



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux  
UMR CNRS 7555

Ecole Doctorale SESAMES

UNIVERSITE Paul Verlaine - METZ S.C.D.	
N Inv	2005 028S
Cote	S/M <sub>3</sub> 05/10
Loc	mag. 1 <sup>o</sup> étage



Université Paul Verlaine - METZ  
U.F.R. Sci.F.A.

## THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université PAUL VERLAINE - METZ

(Mention Chimie des Matériaux, Spécialité Electrochimie)

par

Doriane DEL FRARI

EXCLU DU  
PRÊT

# ELABORATION ELECTROCHIMIQUE ET CARACTERISATION DE MATERIAUX THERMOELECTRIQUES DE TYPE $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$

Soutenue le 7 Octobre 2005 devant la commission d'examen

### Membres du jury :

#### Rapporteurs :

J. DOUGLADE, Professeur (Université de Reims Champagne-Ardenne)

J.C. TEDENAC, Professeur (Université de Montpellier II)

#### Président du Jury :

A. OUGAZZADEN, Professeur (Université Paul Verlaine - Metz)

#### Examineurs :

A. DAUSCHER, Chargé de Recherche CNRS HDR (Ecole des Mines de Nancy)

S. DILIBERTO, Docteur - Ingénieur de Recherche (Université Paul Verlaine - Metz)

#### Directrice de thèse :

C. BOULANGER, Professeur (Université Paul Verlaine - Metz)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 536299 8



UNIVERSITE Paul Verlaine - METZ S.C.D.	
N° Inv.	2005 0285
Cote	S/M <sub>3</sub> 05/10
Loc	mag 1 <sup>o</sup> étage



Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux  
UMR CNRS 7555

Université Paul Verlaine - METZ  
U.F.R. Sci.F.A.

Ecole Doctorale SESAMES

## THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université PAUL VERLAINE - METZ

(Mention Chimie des Matériaux, Spécialité Electrochimie)

par

**Doriane DEL FRARI**

**EXCLU DU  
PRÊT**

# ELABORATION ELECTROCHIMIQUE ET CARACTERISATION DE MATERIAUX THERMOELECTRIQUES DE TYPE $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$

Soutenue le 7 Octobre 2005 devant la commission d'examen

### Membres du jury :

#### Rapporteurs :

J. DOUGLADE, Professeur (Université de Reims Champagne-Ardenne)

J.C. TEDENAC, Professeur (Université de Montpellier II)

#### Président du Jury :

A. OUGAZZADEN, Professeur (Université Paul Verlaine - Metz)

#### Examineurs :

A. DAUSCHER, Chargé de Recherche CNRS HDR (Ecole des Mines de Nancy)

S. DILIBERTO, Docteur - Ingénieur de Recherche (Université Paul Verlaine - Metz)

#### Directrice de thèse :

C. BOULANGER, Professeur (Université Paul Verlaine - Metz)

## Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (UMR 7555) de l'Université Paul Verlaine – Metz.*

*Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse, le professeur Clotilde BOULANGER, pour m'avoir fait confiance et ce, dès mon année de maîtrise. Malgré un emploi du temps parfois plus que chargé, elle a toujours accordé l'attention nécessaire au bon déroulement de cette thèse, en m'apportant ses conseils avisés, tant d'un point de vue scientifique qu'administratif ou humain.*

*C'est un honneur que m'a fait monsieur Abdallah OUGAZZADEN, Professeur à l'Université Paul Verlaine – Metz, en acceptant de présider ce jury. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à mon sujet de thèse.*

*Mes remerciements vont également à messieurs Jacques DOUGLADE, Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, et Jean-Claude TEDENAC, Professeur à l'Université de Montpellier II, pour avoir consacré de leur temps à l'examen de ce travail et à la rédaction des rapports de thèse.*

*J'adresse également mes remerciements à madame Anne DAUSCHER, Chargée de Recherche CNRS à l'Ecole des Mines de Nancy, pour avoir pris part à ce jury.*

*Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Sébastien DILIBERTO, Ingénieur de Recherche au laboratoire et co-encadrant de thèse. Ce fut un réel plaisir d'avoir partagé son bureau et ainsi d'avoir pu abuser de son temps, de ses conseils et de sa patience. Sa grande culture littéraire associée à sa générosité m'ont permis de découvrir Monte-Cristo et les Toniques Bleues.*



*Je remercie également les autres membres du laboratoire, Nathalie LÉCLERC, Nicolas STEIN, Eric MEUX et Jean-Marie LECUIRE, qui m'ont aidée à des degrés divers à réaliser ce travail et qui m'ont témoigné leur amitié durant ces années.*

*Quant aux docteurs et doctorants qui ont croisé mon chemin de labeur, qu'ils sachent que je les remercie de tout ce qu'ils m'ont apporté, grâce à leurs qualités, leur caractère et leurs différences.*

*Je pense à Boon, Pino et Steph qui, malgré l'éloignement et leur vie professionnelle souvent chargée, ont trouvé le temps d'assister à ma thèse, et avant cela, ont su m'apporter leurs conseils et leur amitié.*

*Je n'oublie pas ceux qui m'ont accompagnée dès le début, François et Pascale, ceux qui se sont rajoutés à l'équipe, Lionel et Alexandre, puis Stéphanie, et enfin les petits derniers, Pascaline, Virginie, Raphaël et Vincent. Quel que soit le nombre de mois passés ensemble, j'ai apprécié nos discussions, sérieuses ou non, le temps passé à la paillasse et les liens d'amitié qui se sont noués.*

*Enfin, je suis ravie que cette amitié ait dépassé les murs de nos locaux et que d'autres thésards, tels que Julien, Gédéon, Dan et Julie, soient venus agrandir ce cercle d'amis.*

*Toutes ces personnes ont ainsi créé, au sein et autour de ce laboratoire, une ambiance et une convivialité qui me manqueront beaucoup.*

*Enfin, je conclurai ces remerciements en me tournant vers le plus important, ma famille, qui a toujours été présente pour moi, en particulier mes parents et ma sœur Katia.*

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>8</b>
------------------------------	----------

<b>Chapitre 1 : PRESENTATION DU SUJET</b>
---

<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>10</b>
A. PRINCIPE DU DISPOSITIF RECHERCHE .....	10
B. APPLICATIONS THERMOELECTRIQUES .....	11
<b>II. PRESENTATION DES ALLIAGES BISMUTH-ANTIMOINE-TELLURE.....</b>	<b>13</b>
A. DESCRIPTION .....	13
B. STRUCTURE CRISTALLINE .....	14
C. PROPRIETES THERMOELECTRIQUES .....	17
<b>III. METHODES D'ELABORATION .....</b>	<b>19</b>
A. LES TECHNIQUES CONVENTIONNELLES .....	19
1. <i>La cristallisation directe</i> .....	19
2. <i>La mécanosynthèse</i> .....	20
3. <i>Les couches minces</i> .....	20
B. LA SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE.....	23
1. <i>Les avantages</i> .....	23
2. <i>Etat de l'art</i> .....	23
a. Introduction.....	23
b. Les chalcogénures .....	26
c. Les oxydes .....	28
d. Les semi-conducteurs des groupes $V_A - VI_A$ .....	30
<b>IV. CONCLUSION .....</b>	<b>35</b>

## Chapitre 2 : METHODES EXPERIMENTALES

<b>I. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES SOLUTIONS .....</b>	<b>36</b>
A. PREPARATION DES SOLUTIONS.....	36
B. ETUDE ANALYTIQUE.....	37
C. ETUDES POTENTIOSTATIQUE ET INTENSIOSTATIQUE.....	38
<b>II. METHODES DE CARACTERISATION .....</b>	<b>39</b>
A. ANALYSE STOECHIOMETRIQUE ET IMAGERIE ELECTRONIQUE.....	39
1. <i>Analyse de la stoechiométrie</i> .....	39
2. <i>Analyse de la morphologie et de la rugosité</i> .....	40
B. ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE.....	40
1. <i>Diffraction des rayons X</i> .....	40
2. <i>Paramètres de maille</i> .....	41
3. <i>Taille des grains</i> .....	41
C. MESURES DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES .....	41
1. <i>Préparation des échantillons</i> .....	41
2. <i>Mesure du coefficient Seebeck</i> .....	42
3. <i>Mesure par effet Hall</i> .....	43

## Chapitre 3 : ETUDE ANALYTIQUE DU SYSTEME Bi-Sb-Te

<b>I. CHOIX DE L'ELECTROLYTE.....</b>	<b>44</b>
A. CONDITIONS IMPOSEES PAR LA CHIMIE DU TELLURE .....	44
B. CONDITIONS IMPOSEES PAR LA CHIMIE DU BISMUTH .....	45
C. CONDITIONS IMPOSEES PAR LA CHIMIE DE L'ANTIMOINE .....	47
D. CONCLUSION PARTIELLE.....	48
<b>II. ANALYSE DES COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES DES ELEMENTS BISMUTH, ANTIMOINE ET TELLURE, ET DES SYSTEMES BINAIRES CORRESPONDANTS .....</b>	<b>48</b>
A. COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES DES ELEMENTS SEULS .....	49

1.	<i>Domaine d'électroactivité</i> .....	49
2.	<i>Etude des éléments seuls</i> .....	50
3.	<i>Conclusion partielle</i> .....	52
B.	COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES SYSTEMES BINAIRES .....	52
1.	<i>Cas du système Bi-Te</i> .....	52
2.	<i>Cas du système Sb-Te</i> .....	54
3.	<i>Cas du système Bi-Sb</i> .....	56
<b>III.</b>	<b>ANALYSE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME</b>	
	<b>TERNAIRE BISMUTH – ANTIMOINE – TELLURE .....</b>	<b>58</b>
A.	INFLUENCE DU RAPPORT [SB]/[BI] .....	59
1.	<i>Etude voltampérométrique</i> .....	59
2.	<i>Discussion</i> .....	60
B.	DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION .....	62
1.	<i>Principe</i> .....	62
2.	<i>Etude des systèmes bismuth, antimoine et tellures seuls</i> .....	64
a.	Détermination des phénomènes de diffusion.....	64
b.	Discussion .....	65
3.	<i>Etude des phénomènes de diffusion globaux</i> .....	66
a.	Cas du système bismuth - tellure .....	66
b.	Cas du système antimoine - tellure .....	67
c.	Discussion .....	67
C.	CAS PARTICULIER DU RAPPORT [SB]/[BI] = 3.....	70
1.	<i>Etude voltampérométrique</i> .....	70
2.	<i>Analyses chimique et cristallographique des dépôts</i> .....	72
3.	<i>Origine du dernier pic d'oxydation</i> .....	73
4.	<i>Conclusion partielle</i> .....	76
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>76</b>

## Chapitre 4 : SYNTHÈSE DE $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ EN RÉGIME CONTINU

<b>I. SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DES SYSTEMES BINAIRES .....</b>	<b>78</b>
A. CAS DU SYSTEME BISMUTH - TELLURE.....	78
1. <i>Synthèse en mode potentiostatique</i> .....	79
2. <i>Etude cristallographique</i> .....	80
B. CAS DU SYSTEME ANTIMOINE -TELLURE .....	81
1. <i>Influence du rapport <math>[\text{Sb}]/[\text{Te}]</math> dans la solution</i> .....	82
2. <i>Solution de rapport <math>[\text{Sb}]/[\text{Te}] = 1</math></i> .....	82
a. Synthèse en mode potentiostatique .....	82
b. Etude cristallographique.....	83
C. CONCLUSION PARTIELLE.....	85
<b>II. SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME TERNAIRE BISMUTH – ANTIMOINE -TELLURE.....</b>	<b>86</b>
A. SYNTHÈSE POTENTIOSTATIQUE.....	86
1. <i>Influence du rapport <math>([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]</math></i> .....	87
a. Synthèse en mode potentiostatique .....	87
b. Etude cristallographique.....	87
c. Conclusion partielle .....	89
2. <i>Influence du rapport <math>[\text{Sb}]/[\text{Bi}]</math></i> .....	90
a. Synthèse en mode potentiostatique .....	90
b. Etude cristallographique.....	91
c. Etude morphologique.....	93
d. Evolution du potentiel normal.....	94
e. Conclusion partielle .....	96
3. <i>Solution de rapports <math>([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1</math> et <math>[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3</math></i> .....	96
a. Synthèse en mode potentiostatique .....	96
b. Etude cristallographique.....	97
c. Conclusion partielle .....	99
B. SYNTHÈSE GALVANOSTATIQUE.....	100
1. <i>Principe</i> .....	100
2. <i>Synthèse en mode galvanostatique</i> .....	100
3. <i>Etude cristallographique</i> .....	102

C.	CONCLUSION PARTIELLE.....	104
<b>III.</b>	<b>DETERMINATION DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DES COMPOSES ELECTRODEPOSES.....</b>	<b>104</b>
A.	ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES .....	105
1.	<i>Cas du système Bismuth – Tellure.....</i>	<i>105</i>
a.	Sur inox.....	105
b.	Sur or.....	106
c.	Conclusion partielle .....	108
2.	<i>Cas du système Antimoine - Tellure.....</i>	<i>108</i>
a.	Sur inox.....	108
b.	Sur or.....	109
c.	Conclusion partielle .....	110
B.	ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE BISMUTH – ANTIMOINE - TELLURE .....	110
1.	<i>Cas de <math>Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3</math> .....</i>	<i>111</i>
2.	<i>Influence du recuit.....</i>	<i>112</i>
3.	<i>Influence de la composition du film .....</i>	<i>113</i>
a.	Evolution du coefficient Seebeck .....	113
b.	Evolution de la résistivité électrique.....	114
C.	CONCLUSION PARTIELLE.....	115
<b>IV.</b>	<b>OPTIMISATION DE L'ASPECT DES FILMS ELECTRODEPOSES.....</b>	<b>116</b>
A.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE LA SOLUTION ELECTROLYTIQUE .....	116
1.	<i>Synthèse en mode potentiostatique.....</i>	<i>116</i>
2.	<i>Etude cristallographique .....</i>	<i>117</i>
3.	<i>Conclusion partielle.....</i>	<i>119</i>
B.	INFLUENCE DU SUPPORT .....	119
1.	<i>Synthèse en mode potentiostatique.....</i>	<i>119</i>
2.	<i>Etude cristallographique .....</i>	<i>120</i>
<b>V.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>121</b>

## Chapitre 5 : SYNTHÈSE DE $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ EN RÉGIME PULSE

<b>I. ELECTRODEPOSITION EN RÉGIME PULSE.....</b>	<b>124</b>
A. PRINCIPE.....	124
B. ETAT DE L'ART.....	125
<b>II. ANALYSE DES COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES.....</b>	<b>127</b>
A. PRINCIPE.....	127
B. VARIATIONS DES PARAMETRES EN MODE PULSE .....	128
1. <i>Influence de la valeur <math>T_{on} = T_{off}</math></i> .....	128
2. <i>Influence de la valeur <math>T_{on}</math></i> .....	130
3. <i>Influence de la valeur <math>T_{off}</math></i> .....	131
C. CONCLUSION PARTIELLE.....	131
<b>III. SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME BISMUTH – ANTIMOINE – TELLURE SUR INOX .....</b>	<b>132</b>
A. ETUDE D'UNE SOLUTION DE RAPPORT $[\text{SB}]/[\text{BI}] = 3$ .....	132
1. <i>Influence de la densité de courant cathodique</i> .....	132
2. <i>Influence du temps de pulse cathodique <math>T_{on}</math></i> .....	133
3. <i>Aspect cristallographique</i> .....	134
4. <i>Morphologie</i> .....	135
5. <i>Conclusion partielle</i> .....	136
B. ETUDE DE SOLUTIONS DE RAPPORTS $[\text{SB}]/[\text{BI}] = 6$ ET 8 .....	136
1. <i>Influence du temps de dépôt <math>T_{on}</math></i> .....	137
2. <i>Aspect cristallographique</i> .....	138
3. <i>Morphologie</i> .....	139
a. <i>Influence de <math>T_{on}</math></i> .....	139
b. <i>Influence de l'épaisseur</i> .....	141
4. <i>Conclusion partielle</i> .....	142
C. DETERMINATION DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES.....	142
1. <i>Influence du mode pulsé</i> .....	143
2. <i>Influence du temps de dépôt <math>T_{on}</math></i> .....	144
3. <i>Influence de l'épaisseur</i> .....	145
D. CONCLUSION PARTIELLE.....	146

<b>IV. SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME BISMUTH –</b>	
<b>ANTIMOINE – TELLURE SUR OR.....</b>	<b>147</b>
A. DESCRIPTION DU SYSTEME EXPERIMENTAL.....	147
1. <i>Choix du support</i> .....	147
2. <i>Choix de la cellule</i> .....	148
B. SYNTHÈSE DU SYSTEME BISMUTH – ANTIMOINE -TELLURE.....	148
1. <i>Synthèse en mode pulsé</i> .....	149
a. Influence de la densité de courant cathodique de pulse $J_c$ .....	149
b. Influence de l'épaisseur du film.....	150
2. <i>Aspect cristallographique</i> .....	151
3. <i>Conclusion partielle</i> .....	152
C. MORPHOLOGIE DES FILMS ELECTRODEPOSES.....	152
D. DETERMINATION DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES.....	154
1. <i>Influence du support envisagé sur les propriétés thermoélectriques</i> .....	154
2. <i>Influence de l'épaisseur du film sur les propriétés thermoélectriques</i> .....	155
E. CONCLUSION PARTIELLE.....	156
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>156</b>

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>157</b>
----------------------------	------------

<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>160</b>
----------------------	------------

<b>RESUMES</b>	<b>165</b>
----------------	------------



# **INTRODUCTION**

Ce mémoire de thèse présente les résultats obtenus lors de la recherche des conditions d'élaboration électrochimique des matériaux thermoélectriques de la famille du tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , et plus particulièrement les composés ternaires engageant l'antimoine  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , offrant une conductivité de type p optimale à température ambiante.

Ce sujet s'est développé à l'Université Paul Verlaine – Metz au sein du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux, qui a acquis une expérience originale dans le domaine de l'élaboration par voie électrochimique de matériaux à propriétés thermoélectriques, notamment pour les composés binaires  $\text{BiSb}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , ou plus récemment les composés ternaires de type n à base de sélénium  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ .

L'utilité majeure des matériaux thermoélectriques réside dans leur application à des microsystèmes. Différentes applications peuvent être envisagées telles que les dispositifs statiques de transfert de chaleur par effet Peltier ou de production d'énergie électrique.

De nombreuses techniques conduisent par voie sèche à l'élaboration de matériaux à propriétés valorisables relatifs à la haute technologie. Cependant, cette élaboration reste limitée à des surfaces restreintes.

La voie électrochimique pratiquée depuis longtemps dans l'industrie du traitement de surface offre une alternative intéressante, grâce à de nombreux avantages chimiques ou physico-chimiques :

- Une mise en œuvre aisée et relativement peu onéreuse
- Un contrôle fin des paramètres d'élaboration des semi-conducteurs, en particulier la stoechiométrie permettant de déterminer la conductivité p ou n souhaitée.
- Une adaptabilité technologique aux dimensions souhaitées pour les matériaux qui peuvent aller du nanofil dans les matrices poreuses aux centaines de  $\text{m}^2$  pour les dispositifs industriels.
- Une réduction importante des conditions de travail sans nécessiter de vide ou de salle blanche.

Dans son principe, le développement de ce sujet de thèse passe par la recherche des paramètres de synthèse et leur optimisation en relation avec les différentes caractérisations des matériaux obtenus.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une présentation générale du sujet et des objectifs visés.

Les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse électrochimique ainsi que les méthodes de caractérisations physico-chimiques des matériaux obtenus sont présentées dans le deuxième chapitre.

L'étude analytique du système ternaire bismuth – antimoine – tellure est réalisée dans le chapitre trois avec d'une part le choix des paramètres chimiques permettant de maintenir la solubilité des ions, et d'autre part l'analyse des comportements électrochimiques de ces espèces en solution.

Ce second volet est lui-même divisé en deux parties : une première étude est réalisée sur les éléments seuls, puis sur des mélanges de deux des trois espèces. La deuxième partie est consacrée à des solutions de Bi-Sb-Te en différentes proportions lors d'études voltampérométriques, suivies de la détermination des coefficients de diffusion et des épaisseurs de couches de diffusion.

Le quatrième chapitre traite de l'élaboration des matériaux binaires  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , ainsi que du matériau ternaire de type  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , définissant une solution solide, en régime continu. La détermination des propriétés thermoélectriques des films, binaires et ternaires, électrodéposés est également abordée. Enfin, une optimisation de la morphologie des films ternaires est étudiée dans une dernière partie.

Le dernier chapitre est consacré à la synthèse électrochimique de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  en régime pulsé avec, en premier lieu une étude analytique par voltampérométrie pulsée. La recherche des conditions de synthèse optimales du ternaire Bi-Sb-Te est ensuite réalisée, suivie d'une optimisation de la morphologie et des propriétés thermoélectriques des films électrodéposés sur acier inoxydable. Une dernière étude est menée sur un nouveau support, un film d'or, dans le but d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques des électrodépôts.

