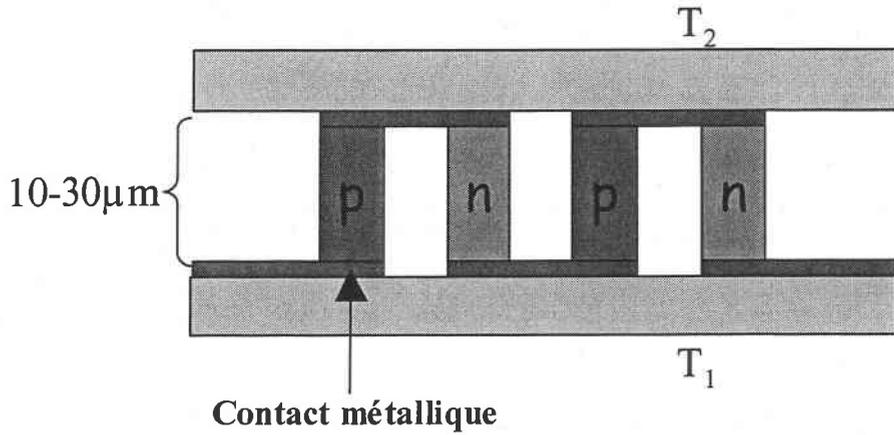


figure 1 : représentation schématique d'un module Peltier

Les protocoles de fabrication au niveau industriel imposent la définition précise des différentes étapes successives et complémentaires ainsi que la maîtrise de l'opération d'électrodépôt avec contrôle des caractéristiques chimiques, structurales, de leur propriété de transport, des opérations éventuelles de traitement thermique, de leur micro-usinage et de la mise en place des contacts électriques. Ces points ont contribué à l'établissement du programme général du contrat et ont donc constitué certains éléments du développement de mon travail.

La mise en forme de ce type de dispositif, fondé sur l'électrochimie, a déjà été étudiée et proposée par Fleurial et son équipe [10]. Dans cette approche, le protocole est basé sur des dépôts successifs de chacun des deux matériaux n et p thermoélectriques sur un seul support préalablement structuré (figure 2).

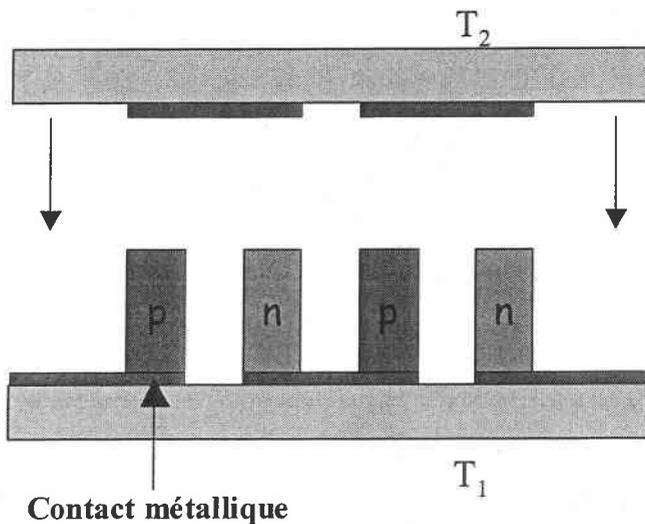


figure 2 : concept mis en place par l'équipe de Fleurial

Le concept a été envisagé de manière différente dans le cadre du contrat européen, c'est à dire une déposition spécifique de matériaux n et de matériaux p est réalisée sur deux wafers différents. Cette déposition est associée avec des étapes de structuration post-électrodéposition qu'elle soit de type gravure chimique en solution ou sous l'action d'un gaz.

Après structuration des deux demi-modules Peltier, le micro-module est alors obtenu par assemblage des deux wafers selon le concept représenté sur la figure 3.

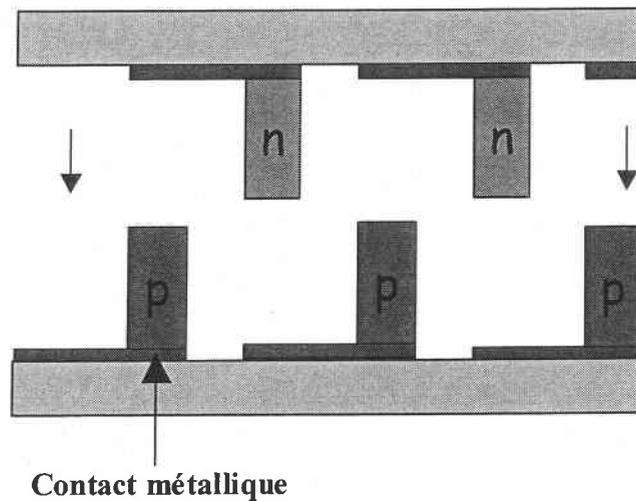


figure 3 : concept basé sur l'assemblage de deux wafers

L'avantage principal du concept adopté est la possibilité d'optimiser de manière indépendante chaque matériaux n et p notamment au travers de traitements thermiques. Ainsi, dans ce concept, le développement de micro-appareils thermoélectriques doit s'appuyer sur les impératifs suivants :

- ↳ les matériaux thermoélectriques doivent posséder un facteur de mérite supérieur à $30 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ de manière à se rapprocher, au cours de l'assemblage, aux matériaux commerciaux ($40 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$)
- ↳ une réalisation du contact fiable et performant notamment avec des résistances inférieures à $10^{-10} \Omega\cdot\text{m}^2$
- ↳ un accès à des techniques de gravure chimique ou électrochimique performantes pour la réalisation rapide (rendement de $100 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) de

plots de géométrie adaptée au concept avec un angle de dissolution important supérieur à 60° (se rapprochant de manière idéale de 90°)

Notre objectif basé sur la réalisation de modules Peltier oriente notre réflexion sur le choix des matériaux thermoélectriques de type p et n à électrodéposer.

III. Choix des matériaux thermoélectriques

Si les effets thermoélectriques sont connus depuis le milieu du 19^{ème} siècle, l'intérêt qui s'est porté sur les propriétés des semi-conducteurs a permis le développement de matériaux possédant un pouvoir thermoélectrique élevé et permettant la construction de thermoéléments avec une plus grande efficacité [11]. Les effets thermoélectriques sont observés lorsqu'il y a simultanément dans un conducteur, transfert de chaleur et de charges électriques. On dénombre trois effets : l'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique, l'effet Peltier et l'effet Thomson qui régissent la conversion d'énergie thermique en énergie électrique, ou vice versa, des dispositifs thermoélectriques.

Le facteur de mérite des matériaux Z (K^{-1}) est défini, pour chaque matériau, de la manière suivante :

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

Où α : coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique ($\mu V.K^{-1}$)

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

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

Un matériau thermoélectrique développant de bonnes performances possède un pouvoir thermoélectrique (α) élevé, une faible résistivité électrique (ρ) et une faible conductivité thermique (λ).

Ces trois grandeurs sont liées et dépendent de la concentration de porteurs de charges. La variation de ces paramètres à température ambiante peut-être représentée schématiquement par la figure 4. La concentration optimale en porteurs de charge se situe entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3} . L'ensemble de ces considérations fait que parmi les matériaux les plus intéressants apparaissent les semi-conducteurs [12].

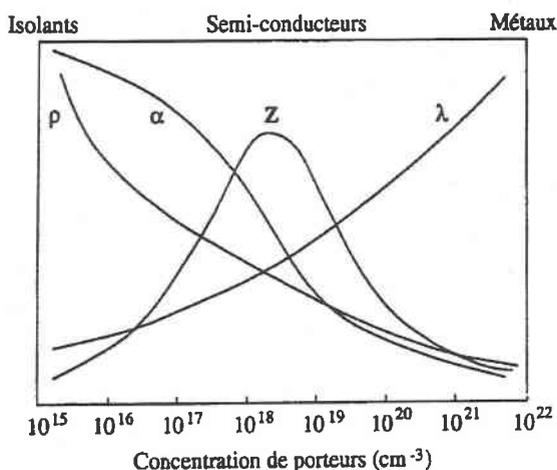


figure 4 : variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration de porteurs à température ambiante

Le tellure de bismuth [13] est un semi-conducteur possédant un coefficient de mérite Z appréciable, et représente le matériau de base pour les thermopiles utilisant l'effet Peltier car il possède actuellement les meilleures capacités thermoélectriques à température ambiante (figure 5)

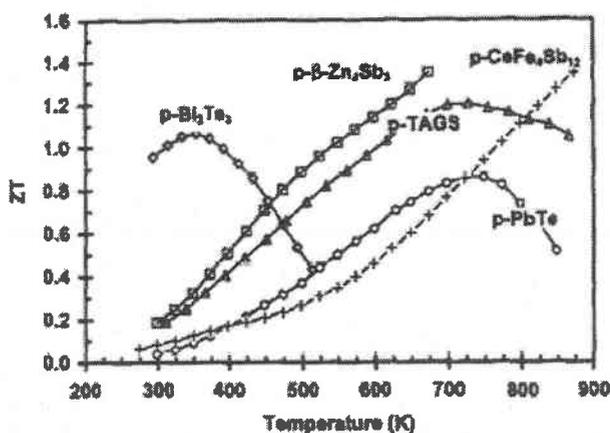
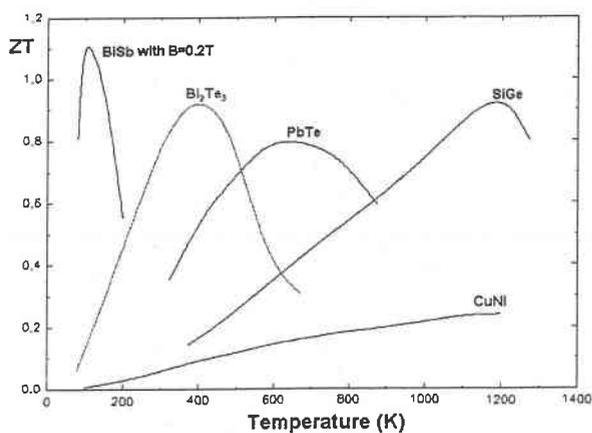


figure 5 : évolution de ZT de plusieurs matériaux thermoélectrique de type n [13] et p [14] en fonction de la température

De plus, l'évolution du facteur de mérite Z en fonction de la conductivité électrique σ ($\sigma = 1/\rho$) montre que les meilleurs matériaux thermoélectriques, à température ambiante, sont le tellurure de bismuth et ses alliages à base de sélénium ou d'antimoine [11]. En effet, les deux types de conductivité p ou n sont représentés et les meilleurs matériaux de type n sont les composés $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ et Bi_2Te_3 alors que le meilleur matériau de type p est l'alliage à base d'antimoine car ses propriétés sont supérieures à celles du tellurure de bismuth de type p (figure 6).

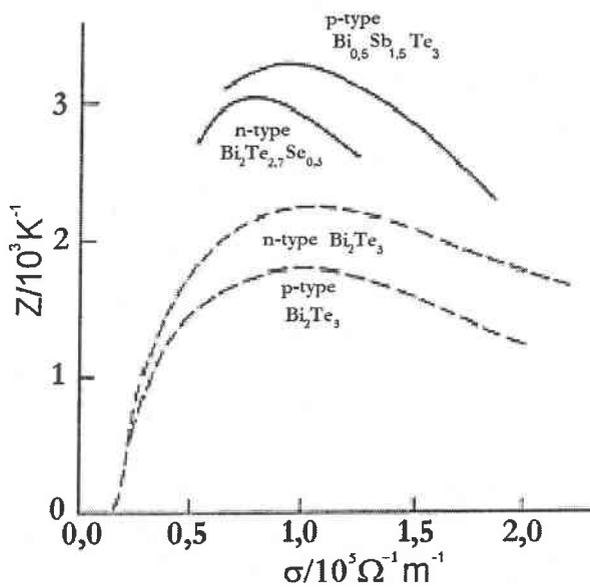


figure 6 : variation de Z en fonction de la conductivité électrique pour différents alliages de type Bi_2Te_3

Les progrès effectués ces cinquante dernières années dans les technologies de réfrigération, notamment grâce à l'optimisation des alliages, ont abouti à un accroissement du facteur de mérite Z , à température ambiante (tableau 1) [11].

composition	α ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	ρ ($\mu\Omega.\text{m}$)'	λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$Z/10^3$ (K^{-1})
Bi_2Se_3	85	15	2,4	0,2
Sb_2Te_3	100	14	2	0,3
Bi_2Te_3	185	10	1,9	1,8
$\text{Bi}_x(\text{Te}_y\text{Se}_z)$	190	14	1,25	2,1
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_z)\text{Te}_y$	200	12	1,15	2,9

tableau 1 : propriétés thermoélectriques de différents alliages de type V_2VI_3

Les générateurs thermoélectriques, dispositifs statiques, ont démontré des caractéristiques attrayantes : longue durée de vie, faible maintenance, niveau de fiabilité élevée. Ils possèdent actuellement de nombreux domaines d'applications [15] tant dans le domaine militaire (système de réfrigération pour sous-marins nucléaires [16]) que dans le domaine spatial (système de production d'énergie pour satellite [17]) ou le domaine médical et plus précisément dans celui des neurosciences [18].

IV. Caractéristiques du tellure de bismuth et de son alliage à base de sélénium

A. Cristallographie

a. Cas du tellure de bismuth

Les valeurs cristallographiques de ce composé ont été déterminées par plusieurs auteurs [19, 20, 21] qui décrivent le tellure de bismuth comme un composé qui possède une

structure rhomboédrique simple correspondant au groupe $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5) avec un motif par maille. Il est caractérisé par les éléments de symétrie suivants :

- Un axe de rotation d'ordre 3
- Trois plans de réflexion comprenant l'axe d'ordre 3 et disposés à 120° les uns des autres
- Trois axes de rotation d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 et situés à mi-chemin entre les plans de réflexion
- Un centre d'inversion

La structure consiste en un empilement de couches d'atomes suivant la direction (111) du rhomboèdre. Cependant, il est généralement décrit dans une maille hexagonale qui permet de mettre en évidence un empilement de couches d'atomes de la même espèce dont la séquence de couches est $Te_{(1)} - Bi - Te_{(2)} - Bi - Te_{(1)}$ définissant un quintet de base.

L'environnement atomique des deux types de tellure est différent. En effet, les $Te_{(2)}$ ont six atomes de bismuth pour plus proches voisins à égale distance alors que les $Te_{(1)}$ possèdent trois atomes de bismuth pour plus proches voisins et trois atomes de tellure du quintet suivant.

Les différentes couches atomiques de la séquence sont disposées perpendiculairement à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique, qui est également l'axe c de la maille hexagonale (figure 7). La maille hexagonale comporte trois quintets composés chacun de cinq plans alternés. Les valeurs des paramètres de la maille hexagonale sont $a_h = 4,3852 \text{ \AA}$ et $c_h = 30,4830 \text{ \AA}$ [22].

Les distances intercouches et celles des diverses liaisons calculées par Kullmann [23] à 77 K sont données dans le tableau 2.

		$Te_{(2)}-Bi$	$Bi-Te_{(1)}$	$Te_{(1)}-Te_{(1)}$
Kullmann (1984) [23]	Distances entre atomes	3,246 Å	3,065 Å	3,627 Å
	distances intercouches	2,032 Å	1,729 Å	2,598 Å

tableau 2 : distances intercouches et interatomiques en fonction du type de liaison

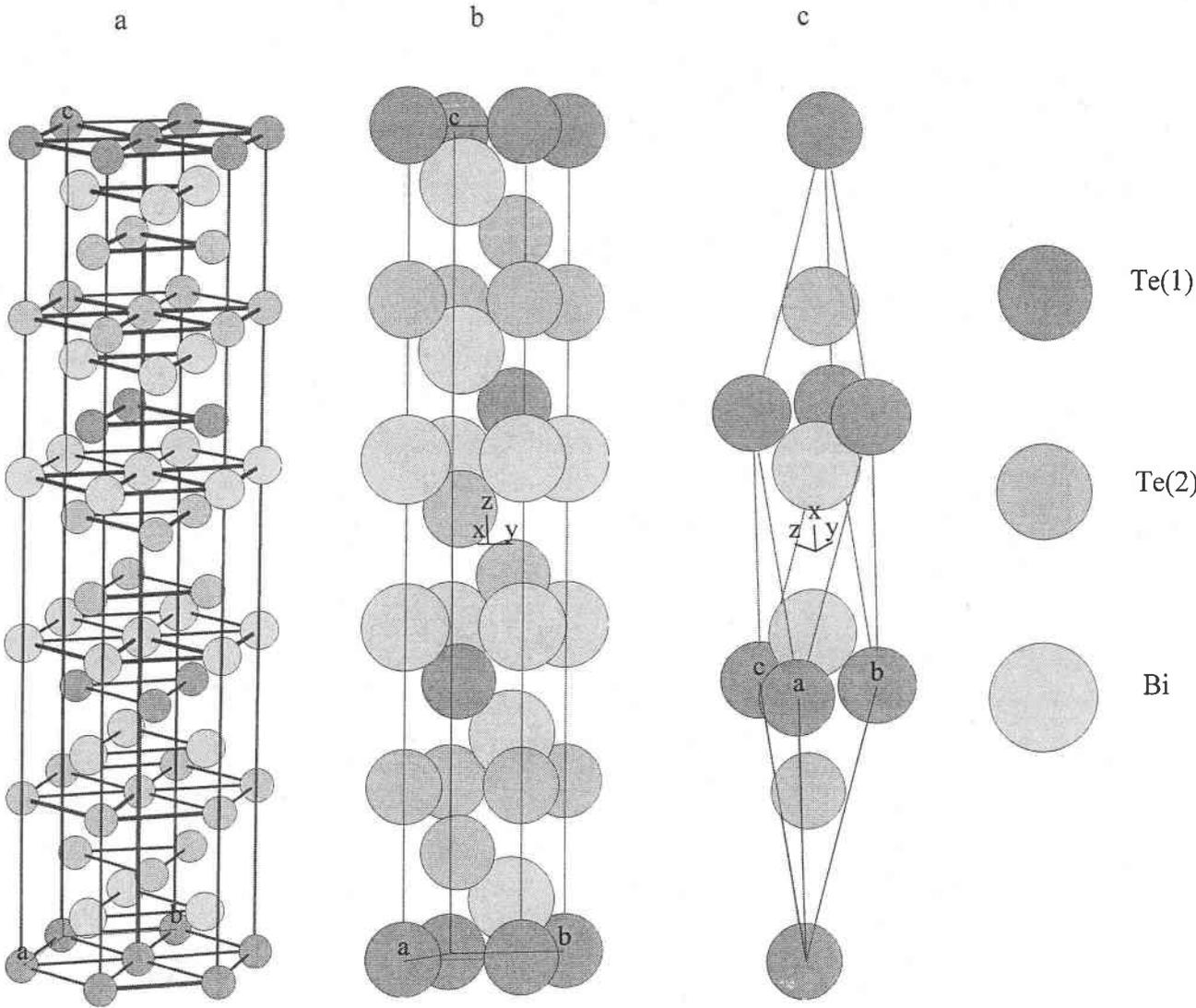


figure 7 : mailles hexagonales (a,b) et maille rhomboédrique (c) [24]

Les liaisons $\text{Te}_{(1)}\text{-Te}_{(1)}$ sont de type Van der Waals [25, 26], tandis que celles entre les $\text{Te}_{(1)}\text{-Bi}$ et $\text{Bi-Te}_{(2)}$ sont de type covalent avec une faible ionicité du au fait des électronégativités proches du bismuth (1,9) et du tellure (2,1).

La structure lamellaire du Bi_2Te_3 lui confère donc une grande facilité de clivage suivant les plans (001). Ceci est attribué à la faiblesse des liaisons entre quintets c'est à dire des liaisons $\text{Te}_{(1)}\text{-Te}_{(1)}$. Comme l'environnement atomique des deux types de tellure est différent, il en résulte que la liaison $\text{Bi-Te}_{(2)}$ est plus faible que la liaison $\text{Bi-Te}_{(1)}$. Cette structure lamellaire a pour conséquence l'apparition d'une grande anisotropie pour les propriétés physiques du matériau (électriques et thermiques). Par exemple, dans le cas de la

conductivité thermique mesurée à 300 K, une valeur de $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est observée perpendiculairement à l'axe c tandis qu'une valeur de $0,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est obtenue parallèlement à l'axe c [11].

b. Cas du composé à base de sélénium

Les composés à base de sélénium ont la même structure que le tellure de bismuth [27, 28]. Dans les solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ quand un atome de sélénium remplace un atome de tellure, cet atome de sélénium va d'abord se substituer au $\text{Te}_{(2)}$ car la liaison $\text{Bi-Te}_{(2)}$ est plus faible et augmenter de ce fait l'ionicté de la liaison. Lorsque tous les sites de $\text{Te}_{(2)}$ sont occupés (composé de stœchiométrie $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$) par des atomes de sélénium, la substitution se poursuit sur les sites de $\text{Te}_{(1)}$ [25].

En ce qui concerne les paramètres du réseau cristallin de la maille hexagonale, il en résulte que le paramètre a_h de la maille hexagonale décroît linéairement de Bi_2Te_3 à Bi_2Se_3 de $4,38 \text{ \AA}$ à $4,15 \text{ \AA}$ car le rayon atomique du sélénium ($1,40 \text{ \AA}$) est inférieur à celui du tellure ($1,60 \text{ \AA}$).

c. Les défauts

Le composé de tellure de bismuth existe dans une gamme de composition étroite avec un écart à la composition stœchiométrique du à l'apparition de défauts ponctuels. Sur les trois types de défauts proposés par Kröger [29] : soit sur des sites interstitiels, soit sur des sites du réseau par formation de lacunes ou soit en voisins liés par des défauts d'antistructure sur les sites du réseau ; seuls les deux derniers types sont retenus par différents auteurs dans le cas de Bi_2Te_3 . En effet, la forte concentration en trou $2.10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ est attribuée à la présence de lacunes sur les sites de tellure par Goldsmid [30], Satterthwaite et col. [31] alors que Harman [32], Horak et col. [33], Kutasov et col. [34] fondent cette constatation sur des défauts d'antistructure d'atomes de bismuth sur les sites de tellure. Ces défauts liés aux écarts à la stœchiométrie sont électriquement actifs et imposent donc des fluctuations importantes des propriétés semi-conductrices du matériau correspondant.

Un composé est de type p lorsque le pourcentage atomique de bismuth contenu dans le composé est en excès par rapport à la stœchiométrie du Bi_2Te_3 et inversement il est de type n, lorsque ce pourcentage est inférieur à cette stœchiométrie [35].

B. Modes d'élaboration

a. Techniques conventionnelles

1. Cas du Bi_2Te_3

Depuis la première élaboration du tellure de bismuth réalisée par réaction à l'état solide [36], d'autres procédés de synthèse ont été développés et ils peuvent être classés en trois grands types selon la forme finale désirée (monocristaux, poudres, couches minces).

L'obtention de monocristaux ou polycristaux peut se faire au moyen des techniques conventionnelles métallurgiques de cristallisation directe telles que le déplacement de zone fondue (méthode Bridgman ou Travelling Heater Method [37, 38, 32, 13, 39, 40, 41]), la méthode Czochralski [42, 43]. Cet ensemble de techniques conduit à l'obtention de matériaux possédant une forte orientation cristallographique compte tenu du caractère anisotrope du Bi_2Te_3 .

Le second type, limitant ce phénomène d'orientation préférentielle, repose sur les procédés de métallurgie des poudres avec broyage et mélange constitutifs de l'alliage suivi d'un chauffage réactionnel en atmosphère inerte et d'opération de frittage ou pastillage sous presse [44, 45, 46, 47].

Le troisième type est dû au progrès réalisé dans le domaine de la microélectronique qui pousse les recherches vers l'obtention de matériaux de plus en plus résistants, performants et de très petites dimensions [48, 49, 50]. Des couches minces de Bi_2Te_3 de bonnes qualités thermoélectriques peuvent être réalisées au moyen de techniques d'évaporation [51, 52], de flash évaporation [53, 54], de pulvérisation cathodique [55], de jets moléculaires [56], d'ablation laser [57], par Chemical Vapor Deposition (CVD) [58], par Metal Organic

Chemical Vapor Deposition (MOCV) [59, 60, 61], par trempage à chaud [62] ou par électrodéposition [15, 50, 63, 64, 1, 2, 3, 65, 66, 67, 68, 69, 70].

2. Cas du $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$

La méthode la plus couramment utilisée pour l'obtention de solutions solides $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ est la méthode Bridgman [71, 72] ou Travelling Heater Method [73, 74, 75].

L'obtention de monocristaux est obtenue en utilisant la technique appelée zone levelling [76, 77] ou par la méthode Czochralski [78, 79]

Des couches minces de 1 à 10 μm peuvent être fabriquées par flash évaporation [80, 81], par Métal Organic Chemical Vapor Deposition [61], par procédés de métallurgie des poudres avec broyage et mélange constitutifs de l'alliage suivi d'un chauffage réactionnel en atmosphère inerte et d'opération de frittage ou pastillage sous presse [82] et aussi par électrochimie [66, 50]

b. Caractéristiques physiques de films minces de tellure de bismuth

De nombreux travaux ont été effectués afin d'optimiser le facteur de mérite en constituant des alliages bismuth-tellure ou bismuth-tellure-sélénium. Ainsi les valeurs des coefficients Seebeck obtenus, pour des films minces de Bi_2Te_3 de type n, par différentes méthodes de synthèse, varient de $-60 \mu\text{V.K}^{-1}$ à $-200 \mu\text{V.K}^{-1}$. Cependant, quelles que soient la méthode de synthèse, la pratique d'un recuit sur les films minces permet d'améliorer les propriétés thermoélectriques (tableau 3).

Référence	Composition	synthèse	Type	ρ $\mu\Omega.m$	α $\mu V.K^{-1}$	Z $10^{-3} K^{-1}$	recuit
Zou et col. [51]	Bi_2Te_3	co- évaporation	n	12,9	-200		
Giani et col. [61]	Bi_2Te_3	MOCVD	n		-200		
Miyazaki et col. [67]	Bi_2Te_3	électrochimie	n p		-63 /		non
Magri et col.[2]	Bi_2Te_3	électrochimie	n	10	-60		non
Fleurial et col. [50]	Bi_2Te_3	électrochimie	n		-60 -200	2	non 300°C
Giani et col. [61]	$Bi_2Te_{2,7}Se_3$	MOCVD	n	33	-260	1,3	
Foucaran et col. [80]	$Bi_2Te_{2,7}Se_3$	évaporation	n	30 15	-90 -200	1,7 1,6	non 250°C

tableau 3 : propriétés physiques de films minces d'alliages bismuth-tellure-sélénium de type n ou p

C. Synthèse électrochimique

a. Avantages

L'électrochimie est adaptée à la mise en place d'une synthèse conduisant à la formation de matériaux en couches minces. Comparativement aux techniques physiques, l'électrodéposition présente plusieurs intérêts. C'est une technologie de mise en œuvre requérant des équipements simples d'où un aspect économique appréciable. Elle permet

également d'obtenir des vitesses de déposition pouvant atteindre 10 $\mu\text{m/h}$ ainsi que l'obtention d'élément de grande surface. Elle permet également de contrôler l'épaisseur, la stœchiométrie en intervenant sur les paramètres chimiques (concentration des solutions) et électrochimiques (potentiel et densité de courants appliqués, temps de déposition).

b. Chronologie de l'élaboration de Bi_2Te_3 par électrochimie

L'électrodéposition d'alliages à base de bismuth et de tellure a été publiée par une équipe japonaise en 1993 [63] qui, en partant d'une solution contenant du nitrate de bismuth à différentes concentrations et de l'oxyde de tellure à 1,5 mM en milieu nitrique à un pH compris entre 0,7 et 1 sur une feuille de titane, a montré la possibilité d'obtenir un mélange de produit de couleur noire contenant du Bi-Te et du tellure métal suivant un phénomène de codéposition par voie potentiostatique.

En 1994, ces mêmes auteurs [64] ont montré que la composition de l'électrolyte joue un rôle primordial sur la composition des films à un potentiel fixe (-250 mV/Ag/AgCl). En effet, une analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence la possibilité d'obtenir des composés intermétalliques de Bi_2Te_3 ou de sa solution solide $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ en prenant des concentrations en bismuth et tellure identiques.

De 1994 à 1996, Magri et col.[1, 2, 3, 83] montrent la possibilité de synthèse électrochimique, par voie galvanostatique, de semiconducteurs d'alliage bismuth-tellure développant des propriétés thermoélectriques. Cet auteur décrit la synthèse comme une électroformation directe à partir d'une solution contenant des ions Bi^{3+} et Te^{IV} . Les films minces de Bi_2Te_3 de type n sont obtenus en partant d'une solution stœchiométrique de rapport $\text{Bi/Te} = 2/3$, $\text{Bi/Te} = 1$, $\text{Bi/Te} = 4/3$ en milieu nitrique. Tous les films possèdent un excès de tellure et sont monophasiques avec une structure identique à celle du Bi_2Te_3 . De plus, cet auteur met en évidence une évolution du pourcentage atomique de tellure dans le film en fonction des densités de courant appliquées. En effet, plus la densité de courant augmente, plus le pourcentage atomique de tellure dans le film diminue.

En 1998, Mamedov et col. [65] reprennent l'idée de codéposition lors de l'étude des courbes de polarisations de solutions à base de bismuth et tellure dans un milieu $\text{HCl-NH}_4\text{F}$. Les composés obtenus, par variation de potentiel sont tous amorphes et conduisent dans tous les cas à un composé biphasé contenant du Bi_2Te_3 avec soit une phase correspondante à du

tellure lorsque le composé est déposé à de faibles potentiels cathodiques ou soit avec du bismuth quand le potentiel appliqué augmente. La détermination du type de conductivité par la méthode de la sonde thermique montre que dans le premiers cas les composés sont des semi-conducteurs de type n et que dans le deuxième cas ils sont de type p.

En 1999, Fleurial et col. [50, 66, 15] montrent la possibilité d'électrodéposer des plots de semi-conducteurs de type n de Bi_2Te_3 et de type p de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ de 6 et 60 μm de diamètre et réalisant ainsi, par voie électrochimique la fabrication de module Peltier [10]. La synthèse électrochimique du tellure de bismuth dont la stœchiométrie est Bi_2Te_3 (40% at.Bi et 60% at.Te) est réalisée en milieu nitrique à pH 0, avec des solutions dont le rapport Bi/Te est compris entre 0,7 et 0,8 et dont le potentiel de déposition cathodique est compris entre -5 et -75 mV/ECS. Les vitesses de déposition sont comprises entre 4 et 15 $\mu\text{m}/\text{h}$ tandis que la rugosité est inférieure à 1 μm . Les composés obtenus possèdent une orientation préférentielle suivant le plan (11.0) et un coefficient Seebeck de l'ordre de $-60 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante.

Récemment en 2001 les études, effectuées par Miyazaki et col. [67], sur une solution de rapport Bi/Te = 2 en milieu nitrique à un pH de 0,5, montrent qu'il est possible en contrôlant le potentiel de déposition d'obtenir à partir d'une seule solution soit un composé de type p soit un composé de type n de Bi_2Te_3 avec une valeur de coefficient Seebeck de $-63 \mu\text{V}/\text{K}$ à 300 K pour un composé de type n. Ainsi, ses recherches ont démontré que plus le potentiel imposé est fort, plus le pourcentage atomique de bismuth dans le composé électrodéposé augmente. Cependant cette équipe n'a effectué aucune caractérisation chimique des composés électrodéposés mais se base principalement sur l'évolution des paramètres de maille (le paramètre a_b augmentant quand le composé présente un excès de bismuth par rapport à la stœchiométrie) et sur la détermination du coefficient Seebeck bien qu'aucune valeur ne soit donnée sur les composés de type p obtenus.

Une autre étude publiée en 2002 par Martin Gonzales et col. [68] réalisée sur l'électrodéposition de tellure de bismuth à 2°C à pH 0, sur électrode de platine, à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 3/4, affirme que la déposition peut s'effectuer suivant deux réactions dépendantes du potentiel appliqué. La première est la réduction de HTeO_2^+ en Te^0 suivi d'une réduction de Te^0 avec les ions Bi^{3+} qui permet de former Bi_2Te_3 à des potentiels inférieurs à $-0,5 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$. La deuxième réaction à des potentiels supérieurs ou égaux à $-0,5 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ est la réduction d' HTeO_2^+ en H_2Te suivie d'une réaction chimique avec Bi^{3+} . L'obtention de tellure de bismuth s'effectue entre des potentiels compris entre $-0,12 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ et $-0,52 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$. Il est ainsi possible d'obtenir des composés présentant un

excès ou un déficit en bismuth et ceci à partir d'une seule et même solution. Les composés présentant un déficit en bismuth sont constitués d'une surface très fine alors que ceux ayant un excès de bismuth sont constitués de grains plus importants. Leurs analyses par diffraction des RX montrent la présence d'une orientation préférentielle là encore suivant le plan (11.0).

Un autre article publié par Golia et col. [69] relate la déposition électrochimique de films minces de Bi_2Te_3 à 70°C pendant 30 min sur un substrat de $\text{SnO}_2 : \text{F}$. Ces auteurs montrent que, en partant d'une solution dont les quantités des deux espèces sont identiques, les composés obtenus présentent un excès de tellure. Par contre dès que la quantité de bismuth augmente, la formation d'un composé proche de la stœchiométrie du Bi_2Te_3 est obtenue.

V. Conclusion

Bien que différentes techniques existent pour l'élaboration en couches minces de matériaux thermoélectriques, le mode de synthèse que nous avons choisi est la synthèse électrochimique, d'une part à cause de son faible coût et d'autre part grâce à sa facilité d'utilisation.

Nos choix se sont ainsi portés sur deux matériaux thermoélectriques, le tellure de bismuth et son alliage à base de sélénium. Concernant le tellure de bismuth Bi_2Te_3 et au vu des différents travaux de recherche effectués, nous nous sommes attachés à l'obtention du type n et du type p et ceci à partir d'une seule solution, permettant ainsi d'avoir la possibilité de réaliser directement les deux types de semi-conducteurs.

Pour le deuxième composé, l'objectif est l'obtention par voie électrochimique du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ correspondant également au meilleur matériau thermoélectrique d'après les données bibliographiques.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Etudes électrochimiques

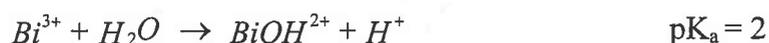
Le choix d'une voie électrochimique pour la synthèse du tellure de bismuth et de son alliage à base de sélénium impose, en premier lieu, la recherche des conditions de milieu appropriées pour l'électrolyte en tenant compte de la chimie spécifique des différentes espèces.

A. Electrolyte

a. Conditions imposées par la chimie du bismuth

Le bismuth est un semi-métal du groupe V qui possède la configuration s^2p^3 . Il est présent en solution, selon le pH et la concentration, sous la forme d'espèces au degré +III (Bi^{3+} , BiOH^{2+} , BiO^+ , Bi_2O_3) et éventuellement au degré +V (BiO_3^-) (figure 1).

Mais seul l'état +III permet l'obtention de solutions concentrées de cet élément. Compte tenu de sa taille et de sa charge, le cation Bi^{3+} développe un caractère acide marqué en solution aqueuse caractérisé par les équations suivantes [84] :



Pour une bonne stabilité des solutions et éviter la précipitation du bismuth, la présence des halogénures tels que Cl^- , Br^- , I^- doit être évitée.

Les solutions sont donc préparées en milieu nitrique par dissolution en milieu acide de nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de pureté analytique.

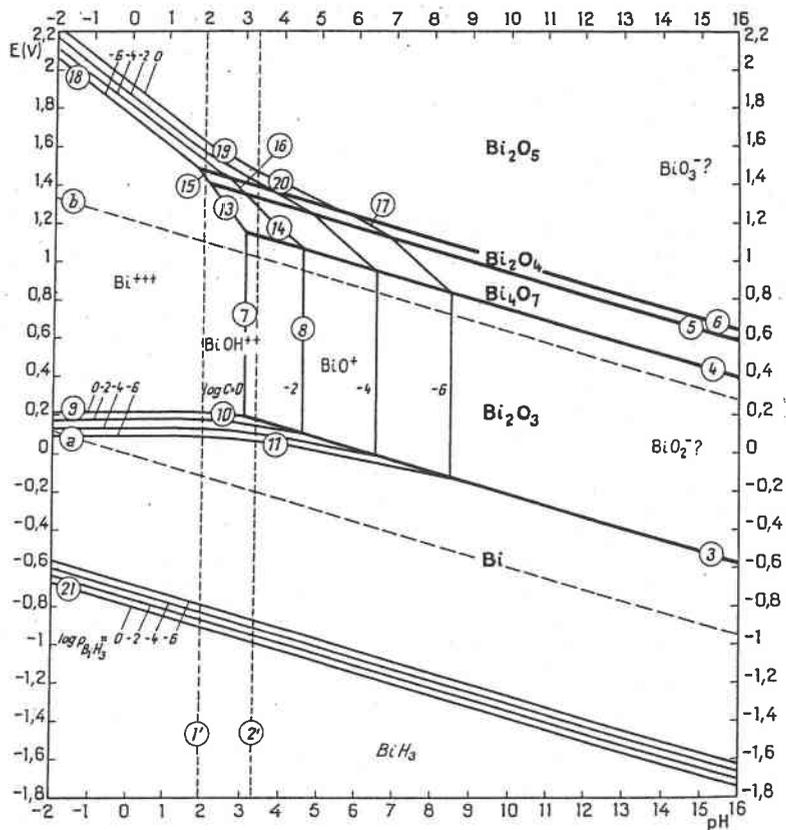


figure 1 : diagramme d'équilibres potentiel-pH du bismuth à 25°C d'après Pourbaix [84]

b. Conditions imposées par la chimie du tellure

Les états de valence les plus couramment rencontrés dans la chimie en solution du tellure sont $-II$, $+IV$, et $+VI$. Le diagramme potentiel-pH témoigne de leur stabilité. Le tellure apparaît comme un élément relativement noble, stable en solution aqueuse exemptes d'oxydants (figure 2).

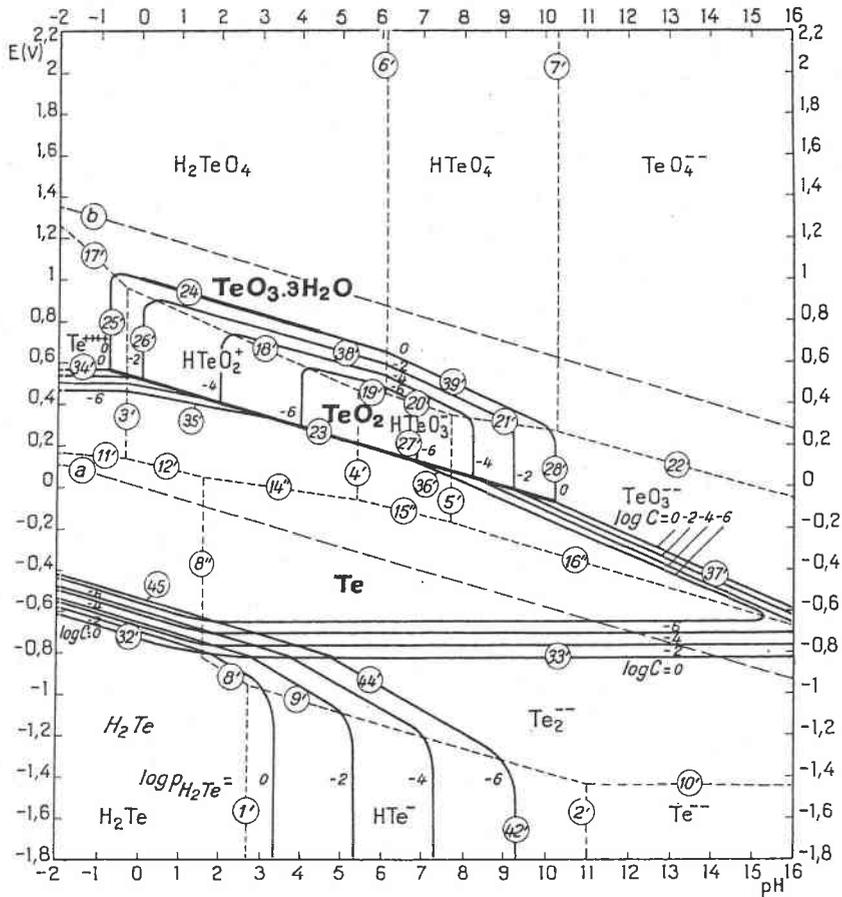
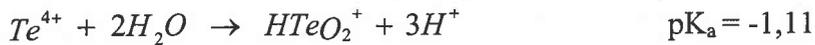


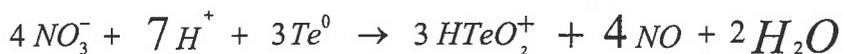
figure 2 : diagramme d'équilibres potentiel-pH du tellure à 25°C d'après Pourbaix [84]

Des espèces solubles compatibles avec le domaine de l'eau existent pour le degré +IV qui possède un caractère acide très prononcé [84].



De plus TeO_2 se présente comme un oxyde amphotère en se dissolvant en milieu basique sous la forme HTeO_3^{2-} et TeO_3^{2-} .

Ainsi pour préparer une solution électrolytique à base de tellure, il est nécessaire d'utiliser un milieu acide oxydant pour stabiliser une forme soluble. Les solutions sont donc obtenues par attaque oxydante à l'acide nitrique de tellure élémentaire suivant cette réaction :



c. Conditions imposées par la chimie du sélénium

Le sélénium est un corps assez noble puisqu'une portion étendue de son domaine de stabilité recouvre celui de l'eau (figure 3). C'est donc un élément stable en solution aqueuse de tout pH exemptes d'oxydants et de réducteurs. Conformément au diagramme d'équilibres [84], le sélénium peut être aisément soit réduit en acide sélénique H_2Se ou en séléniures HSe^- et Se^{2-} , soit oxydé en acide sélénieux H_2SeO_3 ou en sélénite $HSeO_3^-$ et SeO_3^{2-} . Les degrés d'oxydation les plus importants sont $-II$, $+IV$ et $+VI$.

La solution électrolytique à base de sélénium sera préparée par dissolution en milieu nitrique de Na_2SeO_3 .

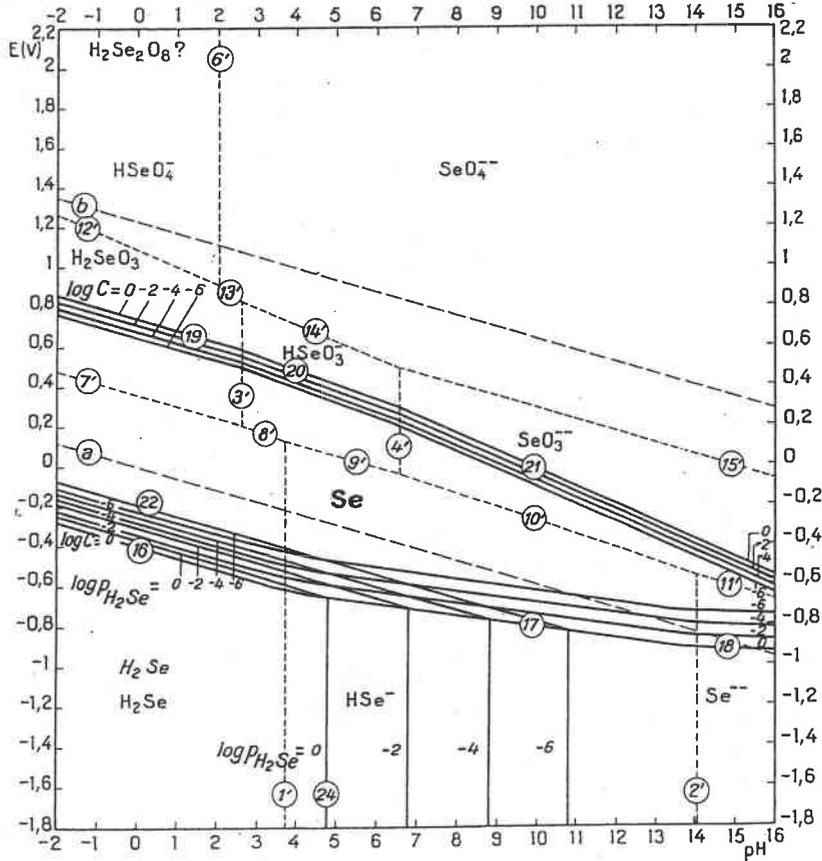


figure 3 : diagramme d'équilibres potentiel-pH du sélénium à 25°C d'après Pourbaix [84]

B. Etudes électrochimiques des solutions

En premier lieu, l'analyse du comportement électrochimique des différentes espèces est obtenu par une étude sur microélectrode de Levich dans un montage classique à trois électrodes (figure 4).

L'électrode de travail est une électrode à disque tournant de platine (EDI 101T, Radiometer) de surface $3,14 \text{ mm}^2$ et dont la vitesse de rotation ($v_{\text{rotation}} = 625 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$) est contrôlée électroniquement de manière à se trouver constamment en régime de diffusion - convection stationnaire.

L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé (XR 140, Radiometer), elle est séparée des solutions étudiées par un pont salin rempli d'une solution de KNO_3 (1M) de façon à limiter la diffusion des chlorures au travers de l'électrode et donc d'éviter la précipitation du bismuth (III) avec les chlorures sous la forme BiOCl .

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

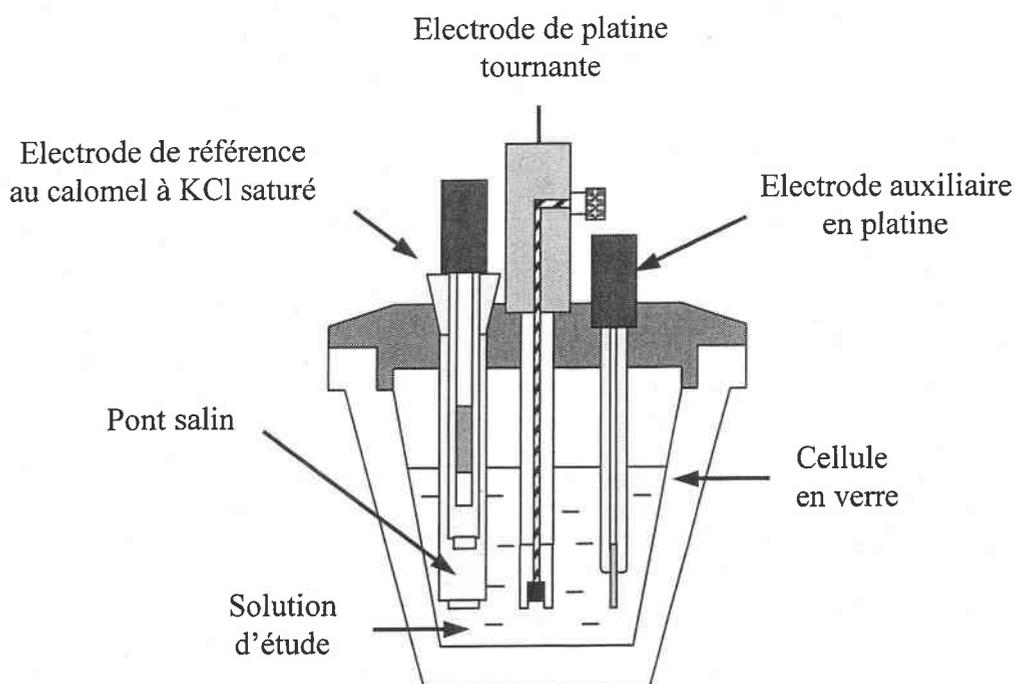


figure 4 : cellule utilisée lors de l'étude du comportement électrochimique des espèces en solution

Les tracés voltampérométriques relevés avec une vitesse de balayage de $30 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ont été réalisés avec un appareil de marque Radiometer (potentiostat PGZ 301), piloté par ordinateur (logiciel Voltmaster 4).

En deuxième lieu, le développement s'est étendu à l'obtention de dépôts en mode potentiostatique et intensiostatique. Pour l'élaboration des films minces, les études ont été menées à température ambiante et sans agitation (figure 5). Le montage électrochimique est relié à un potentiostat/galvanostat PGP 201 (Radiometer), et l'ensemble est piloté par un ordinateur.

L'électrode de travail est généralement un disque d'acier inoxydable dont la surface est de $2,151 \text{ cm}^2$ préalablement polie jusqu'au polissage diamant de $1 \mu\text{m}$ puis nettoyée à l'alcool et à l'eau distillée avant chaque utilisation.

L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé (XR 140, Radiometer) munie d'un pont salin.

L'électrode auxiliaire est constituée d'un disque de platine, de 1 cm de diamètre, placé au dessus de l'électrode de travail (XM 150, Radiometer).

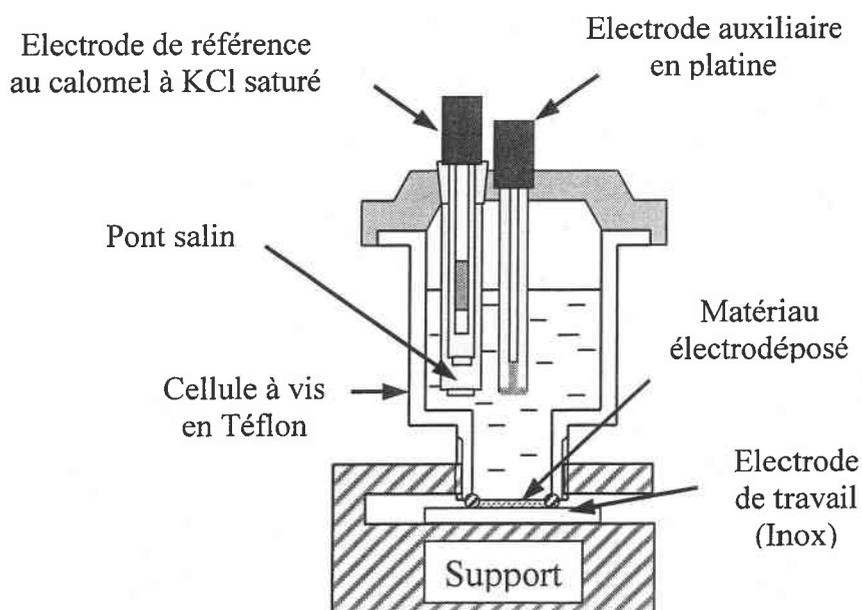


figure 5 : cellule d'étude pour l'électrodéposition sur des surfaces de 2 cm^2

Quelle que soit la cellule utilisée, un barbotage à l'argon (de pureté U) est effectué pendant 30 minutes avant chaque manipulation de manière à désoxygéner la solution. Une atmosphère inerte de ce gaz est maintenue lors des expérimentations.

Avant chaque utilisation l'électrode de référence est vérifiée en prenant sa valeur de potentiel par rapport à l'électrode en disque de platine (XM 150, radiometer) dans une solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ à pH 7. Le potentiel de l'électrode de référence par rapport à une électrode de platine dans ce milieu est de 215 mV.

C. Détermination du rendement faradique

Le contrôle des films électrodéposés peut être effectué par la mesure du rendement en masse. En effet, connaissant la quantité de Coulomb (Q) utilisée lors de la synthèse électrochimique, il est possible de calculer les masses de Bi_xTe_y ou de $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{Se}_z$ théoriquement déposées.

Ainsi, en mode potentiostatique Q est donnée directement par l'intégration des courbes $i=f(t)$ dans chaque cas étudié alors que, en mode intensiostatique, Q est déterminée en utilisant la formule $Q = i \times t$

où : i : intensité imposée (A)
 t : temps de déposition (s)

Le rendement faradique est calculé par le rapport de la masse d'alliage réellement déposée ($m_{\text{réelle}}$) sur la masse de Bi_xTe_y ou de $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{Se}_z$ théoriquement déposée ($m_{\text{théorique}}$).

Ainsi

$$R = \frac{m_{\text{réelle}}}{m_{\text{théorique}}} \times 100$$

$m_{\text{réelle}}$ correspond à la masse réellement déposée et est déterminée en réalisant une pesée de l'électrode avant et après électrodéposition.

$m_{\text{théorique}}$ est calculée à partir de la relation :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{Q M}{n F}$$

avec Q : nombre de Coulomb

M : masse molaire du produit électrodéposé

F : Faraday

n : nombre d'électrons engagés dans la réaction

La détermination de la masse de composé électrodéposé permet d'obtenir l'épaisseur du dépôt (cm) en utilisant la formule suivante :

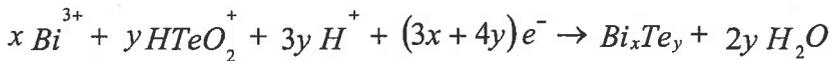
$$e = \frac{m}{\rho S}$$

avec m : masse de dépôt (g)

ρ : densité (7,6 g.cm⁻³)

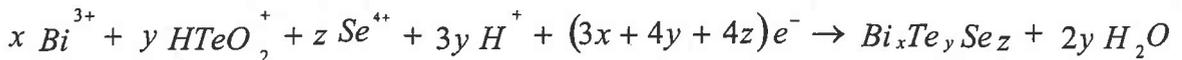
S : surface (cm²)

Pour un composé binaire, la réaction de synthèse électrochimique considérée est la suivante :



en prenant $x + y = 5$

alors que pour le composé ternaire, la réaction est :



en prenant $x + y + z = 5$

II. Méthodes de caractérisation

Après élaboration, les matériaux électrodéposés de tellure de bismuth et de son alliage à base de sélénium peuvent être caractérisés d'un point de vue cristallographique, stœchiométrique, morphologique, rugosité, texture et type de conductivité.

A. Analyse et imagerie électronique

a. Analyse de la stœchiométrie et de la morphologie

Les échantillons sont étudiés par microsonde de Castaing (CAMECA SX 50 et CAMECA SX 100) et par Microscope Electronique à Balayage (M.E.B., HITACHI S2500 LB ou PHILIPS XL 30). Ces analyses ont été effectuées au Service Commun de Microanalyse de l'Université de Nancy I, au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral.

Les composés à soumettre à l'étude sont nettoyés (par HNO_3 1M puis par de l'eau distillée) puis sont retirés du support en acier inoxydable grâce à une lame de rasoir. Deux modes de préparation différents sont utilisés :

- Lors du contrôle de la morphologie, les faces des composés électrodéposés en contact avec l'électrolyte sont placées sur un disque d'acier inoxydable recouvert d'un scotch double face en graphite.
- Lors du contrôle de la stœchiométrie, les composés sont enrobés dans une résine (EpoFix) puis polis en premier lieu à l'aide de papiers SiC de granulométrie décroissante (500, 800, 1200, 2400) et ensuite avec des pâtes diamantées de 3 et 1 μm . Une fois les échantillons polis, ils sont métallisés au carbone avant d'être analysés à la microsonde électronique (les standards utilisés sont Bi_2Te_3 et PbSe).

Les stœchiométries de chaque élément de l'échantillon sont déterminées avec une erreur égale à 1%. Pour chaque échantillon, dix points de mesure sont effectués et les valeurs données correspondent à la moyenne de ces points.

b. Analyse de la rugosité

Le microscope à force atomique (Topometrics explorer) permet d'atteindre une image de la structure proche de l'échelle atomique, de très nombreuses surfaces conductrices ou non.

Le principe est fondé sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe atomique fixée à l'extrémité d'un levier très sensible et les atomes de la surface d'un matériau. En mode contact à force constante (mode le plus couramment utilisé), lors du balayage de la pointe, le cantilever réajuste constamment sa hauteur par rapport à l'échantillon de manière à mesurer une force constante. Les déplacements du cantilever selon l'axe des z permettent d'obtenir la topographie de l'échantillon. Ces images morphologiques tridimensionnelles sont de très haute résolution et permettent de déterminer la rugosité RMS (Root Mean Square).

Le principe de fonctionnement est montré sur la figure 6.

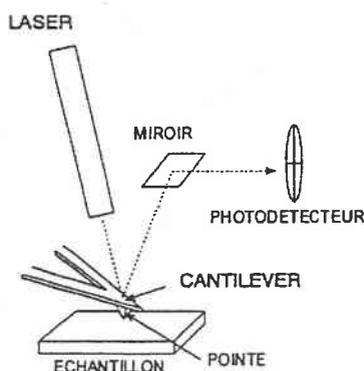


figure 6 : schéma simplifié permettant de voir le principe de fonctionnement

Pour la préparation d'échantillon, la méthode ne nécessitant pas de contact électrique, les films minces électrodéposés sont placés sur un scotch double face.

B. Analyse radiocristallographique

Les matériaux obtenus sont analysés par diffraction des rayons X à l'aide d'un appareil de marque INEL muni d'un compteur courbe CPS 120 et utilisant comme source la radiation $K_{\alpha 1}$ du Cobalt.

Les films minces électrodéposés sont placés sur un porte échantillon tournant sur lequel un scotch double face est posé. Ainsi l'analyse en réflexion est réalisée directement sur les matériaux non broyés. Cependant l'utilisation d'un scotch double face montre, de temps en temps, l'apparition d'un fort bruit de fond.

Les erreurs sur les valeurs directes des angles de Bragg sont corrigées par l'emploi du silicium comme étalon interne.

A partir des réflexions observées sur le diagramme de diffraction de rayons X et de leur indexation (h, k, l), la détermination précise des paramètres de maille hexagonale a pu être entreprise à l'aide du programme PAFI qui utilise la méthode des moindres carrés.

C. Analyse de la texture

L'étude de la texture des échantillons a été réalisée au Laboratoire d'Etude des Textures et Applications des Matériaux (LETAM) de Metz en collaboration avec B. Bolle (Maître de Conférences).

a. Principe

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 7).