# **CHAPITRE 1**

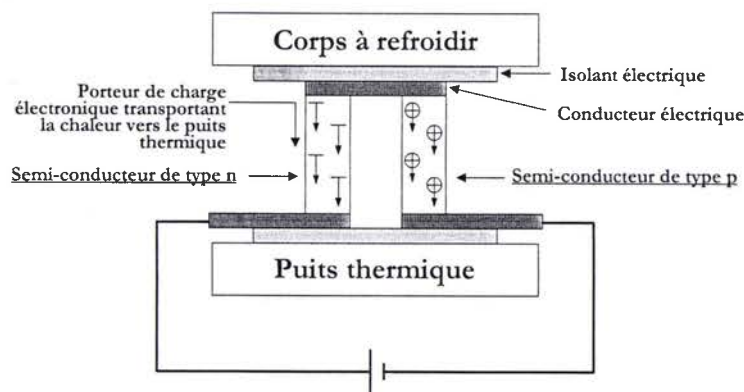
## *Présentation du sujet*

## I. Introduction

L'objectif de ces travaux de recherche concerne la réalisation, par voie électrochimique, de matériaux thermoélectriques en vue d'applications liées à leurs propriétés, qui résident principalement dans le domaine du transfert de chaleur. Le développement entrepris dans le cadre de cette thèse se réfère à un concept de fabrication fondé sur la miniaturisation de refroidisseur à effet Peltier. Le matériau visé est le semi-conducteur  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  de type p, de la famille du tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

### A. Principe du dispositif recherché

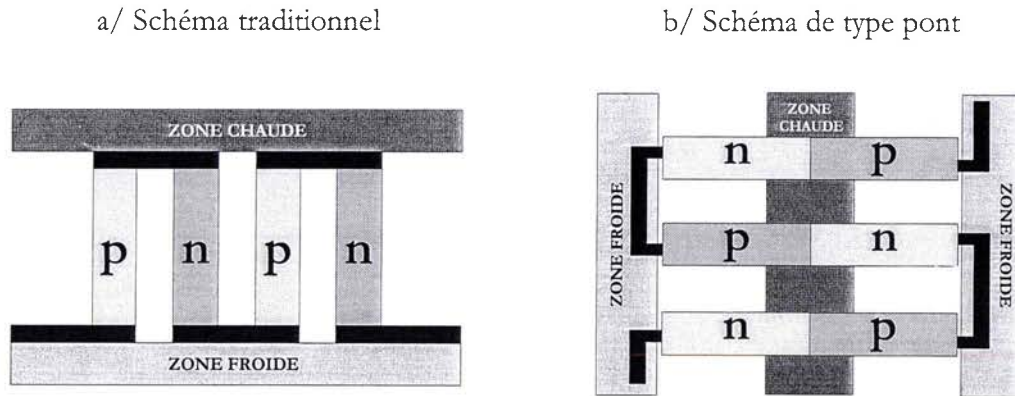
Un thermoélément est constitué de deux composants semi-conducteurs dopés pour créer un excès (type n) ou un défaut (type p) d'électrons (*Figure 1*). Quand un courant continu est imposé aux bornes de cette jonction p-n, les électrons passent du semi-conducteur de type p au semi-conducteur de type n, migrant ainsi d'un niveau d'énergie faible à un niveau d'énergie élevé, d'où une absorption de chaleur. Cette chaleur absorbée est ensuite transmise à la partie chaude du composant pour y être évacuée lorsque les électrons retournent à un niveau bas d'énergie en revenant dans le semi-conducteur de type n.



*Figure 1 : Schéma d'un thermoélément.*

Dans la pratique, un module Peltier est constitué par un assemblage de thermoéléments, de manière à améliorer les performances de puissance, de rendement et d'écart de température. Les jonctions p-n de semi-conducteurs sont ainsi reliées par des contacts métalliques, en série du point de vue de la conduction électrique et en parallèle du point de vue de la conduction thermique. Deux représentations d'un module Peltier sont possibles. La plus traditionnelle est

donnée *Figure 2a*, où les matériaux de type n et p sont placés, individuellement, en parallèle. Une autre représentation (*Figure 2b*) consiste à coupler les deux matériaux n/p avant de les placer en parallèle.



*Figure 2: Différentes représentations d'un module Peltier.*

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

## **B. Applications thermoélectriques**

Les applications des dispositifs thermoélectriques sont nombreuses et diversifiées, grâce à leur grande longévité (plus de 250 000 heures), leur faible maintenance et leur niveau de fiabilité élevé. En outre, ces dispositifs sont petits et légers, sans nuisances sonores ni vibrations, ce qui permet de les retrouver aussi bien dans les domaines militaire et aérospatial [1], que dans le domaine médical, et plus précisément dans celui de la neuroscience [2].

Les composés thermoélectriques permettent la conversion d'énergie thermique en énergie électrique, et inversement [3]. Deux principaux types d'applications sont observés : les générateurs et les refroidisseurs thermoélectriques.

Les générateurs thermoélectriques, ou thermopiles, sont des ensembles de thermocouples placés entre une source de chaleur et une source froide constituée par un radiateur évacuant la chaleur. Les sources de chaleur peuvent être de différents types : énergie solaire, convertisseurs à flamme, sources radioactives. Une thermopile effectue la conversion directe de l'énergie calorifique en énergie électrique pour atteindre des rendements avoisinant les 10%.

Dès 1961, un dispositif possédant une source de chaleur à base de  $^{90}\text{Sr}$  a été utilisé pour alimenter une station météorologique dans l'île Axel Heiberg, à 1000 km du pôle nord [4]. Depuis, ces systèmes de production d'énergie ont été installés aussi bien dans des satellites [5] que pour des batteries de pacemakers ou des éclairages de bouées [6].

A l'inverse, les refroidisseurs thermoélectriques, proposés en 1950 par Ioffé [7], sont constitués de deux conducteurs soudés, avec mise en place d'un transfert de chaleur sous l'effet d'un courant. On crée ainsi une pompe à chaleur, dont les applications peuvent être diverses [4] :

- Electronique : refroidissement des transistors de puissance, détecteurs optoélectroniques, capteurs thermiques.
- Médecine : enceintes refroidies pour le transport du plasma, de platines de microscopes.
- Instrumentation : cellules détectrices d'infrarouge, lasers en télécommunication, thermostatisation de submersibles.

Les composés thermoélectriques sont définies par des propriétés caractérisées par trois grandeurs :

- Le coefficient Seebeck  $\alpha$  ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )
- La résistivité électrique  $\rho$  ( $\mu\Omega\cdot\text{m}$ )
- La conductivité thermique  $\lambda$  ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )

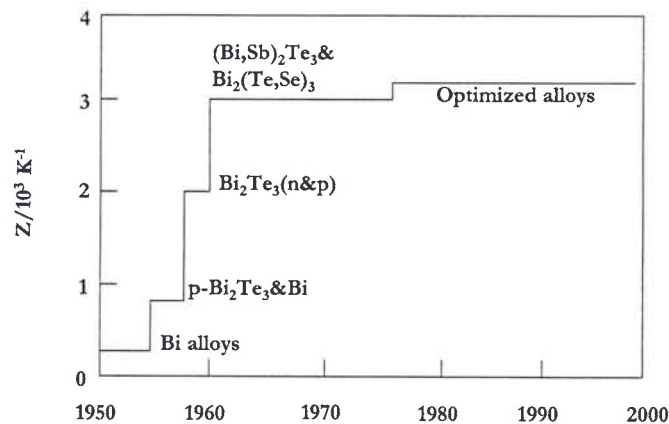
Il y a incompatibilité entre une faible résistivité, due à un grand nombre de porteurs de charges, et un coefficient Seebeck élevé correspondant à peu de porteurs dans le composé. C'est pourquoi l'optimisation d'un matériau pour des applications thermoélectriques correspond au maximum d'un rapport appelé facteur de mérite  $Z$  ( $\text{K}^{-1}$ ), défini par :

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

La connaissance des phénomènes thermoélectriques s'est essentiellement développée durant deux grandes périodes.

De 1821 à 1851, les effets thermoélectriques ont été appréhendés de manière macroscopique, et leurs diverses applications telles que la génération de courant et la réfrigération ont été identifiées. Les premières études menées sur les propriétés thermoélectriques [3] montrent que les matériaux les plus prometteurs sont des composés semi-conducteurs résultant de la combinaison d'éléments des groupes  $V_A$ - $VI_A$  du tableau périodique.

De 1950 à 1970, la compréhension microscopique de la thermoélectricité permet l'amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux et une augmentation du facteur de mérite (*Figure 3*).



*Figure 3 : Evolution chronologique du facteur de mérite  $Z$  à température ambiante [3].*

## II. Présentation des alliages Bismuth-Antimoine-Tellure

### A. Description

Le système ternaire Bi-Sb-Te se caractérise par un diagramme de phase (*Figure 4*) démontrant l'existence d'une solution solide à base de tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de tellure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Ainsi, le composé ternaire  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  existe pour tout  $x$  compris entre 0 et 1.



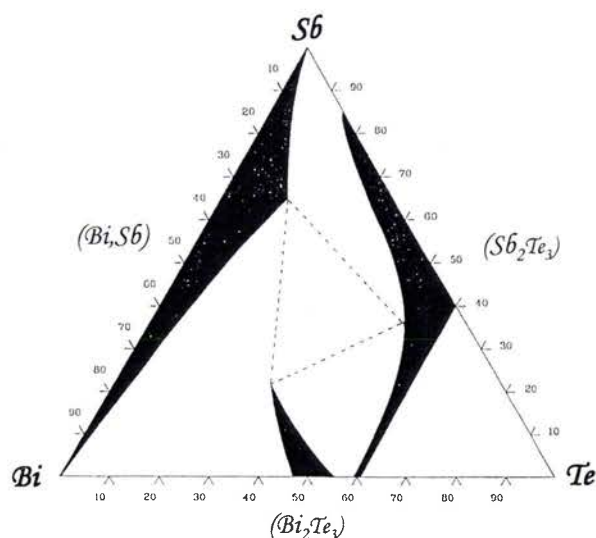


Figure 4 : Diagramme de phase du ternaire Bi-Sb-Te [8].

## B. Structure cristalline

L'alliage ternaire  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  cristallise dans la structure rhomboédrique simple correspondant au groupe R-3m avec un motif par maille [9, 10]. 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  $120^\circ$  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 une structure lamellaire, composée d'un empilement de couches d'atomes de la même espèce selon la séquence :  $\text{Te}_{(1)} - \text{M} - \text{Te}_{(2)} - \text{M} - \text{Te}_{(1)}$  qui définit un quintet de base, avec M représentant Bi ou Sb, selon la valeur de x (Figure 5).

L'environnement atomique de la maille hexagonale de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  est représenté sur la Figure 6.

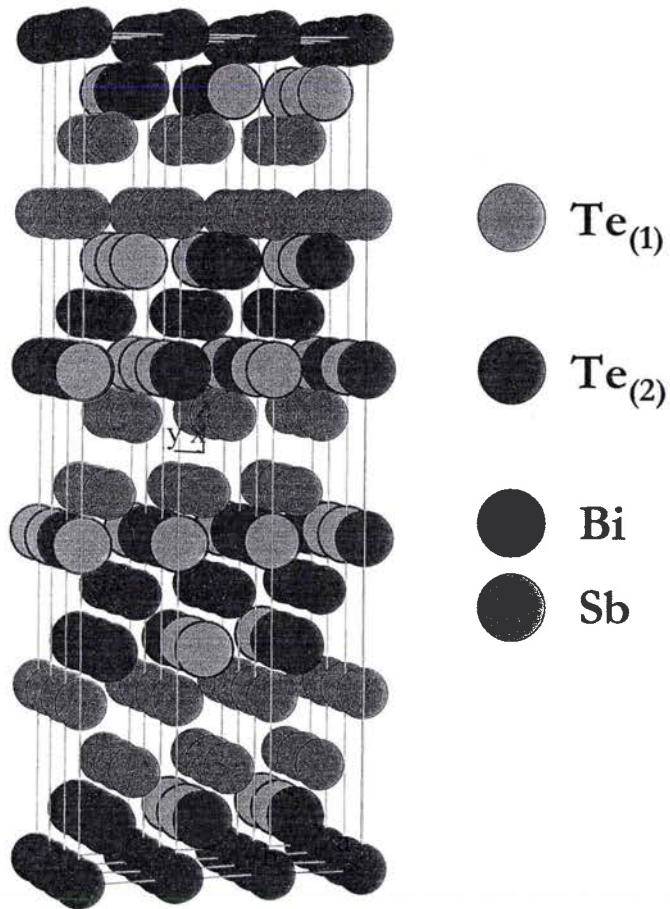


Figure 5 : Maille hexagonale théorique de  $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$ .

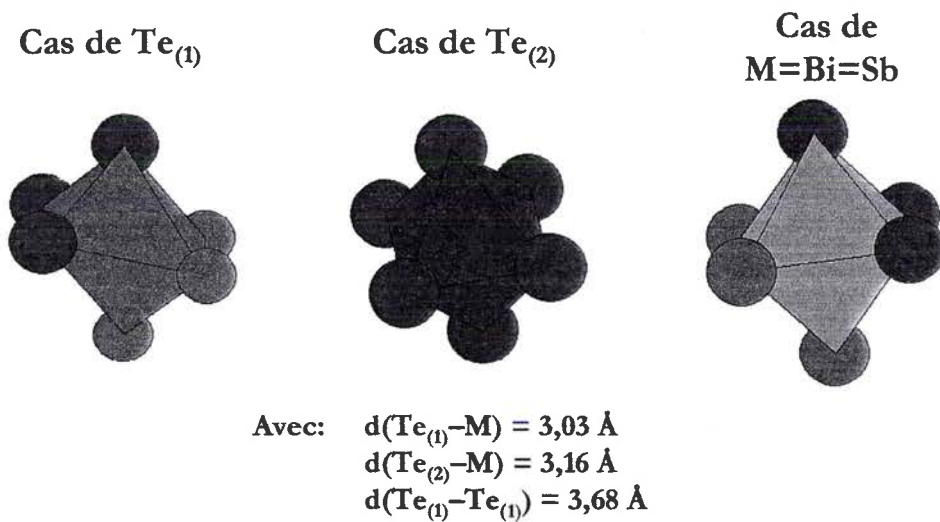


Figure 6 : Environnement atomique des atomes du composé  $(Bi_{1,x}Sb_{x})_2Te_3$ .

L'environnement des deux types de tellure est différent. En effet, les  $\text{Te}_{(2)}$  ont six atomes de bismuth/antimoine pour plus proches voisins formant ainsi un octaèdre régulier, et la distance séparant l'atome central de ceux situés aux sommets est de 3,16 Å. En revanche les  $\text{Te}_{(1)}$  possèdent trois atomes de bismuth/antimoine pour plus proches voisins et trois atomes de tellure du quintet suivant, ce qui conduit à un octaèdre déformé, car les distances  $\text{Te}_{(1)} - \text{M}$  et  $\text{Te}_{(1)} - \text{Te}_{(1)}$  ne sont plus les mêmes. Enfin, l'environnement des atomes de bismuth ou d'antimoine est composé de 3 atomes de  $\text{Te}_{(1)}$  et 3 atomes de  $\text{Te}_{(2)}$ , ce qui conduit également à un octaèdre déformé.

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. La maille hexagonale comporte ainsi trois quintets composés chacun de cinq plans alternés. Le *Tableau 1* donne les valeurs de paramètres de maille hexagonale du ternaire pour différentes valeurs de x, à 300K.

	Valeur de x	a (Å)	c (Å)
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [11]	0	4,3852	30,483
$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ [12]	0,5	4,33	30,40
$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ [13]	0,75	4,2842	30,5239
$(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$ [14]	0,8	4,30	30,28
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [15]	1	4,262	30,450

*Tableau 1 : Données bibliographiques des paramètres de maille des alliages  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ .*

Les liaisons  $\text{Te}_{(1)} - \text{Te}_{(1)}$  sont de type Van der Waals [16, 17], tandis que celles entre  $\text{Te}_{(1)} - \text{M}$  et  $\text{M} - \text{Te}_{(2)}$  sont de type covalent avec une faible ionicité due aux électronégativités proches de X (1,9 pour Bi et Sb) et du tellure (2,1).

La structure lamellaire de l'alliage  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , où les liaisons entre quintets  $\text{Te}_{(1)} - \text{Te}_{(1)}$  sont très faibles, explique la facilité de clivage de ce matériau suivant les plans (001). Comme l'environnement atomique des deux types de tellure est différent, il en résulte que la liaison  $\text{M} - \text{Te}_{(2)}$  est plus faible que la liaison  $\text{M} - \text{Te}_{(1)}$ . Cette structure lamellaire a pour conséquence l'apparition d'une grande anisotropie pour les propriétés physiques du matériau.

### C. Propriétés thermoélectriques

La caractérisation d'alliages composés des éléments Bismuth, Antimoine, Tellure et Sélénium a mis en évidence des propriétés thermoélectriques remarquables [3, 18, 19] permettant d'envisager de nombreuses applications.

En 1954, Goldsmid et Douglas [20] établissent que le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  représente le matériau le plus intéressant pour des applications de refroidissement par effet Peltier, à température ambiante. Par la suite, de nouveaux matériaux thermoélectriques sont apparus et ont été classés selon leur température de fonctionnement, c'est à dire la température pour laquelle ils possèdent un ZT maximum (Figure 7). Actuellement, le semi-conducteur de type  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  représente le matériau de base pour les thermopiles utilisant l'effet Peltier car il possède les meilleures capacités thermoélectriques à température ambiante.

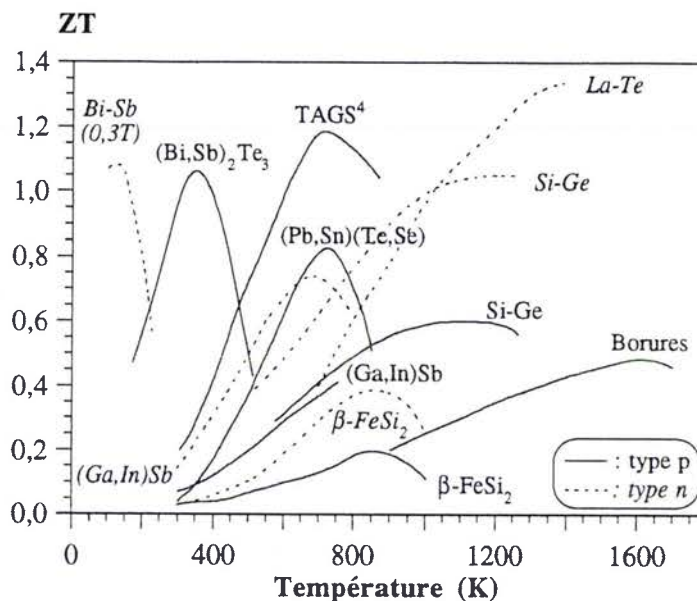


Figure 7 : Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la température pour différents composés de type p et n (<sup>4</sup>TAGS : matériaux complexes à base de tellure, d'antimoine, de germanium et d'argent) [21].

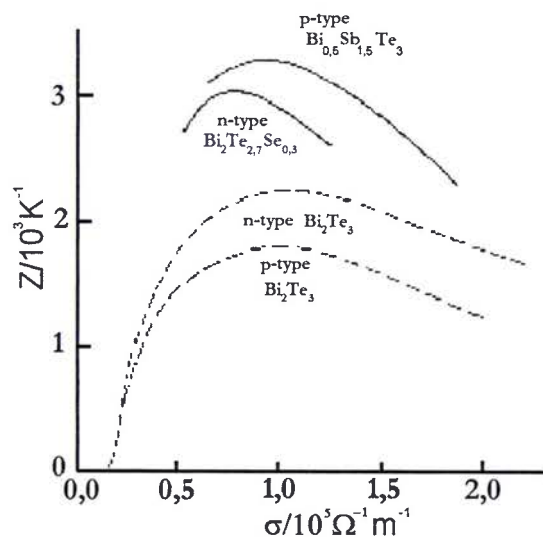
Dans le but d'optimiser les propriétés thermoélectriques des matériaux de la famille du tellure de bismuth, un nouveau concept basé sur l'obtention de ternaires définis par une solution solide a été proposé par Ioffé et al. [22]. Leurs considérations théoriques suggéraient que ces composés voyaient leur facteur de mérite augmenter, grâce à une diminution de la conductivité thermique, sans affecter les propriétés électriques [20, 23-25].

Ces dernières années, l'avancée technologique des fibres optiques, mais aussi les dangers des gaz cryogéniques pour la couche d'ozone, ont permis aux matériaux thermoélectriques de se présenter comme une alternative pour l'obtention des systèmes de réfrigération [26]. Ainsi, les progrès considérables effectués, notamment grâce à l'optimisation des alliages, ont abouti à un accroissement non négligeable du facteur de mérite  $Z$  [3], à température ambiante, dont les résultats sont regroupés dans le *Tableau 2*.

Composition	$\alpha$ ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	$\rho$ ( $\mu\Omega\cdot\text{m}$ )	$\lambda$ ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	$\alpha^2/\rho$ ( $\mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ )	$Z/10^{-3}$ ( $\text{K}^{-1}$ )
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-85	15	2,4	481,7	0,20
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	+100	14	2	714,3	0,36
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	+185	10	1,9	3422,5	1,80
	-205			4202,5	2,21
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-208	14	1,25	3090,3	2,47
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	+210	12	1,15	3675	3,20

*Tableau 2 : Propriétés thermoélectriques de différents alliages [3].*

Enfin, la représentation de l'évolution du facteur de mérite en fonction de la conductivité électrique  $\sigma$  ( $\sigma=1/\rho$ ) (*Figure 8*), permet de déterminer que les alliages  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$  et  $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ , respectivement de type n et p, possèdent les propriétés thermoélectriques optimales.



*Figure 8 : Variation de  $Z$  en fonction de la conductivité électrique pour différents alliages de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [3].*

### III. Méthodes d'élaboration

#### A. Les techniques conventionnelles

Différents procédés de synthèse ont été développés afin d'obtenir des ternaires du type  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ . Le procédé le plus classique est la synthèse thermique engageant une réaction à l'état solide entre des poudres que l'on mélange intimement [27]. Cependant, en dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode céramique présente de nombreux inconvénients, tels que la lenteur des réactions, les grandes quantités d'énergie nécessaires aux hautes températures requises et l'état final des composés sous forme de poudre difficilement exploitable pour des applications industrielles.

L'intérêt porté aux propriétés des solides a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé. Ainsi, de nombreux procédés ont été développés et peuvent être classés en trois grands types selon la forme finale désirée : monocristaux, poudres et couches minces.

##### 1. La cristallisation directe

L'obtention de monocristaux ou polycristaux peut se faire à partir de phases vapeur, liquide ou solide bien que, habituellement, seules les deux premières permettent d'obtenir des cristaux d'une taille suffisante en vue d'applications ultérieures et de mesures de leurs propriétés. L'élaboration de monocristaux de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  est réalisée par des techniques conventionnelles métallurgiques de cristallisation directe, telles que la méthode Bridgman [26-31], la méthode Czochralski [32, 33], le déplacement de la zone fondue (ou Travelling Heater Method) [34-36], l'extrusion de lingot [37, 38] ou la trempe brutale [39, 40]. Cet ensemble de techniques conduit à l'obtention de monocristaux ou à des matériaux possédant une forte orientation cristallographique compte tenu du caractère anisotrope de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ .

## 2. La mécanosynthèse

La mécanosynthèse (ou mechanical alloying), d'approche plus récente, consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30  $\mu\text{m}$ ) de constituants initiaux. Ces poudres sont caractérisées par une énergie stockée, essentiellement dans les joints de grains, particulièrement élevée. De ce fait, leur réactivité se trouve facilitée et peut être mise en œuvre à des températures plus faibles. Des alliages  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ont été élaborés par mécanosynthèse [41-49], puis consolidés par un processus qui permet de convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et qui comporte deux étapes :

- Le compactage à froid, qui vise à réduire les forces de friction entre grains
- Le frittage, réalisé dans un four sous atmosphère inerte, qui permet, par diffusion atomique à chaud, d'établir des ponts de matière entre les grains et ainsi de réduire la porosité.

La mécanosynthèse permet de limiter le phénomène d'orientation préférentielle observée pour les monocristaux, et conduit à des matériaux 20 à 30% plus résistants mécaniquement que ceux obtenus par zone fondue [42].

## 3. Les couches minces

Les progrès réalisés dans le domaine de la microélectronique poussent les recherches vers l'obtention de matériaux de plus en plus résistants, performants et de très petites dimensions [50-52], tels que les couches minces, dont l'épaisseur varie de quelques monocouches d'atomes à quelques millimètres.

Des couches minces de tellure de bismuth, et plus particulièrement de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ayant de bonnes propriétés thermoélectriques, peuvent être réalisées au moyen de différentes techniques.

➤ La méthode de **flash évaporation** permet la déposition de différents éléments, qui présentent des pressions de vapeur différentes. Ainsi, un matériau chauffé est converti en phase vapeur, puis est transporté sous vide pour être déposé sur un ou plusieurs substrats. En 1998, Foucaran et al. [53] ont réussi à obtenir des couches minces de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , par flash évaporation,

à partir d'un mélange des éléments purs (5N) en proportions stoechiométriques. Des mesures électriques ont été effectuées et il a été montré que les propriétés thermoélectriques étaient accrues après un recuit de 130 minutes à 250°C sous hélium. Ainsi, des films de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  obtenus par flash évaporation présentent des valeurs thermoélectriques telles que  $\alpha = 240 \mu\text{V/K}$ ,  $\rho = 12 \mu\Omega\cdot\text{m}$  et  $Z = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Kiely et al. [54] ont, quant à eux, réalisé un module composé de couches respectives de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$  et  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , présentant un coefficient Seebeck de  $410 \mu\text{V/K}$ .

➤ La méthode **MOCVD** (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) consiste à envoyer directement un jet gazeux de précurseurs organométalliques contenant les constituants réactifs correctement choisis sur un substrat chaud où la réaction a lieu pour former la couche mince désirée. Les sources organométalliques généralement utilisées [55-57] sont le triméthylbismuth, le triéthylantimoine et le diéthyltellure, qui doivent être maintenus respectivement à 5, 20 et 20°C. Ces sources sont alors placées dans un réacteur en quartz horizontal, sous pression atmosphérique, et le gaz porteur est l'hydrogène. Giani et al. [55] ont étudié le type de conductivité des films minces de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  obtenus par MOCVD. Ils ont montré que pour  $x$  inférieur à 0,1, l'alliage est de type n, car proche de la stoechiométrie de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0,45, les films présentent une conductivité de type p. Enfin, pour tous les alliages compris entre ces deux valeurs, la caractérisation semble difficile car le type de conductivité des couches est aléatoirement p ou n. Les meilleures propriétés thermoélectriques sont obtenues pour des films dont la stoechiométrie est  $\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_3$ , avec  $\alpha = 235 \mu\text{V/K}$  et  $\rho = 15 \mu\Omega\cdot\text{m}$ . Ces valeurs sont confirmées par Boulouz et al. [56] qui obtiennent des films minces de  $\text{Bi}_{0,54}\text{Sb}_{1,46}\text{Te}_3$  avec une valeur du coefficient Seebeck de  $240 \mu\text{V/K}$ , ainsi que par Aboulfarah et al. [57] qui obtiennent les meilleures propriétés thermoélectriques ( $\alpha = 235 \mu\text{V/K}$  et  $\rho = 12 \mu\Omega\cdot\text{m}$ ) pour une stoechiométrie de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

➤ La technique d'**épitaxie par jets moléculaires** MBE (Molecular Beam Epitaxy) est une technique de croissance sous ultravide. Elle utilise l'évaporation sous vide de matériaux sources solides portés à haute température et qui se déposent sur un substrat à température plus faible. Les flux sont suffisamment faibles pour considérer que les atomes se déposent un par un sur la surface. La qualité des couches obtenues par cette méthode repose sur la qualité du vide. Charles et al. [58] ont réussi à obtenir par cette technique des films minces de tellure de bismuth. La source solide de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  utilisée a été obtenue par une technique de co-évaporation des deux composants. Les faisceaux moléculaires de bismuth et tellure sont condensés à partir des cellules



de fusion, sur le substrat en silice. La composition et les propriétés cristallographiques des films obtenus dépendent de la température du substrat. De même, les propriétés thermoélectriques des dépôts réalisés par MBE varient en fonction des impuretés ou des lacunes présentes. C'est pourquoi les auteurs ont dû entourer le substrat d'une grille à la température de l'azote liquide pour s'assurer que seuls les faisceaux directs de bismuth et de tellure atteignent le support et limitent les impuretés. Les auteurs ont réussi à obtenir, pour des films d'une épaisseur de 600 nm, un coefficient Seebeck de  $-180 \mu\text{V}/\text{K}$ , qui n'a pas évolué après un recuit d'une heure à  $420^\circ\text{C}$ .

➤ **L'ablation laser PLD (Pulsed Laser Deposition)** est une technique qui consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible constituée du matériau à déposer, qui sous l'action du faisceau se vaporise. Les espèces ainsi ablatées se déposent sur le substrat fixé en face de la cible. Cette expérience a lieu dans une enceinte en acier inox maintenue sous vide. Des films minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ont été obtenus par Dauscher et al. [59] en 1996 par PLD. La cible a été réalisée par méthode Bridgman à partir des éléments purs de bismuth et de tellure (5N). Ces auteurs ont montré la possibilité d'atteindre des films de tellure de bismuth cristallisés à température ambiante sur un support amorphe en verre. En 2003, Makala et al. [60] ont également réussi à obtenir des films minces de la famille du tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , en particulier le ternaire de type p Bi-Sb-Te. La cible utilisée dans ce cas est l'alliage  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  obtenu par compactage des poudres. Les substrats envisagés ont été le mica et AlN/Si, dont les températures ont varié de  $300$  à  $500^\circ\text{C}$ . Ces études ont montré que le substrat d'AlN/Si permettait l'obtention de films de meilleure qualité que pour le substrat en mica. En effet, les films présentaient une mauvaise adhésion au support ainsi que des fissures en présence de mica.

➤ La **pulvérisation cathodique** est un procédé déjà ancien dans lequel une cible bombardée par des ions de haute énergie libère des atomes de nature spécifique qui vont se déposer sur un substrat correctement choisi pour le film et le composant recherché. Noro et al. [61] ont étudié la technique de pulvérisation cathodique pour obtenir des films composés de Bi-Sb-Te-Se. Ces couches minces ont été déposées par pulvérisation d'un faisceau d'argon, ce qui présente l'avantage de permettre le contrôle de la température du substrat, indépendamment de la puissance de pulvérisation, due à l'absence de plasma. La cible à bombarder est un cristal de  $\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{1,55}\text{Te}_{2,94}\text{Se}_{0,11}$  obtenu grâce à la méthode Bridgman et placé dans une chambre sous vide. Les auteurs ont ainsi obtenu des couches minces de Bi-Sb-Te-Se de  $4 \mu\text{m}$  d'épaisseur par pulvérisation cathodique, présentant des propriétés thermoélectriques optimales à  $500\text{K}$  telles que  $\alpha \cong 150 \mu\text{V}/\text{K}$  et  $\rho \cong 20 \mu\Omega\cdot\text{m}$ .

## **B. La synthèse électrochimique**

### **1. Les 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. De plus, elle permet l'obtention d'élément de grande surface ou, au contraire, ponctuelle. Enfin, l'épaisseur et la stoechiométrie du film peuvent être contrôlées en intervenant sur les paramètres chimiques (choix de l'électrolyte, concentration des solutions) et électrochimiques (potentiel et densité de courants appliqués) [62]. Ainsi, l'électrochimie est complémentaire des autres techniques car elle permet de déposer jusqu'à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ , tandis que les autres moyens de synthèse sont plus adaptés aux dépôts de faibles épaisseurs ( $<1 \mu\text{m}$ ). Cependant, il est nécessaire de signaler une caractéristique limitante due au principe même du phénomène électrochimique qui ne conduit à la formation d'un film électrodéposé que sur un support conducteur.

Le plus grand attrait de la voie électrochimique est de contrôler les propriétés des semi-conducteurs tels que la stoechiométrie, le taux de dopage, la conductivité de type p ou n, la valeur du gap, en intervenant sur les paramètres expérimentaux, chimiques et électrochimiques. Un état de l'art de l'apport de l'électrodéposition aux matériaux semi-conducteurs a été dressé.

### **2. Etat de l'art**

#### **a. Introduction**

L'obtention de films par synthèse électrochimique a été réalisée que ce soit pour des semi-conducteurs élémentaires (Si, Ge, Te, Se), pour des composés binaires (III-V, II-VI) ou pour des composés ternaires, comme en témoigne le récapitulatif établi par Pandey et al. en 1996 [63]

La *Figure 9* représente l'intensité des recherches de l'électrodéposition de semi-conducteurs inorganiques réalisée par Lincot [64]. Les informations les plus importantes y sont précisées telles que les dates d'élaboration, les milieux de synthèse et les différentes tendances.

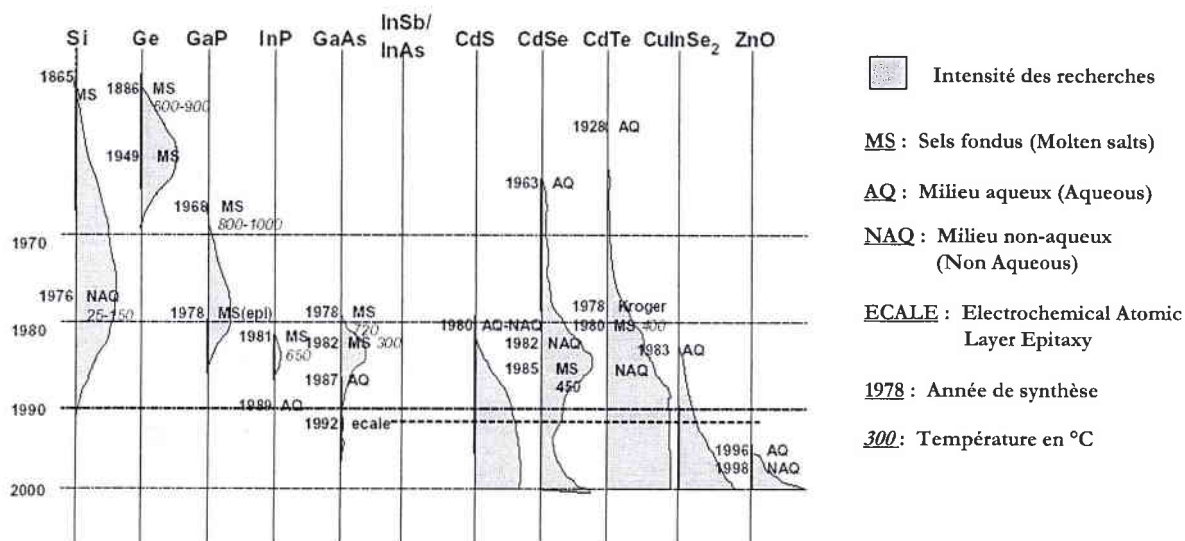


Figure 9 : Intensité des recherches de l'électrodéposition de semi-conducteurs inorganiques [64].

Ainsi, il est intéressant de noter que le silicium est le premier semi-conducteur préparé par électrodéposition en 1865 [65], bien avant l'ère de l'électronique. Par la suite, il semble que l'électrodéposition tend à décliner pour des matériaux du type Si, Ge, GaAs, InP, jusqu'au milieu des années 80. Ce désintérêt est probablement dû à des propriétés électroniques moindres qui ne permettaient pas d'applications industrielles.

En revanche, les semi-conducteurs de la colonne VI, en particulier les chalcogénures II-VI, émergent plus tard, vers 1980, et connaissent un développement continu (CdTe, CdSe, CuInSe<sub>2</sub>) [66]. Cela peut être expliqué par le fait que les films minces (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) peuvent être facilement préparés par des procédés de déposition à faibles températures, utilisant des solvants aqueux ou non. De plus, ce genre de films présente une qualité suffisante pour être utilisés en vue d'applications industrielles. Le matériau le plus représentatif est le tellurure de cadmium CdTe, développant des qualités intéressantes pour l'obtention de capteurs solaires [67]. À côté des méthodes classiques de déposition est apparue une méthode séquentielle couche par couche appelée ECALE (Electrochemical Atomic Layer Epitaxy), qui est appliquée pour l'étude d'une grande gamme de semi-conducteurs [68].

Enfin, il est intéressant de noter le début de l'électrodéposition d'oxydes, amorcé par ZnO, qui a été introduit en 1996 [69].

Les recherches menées par électrodéposition sur les semi-conducteurs peuvent également être répertoriées en nombre de publications par matériau (Figure 10). Lincot a établi un

histogramme des publications écrites sur une période allant de janvier 2000 à avril 2002, concernant la base de données Current Contents.

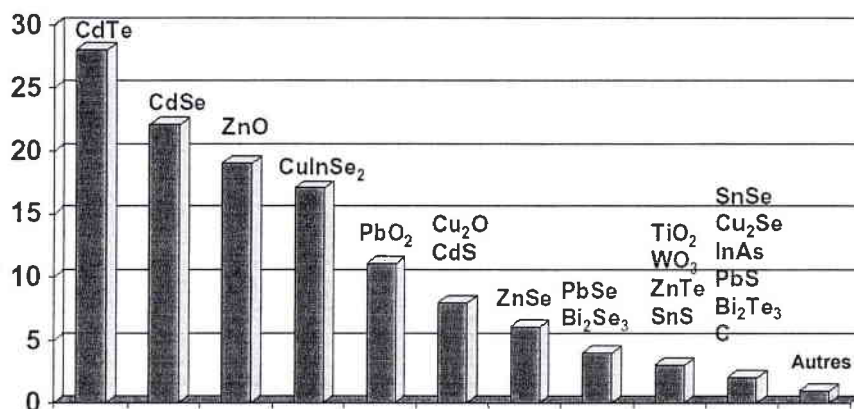


Figure 10: Nombre de publications de 2000 à 2002 (Autres : MoS<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbTe, FeS<sub>2</sub>, CuSnSb, Ag<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>S, InSb, InAsSb, CoS, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, WS<sub>2</sub>, SnSb, CuZnTe, Ge, NiS, CuI, CuSCN, InFe(CN)<sub>6</sub>, SnO<sub>2</sub>) [64].

Il apparaît que les semi-conducteurs les plus étudiés sont le tellure et le sélénure de cadmium (CdTe, CdSe), suivis de l'oxyde ZnO et du ternaire CuInSe<sub>2</sub>. L'oxyde ZnO a bénéficié de l'immense intérêt de ses propriétés pour de nombreuses applications, ainsi que de la remarquable qualité des couches d'oxyde de zinc obtenues par électrodéposition. Le développement du ternaire CuInSe<sub>2</sub> est la conséquence de l'intérêt pour les modules solaires, ainsi que la facilité d'une production en masse par l'électrochimie.

La dernière colonne de la Figure 10 concerne les nombreux semi-conducteurs auxquels il n'a été fait référence qu'une fois, ce qui met en évidence le large champ d'investigation à disposition. Un intérêt spécial est porté à des semi-conducteurs non classiques de type p tels que CuSCN ou CuI, qui possèdent un gap important. L'électrodéposition, dans des conditions assez douces, semble tout à fait adaptée à ce genre de semi-conducteurs très fragiles.

L'électrodéposition semble donc se présenter comme une méthode de synthèse attrayante pour l'obtention de films minces de semi-conducteurs, en particulier pour la famille des chalcogénures et des oxydes. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier plus précisément les travaux se rapportant à ces types matériaux, ainsi qu'à ceux des groupes V<sub>A</sub>-VI<sub>A</sub>, présentant de bonnes propriétés thermoélectriques [3].

## b. Les chalcogénures

L'électrodéposition de chalcogénures a été réalisée en 1978 par Panicker et al. [70] et Kroger [71] avec l'obtention de films de CdTe à partir de solutions aqueuses. Ces auteurs ont montré qu'il était possible d'obtenir des films uniformes avec un contrôle de la stoechiométrie par une simple technique d'électrodéposition. Ils ont décrit l'influence du potentiel de dépôt et de la température des électrolytes sur les propriétés des films. Le support utilisé est une plaque de nickel, ou du verre recouvert d'un oxyde semi-conducteur, tel que l'oxyde d'antimoine, sur lequel se dépose CdTe. L'influence des conditions d'électrodéposition sur la composition du film a été réalisée. Ainsi, des études sur différents bains ont montré que l'acide sulfurique était largement utilisé pour sa capacité à permettre le dépôt de films de CdTe de type n ou p à partir de la même solution.

De nombreuses études se sont portées sur la définition d'une gamme de potentiel aboutissant à l'obtention de films n ou p. Panicker et al. [70] ont montré que les films de CdTe obtenus pour un potentiel de  $-0,3$  V/ECS étaient de type p, et présentaient une conductivité de type n pour des potentiels inférieurs à cette valeur. D'autres études [72] ont permis d'obtenir des films de CdTe de type p pour une gamme de potentiel allant de  $-0,61$  à  $-0,66$  V/ECS.

La croissance de films de CdTe en solution aqueuse, mais dans des conditions basiques a également été réalisée [73]. Les films obtenus présentaient une composition proche de la stoechiométrie et étaient de type p.

L'alliage CdSe a également fait l'objet de nombreuses études, dont une grande partie a été menée en milieu acide. Ainsi, Shen et al. [74] ont obtenu des films minces de CdSe par électrodéposition sur des substrats en titane ou en ITO, en milieu acide sulfurique, à  $\text{pH} = 2,5$  à température ambiante. L'influence de différents potentiels de dépôt sur la morphologie du film et sur sa structure cristalline a été étudiée. Les films de CdSe obtenus à un potentiel de  $-0,70$  /ECS présentent une taille de grains inférieure à  $80$  nm, ce qui entraîne une morphologie compacte et uniforme.

L'électrodéposition de CdSe a également été étudiée en milieu alcalin. Il a été montré [75] qu'il est plus facile d'obtenir des films de CdSe stoechiométriques présentant une structure hexagonale dans des bains alcalins contenant des ions sélénoyanate  $\text{SeCN}^-$  ou sélénosulfate  $\text{SeSO}_3^{2-}$ , et des complexes de  $\text{Cd}^{2+}$  avec de l'éthylendiaminetétraacetate EDTA ou du nitrilotriacétate NTA.

Enfin, un milieu non aqueux a été envisagé pour l'électrodéposition de CdSe. Premaratne et al. [76] ont montré que des électrolytes contenant de l'éthylène glycol comme solvant permettaient l'obtention de films minces de CdSe à 170°C.

Le cas particulier des semi-conducteurs de type CuInSe<sub>2</sub> (CIS), dont les propriétés résident dans le domaine des applications photovoltaïques, a été répertorié par Lincot et al. [77] en 2004. L'idée est d'essayer d'obtenir des films minces de CIS en utilisant un unique électrolyte contenant les trois éléments. Cette méthode permet la définition d'un seul procédé de synthèse électrochimique, mais pose le problème de la complexité et de la grande possibilité de formation d'autres phases que celle souhaitée. Massaccesi [78] a travaillé sur l'obtention de films minces de CIS en vue d'applications photovoltaïques. La solution d'électrolyse utilisée a été choisie de manière à, d'une part, rapprocher les potentiels de dépôt des trois ions présents par l'ajout d'un agent complexant, et d'autre part, éviter la formation d'hydroxydes insolubles par la présence d'un acide. Enfin, des études de recuit à 400°C sous circulation de gaz inerte, menées sur les films électrodéposés, ont montré une nette amélioration de la morphologie et des propriétés optiques.

Outre la diversité de semi-conducteurs qu'il est possible d'obtenir par électrodéposition, la flexibilité de cette technique représente également un atout. Une grande variété de techniques d'électrodéposition, utilisées individuellement ou en association avec d'autres, a été étudiée pour produire la meilleure qualité de semi-conducteurs. Plus particulièrement, deux techniques ont permis l'obtention des chalcogénures précédemment cités.