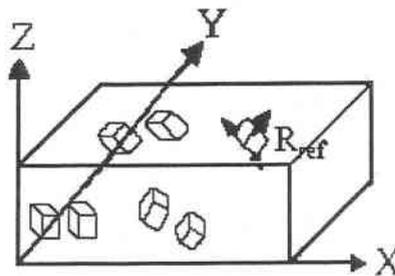


figure 7 : repère de référence des cristallites de l'échantillon

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 expérimentale de figures de pôles qui donnent la densité de pôles hkl en fonction de leur orientation par rapport l'échantillon.

Les figures de pôles sont obtenues grâce au phénomène de diffraction des rayons X sur les plans réticulaires (hk.l) 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 (hk.l), uniquement si les plans sont en position de Bragg.

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 1, appelée sphère des pôles, par un point P, appelé pôle du plan (hkl) (figure 8). Une droite reliant le point P au pôle sud (S) de la sphère des pôles traverse le plan équatorial (π) en P'. P' est appelé projection stéréographique de P sur π . Ainsi 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 pôle 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 9) :

- une rotation de déclinaison d'angle (ψ) autour d'un axe appartenant à la surface de l'échantillon, ψ détermine l'angle mesuré à partir de la direction normale (Z) et varie entre 0 et 90°
- une rotation azimutale d'angle (φ) autour de l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon et varie de 0 à 360°

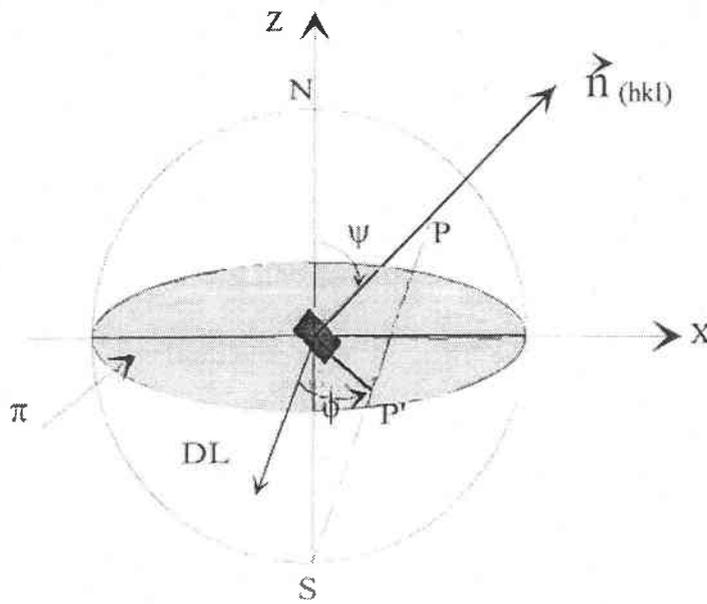


figure 8 : sphère des pôles

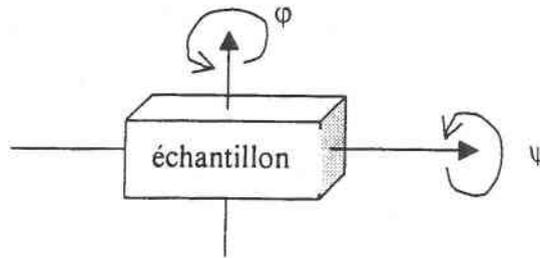


figure 9 : axes de rotation des échantillons

La position de chaque normale est alors définie par les coordonnées (ψ, φ) . Dans le but de définir, pour un même échantillon, son orientation cristallographique avec précision, il est nécessaire d'utiliser plusieurs figures de pôles [85, 86]. L'orientation préférentielle est généralement décrite par le plan (hkl) parallèle à la surface de l'échantillon. La plupart des mesures cristallographiques sont faites à partir de la diffraction des rayons X à l'aide d'un goniomètre de texture [87, 88].

b. Appareillage

Le goniomètre de texture conçu au Laboratoire d'Etude des Textures et Applications aux Matériaux (LETAM) de Metz par le professeur J.J.Heizmann [89] possède 4 axes de rotation (figure 10) :

- 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 plans $\{hkl\}$ (angle 2θ de Bragg). Cet axe est perpendiculaire au plan d'incidence (plans contenant le rayon incident et le détecteur) des rayons X
- un axe ω perpendiculaire au plan d'incidence des rayons X, permettant de faire tourner le goniomètre et de bien positionner l'échantillon

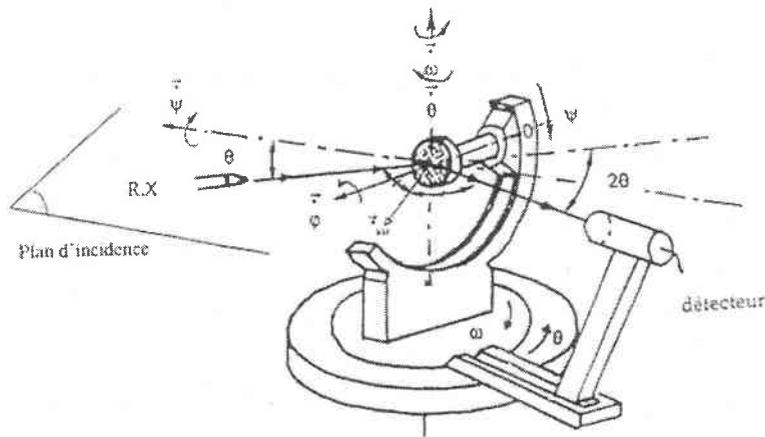


figure 10 : goniomètre de texture

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.

La source de rayons X est un tube à anticathode de fer K_α ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$), les rayons diffractés par l'échantillon sont captés par un détecteur courbe (INEL CPS 120). Cet appareil permet d'enregistrer plusieurs figures de pôles simultanément et d'obtenir les diffractogrammes en 2θ .

Cette étude est réalisée à l'aide d'échantillons massifs placés sur une lame de verre et maintenus à l'aide de ruban adhésif.

D. Détermination du type de conductivité

La détermination du coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique α se définit de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

où : ΔV représente la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon

ΔT la différence de température entre ces deux points

Une représentation schématique du montage conçu au laboratoire pour la mesure du coefficient Seebeck prise parallèlement au film est représentée sur la figure 11.

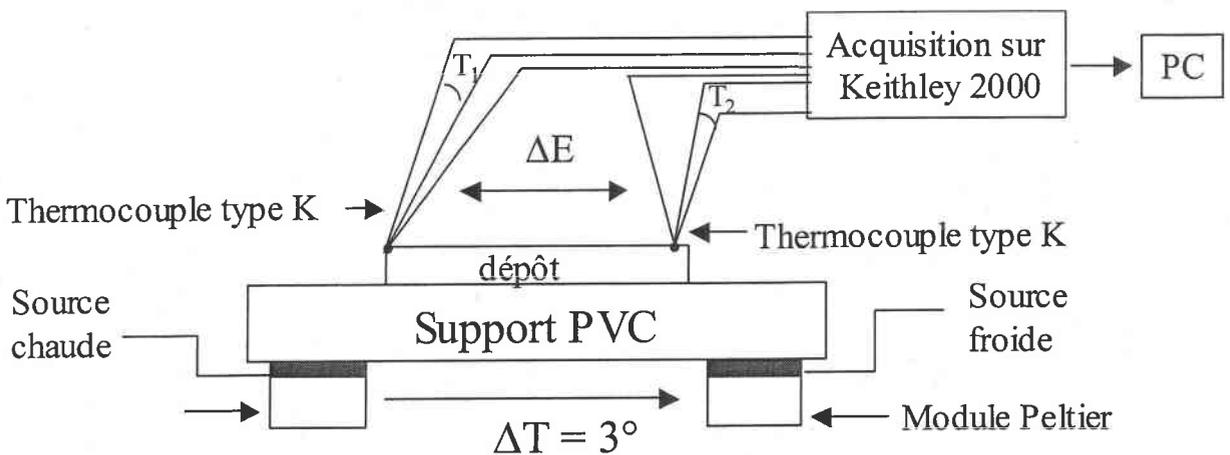


figure 11 : principe de mesure de l'effet Seebeck

La différence de température ΔT est établie en plaçant l'échantillon entre une source froide et une source chaude dont les températures respectives sont mesurées à l'aide de thermocouples de type K.

La différence de potentiel est évaluée à partir des branches positives ou négatives des thermocouples.

Des mesures de coefficient Seebeck ont également été effectuées par l'IPM de Freiburg [90].

CHAPITRE III

ELABORATION DE MATERIAUX
BINAIRES DE TYPE Bi_2Te_3

Dans le but d'obtenir des films minces de bonne qualité thermoélectrique et avec la stœchiométrie désirée, nous nous sommes penchés sur l'électrodéposition de ce composé et plus particulièrement sur les différents paramètres pouvant intervenir sur sa composition.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse des comportements électrochimiques de solutions contenant uniquement soit Bi^{III} soit Te^{IV} puis des mélanges contenant ces deux espèces en différentes proportions. Nous avons poussé, par la suite, nos recherches sur la détermination des coefficients de diffusion et de l'épaisseur de la couche de diffusion, en régime de diffusion "naturelle - stationnaire". Ces valeurs nous permettent alors de calculer les rapports des concentrations, dans la solution, en bismuth et en tellure, pour obtenir un composé de stœchiométrie bien définie soit un excès en bismuth, soit un excès en tellure.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse électrochimique. Elle s'organise en deux volets. Le premier concerne la mise en place des conditions de synthèse par voie potentiostatique et le deuxième est l'adaptation de ces conditions à une synthèse par voie galvanostatique, car cette voie sera la voie utilisée lors de l'électrodéposition sur grandes surfaces.

I. Etude du processus de formation électrochimique du composé de type Bi_2Te_3

A. Analyse des comportements électrochimiques

Les comportements électrochimiques des solutions de bismuth +III, de tellure +IV et de solutions contenant les deux ions sont étudiées par voltampérométrie cyclique. Pour les solutions de bismuth et de tellure seul, l'exploration est initiée à partir du potentiel d'équilibre à $i = 0$, elle se poursuit en balayage cathodique avant d'être inversée en balayage anodique.

a. Comportement électrochimique du bismuth

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en appliquant, à une microélectrode de platine tournante, un balayage cyclique en potentiel. La courbe $i = f(E)$ obtenue en milieu acide nitrique 1 M pour une concentration de bismuth de $1,39 \cdot 10^{-3}$ M, en partant de +100 mV/ECS, est donnée figure 1.

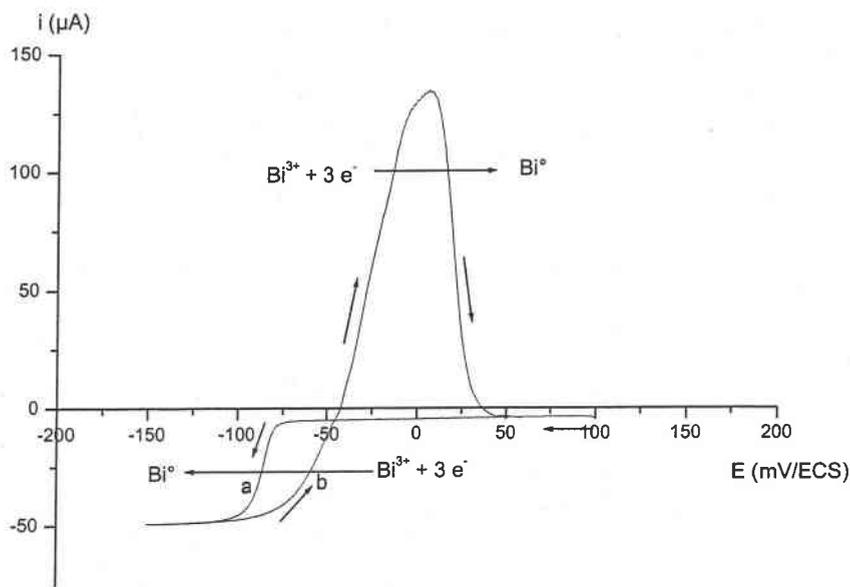
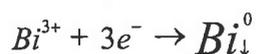


figure 1 : comportement électrochimique d'une solution de Bi^{3+} de concentration de $1,39 \cdot 10^{-3}$ M en milieu nitrique 1 M, $v_{\text{balayage}} = 30$ mV/min, rendement faradique $Q_A / Q_C = 95\%$

L'exploration cathodique met en évidence la réduction de l'ion Bi^{3+} en bismuth métallique sur l'électrode sous la forme d'une vague présentant un palier caractéristique d'un courant limite de diffusion suivant la réaction :



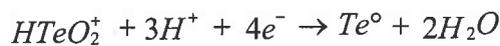
Cette réduction est caractérisée par un potentiel de demi-vague de -90 mV/ECS lors du balayage vers des potentiels cathodiques (a) et de -30 mV/ECS lors du balayage retour (b).

L'inversion du sens de balayage permet d'obtenir la connaissance complète du système $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$. Le voltampérogramme obtenu ne présente pas les caractéristiques d'un système

rapide. Le bismuth électrodéposé est oxydé par inversion de potentiel sous la forme d'un pic d'oxydation, s'étalant sur une zone de 100 mV/ECS et centré sur un potentiel de +5 mV/ECS.

b. Comportement électrochimique du tellure

Le voltampérogramme à balayage cyclique du système $\text{HTeO}_2^+/\text{Te}^\circ$ (figure 2) montre que ce système est lent. L'exploration cathodique d'une solution de Te^{IV} , de concentration de $2,67 \cdot 10^{-3}$ M, met en évidence une vague de réduction du tellure +IV en tellure métallique avec un potentiel de demi-vague de -160 mV/ECS lors du balayage vers des potentiels cathodiques (a) et de -110 mV/ECS lors du balayage retour (b). Cette réduction s'effectue suivant la réaction suivante :



L'exploration anodique par inversion du sens de balayage en potentiel montre l'oxydation du tellure métal en tellure +IV à un potentiel situé à environ +350 mV/ECS, centré sur +500 mV/ECS et s'étendant sur une zone de 300 mV/ECS.

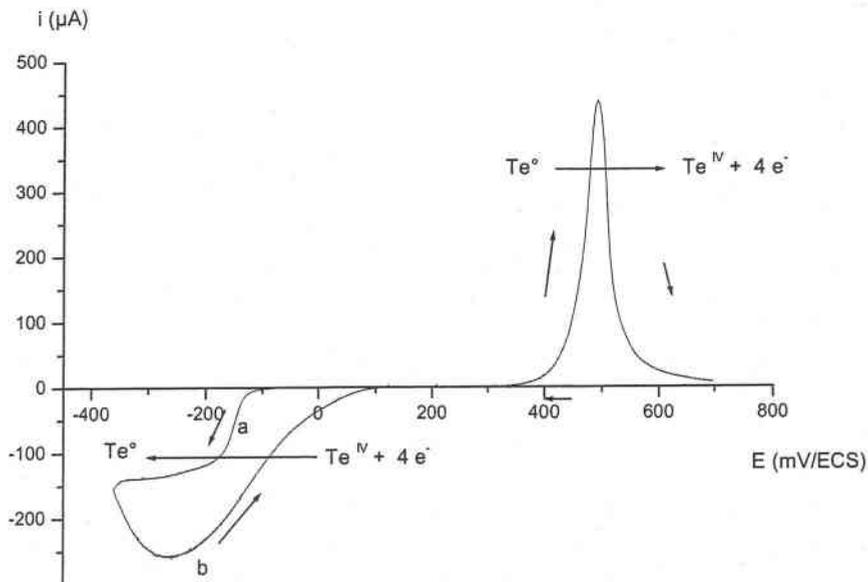


figure 2 : comportement électrochimique d'une solution de tellure de concentration de $2,67 \cdot 10^{-3}$ M en milieu nitrique 1 M, $v_{\text{balayage}} = 30$ mV/min, rendement faradique $Q_A / Q_C = 92\%$

c. Comportement électrochimique du Te^{IV} en présence de $\text{Bi}^{\text{3+}}$

Pour vérifier le comportement électrochimique des solutions contenant Bi^{III} et Te^{IV} , nous avons repris les essais de Magri [2] pour les rapports $\text{Bi}/\text{Te} = 2/3$, 1 et $4/3$ en les complétant par les rapports $\text{Bi}/\text{Te} = 1/2$ et 2. Les explorations sont menées de $+600 \text{ mV/ECS}$ à -350 mV/ECS lors du balayage vers des potentiels cathodiques et jusqu'à l'oxydation des composés électrodéposés lors du balayage vers des potentiels anodiques.

1. Rapport Bi/Te égal à $1/2$ et à $2/3$

Les voltampérogrammes (figure 3) sont caractéristiques d'une solution de rapport $\text{Bi}/\text{Te} = 2/3$ mais aussi d'une solution de rapport $\text{Bi}/\text{Te} = 1/2$. Les courbes $i = f(E)$ démontrent la présence d'une seule vague de réduction en balayage aller avec un potentiel de demi-vague de -70 mV/ECS (a) se décomposant, lors du balayage inverse, en deux signaux successifs (b,c) peu différenciés puis un pic d'oxydation centré sur $+383 \text{ mV/ECS}$ qui ne correspond ni à l'oxydation du bismuth, ni à celle du tellure mais à celle du Bi_2Te_3 [1, 2, 3].

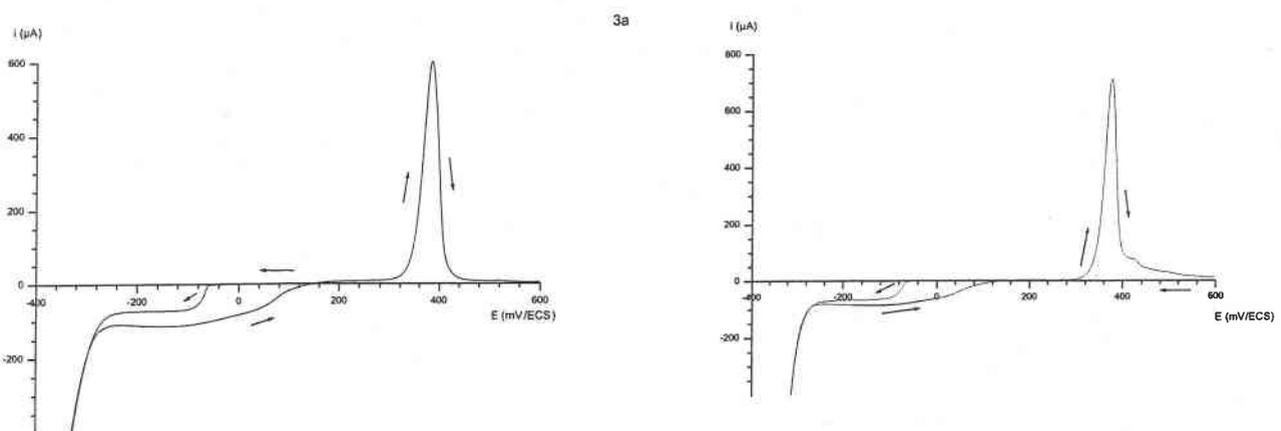


figure 3 : comportement électrochimique de solution mélange de $\text{Bi}^{\text{3+}}/\text{HTeO}_2^+$ dans un rapport de $2/3$ (3a) et dans un rapport de $1/2$ (3b) en milieu HNO_3 1 M ($[\text{HTeO}_2^+] = 10^{-3} \text{ M}$), $v_{\text{balayage}} = 30 \text{ mV/min}$

2. Rapport Bi/Te=1

Le tracé de courbe intensité-potentiel (figure 4a) fait état, lors du balayage vers des potentiels cathodiques, d'une vague de réduction unique bien définie avec un potentiel de demi-vague situé à -80 mV/ECS (a). Tandis que lors du balayage inverse, deux signaux consécutifs (b, c) en réduction sont observés (comme dans le cas du rapport Bi/Te=2/3) ainsi qu'un pic d'oxydation centré sur $+379$ mV/ECS. Par ailleurs, il est à noter la présence d'un épaulement situé à $+430$ mV/ECS qui disparaît lorsque le balayage, dans la partie cathodique, démarre à un potentiel de -75 mV/ECS (figure 4b). Des premières analyses cristallographiques réalisées à ce potentiel montre que le composé obtenu a une structure identique à celle d'un composé de type Bi_2Te_3 .

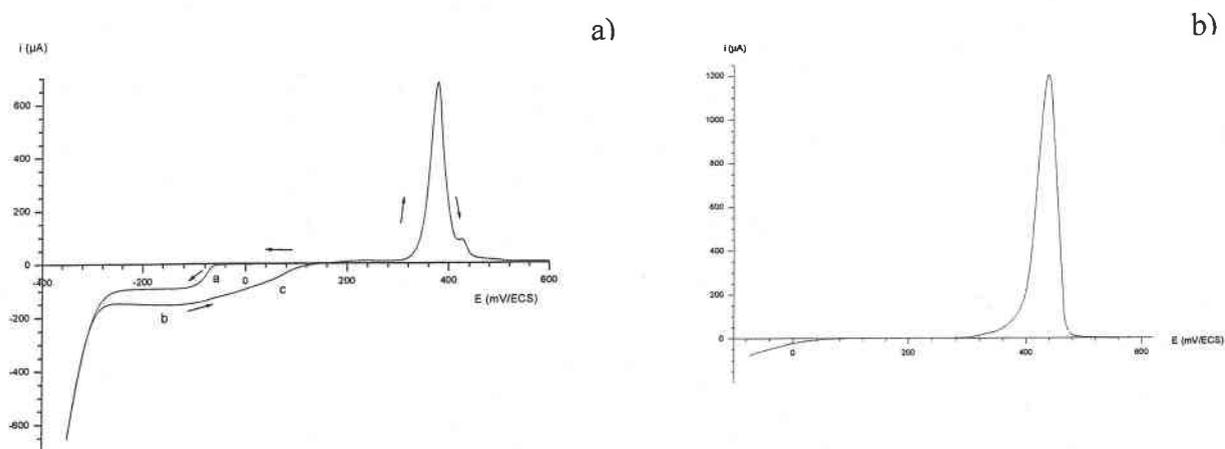


figure 4 : comportement électrochimique de solution mélange de $\text{Bi}^{3+}/\text{HTeO}_2^+$ dans un rapport de 1 en milieu HNO_3 1 M ($[\text{HTeO}_2^+] = 10^{-3}$ M), $v_{\text{balayage}} = 30$ mV/min

a) jusqu'au mur de réduction

b) à partir de -75 mV/ECS

3. Rapport Bi/Te = 4/3

Le comportement d'une solution de rapport Bi/Te = 4/3 est identique à celui observé auparavant à savoir une vague de réduction lors du balayage vers des potentiels cathodiques et

lors du balayage retour de plusieurs vagues de réduction dans la partie cathodique et la présence d'un pic d'oxydation centré sur +380 mV/ECS dans la partie anodique (figure 5).

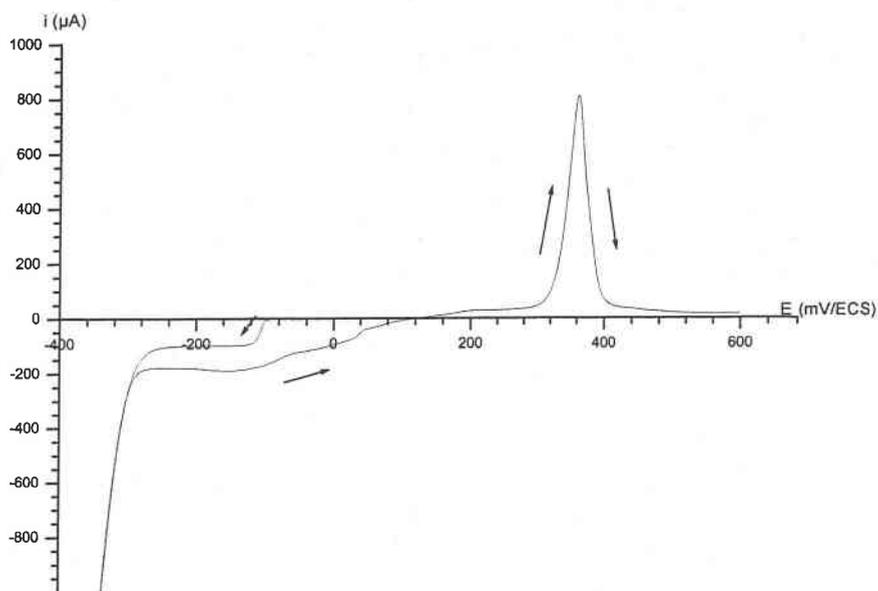


figure 5 : comportement électrochimique de solution mélangée de $\text{Bi}^{3+}/\text{HTeO}_2^+$ dans un rapport de 4/3 en milieu HNO_3 1 M ($[\text{HTeO}_2^+] = 10^{-3}$ M), $v_{\text{balayage}} = 30$ mV/min

4. Rapport Bi/Te = 2

L'allure du voltampérogramme est telle que lors du balayage vers des potentiels cathodiques, une vague de réduction avec un potentiel de demi-vague à -100 mV/ECS (a) est présente et lors du balayage dans l'autre sens, plusieurs signaux consécutifs de réduction (b, c) sont observés. En oxydation, trois pics anodiques distincts apparaissent, centrés respectivement sur $+30$ mV/ECS, $+160$ mV/ECS et $+350$ mV/ECS. De par sa position, le premier pic peut être attribué à l'oxydation du bismuth métal et le troisième à l'oxydation d'un composé dont la structure est similaire à celle Bi_2Te_3 . Le second n'a pas été attribué.

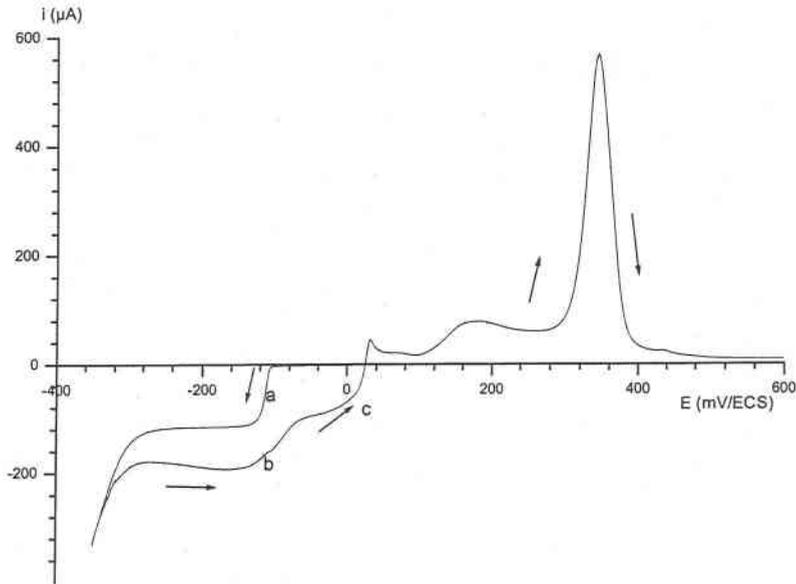


figure 6 : comportement électrochimique de solution mélange de $\text{Bi}^{3+}/\text{HTeO}_2^+$ dans un rapport de 2 en milieu HNO_3 1 M ($[\text{HTeO}_2^+] = 10^{-3}$ M), $v_{\text{balayage}} = 30$ mV/min

5. Discussion

Les voltampérogrammes relatifs aux solutions de mélange, développent tous une vague de réduction lors du balayage vers de potentiels cathodiques et plusieurs vagues de réductions lors du balayage vers des potentiels anodiques. Les analyses par diffraction des rayons X des solides obtenus à des potentiels de -90 mV/ECS et -125 mV/ECS (tableau 1) révèlent que les composés électrodéposés sont monophasiques et ont des structures de type Bi_2Te_3 pour des rapports initiaux de $2/3$, 1 et 2 . La structure du composé obtenu pour une solution de rapport $\text{Bi}/\text{Te} = 1/2$ est de la forme BiTe_2 alors que celle obtenue pour un rapport $\text{Bi}/\text{Te} = 4/3$ est soit de structure BiTe pour un potentiel de -90 mV/ECS ou Bi_4Te_3 pour un potentiel de -125 mV/ECS.

	Bi/Te = 1/2	Bi/Te = 2/3	Bi/Te = 1	Bi/Te = 4/3	Bi/Te = 2
E = - 90 mV/ECS	BiTe ₂	Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃	BiTe	Bi ₂ Te ₃
E = - 125 mV/ECS	BiTe ₂	Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃	Bi ₄ Te ₃	Bi ₂ Te ₃

tableau 1 : structure des différents composés obtenus à E = - 90 mV/ECS et E = - 125 mV/ECS pour différentes solutions électrolytiques de rapports Bi/Te allant de ½ à 2 avec [HTeO₂⁺] = 10⁻³ M

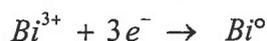
Il ressort de cette étude qu'il est possible, dans certaines conditions de milieu, d'électroformer directement des alliages Bi_xTe_y avec x + y = 5, de type structural identique à Bi₂Te₃.

Il est à remarquer que le processus électrochimique peut correspondre au phénomène de réduction de Te^{IV} au stade de Te^{II} en présence de Bi^{III}. C'est un modèle reposant sur les degrés d'oxydation formels de Bi^{+III} et Te^{-II} dans le solide. Ce modèle « ionique » étant une limite dans la présentation des processus.

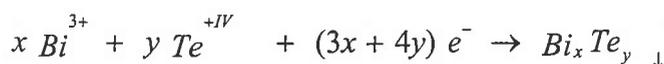
Il est sans ambiguïté dans le cas de la stœchiométrie 2/3 donné par :



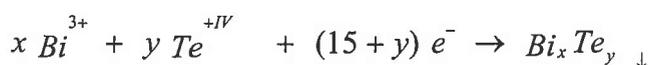
Pour les variations constatées de stœchiométrie et de composition et d'organisation chimique du solide, il est nécessaire de ne plus considérer le tellure seul au degré d'oxydation -II. Il peut alors être fait appel au modèle de la formation d'un alliage de composition proche de Bi₂Te₃ sous forme de Bi_xTe_y avec la nécessité de trouver x + y = 5 selon l'organisation structurale constatée. Le processus électrochimique peut alors être décrit comme :



d'où une réaction électrochimique donnée par :



et avec x + y = 5



La réaction électrochimique donnée, montre que le composé Bi_xTe_y sera obtenu à condition qu'à l'interface soient présents $x \text{ Bi}^{3+}$ et $y \text{ Te}^{\text{IV}}$ soit un rapport

$$\frac{[\text{Bi}^{3+}]}{[\text{Te}^{\text{IV}}]} = \frac{x}{y}$$

Le transport des espèces électroactives Bi^{3+} et Te^{IV} doit donc maintenir ce rapport. Nous avons effectué une détermination du nombre de transport des différents ions dans un électrolyte de 2.10^{-2} M en Bi^{3+} et 3.10^{-2} M en HTeO_2^+ en milieu nitrique 1M (H^+ et NO_3^-). Les valeurs de t sont de 0,01 pour Bi^{3+} ; de 0,005 pour HTeO_2^+ ; de 0,822 pour H^+ et de 0,164 pour NO_3^- (Annexe 1).

Il en ressort que le courant de migration est assuré quasi totalement par les deux ions H^+ et NO_3^- (avec H^+ particulièrement mobile). L'approvisionnement de l'interface en Bi^{3+} et HTeO_2^+ est donc effectué par le seul transport de matière par diffusion : soit en régime de diffusion convective assuré par une microélectrode de Levich, soit par une application dans un mode de diffusion naturelle adapté au traitement de grande surface sans agitation. Nous avons donc développé une étude dans le but d'établir l'influence du transport de matière sur la stœchiométrie de l'électrodépôt.

B. Détermination des coefficients de diffusion du bismuth et du tellure

a. Principe

L'étude expérimentale de la relation entre l'intensité et le potentiel appliqué se pratique généralement sur microélectrode, ceci pour n'engager qu'une très faible quantité d'espèces électrolysables de manière à ne pas faire varier la concentration au cœur de la solution. Le principe est basé sur le fait que, la rotation d'un cylindre autour de son axe de symétrie entraîne, sur une électrode disque, un entraînement du liquide dans lequel il est immergé. Ce mouvement hydrodynamique permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion (δ) en fonction de la vitesse angulaire (w) :

$$\delta = 1,61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad \text{Equation 1}$$

- où δ : épaisseur de la couche de diffusion (cm)
 D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 ν : viscosité cinématique de l'électrolyte ($10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'eau)
 ω : vitesse angulaire ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)

Pour une réaction simple $Ox + ne^- \rightarrow Red$ se développant à une électrode, l'intensité correspond à la vitesse de l'échange d'électrons. Cette grandeur physique aisément mesurable est directement liée au flux de la substance électrolysée par la loi de Faraday :

$$i = -nFSJ \quad \text{Equation 2}$$

- avec i : intensité (A)
 n : nombre d'électrons engagé par moles d'espèces électrolysées
 F : constante de faraday, soit 96500 Coulombs
 S : surface de l'électrode ($3,14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$)
 J : flux en $\text{moles} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

En régime de diffusion stationnaire, les lois de Fick donnent :

$$J = \frac{DC}{\delta} \quad \text{Equation 3}$$

avec C : concentration de l'espèce dans l'électrolyte ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Ainsi en combinant les équations 2 et 3, on peut exprimer l'intensité en fonction de la couche de diffusion :

$$i = \frac{-nFSDC}{\delta} \quad \text{Equation 4}$$

Cette équation permet d'établir une relation directe entre l'intensité et la vitesse de rotation de l'électrode en la combinant avec l'Equation 1 :

$$i = -0,62nFSCD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

Cette équation décrivant le transport de masse pour une électrode tournante est plus couramment appelée équation de Levich. Comme dans la pratique la vitesse de rotation de l'électrode est en $\text{tour} \cdot \text{s}^{-1}$, cette équation prend la forme suivante :

$$i = -1,55nFSCD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad \text{Equation 5}$$

avec ω en tours.s⁻¹

Le principe est basé sur l'enregistrement des courbes courant-tension à différentes vitesses de rotation pour une solution de concentration connue, à température ambiante. La représentation du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation est une droite dont la pente (a) permet d'accéder directement au coefficient de diffusion grâce à l'équation 5, ainsi :

$$a = -1,55nFSCD^{2/3}\nu^{-1/6}$$

$$\text{et donc } D = -\left(\frac{a}{1,55nFSC\nu^{-1/6}}\right)^{3/2} \quad \text{Equation 6}$$

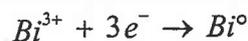
La détermination des coefficients de diffusion s'effectue sur des solutions de bismuth et de tellure de concentrations de l'ordre de 10⁻³ M, 10⁻² M et 2.10⁻² M dans l'optique d'effectuer, par la suite, des dépôts à des concentrations plus importantes et donc de savoir si ce coefficient varie en fonction de la concentration utilisée.

Les vitesses de rotation de l'électrode tournante sont inférieures à 900 tours.min⁻¹ (soit 15 tours.s⁻¹) de manière à éviter un régime turbulent.

Les vitesses de balayage restent les mêmes que celles utilisées lors de l'étude voltampérométrique à savoir 30 mV.min⁻¹ et les expérimentations sont répétées 3 fois.

b. Détermination du coefficient de diffusion du bismuth

La réaction considérée est la réduction du bismuth (+III) en bismuth métallique suivant la réaction :



L'étude porte sur trois solutions de bismuth de concentration 1,39.10⁻³ M ; 1,01.10⁻² M et 2,15.10⁻² M (figure 7). Les courants limites de diffusion cathodique, pris sur chacune des

courbes $i = f(E)$, confirment la relation existante entre leurs courants et la racine carrée de la vitesse de rotation et ceci quelles que soient les concentrations utilisées.

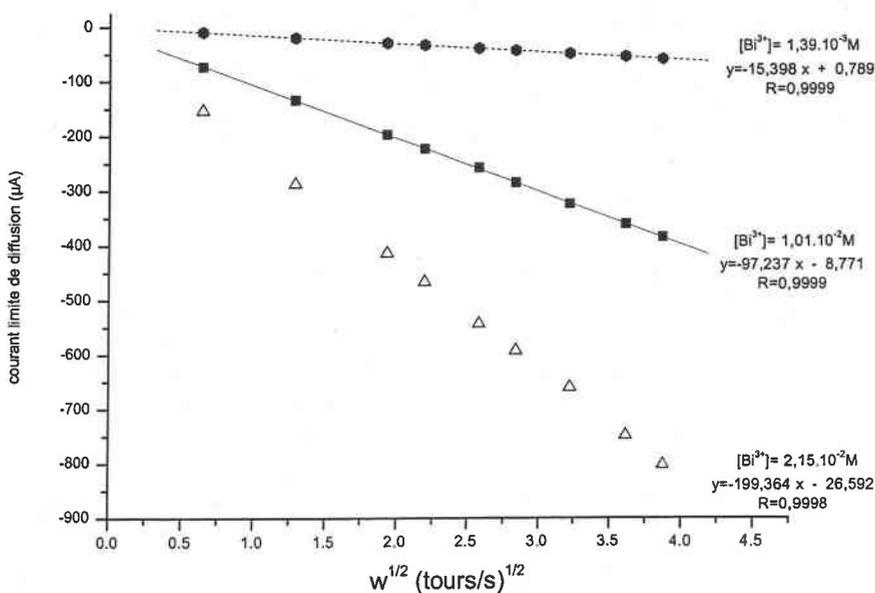


figure 7 : variation du courant limite de diffusion cathodique pour différentes concentrations en bismuth en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation

Dans chaque cas, la détermination de la pente (a) avec un bon coefficient de corrélation, obtenue en faisant une régression linéaire sous le logiciel ORIGIN, permet de déduire la valeur du coefficient de diffusion pour chacune des solutions utilisées (tableau 2).

Concentration (M)	$1,39.10^{-3}$	$1,01.10^{-2}$	$2,15.10^{-2}$
Pente a (μA)	-15,398	-97,237	-199,364
Coefficient de diffusion D ($cm^2.s^{-1}$)	$6,97.10^{-6}$	$5,65.10^{-6}$	$5,34.10^{-6}$

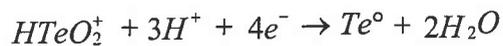
tableau 2 : détermination du coefficient de diffusion du bismuth pour trois concentrations différentes

Les valeurs de coefficient de diffusion du bismuth sont comprises entre $7.10^{-6} cm^2.s^{-1}$ à une faible concentration et $5,3.10^{-6} cm^2.s^{-1}$ à une plus forte concentration. Ainsi, d'après les

résultats obtenus, plus la solution est diluée, plus le bismuth démontre expérimentalement un coefficient de diffusion élevé.

c. Détermination du coefficient de diffusion du tellure

Dans le cas du tellure, la réaction envisagée est la réduction du tellure (IV) en tellure métallique suivant la réaction :



La formule pour la détermination du coefficient de diffusion prendra une autre forme étant donné que le nombre d'électrons échangé au cours de cette réaction n'est plus 3 (comme dans le cas du bismuth) mais 4.

Les études sont menées sur trois solutions de tellure de concentrations de $2,67 \cdot 10^{-3}$ M ; $1,02 \cdot 10^{-2}$ M et $1,94 \cdot 10^{-2}$ M dont l'évolution de leur courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation est représentée sur la figure 8. Celle-ci permet de mettre en évidence que, dans chaque cas étudié, la relation qui lie les deux paramètres est une droite de pente a. Le coefficient de la pente permet d'accéder directement au coefficient de diffusion (tableau 3).

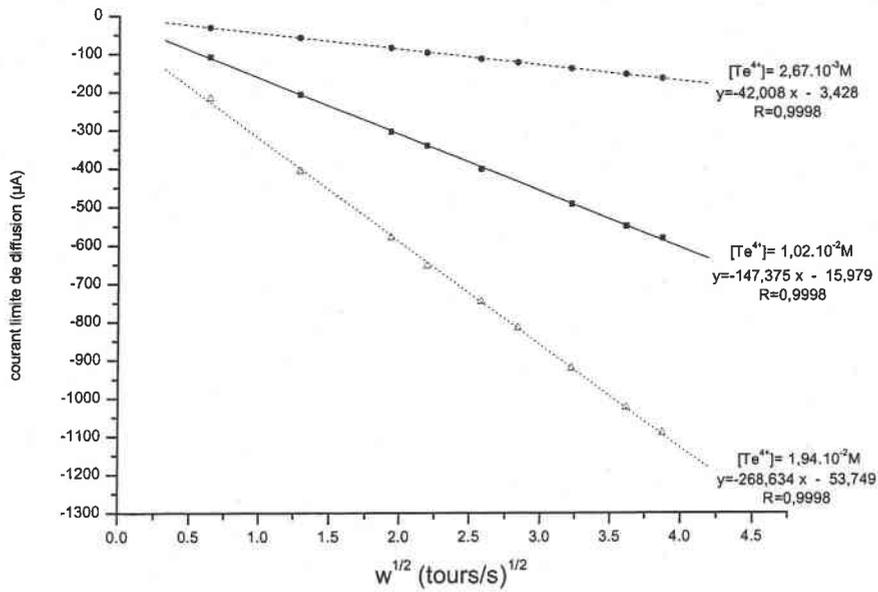


figure 8 : variation du courant limite de diffusion cathodique en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation

Concentration (M)	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$
Pente a (μA)	-42,008	-147,375	-268,634
Coefficient de diffusion D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$7,66 \cdot 10^{-6}$	$6,74 \cdot 10^{-6}$	$6,33 \cdot 10^{-6}$

tableau 3 : détermination du coefficient de diffusion du tellure pour trois concentrations différentes

D'après les résultats présentés dans ce tableau, les valeurs du coefficient de diffusion varient entre $6,3 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $7,7 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi le tellure démontre expérimentalement un coefficient de diffusion plus élevé dans des solutions diluées que dans des solutions concentrées.

Ainsi, connaissant les coefficients de diffusion des deux espèces et dans le but de trouver une relation entre les valeurs de ces coefficients et le rapport Bi/Te en solution, nous avons entrepris une étude sur la détermination de l'épaisseur de la couche de diffusion.

C. Détermination des caractéristiques de diffusion en mode d'électrode stationnaire et électrolyte non agité

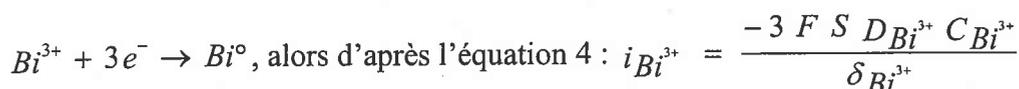
En se référant aux travaux réalisés par Takahashi et col. en 1993 [63], une détermination des rapports $D_{Bi^{3+}}/\delta_{Bi^{3+}}$ et $D_{Te^{4+}}/\delta_{Te^{4+}}$ où δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion est possible.

Cette étude, sur électrode stationnaire, est réalisée en mode potentiostatique et le potentiel appliqué pour chaque concentration est le potentiel pour lequel le courant obtenu, lors des études voltampérométriques, correspond au courant limite de diffusion.

D'après les études voltampérométriques, un courant limite de diffusion est observé, dans le cas du bismuth, entre un potentiel de -110 et -150 mV/ECS et dans le cas du tellure entre -220 et -300 mV/ECS. Un dépôt portant sur des concentrations comprises entre 10^{-3} M et $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, à un potentiel de dépôt de -140 mV/ECS pendant 3h est entrepris.

L'évolution de la densité de courant pour différentes concentrations de Bi^{3+} et Te^{IV} à ce potentiel permet de déterminer le rapport $D_{Bi^{3+}}/\delta_{Bi^{3+}}$ est $D_{Te^{4+}}/\delta_{Te^{4+}}$.

En effet, dans l'application d'un potentiel où le courant obtenu correspond à un courant limite de diffusion et où la réaction engagée est de la forme :



avec S : surface de l'électrode dans le cas d'un dépôt : $S = 2.151 \text{ cm}^2$

Ainsi la représentation graphique de $\frac{j_{Bi^{3+}}}{3F} = f(C_{Bi^{3+}})$ (où $j = \frac{i}{S}$) est une droite dont

la pente (a) permet d'accéder au rapport $\frac{-D_{Bi^{3+}}}{\delta_{Bi^{3+}}}$ (figure 9). La démarche est identique pour

le tellure (figure 10).

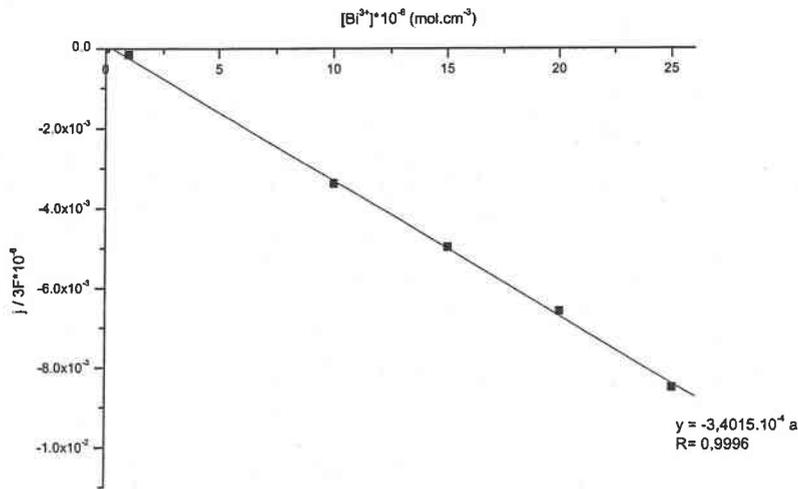


figure 9 : évolution du rapport $j/3F$ pour différentes concentrations en bismuth à un potentiel de -140 mV/ECS

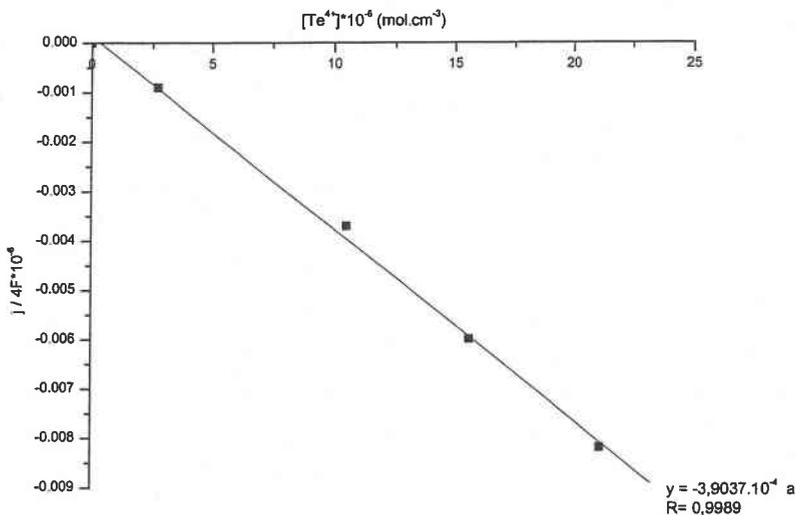


figure 10 : évolution du rapport $j/4F$ pour différentes concentrations en tellure à un potentiel de -250 mV/ECS

D'après les résultats obtenus, la pente de la droite est égale à $-3,4015 \cdot 10^{-4}$ dans le cas du bismuth et à $-3,9037 \cdot 10^{-4}$ dans celui du tellure. Connaissant les valeurs du coefficient de diffusion pour trois solutions de bismuth et tellure, l'épaisseur des couches de diffusion est obtenue (tableau 4).

Concentration en Bi^{3+} ou Te^{IV} (M)	$D_{\text{Bi}^{3+}}$ ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	$D_{\text{Te}^{IV}}$ ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	$\delta_{\text{Bi}^{3+}}$ (cm)	$\delta_{\text{Te}^{IV}}$ (cm)
10^{-3}	$6,97.10^{-6}$	$7,66.10^{-6}$	$20,5.10^{-3}$	$19,6.10^{-3}$
10^{-2}	$5,65.10^{-6}$	$6,74.10^{-6}$	$16,6.10^{-3}$	$17,3.10^{-3}$
2.10^{-2}	$5,34.10^{-6}$	$6,33.10^{-6}$	$15,7.10^{-3}$	$16,2.10^{-3}$

tableau 4 : détermination de l'épaisseur de la couche de diffusion du bismuth et du tellure à différentes concentrations

Nous constatons que l'épaisseur de la couche de diffusion diminue lorsque la concentration augmente et ceci quelle que soit l'espèce étudiée.

D. Discussion

D'une manière générale, le tellure a un coefficient de diffusion supérieur à celui du bismuth aux mêmes concentrations. Ce qui signifie que le tellure diffuse plus vite que le bismuth. Ces valeurs sont proches de celles attendues pour des ions en solution, typiquement de l'ordre de $5.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [91]. La représentation des valeurs du coefficient de diffusion en fonction de la concentration pour les deux espèces permet de constater que le coefficient de diffusion évolue de la même manière pour le bismuth et tellure (figure 11).

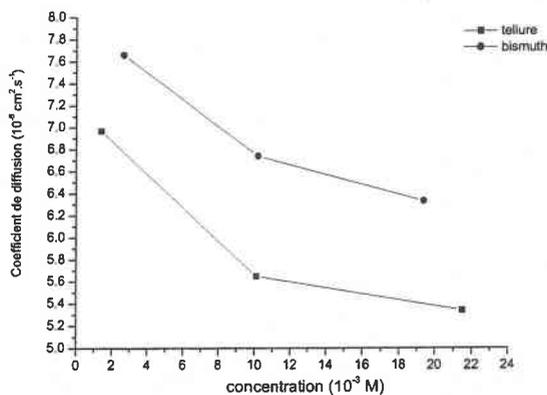


figure 11 : évolution du coefficient de diffusion du bismuth et du tellure en fonction de la concentration

De plus, nous constatons que le rapport $D_{\text{Bi}^{3+}}/D_{\text{Te}^{IV}}$ (tableau 5) est proche de 0,84 pour des concentrations supérieures ou égales à 10^{-2} M alors que pour des concentrations inférieures ce rapport est de l'ordre de 0,91. Nous pouvons également voir que les rapport $D_{\text{Bi}^{3+}}/\delta_{\text{Bi}^{3+}}$ et $D_{\text{Te}^{IV}}/\delta_{\text{Te}^{IV}}$ sont constants quelles que soient les concentrations.

Concentration en Bi^{3+} ou Te^{IV} (M)	$D_{\text{Bi}^{3+}}/\delta_{\text{Bi}^{3+}}$ (cm.s^{-1})	$D_{\text{Te}^{IV}}/\delta_{\text{Te}^{IV}}$ (cm.s^{-1})	$D_{\text{Bi}^{3+}}/D_{\text{Te}^{IV}}$
10^{-3}	$3,400.10^{-4}$	$3,908.10^{-4}$	0,910
10^{-2}	$3,404.10^{-4}$	$3,896.10^{-4}$	0,838
2.10^{-2}	$3,407.10^{-4}$	$3,907.10^{-4}$	0,844

tableau 5 : comparaison entre les rapports des coefficients de diffusion sur les épaisseurs de la couche de diffusion du bismuth et du rapport des coefficients de diffusion du bismuth sur celui du tellure obtenus à différentes concentrations

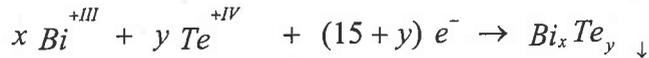
Ainsi, l'étude sur la détermination de l'épaisseur de la couche de diffusion dans le cas du bismuth et du tellure montre que pour chacun des deux ions, les valeurs obtenues sont comprises entre 150 et 200 μm (tableau 6). Nous pouvons aussi voir que, à concentration égale, l'épaisseur de la couche de diffusion est du même ordre de grandeur pour les deux ions.

Concentration en Bi^{3+} ou Te^{IV} (M)	$\delta_{\text{Bi}^{3+}}$ (μm)	$\delta_{\text{Te}^{IV}}$ (μm)
10^{-3}	205	196
10^{-2}	166	173
2.10^{-2}	157	162

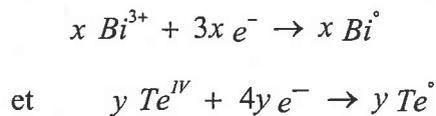
tableau 6 : épaisseur de la couche de diffusion du bismuth et du tellure en fonction des concentrations

E. Exploitation pour l'optimisation de la concentration des espèces en fonction de la stœchiométrie désirée d'un électrodépôt

Un développement pour une optimisation du rapport des concentrations en bismuth et en tellure en se référant aux conditions de transport de matière en régime de diffusion "naturelle - stationnaire" est entrepris. Prenons le cas général où :



Ainsi, l'électrodéposition de 1 mole de $Bi_x Te_y$ nécessite $15 + y$ électrons avec la nécessité d'approvisionner par diffusion l'interface en Bi^{3+} et Te^{IV} pour assurer cette stœchiométrie. La vitesse de la réaction électrochimique est liée à la vitesse d'approvisionnement en espèce Bi^{3+} et Te^{IV} . Ainsi, si on relie le transport de matière en Bi^{3+} et Te^{IV} à un modèle de réaction qui correspond à :



On peut alors relier spécifiquement les intensités au transport de matière. Pour un i_{global} pris arbitrairement à $15 + y$ électrons par unité de temps, on a alors $3x$ électrons affectés selon le modèle à la réduction de Bi^{3+} d'où en régime stationnaire :

$$\frac{3x}{15+y} i_{global} = i_{Bi} = \frac{-3 F S D_{Bi^{3+}} C_{Bi^{3+}}}{\delta_{Bi^{3+}}}$$

$$i_{global} = \frac{-(15 + y) F S D_{Bi^{3+}} C_{Bi^{3+}}}{x \delta_{Bi^{3+}}}$$

De manière identique pour le tellure, on a :

$$\frac{4y}{15+y} i_{global} = i_{Te} = \frac{-4 F S D_{Te^{IV}} C_{Te^{IV}}}{\delta_{Te^{IV}}}$$

$$i_{global} = \frac{-(15 + y) F S D_{Te^{IV}} C_{Te^{IV}}}{y \delta_{Te^{IV}}}$$

Lors de la réaction de formation de $Bi_x Te_y$, nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$i_{global} = \frac{-(15 + y) F S D_{Bi^{3+}} C_{Bi^{3+}}}{x \delta_{Bi^{3+}}} = \frac{-(15 + y) F S D_{Te^{IV}} C_{Te^{IV}}}{y \delta_{Te^{IV}}}$$

d'où

$$\boxed{\frac{C_{Bi^{3+}}}{C_{Te^{IV}}} = \frac{x D_{Te^{IV}} \delta_{Bi^{3+}}}{y D_{Bi^{3+}} \delta_{Te^{IV}}}}$$

Ainsi il est possible de déterminer le rapport des concentrations $C_{Bi^{3+}}/C_{Te^{IV}}$, car les différents termes de cette équation, $D_{Bi^{3+}}, \delta_{Bi^{3+}}, D_{Te^{IV}}, \delta_{Te^{IV}}$, ont été déterminés expérimentalement, pour trois concentrations, en régime de diffusion "naturelle".

Nous allons considérer, comme exemples théoriques, trois cas. Le premier correspond à l'obtention d'un composé présentant un excès de tellure de stœchiométrie $Bi_{1,9}Te_{3,1}$ (62% at. Te dans le solide), le deuxième à celui du produit stœchiométrique Bi_2Te_3 (60% at. Te dans le solide) et le troisième à celui d'un produit présentant un défaut de tellure $Bi_{2,1}Te_{2,9}$ (58% at. Te dans le solide). Les résultats sont présentés dans le tableau 7.

stoechiométrie visée	$Bi_{1,9}Te_{3,1}$	Bi_2Te_3	$Bi_{2,1}Te_{2,9}$
%at. Te dans le solide	62	60	58
x_{Bi}/y_{Te} dans le solide	0,612	0,666	0,724
Concentration en Te^{IV} (M)	$C_{Bi^{3+}}/C_{Te^{IV}}$ en solution		
10^{-3}	0,704	0,766	0,903
10^{-2}	0,702	0,763	0,900
$2 \cdot 10^{-2}$	0,704	0,766	0,903

tableau 7 : relation entre le rapport des concentrations $C_{Bi^{3+}}/C_{Te^{IV}}$ en solution et le rapport x_{Bi}/y_{Te} dans le solide

Il ressort de ces résultats que :

- le rapport de concentrations à fixer pour atteindre une composition donnée semble indépendant de la concentration de tellure initiale dans la solution

- quelle que soit la stœchiométrie visée, la solution électrolytique doit être enrichie en bismuth par rapport à la composition du solide. La relation entre les teneurs en solution et le solide est égale à :

$$C_{Bi^{3+}}/C_{Te^{IV}} = 1,146 \times \frac{x}{y}$$

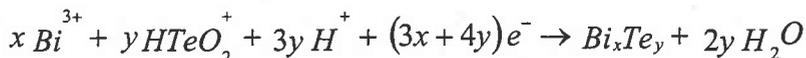
Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle calculée par Takahashi et col. [63] pour une solution de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M, bien que légèrement supérieure 1,146 au lieu de 1,03. Ainsi nos calculs confirment les conditions expérimentales empiriques utilisées par les divers auteurs soit pour atteindre des alliages stœchiométriques (Magri et col [1, 2, 3] utilisent un électrolyte de rapport 1 et 4/3, Fleurial et col. [10, 50] annoncent un rapport Bi/Te optimal de 0,8 et Martin-Gonzales et col. [68] utilisent un électrolyte de rapport 0,75) ou excédentaire en bismuth (Miyazaki et col. [67] emploient un électrolyte de rapport de concentration $Bi_{\text{solution}}/Te_{\text{solution}} = 2$).

Notre objectif étant notamment l'obtention de composés de type p (excédentaire en bismuth), les calculs démontrent que l'électrolyte doit avoir un rapport de concentration supérieur à 0,766. Nous avons choisi pour la suite de nos études d'employer un électrolyte de rapport Bi/Te en solution égal à 1.

F. Conclusion

Les voltampérogrammes ainsi que les études par diffraction des rayons X, réalisés sur des rapports Bi/Te différents, permettent de mettre en évidence, la possibilité de former un composé dont la structure est de type Bi_2Te_3 en milieu HNO_3 1N, à partir de solutions de rapport Bi/Te = 2/3 ; Bi/Te = 1 et Bi/Te = 2.

La réaction globale considérée est :



La détermination des coefficients de diffusion du bismuth et du tellure a permis de démontrer que, à concentration égale, le tellure diffuse plus rapidement que le bismuth. Ainsi pour obtenir un film de composition donnée, il s'avère nécessaire d'enrichir la solution

électrolytique en bismuth par rapport à la valeur visée. Une relation entre $C_{Bi^{3+}}/C_{Te^{IV}}$ en solution et la teneur en bismuth / teneur en tellure dans le solide a été définie sur la base des déterminations des coefficients de diffusion.

Dans le but de définir les conditions de synthèse des composés de type p, notre choix d'électrolyte a été orienté sur un rapport $C_{Bi^{3+}}/C_{Te^{IV}}$ supérieur à 0,766 ; en l'occurrence fixé à 1. Les recherches devaient compléter la connaissance du comportement de cet électrolyte par l'étude de l'influence d'autres paramètres (concentration et potentiel de dépôt) à travers la mise en place d'une synthèse par voie potentiostatique. Cet aspect est abordé dans la partie suivante.

II. Synthèse en mode potentiostatique

Ce mode de synthèse consiste à imposer un potentiel et à suivre le courant obtenu pendant un temps donné. Un suivi chronoampérométrique est réalisé, dans chaque cas, pour vérifier que le même système rédox est maintenu tout au long de la synthèse. De plus, la courbe $i = f(t)$ obtenue, sur électrode immobile, permet de déterminer la quantité de Coulombs engagée lors de la formation de l'alliage. Cette étude, au départ, s'est portée sur une solution de concentration 10^{-3} M car cette concentration correspond à celle utilisée lors de l'étude du comportement électrochimique.

A. Etude d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration 10^{-3} M

Lors de cette étude, les potentiels appliqués sont compris entre -30 mV/ECS et -140 mV/ECS et le temps de déposition est fixé à 4 heures permettant ainsi d'obtenir des dépôts de quelques microns d'épaisseur. L'évolution du pourcentage atomique de tellure dans le film, analysé par microsonde de Castaing, en fonction du potentiel appliqué est représentée sur la figure 12. Cette courbe met en évidence que ce pourcentage diminue pour des potentiels cathodiques appliqués croissants. En effet, pour un potentiel de -30 mV/ECS, le pourcentage atomique de tellure dans le film est de 62,3 alors que pour des potentiels plus négatifs, il est

de 55,5. Il est donc possible d'après les résultats obtenus de passer d'un composé électrodéposé présentant un excès de tellure à un composé ayant un déficit en tellure par rapport à la stœchiométrie du Bi_2Te_3 (40% at. Bi - 60% at. Te) lors de l'application d'un potentiel cathodique inférieur à -60 mV/ECS.

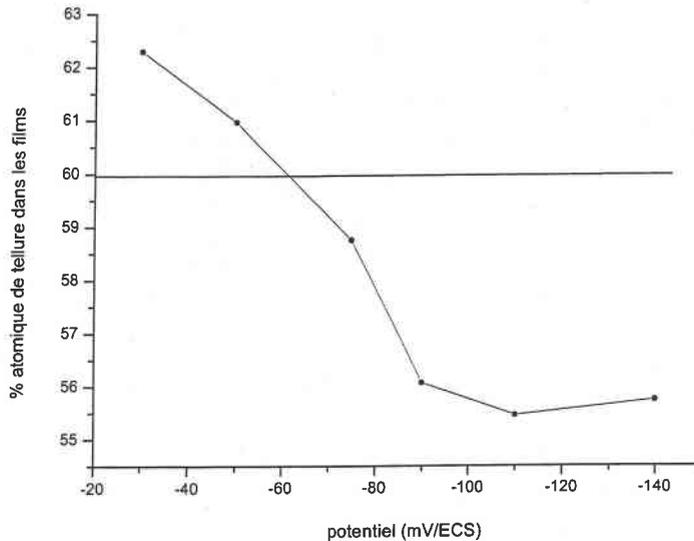


figure 12 : évolution du pourcentage atomique de tellure des électrodépôts en fonction du potentiel appliqué pour une solution de concentration 10^{-3} M pour un rapport Bi/Te = 1

Dans le but d'obtenir des vitesses de déposition plus élevées, nous nous sommes intéressés à des concentrations plus importantes et l'influence de ces concentrations, sur la teneur en tellure dans le film électrodéposé pour différents potentiels appliqués, est étudiée.

B. Etude d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à différentes concentrations

L'évolution du pourcentage atomique de tellure en fonction de trois solutions de concentrations 10^{-2} M, $1,5 \cdot 10^{-2}$ M et $2 \cdot 10^{-2}$ M est étudiée en gardant la même gamme de potentiel que précédemment c'est à dire de -30 mV/ECS à -140 mV/ECS car en dessous de cette valeur, les dépôts obtenus sont pulvérulents (figure 13). Le temps de déposition est fixé à 2 heures.

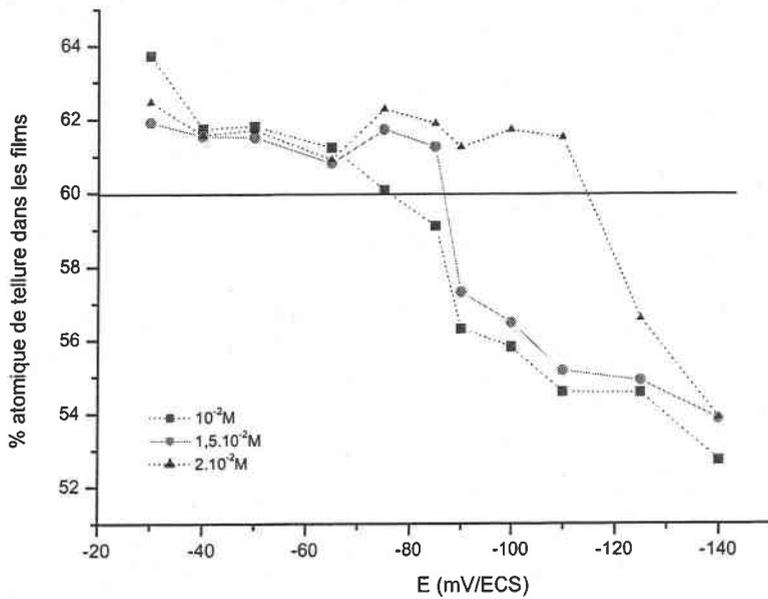


figure 13 : évolution du pourcentage atomique de tellure des électrodépôts en fonction du potentiel appliqué et de différentes concentrations pour un rapport Bi/Te = 1

Globalement l'allure des courbes est identique à celle obtenue pour une concentration de 10^{-3} M. En effet, le pourcentage atomique de tellure diminue lorsque le potentiel appliqué est plus cathodique. Nous constatons également que quelles que soient les concentrations utilisées, il est possible de passer d'un composé riche à un composé moins riche en tellure (par rapport au cas idéal de 40% at. Bi – 60% at. Te) et ceci en faisant varier le potentiel de déposition.

Cependant nous pouvons noter d'une part que ce passage ne s'effectue pas au même potentiel pour les trois solutions (tableau 8), et d'autre part que le pourcentage atomique de tellure apparaît relativement stable sur des domaines précis de potentiel et que cette stabilité est dépendante des concentrations. En effet, pour une solution concentrée de bismuth et tellure respectivement de 2.10^{-2} M, le pourcentage atomique de tellure est constant pour un potentiel compris entre -30 mV/ECS et -110 mV/ECS alors que pour des concentrations de $1,5.10^{-2}$ M et 10^{-2} M ce domaine de stabilité diminue respectivement pour atteindre -90 mV/ECS et -75 mV/ECS.

Concentration (M)	10^{-2}	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
E (mV/ECS)	-75	-90	-115

tableau 8 : évolution du potentiel d'un composé possédant un excès de tellure à un composé possédant un déficit de tellure en fonction de la concentration

C. Mesure des rendements faradiques

La détermination des rendements faradiques sur la base des pesées des composés électrodéposés montrent que ceux-ci sont de l'ordre de $100 \pm 2\%$ (tableau 9).

E (mV/ECS) \ [Te ^{IV}] en M	-30	-40	-50	-65	-75	-90	-110	-125	-140
10^{-2}	99	99.5	100	99	99	99	101	99.5	99
$1,5 \cdot 10^{-2}$	98.5	99	100	100	99	99.5	100	100.5	99
$2 \cdot 10^{-2}$	100	99.5	99.5	99	99	98,5	99	100	100

tableau 9 : rendements faradiques des électrodépositions réalisées à différents potentiels et à des concentrations de 10^{-2} M ; $1,5 \cdot 10^{-2}$ M et $2 \cdot 10^{-2}$ M pour un rapport Bi/Te = 1

Compte tenu des valeurs obtenues, nous pouvons constater que, la réaction envisagée à savoir l'électroformation directe d'alliages de type Bi_2Te_3 est effective.

D. Etude cristallographique

a. Analyse des composés électrodéposés

L'analyse par diffraction des rayons X, sur tous les films électrodéposés à différents potentiels montre une structure cristalline parfaitement organisée et conforme à la maille hexagonale de Bi_2Te_3 comme le montre la figure 14 représentative de l'ensemble des échantillons. La totalité des raies est indexée en se référant aux fiches ASTM de Bi_2Te_3 (15-863) ou de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ (8-27).

Cependant, les intensités observées ne sont pas conformes à celles décrites sur ces deux fiches. En effet, on constate que quelle que soit la concentration utilisée, la raie (11.0) est présente de manière préférentielle par rapport à la raie (01.5) pour des potentiels appliqués supérieurs à -140 mV/ECS. Pour des potentiels cathodiques de -140 mV/ECS, les diffractogrammes obtenus montrent la disparition de cette orientation préférentielle suivant le plan (11.0). La raie la plus intense est celle obtenue dans les fiches de référence à savoir la raie (10.5). Une analyse plus minutieuse de ces diffractogrammes, obtenus à 3 potentiels cathodiques différents (-40 , -90 et -140 mV/ECS), permet d'observer qu'une diminution du potentiel appliqué entraîne une diminution de l'orientation préférentielle suivant le plan (11.0), ceci quelle que soit la concentration.

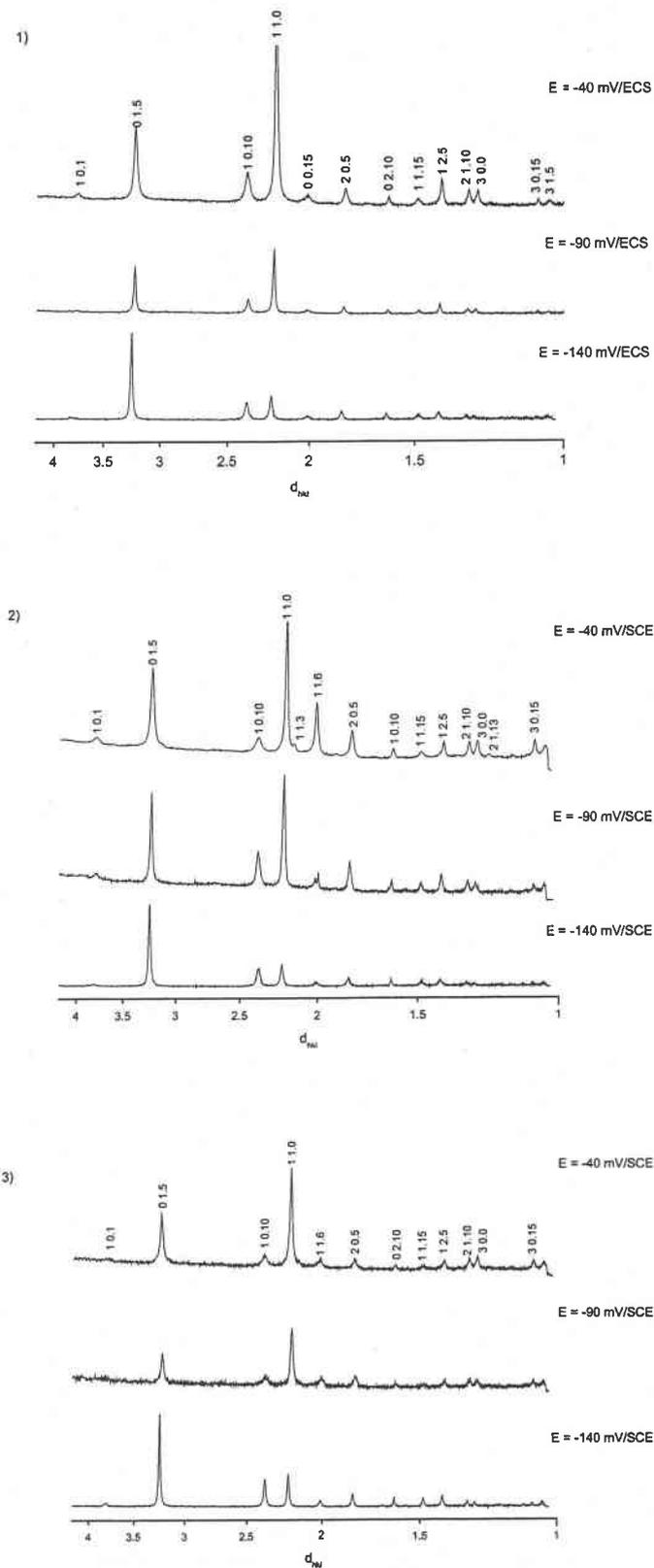


figure 14 : clichés de diffraction de produits électrodéposés à $E = -40, -90$ et -110 mV/ECS, à partir d'une solution de rapport $Bi/Te = 1$, 1) $[Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M, 2) $[Bi^{3+}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ M, 3) $[Bi^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2}$ M

b. Evolution des paramètres de maille

A partir des réflexions observées sur le diagramme de diffraction de rayons X et de leur indexation (h, k, l), les paramètres de maille hexagonale des films minces ont été déterminés (figure 15, figure 16). Les films obtenus entre -20 et -80 mV/ECS présentent des paramètres cristallographiques tout à fait homogène à celui d'un composé Bi_2Te_3 . Pour les trois solutions étudiées, nous remarquons une augmentation du paramètre a_h qui est concomitante à la diminution du paramètre c_h lors de l'application de potentiels cathodiques croissants. Nous pouvons également noter que ces deux paramètres sont stables jusqu'à un potentiel de déposition qui est bien défini pour les trois solutions. Ce potentiel correspond exactement au même potentiel observé lors de l'étude de la stœchiométrie à savoir -75 mV/ECS pour une solution de concentration 10^{-2} M, -90 mV/ECS pour $1,5 \cdot 10^{-2}$ M et -115 mV/ECS pour une solution de $2 \cdot 10^{-2}$ M.

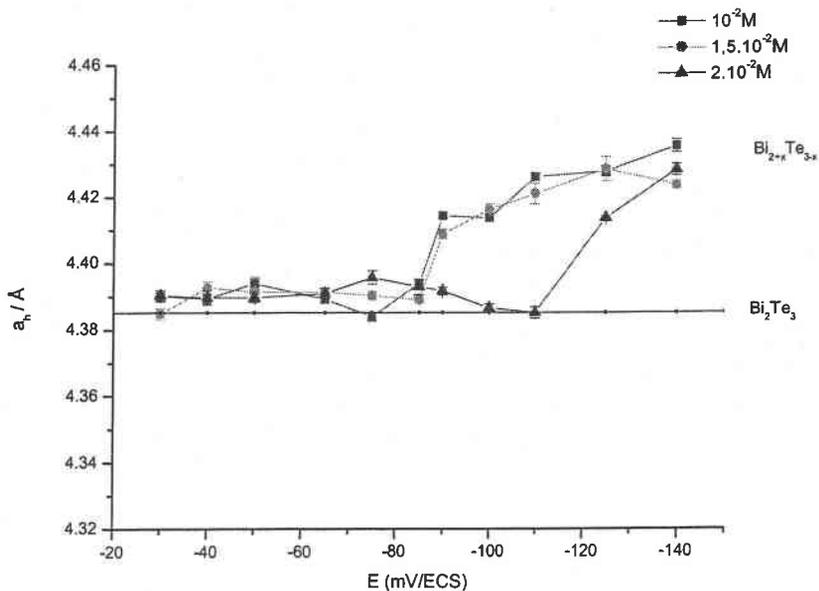


figure 15 : évolution du paramètre de maille a_h en fonction du potentiel à partir d'une solution de rapport $\text{Bi}/\text{Te} = 1$ pour des concentrations de 10^{-2} M ; $1,5 \cdot 10^{-2}$ M et $2 \cdot 10^{-2}$ M en bismuth

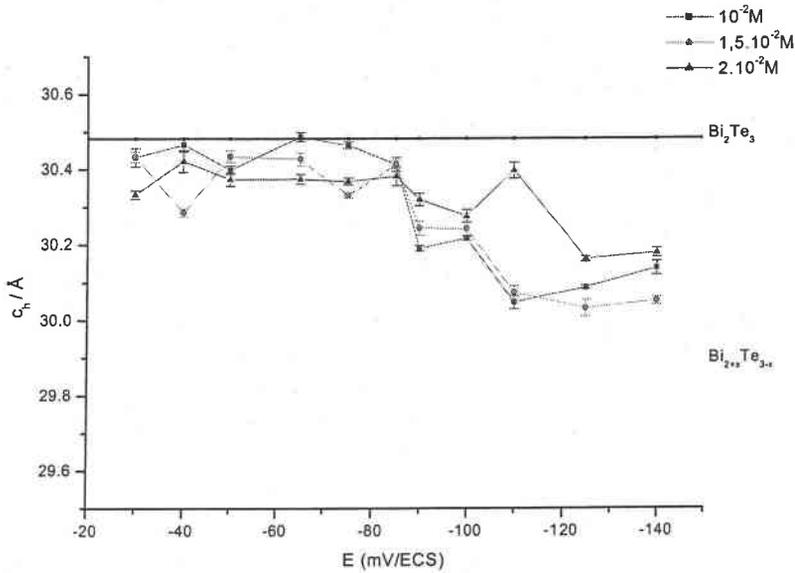


figure 16 : évolution du paramètre de maille c_h en fonction du potentiel à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 pour des concentrations de $10^{-2} M$; $1,5 \cdot 10^{-2} M$ et $2 \cdot 10^{-2} M$ en bismuth

Par comparaison entre l'évolution de la stœchiométrie en tellure et celle des paramètres cristallins en fonction du potentiel de dépôt, nous pouvons remarquer que, seul l'excès de bismuth a une influence sur les paramètres de maille. En effet, compte tenu des tailles respectives du bismuth et du tellure ($r_{Bi} \text{ at} = 1,70 \text{ \AA}$ et $r_{Te} \text{ at} = 1,60 \text{ \AA}$), lorsque ce bismuth excédentaire se substitue au tellure par défaut d'antistructures, cela a pour conséquence de manière logique une augmentation du paramètre a_h . Alors que dans le cas, où le bismuth est en déficit, le tellure excédentaire se substitue au bismuth et comme le rayon atomique du tellure est inférieur au rayon atomique du bismuth alors aucune influence sur les paramètres de maille n'est observée.

E. Etude de la texture

Les premières études radiocristallographiques réalisées sur les échantillons électrodéposés ont montré que les intensités expérimentales des pics de diffraction n'apparaissent pas conformes aux intensités théoriques ce qui laisse supposer la présence d'une croissance du dépôt selon une direction préférentielle. L'étude de la texture a été effectuée en fonction des concentrations des solutions et en fonction du potentiel imposé. Une

analyse par diffraction des rayons X (figure 17) réalisée avec une anticathode au fer montre que les plans {10.10}, {11.0}, {01.5} et {20.5} possèdent des intensités importantes. Ainsi les figures de pôles sont effectuées suivant ces quatre plans.

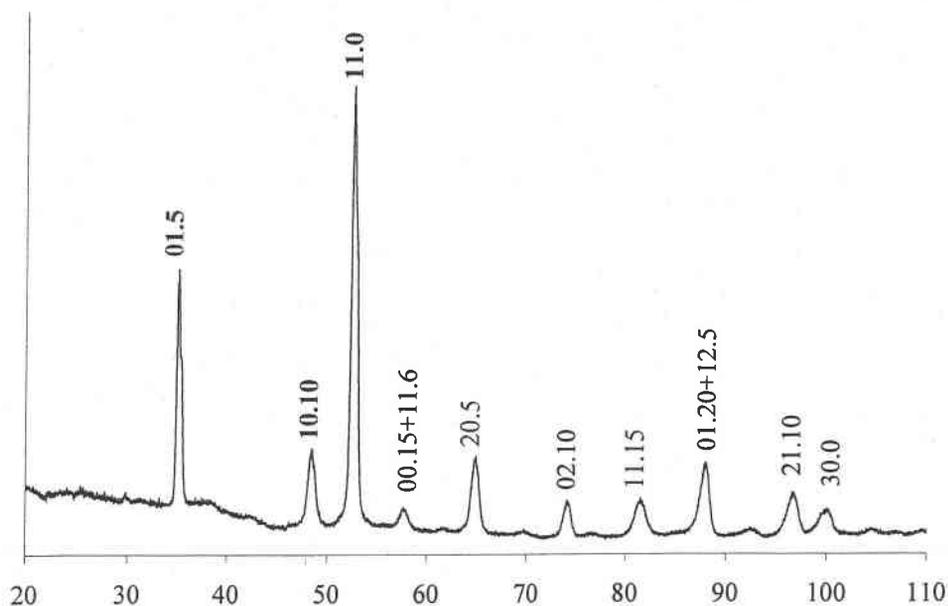


figure 17 : cliché de diffraction des rayons X obtenu pour un composé électrodéposé à -40 mV/ECS à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration en $[\text{Bi}^{3+}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ M (anticathode au fer, $\lambda = 1,9373$ Å)

Toutes les figures de pôles obtenues présentent des couronnes continues autour de la normale de l'échantillon, ce qui est caractéristique d'axes de fibres perpendiculaires à la surface du support. A titre d'exemples, nous présentons les figures de pôles obtenues pour des composés électrodéposés à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M et à des potentiels de -40 mV/ECS (figure 18) et -125 mV/ECS (figure 19).

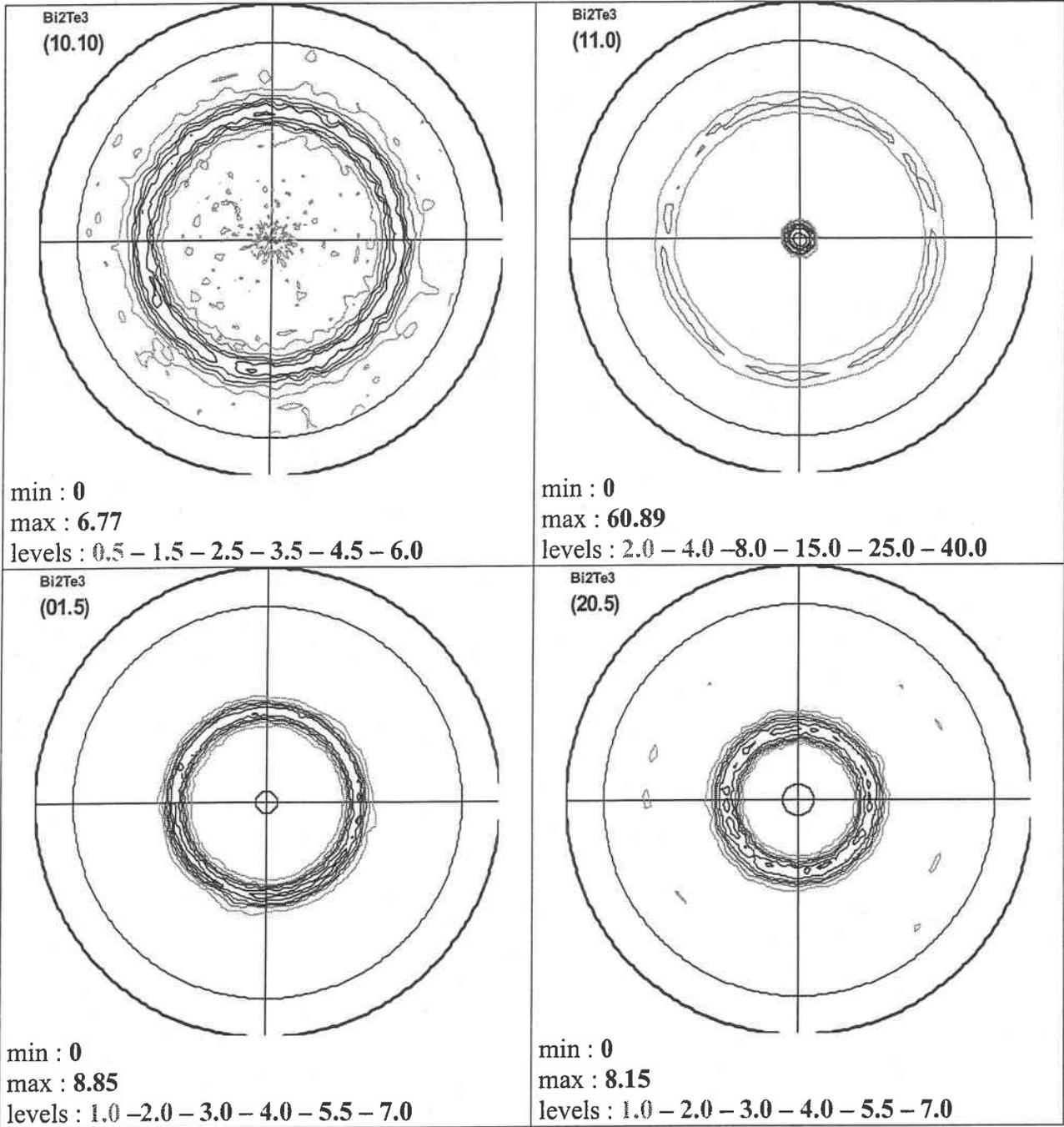


figure 18 : figures de pôles pour un échantillon électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 et à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M, à $E = -40$ mV/ECS

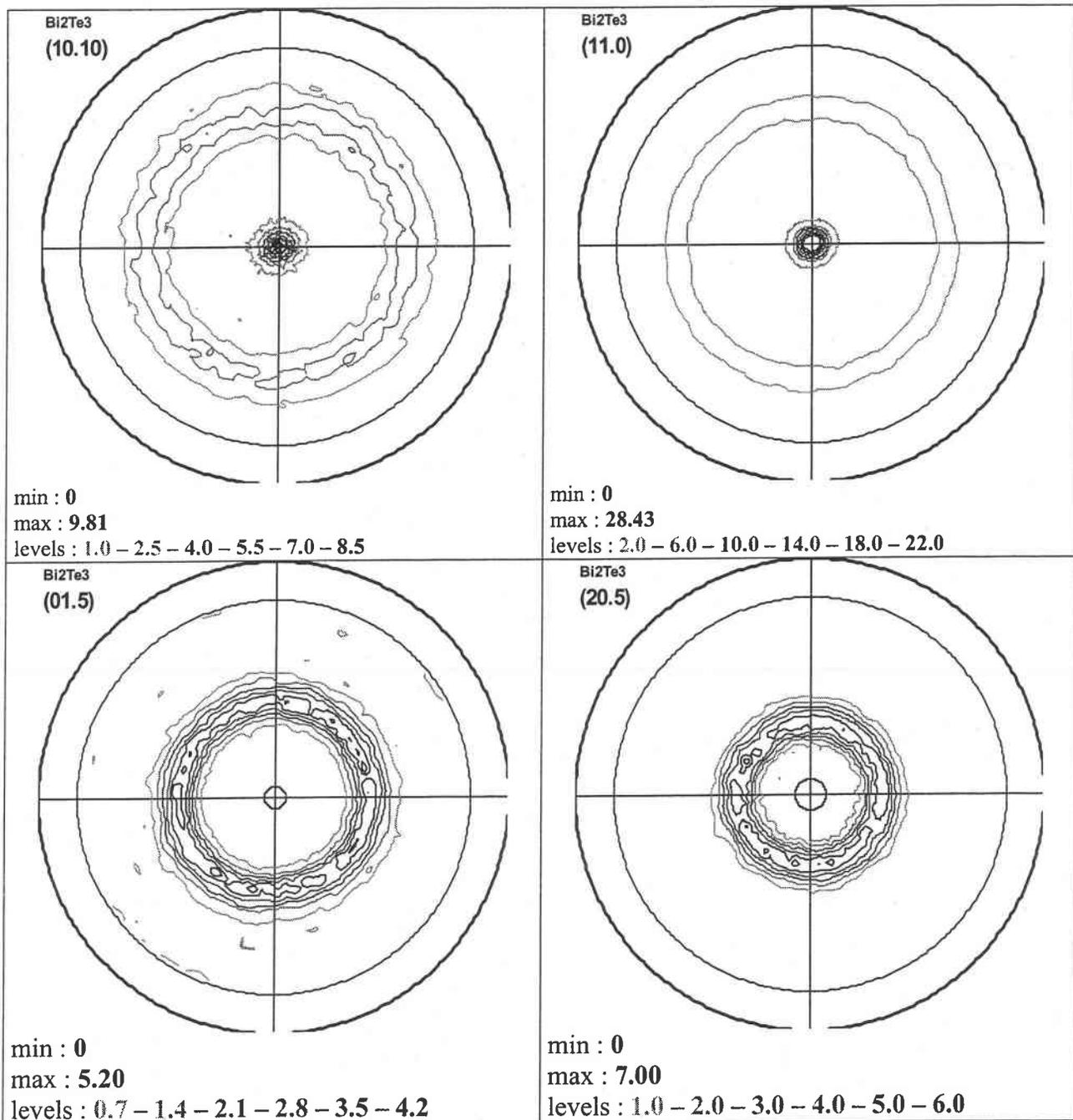


figure 19 : figures de pôles pour un échantillon électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 et à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M, à $E = -125$ mV/ECS

L'analyse de toutes les figures de pôles obtenues a été rassemblée sur la figure 20 et montre qu'il existe, quelle que soit la concentration utilisée, une croissance selon une ou des orientations préférentielles et que cette croissance est directement dépendante du potentiel appliqué et donc de la stœchiométrie du composé. En effet, lors de l'application d'un potentiel conduisant à l'obtention d'un composé présentant un excès en tellure par rapport à la

stœchiométrie, nous constatons la présence d'une orientation préférentielle suivant le plan {11.0}. Dès que le potentiel appliqué augmente (conduisant à un déficit en tellure), la présence de cette orientation est toujours constatée mais en présence d'une seconde suivant le plan {10.10} en moindre proportion. Si ce potentiel augmente encore, nous constatons la disparition de ces orientations préférentielles au profit de l'orientation {01.5}.

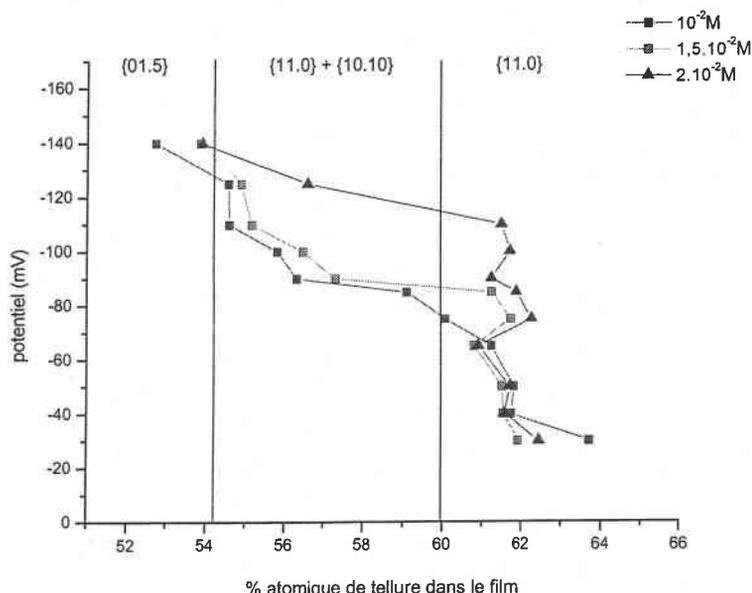


figure 20 : évolution de la texture des composés en fonction du pourcentage atomique de tellure

La présence de l'orientation préférentielle suivant le plan {11.0} a également été observée par différents auteurs lorsque le composé électrodéposé possède un pourcentage atomique en tellure proche ou supérieur à celui du composé stœchiométrique et ceci quelque soit le rapport des concentrations Bi/Te, aussi bien par voie potentiostatique (Miyazaki et col. [67] en partant d'un rapport de 2 pour des potentiels supérieurs à +20 mV/ECS et Fleurial et col. [10, 50] pour un rapport Bi/Te = 0,8 pour des potentiels compris entre -5 et -75 mV/ECS), que par voie galvanostatique (Magri et col.[2, 83] et Heizmann et col. [92, 93] en partant d'un rapport Bi/Te = 2/3 et à une densité de courant de -0,9 A.dm⁻²). Cette orientation suivant le plan {11.0} signifie que l'axe c est parallèle à la surface de l'électrode.

F. Etude morphologique

L'étude morphologique des films minces a été réalisée par microscopie électronique à balayage et le tableau 10 est représentatif des résultats obtenus. Il est constaté que la morphologie ne semble pas dépendante des conditions de dépôts mais elle est fixée par la stœchiométrie du film formé. Les films à faible teneur en bismuth possèdent une microstructure de surface relativement fine correspondant à une faible vitesse de cristallisation. Les films sont constitués de grains fins à aspect étoilé. Pour les teneurs plus forte en bismuth, les dépôts deviennent plus rugueux constitués de larges cristaux à structure « rose des sables ». Cet aspect est révélateur d'une vitesse de croissance des cristaux plus importantes pour les polarisations plus cathodiques.

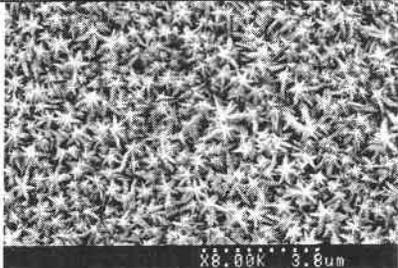
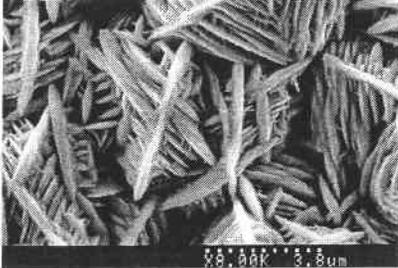
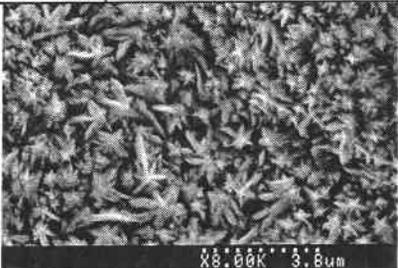
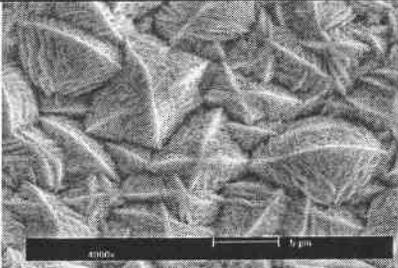
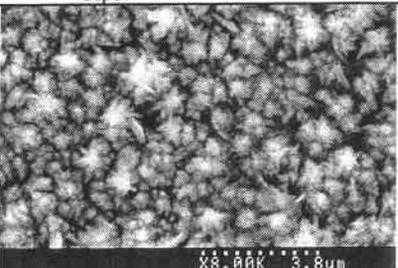
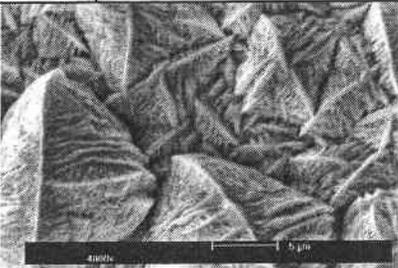
Concentration (M)	$\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$	$\text{Bi}_{2,2}\text{Te}_{2,8}$
a) 10^{-2} M	 $E_{\text{dépôt}} = - 40 \text{ mV/ECS}$	 $E_{\text{dépôt}} = - 100 \text{ mV/ECS}$
b) $1,5 \cdot 10^{-2}$ M	 $E_{\text{dépôt}} = - 40 \text{ mV/ECS}$	 $E_{\text{dépôt}} = - 100 \text{ mV/ECS}$
c) $2 \cdot 10^{-2}$ M	 $E_{\text{dépôt}} = - 40 \text{ mV/ECS}$	 $E_{\text{dépôt}} = - 125 \text{ mV/ECS}$

tableau 10 : représentation de la morphologie des films minces électrodéposés à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à trois concentrations 10^{-2} M, $1,5 \cdot 10^{-2}$ M, $2 \cdot 10^{-2}$ M en fonction de la stœchiométrie

Une coupe transversale (tableau 11) effectuée sur un composé électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2} M à deux potentiels de - 40 mV/ECS et - 90 mV/ECS, permet de constater que plus le composé est enrichi en tellure, plus la structure est compacte.

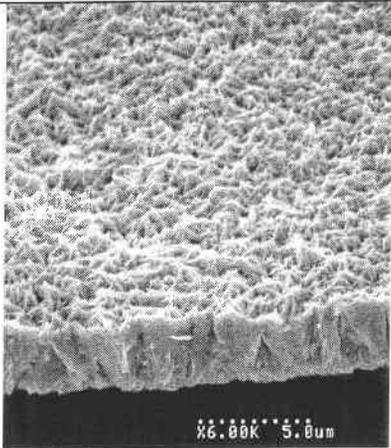
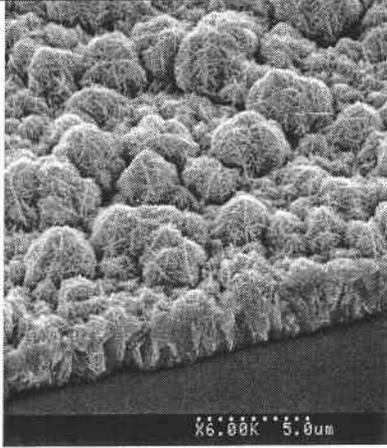
	
rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2} M	
E = - 40mV/ECS, Bi_{1,92}Te_{3,08}	E = - 90 mV/ECS, Bi_{2,18}Te_{2,82}

tableau 11 : coupe transversale de composés électrodéposés à E = - 40 mV/EVS et E = - 90 mV/ECS, à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2} M

L'analyse de la rugosité RMS (tableau 12) met en évidence une rugosité plus prononcée pour les composés les plus riches en bismuth.

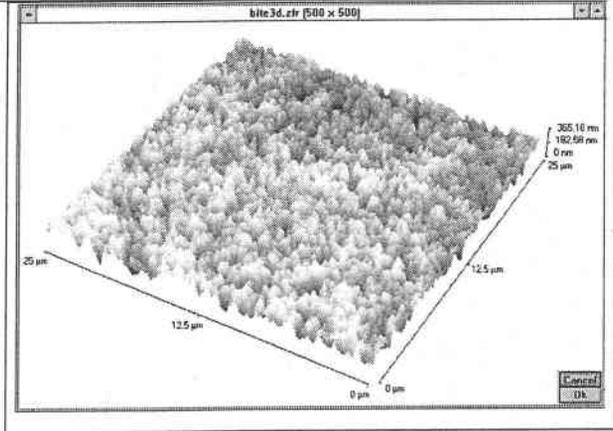
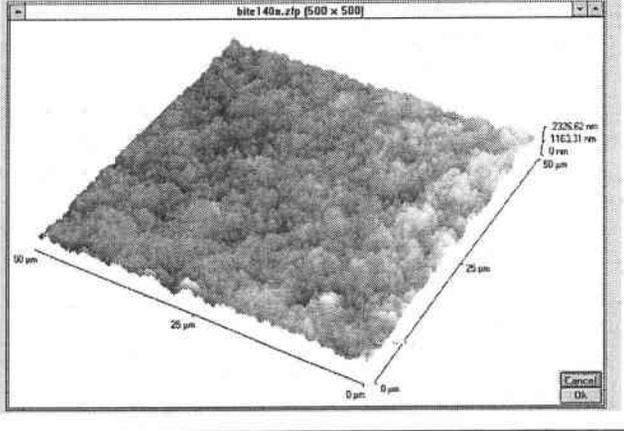
	
rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2} M	
E = - 40mV/ECS, RMS = 50 nm, Bi_{1,92}Te_{3,08}	E = - 90 mV/ECS, RMS = 500 nm, Bi_{2,18}Te_{2,82}

tableau 12 : images par AFM de deux composés électrodéposés à partir d'une solution rapport Bi/Te = 1 de concentration 10^{-2} M à E = - 40 mV/ECS (25 μ m x 25 μ m) et E = - 90 mV/ECS (50 μ m x 50 μ m)

G. Vitesse de croissance

En réalisant un tilt à 90° de l'échantillon, il est possible d'obtenir l'épaisseur du composé électrodéposé (tableau 13).

↳ Pour un composé riche en tellure :

L'étude effectuée sur les trois solutions montre que pour un potentiel fixe de - 40 mV/ECS et pour un temps de dépôt de 2 heures, l'épaisseur du dépôt augmente lorsque les concentrations augmentent. Ainsi on passe d'une vitesse de $\sim 3 \mu\text{m/h}$ pour une solution de 10^{-2} M à $\sim 5 \mu\text{m/h}$ et $7,5 \mu\text{m/h}$ pour des solutions de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ respectivement.

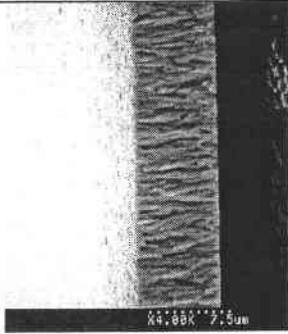
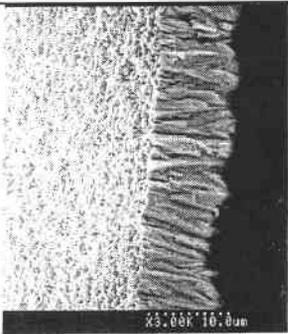
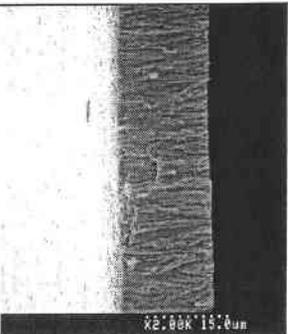
concentration (M)	$\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$ obtenu à $E = -40\text{mV/ECS}$	épaisseur (μm)
10^{-2}		7,5
$1,5 \cdot 10^{-2}$		10
$2 \cdot 10^{-2}$		15

tableau 13 : épaisseur d'un produit électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1, à un potentiel de -40 mV/ECS en fonction de la concentration

↳ Pour un composé riche en bismuth :

Une étude similaire a été menée sur un composé électrodéposé dont la stœchiométrie est $\text{Bi}_{2,2}\text{Te}_{2,8}$. Pour obtenir la même stœchiométrie dans ce cas de figure, il est nécessaire d'appliquer des potentiels différents compte tenu des résultats précédents :

- un potentiel de - 90 mV/ECS pour une solution de 10^{-2} M
- un potentiel de - 110 mV/ECS pour une solution de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M
- un potentiel de - 125 mV/ECS pour une solution de $2 \cdot 10^{-2}$ M

Les vitesses de croissance calculées sont respectivement 5 (figure 21), 8 et $12,5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. La croissance de ce composé riche en bismuth se révèle légèrement supérieure à celle du composé excédentaire en tellure (figure 22).

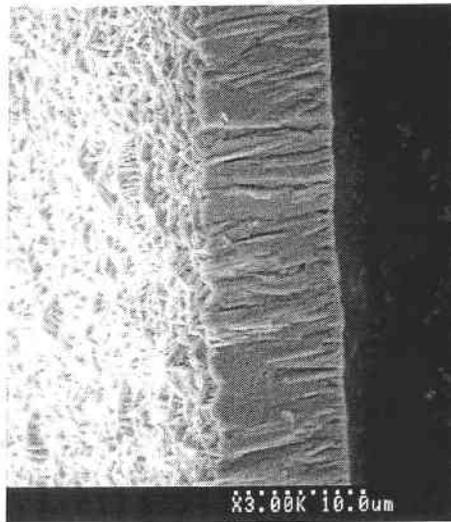


figure 21 : composé électrodéposé à - 90 mV/ECS à partir d'une solution de concentration 10^{-2} M

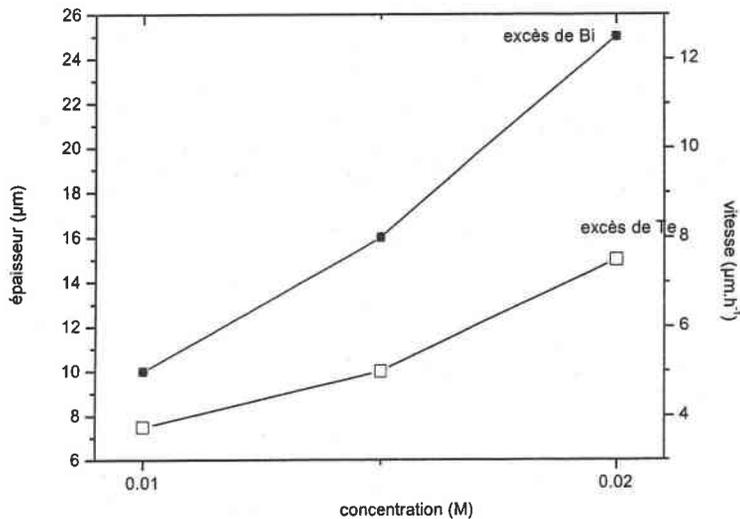


figure 22 : évolution de l'épaisseur et de la vitesse de déposition dans le cas d'un composé électrodéposé, à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1, présentant un déficit en tellure et dans le cas d'un composé présentant un excès en tellure en fonction de la concentration

Dans les deux cas de figure, nous avons une prise de masse régulière, cela confirme que l'électroformation est effectivement sous contrôle diffusionnel stationnaire avec pour ce cas le courant de réduction (donc l'épaisseur) est directement proportionnel à la concentration dans l'électrolyte. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus par Bommersbach [94] lors de son étude sur microbalance effectuée avec une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M pour des potentiels de dépôt de - 40 mV/ECS et de - 75 mV/ECS (figure 23). Le premier graphe représente la prise de masse enregistrée durant les chronoampérométries figurant sur le deuxième. Le courant cathodique observé à -75 mV/ECS est plus important qu'à - 40 mV/ECS ce qui correspond à une prise de masse plus importante. Connaissant la prise de masse ainsi que le temps de dépôt, cet auteur a déterminé la vitesse de croissance du dépôt (tableau 14).

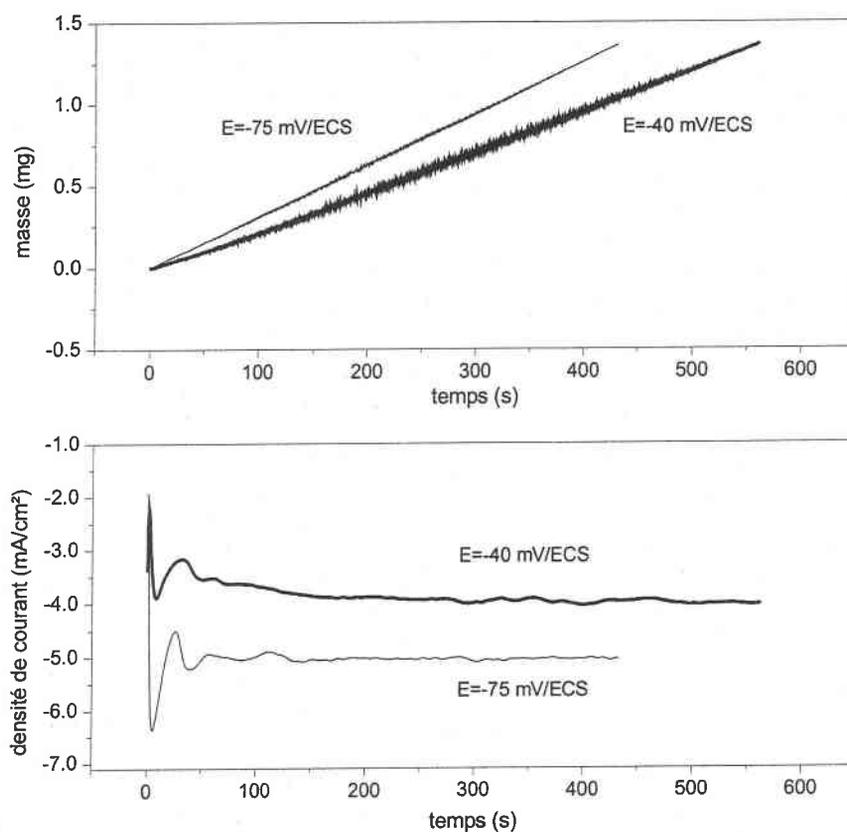


figure 23 : évolution de la prise de masse et de la densité de courant pour une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 2.10^{-2} M lors de l'application d'un $E = -40$ mV/ECS et $E = -75$ mV/ECS [94]

Potentiel imposé (mV/ECS)	Vitesse de croissance du dépôt ($\mu\text{m/h}$)	
	par EQCM [94]	par double pesée
-75	10,56	9,5
-40	8,12	7,5

tableau 14 : vitesse de croissance des dépôts effectués à $E = -40$ mV/ECS et $E = -75$ mV/ECS à partir d' une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 2.10^{-2} M

H. Détermination du type de conductivité

↳ Pour un composé de type $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$:

L'étude réalisée sur une dizaine de composés de concentration $2 \cdot 10^{-2}$ M et à un potentiel de - 30 mV/ECS conduisant à la formation d'un composé $\text{Bi}_{1,88}\text{Te}_{3,12}$ donne tous une valeur du coefficient Seebeck de l'ordre de - 60 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, le semi conducteur électrodéposé est de type n.

↳ Pour un composé de type $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$:

La détermination du coefficient Seebeck a été réalisée en utilisant l'appareil décrit dans le chapitre 2. Ainsi, les résultats obtenus sur un composé électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 de concentration de 10^{-2} M et à un potentiel de - 85 mV/ECS montre que pendant les premières secondes de l'analyse la valeur du coefficient Seebeck est positive et atteint 100 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui laisse supposer que le composé électrodéposé est de type p (figure 24a). Résultat confirmé par le test de la pointe chaude. Cependant, au bout de 20s cette valeur décroît et une valeur moyenne de coefficient Seebeck de l'ordre de - 26 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ est obtenue. Si cet essai est répété, le même phénomène est alors constaté (figure 24b).

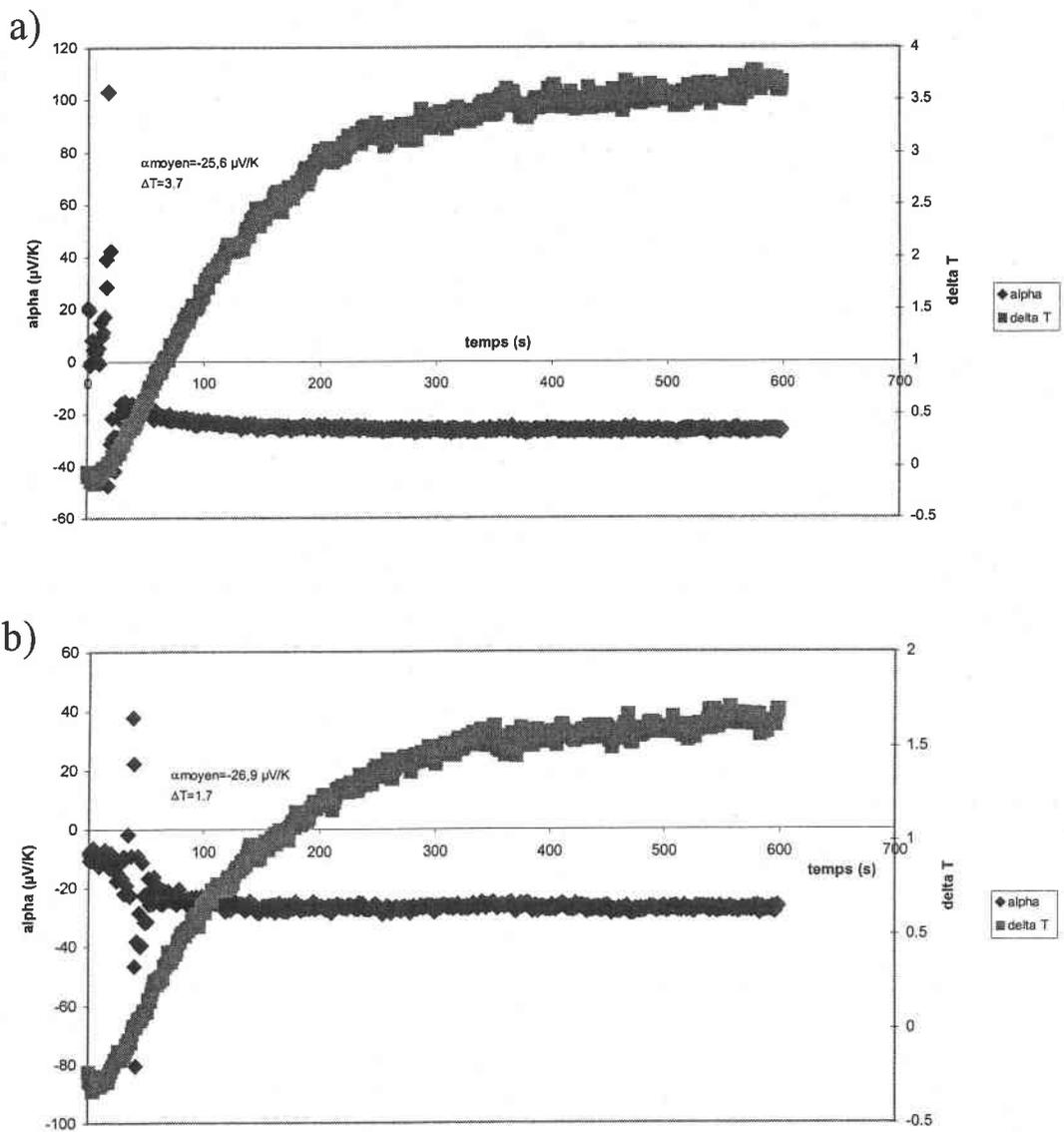


figure 24 : évolution du coefficient Seebeck pour un composé $\text{Bi}_{2,05}\text{Te}_{2,95}$ électrodéposé à partir d'une solution de rapport $\text{Bi/Te} = 1$ à une concentration de 10^{-2} M, a) 1^{er} essai, b) essai réitéré

De manière à améliorer cette valeur de coefficient, nous avons entrepris des essais de recuit à 415°C sur le même échantillon ainsi que des analyses microsondes. Des premières tentatives de recuit ont conduit à un enroulement des films sur eux-mêmes, empêchant toute caractérisation ultérieure. Pour palier cet inconvénient, nous avons procédé aux recuits de films placés entre deux lames de verre. Les résultats obtenus en augmentant le nombre d'heures de recuit (tableau 15) montrent que d'une part la valeur moyenne du coefficient

Seebeck diminue légèrement et d'autre part que plus le temps de recuit est important, plus le pourcentage atomique en tellure dans le film diminue et plus la présence d'oxyde est constaté. Cependant aucune analyse RX n'a été effectuée.

temps recuit (h)	$\alpha_{\text{moy}} (\mu\text{V.K}^{-1})$	% at Bi	% at Te	% at O
0	-26	41	59	0
6	-23	41	51,3	7,7
48	-15	39,5	50	10,5

tableau 15 : évolution du coefficient Seebeck moyen, du pourcentage atomique en bismuth, tellure et en oxyde en fonction du temps de recuit pour un composé électrodéposé à un potentiel de - 85 mV/ECS, à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2} M

Une analyse effectuée par l'IPM sur un composé électrodéposé à - 90 mV/ECS avec un rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2} M correspondant à un composé de formule $\text{Bi}_{2,20}\text{Te}_{2,80}$ donne une valeur de coefficient Seebeck de - 51 $\mu\text{V.K}^{-1}$.

Ainsi, les premières mesures réalisées sur les échantillons présentant un excès en tellure par rapport à la stœchiométrie du Bi_2Te_3 donnent des valeurs de coefficient Seebeck de l'ordre de - 50 $\mu\text{V.K}^{-1}$, valeurs comparables à celles obtenues par Miyazaki et col. [67] en partant d'une solution de rapport Bi/Te = 2. Tandis que celles réalisées sur des échantillons présentant un déficit en tellure par rapport à la stœchiométrie du Bi_2Te_3 sont de l'ordre de - 20 $\mu\text{V.K}^{-1}$. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues sur des cristaux [51, 61].