D'une part, l'utilisation de régimes électriques pulsés permet d'optimiser les propriétés macroscopiques des semi-conducteurs telles que l'adhérence ou la compacité, ainsi que leurs propriétés microscopiques, grâce à un meilleur contrôle des réactions chimiques ayant lieu à l'interface [79, 80]. Le régime des courants pulsés le plus simple est défini par un courant cathodique  $I_c$  imposé pendant un temps  $T_{on}$ , puis le circuit est ouvert pendant le temps  $T_{off}$ , ce qui constitue une pause à courant nul. Cette pause permet la relaxation des phénomènes hors équilibre apparus lors du passage du courant. Parmi les semi-conducteurs ayant bénéficié des avantages de la méthode par courants pulsés, les films minces utilisés pour des capteurs solaires ont vu leurs propriétés augmenter grâce à une meilleure adhérence au substrat et une optimisation de l'uniformité du dépôt [81]. Ainsi, l'élaboration de semi-conducteurs par courants pulsés a été étudiée pour des alliages de CdTe. Sharma et al. [82] ont observé l'influence d'une électrodéposition par courants pulsés de films minces de CdTe sur différents paramètres et ils ont remarqué que la composition ainsi que les propriétés optiques de ces matériaux étaient optimisées

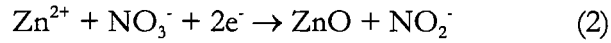
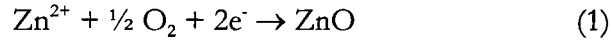
par rapport à une méthode continue. Ces résultats sont confirmés par Morris et al. [81] qui observent une amélioration morphologique des films de CdTe électrodéposés qui sont mieux cristallisés et plus denses et présentent une meilleure adhérence au support. Des alliages de  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  [83] ont également été obtenus par courants pulsés et ont vu leurs caractéristiques s'améliorer pour un temps de pause  $T_{\text{off}}$  assez court.

Une seconde technique d'électrodéposition envisagée pour l'obtention de films présentant des propriétés photovoltaïques est la méthode ECALE (Electrochemical Atomic Layer Epitaxy). Cette technique est basée sur une déposition « underpotential » (udp) des deux éléments qui composent le matériau. La déposition udp consiste à déposer une couche atomique d'un élément sur un second à un potentiel en dessous de ce qui serait nécessaire pour déposer l'élément par lui-même. Ainsi, il s'agit d'un phénomène de surface limitée. Chaque élément est déposé par une étape séparée à partir d'une solution contenant l'ion précurseur. Après dépôt du premier élément, la solution est remplacée par une autre contenant le précurseur du second élément. Souvent, une étape intermédiaire consiste à rincer la cellule avec un électrolyte inerte. Des composés de type CdSe [84] ont été obtenus par la technique ECALE et le dépôt a été effectué sur des supports en or. Des alliages de CdTe [85] ont également été électrodéposés par cette méthode sur des substrats d'argent (111). L'influence de la première couche à déposer a été étudiée et il a été observé un manque de stabilité de la couche de Cd lorsqu'elle était en contact direct avec l'argent. C'est pourquoi, le tellure a été choisi comme premier élément à être déposé.

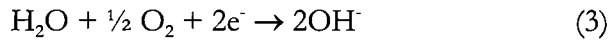
### c. Les oxydes

La plupart des oxydes sont des semi-conducteurs possédant une étendue de gap pouvant aller de très faibles valeurs à plusieurs électrons-volts. Ces matériaux possèdent de nombreuses applications et peuvent être utilisés comme détecteurs chimiques, transducteurs piézoélectriques, ou dans le domaine des lasers. Ces dernières années, l'intérêt croissant de films minces transparents conducteurs pour l'obtention de modules optoélectroniques, tels que les cellules solaires, a conduit à une optimisation des propriétés électro-optiques de ces films [86].

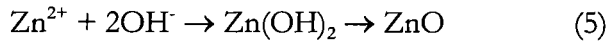
L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur transparent de type n avec un gap situé entre 3,3 et 3,5 eV, et il est un des oxydes les plus utilisés, grâce à ces propriétés optiques, sa grande stabilité chimique et son absence de toxicité. Le schéma général d'obtention d'oxyde de zinc repose sur l'apport du précurseur oxygène, soit par la molécule d'oxygène (1), soit par des ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  (2).



Les films obtenus présentent une meilleure morphologie que pour les chalcogénures. Cette amélioration de la qualité est due à un phénomène qui n'apparaissait pas précédemment et qui est à associer à la grande solubilité de ZnO. Ainsi, la réaction de déposition n'est pas une réaction irréversible et évolue vers une étape intermédiaire qui correspond à la formation d'ions hydroxydes par la réduction de l'oxygène (3) ou des nitrates (4) selon les équations :



Ainsi, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  précipitent avec  $\text{OH}^-$ , et sont spontanément déshydratés pour donner l'oxyde de zinc ZnO (5) :



La réaction (5) est une réaction de précipitation qui a lieu à la surface, due à une augmentation locale du pH. Cette réaction permet une croissance de ZnO dans des conditions de quasi équilibre. Ce phénomène permet d'expliquer la très bonne qualité du film obtenu.

Yoshida et al. [87] ont réussi à obtenir par électrodéposition des films minces de ZnO, en utilisant comme précurseur d'oxygène l'ion nitrate, à partir de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{KNO}_3$ . Le support envisagé est un disque de platine, sur lequel un pré-dépôt de ZnO a été effectué de manière à recouvrir toute la surface. Les dépôts effectués ont été obtenus à partir des solutions maintenues à 70°C.

Un autre champ de recherches a été exploré en 1998 par ces mêmes auteurs [88], où des molécules organiques ont été directement introduites dans les bains de déposition permettant l'obtention de ZnO, ce qui modifie considérablement la morphologie et le mode de croissance. Un cas intéressant à noter est celui de l'éosine Y, qui mène à la formation d'un réseau interconnecté de nanopores dans ZnO, sans altérer la structure interne. Ainsi, des grains nanoporeux monocristallins peuvent croître en formant des films nanoporeux polycristallins.

Bien que l'oxyde de zinc ZnO soit un des premiers et le plus répandu des oxydes semi-conducteurs obtenus par électrodéposition, d'autres films minces d'oxydes métalliques ont



également été synthétisés par cette technique. Des dépôts de  $\text{CeO}_2$  [89],  $\text{TiO}_2$  [90],  $\text{Cu}_2\text{O}$  [91] et  $\text{MnO}_2$  [92], réalisés en milieu aqueux à température ambiante, ont conduit à l'obtention de films minces cristallisés.

#### d. Les semi-conducteurs des groupes $V_A$ - $VI_A$

Concernant les composés semi-conducteurs résultant de la combinaison d'éléments des groupes  $V_A$ - $VI_A$  du tableau périodique, connus pour leurs excellentes propriétés thermoélectriques [3], leur élaboration par électrodéposition a fait l'objet de nombreuses recherches.

#### ➤ **Cas du tellure de bismuth $\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

Le tellure de bismuth est un des composés semi-conducteurs le plus étudié par électrochimie. Une des premières électrodépositions d'alliages à base de bismuth et de tellure a été publiée par une équipe japonaise en 1993 [93] qui, en partant d'une solution contenant du nitrate de bismuth à différentes concentrations et de l'oxyde de tellure à  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M 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 [94] ont montré que la composition de l'électrolyte joue un rôle primordial sur la composition des films à un potentiel fixe ( $-0,25$  V/AgCl). En effet, une analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence la possibilité d'obtenir des composés intermétalliques de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou de sa solution solide  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  en contrôlant la concentration de bismuth dans la solution.

De 1994 à 1996, Magri et al. [95-97] ont étudié la synthèse électrochimique, par voie galvanostatique, de semi-conducteurs d'alliage bismuth-tellure développant des propriétés thermoélectriques. Ces auteurs décrivent la synthèse comme une électroformation directe à partir d'une solution contenant des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Te}^{\text{IV}}$ . Les films minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de type n sont obtenus en partant d'une solution stœchiométrique de rapport Bi/Te = 2/3, 1 et 4/3 en milieu nitrique. Tous les films possèdent un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et sont monophasiques avec une structure identique à celle du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . De plus, il est mis 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 1999, Fleurial et al. [52, 98, 99] montrent la possibilité d'électrodéposer des plots de semi-conducteurs de type n de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de 6 et 60  $\mu\text{m}$  de diamètre. La synthèse électrochimique du tellure de bismuth dont la stœchiométrie est  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (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  $-0,005$  et  $-0,075$  V/ECS. Les vitesses de déposition sont comprises entre 4 et 15  $\mu\text{m}/\text{h}$  tandis que la rugosité est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . 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.

En 2001 des études effectuées par Miyazaki et al. [100], 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  avec une valeur de coefficient Seebeck de  $-63 \mu\text{V}/\text{K}$  à 300 K pour le composé de type n. Ainsi, ces 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  $a_h$  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. [101] réalisée sur l'électrodéposition de tellure de bismuth à  $2^\circ\text{C}$  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  $\text{HTeO}_2^+$  en  $\text{Te}^0$  suivi d'une réduction de  $\text{Te}^0$  avec les ions  $\text{Bi}^{3+}$  qui permet de former  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à des potentiels inférieurs à  $-0,5$  V/AgCl. La deuxième réaction à des potentiels supérieurs ou égaux à  $-0,5$  V/AgCl est la réduction d' $\text{HTeO}_2^+$  en  $\text{H}_2\text{Te}$  suivie d'une réaction chimique avec  $\text{Bi}^{3+}$ . L'obtention de tellure de bismuth s'effectue entre des potentiels compris entre  $-0,12$  et  $-0,52$  V/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).

Les études menées par Michel et al. [102] se sont concentrées sur un bilan des connaissances acquises concernant l'influence des paramètres chimiques et électrochimiques lors de l'élaboration de films de binaires  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ , et plus particulièrement  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Ainsi, ce binaire a été obtenu à partir d'un rapport  $[\text{Bi}]/[\text{Te}]$  égal à 1, et une concentration en bismuth de  $2 \cdot 10^{-2}$  M en milieu nitrique (1 M). En outre, ces auteurs ont montré que des potentiels compris entre  $-0,4$  et  $-0,11$  V/ECS et des densités de courant variant entre  $-0,35$  et  $-0,5$  A/dm<sup>2</sup> permettaient l'électrodéposition de composés contenant 61 à 62% de tellure. De plus, une évolution des paramètres de maille en fonction des conditions électrochimiques a été mise en évidence, de même qu'une croissance préférentielle en fonction de la composition des films électrodéposés. Enfin, des mesures de coefficient Seebeck réalisées sur des composés électrodéposés, n'ayant pas subi de recuit thermique, présentant un excès en tellure donnent des valeurs de  $-70$   $\mu\text{V}/\text{K}$  alors que pour des composés de type  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ , les valeurs obtenues sont proches de  $-20$   $\mu\text{V}/\text{K}$ .

Récemment, les multiples possibilités de l'électrochimie ont permis l'obtention de tellure de bismuth par des voies de synthèse différentes des méthodes classiques potentiostatique et galvanostatique.

Ainsi, la méthode ECALE (Electrochemical Atomic Layer Epitaxy) a été envisagée par Yang et al. [103] comme nouvelle méthode de synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Il a été observé que la déposition « underpotential » (udp) du bismuth s'effectuait à des potentiels plus négatifs en milieu acide nitrique qu'en milieu acide perchlorique, tandis que la déposition du tellure udp évoluait inversement. De même, l'influence de la nature du support a été étudiée, et la déposition udp des couches de bismuth et de tellure s'effectue à des potentiels plus négatifs sur des supports en argent que sur des supports en platine.

Enfin, une méthode dite « electroless » consiste en une réaction de déplacement par oxydoréduction en milieu aqueux, permettant l'obtention de films minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [104]. Cette technique ne peut s'appliquer que lorsque le film à déposer est plus électronégatif que la surface du métal que l'on utilise comme support. C'est pourquoi, Scidone et al. [104] ont travaillé à partir de solutions contenant les ions précurseurs dissous en milieu acide nitrique, sur des supports en inox recouverts d'une couche électrodéposée de nickel de  $10$   $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les films de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  obtenus présentaient une morphologie uniforme, avec une orientation préférentielle selon le plan (11.0).

## ➤ Cas des autres binaires

Contrairement au tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , le semi-conducteur  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  de type p a été assez peu étudié par électrodéposition, en raison de ses faibles propriétés thermoélectriques. Cependant, une synthèse électrochimique de cet alliage a été envisagée par Leimkühler et al. [105] dans le but de l'appliquer comme contact ohmique stable à des films solaires de  $\text{CdS}/\text{CdTe}$ . Des solutions mères des deux ions précurseurs ont été obtenues à partir de  $\text{SbCl}_3$  et  $\text{TeO}_2$  en milieu  $\text{HCl}$ , puis des mélanges de ces deux solutions ont été réalisés dans le but d'obtenir différents rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$ , avec un ajout de solution tampon phthalate à pH 4. Différents substrats, tels que ITO ou molybdène, ont été utilisés comme support pour cette synthèse. Des films de tellure d'antimoine stoechiométrique, présentant un aspect métallique brillant jusqu'à 500 nm d'épaisseur, ont été obtenus pour une gamme de potentiel allant de  $-0,6$  à  $-0,75$  V/ECS, en fonction du rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  dans la solution. Ainsi, plus la solution est concentrée en antimoine, plus le potentiel de dépôt doit être négatif pour obtenir  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Pour des potentiels moins cathodiques que  $-0,6$  V/ECS, les films obtenus sont noirs et de plus en plus riches en tellure, tandis que pour des potentiels plus négatifs que  $-0,75$  V/ECS, les dépôts sont ternes et peu cristallisés.

Les semi-conducteurs binaires à base de soufre ont également été étudiés par électrodéposition. Yesugade et al. [106] ont préparé des films minces de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et  $\text{As}_2\text{S}_3$  à partir d'électrolytes acides contenant  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , et respectivement  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  et  $\text{As}_2\text{O}_3$ , sur des supports conducteurs de cuivre, laiton inox, titane, et ITO à température ambiante. Des recuits ont été effectués sur les films pendant 1 heure sous atmosphère contrôlée d'azote, et une amélioration de la cristallisation a été observée pour les sulfures de bismuth et d'antimoine à  $250^\circ\text{C}$ , et pour le sulfure d'arsenic à  $175^\circ\text{C}$ .

Des études ont été menées, en particulier par Torane et al., sur les alliages semi-conducteurs à base de sélénium.

Ainsi, des films minces de séléniure de bismuth ont été obtenus par électrodéposition, aussi bien en milieu acide [107] qu'en milieu non-aqueux [108]. Dans les deux cas, les ions précurseurs ont été obtenus à partir de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  et  $\text{SeO}_2$  dissous respectivement dans  $\text{HNO}_3$  et DMSO. Des alliages de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ont été déposés, en milieu acide, pour un rapport  $[\text{Bi}]/[\text{Se}]$  en solution égal à  $7/3$ , à  $-0,09$  V/ECS. Concernant le milieu DMSO, le rapport  $[\text{Bi}]/[\text{Se}]$  permettant l'obtention du séléniure de bismuth stoechiométrique a été fixé à 9 et le potentiel de dépôt envisagé était de  $-0,267$  V/ECS. L'influence d'un recuit de 2 heures à  $200^\circ\text{C}$  a également été observé sur la cristallisation des films.

Le semi-conducteur de sélénure d'antimoine a également été obtenu par électrodéposition, aussi bien en milieu HCl [109] qu'en milieu acide acétique / DMSO [110]. En milieu aqueux, des films minces de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ont été déposés sur des plaques de verres chargées de FTO (oxyde d'étain dopé-F). L'étude structurale menée sur des films obtenus pour différents rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Se}]$  montrent qu'un dépôt de bonne qualité cristallographique est réalisé pour un rapport de 9, à un potentiel de  $-0,48 \text{ V/ECS}$  pendant 1 heure. En milieu non aqueux,  $\text{SbCl}_3$  a été dissous dans de l'acide acétique (glacial) et  $\text{SeO}_2$  dans du DMSO de manière à obtenir un rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Se}]$  égal à 1, pour effectuer un dépôt à  $-0,76 \text{ V/ECS}$  sur inox.

### ➤ Cas des ternaires de la famille de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Actuellement, les matériaux présentant les meilleures propriétés thermoélectriques sont les semi-conducteurs de la famille du tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [3], en particulier les ternaires, plus performants, tels que  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$  de type n et  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5})_2\text{Te}_3$  de type p.

Michel et al. [102, 111] ont réussi à obtenir par électrodéposition des films minces du ternaire de type n à base de sélénium. Une étude du comportement analytique des solutions contenant les trois ions précurseurs en milieu  $\text{HNO}_3$  1M a confirmé la possibilité d'électroformation directe de l'alliage  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  lors de l'application de potentiels compris entre 0 et  $-0,17 \text{ V/ECS}$ . En outre, il a également été permis de déterminer les conditions de synthèse optimales conduisant, par voie potentiostatique, à la formation de films minces de stoechiométrie  $\text{Bi}_{1,97}(\text{Te}_{0,88}\text{Se}_{0,12})_{3,03}$  et  $\text{Bi}_{2,19}(\text{Te}_{0,90}\text{Se}_{0,10})_{2,81}$ . Cette étude a confirmé que les paramètres chimiques (composition et concentration) et électrochimiques influent sur la composition des films minces obtenus.

Différentes études ont été menées, par électrodéposition, sur l'obtention du ternaire de type p à base d'antimoine, sous forme de films minces [52, 112] et de nanofils [113]. Les principales difficultés rencontrées ont été l'obtention de solutions d'antimoine à de fortes concentrations en milieu aqueux. En effet, il apparaît nécessaire d'ajouter des agents complexants, tels que des ions chlorures ou tartrates, afin d'obtenir des concentrations suffisamment élevées en antimoine. En outre, les films stœchiométriques électrodéposés présentent une morphologie extrêmement poreuse avec une croissance de grains dendritique, dès que les potentiels de dépôt sont plus négatifs que  $-0,12 \text{ V/ECS}$  ou pour de trop faibles concentrations en antimoine.

## ➤ Développement spécifique

Une mise en forme d'un dispositif Peltier, fondé sur l'électrochimie, a déjà été étudiée et proposée par Fleurial et al. [114]. Dans cette approche, le protocole est basé sur des dépositions successives de chacun des deux matériaux thermoélectriques  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de type n et  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  de type p sur un seul support préalablement structuré.

Le concept a été envisagé de manière différente lors d'un contrat européen réalisé entre le Fraunhofer-Institute for Physical Measurement Techniques (I.P.M.) de Freiburg et notre Laboratoire [115]. Ainsi, une déposition spécifique de matériaux n et p est réalisée sur deux wafers différents. Cette déposition est suivie d'étapes de structuration de type gravure chimique en solution ou sous l'action d'un gaz. Après structuration des deux supports n et p, le module Peltier est alors obtenu par assemblage des deux wafers. L'avantage principal du concept adopté est la possibilité d'optimiser de manière indépendante chaque matériau n et p notamment au travers de traitements thermiques.

## IV. 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, grâce à, d'une part, son faible coût et d'autre part sa facilité d'utilisation. Parmi les techniques d'électrodéposition à notre disposition, la synthèse potentiostatique et galvanostatique en mode continu, ainsi que celle en régime pulsé ont particulièrement retenu notre attention.

Cette étude s'inscrit dans un thème général au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux concernant le développement de la famille du tellure de bismuth. Nos choix se sont portés sur l'obtention par voie électrochimique du tellure de bismuth et d'antimoine  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , et plus particulièrement  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  correspondant au meilleur composé thermoélectrique à température ambiante d'après les données bibliographiques [3], et complétant le travail déjà effectué sur le ternaire Bi-Te-Se [102].

## **CHAPITRE 2**

### *Méthodes expérimentales*

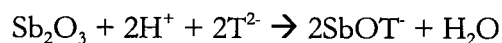
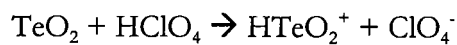
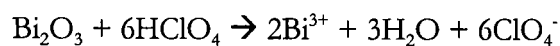
## I. Etude électrochimique des solutions

### A. Préparation des solutions

Les différentes solutions étudiées ont été préparées par dissolution des oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en milieu acide perchlorique, acide tartrique.

- Oxyde de bismuth : ACROS ORGANICS (20807 1000) – oxyde de Bismuth(III), 99,9% -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  –  $M=465,95$  g/mol.
- Oxyde de tellure: ACROS ORGANICS (22258 0500) – oxyde de Tellure(IV), 99+% -  $\text{TeO}_2$  –  $M=159,60$  g/mol.
- Oxyde d'antimoine : ACROS ORGANICS (21347 1000) – oxyde d'antimoine(III), 99+% -  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  –  $M=291,42$  g/mol.
- Acide perchlorique: CARLO ERBA (409111) – acide Perchlorique, 65% -  $\text{HClO}_4$  –  $d=1,587 - 1,607$ .
- Acide tartrique : ACROS ORGANICS (13785 5000) – acide Tartrique - L(+), 99+% -  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  –  $M=150,09$  g/mol.

Plus précisément,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{TeO}_2$  sont dissous ensemble en milieu acide perchlorique concentré à chaud, tandis que  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est dissous, séparément, par de l'acide tartrique noté  $\text{H}_2\text{T}$  ( $\text{T}^{2-}$  représentant les ions tartrates), à chaud, selon les équations suivantes :



Une fois les deux solutions limpides, elles sont mélangées et ajustées au volume souhaité par ajout d'eau distillée Millipore ( $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Tous les mélanges préparés ont une concentration en tellure de  $10^{-2}$  M, et les concentrations des autres ions sont ajustées en fonction des rapports envisagés.



## B. Etude analytique

L'analyse du comportement électrochimique des différentes espèces est réalisée à partir d'un montage classique à trois électrodes (Figure 11) dans une cellule en verre.