I. Dépôts en mode potentiostatique pour des rapports de concentration Bi/Te différents de 1

Si la majeure partie de notre étude a été consacrée à examiner le comportement d'une solution de rapport Bi/Te = 1, nous avons néanmoins réalisé quelques dépôts pour des rapports différents. Pour une solution de concentration en tellure de 10^{-2} M, les potentiels de

dépôts ont été fixés à - 90 mV/ECS et - 125 mV/ECS et les rapports des solutions supplémentaires ont été $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ et $\frac{4}{3}$. Le tableau 16 rassemble l'ensemble de ces résultats complétés par ceux obtenus pour la solution de rapport de 1/1.

rapport	Bi/Te = 1/2	Bi/Te = 2/3	Bi/Te = 1	Bi/Te = 4/3
Bi/Te _{solution}	0,5	0,66	1	1,33
E = - 90 mV	Bi _{0,95} Te _{2,05}	Bi _{1,88} Te _{3,12}	Bi _{2,18} Te _{2,82}	Bi _{1,02} Te _{0,98}
Bi/Te _{solide} =	0,46	0,60	0,77	1,04
E = - 125 mV	Bi _{1,01} Te _{1,99}	Bi _{1,95} Te _{3,05}	Bi _{2,23} Te _{2,773}	Bi _{4,04} Te _{2,96}
Bi/Te _{solide} =	0,51	0,63	0,80	1,36

tableau 16 : stœchiométrie des composés électrodéposés pendant 2h à des potentiels de - 90 mV/ECS et de - 125 mV/ECS pour différents rapports Bi/Te à des concentrations en tellure de 10^{-2} M

La tendance observée dans le cas de cette solution de rapport 1/1 est confirmée par l'ensemble des autres rapports, à savoir des conditions de dépôts plus cathodiques entraînent une diminution de la teneur en tellure dans le film. D'autre part, ce tableau peut être confronté aux observations radiocristallographiques issues des études voltampérométriques (tableau 1).

Les résultats des clichés de diffraction sont en parfaite concordance avec les analyses microsondes, obtention de :

- composés de type BiTe₂ pour une solution de rapport Bi/Te = $\frac{1}{2}$
- composés de type Bi₂Te₃ pour une solution de rapport Bi/Te = $\frac{2}{3}$ et 1
- composés de type BiTe pour une solution de rapport Bi/Te = $\frac{4}{3}$ à - 90 mV/ECS
- composés de type Bi₄Te₃ pour une solution de rapport Bi/Te = $\frac{4}{3}$ à - 125 mV/ECS

De plus, les rapports Bi/Te dans le film sont quasiment toujours inférieurs (sauf pour un potentiel de dépôt de -125 mV/ECS et pour des rapports Bi/Te = $\frac{1}{2}$ et $\frac{4}{3}$) à ceux des solutions électrolytiques, en accord avec la relation issue de la détermination des coefficients de diffusion. Toutefois cette relation était indépendante du potentiel appliqué ou de la densité de courant. Les résultats expérimentaux semblent démontrer le contraire en ce qui concerne le potentiel.

D'autres dépôts ont été synthétisés à partir d'une solution de concentration de 2.10^{-2} M et pour des rapports Bi/Te = $\frac{2}{3}$ et 2 (tableau 17). De nouveau est constaté une augmentation du pourcentage atomique en bismuth des films pour des conditions cathodiques croissantes. A noter que pour tous les potentiels appliqués, pour le rapport Bi/Te = 2 et pour des concentrations en tellure de 2.10^{-2} M, des composés de type $Bi_{2+x}Te_{3-x}$ sont systématiquement obtenus alors que pour le rapport $\frac{2}{3}$ ce sont des composés $Bi_{2-x}Te_{3+x}$.

	Bi/Te = 2 en solution	Bi/Te = 2/3 en solution
E = - 15 mV/ECS	$Bi_{2,37}Te_{2,63}$ Bi/Te _{solide} = 0,9	$Bi_{1,70}Te_{3,30}$ Bi/Te _{solide} = 0,51
E = - 55 mV/ECS	$Bi_{2,10}Te_{2,90}$ Bi/Te _{solide} = 0,72	$Bi_{1,79}Te_{3,21}$ Bi/Te _{solide} = 0,55
E = - 90 mV/ECS	$Bi_{2,37}Te_{2,63}$ Bi/Te _{solide} = 0,90	/
E = - 125 mV/ECS	$Bi_{2,68}Te_{2,32}$ Bi/Te _{solide} = 1,15	/
E = - 160 mV/ECS	$Bi_{3,02}Te_{1,98}$ Bi/Te _{solide} = 1,52	$Bi_{1,90}Te_{3,10}$ Bi/Te _{solide} = 0,61
E = - 195 mV/ECS	/	$Bi_{1,92}Te_{3,08}$ Bi/Te _{solide} = 0,62

tableau 17 : stœchiométrie des composés électrodéposés pendant 2 h à différents potentiels pour des rapports Bi/Te de $\frac{2}{3}$ et 2 et à des concentrations en tellure de 2.10^{-2} M

J. Conclusion

La synthèse en mode potentiostatique a montré la possibilité d'obtenir des électrodépôts dont la stœchiométrie est modulée par le potentiel appliqué et la concentration en ions bismuth et tellure dans la solution électrolytique. Un accroissement de la concentration en bismuth en solution et des conditions cathodiques a pour conséquence une augmentation du pourcentage atomique en bismuth dans l'électrodépôt.

Les composés de type $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ et de type $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ ont ainsi pu être déposés avec des rendements faradiques de 100 %. Le test effectué en utilisant la pointe chaude permet de voir que les composés de type $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ sont de type p. Cependant ces résultats n'ont pu être, pour le moment, confirmés par la valeur du coefficient Seebeck.

Les films obtenus sont monophasiques, de bonne cristallinité et présentent une orientation préférentielle (majoritairement $\{11.0\}$) dépendant des conditions de synthèse donc de la stœchiométrie. Le rôle de la stœchiométrie a été également mis en évidence sur la morphologie des films. La vitesse de croissance varie de 4 à $12,5 \mu\text{m.h}^{-1}$ suivant le composé formé et la concentration de l'électrolyte.

Comme la synthèse en mode potentiostatique est une technique difficilement adaptable au niveau industriel pour un dépôt sur grande surface, nos recherches se sont portées sur une autre voie de synthèse, la synthèse en mode galvanostatique.

III. Synthèse en mode galvanostatique

Une technique facile à mettre en place et permettant d'étudier simultanément l'application de différentes densités de courant est l'étude en cellule de Hull.

A. Etude en cellule de Hull

a. Principe

Dans le but de déterminer les densités de courant à appliquer, une étude est réalisée dans une cellule appelée « cellule de Hull » (figure 25). C'est une cuve à section trapézoïdale dont le volume est de 267 cm^3 . La cathode en acier inoxydable est placée contre la paroi inclinée à 39° , tandis que l'anode (aussi en acier inoxydable) occupe la paroi opposée [95]. La répartition des lignes de champs sur la cathode s'établit de façon logarithmique (figure 26).

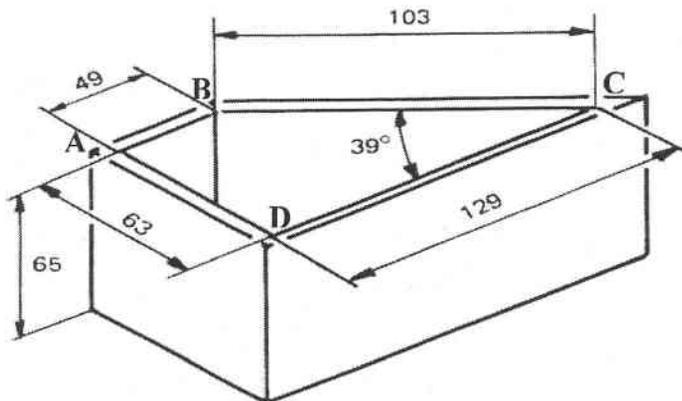


figure 25 : cellule de Hull dont les dimensions sont en mm

La répartition des densités de courant en fonction de la distance x se fait par la formule de Rousselot :

$$j = i (4,28 - 4,20 \log x)$$

avec j : densité de courant en A.dm^{-2}

i : intensité en A

x : distance en cm, comptée à partir du bord exposé aux fortes densités de courant

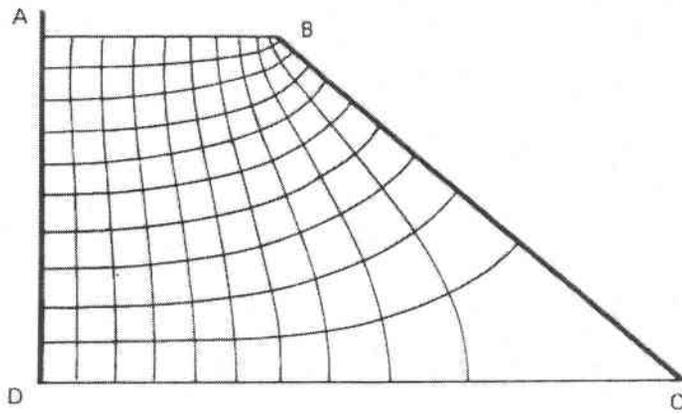


figure 26 : répartition des lignes de courants dans une cellule de Hull

L'exploitation consiste en un examen visuel des dépôts et donc oriente le choix de la densité de courant à appliquer.

b. Expérimentations

Les études sont menées sur une solution de rapport Bi/Te = 1 à deux concentrations différentes (10^{-2} M et $2 \cdot 10^{-2}$ M) et différents paramètres tels que l'intensité et le temps de déposition sont étudiés. Les solutions utilisées sont renouvelées après chaque électrodéposition.

1. Examen visuel

Pour une solution de concentration de 10^{-2} M, les premières études en cellule de Hull, ont montré que pour des intensités appliquées supérieures à - 100 mA, le dépôt obtenu est complètement brûlé alors que pour des intensités inférieures à - 50 mA, le dépôt obtenu n'est pas recouvrant. Ainsi deux autres intensités ont été testées, comprises entre ces deux valeurs. Elles correspondent à des intensités de - 67 mA et de - 85 mA. Dans les deux cas, le dépôt obtenu est gris perle d'aspect métallique comme celui présenté sur la figure 27. Ce dépôt est

obtenu à - 85 mA pendant un temps de 30 min et dont les densités de courant, déterminées d'après la loi de Rousselot, sont comprises entre - 0,015 A.dm⁻² et - 0,473 A.dm⁻².

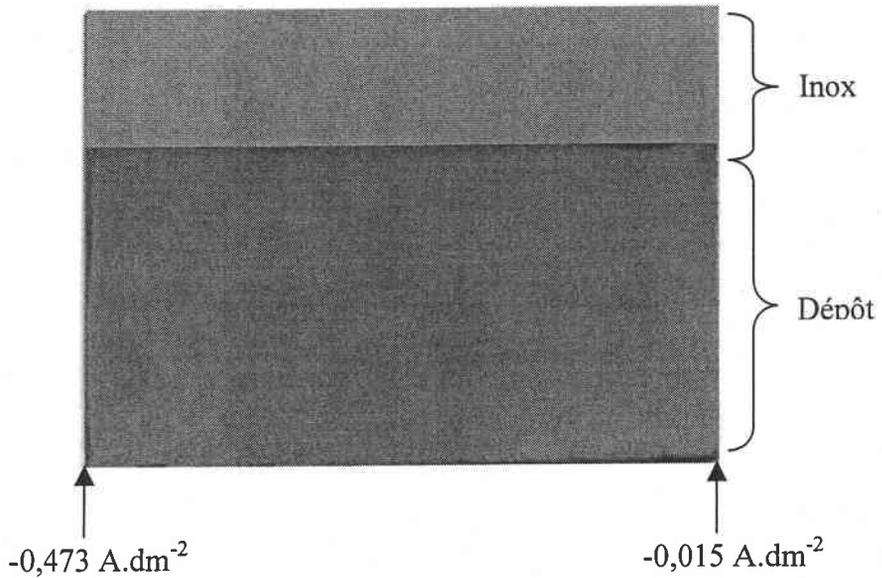


figure 27 : cellule de Hull sur une solution de rapport Bi/Te de concentration 10⁻² M, $i_{imp} = - 85$ mA, temps = 30 min

La même étude réalisée sur une solution plus concentrée de l'ordre de 2.10⁻² M met en évidence que pour obtenir un dépôt qui ne soit ni brûlé, ni non recouvrant, les intensités à appliquer doivent être comprises entre - 100 mA et - 200 mA. Comme le montre la figure 28 obtenue avec une intensité de - 100 mA pendant 30 min.

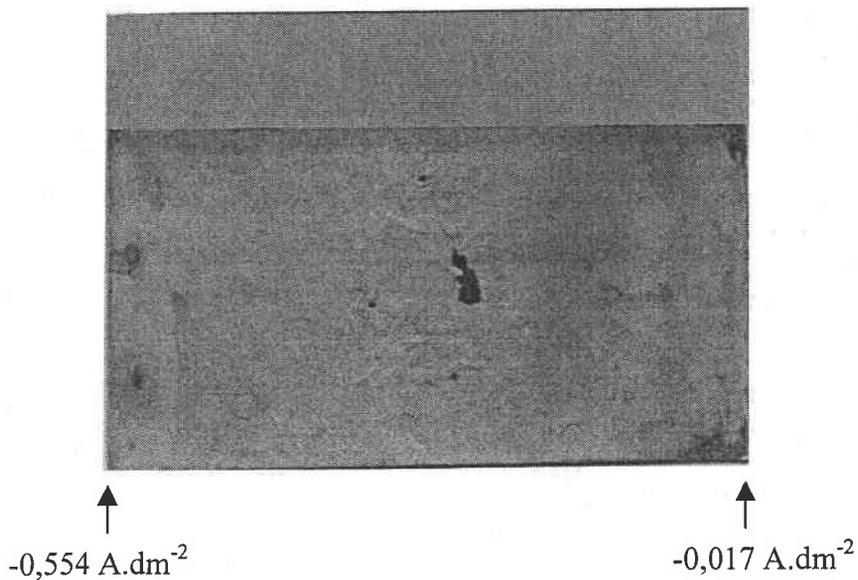


figure 28 : cellule de Hull sur une solution de rapport Bi/Te = 1 de concentration 2.10⁻² M, $i_{imp} = - 100$ mA, temps = 30 min

2. Etude de la stœchiométrie

L'étude de la stœchiométrie a été réalisée sur les mêmes plaques d'acier inoxydable dont le dépôt obtenu était recouvrant et de couleur gris perle c'est à dire directement après l'examen visuel des dépôts. Pour cela, des morceaux de produit électrodéposé sont prélevés tous les cm (figure 29) sur chaque plaque.

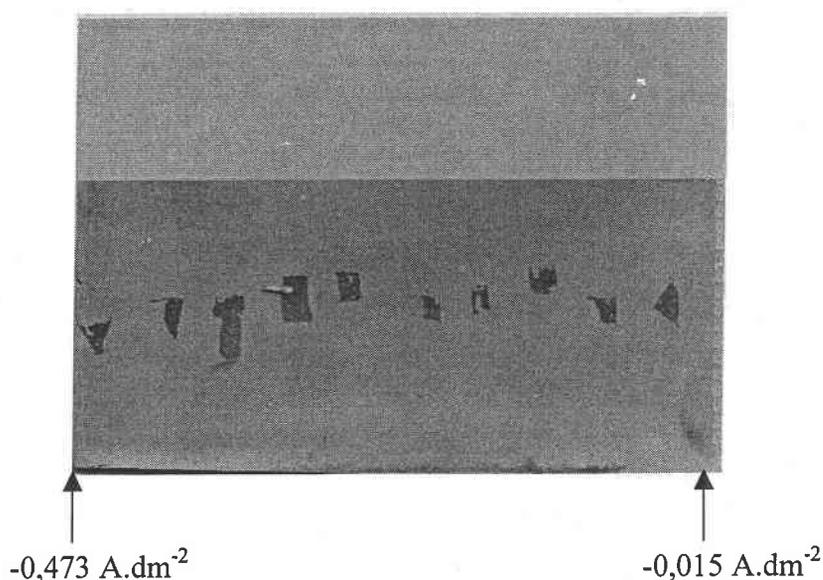


figure 29 : représentation de l'emplacement des prélèvements effectués sur chaque plaque d'inox, cas d'une solution de rapport Bi/Te = 1 de concentration 10^{-2} M avec $i_{imp} = - 85\text{mA}$, temps =30min

Les résultats obtenus pour des solutions de 10^{-2} M et 2.10^{-2} M en fonction de la densité de courant, de l'intensité imposée et du temps sont présentés sur la figure 30. Cette figure montre d'une manière générale que le pourcentage atomique de tellure présent dans le film électrodéposé diminue lorsque les densités de courant augmentent et ceci quelle que soit l'intensité imposée. Des composés de type $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ sont obtenus à faible densité de courant alors que des composés $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ le sont à forte densité de courant.

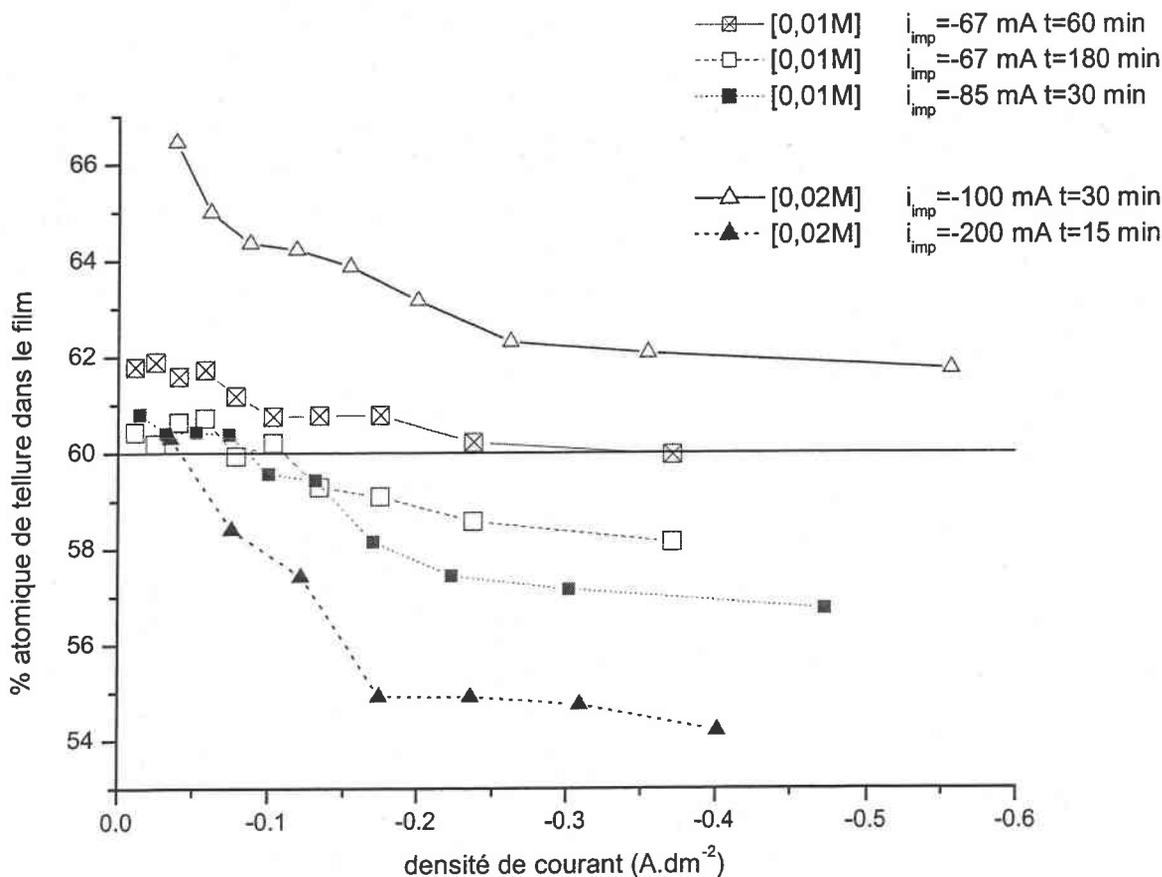
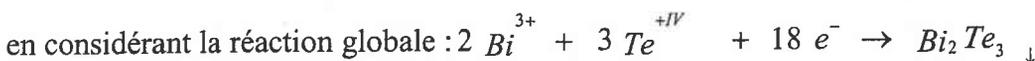


figure 30 : évolution du pourcentage atomique de tellure en fonction des densités de courant appliquées, des concentrations et du temps

Nous pouvons également constater qu'une augmentation du temps de déposition pour une même intensité imposée a pour conséquence une diminution du pourcentage atomique en tellure dans le film (solution de concentration égale à 10^{-2} M) ce qui peut s'expliquer par la détermination du bilan matière. En effet, connaissant la concentration initiale (10^{-2} M) et le volume de solution (267 cm^3), il est possible d'obtenir le nombre initial de moles de bismuth et de tellure. Ainsi :

$$n_{Bi} = n_{Te} = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

De plus il est possible d'accéder au nombre de moles de Bi_2Te_3 consommé : $n_{\text{composé}} = \frac{i t}{18 F}$



Le nombre de moles de tellure et de bismuth restant est présenté dans le tableau 18. Nous pouvons constater qu'à même intensité pour un temps de 60 min, le nombre de moles de bismuth et de tellure restant est quasiment le même, ce qui n'est pas le cas lorsque le temps de déposition est trois fois supérieur. En effet, au bout de 3h, 46% du tellure présent initialement a été consommé contre 16% au bout de 1h. Ce qui permet d'expliquer pourquoi le courbe au bout de 3 heures se situe en dessous de celle obtenue au bout de 1 heure.

Bi/Te = 1, $[Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M		
i = - 67mA		
	t = 60 min	t = 180 min
n initial (mol)	$2,67 \cdot 10^{-3}$	
n Bi restant (mol)	$2,39 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
% Bi consommé	10,5	32,5
n Te restant (mol)	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$
% Te consommé	15,7	46

tableau 18 : détermination du nombre de moles de bismuth et de tellure restant en solution et du % consommé, après des dépôts effectués à une intensité de - 67 mA et à des temps de 60 et 180 min

De plus, bien que le paramètre temps n'ait pas été maintenu constant, il semblerait qu'une augmentation de l'intensité imposée entraîne une baisse de la teneur en tellure du film (figure 30).

3. Discussion

L'étude en cellule de Hull met en évidence la possibilité de passer d'un composé possédant un excès en tellure par rapport à la stœchiométrie du tellure de bismuth à un composé présentant un déficit en tellure. Cependant, d'après les résultats présentés, il est constaté que les paramètres électrochimiques tels que le temps de déposition et l'intensité imposée influent sur le pourcentage atomique de tellure. Ainsi une nouvelle approche a été envisagée, elle est basée sur l'étude de l'évolution de la densité courant pour des solutions de concentrations identiques à celle étudiée par voie potentiostatique pendant un temps de déposition fixé à 2 heures.

B. Etude du rapport Bi/Te = 1 dans une cellule de surface de 2 cm²

a. Influence de la concentration

Cette étude porte sur l'évolution du pourcentage atomique de tellure dans le film en fonction des densités de courant appliquées pour trois solutions de concentration 10^{-2} M, $1,5 \cdot 10^{-2}$ M et $2 \cdot 10^{-2}$ M (figure 31). Une des premières constatations est identique à celle observée lors de l'étude en cellule de Hull, à savoir que le pourcentage atomique de tellure diminue pour des densités de courant cathodiques croissantes.

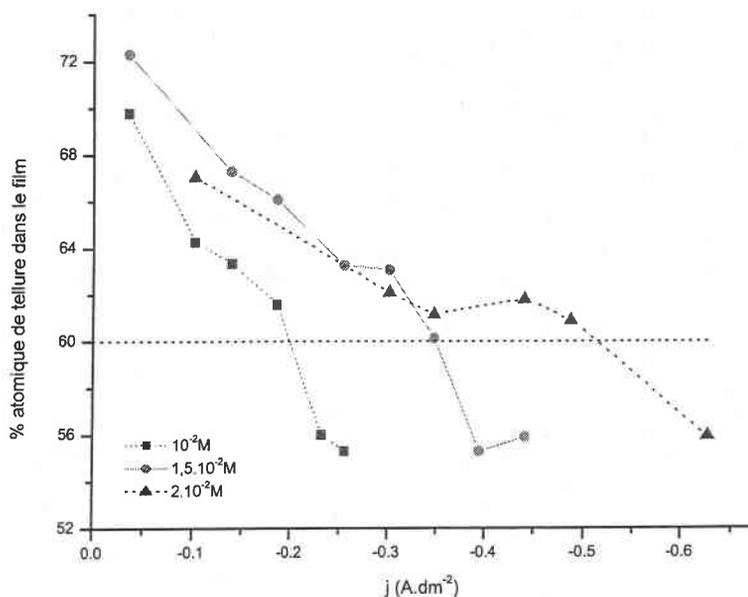


figure 31 : évolution du pourcentage atomique de tellure en fonction des densités de courant pour une solution de rapport Bi/Te = 1 à des concentrations de 10^{-2} M, $1,5 \cdot 10^{-2}$ M et $2 \cdot 10^{-2}$ M

Cette observation est cohérente avec les résultats des dépôts en mode potentiostatique ; des conditions cathodiques croissantes que ce soit en mode potentiostatique ou intensiostatique ont pour conséquence une augmentation du pourcentage atomique en bismuth dans le film. La possibilité d'obtenir un composé présentant un excès ou un déficit en tellure est confirmée et ceci quelles que soient les concentrations utilisées. Cependant, cette transition ne s'effectue pas aux mêmes densités de courant pour les 3 solutions, phénomène déjà observé lors de la synthèse en mode potentiostatique (tableau 19). Ainsi une solution plus concentrée provoque l'obtention de composés de type $Bi_{2-x}Te_{3+x}$ sur une plus grande gamme de densité de courant contrairement à une solution plus diluée.

De plus, pour des densités de courant supérieures à $-0,25$; $-0,45$ et $-0,65 A \cdot dm^{-2}$ correspondant respectivement à des solutions de concentration de 10^{-2} M, $1,5 \cdot 10^{-2}$ M et $2 \cdot 10^{-2}$ M, les dépôts obtenus sont brûlés c'est à dire pulvérulents et non récupérables et sur lesquels, aucune analyse n'a pu être effectuée.

Concentration (M)	10^{-2}	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
j (A/dm ²)	-0,2	-0,35	-0,5

tableau 19 : densité de courant limite pour l'obtention d'un composé stœchiométrique (Bi₂Te₃)

b. Détermination des rendements faradiques

Les rendements faradiques déterminés sur la base des masses de composés électrodéposés, à différentes densités de courant, sont compris entre 97 % et 100 % pour l'ensemble des trois électrolytes testés (tableau 20).

a	j (A.dm ⁻²)	- 0,035	- 0,102	- 0,139	- 0,186	- 0,232	- 0,256
	10^{-2} M	100	100	98,3	97,5	99	100
b	j (A.dm ⁻²)	- 0,139	- 0,186	- 0,256	- 0,302	- 0,350	- 0,442
	$1,5 \cdot 10^{-2}$ M	100	100	100	101	100	100
c	j (A.dm ⁻²)	- 0,102	- 0,302	- 0,349	- 0,442	- 0,488	- 0,628
	$2 \cdot 10^{-2}$ M	100	100	100	99,5	100,5	100

tableau 20 : rendements faradiques déterminés pour six densités de courant différentes et à des concentrations de a) 10^{-2} M ; b) $1,5 \cdot 10^{-2}$ M ; c) $2 \cdot 10^{-2}$ M

Ces valeurs de rendement confirment la réalité de la réaction d'électrodépôts envisagée.

c. Evolution de l'épaisseur

L'évolution de la masse du film après deux heures de déposition et celle de l'épaisseur calculée selon la loi de Faraday sont représentées en fonction de la densité de courant pour les trois concentrations (figure 32).

L'obtention d'une même droite pour les trois concentrations indique que le même système électrochimique est mis en jeu quelle que soit la concentration et la densité de courant.

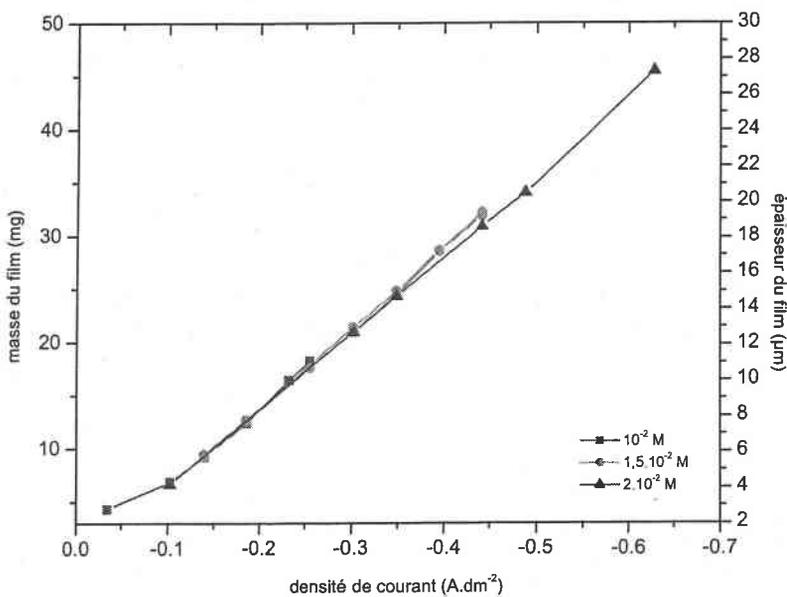


figure 32 : évolution de l'épaisseur en fonction de la densité de courant pour les trois solutions de concentration différentes

L'utilisation d'une solution de concentration 2.10^{-2} M permet logiquement d'obtenir des vitesses de dépôt plus élevées que les solutions moins concentrées. Par exemple, pour une densité de courant appliquée de $-0,45$ A.dm⁻², conduisant à la formation d'un composé $Bi_{1,9}Te_{3,1}$, l'épaisseur obtenue est de $18,6$ µm. Si d'autres solutions sont utilisées pour avoir la même stœchiométrie, l'épaisseur du film obtenue serait de $14,8$ µm pour une solution de $1,5.10^{-2}$ M et $7,6$ µm pour une solution de 10^{-2} M. Cette constatation est aussi valable pour l'obtention d'un composé riche en tellure comme indiqué dans le tableau 21. Ainsi,

l'utilisation de solutions de concentration de 2.10^{-2} M permet d'atteindre une vitesse de croissance supérieure ou égale à $10 \mu\text{m.h}^{-1}$.

Concentration (M)	61%at Te			56% at. Te		
	j appliquée (A.dm^{-2})	épaisseur (μm)	vitesse de croissance ($\mu\text{m/h}$)	j appliquée (A.dm^{-2})	épaisseur (μm)	vitesse de croissance ($\mu\text{m/h}$)
10^{-2}	- 0,18	7,6	3,8	- 0,25	11,1	5,5
$1,5.10^{-2}$	- 0,35	14,8	7,4	- 0,44	19,2	9,6
2.10^{-2}	- 0,44	18,6	9,3	- 0,63	27,3	13,7

tableau 21 : évolution de l'épaisseur et de la vitesse de croissance en fonction de la stœchiométrie obtenue et des concentrations

De manière parallèle Bommersbach et col. [94] a effectué une étude par microbalance à cristal de quartz sur une solution de rapport $\text{Bi/Te} = 1$ à une concentration de 2.10^{-2} M en imposant une densité de courant de $-0,28 \text{ A.dm}^{-2}$. Cette étude montre que la prise de masse est régulière (figure 33) et que dans ces conditions la vitesse de croissance est de $4,98 \mu\text{m.h}^{-1}$; valeur homogène avec nos résultats.

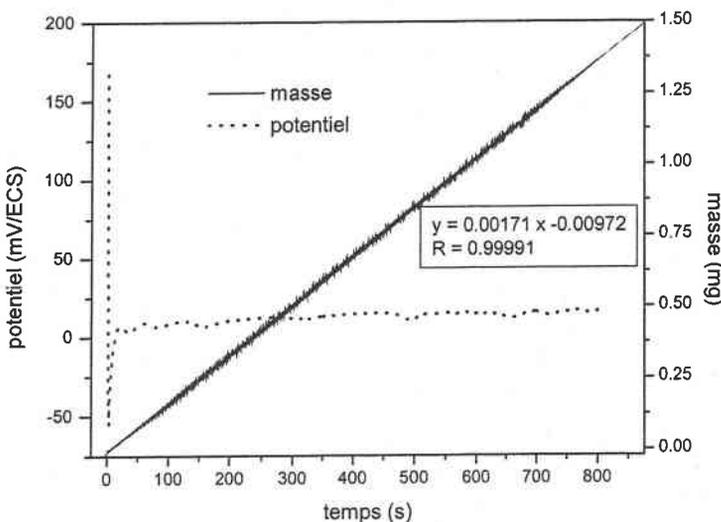


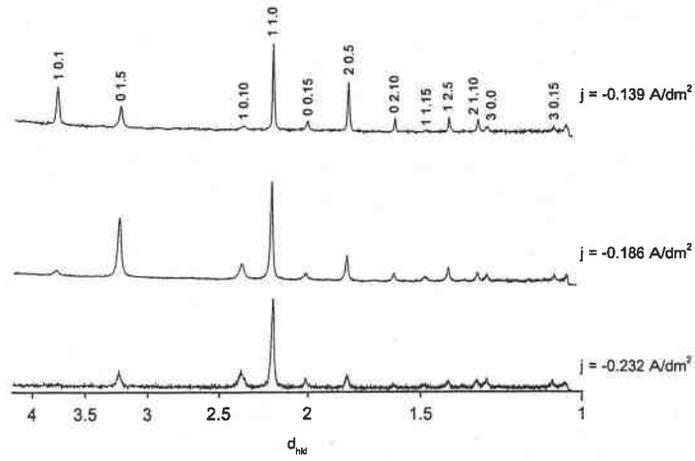
figure 33 : évolution de la prise de masse (mg) et du potentiel (mV/ECS) pour un composé électrodéposé à partir d'une solution de rapport $\text{Bi/Te} = 1$ à $j = -0,28 \text{ A.dm}^{-2}$ [94]

d. Etude cristallographique

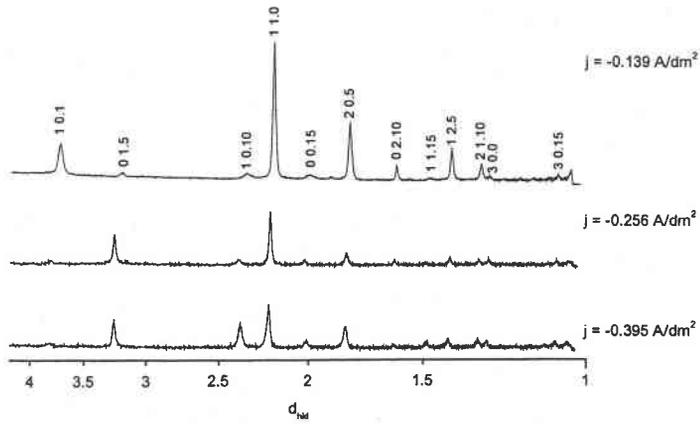
1. Analyse des composés électrodéposés

L'étude structurale, des composés électrodéposés, par diffraction des rayons X montre que tous les films sont bien cristallisés, monophasés et ont une structure similaire à celle du Bi_2Te_3 (figure 34). Les diffractogrammes semblent mettre en évidence la présence d'une orientation préférentielle suivant le plan (11.0) et ceci quelles que soient les densités de courant appliquées et quelles que soient les concentrations utilisées. Ainsi toutes les raies présentes sur les clichés sont indexées grâce aux fiches ASTM du Bi_2Te_3 et de $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3-x}$.

1)



2)



3)

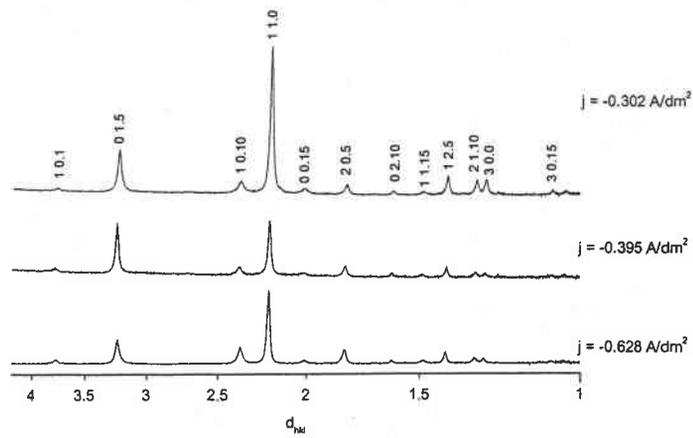


figure 34 : clichés de diffractions de produits électrodéposés à différentes densités de courant, à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 : 1) 10^{-2} M, 2) $1,5 \cdot 10^{-2}$ M, 3) $2 \cdot 10^{-2}$ M

2. Evolution des paramètres de maille

Les paramètres de maille de la structure hexagonale sont déterminés à partir des valeurs des distances réticulaires et leur évolution en fonction des densités de courant pour chaque concentration est représentée sur la figure 35.

Pour des conditions cathodiques croissantes, nous constatons que le paramètre a_h est plus ou moins constant sur une large gamme de densité de courant puis augmente légèrement. Cette augmentation s'effectue à des densités de courant identiques à celles observées lors de l'étude du pourcentage atomique de tellure en fonction des densités de courant. En effet cette augmentation correspond aux densités de courant de passage d'un composé présentant un excès en tellure à un autre ayant un déficit. Le paramètre c_h ne semble pas réellement subir d'évolution alors que le pourcentage atomique en tellure évolue fortement.

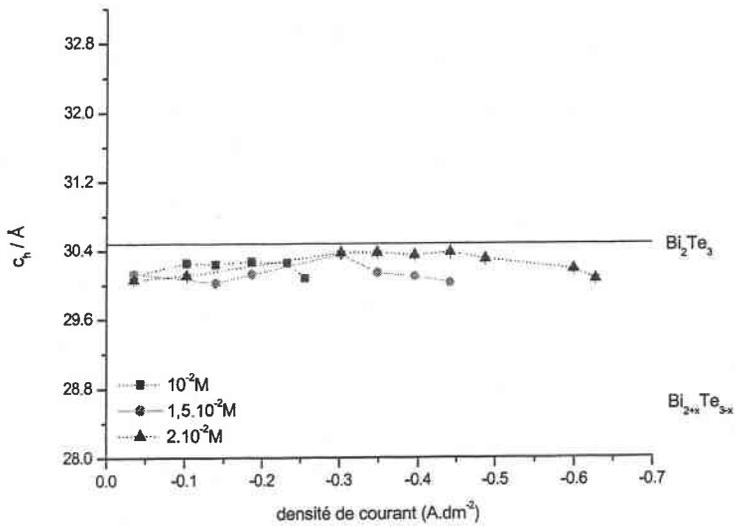
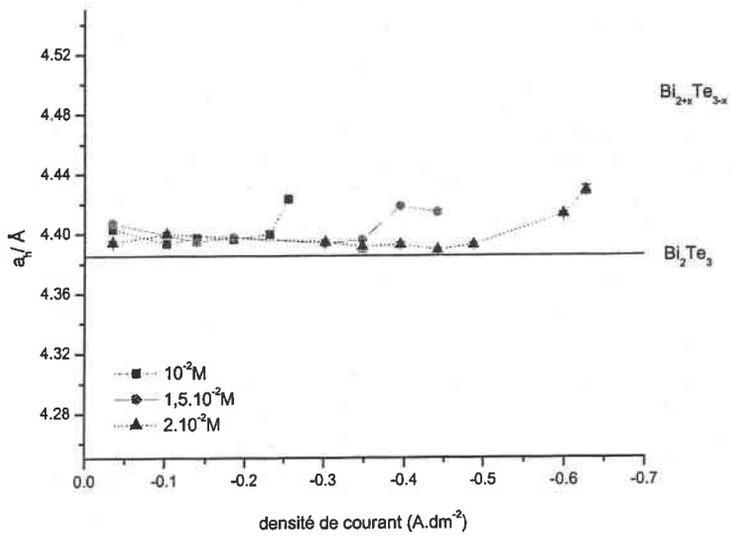


figure 35 : évolution des paramètres de maille en fonction de la densité de courant pour une solution de rapport Bi/Te = 1 à des concentrations de $10^{-2} M$, $1,5 \cdot 10^{-2} M$ et $2 \cdot 10^{-2} M$

Les paramètres cristallins obtenus lors d'une synthèse en mode intensiostatique, ne subissent pas une aussi grande influence que ceux obtenus dans le cas d'une synthèse en mode potentiostatique où l'excès de bismuth dans le film amenait une augmentation significative du paramètre a_h .

e. Etude de la texture

Comme l'analyse par diffraction des rayons X révèle la présence d'une orientation préférentielle, une étude plus poussée sur la texture a été entreprise. De manière analogue aux dépôts potentiostatiques, les mêmes figures de pôles suivant les plans {11.0}, {10.10}, {01.5} et {20.5} ont été analysées et différentes textures ont pu être mises en évidence (figure 36, figure 37, figure 38). L'ensemble des résultats est représenté figure 39.

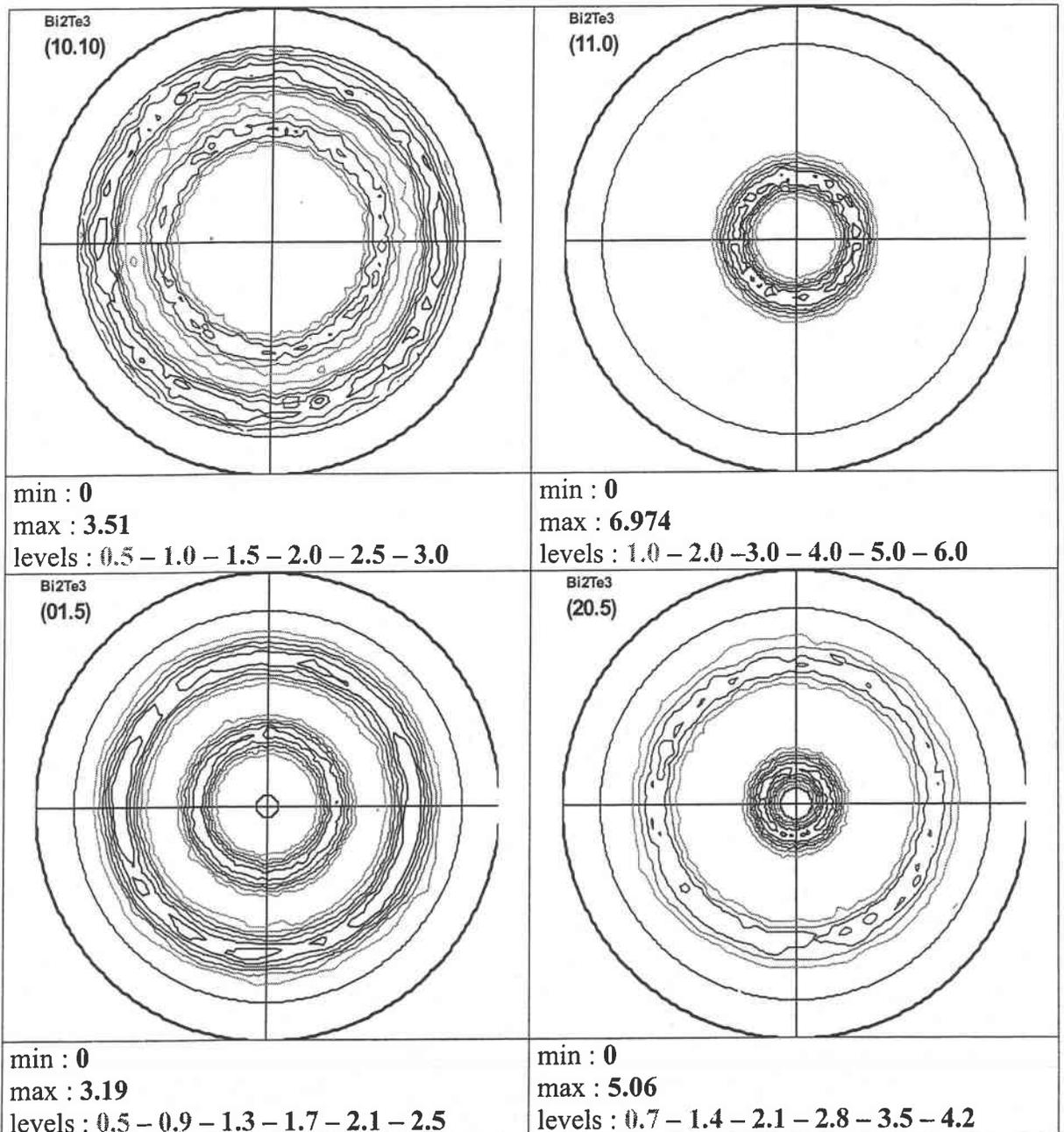


figure 36 : figures de pôles pour un échantillon électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 et à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M, à $j = -0,18$ A.dm⁻²

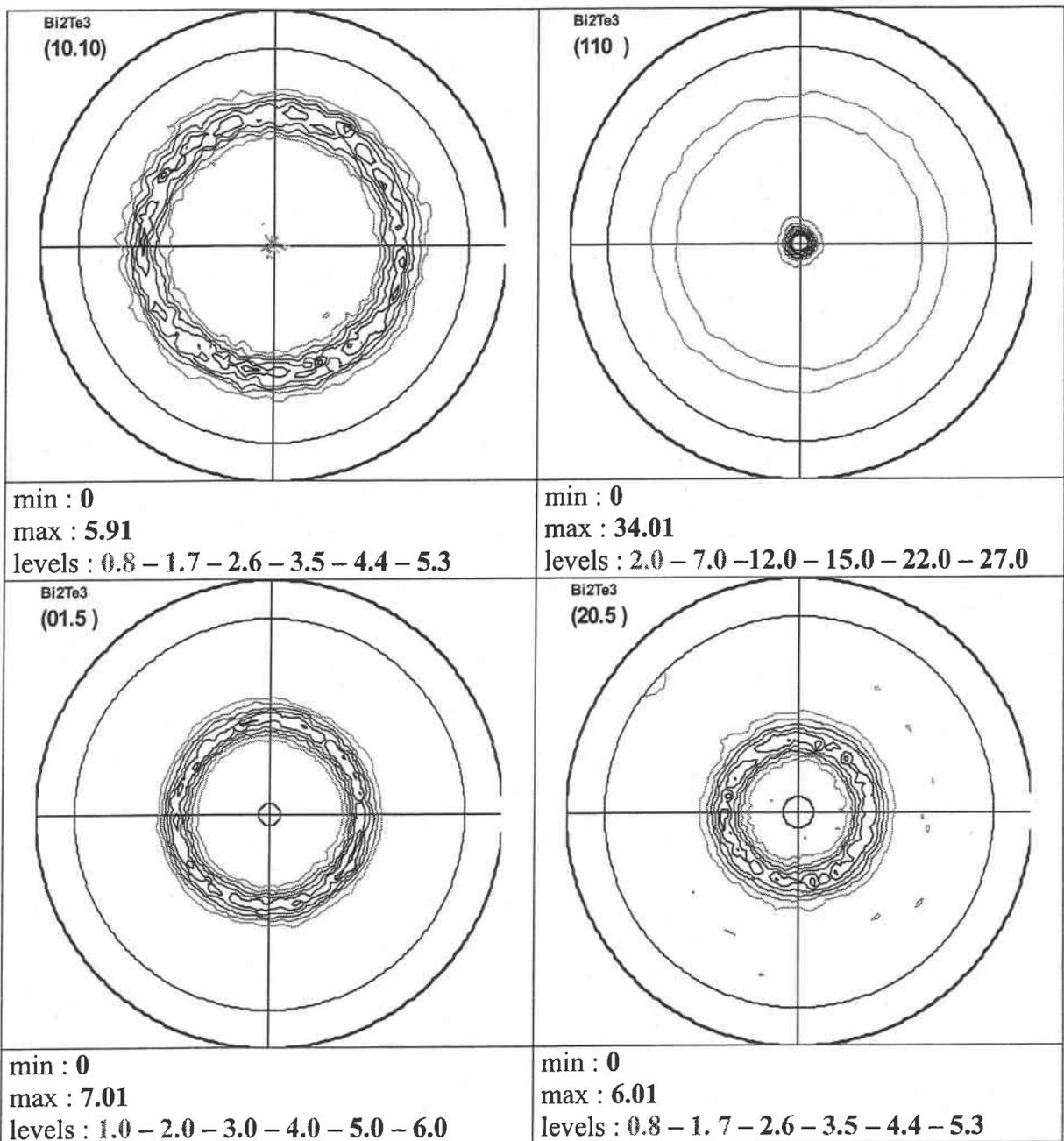


figure 37 : figures de pôles pour un échantillon électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 et à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M, à $j = -0,25$ A.dm⁻²

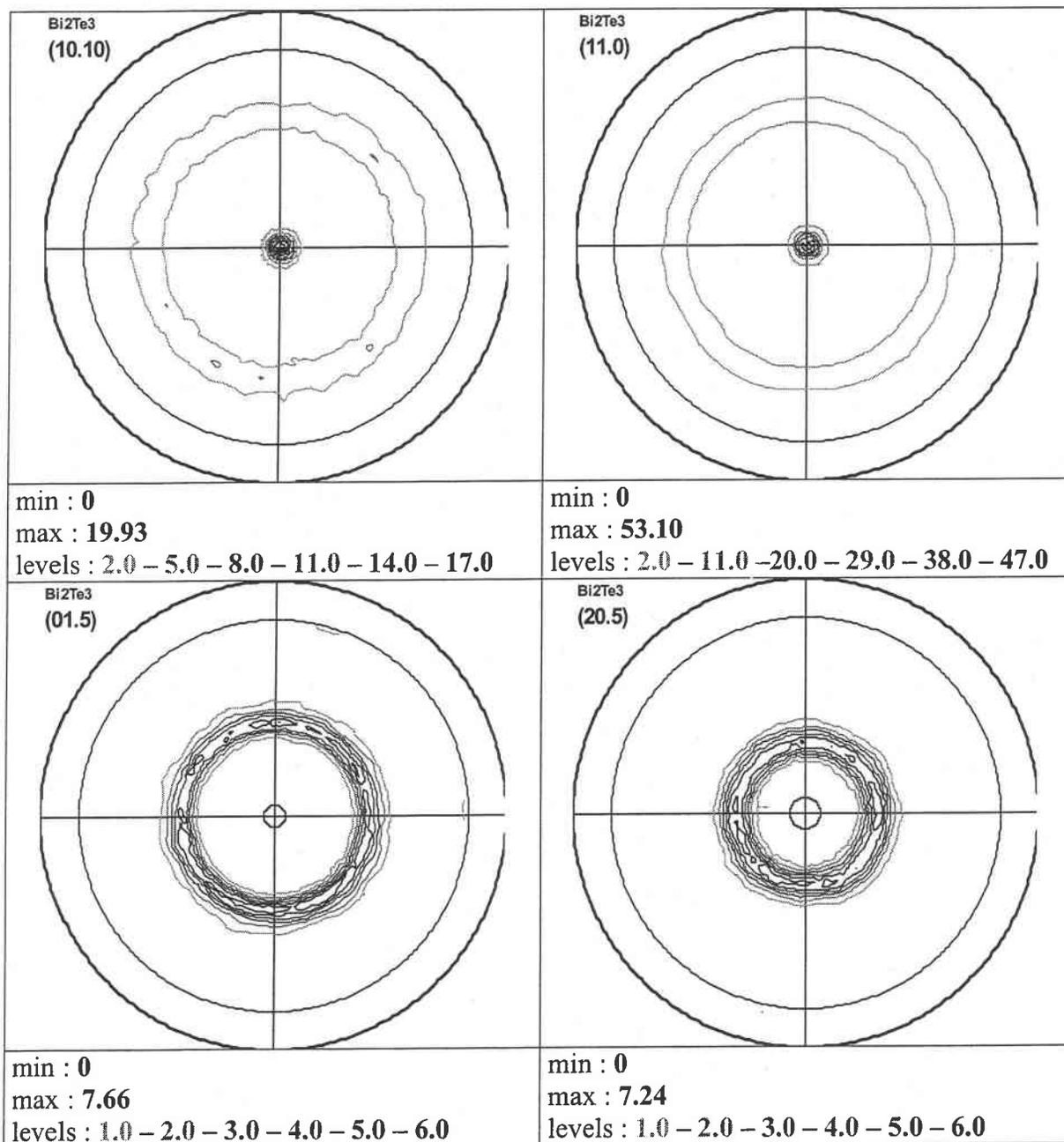


figure 38 : figures de pôles pour un échantillon électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 et à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M, à $j = -0,40$ A.dm⁻²

Ainsi cette étude effectuée sur les trois solutions étudiées confirme le premier résultat obtenu c'est à dire la présence d'une orientation préférentielle suivant le plan {11.0}. Par contre, elle montre également la présence de deux autres orientations préférentielles suivant le plan (10.0) (figure 36) lorsque le pourcentage atomique en tellure présent dans le film est important (>65%) et suivant les plans (11.0) et (10.10) simultanément lorsque le pourcentage est inférieur à 60% (figure 39).

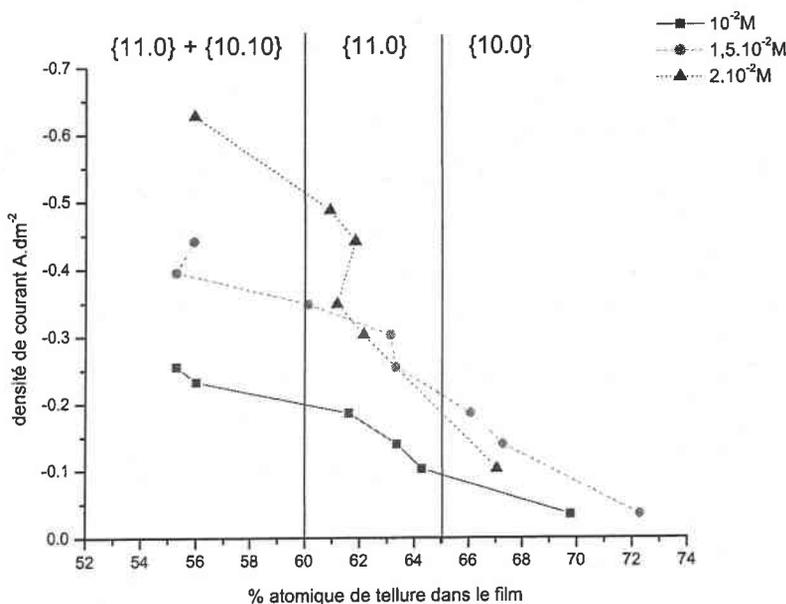


figure 39 : texture observée en fonction du pourcentage atomique en tellure pour une solution de rapport Bi/Te = 1 à des concentrations de 10⁻² M, 1,5.10⁻² M et 2.10⁻² M

Les textures observées sont en parfait accord avec celles observées lors de la synthèse en mode potentiostatique (schéma ci-dessous). En effet, lorsque le pourcentage atomique en tellure est compris entre 54% et 65%, les textures pour les deux modes de synthèse sont les mêmes avec existence de deux domaines. Pour les autres textures, dans le cas de dépôts obtenus en mode potentiostatique, des valeurs de pourcentage atomique en tellure inférieures à 54% sont obtenues et entraîne une orientation suivant le plan {01.5}, alors que cette valeur de pourcentage n'est pas atteinte dans le cas de dépôts obtenus en mode intensiostatique. Inversement pour des composés dont le pourcentage atomique en tellure est supérieur à 65% obtenus uniquement en mode intensiostatique, l'orientation préférentielle s'effectue selon les plans {10.0} qui ordonne les plans denses perpendiculairement au substrat.

Mode potentiostatique	{01.5}	{11.0} + {10.10}	{11.0}	
Mode intensiostatique		{11.0} + {10.10}	{11.0}	{10.0}
		54%	60%	65%
		%at Te →		

Différentes observations peuvent être dégagées à partir des contrôles texturaux des films électroformés en mode potentiostatique et galvanostatique. En effet la croissance du dépôt peut se faire, en fonction de sa composition, suivant trois orientations préférentielles qui sont :

↳ le plan {10.0}

L'orientation suivant le plan {10.0} signifie que l'axe c est parallèle à la surface de l'électrode comme le montre la représentation schématique de la figure 40.

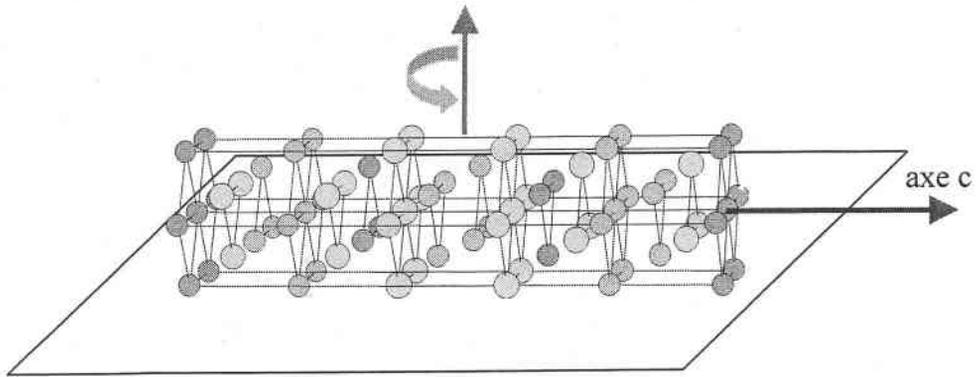


figure 40 : position de l'axe c par rapport à la surface dans le cas d'une orientation suivant le plan {10.0}

↳ le plan {11.0}

L'orientation suivant le plan {11.0} signifie encore une fois que l'axe c est parallèle à la surface du support (figure 41).