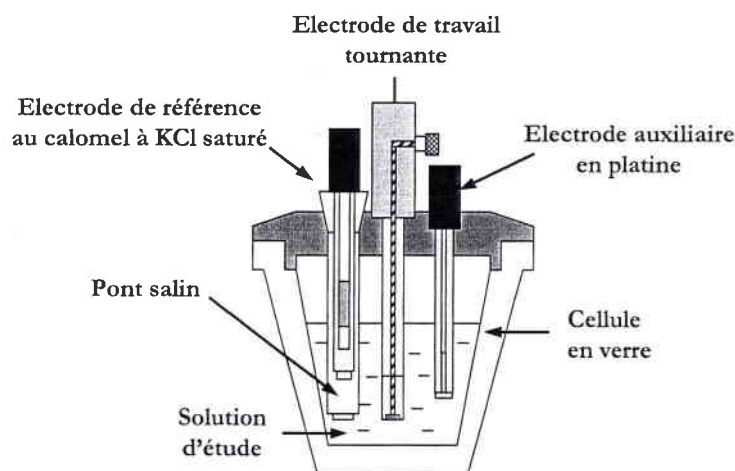


Figure 11 : Cellule utilisée lors de l'étude du comportement électrochimique des espèces en solution.

L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé (XR 140, Radiometer), séparée des solutions étudiées par un pont salin rempli d'une solution de  $\text{KNO}_3$  (1M).

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

L'électrode de travail est une électrode à disque dont la nature, la surface et la vitesse de rotation varient selon l'étude envisagée. Ces paramètres sont répertoriés dans le Tableau 3.

Etude réalisée	Nature de l'électrode de travail	Surface de l'électrode de travail	Vitesse de rotation
Voltampérométrie en régime continu	Platine	3,15 mm <sup>2</sup>	Stationnaire
Voltampérométrie en régime pulsé	Or	19,65 mm <sup>2</sup>	Stationnaire
Phénomènes de diffusion	Platine	3,15 mm <sup>2</sup>	De 15 à 960 tours/min

Tableau 3 : Paramètres de l'électrode de travail utilisée lors des études analytiques.

Les tracés voltampérométriques ont été réalisés avec un appareil Radiometer (potentiostat PGZ 301), piloté par ordinateur (logiciel Voltamaster 4).

### C. Etudes potentiostatique et intensiostatique

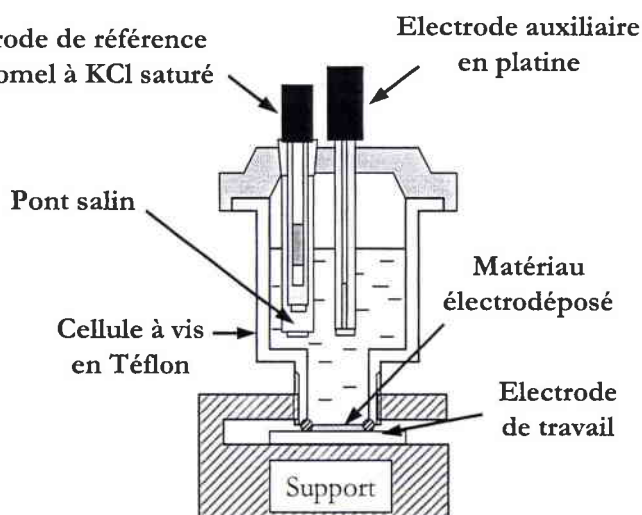
Le développement scientifique s'est étendu à l'obtention de dépôts en mode potentiostatique et intensiostatique. Pour l'élaboration des films minces, les études ont été menées sans agitation. Le montage électrochimique (*Figure 12*) est relié à un potentiostat / galvanostat PGZ 301 (Radiometer), et l'ensemble est piloté par ordinateur.

L'électrode de travail est :

- Soit un disque d'acier inoxydable dont la surface active de  $2,3 \text{ cm}^2$  est préalablement polie jusqu'au polissage diamant de  $1 \mu\text{m}$  puis nettoyée à l'alcool et à l'eau distillée avant chaque utilisation.
- Soit une plaque de verre de  $3,14 \text{ cm}^2$  de surface active, recouverte d'une couche d'or de  $50 \text{ nm}$  d'épaisseur.

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  $1 \text{ cm}$  de diamètre, placé au dessus de l'électrode de travail (XM 150, Radiometer).



*Figure 12 : Cellule d'étude pour l'électrodéposition sur des surfaces de  $2,3 \text{ cm}^2$*

Quelle que soit la cellule utilisée, un barbotage d'argon est effectué pendant 30 minutes avant chaque manipulation de manière à désoxygéner la solution. Une atmosphère de ce gaz inerte 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 ce couple par rapport à l'électrode de référence est de 0,215 V/ECS ( $\pm 5$  mV), soit 0,457 V/ENH, ce qui correspond à la valeur théorique de 0,460 V/ENH.

## II. Méthodes de caractérisation

Après élaboration, les matériaux électrodéposés peuvent être caractérisés d'un point de vue stoechiométrique, cristallographique, morphologique et thermoélectrique.

### A. Analyse stoechiométrique et imagerie électronique

#### 1. Analyse de la stoechiométrie

Les échantillons sont étudiés par microsonde de Castaing (CAMECA SX 50 et SX 100). Ces analyses ont été effectuées au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy I.

Les composés après électrodéposition sont nettoyés suivant trois étapes ( $\text{HNO}_3$  1M, eau distillée, éthanol) puis sont retirés du support en acier inoxydable grâce à une lame de rasoir. Ensuite, ils sont enrobés dans une résine (EpoFix) puis polis à l'aide de papiers SiC de granulométrie décroissante (500, 800, 1200, 2400) jusqu'à des pâtes diamantées de 3 et 1  $\mu\text{m}$ . Une fois les échantillons polis, ils sont métallisés au carbone avant d'être analysés.

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

## **2. Analyse de la morphologie et de la rugosité**

Des observations en surface ont été effectuées par Microscopie Electronique à Balayage (HITACHI S2500 LB ou PHILIPS XL 30) au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy I.

La rugosité des échantillons a été déterminée par interférométrie verticale à balayage (WYKO ® NT1100 Optical Profiler). Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux de l'Université Paul Verlaine de Metz.

Que ce soit pour la morphologie ou la rugosité, le même nettoyage des films en trois étapes par  $\text{HNO}_3$  (1 M), eau distillée et éthanol a été réalisé. Les composés électrodéposés ont été étudiés sur leur support en inox ou en or.

## **B. Analyse cristallographique**

### **1. Diffraction des rayons X**

Les matériaux obtenus sont analysés par diffraction des rayons X à l'aide d'un appareil INEL XRG 2500 muni d'un compteur courbe CPS 120 et utilisant comme source la radiation  $K_{\alpha_1}$  du Cuivre ou  $K_{\alpha_1}$  du Cobalt. Les études corrélant une analyse cristallographique et une montée en température ont été réalisées à l'aide d'un appareil Philips X Pert Pro équipé d'un four sous vide secondaire au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré de Nancy I.

Les films minces électrodéposés sont placés sur un porte échantillon tournant. Les dépôts obtenus sur inox sont décollés du support et placés sur un scotch double face, tandis que les dépôts réalisés sur plaques de verre recouvertes d'or sont passés directement sur leur support. Ainsi l'analyse en réflexion est réalisée directement sur les matériaux non broyés. Enfin, les spectres de diffraction sont calibrés en utilisant le silicium comme étalon interne.

## **2. Paramètres de maille**

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 WINCELL 1.1 qui utilise la méthode des moindres carrés.

## **3. Taille des grains**

La détermination de la taille des grains peut être réalisée à partir des raies de diffraction obtenues lors de l'étude par rayons X, selon l'équation de Scherrer suivante :

$$D = \frac{K \times \lambda}{fwhm \times \cos\theta}$$

- Avec :
- D : diamètre des grains (Å)
  - fwhm : largeur à mi-hauteur de la raie correspondant au plan (hkl) (radian)
  - $\theta$  : position de la raie correspondant au plan (hkl) (radian)
  - $\lambda$  : longueur d'onde de travail ( $\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$ )
  - K : facteur de forme (K=0,9)

## **C. Mesures des propriétés thermoélectriques**

### **1. Préparation des échantillons**

Les mesures thermoélectriques des films doivent être effectuées sur des supports non conducteurs. Ainsi, les dépôts obtenus sur inox imposent de passer au préalable par une mise en résine (EpoFix) du film, et de décoller du support cette résine durcie à laquelle adhère le dépôt, à l'aide d'une lame de rasoir. Les composés obtenus sur les plaques de verre recouvertes d'or ne nécessitent pas cette étape intermédiaire, grâce à une diffusion de l'or pendant un recuit, et les propriétés thermoélectriques sont déterminées directement sur le support devenu ainsi non conducteur.

Les recuits ont été effectués sur ces dépôts en résine ou sur plaque d'or à l'aide d'un four tubulaire Thermolyne 21100, sous un vide primaire.

## 2. Mesure du coefficient Seebeck

En premier lieu, des mesures du coefficient Seebeck ont été réalisées sur les composés électrodéposés. La détermination du coefficient Seebeck  $\alpha$  se définit de la manière suivante :

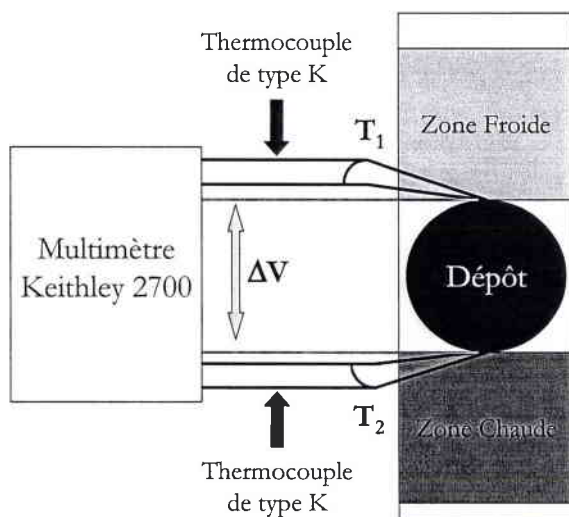
$$\alpha = \Delta V / \Delta T$$

avec :  $\Delta V$  = Différence de potentiel aux bornes de l'échantillon

$\Delta T$  = Différence de température aux bornes de l'échantillon

La mesure du coefficient Seebeck est réalisée parallèlement au film, à température ambiante. Une représentation schématique du montage conçu au laboratoire est représentée sur la *Figure 13*.

La différence de température  $\Delta T$  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 standards de type K de 0,1 mm de diamètre. La différence de potentiel est prise entre deux points de l'échantillon, au niveau des sources froide et chaude. Les contacts sont réalisés avec de la laque de graphite.

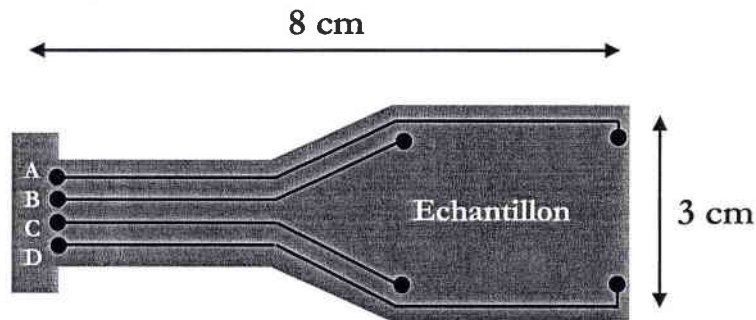


*Figure 13 : Schéma du montage de mesure du coefficient Seebeck*

### 3. Mesure par effet Hall

Les mesures de résistivité, de concentrations en porteurs et de mobilité des porteurs sont effectuées à partir d'un appareil automatisé de type Hall Effect Measurement HEM 2000 EGK.

Le porte échantillon (*Figure 14*) consiste en de petites plaques en bakélite de dimensions préétablies de sorte à pouvoir être insérées sans difficultés dans la cellule de mesure. Sur ce porte échantillon est gravé un circuit imprimé faisant apparaître les 4 points de contact A, B, C et D. L'échantillon à étudier est positionné au centre de la plaquette, puis est relié aux circuits imprimés par des fils d'aluminium soudés à la laque d'argent. Les mesures sont effectuées sous un champ magnétique perpendiculaire à la surface des film, généré par un aimant bipolaire de 0,51 T.



*Figure 14 : Schéma du porte échantillon utilisé pour l'effet Hall*

## **CHAPITRE 3**

*Etude analytique du système  
Bi-Sb-Te*



Dans le but d'obtenir des films minces de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  par électrodéposition, nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique de ces ions en solution.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la recherche d'un électrolyte permettant de maintenir une solubilité des ions bismuth, antimoine et tellure.

L'analyse des comportements électrochimiques de solutions contenant uniquement  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{III+}$  ou  $\text{Te}^{IV+}$ , puis des mélanges de deux de ces trois espèces ont été étudiés dans une seconde partie.

Enfin, des solutions de Bi-Sb-Te, en différentes proportions, ont été envisagées lors d'études voltampérométriques, et nous avons poussé nos recherches sur la détermination des coefficients de diffusion et des épaisseurs de couches de diffusion. Ces valeurs nous permettent d'optimiser les rapports de concentrations, dans la solution, en bismuth et en antimoine, pour obtenir un composé de stoechiométrie bien définie.

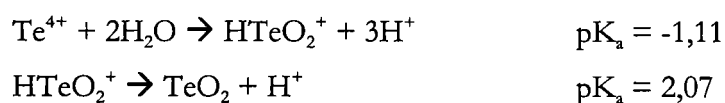
## I. Choix de l'électrolyte

Le choix d'une voie électrochimique pour la synthèse de tellure de bismuth à base d'antimoine 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. 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  $+VI$ , de manière analogue aux éléments de la même famille, celle des chalcogènes de configuration  $s^2p^4$ . Le diagramme potentiel-pH (*Figure 15*) témoigne de leur stabilité. Le tellure apparaît comme un élément relativement noble, stable en présence d'eau et de solutions aqueuses exemptes d'oxydants.

Des espèces solubles compatibles avec le domaine de l'eau existent pour le degré  $+IV$  qui possède un caractère acide très prononcé :



La disposition du domaine de stabilité relative de l'anhydride tellureux  $\text{TeO}_2$  dans le diagramme d'équilibre le caractérise comme un produit très stable dans l'eau. Il est réductible en tellure, oxydable en anhydride tellurique  $\text{TeO}_3$  ou en ses formes dissoutes, et se présente comme un oxyde amphotère se dissolvant dans les solutions acides sous forme d'ions  $\text{HTeO}_2^+$  et  $\text{Te}^{4+}$  et dans les solutions neutres ou alcalines sous les formes  $\text{HTeO}_3^{2-}$  et  $\text{TeO}_3^{2-}$ .

Ainsi, pour préparer une solution électrolytique à base d'anhydride tellureux, nous avons choisi d'utiliser un milieu acide pour stabiliser la forme soluble à l'état de valence +IV.

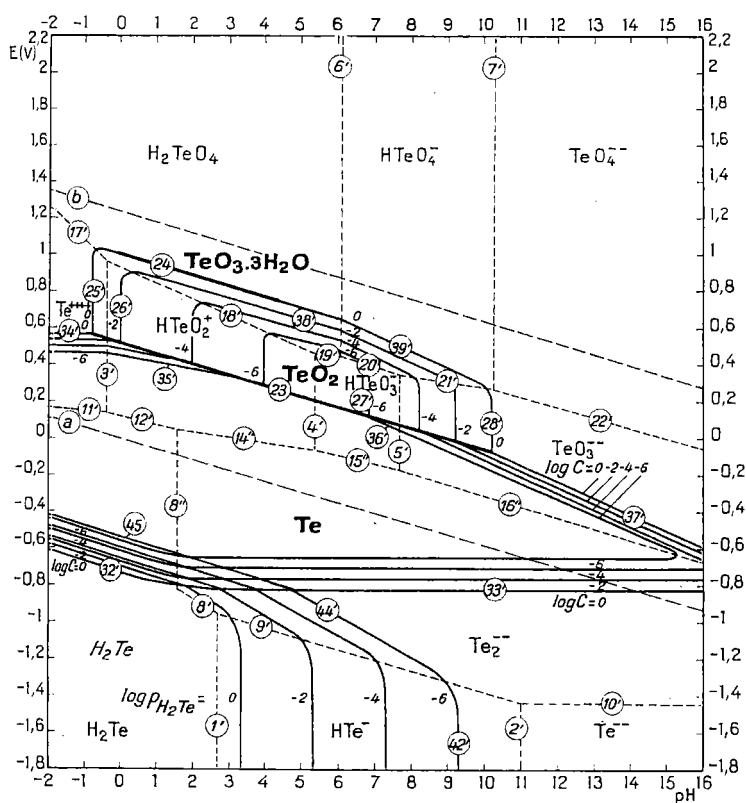
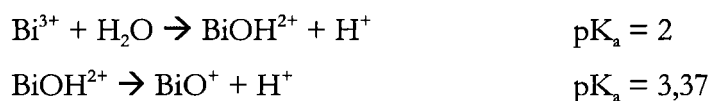


Figure 15 : Diagramme d'équilibres potentiel - pH du système tellure - eau à 25°C [116].

## B. Conditions imposées par la chimie du bismuth

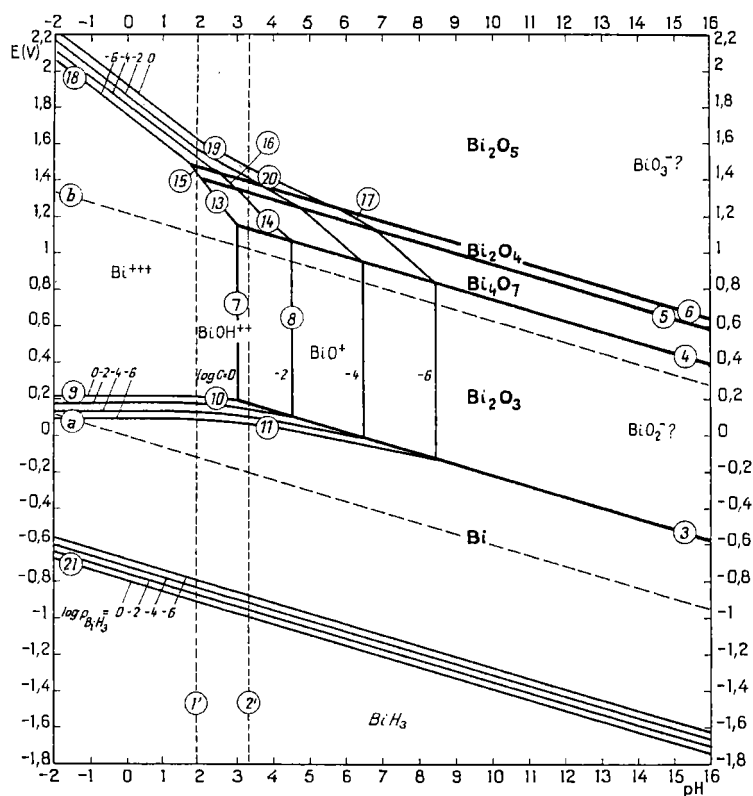
Le bismuth est un semi métal du groupe V qui possède la configuration  $s^2p^3$ . Il est présent en solution, selon le pH et la concentration, sous la forme d'espèces au degré +III ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{BiOH}^{2+}$ ,  $\text{BiO}^+$ ) et éventuellement au degré +V ( $\text{BiO}_3^-$ ) (Figure 16).

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  $\text{Bi}^{3+}$  développe un caractère acide marqué en solution aqueuse, caractérisé par les équations suivantes [116] :



Le bismuth peut être oxydé en cation bismutheux  $\text{Bi}^{3+}$  et en cations bismuthyles  $\text{BiOH}^{2+}$  et  $\text{BiO}^+$ , tous incolores, et en oxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  jaune.

La situation du domaine de stabilité de ce trioxyde d'antimoine  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans le diagramme de la *Figure 16* le désigne comme un corps thermodynamiquement stable en présence d'eau, même aérée, ainsi qu'en présence de la plupart des solutions aqueuses, neutres ou alcalines exemptes de réducteurs, mais il est facilement soluble dans les acides avec formation d'ions dans lesquels le bismuth est trivalent :  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{BiOH}^{2+}$  et  $\text{BiO}^+$ . Tous ces ions dissous, stables en milieu suffisamment acide, s'hydrolysent en présence d'un excès d'eau.

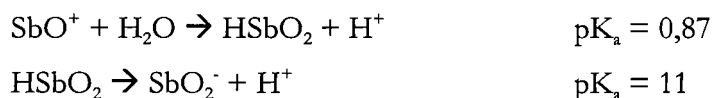


*Figure 16* : Diagramme d'équilibres potentiel - pH du système bismuth - eau à 25°C [116].

Les solutions ont donc été préparées par dissolution en milieu acide d'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de pureté analytique. Il est à noter que la dissolution en milieu acide de nitrate de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ou l'attaque acide oxydante de bismuth métal permettent également l'obtention de solutions de  $\text{Bi}^{\text{III}+}$ .

### C. Conditions imposées par la chimie de l'antimoine

A partir du diagramme d'équilibre potentiel-pH du système antimoine-eau à 25°C (Figure 17), les valences essentielles de l'antimoine sont +III ( $\text{SbO}^+$ ,  $\text{HSbO}_2$ ,  $\text{SbO}_2^-$ ) et +V ( $\text{SbO}_2^+$ ,  $\text{SbO}_3^-$ ). Un caractère acide particulièrement marqué se manifeste pour  $\text{Sb}^{+III}$  selon :



L'antimoine peut être oxydable à l'état trivalent en cation antimonyle  $\text{SbO}^+$ , en anhydride antimonieux  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  soluble sous forme d'acide antimonieux  $\text{HSbO}_2$  et en antimonite  $\text{SbO}_2^-$ . La position du domaine de stabilité du trioxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et des solutions antimonieuses dans le diagramme d'équilibres de la Figure 17 les caractérise comme thermodynamiquement stables en présence d'eau et de solutions aqueuses exemptes d'oxydants énergiques et de réducteurs.

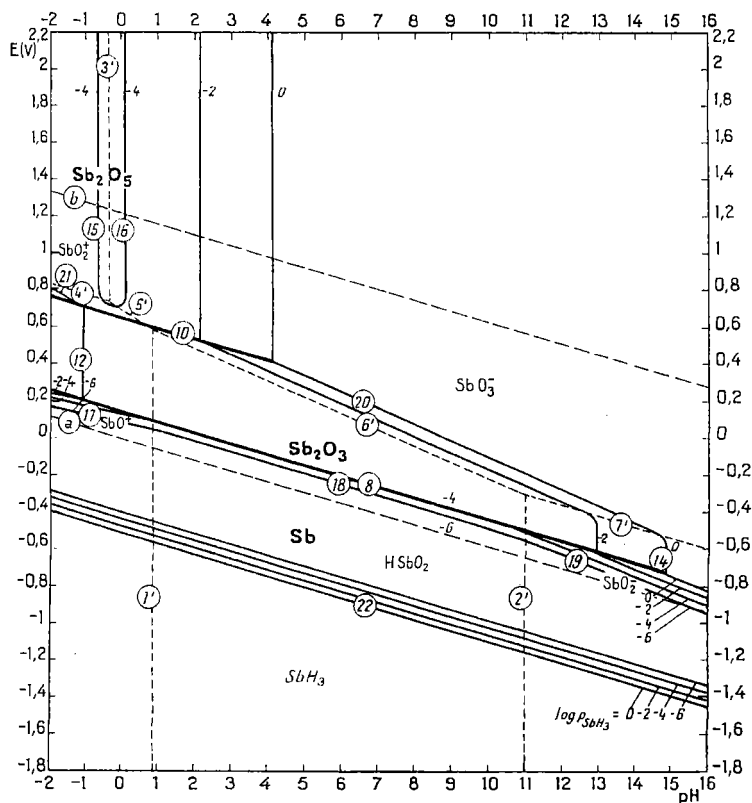


Figure 17 : Diagramme d'équilibres potentiel - pH du système antimoine - eau à 25°C [116].

La réduction électrochimique des ions  $\text{Sb}^{+\text{III}}$  peut être réalisée dans les milieux acide, basique, mais aussi complexant. En effet, à l'état trivalent, l'antimoine forme de nombreux complexes : chlorhydriques, sulfuriques, tartriques, oxaliques, fluorhydriques et sulfhydriques.

Les solutions d'antimoine (III) sont donc préparées par dissolution en milieu acide et complexant d'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

#### **D. Conclusion partielle**

Les solutions électrolytiques ont été préparées à partir du trioxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , du trioxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et du dioxyde de tellure  $\text{TeO}_2$ . Un milieu acide étant indispensable pour la dissolution de ces oxydes, notre choix s'est porté sur l'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  (1 M), l'anion  $\text{ClO}_4^-$  n'étant pas électroactif. Cependant, la présence d'un milieu complexant étant nécessaire pour la dissolution totale de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , l'acide tartrique  $(\text{CHOHCOOH})_2$  (0,1 M) a été retenu pour ses propriétés chélatantes vis-à-vis de l'antimoine. Les solutions présentent donc les ions bismuth, antimoine et tellure sous les formes respectives  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{SbOT}^-$  et  $\text{HTeO}_2^+$ .

## **II. Analyse des comportements électrochimiques des éléments bismuth, antimoine et tellure, et des systèmes binaires correspondants**

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

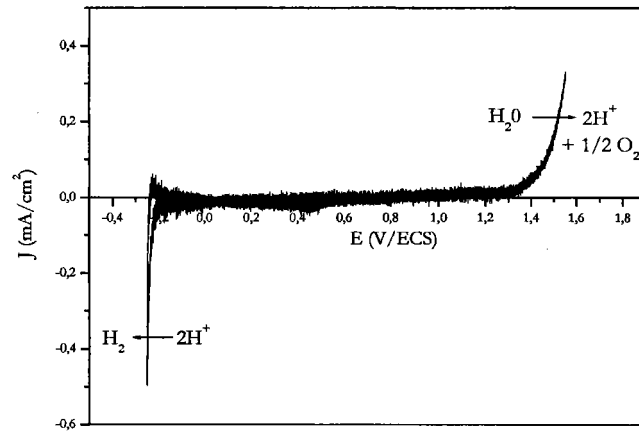
Les voltampérogrammes ont été obtenus en l'absence de toute convection, c'est-à-dire en régime de diffusion naturelle pure, où le dispositif de l'électrode et la solution électrolytique sont immobiles, de manière à se placer dans des conditions d'applications industrielles. La forme usuelle de la courbe intensité – potentiel  $I=f(E)$  présente non plus un palier de courant constant indépendant de E (appelé courant limite de diffusion) comme dans le cas d'une diffusion stationnaire, mais un pic dû à l'appauvrissement en espèces actives. Lors du balayage en potentiel, on observe d'abord une augmentation du courant lorsque la réaction électrochimique commence

à se produire, puis une décroissance lorsque le ralentissement dû au phénomène de diffusion l'emporte.

## A. Comportements électrochimiques des éléments seuls

### 1. Domaine d'électroactivité

Une étude de l'électrolyte seul a été effectuée de manière à étudier le domaine d'électroactivité du milieu. Un balayage en potentiel a été réalisé en milieu acide perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, et la courbe intensité – potentiel obtenue est donnée *Figure 18*.



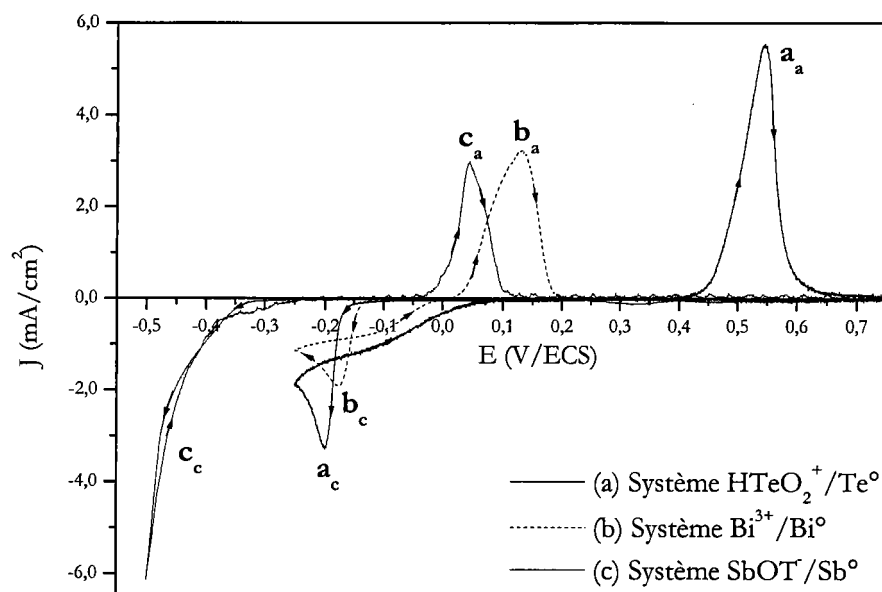
*Figure 18* : Comportement électrochimique de l'électrolyte  $\text{HClO}_4$  1 M,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  0,1 M,  $v_{\text{balayage}} = 4 \text{ mV}/\text{s}$ , Electrode de travail : Pt.

L'exploration cathodique met en évidence le mur de réduction des protons en hydrogène à un potentiel de  $-0,25 \text{ V}/\text{ECS}$ . Le mur d'oxydation apparaît quant à lui vers  $1,4 \text{ V}/\text{ECS}$ , et est caractéristique de l'oxydation de l'eau en  $\text{H}^+$ .

Les voltampérométries suivantes ont donc été effectuées du potentiel libre jusqu'à la valeur de  $-0,25 \text{ V}/\text{ECS}$ , et jusqu'à  $0,9 \text{ V}/\text{ECS}$  pour les potentiels anodiques, avec une vitesse de balayage de  $4 \text{ mV}/\text{s}$ .

## 2. Etude des éléments seuls

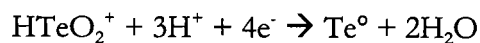
Les trois couples rédox  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{\circ}$ ,  $\text{HTeO}_2^+/\text{Te}^{\circ}$  et  $\text{SbOT}^+/\text{Sb}^{\circ}$  ont été étudiés en milieu acide perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M. Les voltampérogrammes cycliques obtenus à partir de solutions de concentration  $10^{-2}$  M sont présentés *Figure 19*.



*Figure 19* : Comportement électrochimique des éléments bismuth, antimoine et tellure, de concentration  $10^{-2}$  M, en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M,  $v_{\text{balayage}} = 4 \text{ mV/s}$ , Electrode de travail : Pt.

### ➔ Cas du tellure

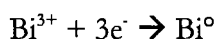
L'exploration cathodique de  $\text{HTeO}_2^+/\text{Te}^{\circ}$  (a) montre que ce système est lent et met en évidence un pic de réduction ( $a_c$ ) du tellure +IV en tellure métallique à  $-0,2 \text{ V/ECS}$  lors du balayage vers des potentiels cathodiques et à  $-0,1 \text{ V/ECS}$ , pour le potentiel de demi vague, lors du balayage retour. Cette réduction s'effectue selon la réaction suivante :



L'exploration anodique montre l'amorce du signal d'oxydation du tellure métal en tellure +IV ( $a_a$ ) à un potentiel situé à environ  $0,4 \text{ V/ECS}$ , centré sur  $0,55 \text{ V/ECS}$  et s'étendant sur une zone de  $0,3 \text{ V/ECS}$ .

### ➤ Cas du bismuth

Dans le cas du système  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{\circ}$ , le voltampérogramme obtenu (b) présente l'électroréduction du bismuth +III en bismuth métallique sous forme d'un pic de réduction ( $b_1$ ) à  $-0,15$  V/ECS lors du balayage aller, et à  $-0,075$  V/ECS, pour le potentiel de demi vague, lors du balayage retour. La réduction se réalise suivant la réaction :



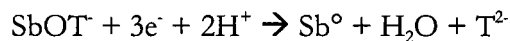
Un balayage inverse permet d'obtenir la connaissance complète du système  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{\circ}$ . Le bismuth électrodéposé est réoxydable par inversion du potentiel sous la forme d'un pic de réoxydation ( $b_2$ ) centré sur un potentiel de  $0,13$  V/ECS, et s'étendant sur une zone de  $0,2$  V/ECS.

### ➤ Cas de l'antimoine

Une exploration cathodique d'une solution de  $\text{Sb}^{+III}$  de concentration  $10^{-2}$  M a été menée du potentiel libre de  $0,5$  V/ECS jusqu' au mur de réduction des protons. Cependant, aucun phénomène électrochimique n'est observable et il semble que la réaction de réduction des ions  $\text{SbOT}^{-}$  en antimoine métallique ne se réalise pas dans cette gamme de potentiel.

Une étude complémentaire a été menée en supposant que la réaction de réduction de l'antimoine se situe à des potentiels plus cathodiques que celui fixé par le mur de réduction à  $-0,25$  V/ECS. Ainsi, un balayage en potentiel a été réalisé jusqu'à  $-0,5$  V/ECS et le voltampérogramme obtenu est donné *Figure 19* (c).

L'exploration cathodique met en évidence la réduction de l'antimoine +III en antimoine métallique sur l'électrode ( $c_1$ ), selon la réaction :



Le comportement cathodique est peu marqué car il est perturbé par la réduction des protons. Le voltampérogramme cyclique du système  $\text{SbOT}^{-}/\text{Sb}^{\circ}$  indique que ce système est lent. L'exploration anodique montre l'oxydation de l'antimoine métal en  $\text{Sb}^{+III}$  par l'obtention d'un pic centré à un potentiel de  $0,04$  V/ECS ( $c_2$ ), et s'étendant sur une zone de  $0,16$  V/ECS.



### 3. Conclusion partielle

Les trois couples rédox  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{\circ}$ ,  $\text{HTeO}_2^+/\text{Te}^{\circ}$  et  $\text{SbOT}^-/\text{Sb}^{\circ}$  ont ainsi été définis dans le milieu acide perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M. Il en résulte une quasi identité des potentiels de réduction à l'état élémentaire du bismuth et du tellure, contrairement à la réduction de l'antimoine qui est fortement décalée à des potentiels plus cathodiques. La différence de position des trois pics de réoxydation permettra de vérifier si on dépose du bismuth, de l'antimoine et du tellure sous forme élémentaire.

De façon à approfondir notre étude des systèmes engageant les éléments Bi, Sb et Te, nous avons étudié le comportement électrochimique de solutions de mélange de binaires Bi-Te, Sb-Te et Sb-Bi.

## B. Comportement électrochimique des systèmes binaires

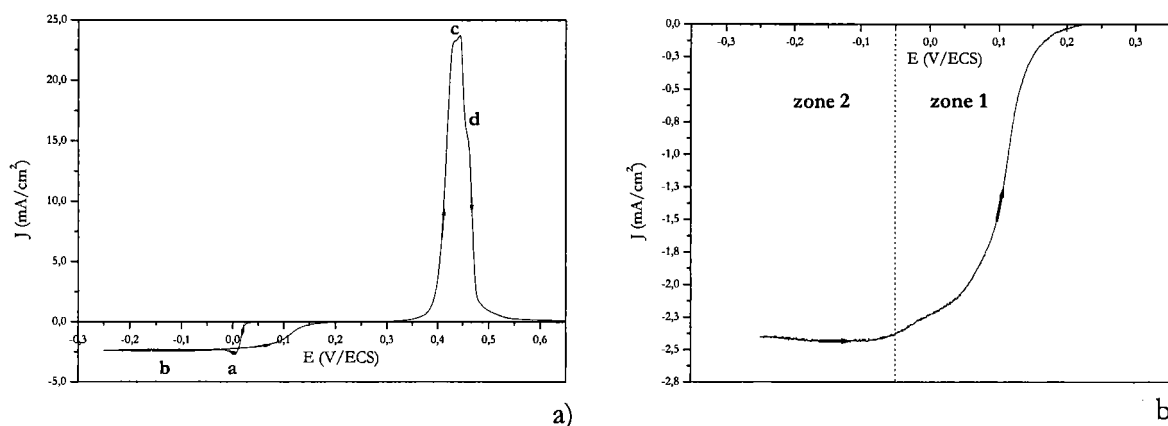
Les explorations sont menées, lors du balayage vers des potentiels cathodiques, de +0,6 V/ECS à -0,25 V/ECS, valeur du mur de réduction des protons, et jusqu'à l'oxydation des composés électrodéposés lors du balayage vers des potentiels anodiques, avec des vitesses de balayages de 1 mV/s.

### 1. Cas du système Bi-Te

Afin de vérifier le comportement électrochimique des solutions contenant  $\text{Bi}^{+III}$  et  $\text{Te}^{+IV}$ , nous avons repris le rapport  $[\text{Bi}]/[\text{Te}]=1$  étudié par Magri et al. [96] ainsi que Michel et al. [102], permettant l'obtention du tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en milieu nitrique 1 M.

Le tracé de courbe intensité – potentiel (*Figure 20a*) fait état, lors du balayage vers des potentiels cathodiques, d'un unique pic de réduction centré sur 0 V/ECS (a), suivi d'un palier s'étendant jusqu'à -0,25 V/ECS (b), et qui ne correspondent pas au comportement électrochimique du bismuth et du tellure seuls.

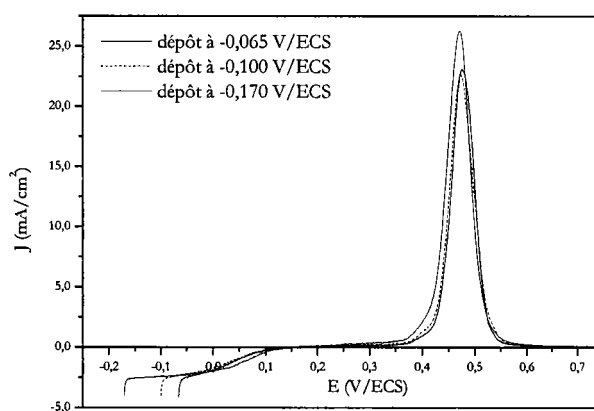
Lors du balayage retour (*Figure 20b*), le signal de réduction fait état de deux signaux consécutifs. Le premier palier (zone 1) est compris entre 0,05 et -0,05 V/ECS. Le second (zone 2) est situé à des potentiels plus cathodiques, allant de -0,05 à -0,25 V/ECS. Au-delà, se trouve le mur de réduction du solvant.



**Figure 20 :** Comportement électrochimique d'une solution mélange de  $\text{Bi}^{3+} / \text{Te}^{IV+} = 1$ , avec une concentration en tellure de  $10^{-2}$  M, en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M,  $v_{\text{balayage}} = 1$  mV/s, Electrode de travail : Pt. a) Voltampérométrie cyclique. b) Balayage retour.

Le comportement en réoxydation développe quant à lui un signal centré sur 0,44 V/ECS (c) qui ne peut être du bismuth, mais présente également un épaulement (d) qui, compte tenu de sa position, peut être attribuable à la manifestation électrochimique du tellure élémentaire.

Des dépôts de l'ordre de 30s sont effectués à différents potentiels cathodiques, suivis de balayages anodiques réalisés à partir de ces potentiels de réduction (Figure 21). On constate que, quel que soit le potentiel compris entre  $-0,065$  et  $-0,170$  V/ECS, un unique pic d'oxydation est observé, au même potentiel de 0,47 V/ECS. L'épaulement observé auparavant a ainsi disparu.



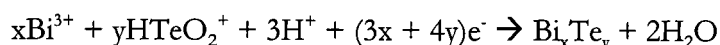
**Figure 21 :** Comportement électrochimique, à partir du potentiel de dépôt, d'une solution mélange de  $\text{Bi}^{3+} / \text{Te}^{IV+}$  dans un rapport de 1, avec une concentration en tellure de  $10^{-2}$  M, en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M,  $v_{\text{balayage}} = 1$  mV/s, Electrode de travail : Pt, après une électrodéposition de 30 s en mode potentiostatique.

Des analyses par diffraction des rayons X des solides obtenus à ces différents potentiels révèlent que les composés électrodéposés sont monophasiques et ont des structures de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Les études de stoechiométrie menées par microsonde de Castaing confirment ces résultats (Tableau 4).

	E = -0,065 V/ECS	E = -0,100 V/ECS	E = -0,170 V/ECS
Phases par DRX	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
Stoechiométrie par microsonde	$\text{Bi}_{2,11}\text{Te}_{2,89}$	$\text{Bi}_{2,16}\text{Te}_{2,84}$	$\text{Bi}_{2,32}\text{Te}_{2,70}$

Tableau 4 : Structure et stoechiométrie de composés obtenus à différents potentiels, pour une solution mélange de  $\text{Bi}^{3+} / \text{Te}^{\text{IV}+} = 1$ , avec une concentration en tellure de  $10^{-2} \text{ M}$ , en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M.

Les variations de stoechiométrie constatées nécessitent de faire appel à un modèle de formation d'un électrodépôt de composition proche de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sous forme de  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ , avec la formulation relative à  $x + y = 5$  selon l'organisation structurale souhaitée. Le processus électrochimique peut alors être décrit par la réaction électrochimique suivante :

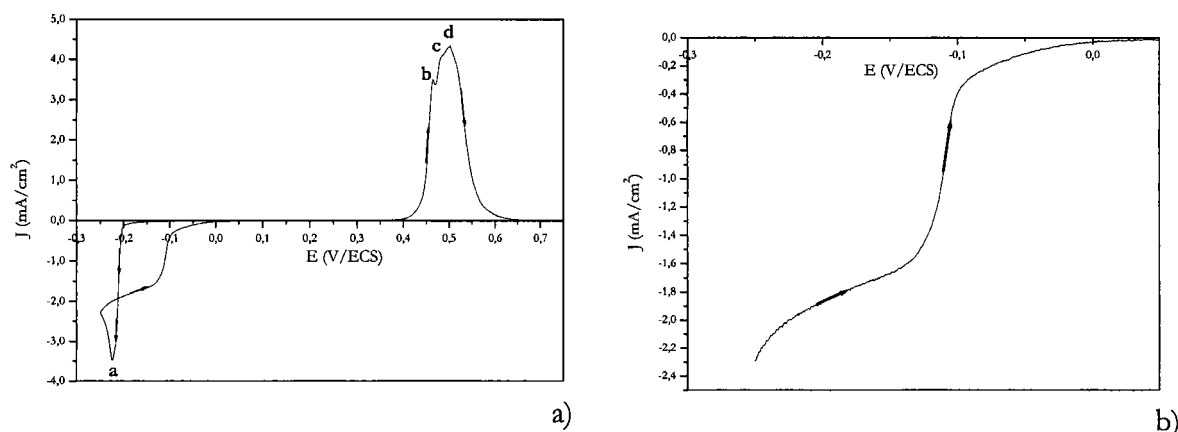


Ainsi, la synthèse électrochimique de films de tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a été démontrée par cette étude, avec une augmentation de la teneur en bismuth dans le composé quand le potentiel devient plus cathodique.

## 2. Cas du système Sb-Te

Sur la base d'un mécanisme de formation de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  supposé équivalent à celui de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , la proportion entre  $[\text{Sb}]$  et  $[\text{Te}]$  a été choisie identique à celle des solutions de Bi-Te, et est égale à 1. La courbe intensité-potentiel  $I=f(E)$  tracée en appliquant à l'électrode de travail un balayage cyclique en potentiel est donnée Figure 22a.

L'exploration cathodique met en évidence l'existence d'un unique pic de réduction centré sur  $-0,22 \text{ V/ECS}$  (a). De même, la courbe retour (Figure 22b) présente une vague située entre  $-0,1$  et  $-0,25 \text{ V/ECS}$ , qui doit être caractéristique de la formation d'un binaire Sb-Te.