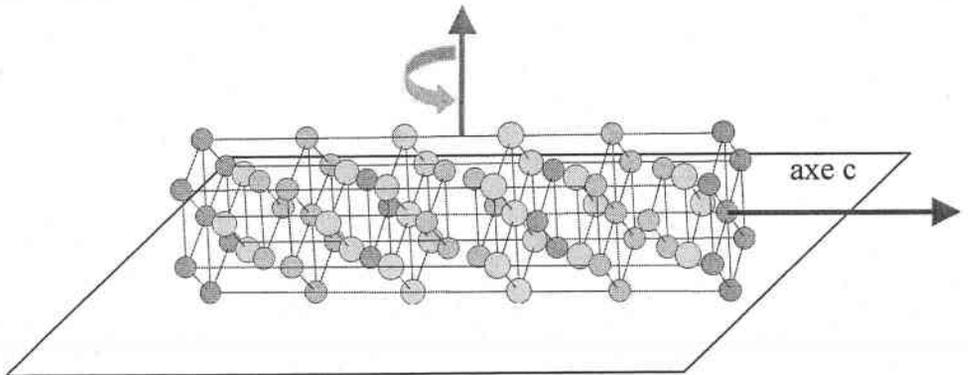


figure 41 : position de l'axe c par rapport à la surface dans le cas d'une orientation suivant le plan {11.0}

↳ les plans {11.0} et {10.10}

L'orientation suivant le plan {11.0} signifie que l'axe c est parallèle à la surface de l'électrode. Cependant, lors des différentes études, que ce soient en mode potentiostatique ou en mode galvanostatique, nous avons vu que pour des pourcentages atomiques en tellure, dans le composé électrodéposé, inférieurs à 60%, l'orientation suivant le plan {11.0} est couplée à une orientation préférentielle suivant le plan {10.10}. L'orientation suivant le plan {10.10} signifie que l'axe c forme un angle de 51° avec la surface de l'électrode (figure 42).

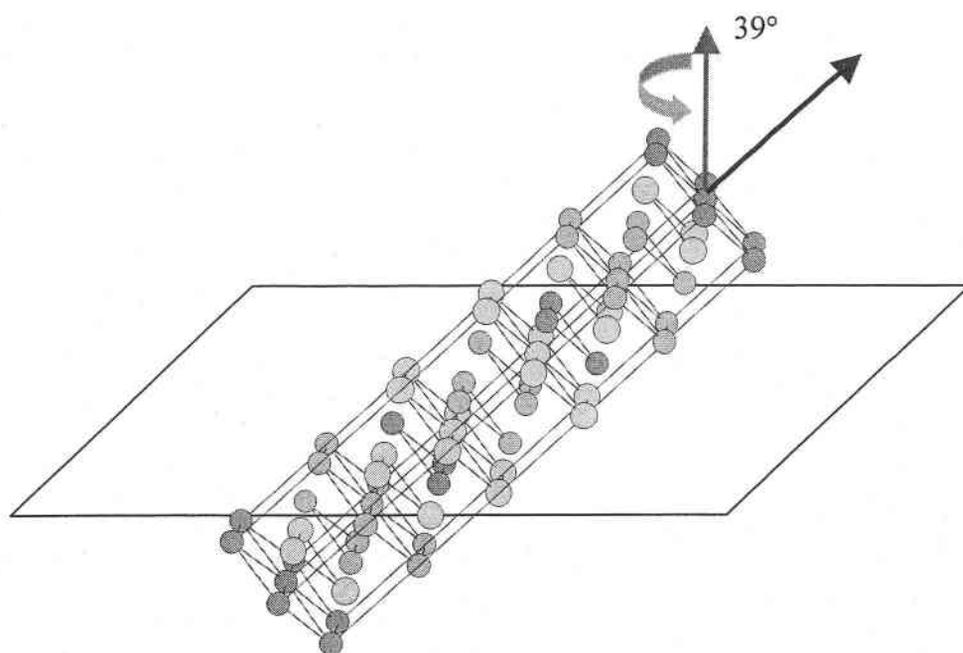


figure 42 : : position de l'axe c par rapport à la surface dans le cas d'une orientation suivant le plan {10.10}

De plus, une étude sur l'influence de l'épaisseur des composés électrodéposés de composition identique correspondant à un pourcentage de tellure de 62,1 % a été menée. Pour des épaisseurs croissantes, les produits obtenus sont synthétisés en partant d'une solution de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M et à une densité de courant de $-0,302 \text{ A.dm}^{-2}$ et sur la base d'une vitesse de croissance de $6,3 \mu\text{m.h}^{-1}$. Les temps de dépôt sont adaptés de façon à obtenir des épaisseurs de $2,5 \mu\text{m}$; $7,5 \mu\text{m}$; $10 \mu\text{m}$; $12,5 \mu\text{m}$; $15 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$. Les épaisseurs réelles sont déterminées à partir des prises de masse des électrodes. Nous avons intégré le résultat d'un dépôt d'épaisseur « $0 \mu\text{m}$ ». Pour ce cas, la face en contact avec l'électrode d'un dépôt décollé a été

soumise à l'analyse de la figure de pôles. Quelle que soit l'épaisseur, une même texture correspondant à une orientation préférentielle suivant le plan {11.0} est obtenue (tableau 22).

e_{exp} (μm)	texture observée
0	{11.0}
2.5	{11.0}
7.5	{11.0}
10	{11.0}
12.5	{11.0}
15	{11.0}
20	{11.0}

tableau 22 : influence de l'épaisseur sur la texture observée pour un composé $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$ électrodéposé à partir d'une solution de rapport $\text{Bi}/\text{Te} = 1$ à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M, $j = 0,30 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$

Cette constatation est différente de celle observée par Magri et col. [2] et Heizmann et col. [92], qui ont montré que l'épaisseur du dépôt influe sur la texture du composé électrodéposé. La différence observée peut provenir du fait que l'électrolyte utilisé par ces auteurs ne présentait pas le même rapport Bi/Te en solution (2/3) et la même concentration que dans notre étude.

L'évolution de l'intensité maximale de la figure de pôle axiale normalisée est fonction de l'épaisseur (figure 43). Cette figure révèle un état d'orientation préférentielle de plus en plus prononcé lorsque l'épaisseur augmente à l'exception du dépôt à $20 \mu\text{m}$ (ce dernier résultat demanderait à être infirmé ou confirmé).

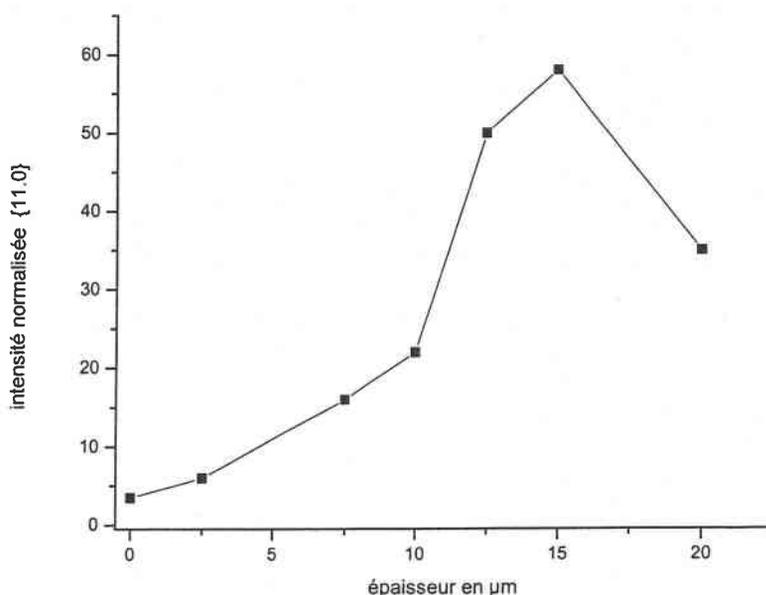


figure 43 : représentation de l'intensité suivant le plan {11.0} en fonction de l'épaisseur pour un composé $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$ électrodéposé à partir d'une solution de rapport $\text{Bi/Te} = 1$ à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $j = -0,30 \text{ A.dm}^{-2}$

Il ressort que le support n'entraîne pas d'épitaxie ou d'orientation préférentielle pour les premières couches d'alliages. Dans un second temps, lorsque l'électrodéposition a lieu non plus sur l'acier inoxydable mais sur les couches initiales de Bi_2Te_3 , une texture apparaît favorisant les plans {11.0} pour laquelle les plans denses sont perpendiculaires au substrat. Au cours de la croissance des dépôts, cette texture devient très marquée.

f. Etude morphologique

L'étude morphologique des différents composés électrodéposés est représentée par le tableau 23. Ainsi pour des composés présentant un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie du Bi_2Te_3 , nous constatons que la surface est une surface très fine, constituée de grains. Pour des composés moins riches en tellure, la surface est totalement recouverte par des nodules de tailles différentes d'aspect rose des sables. Il est constaté que ce n'est pas la

densité de courant qui impose la morphologie mais la composition du composé électrodéposé. Cette constatation a déjà été relevée dans le cas des dépôts réalisés en mode potentiostatique.

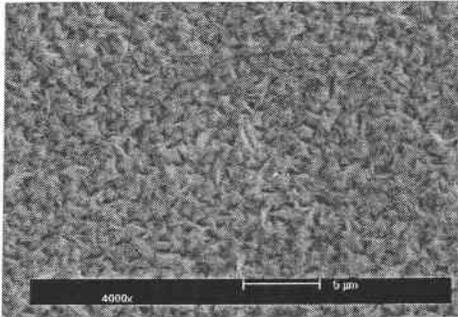
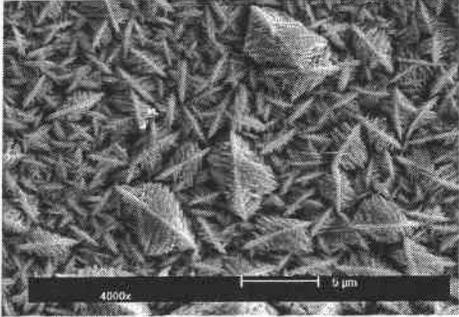
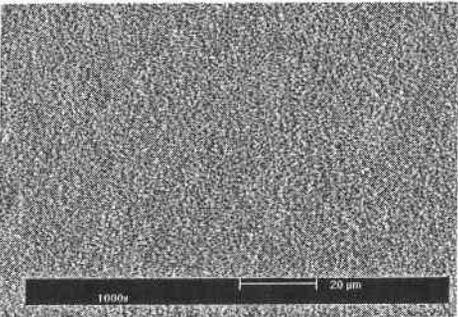
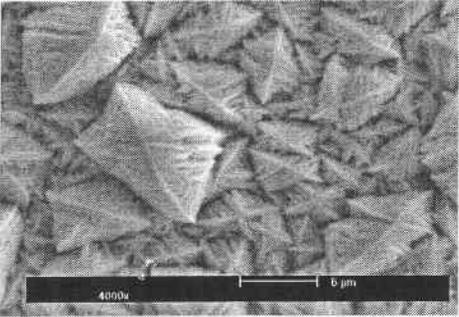
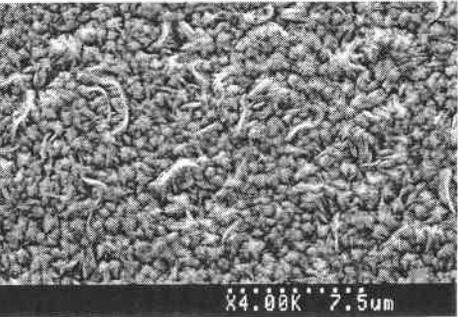
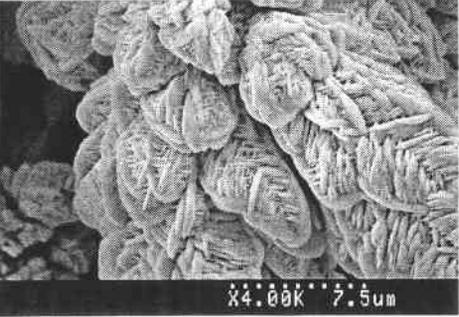
Concentrations	$\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{3.1}$	$\text{Bi}_{2.2}\text{Te}_{2.8}$
a) 10^{-2} M		
b) $1,5 \cdot 10^{-2}$ M		
c) $2 \cdot 10^{-2}$ M		

tableau 23 : évolution de la morphologie en fonction de la stœchiométrie et des concentrations

De plus, une comparaison entre un composé électrodéposé de formule $\text{Bi}_{2.2}\text{Te}_{2.8}$ obtenu en mode potentiostatique et en mode intensiostatique à partir d'un rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2} M (figure 44) permet de voir que le dépôt obtenu en mode intensiostatique est plus lisse et moins rugueux avec des grains de dimensions plus faibles que le dépôt obtenu en mode potentiostatique.

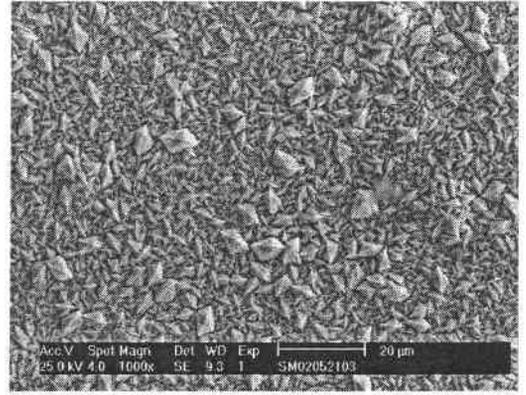
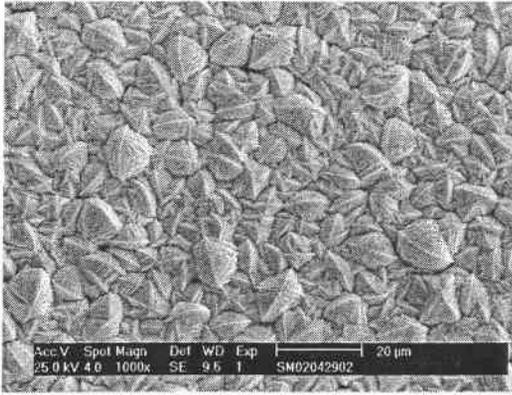


figure 44 : comparaison entre un composé $\text{Bi}_{2,2}\text{Te}_{2,8}$ électrodéposé en mode potentiostatique (gauche) et en mode intensiostatique (droite) à partir d'une solution de rapport $\text{Bi}/\text{Te} = 1$ à une concentration de 10^{-2} M

g. Détermination du type de conductivité

Les valeurs du coefficient Seebeck, déterminées par l'IPM sur six composés électrodéposés de stœchiométrie $\text{Bi}_{1,89}\text{Te}_{3,11}$, à partir de solutions de rapport $\text{Bi}/\text{Te} = 1$ de concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M et à une densité de courant de $-0,35 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, sont données dans le tableau 24. Pour les six composés, les valeurs du coefficient sont très proches et sont comprises entre -63 et $-76 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, le composé électrodéposé est donc un semi-conducteur de type n. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en mode potentiostatique. Cependant, aucune mesure n'a été effectuée sur les composés de type $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$.

α ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	% at Te par EDX (IPM)	% at Te par microsonde (LEM)
-66,9	61,85	62,2
-72,3	62,21	
-75,9	61,18	
-72,8	62,10	
-68,6	62,04	
-63,4	60,58	

tableau 24 : valeurs du coefficient Seebeck dans le cas de six échantillons électrodéposés à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 de concentration 2.10^{-2} M et à $j = - 0,35 \text{ A.dm}^{-2}$

IV. Conclusion

La mise en place d'un protocole de synthèse en mode potentiostatique et en mode intensiostatique a montré que l'électrodéposition de composés présentant un déficit ou un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie du Bi_2Te_3 est possible en contrôlant aussi bien les paramètres chimiques (solution, concentration) que les paramètres électrochimiques.

Dans le but d'obtenir des vitesses de déposition élevées, nous avons montré qu'il est préférable d'utiliser une solution de concentration de 2.10^{-2} M et qu'il est nécessaire de maîtriser totalement les conditions électrochimiques car celles ci influent sur la composition des films minces obtenus.

L'étude morphologique montre que ce ne sont ni les paramètres chimiques, ni les paramètres électrochimiques qui influent sur la morphologie mais la stœchiométrie des composés électrodéposés.

L'étude cristallographique met en évidence l'obtention de composés monophasés dont la structure est identique à celle du tellure de bismuth. De plus, elle montre d'une part, une évolution des paramètres de maille en fonction des conditions électrochimiques imposées, et d'autre part une croissance préférentielle en fonction de la composition des films électrodéposés. Cette constatation a été vérifiée par une étude de la texture des films, qui met en évidence la présence de quatre orientations préférentielles dépendantes de la stœchiométrie des films que ce soit en mode potentiostatique ou intensiostatique. La présence de l'orientation préférentielle suivant le plan (11.0) pour les alliages de teneur en tellure entre 60 et 65% signifie que l'axe c est parallèle à la surface de l'électrode. Le tellure de bismuth est

un composé anisotrope qui possède des plans denses perpendiculaires à l'axe c, la croissance du dépôt se fait donc dans la direction des plans denses. La meilleure conductivité électronique se produit perpendiculairement à l'axe c, ce qui pourrait correspondre au développement du processus d'électrodéposition. De plus, l'orientation observée devrait être favorable au développement des propriétés thermoélectriques.

Les premières mesures de coefficient Seebeck réalisées sur des composés électrodéposés présentant un excès en tellure donnent des valeurs de $-70 \mu\text{V.K}^{-1}$ alors que pour des composés de type $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$, les valeurs obtenues sont proches de $-20 \mu\text{V.K}^{-1}$.

CHAPITRE IV

MATÉRIAUX TERNAIRES :

ÉLABORATION DE $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$

Etant donné que le meilleur semi-conducteur thermoélectrique de type n répertorié à température ambiante est l'alliage à base de sélénium dont la composition optimale est $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ soit $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ [96], nous nous sommes intéressés à la synthèse électrochimique de ce composé à partir d'un mélange contenant Bi-Te-Se. Dans cette optique, une étude sur le comportement électrochimique de solutions contenant un mélange des trois ions a été menée. La méthodologie des plans d'expérience a été utilisée pour définir la composition d'électrolytes conduisant à la stœchiométrie visée. Les deux modes de synthèse ont été envisagés : la synthèse par voie potentiostatique et par voie galvanostatique.

I. Etude du comportement électrochimique

Le but de cette étude est de vérifier la possibilité de former des électrodépôts ternaires à partir des solutions contenant un mélange, en milieu HNO_3 1N, des trois espèces à étudier : le bismuth sous forme Bi^{3+} , le tellure sous forme HTeO_2^+ et le sélénium sous forme Se^{4+} .

Les travaux déjà réalisés au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux [2, 97] et plus particulièrement ceux de Rommelfangen [97] ont mis en évidence le rôle primordial de la proportion des différentes espèces en solution Bi^{3+} , Te^{IV} et Se^{IV} .

Les résultats obtenus pour des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M (tableau 1) montrent que les films dont la stœchiométrie se rapproche le plus de celle visée sont obtenus pour un électrolyte dont la teneur en bismuth est supérieure à 60%, celle en sélénium inférieure à 10% avec un rapport $[\text{Bi}]/([\text{Te}]+[\text{Se}])$ supérieur à 2.

% Bi	% Te	% Se	Bi/Te+Se	E dépôt (mV/ECS)	stœchiométrie du film
60	20	20	1,5	-50	$\text{Bi}_{2,37}\text{Te}_{1,19}\text{Se}_{1,43}$
65,2	21,7	13	1,87	0	$\text{Bi}_{2,00}\text{Te}_{1,74}\text{Se}_{1,26}$
66,6	22,2	11,1	1,99	+50	$\text{Bi}_{1,92}\text{Te}_{1,90}\text{Se}_{1,16}$
66,6	11,1	22,2	1,99	0	$\text{Bi}_{2,07}\text{Te}_{0,85}\text{Se}_{2,07}$
68,1	22,7	9,2	2,13	+50	$\text{Bi}_{1,93}\text{Te}_{2,11}\text{Se}_{0,95}$
71,4	23,8	4,7	2,5	0	$\text{Bi}_{2,04}\text{Te}_{2,35}\text{Se}_{0,60}$
71,4	4,7	23,8	2,5	-25	$\text{Bi}_{2,49}\text{Te}_{0,37}\text{Se}_{2,13}$

tableau 1 : tableau récapitulatif des résultats obtenus en mode potentiostatique par Rommelfangen et col. [97]

C'est pourquoi notre étude s'est portée sur un rapport $[\text{Bi}]/([\text{Te}]+[\text{Se}])$ de 2,3 (valeur moyenne entre 2,1 et 2,5) et la concentration en bismuth est fixée à 10^{-2} M alors que les concentrations en tellure et sélénium varient respectivement de $0,34 \cdot 10^{-2}$ M à $0,41 \cdot 10^{-2}$ M et de $0,14 \cdot 10^{-3}$ M à $0,86 \cdot 10^{-3}$ M. Les différentes solutions testées sont exprimées en pourcentage en moles de l'élément dans la solution et sont présentées dans le tableau 2. Lors de cette étude, le pourcentage en mole de bismuth est également fixé à 70%.

% Bi	70	70	70	70	70	70
[Bi] (M)	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
% Te	29	28	27	26	25	24
[Te] (M)	$0,41 \cdot 10^{-2}$	$0,40 \cdot 10^{-2}$	$0,38 \cdot 10^{-2}$	$0,37 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$0,34 \cdot 10^{-2}$
% Se	1	2	3	4	5	6
[Se] (M)	$0,14 \cdot 10^{-3}$	$0,28 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \cdot 10^{-3}$	$0,57 \cdot 10^{-3}$	$0,71 \cdot 10^{-3}$	$0,86 \cdot 10^{-3}$

tableau 2 : pourcentage en moles et concentrations des différents éléments dans les six solutions étudiées

L'étude du comportement électrochimique de ces différentes solutions s'est déroulée en plusieurs étapes. La première est un balayage de + 600 mV/ECS jusqu'au mur de réduction des protons situé à - 250 mV/ECS (figure 1). Les formes des vagues de réduction de chaque solution décrivent deux paliers remarquables témoignant de la succession de deux systèmes. Lors de l'inversion du sens de balayage, nous pouvons constater la présence d'une troisième vague de réduction dans la partie cathodique ainsi que plusieurs pics d'oxydation caractéristiques de la formation de plusieurs composés. L'augmentation du pourcentage de sélénium dans l'électrolyte entraîne un décalage des vagues de réduction vers des potentiels moins cathodiques.

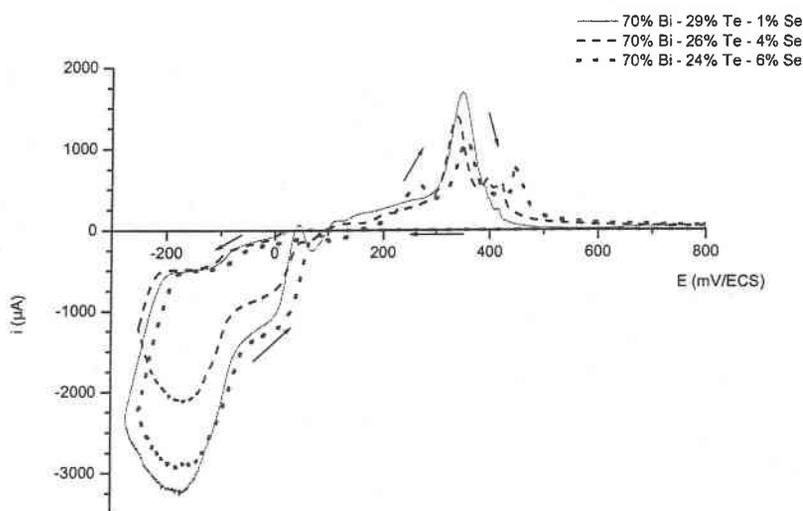


figure 1 : comportement électrochimique des solutions étudiées

La même étude réalisée jusqu'à un balayage de -100 mV/ECS (figure 2) correspondant au deuxième potentiel de demi vague montre, lors du balayage effectué des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques, la présence d'un pic d'oxydation sur une gamme de 100 mV/ECS et d'un autre pic dont la position semble dépendante de la concentration en sélénium pour les différentes solutions. En effet, pour une solution contenant 1% en sélénium, la valeur obtenue est de + 476 mV/ECS alors que pour des solutions de 4% et 6% les valeurs sont de + 578 mV/ECS et + 622 mV/ECS.

Ainsi nous avons entrepris une dernière voltampérométrie en arrêtant le balayage à - 50 mV/ECS (figure 3). L'observation des courbes montre la présence d'une seule vague de réduction. La présence d'un pic d'oxydation est constatée pour les solutions contenant 1 et 6

% de sélénium alors que pour la solution contenant 4 % de sélénium, deux épaulements supplémentaires sont observés.

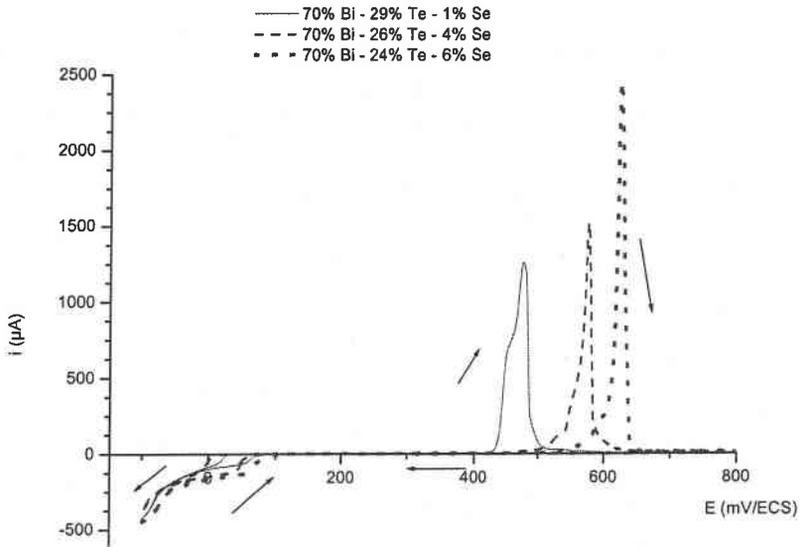


figure 2 : comportement électrochimique des solutions étudiées en effectuant un balayage jusqu'à un potentiel de - 100 mV/ECS correspondant au 2^{ème} potentiel de demi-vague

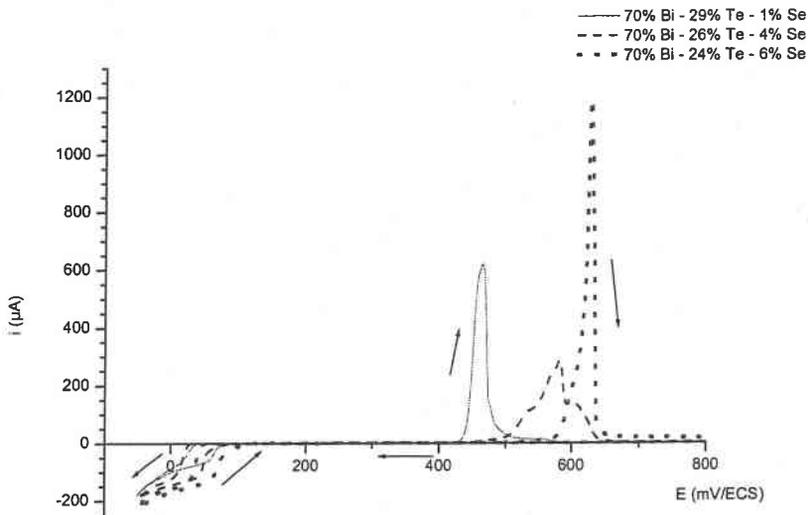


figure 3 : comportement électrochimique des solutions étudiées jusqu'à un balayage de - 50 mV/ECS correspondant au 1^{er} potentiel de demi-vague

Dans le but d'identifier les différents systèmes intervenant lors de l'étude $i = f(E)$, des dépôts sont réalisés pendant deux heures à quatre potentiels dont les valeurs sont -75 mV,

-110 mV, -170 mV et -200 mV/ECS. L'analyse de la composition chimique des électrodépôts est représentée figure 4.

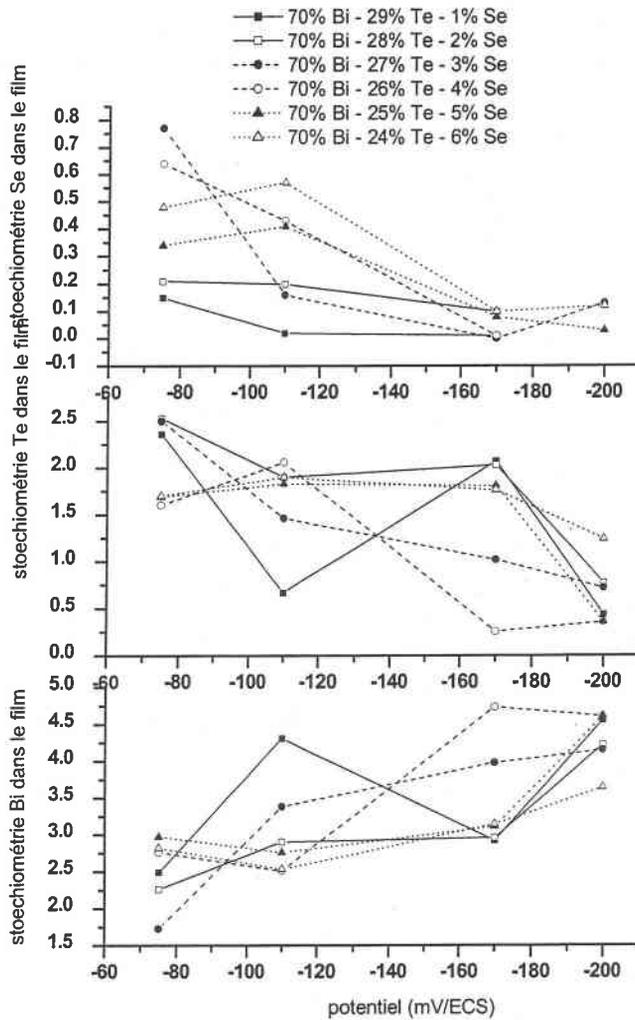


figure 4 : évolution de la stœchiométrie des films obtenus en fonction du potentiel pour les six solutions testées

Les résultats obtenus, montrent que plus le potentiel imposé est négatif, plus la stœchiométrie du bismuth dans le composé augmente alors que celles du sélénium et du tellure diminuent. De plus, pour atteindre une valeur cible de 0,3 en sélénium, il est nécessaire d'appliquer des potentiels supérieurs à - 150 mV/ECS alors que pour le bismuth, dont la valeur cible est de 2, le potentiel appliqué doit être supérieur à - 80 mV/ECS. Pour le tellure la valeur cible de 2,7 n'est jamais atteinte.

Des contrôles par diffraction des rayons X des dépôts obtenus à des potentiels de -75 mV/ECS et -110 mV/ECS montrent que les composés obtenus sont monophasés et possèdent une structure identique à celle de Bi_2Te_3 (figure 5).

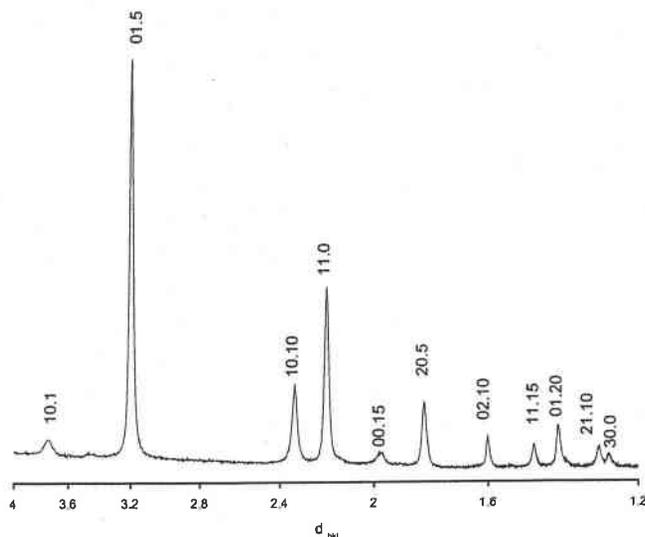
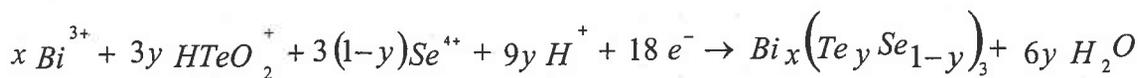


figure 5 : cliché de diffraction obtenu pour une solution contenant 70%Bi - 25% Te – 5% Se à un potentiel de -75 mV/ECS, t = 2h

Ainsi les courbes voltampérométriques et les dépôts réalisés à des potentiels supérieurs à -150 mV/ECS, montrent qu'il est possible, par électroformation directe de former des alliages ternaires suivant cette réaction :



Etant donné le nombre de facteurs pouvant intervenir sur l'obtention du composé de stœchiométrie $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,3})_3$; l'étude a été affinée en adoptant la méthode des plans d'expérience.

II. Synthèse en mode potentiostatique

La formation par voie électrochimique d'un composé ternaire de $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ dépend de plusieurs facteurs : la composition de la solution (en bismuth, tellure et sélénium) ainsi que le potentiel de déposition. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser une méthode permettant de trouver rapidement les bonnes conditions de synthèse : l'utilisation de la méthodologie des plans d'expérience.

A. Mise en place d'un plan d'expérience

a. Introduction

Le plan d'expérience est une méthode de plus en plus utilisée dans différents domaines tels que la chimie, l'électronique et la mécanique [98, 99, 100]. Ses atouts résident dans sa facilité d'utilisation et dans son efficacité. En effet, cette méthodologie permet de mesurer le poids de chaque facteur tout en diminuant, le plus souvent, le nombre des essais [101]. Ainsi, cette démarche dont le principe est de faire varier tous les facteurs en même temps, permet :

- ↳ d'aller plus rapidement au but. En effet, moyennant des hypothèses puis en les vérifiant par la pratique, on diminue de manière considérable le nombre des essais
- ↳ d'étudier de nombreux facteurs
- ↳ d'obtenir une excellente précision sur l'influence de chaque paramètre, puisque tous les résultats d'expériences sont utilisés dans le calcul des de chacun des effets
- ↳ d'accéder à une meilleure optimisation des résultats

b. Choix des facteurs

En nous basant sur les résultats obtenus lors de l'étude du comportement électrochimique, trois facteurs sont apparus comme affectant la stœchiométrie du composé : le potentiel de déposition, la concentration en bismuth et la concentration en sélénium dans la solution (la concentration en tellure résultante des deux autres).

Le tableau 3 indique la liste des facteurs étudiés. Le domaine de variation de chacun des facteurs doit être défini, c'est à dire que, nous avons dû préciser la valeur la plus basse et la valeur la plus forte de chaque facteur. Ces limites extrêmes sont repérées par le symbole (-) pour le niveau le plus bas et (+) pour le niveau le plus haut.

Facteurs	niveau (-)	niveau (0)	niveau (+)
X_1 : potentiel (mV/ECS)			
X_2 : pourcentage en moles de bismuth dans la solution			
X_3 : pourcentage en moles de sélénium dans la solution			

tableau 3 : choix des 3 facteurs étudiés

1. Choix des limites des facteurs X_2 et X_3 relatifs à la composition de l'électrolyte

Pour la composition de la solution nous avons choisi de prendre comme valeur basse pour le bismuth une valeur de 60 % et comme valeur haute 70 % alors que les valeurs pour le sélénium seront de 1 % pour le niveau bas et 4 % pour le niveau haut (en nous basant sur les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire). De manière à éviter tout risque d'amener un nouveau facteur influençable, la concentration en bismuth est fixée à 10^{-2} M pour toutes les expérimentations alors que les concentrations en tellure et en sélénium sont comprises respectivement entre $4,2 \cdot 10^{-3}$ M et $6,510^{-3}$ M et entre $1,4 \cdot 10^{-4}$ M et $3,8 \cdot 10^{-4}$ M.

Les niveaux (0) sont appelés points centraux et leurs valeurs correspondent aux valeurs moyennes des différents facteurs. Ainsi, pour le bismuth cette valeur moyenne est de 65 % et pour le sélénium de 2,5 %. Ces points permettent de tester le centre du domaine d'étude afin de vérifier la linéarité du modèle et déterminer un intervalle de confiance sur les résultats. Nous pouvons également noter, que le rapport $[Bi]/([Te]+[Se])$, dans toutes les expérimentations, est supérieur ou égal à 1,5.

2. Choix des limites du facteur X_1 relatif au potentiel

Pour déterminer les niveaux de ce facteur, qui permettent d'obtenir un composé monphasé, nous avons entrepris une étude du comportement électrochimique en prenant les solutions définies auparavant. Les voltampérométries cycliques obtenues pour trois solutions contenant 60% Bi - 39% Te - 1% Se, 65% Bi - 32,5% Te - 2,5% Se et 70% Bi - 29% Te - 1% Se sont représentées sur la figure 6.

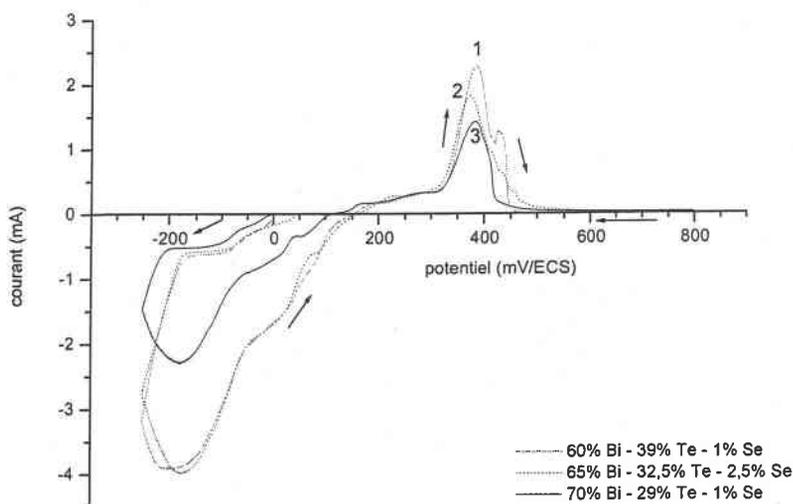


figure 6 : courbes $i = f(E)$ menées jusqu'au mur de réduction des protons, obtenues pour 3 solutions de composition : 60% Bi – 39% Te – 1% Se, 65% Bi – 32,5% Te – 2,5% Se, 70% Bi – 29% Te – 1% Se, $[Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M ; milieu HNO_3 1N

Les tracés des courbes voltampérométriques conduits jusqu'au mur de réduction des protons situé à - 250 mV/ECS font état lors du balayage vers des potentiels cathodiques de deux vagues de réduction. Lors de l'inversion du sens de balayage, trois vagues de réduction sont présentes et l'exploration de la partie anodique montre la présence de plusieurs pics d'oxydation, caractéristiques de la formation de plusieurs composés électrodéposés. Ces pics commencent à + 100 mV/ECS et s'étalent jusqu'à + 450 mV/ECS avec un pic principal centré sur +400 mV/ECS et dont l'intensité semble dépendante de la teneur en bismuth dans la solution.

La même étude, réalisée en arrêtant le balayage cathodique à -100 mV/ECS, -75 mV/ECS, -55 mV/ECS et 0 mV/ECS, montre que les voltampérogrammes obtenus sont moins compliqués et présentent une seule vague de réduction et un pic d'oxydation bien défini et ceci quelles que soient les concentrations utilisées, comme le montrent les tracés obtenus pour un balayage jusqu'à un potentiel de -55 mV/ECS (figure 7). Cependant la position des pics d'oxydation des composés est différente pour les trois solutions utilisées.

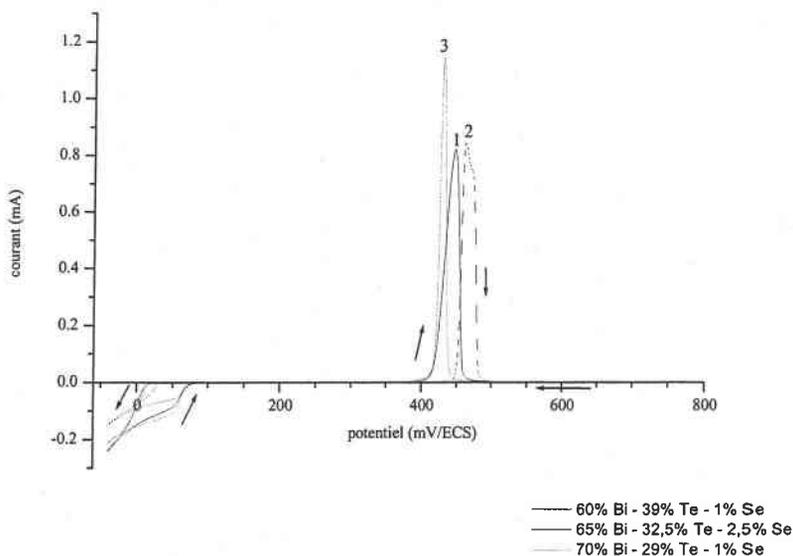


figure 7 : courbes $i = f(E)$ menées jusqu'à un potentiel de -55 mV/ECS pour 3 solutions de composition : 60% Bi – 39% Te – 1% Se, 65% Bi – 32,5% Te – 2,5% Se, 70% Bi – 29% Te – 1% Se, $[Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M ; milieu HNO_3 1N

De plus, les contrôles par diffraction des rayons X, des films réalisés à différents potentiels de -55 mV à -100 mV, gamme définie lors de l'étude du comportement électrochimique, montrent que les composés obtenus sont monophasés et possèdent une structure identique à celle du Bi_2Te_3 .

Ainsi, concernant le potentiel de déposition, nous avons constaté qu'il est préférable d'appliquer un potentiel cathodique relativement faible de manière à obtenir la formation d'un seul composé, les valeurs des niveaux ont donc été prises tels que le niveau le plus bas (-) est à -125 mV/ECS et le niveau le plus haut (+) à -55 mV/ECS.

Le tableau 4 regroupe les différents facteurs ainsi que leur niveau. La concentration en bismuth est fixée à 10^{-2} M

Facteurs	niveau (-)	niveau (0)	niveau (+)
X_1 : potentiel (mV/ECS)	-125	-90	-55
X_2 : pourcentage de bismuth dans la solution	60	65	70
$[\text{Bi}^{3+}]$ (M)	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
X_3 : pourcentage de sélénium dans la solution	1	2.5	4
$[\text{Se}^{4+}]$ (M)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$

tableau 4 : choix des trois niveaux pour les 3 facteurs étudiés

Dans notre cas, la réponse à optimiser est la stœchiométrie de chaque élément dans le but d'obtenir un composé de formule $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$.

c. Construction du plan d'expérience

Nous avons choisi d'utiliser un plan factoriel fractionnaire à deux niveaux 2^{3-1} [101], c'est à dire que nous avons testé l'influence de 3 facteurs à 2 niveaux (-) et (+). Le -1 dans

l'exposant signifie qu'un des facteurs est confondu avec des interactions entre les autres facteurs. Cette stratégie permet de tester le plus de facteurs possible en limitant le nombre d'essais. En effet, à la place de réaliser un plan d'expérience 2^3 qui conduit à 8 essais, ce plan permet en 4 essais d'apporter des renseignements sur l'influence des différents facteurs. Ainsi pour étudier le facteur X_3 , nous avons utilisé les colonnes de X_1 et X_2 ce qui revient à écrire que le « générateur 3 » est égal à l'interaction du facteur 1 avec le facteur 2 notée (12). Nous obtenons alors la relation de définition suivante $I = 123$ ce qui conduit aux aliases et contrastes répertoriés dans le tableau 5 :

Aliases	contrastes
$1 = 23$	$l_1 = 1 + (23)$
$2 = 13$	$l_2 = 2 + (13)$
$3 = 12$	$l_3 = 3 + (12)$

tableau 5 : définition des aliases et contrastes

L'écriture $l_3 = 3 + (12)$ signifie que l_3 est égal à l'effet principal de X_3 augmenté de l'interaction 12. L'ordre des expériences est déterminé aléatoirement et les expériences ont été réalisées comme décrites dans le tableau 6.

Essais	matrice expérimentale			facteurs expérimentaux		
	X_1 (1)	X_2 (2)	X_3 (3=12)	E mV/ECS	%At Bi	%At Se
1	0	0	0	-90	65	2.5
2	-	-	+	-125	60	4
3	+	-	-	-55	60	1
4	0	0	0	-90	65	2.5
5	-	+	-	-125	70	1
6	+	+	+	-55	70	4
7	0	0	0	-90	65	2.5

tableau 6 : matrice d'expériences – plan initial

Ce plan d'expérience est appelé plan de résolution III c'est à dire qu'il ne permet pas de confondre les effets principaux des facteurs entre eux mais peut confondre les effets principaux des facteurs avec leur interaction. Ce qui nous amène donc à formuler les hypothèses de travail retenues :

- ✓ si un contraste est nul alors on considère que les effets aliasés sont tous nuls
- ✓ si deux effets sont faibles, alors leur interaction l'est aussi
- ✓ si deux effets sont forts, alors leur interaction peut également être forte

d. Résultats

Après électrodéposition, tous les films minces sont analysés par microsonde de Castaing. La première étape de l'exploitation est basée sur l'analyse des résultats obtenus sur les points centraux car ceux-ci permettent de tester la linéarité du modèle et dans le cas où une dérive est présente, ces points permettront de corriger les réponses. Le tableau 7 représente les résultats obtenus d'un point de vue stœchiométrie pour les trois points au centre.

Essais	matrice expérimentale			facteurs expérimentaux			stœchiométrie		
	X ₁ (1)	X ₂ (2)	X ₃ (12)	E mV/ECS	%At Bi	%At Se	y _{Se}	y _{Te}	y _{Bi}
1	0	0	0	-90	65	2.5	0.237	2.421	2.342
4	0	0	0	-90	65	2.5	0.196	2.351	2.453
7	0	0	0	-90	65	2.5	0.194	2.257	2.549

tableau 7 : résultats obtenus pour les points centraux

Nous constatons que les valeurs pour le sélénium sont très proches et sont de l'ordre de 0,2 ; celles pour le tellure de l'ordre de 2,34 et celle pour le bismuth de 2,45. Une représentation graphique (figure 8) de ces différentes valeurs en tenant compte des intervalles de confiance à 95 % déterminés en utilisant les formules statistiques d' EXCEL montre que les valeurs des points centraux placés au début, au milieu et à la fin du plan d'expérience font parties de cet intervalle et de ce fait aucune dérive n'est observée.

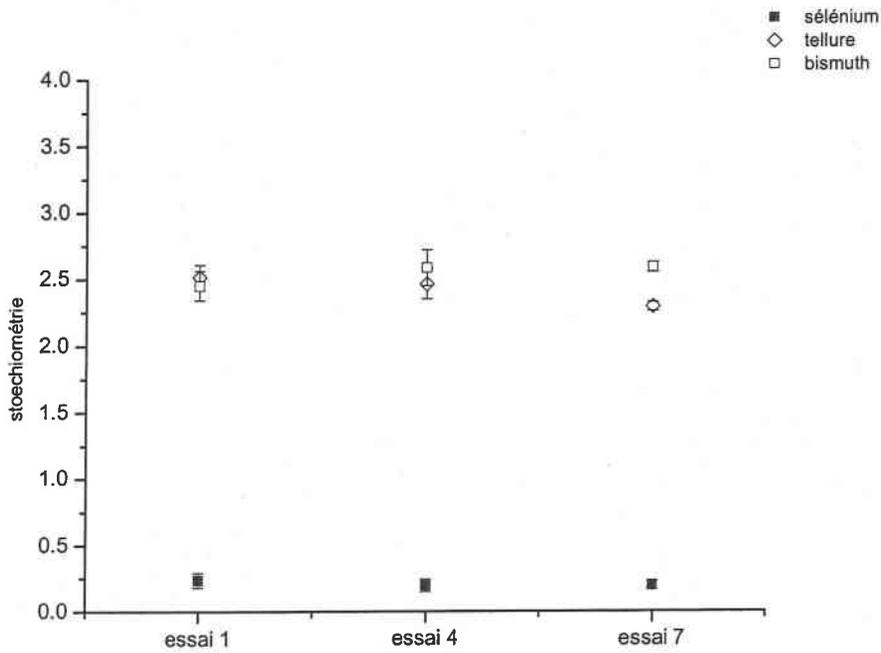


figure 8 : représentation de la stœchiométrie des 3 points au centre du domaine expérimental et des intervalles de confiance déterminés à 95 %

Dans le tableau 8, sont présentés les autres résultats du plan d'expérience. Nous pouvons constater qu'aucun des sept essais effectués ne conduit aux valeurs cibles qui sont 0,3 pour le sélénium ; 2 pour le bismuth et 2,7 pour le tellure. Cependant si nous regardons plus attentivement les résultats présentés dans ce tableau, nous pouvons voir qu'une stœchiométrie proche de 0,3 pour le sélénium est obtenue lorsque le pourcentage atomique de sélénium en solution est proche de 4% et celui du bismuth de 60%. Pour le bismuth et le tellure, il est possible de s'approcher de la composition optimale lorsque le potentiel de déposition est de -55 mV/ECS. De plus, nous pouvons remarquer que la stœchiométrie du bismuth est dans chaque cas supérieure à celle désirée. Ce qui signifie que le pourcentage de bismuth en solution, choisi au départ entre 60 et 70% est trop fort. Pour le sélénium, des pourcentages en solution trop faibles conduisent quel que soit le potentiel imposé à des valeurs finales en stœchiométrie très faibles.

Essais	matrice expérimentale			facteurs expérimentaux			stœchiométrie		
	X ₁ (1)	X ₂ (2)	X ₃ (12)	E mV/ECS	%At Bi	%At Se	Y _{Se}	Y _{Te}	Y _{Bi}
2	-	-	+	-125	60	4	0.294	2.191	2.515
3	+	-	-	-55	60	1	0.130	2.635	2.235
5	-	+	-	-125	70	1	0.089	2.232	2.679
6	+	+	+	-55	70	4	0.428	2.448	2.124

tableau 8 : matrice d'expérience et réponses

Grâce à la répétabilité des mesures effectuées lors du contrôle de la stœchiométrie, l'intervalle de confiance est calculé en tenant compte de l'erreur standard des effets et de la valeur de la loi de Student (t) en prenant comme probabilité 95% c'est à dire que nous acceptons un risque d'erreur de 5% de nous tromper [101]. D'un point de vue statistique, les contrastes significatifs sont ceux pour lesquels leur valeur absolue est supérieure à 0, avec une probabilité de 95%. Les résultats présentés dans le tableau 9 montrent que, non seulement, un contraste sur trois est très significatif (l_3 pour Se, et l_1 pour Bi et Te) mais aussi que le contraste l_2 ne semble pas influent (par comparaison entre les valeurs des contrastes et les valeurs moyennes). Nous pouvons également constater que la moyenne des points au centre est très proche de la valeur moyenne des quatre points du plan factoriel fractionnaire 2^{3-1} et que, dans ce cas, les modèles d'équation pour chaque réponse seront de la forme :

$$\hat{y} = \text{moyenne} + \frac{l_1}{2} X_1 + \frac{l_2}{2} X_2 + \frac{l_3}{2} X_3$$

	estimation de l'intervalle de confiance		
	sélénium	bismuth	tellure
moyenne	0.235 ± 0.012	2.388 ± 0.036	2.376 ± 0.033
$l_1 = 1 + (23)$	0.088 ± 0.025	-0.418 ± 0.073	0.330 ± 0.065
$l_2 = 2 + (13)$	0.047 ± 0.025	0.027 ± 0.073	-0.073 ± 0.065
$l_3 = 3 + (12)$	0.252 ± 0.025	-0.138 ± 0.073	-0.113 ± 0.065
moyenne des points au centre	0.206 ± 0.009	2.461 ± 0.031	2.333 ± 0.0250

tableau 9 : calcul des effets et de leur intervalle de confiance

D'après ce tableau, dans les cas du sélénium et du tellure, nous constatons que les trois facteurs sont influents, ce qui nous permet d'écrire les équations suivantes :

$$\hat{y}_{Se} = 0.235 + 0.044 X_1 + 0.023 X_2 + 0.126 X_3$$

$$\hat{y}_{Te} = 2.376 + 0.165 X_1 - 0.037 X_2 - 0.057 X_3$$

Alors que, pour le bismuth, seuls les facteurs 1 et 3 sont influents :

$$\hat{y}_{Bi} = 2.388 - 0.209 X_1 - 0.069 X_3$$

Si nous considérons les valeurs cibles pour chaque réponse (0,3 pour Se ; 2 pour Bi ; et 2,7 pour Te), nous pouvons alors déterminer les niveaux optimaux de chaque facteur. Ainsi, le facteur X_1 est mis au niveau (+1), X_2 au niveau (-1) et X_3 au niveau (+1). Les réponses pour chaque modèle seront donc les suivantes :

$$\hat{y}_{Bi}=2.11, \quad \hat{y}_{Te} = 2.52, \quad \hat{y}_{Se} = 0.38$$

Comme cet essai n'avait pas encore été testé, une déposition a été réalisée dans ces conditions à savoir un potentiel de déposition de -55 mV/ECS, un électrolyte dont la composition est de 60% en bismuth, 4% en sélénium et 36% en tellure. L'analyse de la stœchiométrie révèle que le composé obtenu possède un léger excès en chalcogène et sa formule est $Bi_{1,97}Te_{2,67}Se_{0,36}$ soit $Bi_{1,97}(Te_{0,88}Se_{0,12})_{3,03}$.

Nous avons procédé à une seconde approche pour obtenir cette fois ci un composé en excès de bismuth par rapport aux chalcogènes, en recentrant les valeurs initiales du premier plan d'expérience. Les résultats obtenus montrent que, quelles que soient les conditions de déposition, la stœchiométrie du bismuth est trop forte par rapport à la valeur ciblée et inversement celle du sélénium est trop faible. Ce qui nous a conduit à mettre en place un second plan d'expérience.

De la même manière que précédemment un plan factoriel fractionnaire 2^{3-1} à deux niveaux avec 3 points centraux est mis en place (tableau 10). Les niveaux du facteur X_1 correspondant au potentiel de déposition sont les mêmes que dans le cas précédent. Pour le facteur X_2 qui est le pourcentage en bismuth en solution, nous avons décidé de le recentrer c'est à dire de prendre pour valeur basse (niveau -) 50% et pour valeur haute (niveau +) 60%. Il en est de même pour le sélénium car nous avons remarqué que les stœchiométries obtenues sont relativement faibles lorsque le pourcentage en sélénium en solution est inférieur à 2. Ainsi nous avons pris pour le niveau bas (-) 3% et pour le niveau haut (+) 5%.

Essais	matrice expérimentale			facteurs expérimentaux		
	X_1 (1)	X_2 (2)	X_3 (3=12)	E mV/ECS	%At Bi	%At Se
8a	0	0	0	-90	55	4
9	-	-	+	-125	50	5
10	+	-	-	-55	50	3
8b	0	0	0	-90	55	4
11	-	+	-	-125	60	3
12	+	+	+	-55	60	5
8c	0	0	0	-90	55	4

tableau 10 : matrice initiale – plan complémentaire

Après avoir effectué les essais dans le même ordre que décrit dans le tableau 10, les composés électrodéposés sont analysés par microsonde de Castaing et les résultats obtenus sont tels que décrits dans le tableau 11. Les réponses données par l'analyse des points au centre du domaine expérimentale, montrent que, comme dans le cas du premier plan d'expérience, il n'y a aucune dérive lors de la réalisation des différents essais. Nous pouvons constater que les réponses en sélénium, bismuth et tellure sont très proches des valeurs cibles. La valeur moyenne de ces points au centre donne un composé dont la formule est $\text{Bi}_{2,19}(\text{Te}_{0,90}\text{Se}_{0,10})_{2,81}$; composé possédant un déficit en chalcogènes.

Concernant les autres résultats, nous pouvons voir que lors de l'application d'un potentiel faiblement cathodique (-55 mV/ECS) et ceci quelle que soit le pourcentage de bismuth dans la solution de départ, la stœchiométrie finale en bismuth est la même. Pour le

sélénium, la réponse obtenue semble dépendante principalement du nombre de moles de sélénium présent dans la solution de départ et non du potentiel imposé.