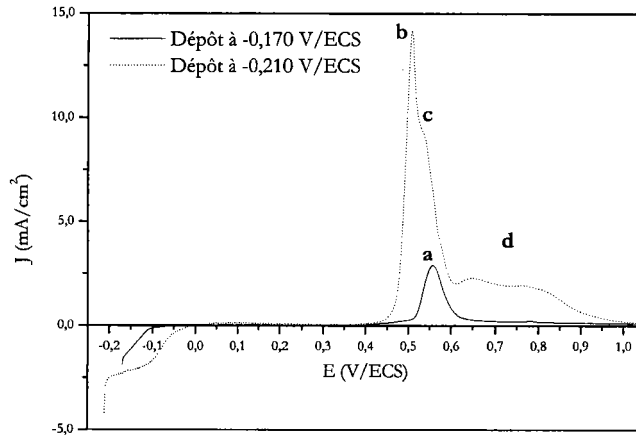
**Figure 22 :** Comportement électrochimique d'une solution mélange de  $Sb^{III+} / Te^{IV+}$  dans un rapport de 1, avec une concentration en tellure de  $10^{-2}$  M, en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M,  $v_{balayage} = 1$  mV/s, Electrode de travail : Pt - a) Voltampérométrie cyclique. b) Balayage cathodique retour.

Le comportement en réoxydation est contradictoire à ce qui est observé en réduction et met en évidence la formation de plusieurs composés par l'apparition de trois pics d'oxydation, le premier (b) centré sur 0,45 V/ECS et les deuxième (c) et troisième (d) très proches l'un de l'autre aux alentours de 0,5 V/ECS.

Une étude complémentaire a été menée dans le but d'identifier l'origine de ces pics. Ainsi, des dépôts de 30s ont été réalisés à  $-0,065$ ,  $-0,17$  et  $-0,21$  V/ECS et un balayage retour est réalisé à partir de ces potentiels de réduction (Figure 23). Les comportements en réoxydation ne sont observables que pour les potentiels de  $-0,17$  et  $-0,21$  V/ECS, car, à  $-0,065$  V/ECS, de manière logique, quasiment aucun dépôt ne se forme.

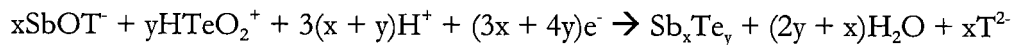
Pour un dépôt réalisé à  $-0,17$  V/ECS, un unique pic de réoxydation (a) est observé à 0,55 V/ECS. Une analyse par diffraction des rayons X indique que ce solide est amorphe. Les mesures réalisées par microsonde de Castaing révèlent que le composé semble monophasé et présente une stoechiométrie de  $Sb_{2,05}Te_{2,95}$ . Ainsi, le pic observé à 0,55 V/ECS semble être caractéristique de l'oxydation du tellure d'antimoine  $Sb_2Te_3$ .

Le comportement en réoxydation du dépôt obtenu à  $-0,21$  V/ECS indique l'existence d'un pic d'oxydation très fin centré sur 0,5 V/ECS (b), et présentant un épaulement (c) apparaissant au même potentiel que l'oxydation de  $Sb_2Te_3$ . En outre, un amas de signaux mal formés (d) est observé de 0,6 à 0,95 V/ECS. L'étude par diffraction des rayons X confirme l'obtention d'un dépôt amorphe, tandis que l'analyse de la stoechiométrie indique la présence d'un dépôt biphasé, dont les stoechiométries sont  $Sb_{1,78}Te_{3,22}$  et  $Sb_{1,92}Te_{3,08}$ .



*Figure 23*: Comportement électrochimique, à partir du potentiel de dépôt, d'une solution mélange de  $Sb^{III+} / Te^{IV+} = 1$ , avec une concentration en tellure de  $10^{-2} M$ , en milieu perchlorique  $1 M$ , tartrique  $0,1 M$ ,  $v_{balayage} = 1 mV/s$ , Electrode de travail : Pt, après une électrodéposition de  $30 s$  en mode potentiostatique.

Le processus électrochimique engagé est similaire à celui du tellurure de bismuth  $Bi_2Te_3$ , et semble nécessiter la formation d'un dépôt de composition proche de  $Sb_2Te_3$  sous forme de  $Sb_xTe_y$ , avec  $x + y = 5$ , selon la réaction électrochimique suivante :



### 3. Cas du système Bi-Sb

Bien que le binaire bismuth – antimoine n'entre pas, à proprement parler, dans la solution solide existant entre  $Sb_2Te_3$  et  $Bi_2Te_3$ , une étude analytique de ce système a été entreprise de manière à identifier les conditions d'obtention d'alliages  $Bi_xSb_{1-x}$ , ainsi que leurs potentiels d'oxydation, afin de parfaire notre connaissance du système Bi-Sb-Te.

Le rapport entre [Sb] et [Bi] a été choisi similaire à celui existant pour un alliage ternaire présentant des propriétés thermoélectriques optimales, soit  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . Ainsi, [Sb]/[Bi] a été fixé à 3, avec [Sb] =  $10^{-2} M$ . Un balayage en potentiel a été réalisé et la courbe intensité – potentiel obtenue est donnée *Figure 24a*.

Le balayage cathodique aller fait état d'une première vague de réduction vers  $-0,09 V/ECS$  (a), suivi d'un pic très prononcé (b) centré sur  $-0,14 V/ECS$ . L'exploration cathodique retour confirme la présence de deux zones distinctes (*Figure 24b*). La première (zone 1) est comprise entre  $-0,025$  et  $-0,175 V/ECS$  et semble caractéristique de la réduction de

$\text{Bi}^{3+}$  en bismuth métal. La seconde (zone 2) est située à des potentiels plus cathodiques, allant de  $-0,175$  à  $-0,24$  V/ECS.

Le comportement en réoxydation confirme cette réduction en plusieurs étapes, grâce à l'apparition de trois pics d'oxydation. Le premier est situé à  $0,12$  V/ECS (c), potentiel d'oxydation de  $\text{Bi}^0$  en  $\text{Bi}^{3+}$ . Les deux autres pics sont proches l'un de l'autre et centrés respectivement sur  $0,25$  (d) et  $0,31$  V/ECS (e).

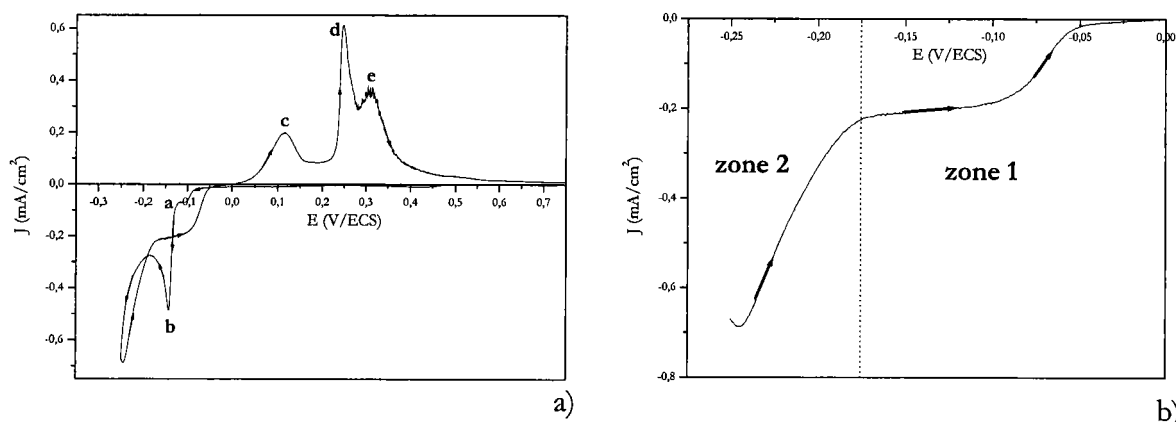


Figure 24 : Comportement électrochimique d'une solution mélange de  $\text{Sb}^{\text{III}+} / \text{Bi}^{3+} = 3$ , avec une concentration en antimoine de  $10^{-2}$  M, en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M,  $v_{\text{balayage}} = 1$  mV/s, Electrode de travail : Pt. a) Voltampérométrie cyclique. b) Balayage cathodique retour.

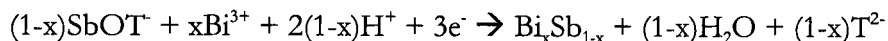
Dans le but d'identifier ces deux derniers pics et de confirmer l'origine du premier, des dépôts de 60s ont été réalisés aux potentiels de  $-0,1$ ,  $-0,13$  et  $-0,2$  V/ECS, puis un balayage anodique a été réalisé à partir de ces potentiels cathodiques (Figure 25).

L'exploration anodique du dépôt réalisé à un potentiel de  $-0,1$  V/ECS indique la présence d'un pic d'oxydation centré sur  $0,15$  V/ECS (a), suivi d'un second situé à  $0,31$  V/ECS (b). Une mesure de stoechiométrie a été réalisée sur un composé obtenu à  $-0,1$  V/ECS et le résultat confirme l'obtention de bismuth métal.

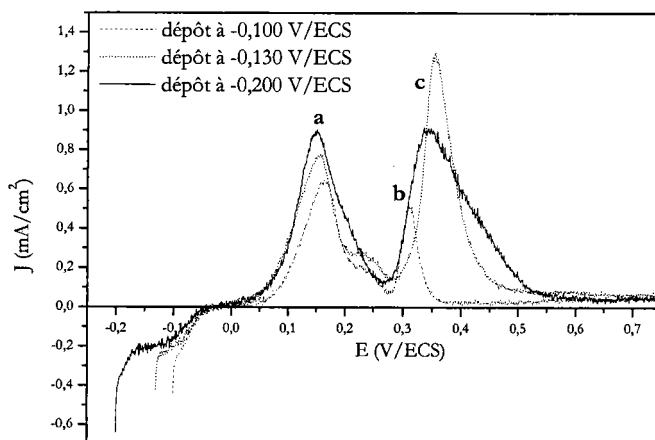
Le comportement en réoxydation du dépôt obtenu à  $-0,13$  V/ECS est représenté par deux pics d'oxydation situés à  $0,15$  (a) et  $0,36$  V/ECS (c). Une analyse par microsonde a été effectuée sur ce composé et les résultats indiquent qu'il s'agit encore de bismuth métal.

Le composé obtenu au potentiel de  $-0,2$  V/ECS présente un comportement anodique similaire à celui électrodéposé à  $-0,13$  V/ECS, avec le second pic d'oxydation (c) nettement plus large que précédemment, s'étendant sur une zone de  $0,3$  V. En revanche, l'analyse

stoechiométrique menée par microsonde indique l'obtention d'un composé de type  $\text{Bi}_{0,35}\text{Sb}_{0,65}$ . Le processus électrochimique engagé est le suivant :



Ces résultats sont différents de ceux observés par Besse et al. [117] qui obtiennent un unique pic d'oxydation, lors des études des systèmes bismuth - antimoine réalisées en milieu EDTA – acide tartrique (à pH 5) ou chlorure (à pH 0).



*Figure 25 :* Comportement électrochimique, à partir du potentiel de dépôt, d'une solution mélange de  $\text{Sb}^{\text{III}+} / \text{Bi}^{3+} = 3$ , avec une concentration en antimoine de  $10^{-2}$  M, en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M,  $v_{\text{balayage}} = 1 \text{ mV}/\text{s}$ , Electrode de travail : Pt, après une électrodéposition de 60 s en mode potentiostatique.

Dans le but de compléter notre étude des systèmes engageant les éléments Bi, Sb et Te, nous avons étudié le comportement électrochimique de solutions contenant les trois éléments Bi-Sb-Te.

### III. Analyse du comportement électrochimique du système ternaire bismuth – antimoine – tellure

L'étude du système ternaire Bi-Sb-Te a été réalisée à travers des explorations menées du potentiel libre au mur de réduction des protons, lors du balayage vers des potentiels cathodiques, et jusqu'à l'oxydation des composés électrodéposés lors du balayage vers des potentiels anodiques.

Les études précédentes réalisées sur les systèmes bismuth –tellure et antimoine – tellure permettent d'électrodéposer les composés  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , à partir des rapports  $[\text{Bi}]/[\text{Te}] = [\text{Sb}]/[\text{Te}] = 1$ . En outre, le diagramme de phase montre l'existence d'une solution solide entre ces deux binaires. C'est pourquoi, en supposant une substitution entre l'antimoine et le bismuth dans le système ternaire, les solutions envisagées pour la compréhension du comportement électrochimique ont gardé cette valeur de 1 pour le rapport  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$ .

## **A. Influence du rapport $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$**

### **1. Etude voltampérométrique**

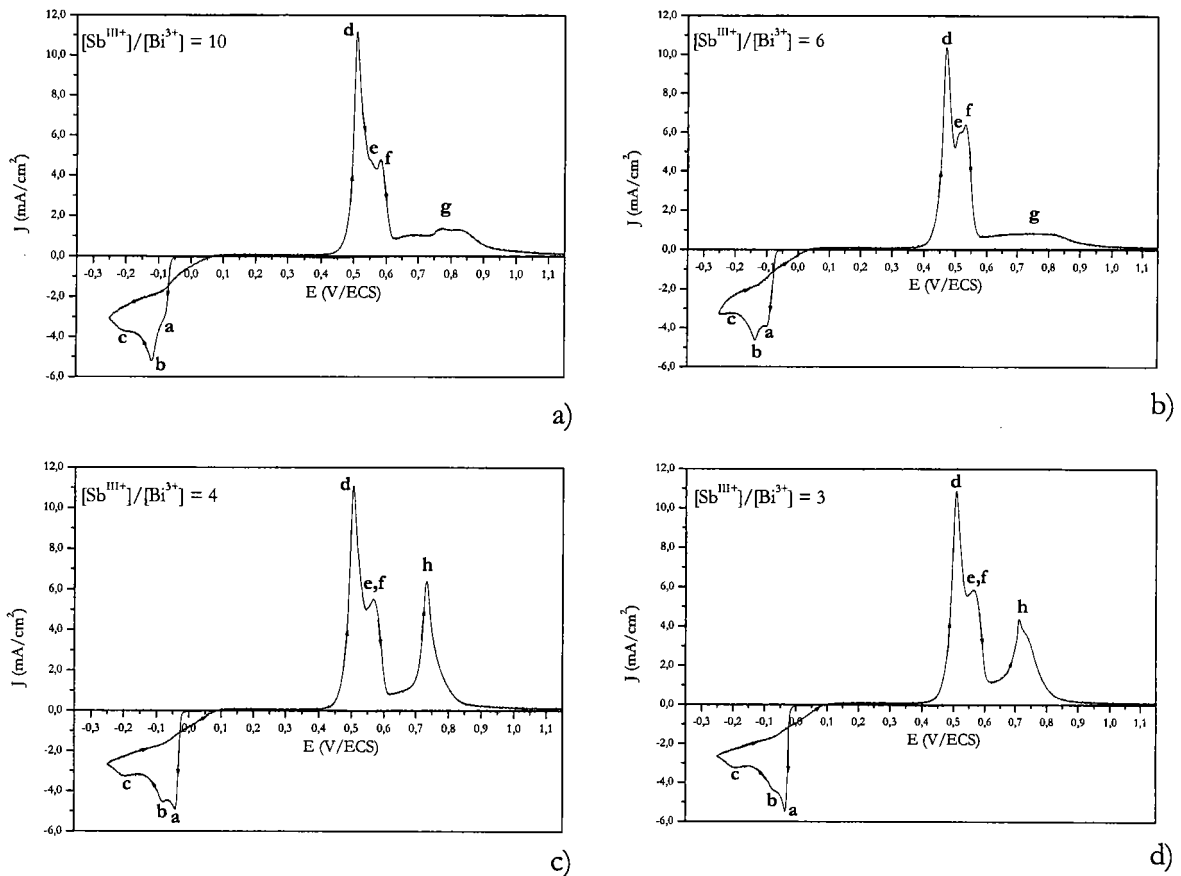
Une première étude a été menée à l'aide de solutions présentant un rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  variable. Les courbes intensité – potentiel sont tracées en appliquant à l'électrode de travail un balayage cyclique en potentiel, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Les courbes obtenues en milieu acide perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, pour une concentration fixe en tellure de  $10^{-2}$  M et des rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  de 10, 6, 4 et 3 sont données *Figure 26*.

Les voltampérogrammes cycliques du système Bi-Sb-Te présentent une allure en réduction assez similaire, quel que soit le rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$ . En effet, lors du balayage aller, un premier pic de réduction (a) est observé à un potentiel compris entre  $-0,025$  et  $-0,075$  V/ECS, puis un second apparaît (b). Enfin, une vague de réduction est observable à des potentiels encore plus cathodiques (c). Le tracé des courbes  $I=f(E)$ , lors du balayage retour, présente quant à lui deux zones de réduction, quasiment superposables, quelle que soit la valeur du rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$ . Il est à signaler que les voltampérogrammes obtenus ne correspondent pas à la somme des systèmes binaires Bi-Te et Sb-Te correspondants.

Le balayage anodique en potentiel présente des pics d'oxydation similaires, quelle que soit la teneur en antimoine dans la solution initiale. Ainsi, un premier pic fin et bien défini apparaît vers 0,5 V/ECS (d). Les deuxième (e) et troisième (f) pics apparaissent 5 à 10 mV plus loin, et n'en forment plus qu'un pour des rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  assez faibles, de l'ordre de 3 et 4. Enfin, un amas de pics mal formés (g), déjà obtenu lors de l'étude du comportement électrochimique du système Sb-Te, peut également être observé vers 0,7 V/ECS lorsque la teneur en antimoine dans



la solution est élevée. Cette réponse anodique mal définie devient un pic d'oxydation assez fin (h) lorsque  $[Sb]/[Bi]$  diminue.



*Figure 26: Comportement électrochimique d'une solution mélange de Bi-Sb-Te, dans un rapport  $(Bi^{3+} + Sb^{3+}) / Te^{IV+} = 1$ , avec une concentration en tellure de  $10^{-2}$  M, en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M,  $v_{balayage} = 10$  mV/s, Electrode de travail : Pt.*

## 2. Discussion

L'origine de ces comportements électrochimiques peut être identifiée grâce à une comparaison des processus de réduction des ternaires entre eux (Figure 27), et avec les voltampérogrammes des binaires et des éléments seuls.

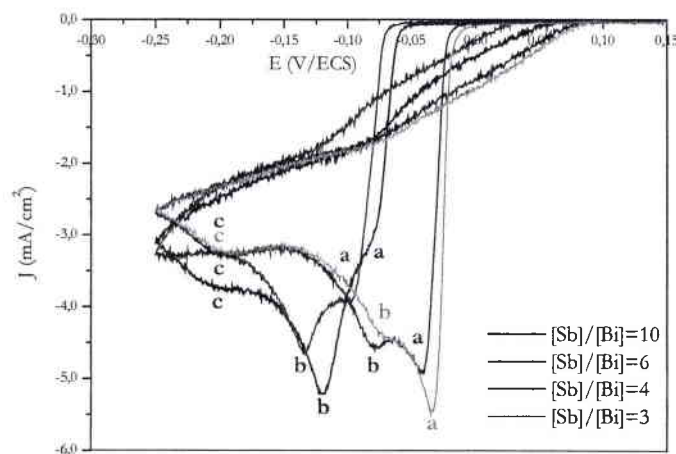
Concernant le pic de réduction (a), il semble qu'une augmentation de la teneur en bismuth dans la solution entraîne un décalage de ce phénomène vers des potentiels moins cathodiques. Parallèlement, une augmentation de la densité de courant cathodique de  $-3$  à  $-5,5$  mA/cm<sup>2</sup> de ce pic est observée lorsque le rapport  $[Sb]/[Bi]$  varie de 10 à 3. En outre, ce pic (a) se situe dans la

gamme de potentiel permettant la formation du tellure de bismuth. Il semble donc que ce premier phénomène de réduction concerne l'électrodéposition de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , et soit plus accentué quand la teneur en bismuth en solution est importante.

Le deuxième pic de réduction (b) apparaît à des potentiels plus cathodiques, et voit le même décalage en fonction de la teneur en bismuth en solution que pour le pic (a). Mais contrairement à ce dernier, le pic de réduction (b) voit sa densité de courant diminuer quand le rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  diminue. De plus, il apparaît à des potentiels caractéristiques de la formation de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Ainsi, on peut supposer que ce pic de réduction est relatif à l'obtention de tellure d'antimoine, et est plus accentué pour de fortes teneurs en antimoine dans la solution.

Il semble donc que le rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  joue sur la position des réactions cathodiques. Pour des solutions riches en bismuth, les pics de réduction sont décalés vers des potentiels peu cathodiques, tandis que pour des solutions riches en antimoine, le décalage s'effectue vers des potentiels très cathodiques.

Enfin, la dernière vague (c) ne correspond à la réduction d'aucun élément seul, ni d'aucun binaire. Par conséquent, on peut supposer qu'elle est représentative de l'électroformation d'un alliage ternaire  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ .



*Figure 27 : Comportement électrochimique d'une solution mélange de Bi-Sb-Te, dans un rapport  $(\text{Bi}^{3+} + \text{Sb}^{III+}) / \text{Te}^{IV+} = 1$ , avec une concentration en tellure de  $10^{-2}$  M, en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M,  $v_{\text{balayage}} = 10$  mV/s, Electrode de travail : Pt, pour différentes valeurs du rapport  $\text{Sb}^{III+} / \text{Bi}^{3+}$ .*

Sachant que la formation d'un composé est assujettie au transport de matière par diffusion, et que la composition des dépôts est dépendante du flux respectif des espèces engagées, la suite de notre étude a été consacrée à la détermination des phénomènes de diffusion des éléments bismuth, antimoine et tellure.

## B. Détermination des coefficients de diffusion

L'approvisionnement de l'interface en ions  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}+}$  et  $\text{Te}^{\text{IV}+}$  est effectué majoritairement par le transport de matière par diffusion. Ce dernier s'effectue soit en régime de diffusion convective assuré par une microélectrode de Levich, soit par un mode de diffusion naturelle adapté aux opérations sur électrodes fixes sans convection. Une étude a été développée dans le but d'établir l'influence du transport de matière sur la stœchiométrie de l'électrodépôt.