Essais	matrice expérimentale			facteurs expérimentaux			stœchiométrie		
	X ₁ (1)	X ₂ (2)	X ₃ (12)	E mV/ECS	%At Bi	%At Se	Y _{Se}	Y _{Te}	Y _{Bi}
8a	0	0	0	-90	55	4	0.290	2.460	2.249
8b	0	0	0	-90	55	4	0.299	2.512	2.188
8c	0	0	0	-90	55	4	0.300	2.561	2.139
9	-	-	+	-125	50	5	0.320	2.457	2.223
10	+	-	-	-55	50	3	0.233	2.808	1.964
11	-	+	-	-125	60	3	0.197	2.156	2.647
12	+	+	+	-55	60	5	0.483	2.550	1.967

tableau 11 : matrice d'expérience et réponses

La détermination des contrastes (tableau 12) montre que, au moins un contraste sur les trois est très significatif (l_3 pour Se et l_1 pour Bi et Te), en comparant les valeurs des contrastes par rapport aux valeurs moyennes.

	estimation de l'intervalle de confiance		
	Sélénium	Bismuth	Tellure
moyenne	0.308 ± 0.012	2.20 ± 0.039	2.491 ± 0.033
$l_1 = 1 + (23)$	0.100 ± 0.020	-0.470 ± 0.078	0.370 ± 0.065
$l_2 = 2 + (13)$	0.064 ± 0.020	0.214 ± 0.078	-0.277 ± 0.065
$l_3 = 3 + (12)$	0.187 ± 0.020	-0.211 ± 0.078	0.024 ± 0.065
moyenne des points au centre	0.297 ± 0.026	2.192 ± 0.038	2.512 ± 0.040

tableau 12 : effets et intervalle de confiance

En se référant aux résultats obtenus, nous pouvons voir que pour le sélénium et le bismuth, les trois facteurs sont influents, ce qui nous permet d'écrire les équations suivantes :

$$\hat{y}_{Se} = 0.308 + 0.050 X_1 + 0.032 X_2 + 0.0935 X_3$$

$$\hat{y}_{Bi} = 2.20 - 0.235 X_1 + 0.107 X_2 - 0.1055 X_3$$

Alors que pour le tellure seuls les facteurs 1 et 2 sont influents :

$$\hat{y}_{Te} = 2.491 + 0.185 X_1 - 0.1385 X_2$$

Si nous considérons les valeurs cibles pour chaque élément, les niveaux optimaux de chaque facteur sont alors le niveau + pour X_1 (soit -55 mV/ECS), le niveau - pour X_2 (soit 50% Bi) et le niveau - pour X_3 (soit 3% Se). les réponses de chaque modèle seront alors :

$$\hat{y}_{Bi}=1.96, \quad \hat{y}_{Te}=2.81, \quad \hat{y}_{Se}=0.23$$

L'examen du tableau 11, et plus particulièrement la ligne 10, montre que cet essai a déjà été réalisé et que les résultats sont les mêmes que ceux prédits par le modèle.

e. Conclusion

La technique des plans d'expérience, nous a permis de déterminer les conditions, chimiques et électrochimiques (tableau 13), optimales de synthèse conduisant à l'électrodéposition de deux types de composés $Bi_{1,97}(Te_{0,88}Se_{0,12})_{3,03}$ et $Bi_{2,19}(Te_{0,90}Se_{0,10})_{2,81}$.

composé	$Bi_{1,97}(Te_{0,88}Se_{0,12})_{3,03}$	$Bi_{2,19}(Te_{0,90}Se_{0,10})_{2,81}$
composition de l'électrolyte	60%Bi-4%Se-36%Te	55%Bi-4%Se-41%Te
concentration (M)	$10^{-2} - 6,7 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2} - 7,3 \cdot 10^{-4} - 7,5 \cdot 10^{-3}$
E dépôt (mV/ECS)	-55	-90

tableau 13 : récapitulatif des compositions de l'électrolyte et des potentiels de déposition (mV/ECS) nécessaires pour l'obtention de composés ternaires de $Bi_{1,97}(Te_{0,88}Se_{0,12})_{3,03}$ et $Bi_{2,19}(Te_{0,90}Se_{0,10})_{2,81}$; $[Bi^{3+}] = 10^{-2}$ M

L'étude réalisée pour l'électrodéposition de binaire a mis en évidence que les concentrations des solutions (pour des rapports Bi/Te identiques), et les conditions cathodiques d'électrodéposition jouent un rôle primordial sur la stœchiométrie du composé électrodéposé. Il convenait d'examiner également cet aspect pour les deux compositions d'électrolytes conduisant à l'obtention de $\text{Bi}_{2\pm x}(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_{3\pm x}$.

B. Influence du potentiel et de la composition des électrolytes sur la composition du composé électrodéposé

a. Influence du potentiel à des concentrations de 10^{-2}M

Notre choix s'est porté sur l'évolution du pourcentage atomique en bismuth, tellure et sélénium des composés électrodéposés en fonction du potentiel appliqué (de -55 mV/ECS à -125 mV/ECS) pour les deux solutions déterminées auparavant (de composition 60% Bi – 36% Te – 4% Se et 55% Bi – 41% Te – 4% Se) à des concentrations de 10^{-2} M en bismuth (figure 9 et figure 10). Ces figures montrent qu'il existe une évolution des stœchiométries des ternaires en fonction du potentiel appliqué. En effet, plus le potentiel appliqué est cathodique, plus la stœchiométrie en bismuth dans le composé augmente alors que celles en tellure et sélénium diminuent.

Pour les deux solutions étudiées, l'application d'un potentiel cathodique de -55 mV/ECS amène à une stœchiométrie des films électrodéposés proche de celle visée $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$.

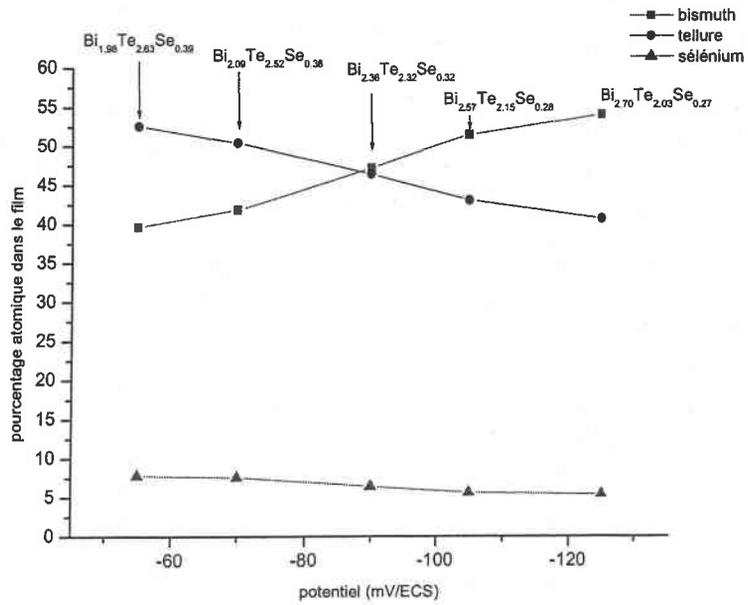


figure 9 : évolution du pourcentage atomique dans le film en fonction du potentiel imposé pour une solution de composition 60% Bi (10^{-2} M) – 36% Te (6.10^{-3} M)– 4% Se ($6.7.10^{-4}$ M); $[Bi]/([Te+Se]) = 1,5$

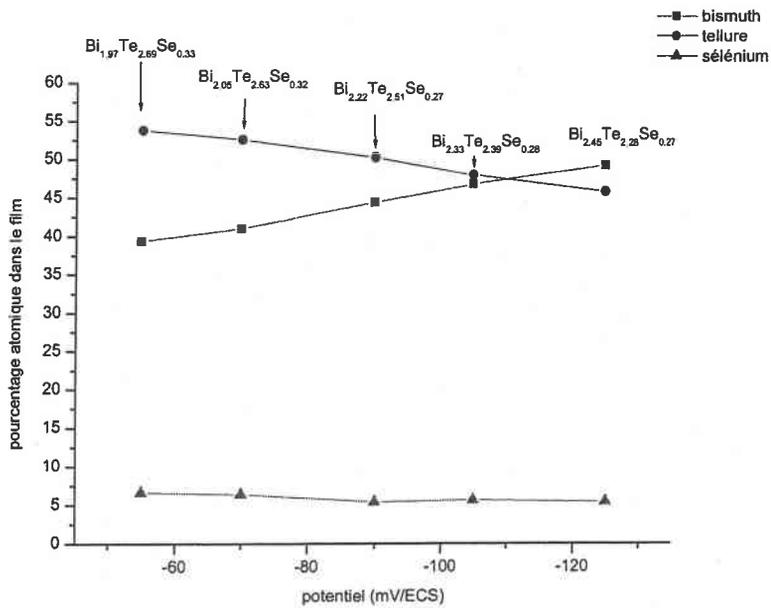


figure 10 : évolution du pourcentage atomique dans le film en fonction du potentiel imposé pour une solution de composition 55% Bi (10^{-2} M) – 41% Te ($7,5.10^{-3}$ M) – 4% Se ($7,3.10^{-4}$ M); $[Bi]/([Te+Se]) = 1,2$

b. Influence du potentiel à des concentrations de 2.10^{-2} M

La même étude réalisée sur des solutions où la concentration des espèces de départ est deux fois plus concentrée (2.10^{-2} M) est présentée sur les figure 11 et figure 12. Là encore, il existe une relation entre l'évolution de la stœchiométrie et le potentiel imposé. Cependant, contrairement à la solution précédente, la stœchiométrie n'évolue pas sur une large gamme de potentiel allant de -55 mV à -95 mV/ECS pour une solution de composition 60% Bi – 36% Te – 4% Se (figure 11) et de -55 mV à -110 mV pour l'autre solution (figure 12). Au delà de ces valeurs et pour des potentiels appliqués plus négatifs, la stœchiométrie en bismuth dans le composé augmente rapidement alors que celle en tellure diminue aussi rapidement et que celle en sélénium diminue légèrement voir reste constante.

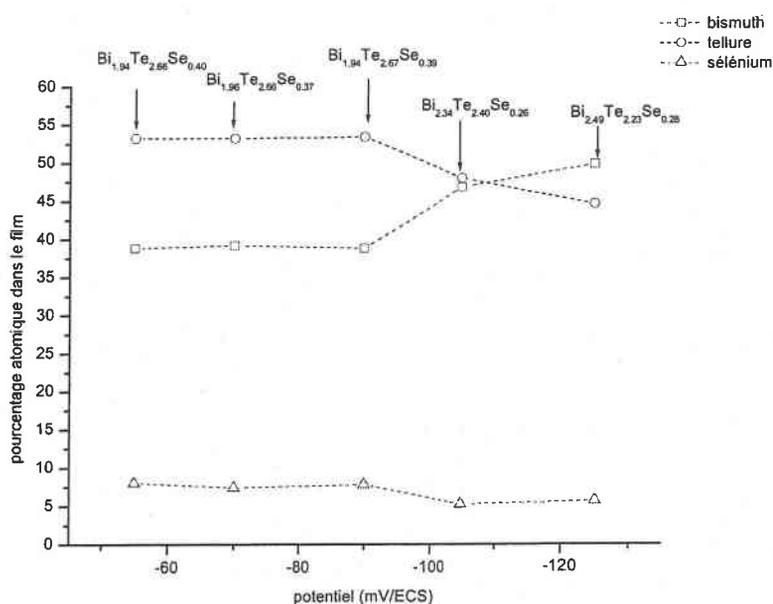


figure 11 : évolution du pourcentage atomique dans le film en fonction du potentiel imposé pour une solution de composition 60% Bi (2.10^{-2} M) – 36% Te ($1,2.10^{-2}$ M)– 4% Se ($1,3.10^{-3}$ M); $[Bi]/([Te+Se]) = 1,5$

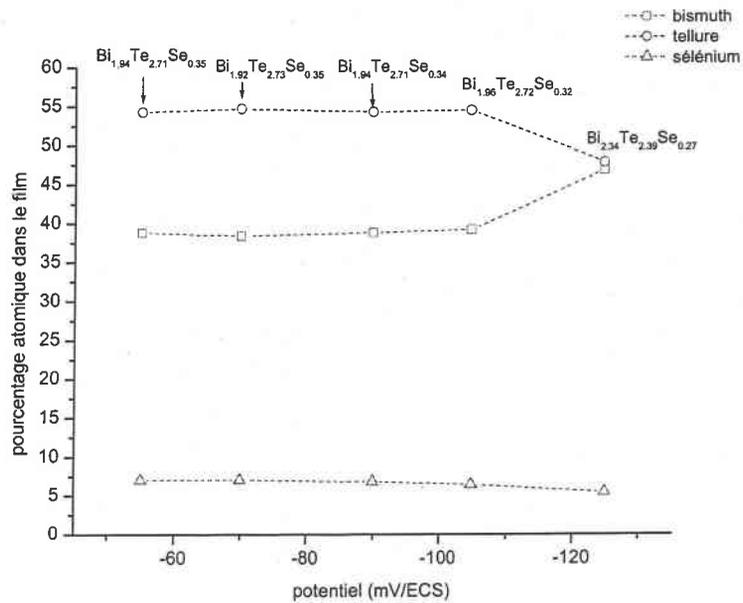


figure 12 : évolution du pourcentage atomique dans le film en fonction du potentiel imposé pour une solution de composition 55% Bi (2.10^{-2} M) – 41% Te ($1,5.10^{-2}$ M) – 4% Se ($1,4.10^{-3}$ M) ; $[Bi]/([Te+Se]) = 1,2$

c. Discussion

Les études effectuées en fonction du potentiel et des concentrations permettent de montrer qu'il est possible d'obtenir une large gamme de composés de stœchiométrie variable. En effet, que ce soient pour des concentrations de 10^{-2} M ou de 2.10^{-2} M, quand le potentiel imposé est de -55 mV, le composé électrodéposé est proche de la stœchiométrie voulue à savoir $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ et lorsque le potentiel appliqué diminue, les composés électrodéposés s'enrichissent en bismuth.

Nous constatons ainsi qu'il est possible de passer d'un composé présentant un déficit en bismuth à un composé riche en bismuth mais ce passage dépend à la fois de la composition de la solution et des concentrations des espèces (tableau 14). Ainsi, une augmentation de la concentration globale en ions présents dans l'électrolyte entraîne un déplacement du potentiel

où cette transition a été observée. Cette constatation a déjà été remarquée lors de l'étude effectuée sur les composés de tellure de bismuth.

solution	60% Bi - 4% Se -36% Te		55% Bi - 4% Se -41% Te	
$[\text{Bi}^{3+}]$ (M)	10^{-2}	2.10^{-2}	10^{-2}	2.10^{-2}
E (mV/ECS)	-60	-95	-70	-110

tableau 14 : position du potentiel limite où le composé obtenu est du $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ pour les deux solutions étudiées et pour deux concentrations différentes

La détermination des rendements faradiques effectuée par la prise de masse des composés électrodéposés montrent qu'ils sont de l'ordre de $100 \pm 2\%$ et ceci quelles que soient les solutions initiales et les concentrations, comme le montre les résultats obtenus pour une solution de composition de 60% Bi - 4% Se -36% Te (tableau 15).

potentiel (mV/ECS)	-55	-70	-90	-105	-125
$[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-2}\text{M}$	99	99,5	100	100	99
$[\text{Bi}^{3+}] = 2.10^{-2}\text{M}$	98	98,5	101	102	99

tableau 15 : rendement faradique obtenu pour les deux solutions de concentration différentes

Compte tenu des valeurs obtenues, la réaction envisagée à savoir l'électroformation directe d'alliages de type $\text{Bi}_{2\pm x}(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_{3\pm x}$ est effective.

C. Caractérisation des composés électrodéposés

Après avoir déterminé les conditions d'obtention des ternaires de composition choisie, les films minces électrodéposés ont été caractérisés d'un point de vue structure, texture, morphologie et rugosité.

a. Analyse cristallographique

L'analyse par diffraction des rayons X (en réflexion) réalisée directement sur tous les films minces électrodéposés, que ce soit à partir de solutions de concentrations 10^{-2} M ou 2.10^{-2} M, montre que les films minces sont monophasés et ont une structure cristalline parfaitement organisée et conforme à la maille hexagonale du tellurure de bismuth (figure 13). Les clichés présentés sur cette figure sont représentatifs de l'ensemble des composés électrodéposés et ceux ci mettent en évidence que, quelles que soient les conditions de déposition, les solutions et les concentrations utilisées, les intensités des raies ne sont pas respectées ce qui laissent supposer une croissance suivant une direction préférentielle, le plan $\{11.0\}$. Cette orientation a déjà été observée dans le cas des composés électrodéposés de tellurure de bismuth.

La totalité des raies et les d_{hkl} sont indexées en se référant aux fiches ASTM du Bi_2Te_3 (150863 ou 080027) et non du Bi_2Se_3 . En effet d'après le tableau 16, les d_{hkl} sont plus proches de celle du tellurure de bismuth.

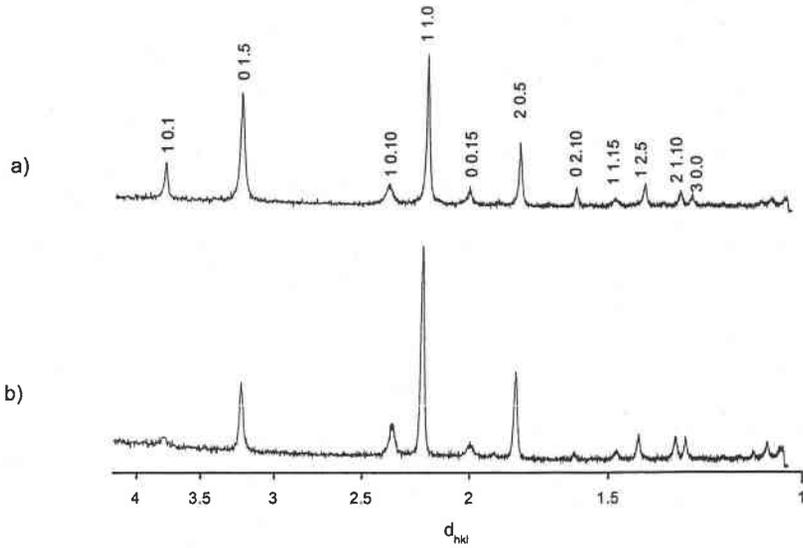


figure 13 : clichés de diffraction des rayons X obtenus à partir d'une solution contenant 55% Bi - 4% Se -41% Te

a) $[Bi^{3+}] = 2.10^{-2} M$, $E = -70 mV/ECS$ $Bi_{1.92}(Te_{0.89}Se_{0.11})_{3.08}$

b) $[Bi^{3+}] = 10^{-2} M$, $E = -125 mV/ECS$ $Bi_{2.25}(Te_{0.89}Se_{0.11})_{2.55}$

$d_{hkl} / \text{Å}$		h	k	l	d observé / Å
Bi_2Te_3	Bi_2Se_3				$Bi_{1.92}(Te_{0.89}Se_{0.12})_{3.08}$
3.767	3.559	1	0	1	3.742
3.222	3.040	1	0	5	3.194
2.376	2.238	1	0	10	2.352
2.192	2.070	1	1	0	2.183
2.013	1.900	1	1	6	1.999
1.812	1.710	2	0	5	1.805
1.611	1.519	2	0	10	1.601
1.490	1.403	1	1	15	1.476
1.397	1.319	2	1	5	1.391
1.298	1.224	2	1	10	1.291
1.266	1.195	3	0	0	1.262

tableau 16 : comparaison entre les valeurs de d_{hkl} du film mince électrodéposé à partir d'une solution contenant 55% Bi - 4% Se -41% Te, $[Bi^{3+}] = 2.10^{-2} M$, $E = -70 mV/ECS$ et les d_{hkl} des fiches ASTM de Bi_2Te_3 et de Bi_2Se_3

A partir des réflexions observées sur le diagramme de diffraction des rayons X et de leur indexation (h, k, l), les paramètres de la maille hexagonale des films minces sont déterminés (tableau 17). Dans tous les cas, pour des potentiels cathodiques croissants, le paramètre a_h augmente tandis que le paramètre c_h diminue.

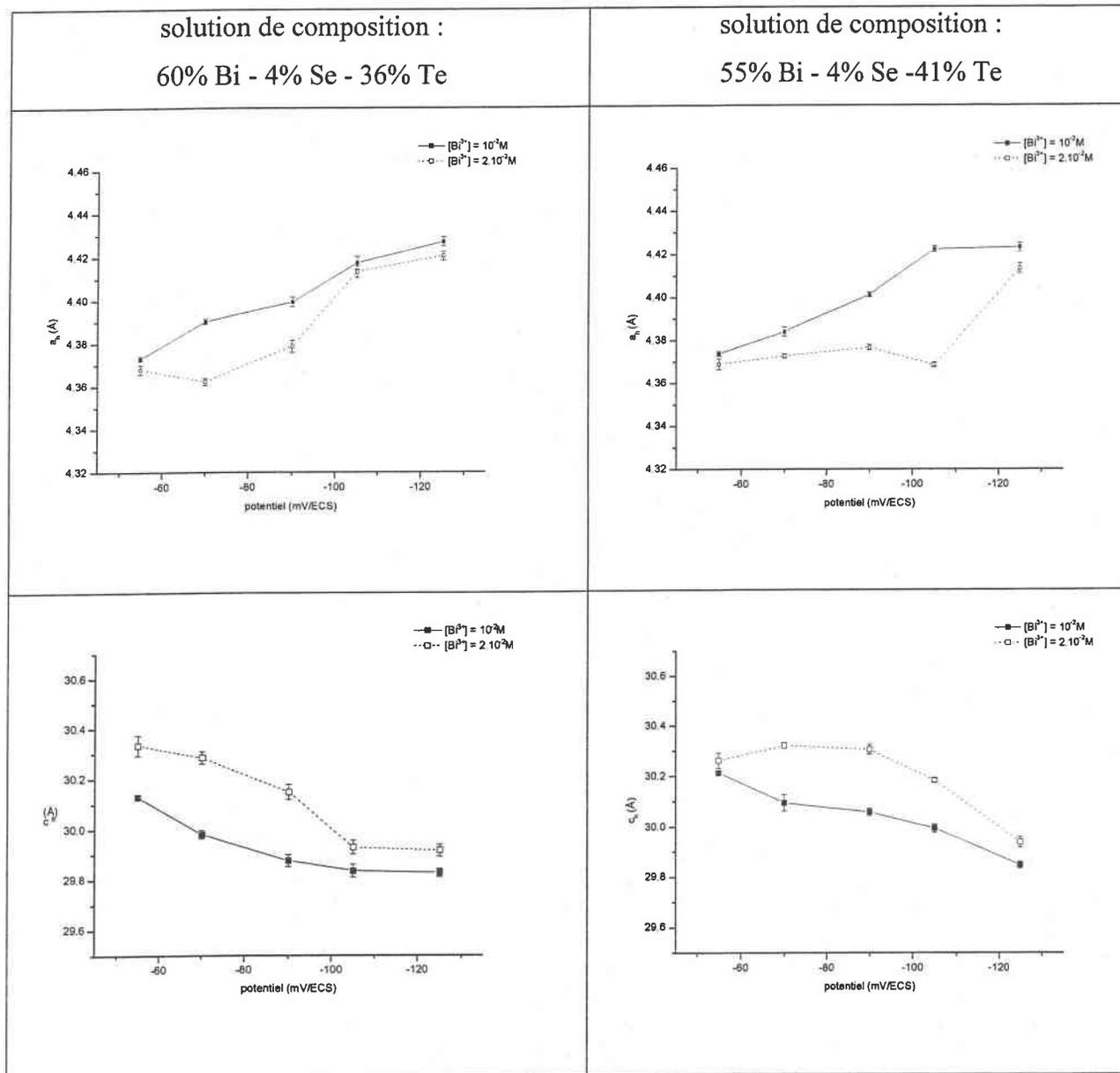


tableau 17 : évolution des paramètres de maille a_h et c_h en fonction du potentiel appliqué et des électrolytes

Cette évolution des paramètres de maille montre (par comparaison avec les résultats obtenus sur le binaire) que les films minces électrodéposés s'enrichissent en bismuth à partir d'un potentiel dépendant à la fois des électrolytes et des concentrations. Ces valeurs de potentiels sont les mêmes que celles obtenues lors du contrôle de la stœchiométrie.

b. Etude de la texture

L'étude par diffraction des rayons X menée sur tous les composés électrodéposés a montré que les intensités expérimentales des pics de diffraction laissent supposer la présence d'une croissance de dépôt selon une direction préférentielle. Pour chaque dépôt, quatre figures de pôles sont effectuées suivant les plans {10.10}, {11.0}, {10.5} et {20.5}.

Toutes les figures de pôles obtenues présentent des couronnes continues autour de la normale de l'échantillon, ce qui est caractéristique d'axes de fibres perpendiculaires à la surface du support.

Concernant les solutions de concentration de 10^{-2} M, l'analyse de la texture confirme les résultats obtenus à partir de l'étude de diffraction des RX à savoir, la présence d'une orientation préférentielle suivant le plan {11.0} et ceci quel que soit le potentiel imposé, comme le montre la figure 14 obtenue à partir d'une solution contenant 55% Bi - 4% Se - 41% Te à un potentiel de -105 mV/ECS.

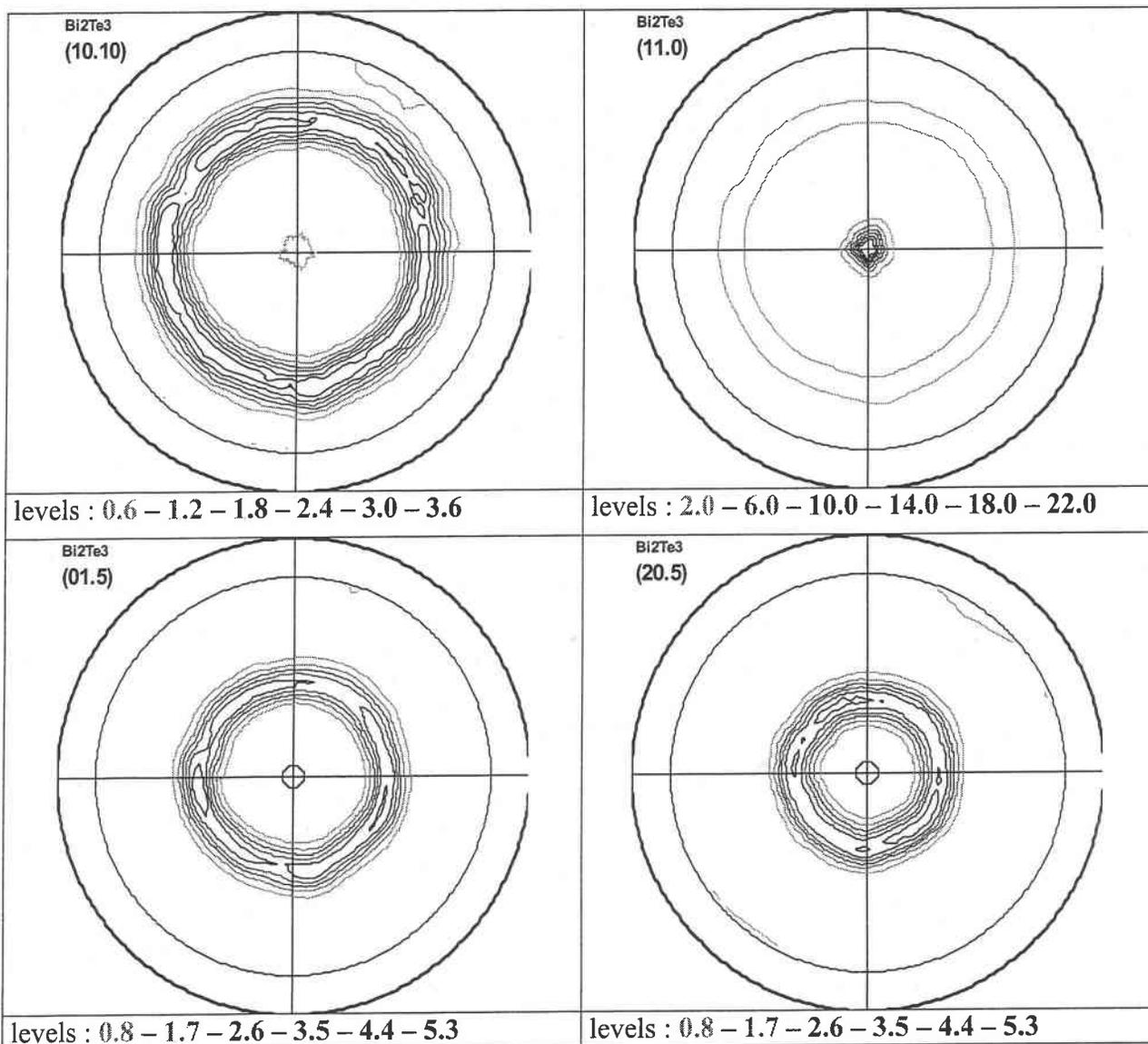


figure 14 : figure de pôles obtenue pour un composé électrodéposé à partir d'un électrolyte contenant 55% Bi (10^{-2} M) – 41% Te ($7,5 \cdot 10^{-3}$ M) – 4% Se ($7,3 \cdot 10^{-4}$ M) et à un potentiel de -105 mV/ECS

Pour les solutions deux fois plus concentrées, nous constatons une différence entre les deux électrolytes utilisés. En effet, l'analyse de la texture réalisée, sur un film mince électrodéposé à un potentiel de -125 mV et avec une solution contenant 55% Bi - 4% Se - 41% Te, montre la présence de deux orientations préférentielles suivant les plans {11.0} et {10.10} (figure 15).

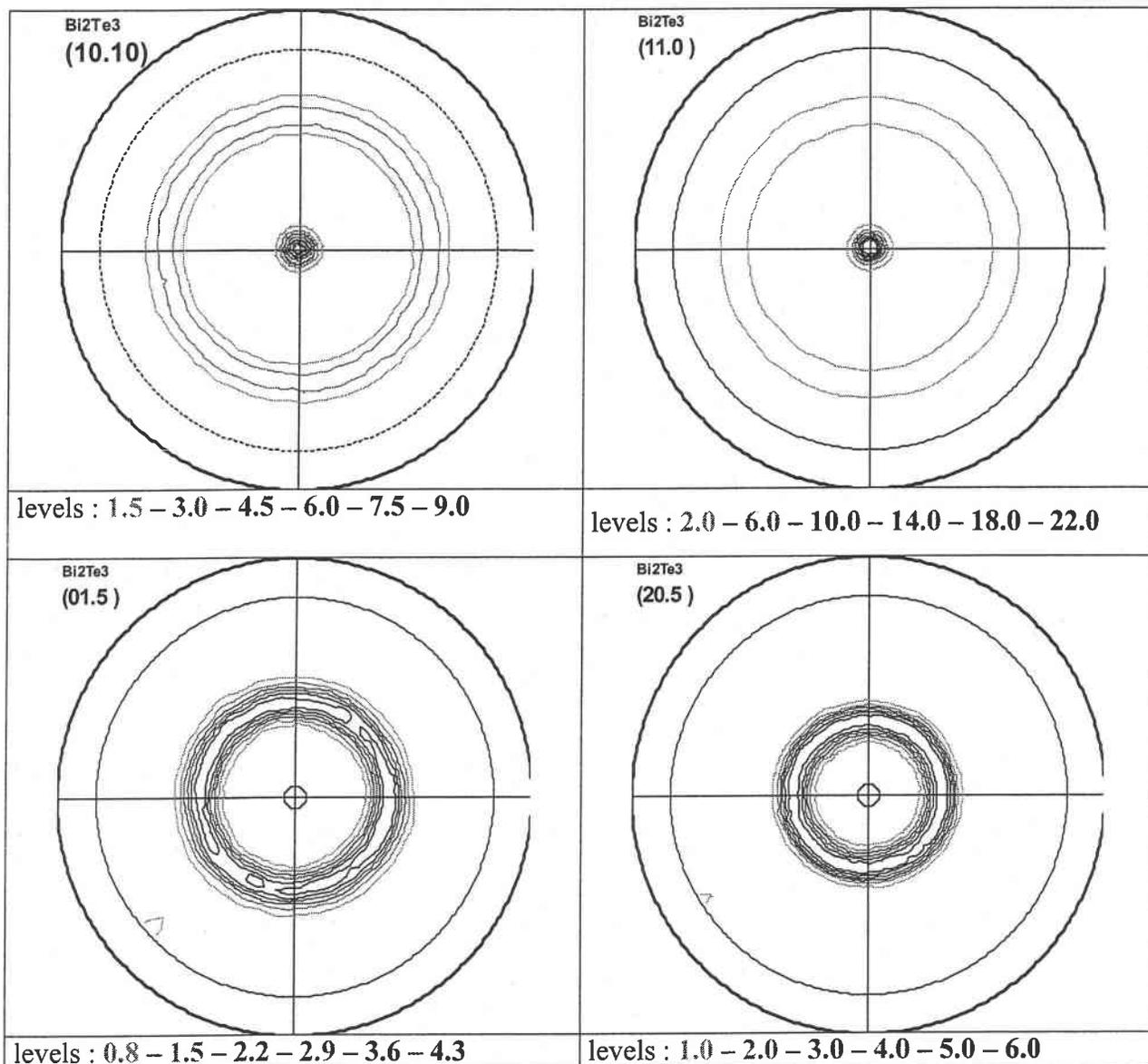


figure 15 : figures de pôles obtenues pour un composé électrodéposé à partir d'un électrolyte contenant 55% Bi ($2 \cdot 10^{-2}$ M) – 41% Te ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) – 4% Se ($1,4 \cdot 10^{-3}$ M) et à un potentiel de -125 mV/ECS

L'analyse effectuée sur la seconde solution de composition 60% Bi – 36% Te – 4% Se, au même potentiel, met en évidence la présence la présence de deux orientations préférentielles suivant les plans {11.0} et {20.5} (figure 16).

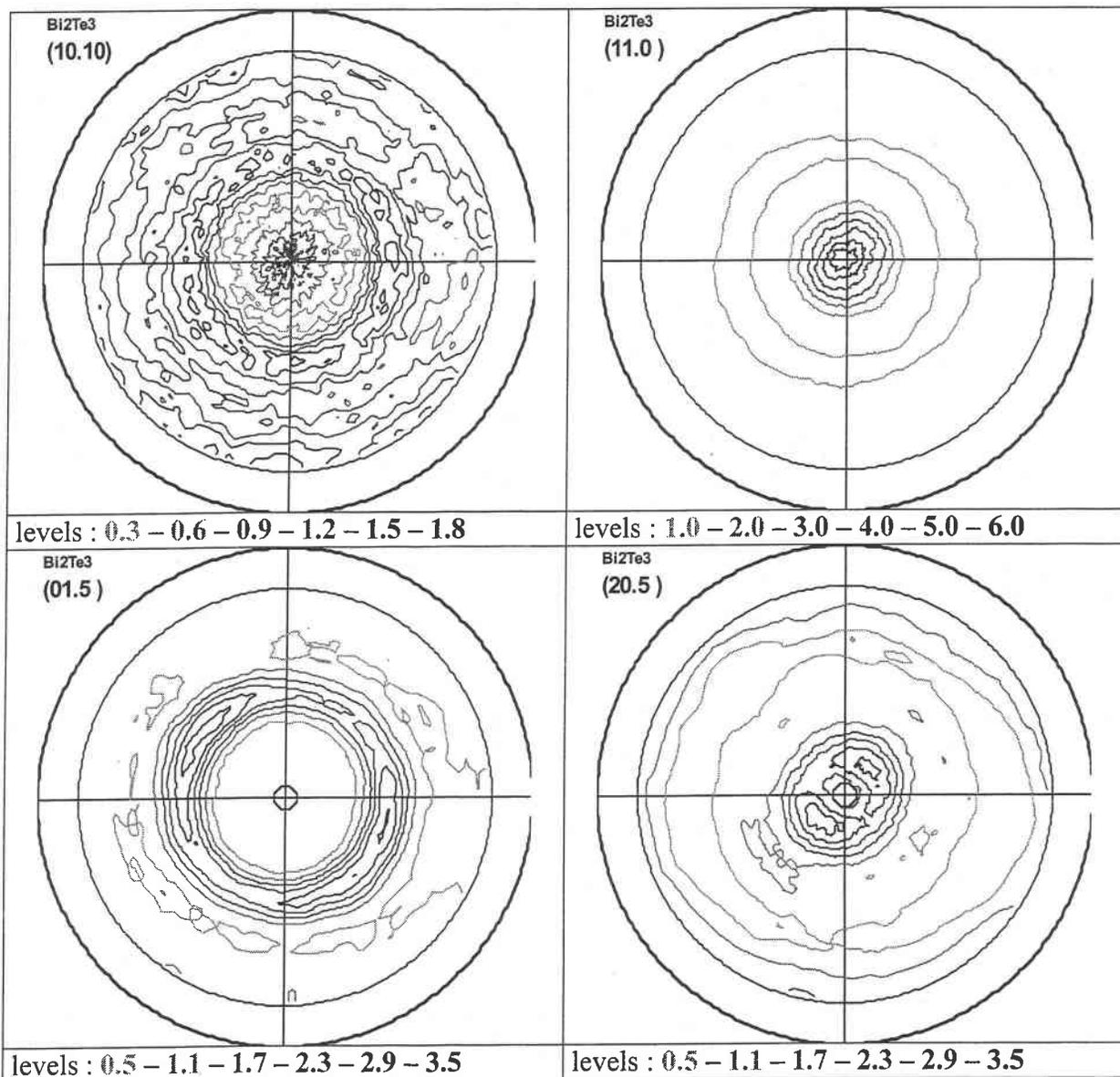


figure 16 : figures de pôles obtenue pour un composé électrodéposé à partir d'un électrolyte contenant 60% Bi ($2 \cdot 10^{-2}$ M) – 36% Te ($1,2 \cdot 10^{-2}$ M)– 4% Se ($1,3 \cdot 10^{-3}$ M) et à un potentiel de -125 mV/ECS

En résumé, la composition de l'électrolyte, les concentrations ainsi que le potentiel de déposition influent sur la texture des composés (tableau 18).

	60% Bi - 4% Se -36% Te		55% Bi - 4% Se -41% Te	
$[Bi^{3+}]$ M	10^{-2}	2.10^{-2}	10^{-2}	2.10^{-2}
$0 > E_{\text{dépôt}} > -125$ mV		{11.0}		{11.0}
$E_{\text{dépôt}} = -125$ mV	{11.0}	{11.0} et {20.5}	{11.0}	{11.0} et {10.10}

tableau 18 : récapitulatif des différentes textures observées en fonction des conditions chimiques et électrochimiques

Quels que soient la composition de l'électrolyte et les potentiels de dépôt appliqués, pour des concentrations de 10^{-2} M en bismuth, la texture observée est toujours suivant le plan {11.0}.

Pour des solutions deux fois plus concentrées et dans le cas de la solution contenant 55% Bi - 4% Se -41% Te, nous constatons les mêmes textures que dans le cas du binaire à savoir, pour des potentiels imposés compris entre 0 et -125 mV/ECS, la présence d'une seule orientation préférentielle suivant le plan {11.0} et pour des potentiels de -125 mV la présence de deux orientations suivant les plans {11.0} et {10.10}. Il en est de même pour la solution contenant 60% Bi - 4% Se -36% sauf qu'une nouvelle orientation préférentielle suivant le plan {20.5} est présente en même temps que l'orientation suivant le plan {11.0} à un potentiel de -125 mV/ECS.

c. Etude morphologique

L'étude morphologique des films minces électrodéposés pendant un temps de 2 heures montre que la surface est totalement recouverte d'un agglomérat de nodules (tableau 19) contrairement aux composés binaires où la surface était recouverte d'un agglomérat d'aiguilles. Toutefois la taille des nodules semble dépendante des conditions de synthèse.

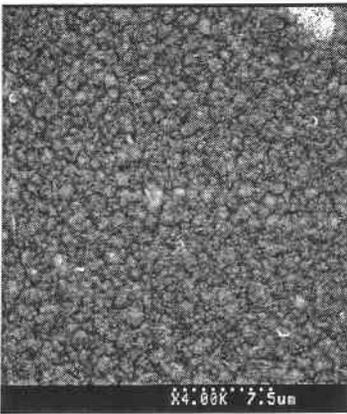
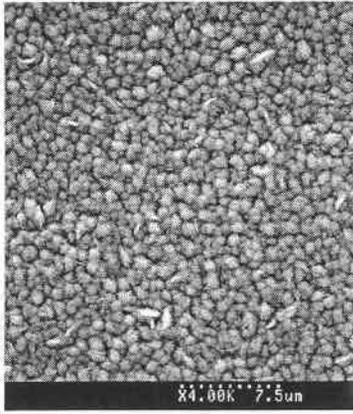
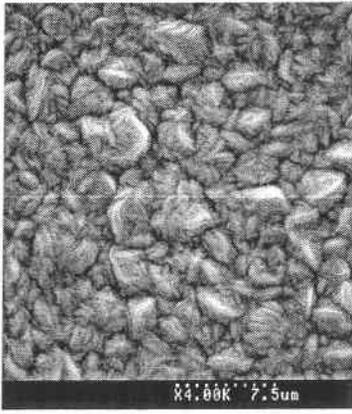
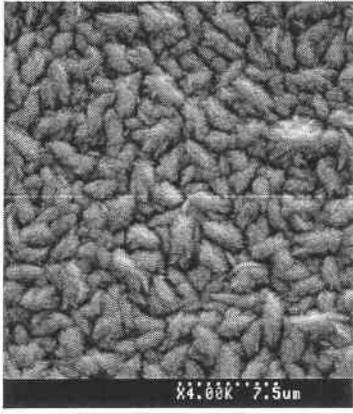
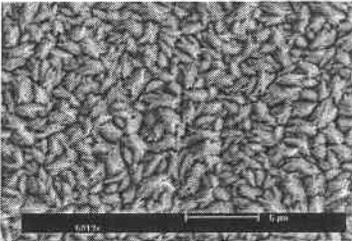
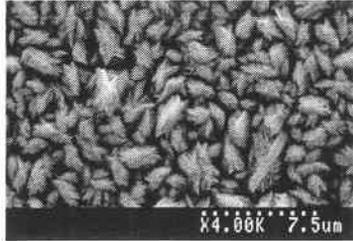
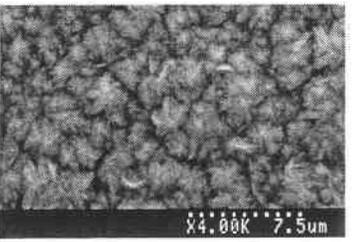
Solutions	[Bi ³⁺]	Bi _{1.98} (Te _{0.87} Se _{0.13}) _{3.02}	Bi _{2.09} (Te _{0.90} Se _{0.10}) _{2.91}
60% Bi – 4%Se – 36% Te	10 ⁻² M		
	2.10 ⁻² M		
55% Bi – 4%Se – 41% Te	10 ⁻² M		
	2.10 ⁻² M		

tableau 19 : morphologie des films minces électrodéposés de stœchiométrie Bi_{1.98}(Te_{0.87}Se_{0.13})_{3.02} et Bi_{2.09}(Te_{0.90}Se_{0.10})_{2.91} en fonction de la composition de la solution et des concentrations

L'épaisseur des composés électrodéposés à partir d'une solution contenant 60% Bi – 36% Te – 4% Se a été déterminée par Microscope Electronique à Balayage en tournant le porte échantillon d'un angle de 90° (tableau 20). L'épaisseur des composés obtenus, pour des concentrations de 10^{-2} M, est de 3 μm lorsque le composé est de la forme $\text{Bi}_{1.98}(\text{Te}_{0.87}\text{Se}_{0.13})_{3.02}$ et de 6 μm pour un composé de type $\text{Bi}_{2.09}(\text{Te}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_{2.91}$. Dans le cas d'une solution deux fois plus concentrée les épaisseurs sont respectivement de 3 μm et 12 μm conduisant respectivement à des vitesses de déposition de 1,5 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 6 $\mu\text{m}/\text{h}$. Nous pouvons remarquer que pour un composé de stœchiométrie $\text{Bi}_{1.98}(\text{Te}_{0.87}\text{Se}_{0.13})_{3.02}$, l'épaisseur du dépôt semble la même mais le dépôt est toutefois beaucoup plus compact lorsqu'il est obtenu à partir d'une solution deux fois plus concentrée.

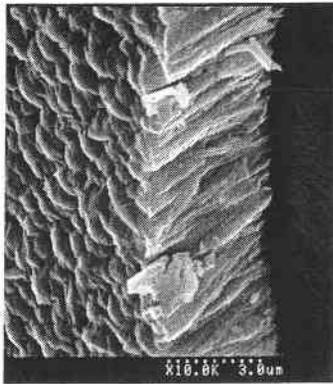
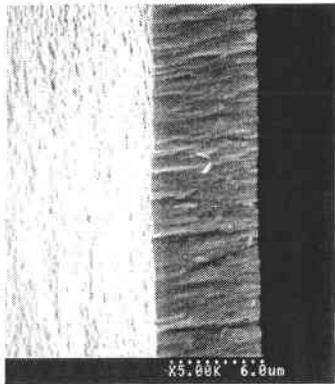
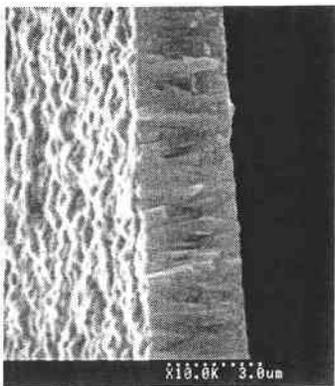
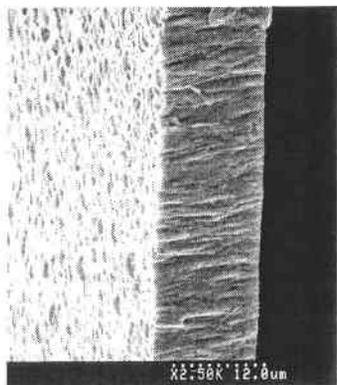
Concentrations	$\text{Bi}_{1.98}(\text{Te}_{0.87}\text{Se}_{0.13})_{3.02}$	$\text{Bi}_{2.09}(\text{Te}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_{2.91}$
10^{-2}M	 <p>épaisseur ~ 3 μm, E = -55 mV/ECS</p>	 <p>épaisseur ~ 6 μm, E = -70 mV/ECS</p>
2.10^{-2}M	 <p>épaisseur ~ 3 μm, E = -55 mV/ECS</p>	 <p>épaisseur ~ 12 μm, E = -105 mV/ECS</p>

tableau 20 : représentation de l'épaisseur des dépôts obtenue par Microscope Electronique à Balayage

De plus, l'analyse de la rugosité RMS de deux films minces électrodéposés a été effectuée par microscopie à force atomique (tableau 21). Dans le cas où le composé est obtenu à partir d'une solution de concentration 10^{-2} M et à un potentiel de -55 mV/ECS avec une solution contenant 60% Bi – 4% Se – 36% Te, la rugosité est très faible, de l'ordre de 90 nm tandis que dans le cas où le composé est obtenu à un potentiel de -90 mV/ECS avec la solution contenant 55% Bi – 4% Se – 41% Te à 10^{-2} M, la RMS est de l'ordre de 220 nm.

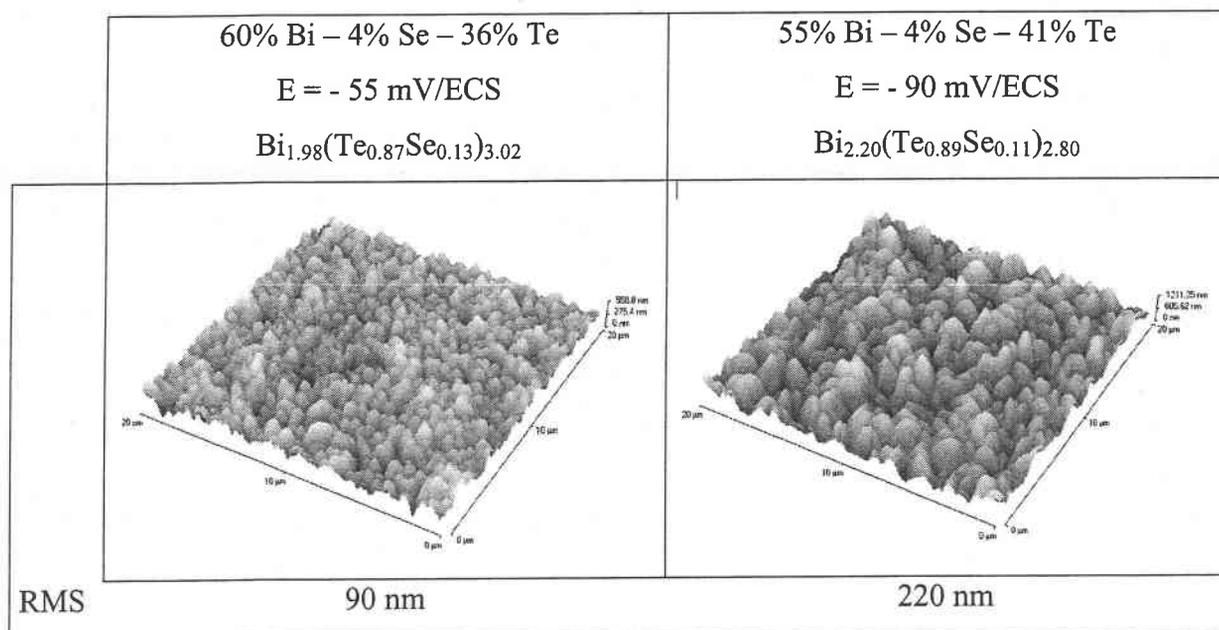


tableau 21 : images par AFM de deux composés électrodéposés à partir d'une solution de concentration 10^{-2} M

Ces résultats mettent en évidence que lorsque le composé s'enrichit en bismuth sa structure devient plus rugueuse.

D. Détermination du type de conductivité

L'IPM a effectué des mesures de coefficient Seebeck sur quatre échantillons électrodéposés à partir des deux électrolytes contenant 60% Bi – 36% Te – 4% Se et 55% Bi – 41% Te – 4% Se conduisant à des composés de stœchiométrie différente. Ainsi, d'après le tableau 22, les coefficients Seebeck obtenus pour des composés électrodéposés à des

potentiels de - 55 mV et conduisant à l'obtention d'un ternaire de formule $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{2,6}\text{Se}_{0,5}$ sont d'environ $-70 \mu\text{V.K}^{-1}$. Les composés électrodéposés sont donc de type n. Le changement de stœchiométrie et notamment l'augmentation du pourcentage atomique en bismuth conduit à la diminution de ce coefficient qui atteint des valeurs de $-40 \mu\text{V.K}^{-1}$, phénomène déjà observé lors de l'étude sur le composé binaire.

De plus les stœchiométries, déterminées par MEB muni d'un spectrophotomètre EDX, par l'IPM de Freiburg sont en accord avec les analyses effectuées par microsonde (tableau 22).

électrolyte de départ	$[\text{Bi}^{3+}]$	E dépôt (mV/ECS)	analyse EDX par IPM	analyse microsonde par LEM	α ($\mu\text{V.K}^{-1}$)
60% Bi – 36% Te – 4% Se	2.10^{-2}	-55	$\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{2,6}\text{Se}_{0,5}$	$\text{Bi}_{1,94}\text{Te}_{2,67}\text{Se}_{0,39}$	-72
60% Bi – 36% Te – 4% Se	2.10^{-2}	-55	$\text{Bi}_{1,98}\text{Te}_{2,55}\text{Se}_{0,47}$		-70
55% Bi – 41% Te – 4% Se	10^{-2}	-90	$\text{Bi}_{2,20}\text{Te}_{2,40}\text{Se}_{0,40}$	$\text{Bi}_{2,20}\text{Te}_{2,49}\text{Se}_{0,31}$	-40
55% Bi – 41% Te – 4% Se	10^{-2}	-90	$\text{Bi}_{2,33}\text{Te}_{2,39}\text{Se}_{0,30}$		-40

tableau 22 : mesure du coefficient Seebeck, effectuée par l'IPM, pour 4 composés électrodéposés à partir de deux électrolytes contenant 60% Bi – 36% Te – 4% Se et 55% Bi – 41% Te – 4% Se et à deux potentiels différents

E. Conclusion

L'étude analytique a montré la possibilité d'électrodéposer un composé monophasé pour des potentiels compris entre 0 et -170 mV/ECS . L'utilisation de la méthodologie des plans d'expérience a permis, en un nombre réduit d'essais, de définir les conditions chimiques et électrochimiques conduisant à un composé de stœchiométrie recherchée : $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$. Ainsi deux solutions ont permis d'approcher cette stœchiométrie, soit une solution contenant 60% Bi (10^{-2} M) – 36% Te (6.10^{-3} M) – 4% Se ($6,7.10^{-4} \text{ M}$) ou soit une solution contenant 55% Bi (10^{-2} M) – 41% Te ($7,5.10^{-3} \text{ M}$) – 4% Se ($7,3.10^{-4} \text{ M}$). Les différentes analyses effectuées sur ces deux solutions ont prouvé que la stœchiométrie des composés électrodéposés est

dépendante des conditions électrochimiques et des concentrations. Toutefois, pour une solution deux fois plus concentrée, l'analyse de la stœchiométrie révèle une large gamme de potentiel pour laquelle la stœchiométrie est stable.

L'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence que tous les composés électrodéposés sont monophasés et possèdent une structure cristalline bien définie et isotype à celle du tellure de bismuth. L'évolution des paramètres de maille montre aussi que quelles que soient les solutions et les concentrations utilisées, le paramètre a_h augmente lors de l'application d'un potentiel cathodique croissant alors que le paramètre c_h diminue ou stagne. L'étude de la texture, a permis de confirmer la présence d'une orientation préférentielle suivant le plan $\{11.0\}$ mais cette orientation est couplée à une autre orientation lorsque le potentiel appliqué est de -125 mV/ECS. Dans le cas d'une solution contenant 60% Bi - 4% Se - 36% Te l'orientation supplémentaire est suivant le plan $\{10.10\}$ et dans l'autre c'est le plan $\{20.5\}$. L'étude morphologique démontre que l'aspect des films minces est relativement constant quelles que soient les conditions de synthèse. L'étude par microscopie à force atomique effectuée sur les films obtenus montre que la rugosité des films est très faible.

Connaissant les conditions chimiques permettant l'obtention de composés ternaires de la forme $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ en mode potentiostatique, nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'un mode galvanostatique car ce protocole est plus facilement transférable au niveau industriel.

III. Synthèse en mode galvanostatique

Les deux solutions étudiées sont celles déterminées par le plan d'expérience à savoir : la solution contenant 60% Bi - 4% Se - 36% Te et celle contenant 55% Bi - 4% Se - 41% Te. Dans une première étape nous avons étudié l'influence de la densité de courant sur le pourcentage atomique dans la cellule de Hull puis l'étude a été effectuée sur une cellule de petite surface de 2 cm^2 .

A. Etude en cellule de Hull

Cette technique décrite dans le chapitre III, permet d'étudier simultanément l'application de différentes densités de courant sur la composition des films. Nous avons choisi de mener ces expériences sur des solutions de concentration de 2.10^{-2} M en bismuth car cette concentration a permis d'obtenir en mode potentiostatique des composés dont la stœchiométrie était stable sur une large gamme de potentiel. L'anode est une plaque en carbone vitreux tandis que la cathode est constituée d'acier inoxydable.

Le premier cas traité est celui où l'électrolyte est constitué de 60% Bi – 36% Te – 4% Se et l'expérimentation est menée en imposant à la cathode un courant de - 0,1 A pendant 35 minutes. Le dépôt obtenu est gris perle d'aspect métallique et correspond à une densité de courant comprise entre - 0,017 et - 0,554 A.dm⁻² sur lequel nous avons effectué des mesures de stœchiométrie (figure 17).

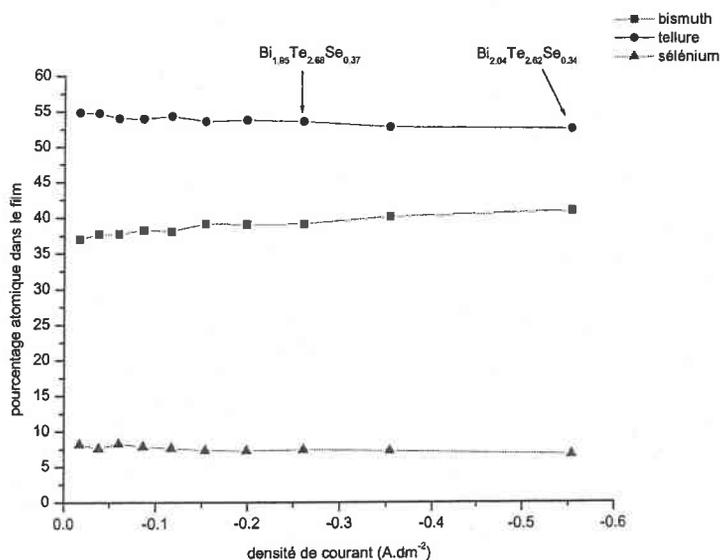


figure 17 : évolution de la stœchiométrie en fonction de la densité de courant appliquée pour un électrolyte contenant 60% Bi (2.10^{-2} M) – 36% Te ($1,2.10^{-2}$ M) – 4% Se ($1,3.10^{-3}$ M), $i_{imp} = - 0,1$ A ; $t = 35$ min

Le deuxième cas est celui où la composition de l'électrolyte est de 55% Bi – 41% Te – 4% Se. En appliquant à la cathode la même intensité qu'auparavant (-0,1 A) pendant 35 min, nous avons pu constater que le dépôt obtenu n'était pas couvrant sur toute la plaque. Ainsi nous avons décidé d'appliquer un courant de -0,2 A pendant un temps de 15 min. Le dépôt

obtenu est de couleur gris perle et les résultats des analyses microsondes sont présentés sur la figure 18.

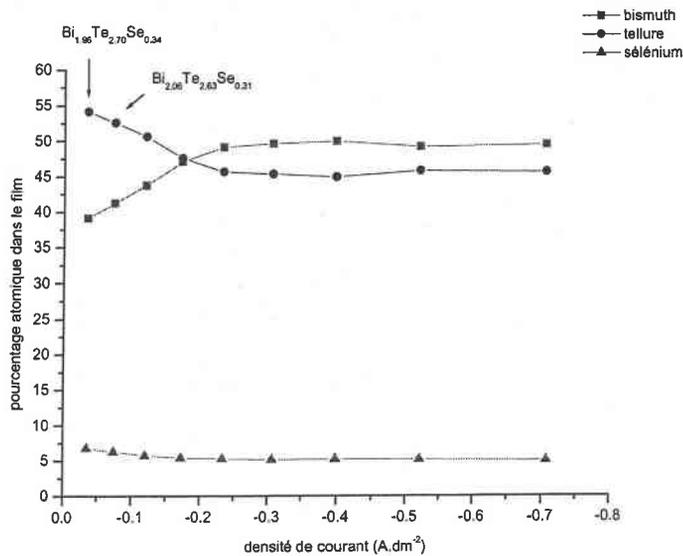


figure 18 : évolution de la stœchiométrie en fonction de la densité de courant appliquée pour un électrolyte contenant 55% Bi (2.10^{-2} M) – 41% Te ($1,5.10^{-2}$ M) – 4% Se ($1,4.10^{-3}$ M) , $i_{imp} = - 0,2$ A, $t = 15$ min

Une augmentation de la densité de courant appliquée entraîne une diminution du pourcentage atomique en tellure et sélénium et une augmentation de celui en bismuth. D’après ces résultats, il est possible de passer d’un composé présentant un déficit en bismuth à un composé présentant un excès en bismuth, à une densité de courant de -0.35 A.dm⁻² pour un électrolyte de composition 60% Bi (2.10^{-2} M) – 36% Te ($1,2.10^{-2}$ M) – 4% Se ($1,3.10^{-3}$ M) et à une densité de courant de $- 0,05$ A.dm² pour une solution de composition 55% Bi (2.10^{-2} M) – 41% Te ($1,5.10^{-2}$ M) – 4% Se ($1,4.10^{-3}$ M). L’étude dans une cellule d’électrodéposition de 2 cm² de surface a été envisagée.

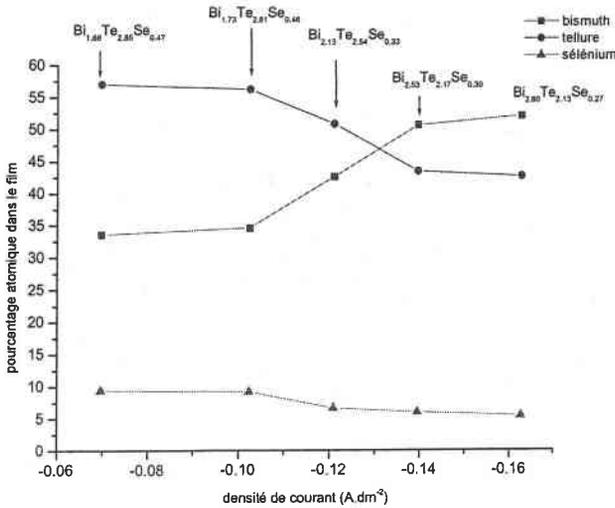
B. Influence de la densité de courant et de la concentration

L’influence de la densité de courant sur le pourcentage atomique des composés électrodéposés à partir de solutions contenant 60% Bi - 4% Se - 36% et 55% Bi– 41% Te –

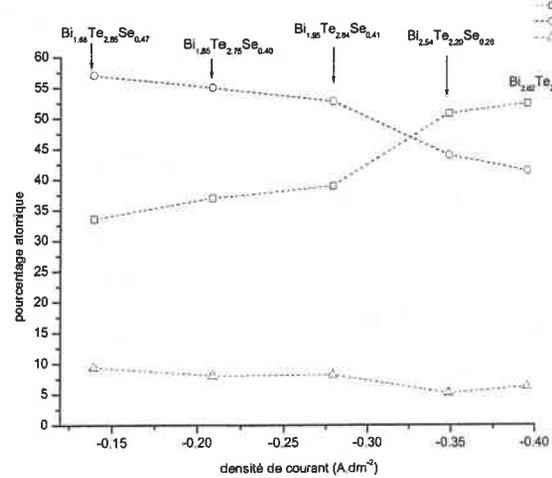
4% Se à des concentrations de 10^{-2} M et de 2.10^{-2} M en bismuth est représentée sur la figure 19. Les résultats confirment que le pourcentage atomique en bismuth augmente tandis que celui en tellure et sélénium diminue quand la densité de courant appliquée augmente.

60% Bi - 4% Se - 36%

10^{-2} M - $6,7.10^{-4}$ M - 6.10^{-3} M

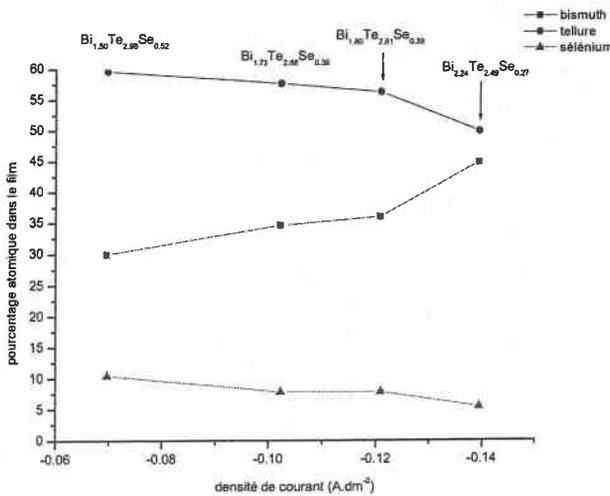


2.10^{-2} M - $1,2.10^{-2}$ M - $1,3.10^{-3}$ M



55% Bi - 41% Te - 4% Se

10^{-2} M - $7,3.10^{-4}$ M - $7,5.10^{-3}$ M



2.10^{-2} M - $1,5.10^{-2}$ M - $1,4.10^{-3}$ M

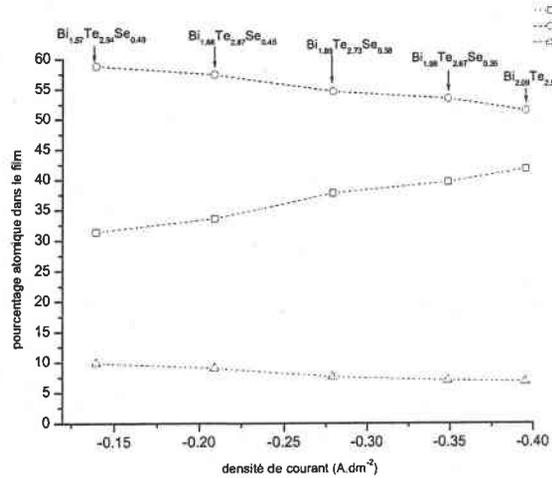


figure 19 : évolution du pourcentage atomique de bismuth, tellure et sélénium en fonction de la densité de courant appliquée pour des électrolyte de composition 60% Bi - 36% Te - 4% Se et 55% Bi - 41% Te - 4% Se à des concentrations de 10^{-2} M et 2.10^{-2} M

Ainsi, il est possible d'obtenir une série de composés en jouant sur les densités de courant à appliquer et les électrolytes. Nous pouvons également voir, la possibilité de passer d'un composé ayant un déficit en bismuth à un composé présentant un excès en bismuth par rapport aux chalcogènes et que cette transition dépend à la fois des électrolytes et des concentrations (tableau 23). Plus la solution est concentrée et plus les densités de courant sont cathodiques.

solution	60% Bi - 4% Se -36% Te		55% Bi - 4% Se -41% Te	
[Bi ³⁺] (M)	10 ⁻²	2.10 ⁻²	10 ⁻²	2.10 ⁻²
j (A.dm ⁻²)	- 0,11	- 0,29	- 0,13	- 0,36

tableau 23 : densité de courant limite pour obtenir un composé de type Bi_{2-x}(Te_{0,9}Se_{0,1})_{3+x} en fonction des compositions de solution et des concentrations

C. Etude cristallographique

Le cliché de diffraction des rayons X relatif à un composé obtenu à partir d'une solution de composition de 55% Bi (10⁻² M) – 41% Te (7,5.10⁻³ M) – 4% Se (7,3.10⁻⁴ M) et pour une densité de courant de – 0.10 A.dm⁻² est représentatif de l'ensemble des films électrodéposés (figure 20). Ce cliché montre que le ternaire obtenu, par voie galvanostatique, est monophasé et a une structure cristalline bien définie et semblable à celle du tellure de bismuth.

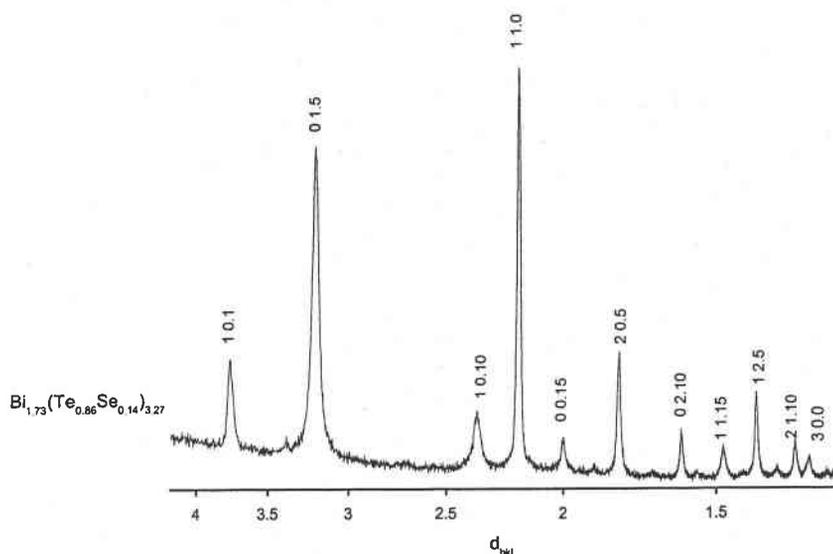


figure 20 : cliché d'un composé électrodéposé à une densité de courant de 0.12 A.dm^{-2} à partir d'une solution de concentration de 55% Bi (10^{-2} M) – 41% Te ($7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) – 4% Se ($7,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

La détermination des paramètres de maille (tableau 24) montre que quelles que soient les concentrations, le paramètre a_h augmente quand la densité de courant appliquée augmente tandis que le paramètre c_h diminue. Cependant cette évolution des paramètres est moins régulière que celle obtenue lors de l'étude en mode potentiostatique, principalement pour le paramètre c_h

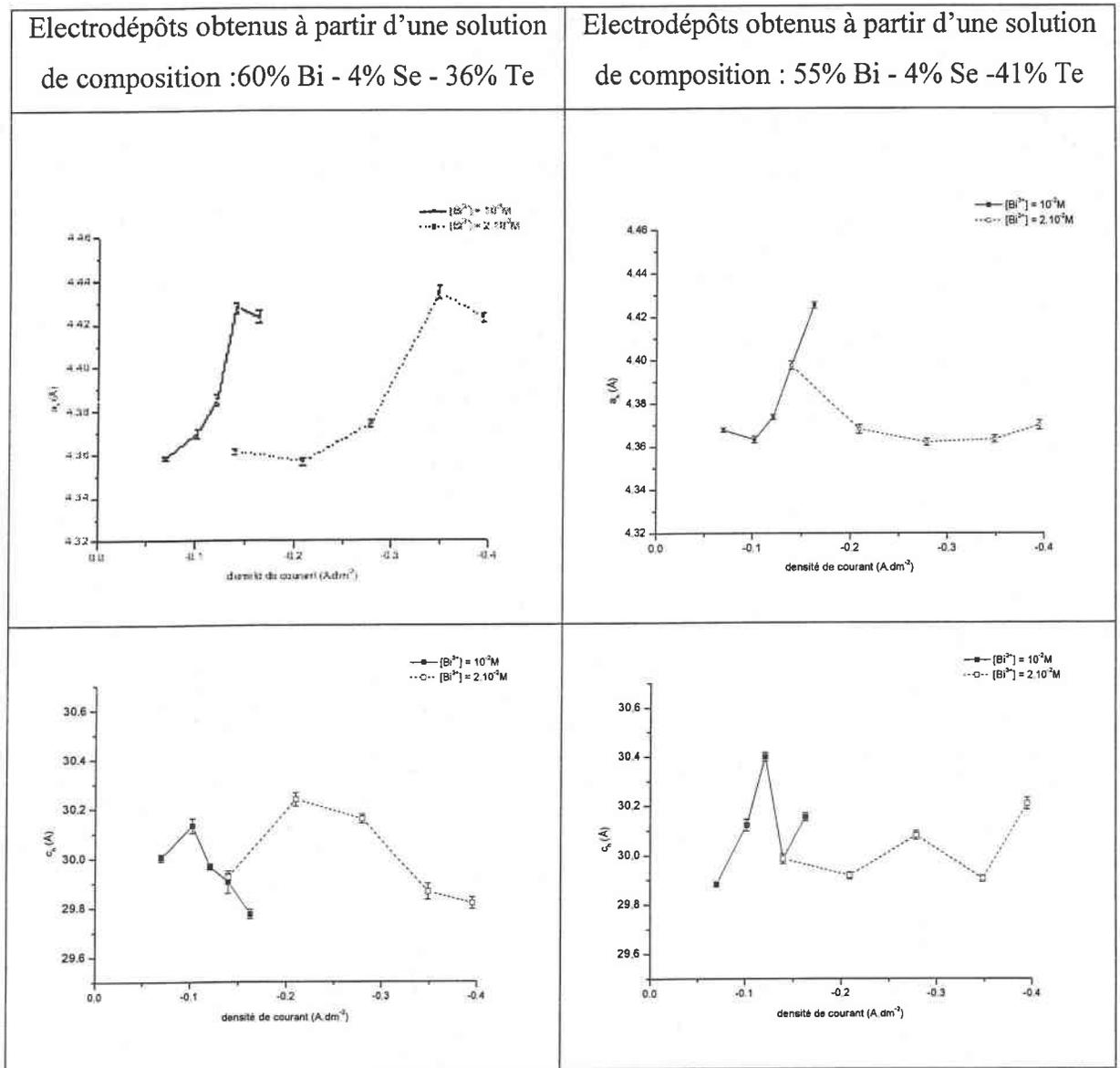


tableau 24 : évolution des paramètres de maille en fonction des densités de courant appliquées et en fonction des compositions des solutions

D. Etude de la texture

L'étude de la texture effectuée sur les échantillons électrodépôtés montre la présence de l'orientation préférentielle suivant le plan {11.0} pour des concentrations de 10^{-2} M et ceci quels que soient l'électrolyte utilisé et les densités de courant appliquées, comme le montre la figure 21 obtenue pour un composé électrodépôté à une densité de courant de $-0,14 \text{ A.dm}^{-2}$ et à partir d'une solution constituée de 55% Bi (10^{-2} M) – 41% Te – 4% Se.

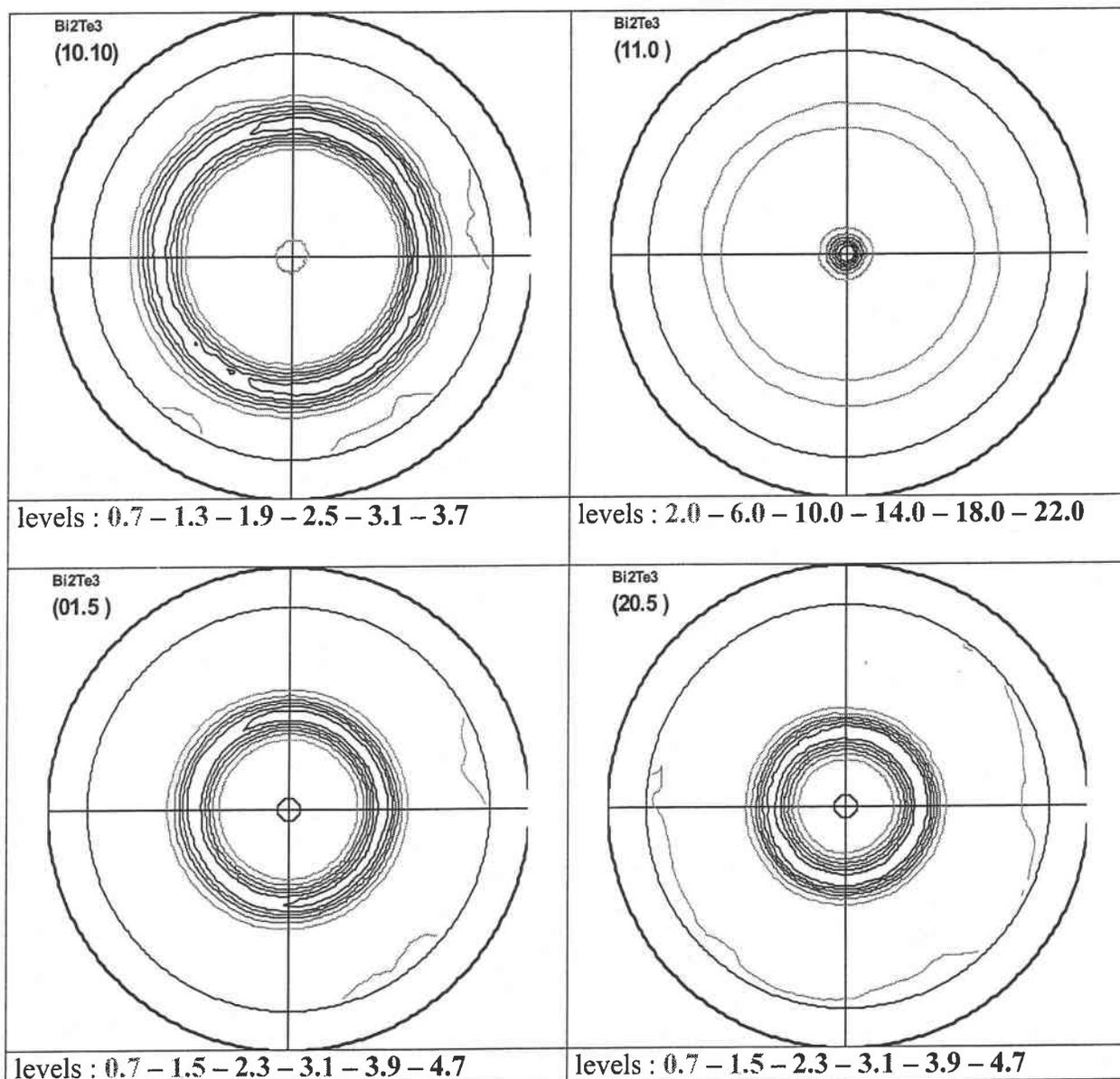


figure 21 : figures de pôles obtenues d'un dépôt obtenu à partir d'une solution de composition 55% Bi (10^{-2} M) – 41% Te – 4% Se et $j = -0,14 \text{ A.dm}^{-2}$

Cependant, pour des solutions deux fois plus concentrées nous constatons d'une part la présence de l'orientation préférentielle suivant le plan {11.0} et d'autre part l'apparition d'une nouvelle orientation préférentielle, suivant le plan {20.5} (figure 22) et ceci quels que soient les électrolytes utilisés pour des densités de courant supérieures à $-0,35 \text{ A.dm}^{-2}$.

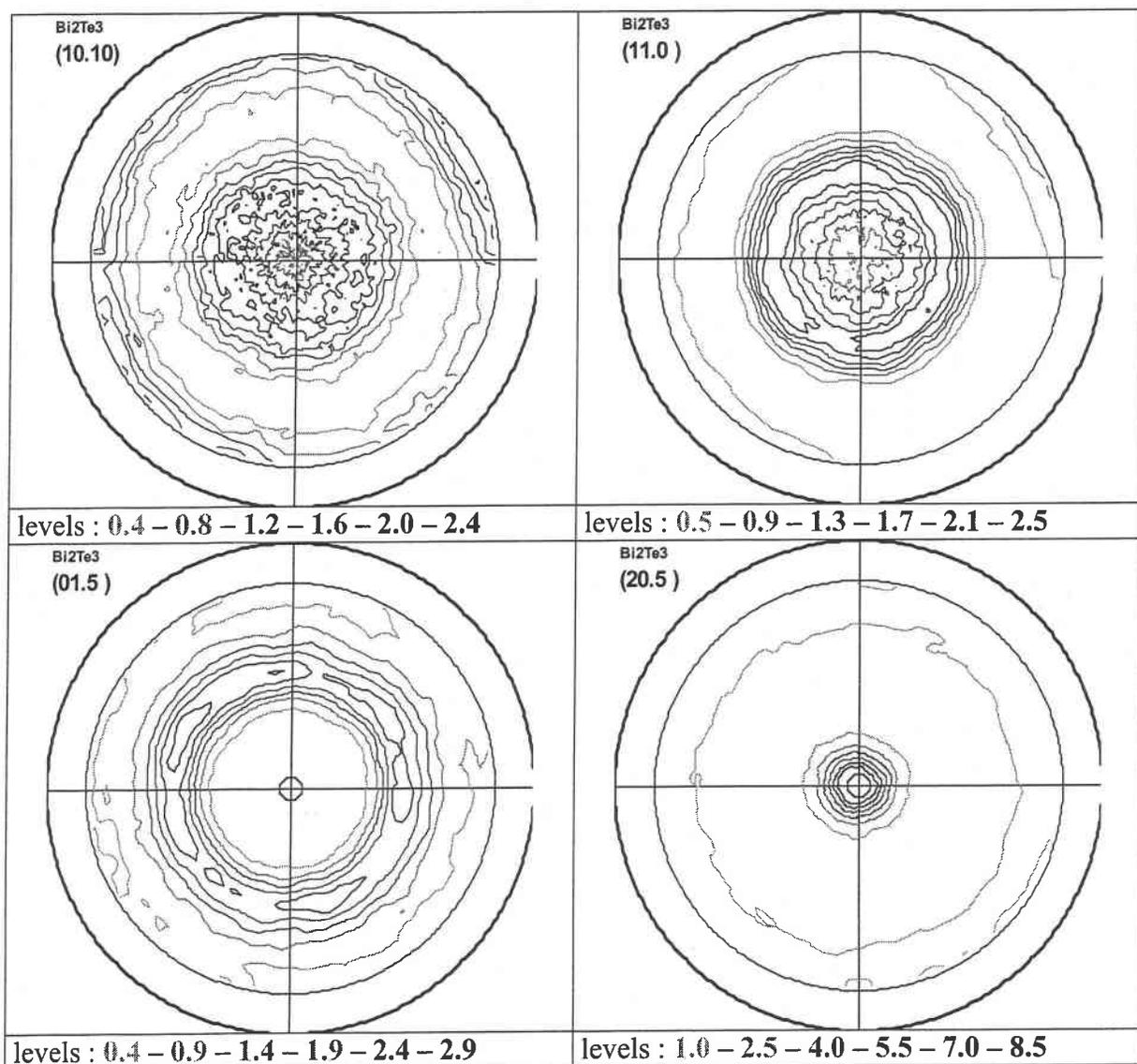


figure 22 : figures de pôles d'un dépôt obtenu à partir d'une solution de composition 60% Bi (2.10^{-2} M) – 36% Te – 4% Se et $j = - 0,35 \text{ A.dm}^{-2}$

Le tableau 25 récapitule les textures observées des films minces électrodéposés.

	60% Bi - 4% Se -36% Te		55% Bi - 4% Se -41% Te	
$[Bi^{3+}]$	$10^{-2} M$	$2.10^{-2} M$	$10^{-2} M$	$2.10^{-2} M$
$j > -0,16 A.dm^{-2}$	{11.0}	{11.0}	{11.0}	{11.0}
$-0,35 < j < -0,16 A.dm^{-2}$		{11.0}		{11.0}
$-0,35 A.dm^{-2} \leq j$		{20.5}		{20.5}
$-125 mV < E_{dépôt} < 0$		{11.0}		{11.0}
$E_{dépôt} = -125 mV$	{11.0}	{11.0} et {20.5}	{11.0}	{11.0} et {10.10}

tableau 25 : récapitulatif des différentes textures observées en fonction des conditions chimiques et électrochimiques

En conclusion, une concentration de $10^{-2} M$ amène toujours à l'ordonnement des films selon l'orientation {11.0} indifféremment du mode de synthèse ou de la proportion des différentes espèces en solution. Cette même orientation est observée pour les électrodépôts obtenus à partir d'une solution deux fois plus concentrée mais uniquement pour les vitesses de croissances les plus faibles ($E > -125 mV$ et $j > -0,35 A.dm^{-2}$).

Par contre dès que les conditions de réduction deviennent plus importantes, il est constaté :

- ✓ soit un changement complet d'orientation {20.5} en mode galvanostatique en remplacement de la {11.0}
- ✓ soit la coexistence de deux orientations préférentielles en mode potentiostatique {11.0} avec {20.5} pour une solution constituée de 60% Bi - 4% Se -36% Te et {11.0} avec {10.10} pour une solution de 55% Bi - 4% Se -41% Te.

E. Etude morphologique

Les composés électrodéposés à partir d'une solution contenant 60% Bi – 36% Te – 4% Se pour une concentration de 10^{-2} M en bismuth ont été examinés au microscope électronique à balayage mais pour deux densités de courant conduisant aux deux stœchiométries tableau 26.

Les deux produits sont constitués d'amas de nodules de tailles différentes. Les grains les plus fins sont obtenus pour le composé $\text{Bi}_{1,98}(\text{Te}_{0,87}\text{Se}_{0,13})_{3,02}$. Cette différence a déjà été observée pour les ternaires issus de la synthèse en mode potentiostatique

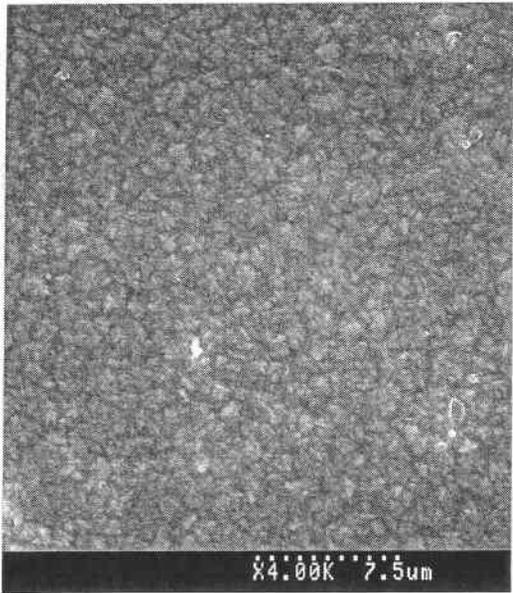
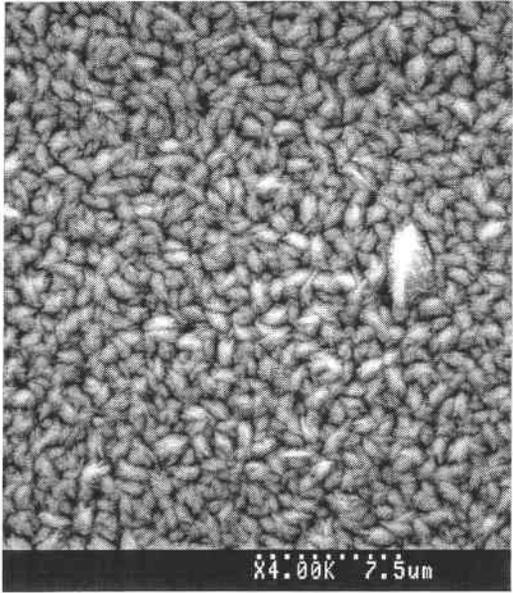
Concentrations	$\text{Bi}_{1,98}(\text{Te}_{0,87}\text{Se}_{0,13})_{3,02}$	$\text{Bi}_{2,09}(\text{Te}_{0,90}\text{Se}_{0,10})_{2,91}$
10^{-2}M		
	$j = -0,1 \text{ A.dm}^{-2}$	$j = -0,12 \text{ A.dm}^{-2}$

tableau 26 :étude de la morphologie des composés en fonction des concentrations et de la stœchiométrie

F. Détermination du type de conductivité

Seuls des dépôts obtenus (tableau 27) à partir d'un électrolyte contenant 55% Bi – 41% Te – 4% Se et en imposant une densité de courant de l'ordre de $-0,21 \text{ A.dm}^{-2}$ ont été caractérisés. Ces conditions opératoires définies conduisent à un produit de stœchiométrie type $\text{Bi}_{1,68}\text{Te}_{2,87}\text{Se}_{0,45}$. Cette stœchiométrie est effectivement celle mesurée par EDX par le Fraunhofer IPM, aux erreurs près de la technique, confirmant ainsi la reproductibilité des expérimentations.

Les coefficients Seebeck mesurés pour ces 4 composés électrodéposés sont du même ordre de grandeur et atteignent $-70 \mu\text{V.K}^{-1}$. Les semi-conducteurs sont donc de type n. Les valeurs obtenues sont identiques à celles observées d'une part lors de l'étude en mode potentiostatique pour des composés électrodéposés de formule $\text{Bi}_{1,94}\text{Te}_{2,67}\text{Se}_{0,39}$ et d'autre part à celles obtenues sur le binaire. Des essais de recuit n'ont pas encore été effectués.

électrolyte de départ	$[\text{Bi}^{3+}]$ M	$j \text{ (A.dm}^{-2}\text{)}$	analyse par IPM	analyse par LEM	α ($\mu\text{V.K}^{-1}$)
55% Bi – 41% Te – 4% Se	2.10^{-2}	- 0,21	$\text{Bi}_{1,73}\text{Te}_{2,80}\text{Se}_{0,47}$	$\text{Bi}_{1,68}\text{Te}_{2,87}\text{Se}_{0,45}$	-69
55% Bi – 41% Te – 4% Se	2.10^{-2}		$\text{Bi}_{1,66}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,52}$		-70
55% Bi – 41% Te – 4% Se	2.10^{-2}		$\text{Bi}_{1,68}\text{Te}_{2,89}\text{Se}_{0,43}$		-64
55% Bi – 41% Te – 4% Se	2.10^{-2}		$\text{Bi}_{1,73}\text{Te}_{2,75}\text{Se}_{0,52}$		-66

tableau 27 : mesure du coefficient Seebeck, effectuée par le Fraunhofer Institute de Freiburg, pour 4 composés électrodéposés à partir d'un électrolyte contenant 55% Bi – 41% Te – 4% Se à une concentration de 2.10^{-2} M et à une densité de courant de $-0,21 \text{ A.dm}^{-2}$

IV. Conclusion générale

Nous venons de démontrer expérimentalement la possibilité d'élaborer par voie électrochimique, des films d'alliages ternaires de formule $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$.

L'étude du comportement analytique a confirmé en premier lieu la possibilité d'électroformation directe de ces alliages lors de l'application de potentiels cathodiques compris entre 0 et -170 mV/ECS.

L'utilisation de la méthodologie des plans d'expérience a permis, de déterminer les conditions de synthèse optimales conduisant à la formation de films minces par voie potentiostatique de stœchiométrie $\text{Bi}_{1,97}(\text{Te}_{0,88}\text{Se}_{0,12})_{3,03}$ et $\text{Bi}_{2,19}(\text{Te}_{0,90}\text{Se}_{0,10})_{2,81}$. L'étude effectuée par voie potentiostatique et par voie galvanostatique a confirmé que les paramètres chimiques (solution, concentration) et les paramètres électrochimiques influent sur la composition des films minces obtenus.

L'étude par diffraction des rayons X de tous les composés électrodéposés a montré que les électrodépôts sont monophasés et ont la structure cristalline proche de celle du tellure de bismuth. L'évolution des paramètres de maille permet de confirmer la possibilité de passer d'un composé présentant un déficit de bismuth à un composé en excès de bismuth et que ce changement s'effectue aux mêmes conditions de potentiel ou de densité de courant que celles observées lors du contrôle des stœchiométries. L'étude de la texture a montré la présence de plusieurs orientations préférentielles suivant différents plans qui sont comme dans le cas du binaire, les plans $\{11.0\}$; $\{11.0\}$ et $\{10.10\}$ ensembles ou alors suivant les plans $\{20.5\}$ et une combinaison entre $\{20.5\}$ et $\{10.10\}$, suivant les conditions électrochimiques et chimiques appliquées. Ces orientations dépendent aussi bien des conditions chimiques que électrochimiques. L'analyse morphologique révèle que tous les composés électrodéposés en mode potentiostatique ou intensiostatique sont constitués de nodules.

Les premières mesures de coefficient Seebeck donnent des valeurs de $-70 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour des composés dont la stœchiométrie est inférieure à celle du $\text{Bi}_2\text{T}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ et ceci quel que soit le mode de synthèse et quelles que soient les compositions des électrolytes. Pour des composés électrodéposés dont la stœchiométrie en bismuth est supérieure à celle des chalcogènes, les valeurs du coefficient Seebeck en mode potentiostatique sont de $-40 \mu\text{V.K}^{-1}$. Les valeurs des coefficients sont du même ordre de grandeur que lors de l'étude sur le tellure de bismuth.

CHAPITRE V

ÉLECTRODÉPOSITION DE
MATÉRIAUX

THERMOÉLECTRIQUES POUR LA
RÉALISATION DE SURFACES DE
L'ORDRE DU "dm²"

Dans le cadre du contrat européen, l'électrodéposition devait être pratiquée sur des surfaces compatibles avec la réalisation du prototype de modules Peltier en l'occurrence des disques de silicium de 10 cm de diamètre. Par conséquent, il était nécessaire de pratiquer les dépôts dans une cellule de dimensions adaptées. C'est pourquoi, la première partie de ce chapitre est consacrée à la conception et la mise en place d'une nouvelle cellule d'électrodéposition garantissant une composition et une épaisseur homogène sur la totalité de la surface.

Les protocoles de synthèse qui permettent la réalisation de binaires de tellurure de bismuth ou de ternaires à base de sélénium, par voie potentiostatique et par voie galvanostatique, ont été optimisés de manière à conduire aux stœchiométries adéquates. Nous avons vu que les protocoles électrochimiques sont extrêmement sensibles, une faible variation de composition ou de densité de courant peut avoir des conséquences importantes sur la stœchiométrie. Mais ces conditions optimales ont été définies pour l'utilisation d'un substrat en acier inoxydable (disque de surface de l'ordre de 2 cm^2). Compte tenu du fait que ce substrat ne peut être directement utilisé pour l'élaboration des modules pour des raisons de conductivité thermique, électrique mais aussi d'adhérence non parfaite des électrodépôts, la seconde partie de ce chapitre est consacrée à la définition et à l'optimisation de la configuration d'un substrat plus adapté. Le choix s'est porté sur l'utilisation de disque de silicium (wafer) d'environ 10 cm de diamètre. Le but du développement a été de définir la mise en condition de ce type de substrat non seulement en appliquant directement les conditions définies pour de l'acier inoxydable mais aussi d'obtenir une adhérence aussi parfaite que possible des couches thermoélectriques.

Enfin, les essais d'électrodéposition de binaires et de ternaires sur wafers sont présentés dans la dernière partie.

I. Electrodeposition sur surface active de l'ordre du dm^2

A. Conception et mise en place d'une cellule adaptée

Une cellule spécifique, pour la déposition électrochimique sur grande surface, a été conçue et réalisée au laboratoire et est présentée sur la figure 1. Cette cellule correspond à un parallélépipède en PVC présentant une section de 18 cm de haut pour une base de 20 cm. La distance anode – cathode est modulable et peut varier de 2,5 cm à 7,5 cm. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler avec la distance maximale pour avoir un volume de solution maximum de 2 litres et donc d'éviter un appauvrissement de la solution.

Les électrodes, que ce soient l'électrode de travail ou la contre électrode, dont les dimensions sont de 10 cm x 10 cm sont fixées et maintenues par un système de pompage situé à l'arrière des deux côtés de la cellule. L'étanchéité de la cellule est assurée grâce à l'utilisation de joints toriques et les contacts électriques sont pris à l'arrière des électrodes ; celles ci ne seront donc pas affectées par les contacts électriques (figure 1). Cette configuration bien qu'elle soit très simple d'utilisation, permet potentiellement l'obtention d'un parallélisme parfait entre l'électrode de travail et la contre électrode, assurant de ce fait, une distribution homogène des lignes de champ.

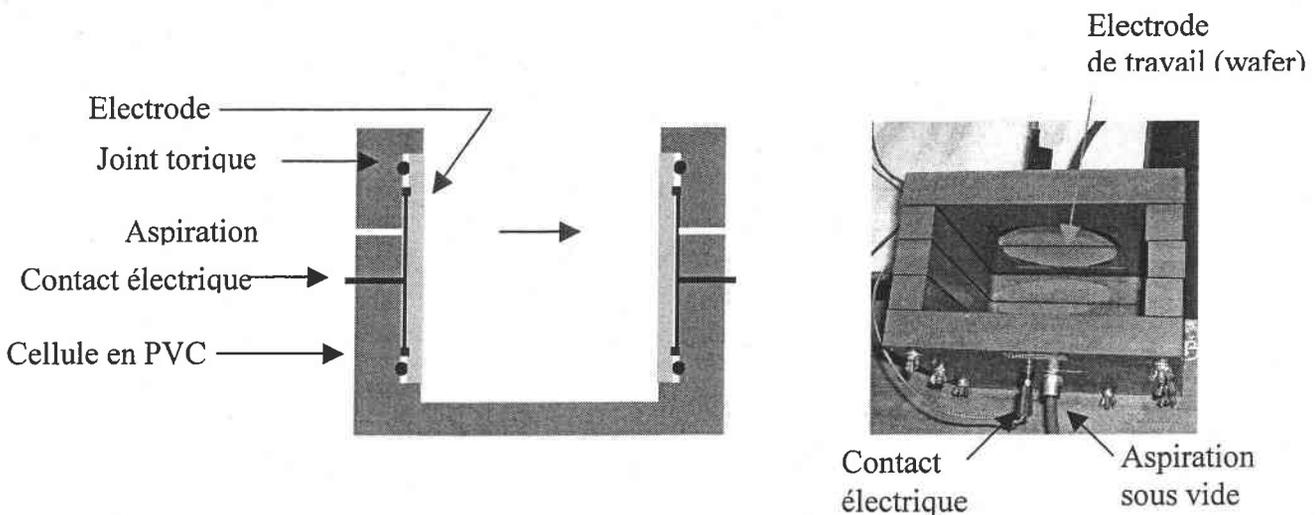


figure 1 : cellule spécifique représentée pour l'électrodeposition sur des surfaces de 1 dm^2

B. Validation de la nouvelle cellule

Avant de déposer sur des wafers, la cellule a été testée en utilisant comme anode et comme cathode des plaques d'acier inoxydables. Sur la base des résultats précédents, l'expérimentation est réalisée en utilisant deux litres d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2} M et en appliquant une densité de courant de $0,1 \text{ A.dm}^{-2}$ pendant un temps de 280 minutes, nécessaire à l'obtention d'une épaisseur de $10\mu\text{m}$.

a. Contrôle du potentiel

Nous avons suivi, pendant l'électrodéposition, l'évolution du potentiel à différents endroits de la cathode, grâce à l'utilisation d'une électrode de référence au calomel saturé munie d'un capillaire en prenant comme référence le milieu de la cathode (figure 2).

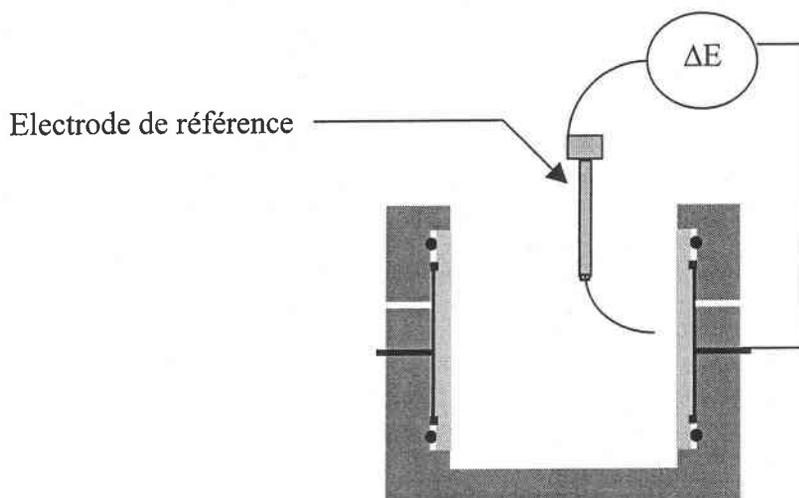


figure 2 : mesure de l'évolution du potentiel

Si une variation de potentiel (figure 3) est observée entre le haut et le bas de l'électrode en acier inoxydable, ce qui peut correspondre à un parallélisme non parfait entre les deux électrodes, elle reste néanmoins très faible ce qui traduit une densité de courant homogène.

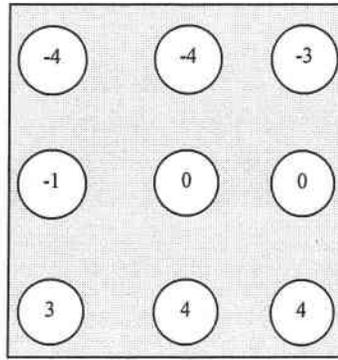


figure 3 : cartographie de l'évolution du potentiel (en mV par rapport au centre) pendant l'électrodéposition dans la cellule de surface de 1dm^2 , à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2}M et à densité de courant de $-0,1\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$

b. Contrôle effectué par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X du film formé met en évidence une structure cristalline parfaitement organisée et conforme à la maille hexagonale du tellure de bismuth (figure 4). Ce cliché montre également la présence d'une orientation préférentielle suivant le plan $\{11.0\}$, conformément à l'étude en mode galvanostatique réalisée sur petite surface. Le changement de dimensions ne modifie pas le résultat final.

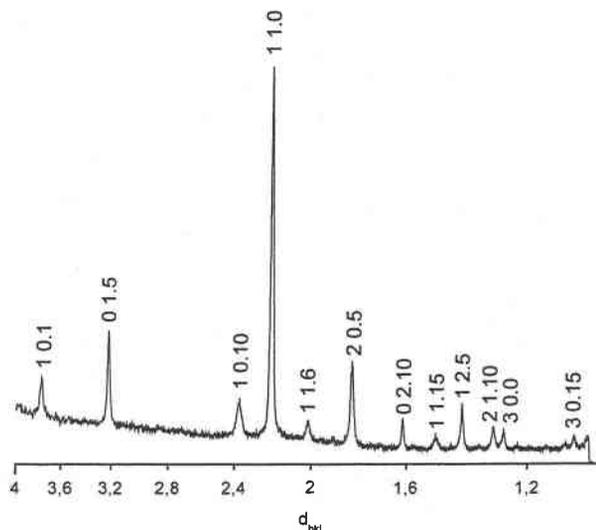


figure 4 : cliché de diffraction des rayons X obtenus pour un composé électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2}M et à densité de courant de $-0,1\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, dans une cellule de surface égale à 1 dm^2

c. Contrôle de la stœchiométrie

Après électrodéposition, la cathode est nettoyée à l'acide nitrique dilué puis rincée à l'eau distillée et des prélèvements, dans 5 zones différentes, sont effectués (figure 5).

L'analyse de la stœchiométrie (moyenne de 10 points) effectuée par microsonde de ces 5 zones est présentée dans le tableau 1. Les résultats expérimentaux montrent que les stœchiométries obtenues dans les zones 1, 4 et 5 sont les mêmes alors que celles obtenues dans les zones 2 et 3 sont légèrement inférieures à ces valeurs. Cependant, en déterminant la moyenne ainsi que son intervalle de confiance, ces variations de stœchiométrie restent dans la marge d'erreur de la microsonde.

La variation de composition étant très faible, elle nous permet de dire que le dépôt obtenu est homogène, que la variation de potentiel observée est non significative et ainsi de conclure que la densité de courant imposée sur toute la plaque s'établit de façon homogène, ce qui a pour conséquence l'établissement d'une épaisseur constante sur l'ensemble du film.

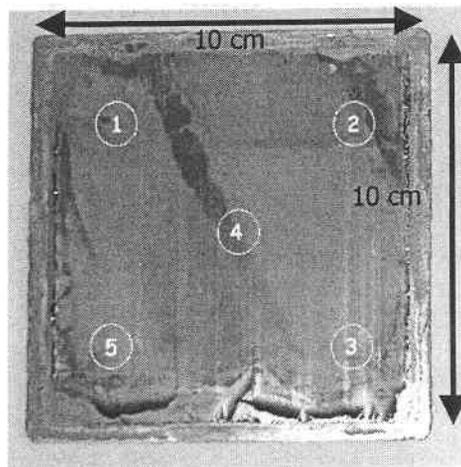


figure 5 : représentation des différentes zones de prélèvement

zone 1	$\text{Bi}_{1,97}\text{Te}_{3,03}$
zone 2	$\text{Bi}_{1,94}\text{Te}_{3,06}$
zone 3	$\text{Bi}_{1,94}\text{Te}_{3,06}$
zone 4	$\text{Bi}_{1,97}\text{Te}_{3,03}$
zone 5	$\text{Bi}_{1,97}\text{Te}_{3,03}$
moyenne	$\text{Bi}_{1,96}\text{Te}_{3,04}$
écart-type	+/- 1%

tableau 1 : stœchiométries obtenues en 5 différentes zones d'un composé électrodéposé, sur une grande surface (10 cm x 10 cm), à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 10^{-2} M et à densité de courant de - 0,1 A.dm⁻²

Les essais en cellule de Hull notamment pour l'électrodéposition du binaire Bi_2Te_3 ont montré que, le temps d'électrodéposition avait une incidence sur la stœchiométrie finale du composé. Pour une même densité de courant, le film voit sa composition en tellure chuter pour une augmentation de la durée de déposition du fait de l'appauvrissement en espèces électroactives dans l'électrolyte. Cet effet pouvait s'avérer particulièrement rédhibitoire lors de la déposition sur une surface de l'ordre du dm² où il est recherché une composition homogène sur toute l'épaisseur des films garantissant les meilleures performances thermoélectriques. Un moyen de contrer cet aspect négatif est l'emploi d'anode soluble permettant de maintenir une composition constante de l'électrolyte au cours du dépôt, procédé utilisé couramment en galvanoplastie. Nous avons donc envisagé de travailler avec une contre électrode de nature identique au produit envisagé.

C. Fabrication d'une anode soluble de Bi_2Te_3

Le principe d'utilisation d'une contre électrode constituée de composés thermoélectriques à base de bismuth a été testée uniquement pour le binaire Bi_2Te_3 , dans un premier temps dans le cellule permettant l'électrodéposition sur des surfaces d'environ 2 cm² puis a été étendu dans un second temps aux dépositions dans la cellule de grande surface.

Ainsi lors de l'électrodéposition de Bi_2Te_3 sur l'électrode de travail, la contre électrode de Bi_2Te_3 est simultanément oxydée en Bi^{3+} et Te^{IV} , amenant à une autogénération constante de l'électrolyte et évitant des appauvrissements trop conséquents en espèces électroactives.

a. Pour l'électrodéposition sur une surface de 2 cm^2

Une pastille de composés binaires Bi_2Te_3 a été réalisée en recyclant des morceaux de binaires électroformés et décollés. Après broyage manuel des chutes de films, la poudre est compactée dans une presse (PERKIN – ELMER) sous une pression de 3,5 MPa. La masse finale de la pastille est 0,55 g. Cette pastille a été fixée par de la laque de graphite à l'extrémité d'une électrode (XM 150, Radiometer). Après fixation, cette extrémité a été emballée par un morceau de gaze pour éviter la chute sur l'électrode de travail de grains de Bi_2Te_3 de la contre électrode inévitablement formés lors du délitement de la pastille portée en oxydation.

Deux dépositions en parallèle, se différenciant par la nature de la contre électrode (soit un disque de platine, soit une pastille de Bi_2Te_3) ont été effectuées sous les conditions suivantes : $E_{\text{dépôt}} = -100 \text{ mV/ECS}$, solution de rapport $\text{Bi/Te} = 1$ à une concentration de 10^{-2} M , un volume de solution de 100 ml et un temps de dépôt = 72h.

En se référant à l'étude relative au binaire, ces conditions doivent amener à l'obtention d'un composé présentant un excès de bismuth par rapport à la stœchiométrie. Après un temps de 72 h, les stœchiométries ont été déterminées par microsonde et comparées à celle d'un dépôt obtenu dans les mêmes conditions pour un temps de 2h (tableau 2). L'utilisation d'une anode soluble permet d'électrodéposer, après un temps de 72 h, un composé possédant un excès de bismuth et de stœchiométrie de type Bi_2Te_3 relativement proche de celle obtenue après 2h de déposition. Le produit réalisé en l'absence d'anode soluble présente lui une stœchiométrie différente relative à un composé de type BiTe .

Le calcul d'une épaisseur théorique à partir de la prise de masse des électrodes (double pesée avant et après le dépôt) conduit à une épaisseur de 147 μm avec une contre électrode en platine et 263 μm avec une pastille de Bi_2Te_3 . Ces valeurs ne constituent qu'une indication qualitative compte tenu d'une adhérence non parfaite des films obtenus et surtout du délitement de la pastille qui de ce fait n'a pu remplir parfaitement son rôle d'anode soluble

temps de dépôt (h)	72		2
contre électrode	platine	Bi ₂ Te ₃	platine
analyse microsonde	Bi _{2,56} Te _{2,44}	Bi _{2,06} Te _{2,94}	Bi _{2,20} Te _{2,80}
épaisseur (μm)	147	263	10

tableau 2 : récapitulatif des résultats obtenus pour une déposition à -100 mV, avec un rapport Bi/Te = 1 et à une concentration de 10^{-2} M, en fonction du temps de dépôt et de la nature de la contre électrode.

Si le point positif de cette étude préliminaire a été de montrer le rôle bénéfique du maintien constant de la composition d'électrolyte notamment, pour la réalisation d'épaisseur importante, la contre électrode se devait d'être optimisée pour les dépositions en cellule de grande surface.

b. Pour l'électrodéposition sur une surface du dm²

L'anode soluble a été réalisée par mécanosynthèse puis frittage sous charge à chaud.

Un mélange de 56 grammes de bismuth métal et de 54 grammes de tellure en poudre a été introduit dans un broyeur planétaire, FRITSCH de type pulvérisette 5, équipé de deux jarres de contenance maximale 450 ml chacune, pendant 3 heures. Les jarres et les billes utilisées sont en acier trempé, les jarres ont un diamètre intérieur de 80 mm pour une hauteur de 90 mm et sont équipées d'un système de fermeture étanche qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée d'argon.

Après mécanosynthèse, les poudres sont compactées entre deux pistons en graphite guidés dans une matrice constituée par le même matériau. L'échantillon est placé dans un four-presse Lilliput commercialisé par la société ECM, à 400°C sous une pression de 20 Mpa, pendant 2 h avec une montée en température de $2^{\circ}/\text{min}$, sous vide primaire. Le résultat est un disque de 60 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur. L'analyse par diffraction des rayons X

réalisée sur un morceau de cette contre électrode montre que le composé obtenu est bien du tellure de bismuth.

Dans le but d'être utilisée directement dans la nouvelle cellule d'électrodéposition, le disque de Bi_2Te_3 est fixé sur une plaque de carbone vitreux (figure 6) à l'aide de laque de graphite.

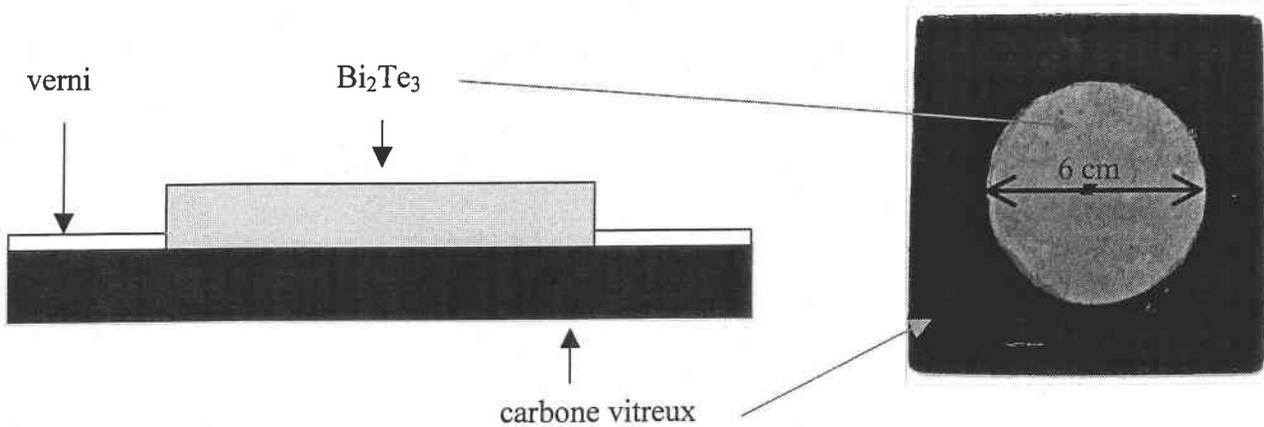


figure 6 : contre électrode de Bi_2Te_3 sur carbone vitreux

Un essai réalisé avec une solution de rapport $\text{Bi}/\text{Te} = 1$ à une concentration de 10^{-2} M et en appliquant une densité de courant de $-0,1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ pendant un temps de 280 minutes a montré qualitativement que le dépôt obtenu était plus régulier, d'épaisseur plus importante et de meilleure qualité (ne se décollait pas et possédait une même couleur sur toute la plaque)

En conclusion de cette partie, une nouvelle cellule permettant l'électrodéposition sur des surfaces de dimension plus importantes a été réalisée. Il ressort des essais préliminaires conduits sur la plaque d'acier inoxydable que le principe de la cellule est validé :

- ✓ cette cellule permet des dépôts de composés BiTe sur des surfaces égales au dm^2
- ✓ les conditions de synthèses préalablement définies sur petites surfaces semblent directement transposables à des dimensions plus importantes.
- ✓ la composition et l'épaisseur des films sont homogènes sur l'ensemble de la surface de l'électrode de travail

D'autre part, les expérimentations menées avec une anode soluble de Bi_2Te_3 mettent en évidence le rôle positif de cette contre électrode quant à l'obtention finale d'un composé homogène de tellure de bismuth (ce dernier point devrait à l'avenir être envisagé pour les dépôts ternaires).

Avant de pratiquer des électrodépôts dans le cadre de l'élaboration du module Peltier, il convenait tout d'abord de définir complètement le substrat devant être revêtu du film thermoélectrique. Cet aspect est abordé dans le prochain paragraphe.

II. Préparation et optimisation du wafer

La préparation du substrat devait prendre en compte les contraintes liées à l'application thermoélectrique envisagée mais aussi les contraintes relatives à l'électrochimie. Le cahier des charges était par conséquent constitué des points suivants :

- ↳ le substrat doit posséder une bonne conductivité thermique pour assurer le transfert de chaleur. Le silicium a été choisi pour du fait de sa forte conductivité thermique ($\lambda = 150 \text{ W/mK}$) ; cinq fois supérieure à celle de l'aluminium ($\lambda = 30 \text{ W/mK}$).
- ↳ La présence des contacts électriques est nécessaire dans le fonctionnement du module Peltier. Ces contacts doivent être des matériaux stables et de faibles résistivités. L'or, le cuivre ou le platine répondent à ses critères. Le platine bien que présentant l'avantage d'être un matériau d'électrode idéal grâce à son inertie chimique et son aptitude à une cinétique rapide électrochimique a été éliminé du fait de sa difficulté à être gravé chimiquement pour la structuration des contacts électriques. Le choix s'est porté sur l'or compte tenu de son caractère plus noble que le cuivre. Toutefois, l'or présente deux inconvénients majeurs, il présente une adhérence peu marquée sur les plaques de silicium mais surtout il diffuse et interagit fortement avec les alliages de la famille des tellures de bismuth lors de traitement thermique. Par conséquent, il faut contrer ces points négatifs par la mise en place de

couche facilitant l'adhésion de l'or et de couche jouant le rôle de barrière de diffusion.

- ↪ Le substrat doit permettre l'électrodéposition, (nécessité d'un bon contact électrique) sans être attaqué par le milieu électrolytique choisi, le milieu nitrique
- ↪ les couches de thermoélectriques déposées doivent présenter une bonne adhérence sur le substrat

A. Configurations envisagées

La base du substrat est constitué d'un disque de silicium (200 – 500 μm) oxydé en surface (épaisseur de $\text{SiO}_2 = 100 - 1000 \text{ nm}$) de manière à réaliser l'isolation électrique entre les différents plots thermoélectriques. Cette base ne répondant aux différents critères énoncés ci dessus, sept configurations de métallisation ont été envisagées :

- ↪ une couche de bismuth de 100 nm d'épaisseur
- ↪ une couche de tantale de 100 nm d'épaisseur
- ↪ une couche de titane de 100 nm d'épaisseur
- ↪ une couche de tungstène de 80 nm d'épaisseur
- ↪ une couche constituée de chrome de 150 nm et de nickel de 100 nm d'épaisseur
- ↪ une couche d'or de 1,5 μm d'épaisseur
- ↪ une couche constituée d'or de 70 nm et de nickel-chrome de 40 nm

Le bismuth favorise l'adhérence des couches de thermoélectriques par la possibilité d'existence de phases intermétalliques à l'interface Bi/alliage.

Les métaux Ta, Ti, W et Ni sont bien connus comme empêchant la diffusion de l'or lors des recuits. Contrairement aux trois premiers métaux, le nickel nécessite la présence d'une couche d'accrochage sur le disque Si/SiO₂ (en l'occurrence 150 nm de Cr).

La 6^{ème} configuration correspond à une déposition directe sur les contacts électriques. La dernière configuration envisagée correspond à une faible épaisseur d'or associée à une couche barrière et d'adhésion (NiCr 40nm)

B. Tests des différents substrats

Dans le but de tester ces différents substrats, les disques de 10 cm de diamètre ont été coupés en plusieurs morceaux permettant ainsi d'être utilisés dans une cellule de surface de l'ordre de 2 cm².

a. Comportement chimique des différents substrats dans le milieu électrolytique

Avant d'envisager toute étude électrochimique, les différents substrats sur wafer ont été plongés dans le milieu électrolytique de manière à tester leur inertie chimique. Il en résulte que seul le wafer recouvert de bismuth ne résiste pas au milieu nitrique 1 N. En effet la couche de bismuth est rapidement dissoute comme le montre la photographie (figure 7).

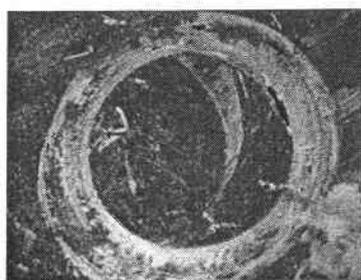


figure 7 : morceau de wafer Si / SiO₂ / Bi (100 nm) après passage dans le milieu électrolytique

Les autres configurations présentant une bonne résistance chimique à l'électrolyte, des études voltampérométriques sur électrode immobile, dans la cellule d'électrodéposition de surface d'environ 2 cm², ont été entreprises dans le but de comparer la position des systèmes

électrochimiques obtenus sur ces substrats à ceux obtenus sur acier inoxydable. L'objectif étant de définir un substrat présentant un développement identique des signaux électrochimiques de manière à transférer directement tous les protocoles précédemment établis.

b. Tests électrochimiques

Toutes les études voltampérométriques ont été réalisées en partant du potentiel d'équilibre, puis un balayage vers des potentiels cathodiques est réalisé et enfin le retour se fait jusqu'à l'oxydation du produit électrodéposé.

Cette étude est réalisée à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 et à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M sur électrode immobile de manière à se trouver dans les mêmes conditions que lors des dépôts.

1. L'acier inoxydable

Lors du balayage jusqu'à un potentiel de -75 mV/ECS, nous constatons la présence d'une vague de réduction commençant à un potentiel de -20 mV/ECS et lors de l'inversion du sens de balayage, un pic d'oxydation commençant à $+320$ mV/ECS.

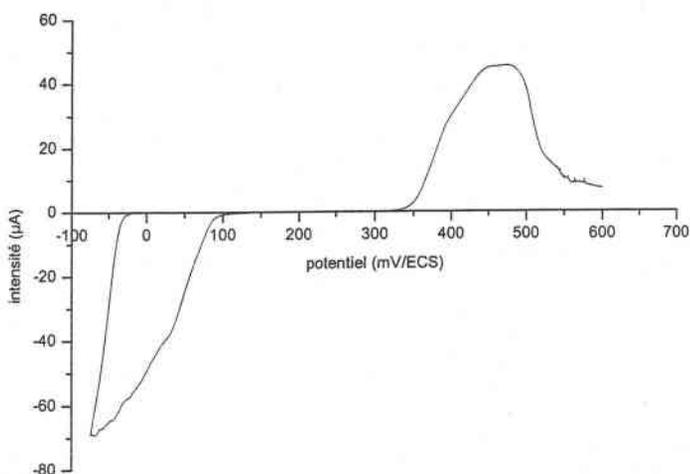


figure 8 : étude voltampérométrique sur acier inoxydable, à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration $2 \cdot 10^{-2}$ M sur électrode immobile ($S = 2 \text{ cm}^2$)

Pour rappel, la même étude réalisée cette fois – ci sur électrode tournante montre la présence d'une vague de réduction commençant à -20 mV/ECS lors du balayage vers des potentiels cathodiques et un pic d'oxydation centré sur $+500$ mV/ECS.

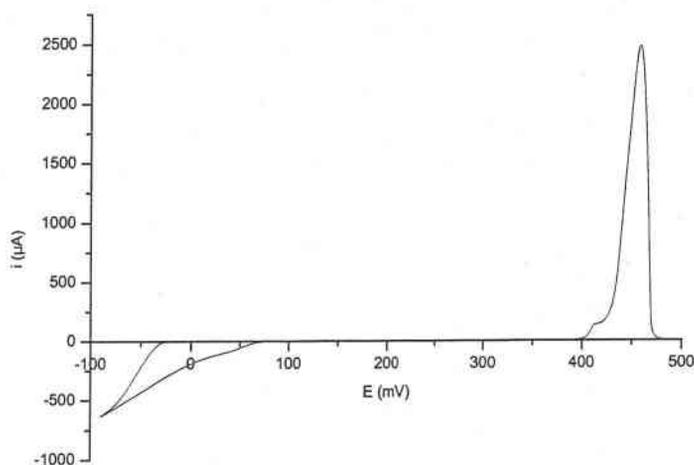


figure 9 : étude voltampérométrique sur électrode de platine, à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration 2.10^{-2} M sur électrode tournante de surface ($S = 3,14$ mm²)

2. Le tantale

Le wafer dont la couche finale est constituée de tantale ne permet pas d'électrodéposer des binaires ou des ternaires, à cause du caractère passif du tantale comme en témoigne la figure 10. Cette figure, qui représente le voltampérogramme obtenu pour une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 2.10^{-2} M, montre une vague de réduction et aucun pic d'oxydation. Il n'y a aucune manifestation d'un système électrochimique de dépôt, seul le mur de réduction et d'oxydation du solvant est mis en jeu. L'application d'un potentiel de -75 mV/ECS pendant 2 heures montre qu'aucun composé ne s'est déposé.

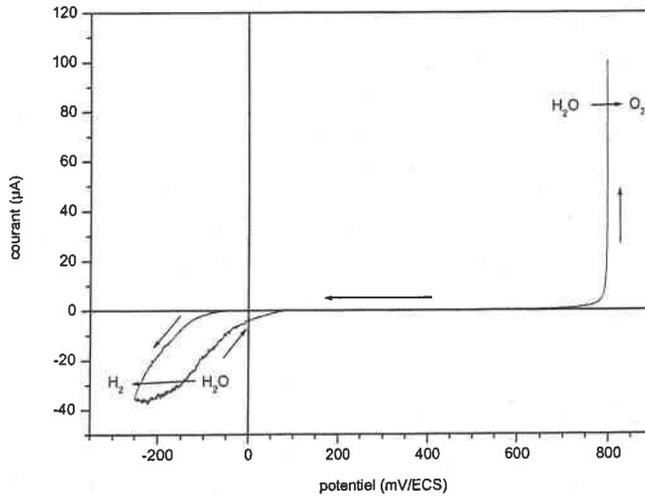


figure 10 : voltampérogramme réalisé sur une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M sur un support constitué de Si / SiO₂ / Ta (100nm)

3. Les bicouches de nickel - chrome

L'étude voltampérométrique réalisée sur une solution de concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M montre une vague de réduction située à -150 mV/ECS lors du balayage vers des potentiels plus cathodiques et plusieurs pics d'oxydations lors du balayage inverse. Le comportement en oxydation diffère de celui observé dans le cas de l'acier inoxydable. L'oxydation du nickel lui-même peut être envisagé parmi ces signaux.

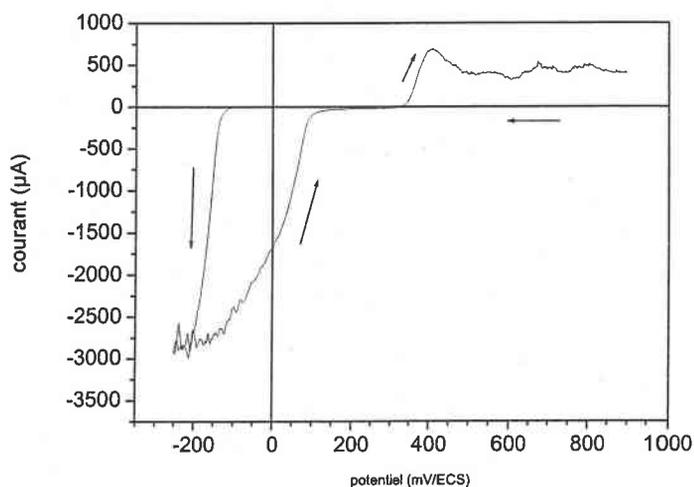


figure 11 : voltampérogramme réalisé sur une solution de rapport Bi/Te=1 à une concentration de 2.10^{-2} M sur un support constitué de Si / SiO₂ / 150 nm Cr / 100 nm Ni

Des dépôts réalisés, pendant 2h, à des potentiels de -90 mV et -150 mV/ECS, avec une solution de concentration de 2.10^{-2} M, n'ont pas conduit à la formation d'un film à la surface de l'électrode. Par contre, pour un potentiel imposé de -250 mV/ECS, nous constatons la possibilité de déposer un composé (figure 12) de type tellure de bismuth (figure 13) avec comme paramètre de maille $a_h = 4,418$ Å et $c_h = 29,864$ Å.

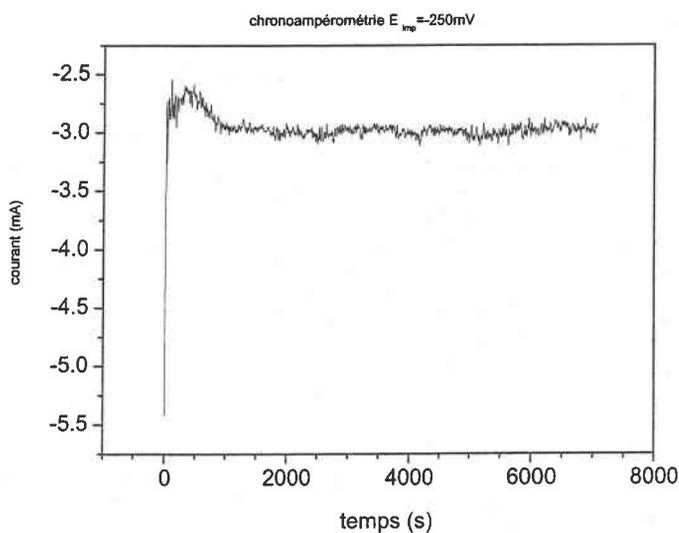


figure 12 : chronoampérométrie réalisé sur une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 2.10^{-2} M pendant un temps de 2h, à $E = -250$ mV/ECS, $S = 2$ cm², sur un support constitué de Si / SiO₂ / 150 nm Cr / 100 nm Ni

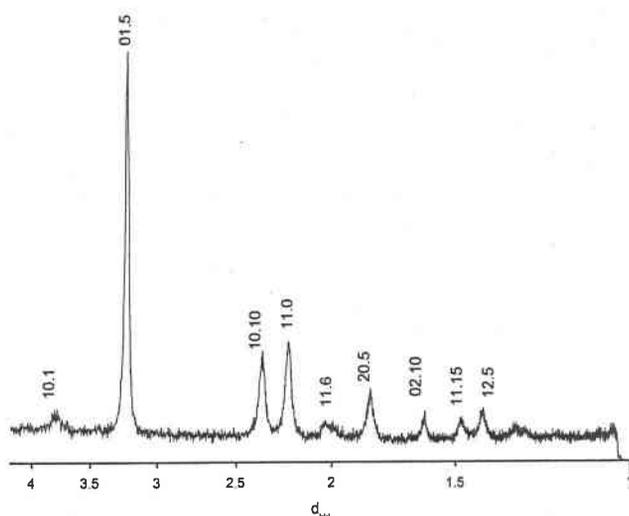


figure 13 : cliché de diffraction des rayons X réalisé sur un composé électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M pendant un temps de 2h, à $E = -250$ mV/ECS, sur un support constitué de Si / SiO₂/ 150 nm Cr / 100 nm Ni

Si des dépôts sont bien obtenus, ils sont de mauvaise qualité (figure 14) et les valeurs de potentiel se trouvent fortement décalées par rapport à celles définies sur substrat en acier inoxydable. Cette configuration de substrat est réjetée.

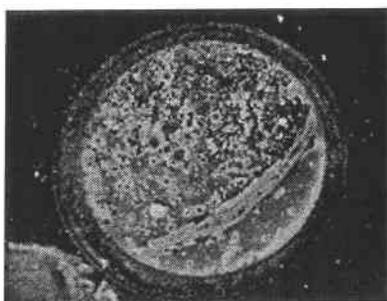


figure 14 : photographie d'un composé électrodéposé à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M pendant un temps de 2h à un potentiel de -250 mV/ECS sur un support constitué de Si / SiO₂/ 150 nm Cr/ 100 nm Ni

4. Les couches de tungstène

La figure 15 présente le voltampérogramme obtenu pour une solution de rapport Bi/Te = 1, à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M sur tungstène. Deux vagues de réduction sont présentes lors du balayage vers des potentiels cathodiques et l'inversion du sens de balayage provoque l'apparition de plusieurs pics d'oxydation. Le voltampérogramme est fortement différent de celui obtenu dans le cas de l'acier inoxydable.

Néanmoins deux dépôts ont été réalisés à partir de cette solution à un potentiel de -75 mV/ECS. Les films minces obtenus présentaient une adhérence très imparfaite (figure 16). L'étude de ce substrat a donc été limitée à cette exploration préliminaire.

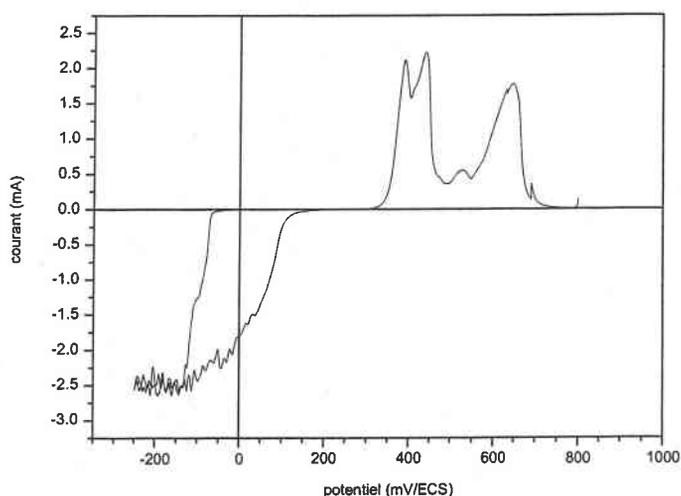


figure 15 : voltampérométrie d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M sur wafer de Si / SiO₂ / W (80 nm)



figure 16 : photographie d'un dépôt réalisé sur un substrat constitué de tungstène

5. Les couches de titane

L'étude voltampérométrique, menée sur le titane (figure 17) à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M, montre la présence lors du balayage vers des potentiels cathodiques d'une vague de réduction et lors de l'inversion du sens de balayage, un pic d'oxydation. Ce voltampérogramme possède les mêmes caractéristiques que celui obtenu sur acier inoxydable.

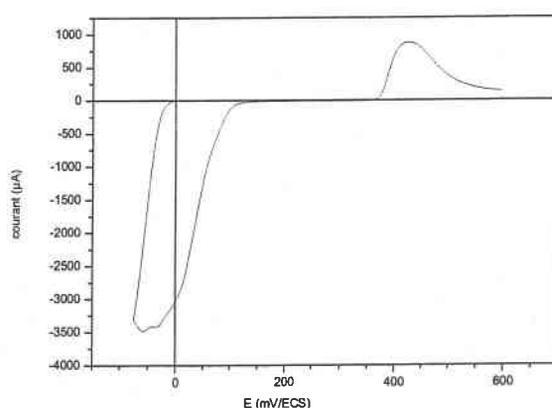


figure 17 : voltampérométrie d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M sur wafer de Si / SiO₂ / Ti (100 nm)

Nous avons réalisé par la suite un dépôt en mode intensiostatique ($j = -0,28 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$), en partant d'une solution de ternaire constituée de 60% Bi -- 36% Te -- 4% Se à des concentrations de $2 \cdot 10^{-2}$ M. L'analyse par diffraction des rayons X sur ce composé (figure 18) confirme la présence unique d'un composé ternaire de paramètre de maille $a_h = 4,401 \text{ \AA}$ et $c_h = 30,708 \text{ \AA}$. La présence de l'orientation préférentielle suivant le plan (11.0) est observée comme dans le cas des dépôts obtenus sur inox.

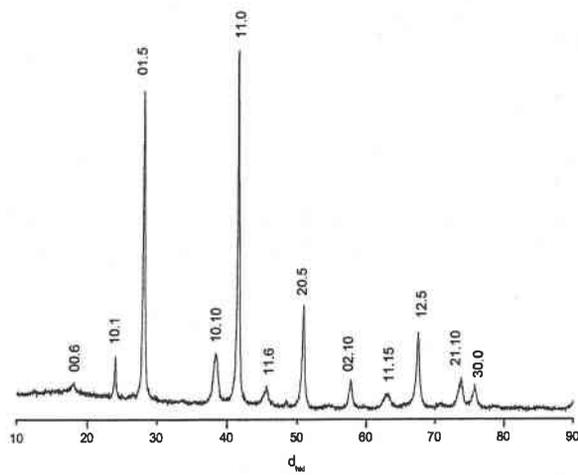


figure 18 : cliché de diffraction des rayons X réalisé sur un composé électrodéposé à partir d'une solution constituée de 60% Bi – 36% Te – 4% Se à une concentration de 2.10^{-2} M en bismuth pendant un temps de 2h, à $j = -0,28 \text{ A.dm}^{-2}$, sur un support constitué de Si / SiO₂ / Ti (100 nm)

Cependant sur les cinq essais réalisés à cette densité de courant, deux dépôts seulement ne se sont pas décollés (figure 19).

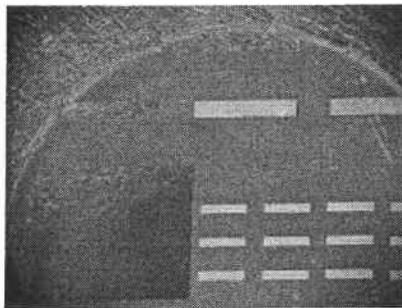


figure 19 : photographie d'un composé électrodéposé à partir d'une solution constituée de 60% Bi – 36% Te – 4% Se à une concentration de 2.10^{-2} M en bismuth pendant un temps de 2h, à $j = -0,28 \text{ A.dm}^{-2}$, sur un support constitué de Si / SiO₂ / Ti (100 nm)

La non fiabilité au niveau de l'adhérence des dépôts nous a conduit à ne pas retenir ce substrat.

6. Les couches d'or et de nickel-chrome/or

La courbe voltampérométrique (figure 20) à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 2.10^{-2} M, est identique sur ces deux types de substrats. Cette figure met en évidence la présence d'une vague de réduction lors du balayage vers les potentiels cathodiques et lors de l'inversion du sens de balayage un pic d'oxydation commençant à +350 mV/ECS et s'étalant jusqu'à +700 mV/ECS. Ainsi, ce voltampérogramme possède les mêmes caractéristiques que celui obtenu sur acier inoxydable, la courbe $i = f(E)$ n'est pas modifiée.

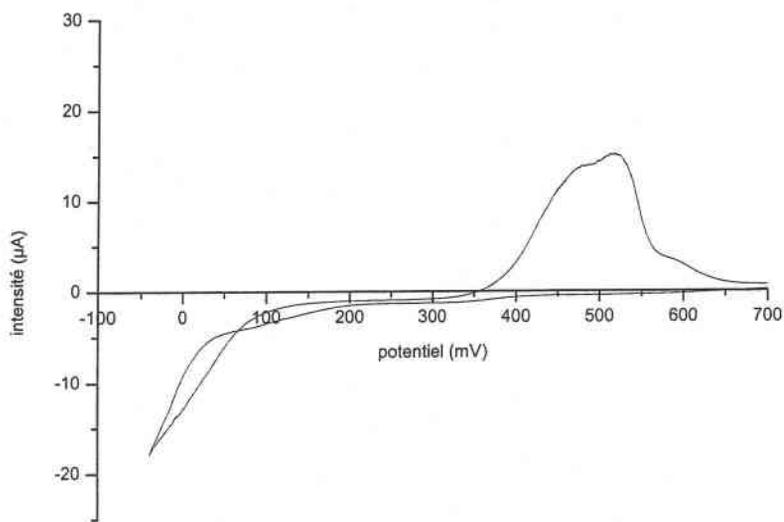


figure 20 : étude voltampérométrie sur un substrat constitué d'or à partir d'une solution rapport Bi/Te = 1 et de concentration de 2.10^{-2} M, Si / SiO₂ / NiCr (30 nm) / Au (70 nm)

Tous les dépôts ternaires réalisés sur or ou sur une couche d'or déposée sur une couche de nickel-chrome sont adhérents comme le montre la figure 21 qui correspond à un dépôt obtenu à partir d'une solution de ternaire contenant 60%Bi - 36%Te - 4%Se à une concentration de 2.10^{-2} M en bismuth et à une densité de courant de $-0,28 \text{ A.dm}^{-2}$.

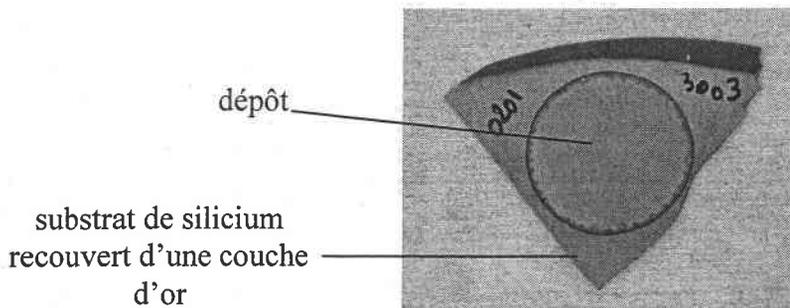


figure 21 : photographie d'un composé électrodéposé à partir d'une solution constituée de 60% Bi – 36% Te – 4% Se à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M en bismuth pendant un temps de 2h, à $j = -0,28 \text{ A.dm}^{-2}$, sur un support constitué de Si / SiO₂ / NiCr (30 nm) / Au (70 nm)

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le composé est monophasé, de structure identique à celle du Bi₂Te₃ (figure 22).

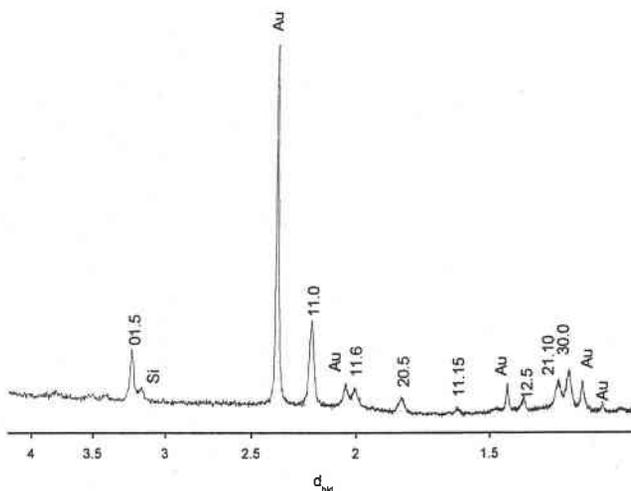


figure 22 : cliché de diffraction des rayons X réalisé sur un composé électrodéposé à partir d'une solution constituée de 60% Bi – 36% Te – 4% Se à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M en bismuth pendant un temps de 2h, à $j = -0,28 \text{ A.dm}^{-2}$, sur un support constitué Si / SiO₂ / NiCr (30 nm) / Au (70 nm)

Une analyse de la tranche réalisée par microscope électronique à balayage sur un composé électrodéposé à partir d'une solution de ternaire décrite précédemment à une densité de courant de $-0,28 \text{ A.dm}^{-2}$ mais pendant un temps plus important de 2h49 (temps nécessaire pour avoir un dépôt d'épaisseur supérieure à 15 μm) montre que l'épaisseur du dépôt est de

17 μm (figure 23), soit une vitesse de croissance de 5,6 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue lors de l'étude sur acier inoxydable. La croissance sur l'ensemble de l'épaisseur se révèle être régulière.

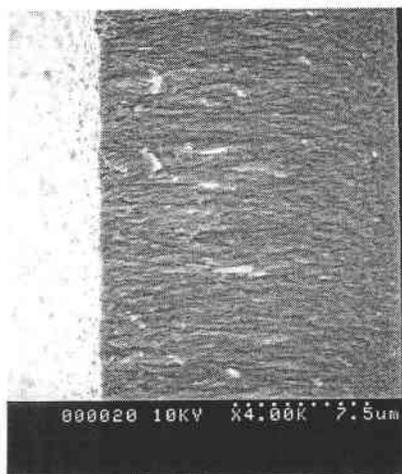


figure 23 : image en coupe d'un composé électrodéposé à partir d'une solution constituée de 60% Bi – 36% Te – 4% Se à une concentration de 2.10^{-2} M en bismuth pendant un temps de 2h, à $j = -0,28 \text{ A.dm}^{-2}$, sur un support constitué Si / SiO₂ / Si / SiO₂ / NiCr (30 nm) / Au (70 nm)

Le constat d'une bonne adhérence sur les couches d'or nous a amené à réaliser 21 électrodépositions de ternaires. Sur les 21 composés, 17 échantillons ont été analysés par EDX par l'IPM et les analyses de composition montrent que les compositions des électrodépôts sont relativement homogènes comme en témoigne le tableau 3 sauf pour les essais n°15, 16 et 17 où nous constatons une augmentation du pourcentage atomique en bismuth et une diminution des pourcentages atomiques en tellure et sélénium dans le film. Cette différence est certainement due au fait que ces essais ont été réalisés dans un volume de solution plus faible (10ml) et sur une surface d'environ 0,64 cm² (contre 100 ml et 2 cm²) soit des rapports entre volume de solution et surface de 15 dans le premier cas et de 5 dans le deuxième.

N°	%At Bi	%At Te	%At Se
1	41	50,5	8,5
2	41,5	50,9	7,6
3	40,1	51,2	8,7
4	42,3	49,1	6,6
5	42,5	48,6	8,9
6	43,4	47,2	9,4
7	43,4	49	7,6
8	41,2	50,1	8,7
9	42,9	41,6	11
10	41,2	51	7,8
11	41,2	50,1	8,7
12	41,7	49,9	8,4
13	43	47,2	9,8
14	41,4	50,2	8,4
moyenne	41,9 ± 0,97	49 ± 2,4	8,6 ± 1,02
15	53,1	40,8	6,1
16	50,5	43	6,5
17	58,9	36,1	5

tableau 3 : composition de 6 composés électrodéposés à partir d'une solution constituée de 60% Bi – 36% Te – 4% Se à une concentration de 2.10^{-2} M en bismuth pendant un temps de 2h, à $j = - 0,28 \text{ A.dm}^{-2}$, sur un support constitué Si / SiO₂ / NiCr (30 nm) / Au (70 nm)

De cette étude, il ressort que les meilleurs substrats sont ceux à base d'or car non seulement ils permettent d'appliquer les conditions de synthèse mises au point lors de l'étude avec un substrat en acier inoxydable mais ils permettent aussi d'obtenir des dépôts parfaitement adhérents (tableau 4).

configuration	commentaire
bismuth 100nm	dissolution du bismuth dans le milieu électrolytique
chrome (150nm) + nickel (100nm)	dépôt de très mauvaises qualités
tantale (100nm)	caractère passif
tungstène (80nm)	dépôts non adhérents
titane (100nm)	
or (1,5µm)	dépôts adhérents, respect des conditions de synthèse
nickel-chrome (40nm) + or (70nm)	

tableau 4 : récapitulatif sur les différents substrats testés

En conclusion le substrat retenu pour partager l'électrodéposition est l'or. Mais ainsi que nous l'avons déjà signalé cet or peut diffuser dans les couches de thermoélectriques lors des recuits thermiques. Pour limiter cet effet, la configuration finale retenue se porte sur une épaisseur limitée d'or de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette épaisseur au regard des 10 – 20 µm de films thermoélectriques ne devrait pas affecter les caractéristiques thermoélectriques du dépôt.

Si / SiO₂ / 40 nm NiCr / 500 nm Au / 120 nm NiCr / 70 nm Au

(adhésion) (contact électrique) (couche barrière) (dépôt électrochimique)

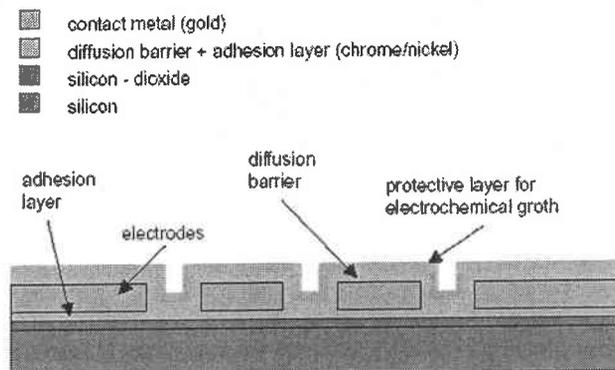


figure 24 : représentation des différentes couches constitutives du wafer

III. Elaboration par voie électrochimique de matériaux thermoélectriques sur wafer de silicium

A. Considérations techniques

Dans la configuration de cellule telle que nous l'avons conçue avec prise de contact arrière, l'électrode de travail n'est pas affectée par les contacts électriques. Néanmoins, cette configuration implique que les électrodes utilisées doivent être de bons conducteurs électriques, ce qui n'est pas le cas avec le silicium revêtu de SiO_2 . De manière à résoudre ce problème, le wafer constitué de Si/SiO_2 et de ces différentes couches fixé sur une plaque d'acier inoxydable avec un scotch double face, est badigeonné, sur son pourtour, de laque de graphite jusqu'à ce que la résistance de l'ensemble soit inférieure à 20 ohm (figure 25).

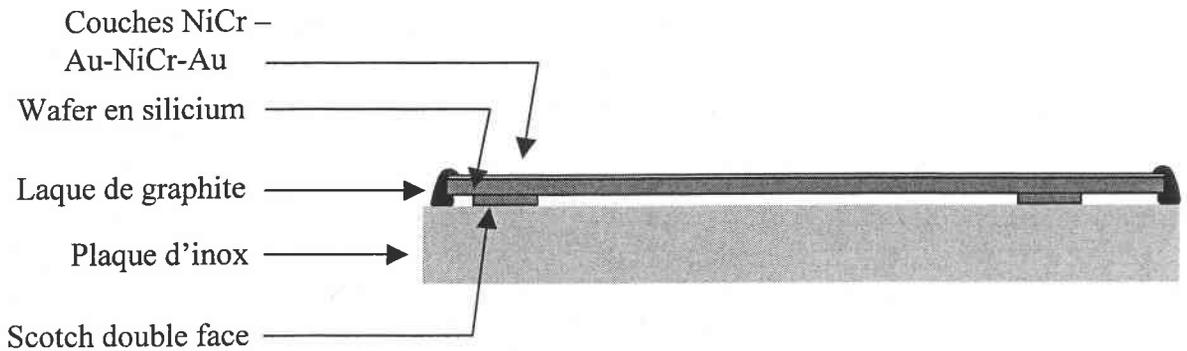


figure 25 : représentation schématique en coupe de l'ensemble de l'électrode de travail

La contre électrode est une anode soluble en Bi_2Te_3 dans le cas des binaires et dans le cas des ternaires une plaque de carbone vitreux. L'utilisation d'une anode soluble dans ce cas n'a pas été développée.

B. Déposition électrochimique sur wafer

Les conditions de synthèse déterminées lors de l'étude sur acier inoxydable et qui, comme nous venons de le montrer, sont applicables à ce substrat constitué d'or, nous permettent d'envisager un dépôt électrochimique à intensité imposée. Le choix de l'intensité a été orienté pour obtenir un matériau thermoélectrique de tellure de bismuth possédant un coefficient Seebeck élevé. Il est dans ce cas nécessaire d'obtenir un pourcentage de tellure compris entre 61 et 62 %. De ce fait, l'électrodéposition sur wafer a été réalisée en partant d'une solution de concentration de 2.10^{-2} M et en imposant une densité de courant de $-0,3$ A.dm⁻² (figure 31, chapitre 3) pour le binaire et en partant d'une solution de 60% Bi – 36% Te – 4% Se à une concentration de 2.10^{-2} M et à une densité de courant de $-0,28$ A.dm⁻² (figure 19, chapitre 4) pour le ternaire. Les dépôts de Bi₂Te₃ et de Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} obtenus sont adhérents et présentent un aspect uniforme (figure 26, figure 27) qui permet aussi de voir sur le contour du wafer, des traces de laque de graphite utilisée pour établir le contact. Cependant des petits points jaunes sont observés, et correspondent à la présence des bulles d'air formées, lorsque la solution a été versée dans la cellule. Par la suite, ces bulles d'air ont été évitées en versant la solution très délicatement dans la cellule.

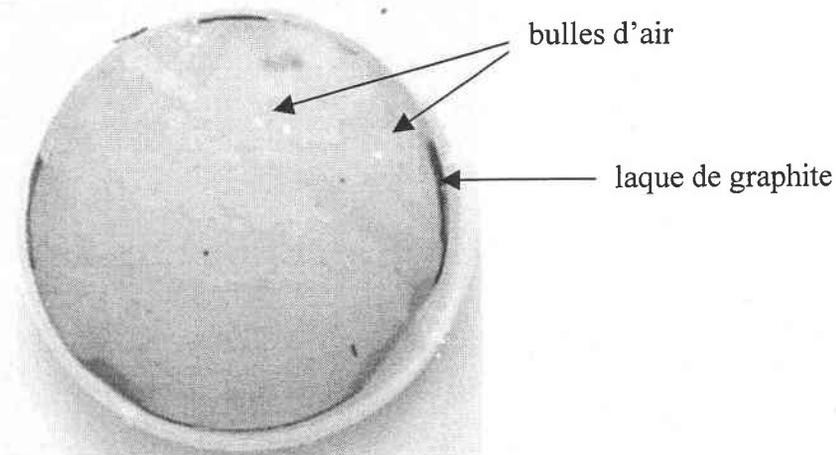


figure 26 : wafer de tellure de bismuth obtenu à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 1 à une concentration de 2.10^{-2} M, à une densité de courant de $-0,3$ A.dm⁻²

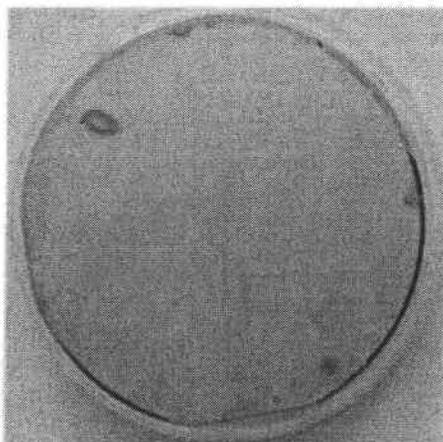


figure 27 : film mince de ternaires déposé sur wafer, obtenu à partir d'une solution contenant 60% Bi – 36% Te – 4% Se à une concentration de 2.10^{-2} M en bismuth, à une densité de courant de $- 0,28 \text{ A.dm}^{-2}$

L'analyse de la stœchiométrie des binaires et des ternaires électrodéposés sur des wafers a été effectuée par l'IPM (tableau 5).

N°	%At Bi	%At Te	%At Se	épaisseur (μm)	
				théorique	mesurée
49	42,9	57,1		10	
55	39,66	60,34		20	
56				20	
57	39,26	60,74		10	8-12
58	39,75	60,25		10	
59				10	10
50	51,5	49,6	8,9	10	

tableau 5 : composition de quelques échantillons électrodéposés sur wafer

Des composés binaires et ternaires ont été déposés sur des wafers et les stœchiométries sont plus ou moins constantes avec un léger excès de tellure sauf dans le cas n°49, ceci est certainement dû à une densité de courant appliquée légèrement différente et qui prouve que les conditions de synthèse jouent un rôle primordial sur la stœchiométrie des composés.

Même si il y a une gamme d'épaisseur (n°57) pouvant provenir d'une position non parfaite de l'électrode de travail, le contrôle de l'épaisseur est homogène avec le calcul basé sur la loi de Faraday.

De plus, les dépôts réalisés sur les wafers se prêtent aisément à des structurations par gravure chimique en solution ou par érosion physique en voie sèche (figure 28).

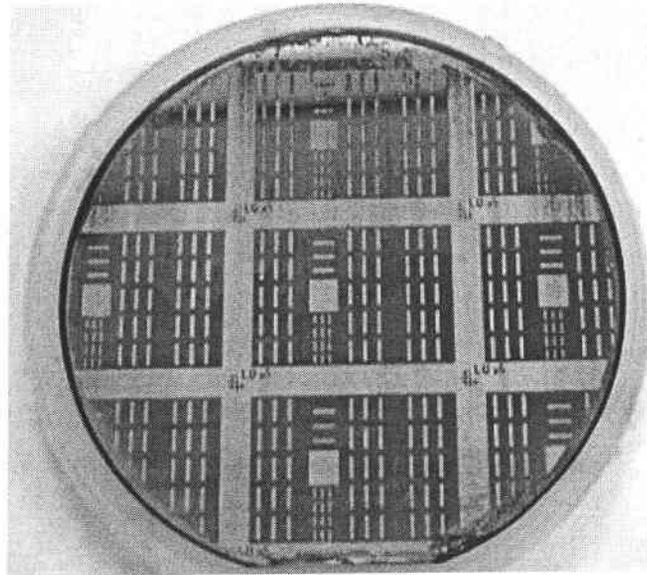


figure 28 : disque de 10 cm de diamètre après structuration

IV. Conclusion

Une cellule spécifique permettant d'électrodeposer sur des surfaces de l'ordre du dm^2 a été élaborée. Des dépôts réalisés sur acier inoxydable ont montré que les protocoles déterminés sur petites surfaces étaient transférables sur des surfaces de dimensions plus importantes.

Dans le but d'obtenir des dépôts parfaitement adhérents et permettant l'utilisation directe des protocoles de synthèse mis en place lors de l'électrodéposition de binaires et de ternaires, les études effectuées sur différents substrats ont montré que le substrat le plus adéquat est celui dont la couche finale est constituée d'or.

Ainsi, l'électrodéposition de films minces de binaires et ternaires sur wafer de dimension du dm^2 a été réalisée et optimisée.

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire concernait la mise au point de protocole de synthèse par voie électrochimique de matériaux thermoélectriques dans la catégorie des composés ternaires de type BiTeSe, matériaux reconnus pour développer des propriétés de transport performantes et donc exploitables pour la réalisation de module Peltier, notamment à effet localisé pour des dispositifs électroniques à haute performance. Son objectif s'intégrait dans celui d'un contrat européen mené en collaboration avec le Docteur BÖTTNER et son équipe, le but étant de confirmer les performances de la voie électrochimique par la définition d'un procédé industriel d'élaboration de système régulateur de température de sources laser. Dans un tel contexte deux points importants apparaissaient. Le premier était de bien connaître les paramètres influant les protocoles d'électrodéposition et d'en définir les valeurs pour une parfaite maîtrise de la stœchiométrie optimale des matériaux constituant les films formés. Le deuxième se situait au niveau de la préparation du transfert de technologie avec pour nécessité de proposer les conditions d'élaboration des électrodépôts d'épaisseur et de surface compatibles avec la structuration d'un module de réfrigération thermoélectrique.

En s'appuyant sur les développements précédents effectués au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux et sur les données bibliographiques internationales, nous avons d'abord entrepris de compléter, de manière précise, le bilan des connaissances sur l'influence des paramètres chimiques et électrochimiques dans le cas de l'élaboration de films de binaires Bi_xTe_y dans l'organisation structurale de Bi_2Te_3 . Cette étude préalable à celle relative au ternaire BiTeSe a conduit aux résultats suivants :

- l'exploitation des courbes intensité-potentiel alliée à la préparation d'électrodépôt et à leurs caractérisations chimiques et physicochimiques ont permis d'identifier le rôle :
 - ↳ des conditions de compositions et de concentrations des électrolytes. L'obtention du binaire a été obtenue avec un rapport Bi/Te en solution = 1, et une concentration en bismuth égale à $2 \cdot 10^{-2}$ M
 - ↳ des valeurs de potentiels et de densités de courant à appliquer dans les protocoles d'élaboration des films. Pour l'obtention d'un composé contenant entre 61 et 62% en tellure s'effectue :
 - à des potentiels compris entre -40 mV et -110 mV/ECS
 - à des densités de courant comprises entre $-0,35$ et $-0,5$ A.dm⁻²
- la complexité de l'étude électrochimique d'un système à trois éléments : Bi, Te, Se a conduit à mettre à contribution une méthode des plans d'expérience pour aboutir

aux conditions chimiques et électrochimiques nécessaires à la réalisation en mode potentiostatique des matériaux recherchés. Ainsi les paramètres nécessaires à l'obtention des composés de type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ ont été établis en partant d'une solution contenant :

↳ 60%Bi ($2 \cdot 10^{-2}$ M) – 36% Te ($1,2 \cdot 10^{-2}$ M) – 4% Se ($1,3 \cdot 10^{-3}$ M) : à un potentiel de -55 mV/ECS ou à une densité de courant de $-0,28$ A.dm⁻²

↳ 55%Bi ($2 \cdot 10^{-2}$ M) – 41% Te ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) – 4% Se ($1,4 \cdot 10^{-3}$ M) : à un potentiel de -90 mV/ECS ou à une densité de courant de $-0,35$ A.dm⁻²

L'épanouissement de ce travail devait se tourner vers la réalisation d'électrodépôts sur des surfaces de l'ordre du dm², éléments primaires d'une structure vers le module opérationnel. Il s'est porté sur la conception technologique de cellule permettant le traitement de wafer de silicium en mode intensiostatique. Des dépôts homogènes en composition et en épaisseur ont pu être soumis aux premières tentatives de structuration par les techniques de gravure.

Ce travail confirme la potentialité de l'électrodéposition cathodique en tant que méthode de préparation de films épais semi-conducteurs à usage thermoélectrique. Néanmoins des progrès restent à faire notamment au niveau du développement des propriétés de transport des couches qui sont inférieures à celles des monocristaux. L'amélioration des performances de ces couches passe par des traitements thermiques complémentaires à définir dans une extension de ce travail.

Pour une optimisation du procédé, il semble également nécessaire de mettre en place des technologies de régulation de composition de l'électrolyte par des méthodes de circulation de liquide ou par le recours à des anodes solubles. De tels dispositifs conduiraient d'ailleurs à des vitesses de dépôt plus conséquentes.

Enfin, pour la conception finale d'un module, il est évidemment nécessaire d'obtenir des couches de semi-conducteurs de type p. Pour cela, au sein du laboratoire, un travail s'oriente vers la définition de protocoles de synthèse du composé $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.

**RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

-
- [1] MAGRI P., BOULANGER C., LECUIRE J.M., 13th Int. Conf. on Thermoelectricity, Kansas City, 1994, p277
- [2] MAGRI P., Thèse de l'Université de Metz, 1995
- [3] MAGRI P., BOULANGER C., LECUIRE J.M., J. Mat. Chem., 6, 1996, p773
- [4] BESSE F., Thèse de l'Université de Metz, 1999
- [5] BESSE F., BOULANGER C., LECUIRE J.M., J. Electrochem. Soc., 30, p385
- [6] KIM I.H., Mat. Lett., 43, 2000, p221
- [7] QU W., PLOTTNER M., FISCHER W.-J., J.Micromech., Microeng., 11, 2001, p146
- [8] NAKAGIRI Y., GYOTEN H., YAMAMOTO Y, Appl. Energy, 59, 1998, p147
- [9] KOZLOV Y., HOLOPKIN A., ZHAVORONKOV N., MARICHEV V., 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, Nagoya, 1998, p148
- [10] FLEURIAL J.P., RYAN M., BORSHOKEVSY A., PHILLIPS W., KOLAWA E., SNYDER G., CAILLAT T., KASCICH T., MUELLER P., Microfabricated thermoelectric power generation devices, WO 00/08693, 2000
- [11] NOLAS G.S., SHARP J., GOLDSMID H.J., Materials Science, Thermoelectrics : Basic principles and new materials development, Springer Verlag, New-York, 2001
- [12] IOFFE A.F., Semiconductors Thermoelements and Thermoelectrics Cooling, Info Search, London, 1957
- [13] FLEURIAL J.P., Thèse de l'I.N.P.L, Nancy, 1988
- [14] CAILLAT T, FLEURIAL J.P., BORSHCHEVSKY A., J. Alloys. Comp., 252, 1997, p12
- [15] FLEURIAL J.P., SNYDER G.J., PATEL J., HERMAN J.A., CAILLAT T., NESMITH B., KOLAWA E.A., 34th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vancouver, 1999
- [16] BLANKENSHIP W., ROSE C.M., ZEMANICK P., 8th Int. Conf. on Thermoelec. Energy Conversion, Nancy, 1989, p224
- [17] ROWE D.M., 8th Int. Conf. on Thermoelec. Energy Conversion, Nancy, 1989, p133
- [18] HUANG L., WANG W., MURPHY M.C., SPIE Conference on Materials and Device Characterization in Micromachining, 1998, 3512
- [19] LANGE P.W., Naturwissenschaften, 27, 1939, p133
- [20] FRANCOMBE A.H., Brit. J. Appl.Phys., 9, 1958, p415
- [21] BREBICK R.F., J. Appl. Crystal, 1, 1968, p241

-
- [22] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, 1995, N° 15-863 et N° 8-27
- [23] KULLMANN L., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 125, 1984, p131
- [24] PEARSON W.B, *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, Pergamon Press, New-York, 1958
- [25] DRABBLE J.R., GOODMAN C.L., *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 1958, p142
- [26] JENKINS J.O, RAYNE J.A, URE R.W., *Phys. Rew*, B5, 1972, p3171
- [27] NAKAJIMA S., *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p479
- [28] WIESE J.R., MULDAWER L., *J. Phys. Chem. Solids*, 15, 1960, p13
- [29] KROGER, *J. Phys. Chem. Sol.*, 7, 1958, p276
- [30] GOLDSMID H.J., *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum Press, New-York, 1964
- [31] SATTERTHWAITE C.D., URE R.W., *Phys. Rev*, 108, 1957, p1164
- [32] HARMAN, *J. Phys. Chem*, 2, 1957, p181
- [33] HORAK J., LOSTAK P., MONTANER A., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1983, p119
- [34] KUTASOV U.A, SMIRNOV I.A., *Phys. Stat. Sol.*, 18, 1966, p479
- [35] FLEURIAL J.P., GAILLIARD L., TRIBOULET R., SCHERRER H., SCHERRER S., *J. Phys. Chem. Sol.*, 49, 1988, p1237
- [36] DONGES, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1951, p56
- [37] YIM W.M, ROSI F.D., *Solid. Stat. Electronics*, 15, 1972, p1121
- [38] NAGAO J., HATTA E., MUKASA K., *J. Appl. Phys.*, 83, 1998, p4807
- [39] ROSI F.D., ABELES B., JENSEN R.V., *J. Phys. Chem. Sol.*, 10, 1959, p191
- [40] CUSTODIO M.C.C, HERNANDES A.C., *J. Cryst. Growth*, 205, 1999, p523
- [41] SCHERRER H., CHITROUB M., ROCHE C., SCHERRER S., 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, Nagoya, 1998
- [42] ABRIKOSOV N.C., SVECHNIKOVA T.E., CHIZHEVSKAYA S., *Neorg. Mat.*, 14, 1978, p43
- [43] LAUDISE R.A, SUNDER W.A., BARNS R.L, CAVA R.J. and KOMETANI T.Y., *J. Cryst. Growth*, 94, 1989, p53
- [44] OHTA T., UESUGI T., TOKIAI T., NOSAKA N., KAJIKAWA T., *Trans IEEE of Japan*, 111-B, 1991, p670
- [45] GRIOT R., BRUN G., TEDENAC J.C., *Proceedings of the 8th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, Nancy, 1988, p7

-
- [46] SUANO S., MITSUHIRO I., YUKIE K., Proceedings of the 13th Int. Conf. on Thermoelectrics, Kansas City, 1994
- [47] KAJIHARA T., FUKUDA K., SATO Y. KIKUCHI, 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, Nagoya, 1998
- [48] HICKS L.D., DRESSELHAUS, M.S., Phys. Rev. B, 47, 19, 1993, p12727
- [49] HICKS L.D., DRESSELHAUS, M.S., Phys. Rev. B, 47, 19, 1993, p16631
- [50] FLEURIAL J.P., BORSHCHEVSKY A., RYAN M.A., PHILIPPS W.M., SNYDER J.G., CAILLAT T., KOLAWA E.A., HERMAN J.A., MUELLER P., NICOLET M., Mater. Res. Soc., 545, 1999, p493
- [51] ZOU H., ROWE D.M., WILLIAMS S.G.K., Thin Solid Films, 408, 2002, p270
- [52] PRZYLUSKI J., BORKOWSKI K., 6th Int. Conf. on Thermoelectrics Energy Conversion, Arlington, 1987, p100
- [53] MACHET C., LEBON P., SEPTIER A., Le vide - les couches minces, 211, 1982, p125
- [54] VOLKLEIN F., BAIER V., DILLNER U., KESSLEM E., Thin Film Solids, 187, 1990, p253
- [55] SHING Y., CHANG Y., MIRSHAFFI A, HAYASHI L., ROBERTS S., JOSEFOURIEZ J., TRAN N., J. Vac. Sci. Technol., A1, 1983, p503
- [56] CHARLES E., GROUBERT E., BOYER A., J. Mat. Sci. Lett., 7, 1988, p575
- [57] DAUSCHER A., THOMY A, SCHERRER H, Thin Solid Films, 280, 1996, p61
- [58] VENKATASUBRAMANIAN R., TIMMONS M.L., HUTCHBY J.A., Proceedings 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, Yokohama, 1993, p322
- [59] BOULOUZ A., GIANI A., PASCAL-DELANNOY F., BOULOUZ M., FOUCARAN A., BOYER A., J. Cryst. Growth, 194, 1998, p336
- [60] BOULOUZ A., GIANI A., PASCAL-DELANNOY F., FOUCARAN A., CHARLES E., BOYER A, Mat. Sci. Eng. B, 64, 1999, p19
- [61] GIANI A., AL BAYAZ, BOULOUZ A., PASCAL-DELANNOY F., FOUCARAN A., BOYER A., Mat. Sci. Eng., 95, 2002, p268
- [62] KHOUKARENKO E., FRETY N., SHEPELEVICH V.G., TEDENAC J.C, J. Alloys Comp., 229, 2000, p254
- [63] TAKAHASHI M., ODA Y., TAKAYUKI O., FURUTA S., J. Electrochem. Soc., 140, 1993, p2550
- [64] TAKAHASHI M., KATOU Y., NAGATA K., FURUTA S., Thin Solid Films, 240, 1994, p70

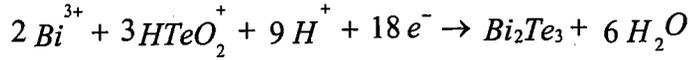
-
- [65] MAMEDOV, M.N., KULIEV S.A., ALIEVA A.G, SKUNDIN A.M., Russian Journal of Electrochemistry, 34, 1998, p1212
- [66] FLEURIAL J.P., SNYDER G.J., HERMAN J.A., SMART M., SHAKKOTTAI P., GIAUQUE P.H., NICOLET M.A, Society of Automotive Engineers, 1999,
- [67] MIYAZAKI Y., KAJITANI T., J. Cryst. Growth, 229, 2001, pp542
- [68] MARTIN GONZALES M.S., PRIETO A.L., GRONSKY R., SANDS T. and STACY A.M., J. Electroche. Soc., 149, 2002, pC546
- [69] GOLIA S., ARORA M., SHARMA R.K., RASTOGI A.C, Curr. Appl. Phys., 3, 2003, p195
- [70] TAKAHASHI M., MURAMATSU Y., SUZUKI T., SATO S., WATANABE M., WAKITA K., UCHIDA T., J. Electrochem. Soc, 150, 2003, C169
- [71] SVECHNIKOVA T.E., STARK N.K., CHIZHEVSKAYA S.N., Neorg. Mater., 17, 1981, p1996
- [72] SVECHNIKOVA T.E., STARK N.K., CHIZHEVSKAYA S.N., Neorg. Mater., 21, 1985, p390
- [73] LAHALLE-GRAVIER C., LENOIR B., SCHERRER H., SCHERRER S., J. Phys. Chem. Solids, 59, 1997, p13
- [74] LAHALLE-GRAVIER C., SCHERRER H., SCHERRER S., J. Phys. Chem. Solids, 57, 1996, p1713
- [75] GOL'TSMAN B.M., IKONNIKOVA G.N., KUTASOV V.A., SHAPIRO E.K, Sov. Phys. Solid State, 12, 1979, p1560
- [76] AIVASOV A.A., ANUKHIN A.I., MAZINA A.I., BOBOSHKO N.A., Neorg. Mater., 27, 1991, p2072
- [77] ANUKHIN A.I., GAVRILENKO I.S., Neorg. Mat., 26, 1990, p1421
- [78] ABRIKOSOV N.K., SVECHNIKOVA T.E., CHIZHEVSKAYA S.N., Neorg. Mater., 14, 1978, p43
- [79] LAUDISE R.A, SUNDER W.A., BARNS R.L., CAVA R.J., KOMETANI T.Y., J.Cryst. Growth, 94, 1989, p53
- [80] FOUCARAN A., SACKDA A., GIANI A., PASCAL-DELANNOY F., BOYER A., Mat. Sci. Eng., B52, 1998, p154
- [81] NAKAGIRI Y., GYOTEN H., YAMAMOTO Y., Applied Energy, 59, 1998, p147
- [82] KAJIHARA T., FUKUDA K., SATO Y., KIKUCHI, 17th Int. Conf. on thermoelectrics, Nagoya, 1998

-
- [83] MAGRI P., CHAOUNI H., BESSIERES J., BOULANGER C., HEIZMANN J.J., Proc.eedings Icotom 10, Clausthal (Allemande), 1993
- [84] POURBAIX M., Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars & C^{ie} Editeur, Paris, 1963
- [85] RUER D., BARO R., J. Appl. Crist, 4, 1971, p321
- [86] VADON A., RUER D., BARO R., J.texture, 1, 1974, p195
- [87] SCHULZ L.G., J.Appl. Phys., 20, 1949, p1030
- [88] FIELD, MERCHANT, J.Appl.Phys., 20, 1949,p741
- [89] HEIZMANN J.J., LARUELLE C., VADON A., J. Appl. Crist., 19, 1986, p467
- [90] ELECTROTHERM, IST-2000-28063, 2001
- [91] BARD A.J., FAULKNER L.R, Electrochimie Principes et Méthodes, Masson, 1983
- [92] CHAOUNI H., BESSIERES J., MODARESSI A., HEIZMANN J.J., J. Appl. Electrochem., 30, 2000, p419
- [93] CHAOUNI H., Thèse de l'Université de Metz, 1995
- [94] BOMMERSBACH P., DEA de l'Université de Metz, 2002
- [95] LACOURCELLE L., protection contre la corrosion, presse universitaires de France, Boudin, Paris,1976, p148
- [96] CARLE M., Thèse de l'I.N.P.L., Nancy, 1992
- [97] ROMMELFANGEN M.,D.E.A de l'Université de Metz, 1996
- [98] PINZAUTI S., GRATTERI P., FURLANETTO, MURA P., DREASSI E., PHANTAN-LUU R., J.Pharm. Biomed. Analysis, 41, 1996, p 881
- [99] ALTRIA K.D., FILBEY S.D., Chromatographia, 39, 1994, p306
- [100] BOX G.E.P., HUNTER X.G., HUNTER J.S., Statistics for experimenters, Wiley, New-York, 1978
- [101] GOUPY J., Methods for Experimental Design, Elsevier, Amsterdam, 1993

ANNEXE 1

Nombre de transport estimé dans le cas du dépôt de Bi_2Te_3

La réaction électrochimique considérée est la suivante :



Le milieu considéré est le milieu HNO_3 1N d'où les concentrations en H^+ et NO_3^- sont :

$$[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$$

Les concentrations en bismuth et tellure sont prises telles que :

$$[\text{Bi}^{3+}] = 2.10^{-2} \text{ M} \quad \text{et} \quad [\text{HTeO}_2^+] = 3.10^{-2} \text{ M}$$

Le nombre de transport est déterminé en utilisant la formule suivante :

$$t = \frac{\lambda z c}{\sum \lambda_i z_i c_i}$$

avec z : charge de l'ion considéré
 c : concentration
 λ : conductivité

On admet que $\lambda_{\text{Te}^{2+}} = \lambda_{\text{Bi}^{3+}} = \lambda_{\text{NO}_3^-} = \frac{1}{5} \lambda_{\text{H}^+} = \lambda$

d'où

$$\sum \lambda_i z_i c_i = (\lambda \times 1 \times 3.10^{-2}) + (\lambda \times 3 \times 2.10^{-2}) + (5\lambda \times 1 \times 1) + (\lambda \times 1 \times 1)$$

$$\sum \lambda_i z_i c_i = \lambda \left[(1 \times 3.10^{-2}) + (3 \times 2.10^{-2}) + (5 \times 1 \times 1) + (1 \times 1) \right]$$

Ainsi $t_{\text{HTeO}_2^+} = 0,0049$
 $t_{\text{Bi}^{3+}} = 0,0098$
 $t_{\text{H}^+} = 0,822$
 $t_{\text{NO}_3^-} = 0,164$

Résumé

La réduction électrochimique des espèces solubles Bi^{3+} , HTeO_2^+ , H_2SeO_3 en milieu nitrique permet la formation de matériaux développant des propriétés thermoélectriques valorisables. Le travail entrepris concerne la définition précise des paramètres chimiques et électrochimiques nécessaires à la formation de films épais de tellures de bismuth binaires et ternaires (10 à 20 μm).

La première partie s'est attachée à la maîtrise des paramètres chimiques et électrochimiques pour des matériaux de formulation Bi_xTe_y avec x/y variable autour de 2/3 et pouvant donc conduire suivant la valeur du rapport à des semi conducteurs de type p ou n. Une deuxième partie, en mettant en œuvre la méthode des plans d'expériences, aboutit à la définition de protocoles pour la réalisation et l'étude de films ternaires $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$.

Dans un développement final, les résultats ont été exploités pour l'élaboration de films épais sur wafer de silicium de surface opérationnelle d'environ 1 dm^2 , structurables pour l'élaboration de modules Peltier.

Mots clés : électrodéposition, tellure de bismuth, binaire, ternaire sélénié, matériau thermoélectrique, texture

Abstract

The electrochemical reduction of Bi^{3+} , HTeO_2^+ , H_2SeO_3 soluble species in nitric acid electrolyte allows the formation of materials which are developed attractive thermoelectrics properties. The work concerns the specific definition of chemical and electrochemical parameters necessary for the formation of binary and ternary bismuth tellurides thick films (10 to 20 μm).

The first part is concerning the perfect knowledge of chemical and electrochemical parameters for thermoelectric material like Bi_xTe_y with a ratio x/y varying around 2/3 and then leading to a p or n type semiconductors depending to the ratio's value. The second part, using methodology of experimental design, leads to the protocol's definition for the realisation and the study of ternary $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ films.

In the last development, results were used for the elaboration of thick film on structured silicon wafer which surface is about 1 dm^2 , allowing the elaboration of Peltier modules.

key words : electroplating, bismuth telluride, binary, selenide ternary, thermoelectric material