### 1. 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 électroactives 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 disque autour de son axe de symétrie entraîne le liquide dans lequel il est immergé. Ce mouvement hydrodynamique permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion ( $\delta$ ) en fonction de la vitesse angulaire ( $w$ ) :

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

où  $\delta$  : épaisseur de la couche de diffusion (cm)

D : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\nu$  : viscosité cinématique de l'électrolyte ( $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'eau)

w : vitesse angulaire ( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Pour une réaction simple  $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$  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 :

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

avec  $C$  : concentration de l'espèce dans l'électrolyte ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )

Ainsi en combinant les équations 2 et 3, on peut exprimer l'intensité en fonction de la couche de diffusion :

$$i = \frac{-n F S D C}{\delta} \quad \text{Equation 4}$$

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 :

$$i = -0,62 n F S C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \text{Equation 5}$$

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

$$i = -1,55 n F S C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \text{Equation 6}$$

avec  $\omega$  en  $\text{tours.s}^{-1}$

Le principe est basé sur l'enregistrement des courbes intensité - potentiel à différentes vitesses de rotation pour une solution de concentration connue. 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 6, ainsi :

$$a = -1,55 n F S C D^{2/3} \nu^{-1/6}$$

et donc

$$D = - \left( \frac{a}{1,55 n F S C \nu^{-1/6}} \right)^{3/2} \quad \text{Equation 7}$$

De même, une détermination des rapports  $D/\delta$  est possible, d'après les travaux de Takahashi et al. [93]. Une 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.

L'équation 4 donnait :

$$i = \frac{-nFSDC}{\delta}$$

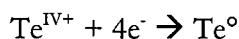
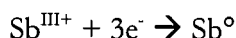
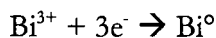
avec S : surface de l'électrode dans le cas d'un dépôt,  $S=2,214 \text{ cm}^2$ .

Ainsi la représentation graphique de  $\frac{J}{nF}=f(C)$  est une droite dont la pente (b) permet d'accéder au rapport  $\frac{D}{\delta}$ .

## 2. Etude des systèmes bismuth, antimoine et tellures seuls

### a. Détermination des phénomènes de diffusion

Les réactions de réduction considérées pour les trois éléments sont les suivantes :



La détermination des coefficients de diffusion passe par l'étude de trois solutions de bismuth seul, antimoine seul et tellure seul de concentrations  $5.10^{-3} \text{ M}$ ,  $7,5.10^{-3} \text{ M}$  et  $10^{-2} \text{ M}$ . 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. Dans chaque cas, la détermination de la pente (a) avec un bon coefficient de corrélation permet de déduire la valeur du coefficient de diffusion pour chacune des solutions utilisées.

L'épaisseur des couches de diffusion est alors possible par la détermination du potentiel pour lequel un courant limite de diffusion est observé, pour chaque élément. Un dépôt portant sur des concentrations comprises entre  $5.10^{-3}$  et  $10^{-2} \text{ M}$ , pendant 2h, a été entrepris à un potentiel de dépôt de  $-0,2 \text{ V/ECS}$  pour le bismuth et le tellure, et de  $-0,5 \text{ V/ECS}$  pour l'antimoine. L'évolution de la densité de courant pour ces différentes concentrations en ions, à ces différents potentiels permet de déterminer le rapport  $\frac{D}{\delta}$  grâce à la représentation  $\frac{J}{nF}=f(C)$ .

Les valeurs des coefficients de diffusion ainsi que des épaisseurs de la couche de diffusion sont regroupées dans le *Tableau 5*.

Concentration (M)	Bismuth		Tellure		Antimoine	
	$D_{\text{Bi}}^{3+}$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\delta_{\text{Bi}}^{3+}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{\text{Te}}^{\text{IV}+}$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\delta_{\text{Te}}^{\text{IV}+}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{\text{Sb}}^{\text{III}+}$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\delta_{\text{Sb}}^{\text{III}+}$ ( $\mu\text{m}$ )
$5.10^{-3}$	$6,3.10^{-6}$	261	$6,9.10^{-6}$	336	$4,4.10^{-5}$	1288
$7,5.10^{-3}$	$4,8.10^{-6}$	201	$7,5.10^{-6}$	366	$1,0.10^{-4}$	2971
$10^{-2}$	$5,3.10^{-6}$	218	$7,1.10^{-6}$	350	$1,0.10^{-4}$	3059

*Tableau 5 : Détermination du coefficient de diffusion et de l'épaisseur de la couche de diffusion des éléments bismuth, antimoine et tellure pour différentes concentrations.*

#### b. Discussion

Les valeurs des coefficients de diffusion du bismuth sont comprises entre 4,8 et  $6,3.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ , et ne présentent pas d'évolution significative en fonction de la concentration de la solution. (*Tableau 5*). De même, les épaisseurs des couches de diffusion sont comprises entre 200 et 260  $\mu\text{m}$ , avec un maximum pour la solution la plus diluée.

Les coefficients de diffusion du tellure sont plus élevés que ceux du bismuth et augmentent quand la solution devient plus concentrée. Concernant l'épaisseur des couches de diffusion, elles sont de l'ordre de 350  $\mu\text{m}$ .

Enfin, c'est l'antimoine qui présente des valeurs de coefficients de diffusion les plus élevées, qui varient de  $4,4.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour des solutions faiblement concentrées à  $1,0.10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$  pour des solutions plus concentrées. De même, les épaisseurs varient de 1300 à 3000  $\mu\text{m}$ , avec dans ce cas, une valeur maximale pour des solutions très concentrées.

Ainsi, quelles que soient les concentrations étudiées, les ordres de grandeur de D et  $\delta$  sont les suivants :

$$D_{\text{Bi}}^{3+} < D_{\text{Te}}^{\text{IV}+} < D_{\text{Sb}}^{\text{III}+}$$

$$\delta_{\text{Bi}}^{3+} < \delta_{\text{Te}}^{\text{IV}+} < \delta_{\text{Sb}}^{\text{III}+}$$

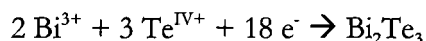
Cependant, les valeurs obtenues pour les épaisseurs des couches de diffusion du bismuth, de l'antimoine et du tellure seuls ne reflètent pas la réalité. En effet, chaque cation va interférer sur la diffusion des deux autres.

### 3. Etude des phénomènes de diffusion globaux

De manière à évaluer l'interaction existant entre les ions présents en solution sur D et  $\delta$ , nous avons étudié les systèmes binaires bismuth – tellure et antimoine –tellure, en déterminant de la même manière que précédemment des coefficients de diffusion globaux  $D_{\text{Bi-Te}}$  et  $D_{\text{Sb-Te}}$ , ainsi que les épaisseurs de couche de diffusion globale  $\delta_{\text{Bi-Te}}$  et  $\delta_{\text{Sb-Te}}$  associées. Ces coefficients doivent traduire les phénomènes de transport de matière des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Te}^{\text{IV}+}$  engagés dans la réaction de formation de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , et des ions  $\text{Sb}^{\text{III}+}$  et  $\text{Te}^{\text{IV}+}$  engagés dans la réaction de formation de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

#### a. Cas du système bismuth - tellure

La réaction considérée est la réduction du tellure en présence des ions bismuth selon :



Les études sont menées sur trois solutions de Bi-Te de concentrations  $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  et  $10^{-2}\text{M}$ , avec un rapport  $[\text{Bi}]/[\text{Te}]$  constamment égal à 1. La variation du courant limite de diffusion cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation permet de déterminer un coefficient de diffusion global  $D_{\text{Bi-Te}}$  du bismuth et du tellure, pour différentes concentrations. De même, un courant limite de diffusion est observé dans le cas du système binaire Bi-Te à un potentiel de  $-0,15 \text{ V/ECS}$ . C'est pourquoi un dépôt portant sur des concentrations comprises entre  $2 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-2} \text{ M}$  a été entrepris de manière à déterminer une épaisseur de la couche de diffusion globale  $\delta_{\text{Bi-Te}}$ . Les résultats sont donnés dans le *Tableau 6*.

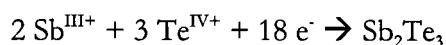
Les valeurs de coefficients de diffusion globaux sont comprises entre  $9,1 \cdot 10^{-7}$  et  $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à une forte concentration, tandis que les épaisseurs de couches de diffusion  $\delta_{\text{Bi-Te}}$  varient entre 70 et 140  $\mu\text{m}$ .

Concentration (M)	$D_{\text{Bi-Te}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\delta_{\text{Bi-Te}}$ ( $\mu\text{m}$ )
$2,5 \cdot 10^{-3}$	<b><math>1,5 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>117</b>
$7,5 \cdot 10^{-3}$	<b><math>9,1 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b>72</b>
$10^{-2}$	<b><math>1,8 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>141</b>

*Tableau 6 : Détermination du coefficient de diffusion et de l'épaisseur de la couche de diffusion globaux du bismuth et du tellure dans la solution Bi-Te, pour différentes concentrations.*

### b. Cas du système antimoine - tellure

La réaction considérée est la réduction de tellure en présence des ions antimoine selon :



De même que pour le bismuth, les études sont menées sur trois solutions de Sb-Te de concentrations  $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  et  $10^{-2}\text{M}$ , avec un rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  égal à 1. Les pentes des droites obtenues en traçant le courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail permettent de déterminer la valeur du coefficient de diffusion global  $D_{\text{Sb-Te}}$  à différentes concentrations. Par la suite, un dépôt de 2h est réalisé à un potentiel de  $-0,3 \text{ V/ECS}$ , caractéristique d'un courant limite de diffusion pour le binaire Sb-Te. Connaissant les valeurs du coefficient de diffusion, une épaisseur des couches de diffusion globales  $\delta_{\text{Sb-Te}}$  est déduite (Tableau 7).

Concentration (M)	$D_{\text{Sb-Te}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\delta_{\text{Sb-Te}}$ ( $\mu\text{m}$ )
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	163
$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	111
$1 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	221

*Tableau 7 : Détermination du coefficient de diffusion et de l'épaisseur de la couche de diffusion globaux de l'antimoine et du tellure dans la solution Sb-Te, pour différentes concentrations.*

Dans ce cas, la couche de diffusion globale  $D_{\text{Sb-Te}}$  est plus importante que pour  $D_{\text{Bi-Te}}$ , et est comprise entre  $1,2 \cdot 10^{-6}$  et  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . De même, les épaisseurs de couches de diffusion sont plus élevées et varient de 110 à 220  $\mu\text{m}$ .

### c. Discussion

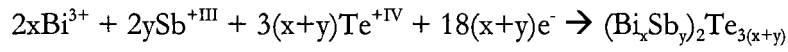
Cette étude nous a permis de constater que les rapports  $D_{\text{Bi-Te}}/\delta_{\text{Bi-Te}}$  et  $D_{\text{Sb-Te}}/\delta_{\text{Sb-Te}}$  sont constants quelles que soient les concentrations (Tableau 8).



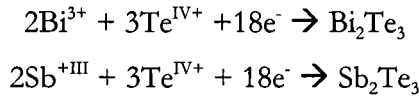
Concentration en Bi <sup>3+</sup> ou Sb <sup>+III</sup> (M)	D <sub>Bi-Te</sub> /δ <sub>Bi-Te</sub> (cm.s <sup>-1</sup> )	D <sub>Sb-Te</sub> /δ <sub>Sb-Te</sub> (cm.s <sup>-1</sup> )
2,5.10 <sup>-3</sup>	1,3.10 <sup>-4</sup>	1,04.10 <sup>-4</sup>
7,5.10 <sup>-3</sup>	1,3.10 <sup>-4</sup>	1,04.10 <sup>-4</sup>
10 <sup>-2</sup>	1,3.10 <sup>-4</sup>	1,04.10 <sup>-4</sup>

*Tableau 8 : Comparaison entre les rapports des coefficients de diffusion globaux sur les épaisseurs de la couche de diffusion globale de bismuth - tellure et antimoine – tellure.*

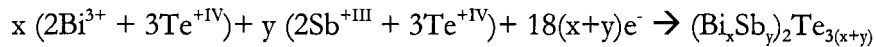
Une exploitation de ces résultats dans le cas du système ternaire est proposée ci-après. Considérons la formation du composé (Bi<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3(x+y)</sub> :



En supposant que ce composé est obtenu par la formation des deux binaires, tels que :



On obtient :



Ainsi, l'électrodéposition de 1 mole de (Bi<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3(x+y)</sub> nécessite 18(x+y) électrons avec la nécessité d'approvisionner par diffusion l'interface en ions pour assurer cette stoechiométrie. On peut alors relier spécifiquement les intensités au transport de matière. Pour un  $i_{\text{global}}$  pris arbitrairement à 18(x+y) électrons par unité de temps, on a alors x électrons affectés à la réduction du tellure en présence de Bi<sup>3+</sup> et 18y électrons affectés à la réduction du tellure en présence de Sb<sup>+III</sup>, d'où pour le système bismuth – tellure :

$$\frac{18x}{18(x+y)} i_{\text{global}} = i_{\text{Bi-Te}} = \frac{-18FSD_{\text{Bi-Te}}C_{\text{Bi-Te}}}{\delta_{\text{Bi-Te}}}$$

Ce qui établit la relation du transfert global de matière des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Te}^{\text{IV}}$  pour la synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dans la solution solide, avec  $C_{\text{Bi-Te}}$  représentant la concentration des espèces bismuth et tellure participant à la formation de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Ainsi,

$$i_{\text{global}} = \frac{-18(x+y)FSD_{\text{Bi-Te}}C_{\text{Bi-Te}}}{x\delta_{\text{Bi-Te}}}$$

De manière identique pour le système antimoine - tellure, on a :

$$\frac{18y}{18(x+y)}i_{\text{global}} = i_{\text{Sb-Te}} = \frac{-18FSD_{\text{Sb-Te}}C_{\text{Sb-Te}}}{\delta_{\text{Sb-Te}}}$$

Ce qui établit la relation du transfert global de matière des ions  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Te}^{\text{IV}}$  pour la synthèse de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  dans la solution solide, avec  $C_{\text{Sb-Te}}$  représentant la concentration des espèces antimoine et tellure participant à la formation de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Ainsi,

$$i_{\text{global}} = \frac{-18(x+y)FSD_{\text{Sb-Te}}C_{\text{Sb-Te}}}{y\delta_{\text{Sb-Te}}}$$

Lors de la réaction de formation de  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_y)_2\text{Te}_{3(x+y)}$ , nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$i_{\text{global}} = \frac{-18(x+y)FSD_{\text{Sb-Te}}C_{\text{Sb-Te}}}{y\delta_{\text{Sb-Te}}} = \frac{-18(x+y)FSD_{\text{Bi-Te}}C_{\text{Bi-Te}}}{x\delta_{\text{Bi-Te}}}$$

D'où :

$$\frac{C_{\text{Sb-Te}}}{C_{\text{Bi-Te}}} = \frac{y}{x} \times \frac{D_{\text{Bi-Te}}}{\delta_{\text{Bi-Te}}} \times \frac{\delta_{\text{Sb-Te}}}{D_{\text{Sb-Te}}}$$

En supposant l'obtention du ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , le rapport  $y/x$  est égal à 3. En outre, les valeurs des rapports coefficient de diffusion sur épaisseur de la couche de diffusion sont données dans le *Tableau 8*. Ainsi, il nous est possible de calculer le rapport de concentrations entre l'antimoine et le bismuth.

Par ailleurs,  $D$  et  $\delta$  ont été obtenus à partir des valeurs des pentes relatives aux droites  $i_{limite} = f(\sqrt{w})$  et  $\frac{J}{nF} = f(C)$ . C'est pourquoi, les erreurs relatives sur ces valeurs de pente permettent d'établir les limites inférieures et supérieures du rapport de concentration  $\frac{C_{Sb-Te}}{C_{Bi-Te}} = \frac{C_{Sb}}{C_{Bi}}$ . Les résultats sont données dans le *Tableau 9*.

$\frac{D_{Bi-Te}}{\delta_{Bi-Te}}$	$1,20.10^{-4} < 1,26.10^{-4} < 1,32.10^{-4}$
$\frac{D_{Sb-Te}}{\delta_{Sb-Te}}$	$1,08.10^{-4} > 1,04.10^{-4} > 1,00.10^{-4}$
$\frac{C_{Sb}}{C_{Bi}}$	<b><math>3,33 &lt; 3,63 &lt; 3,93</math></b>

*Tableau 9 : Valeurs du rapport de concentrations entre l'antimoine et le bismuth.*

En estimant le transport de matière des espèces bismuth et tellure formant  $Bi_2Te_3$ , et des espèces antimoine et tellure formant  $Sb_2Te_3$ , et en supposant que la formation du ternaire  $Bi_xSb_yTe_z$  résulte de l'association de ces deux binaires, il ressort que la stoechiométrie visée,  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ , nécessite une solution électrolytique présentant un rapport  $\frac{C_{Sb}}{C_{Bi}}$  compris entre 3 et 4.

Nous avons donc étudié plus précisément une solution de Bi-Sb-Te, possédant un rapport  $[Sb]/[Bi]$  égal à 3 et un rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  maintenu à 1.

### **C. Cas particulier du rapport $[Sb]/[Bi] = 3$**

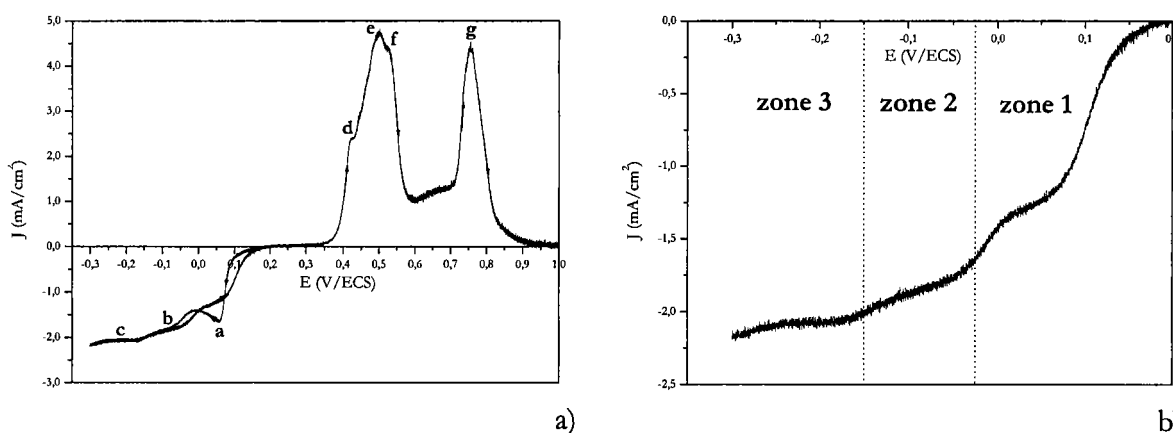
#### **1. Etude voltampérométrique**

Une voltampérométrie cyclique a été réalisée sur le système ternaire engageant le bismuth, l'antimoine et le tellure, avec une vitesse de balayage plus lente ( $v_{balayage} = 1 \text{ mV/s}$ ) que celle employée précédemment, dans le but d'observer la totalité des phénomènes électrochimiques ayant lieu.

Un balayage en potentiel a été réalisé et la courbe intensité – potentiel obtenue est donnée *Figure 28a*. Le balayage cathodique fait état d'un premier pic de réduction (a) situé à 0,06 V/ECS,

suivi d'une vague (b) à  $-0,08$  V/ECS. A des potentiels plus cathodiques, de l'ordre de  $-0,2$  V/ECS, apparaît la dernière vague de réduction (c).

L'exploration cathodique retour confirme la présence de trois zones distinctes (Figure 28b), ce qui différencie ce voltampérogramme de celui obtenu à une vitesse de balayage plus rapide et qui ne présentait que deux paliers de réduction. Le premier palier (zone 1), compris entre  $0,05$  et  $-0,025$  V/ECS, peut tout aussi bien être représentatif de la réduction de  $\text{Te}^{IV}$  en tellure métal que de l'obtention de tellurure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur la base des voltampérogrammes précédents. Le second palier (zone 2) est situé dans une gamme de potentiels allant de  $-0,025$  à  $-0,15$  V/ECS. Enfin, la dernière zone de réduction (zone 3) apparaît à des potentiels plus cathodiques.



**Figure 28 :** Comportement électrochimique d'une solution mélange de Bi-Sb-Te, dans un rapport  $(\text{Bi}^{3+} + \text{Sb}^{III+}) / \text{Te}^{IV+} = 1$  et  $\text{Sb}^{III+} / \text{Bi}^{3+} = 3$ , avec une concentration en tellure de  $10^{-2}$  M, en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M,  $v_{\text{balayage}} = 1$  mV/s, Electrode de travail : Pt. a) Voltampérométrie cyclique. b) Balayage cathodique retour.

Le comportement en réoxydation confirme la formation de plusieurs composés par l'apparition d'un ensemble de trois pics d'oxydation entre 0,4 et 0,6 V/ECS, suivi du pic déjà observé centré sur 0,75 V/ECS (g). Le premier pic observé (d) apparaît à 0,42 V/ECS, tandis que les deux suivants, proches l'un de l'autre, sont centrés sur 0,5 (e) et 0,53 V/ECS (f). Ce tracé  $I=f(E)$  observé pour des potentiels anodiques est similaire à celui obtenu pour une vitesse de balayage de 10 mV/s (Figure 26d). En effet, malgré des différences de hauteurs de pics, les potentiels d'oxydation relevés sont identiques.

## 2. Analyses chimique et cristallographique des dépôts

Des analyses par diffraction des rayons X et par microsonde de Castaing ont été réalisées sur des solides obtenus à  $-0,02$  V/ECS (zone 1),  $-0,1$  V/ECS (zone 2) et  $-0,2$  V/ECS (zone 3) (Tableau 10).

Le cliché du composé électrodéposé à  $-0,02$  V/ECS présente une structure de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , avec présence d'une raie propre au tellure élémentaire. Ce résultat indique que l'antimoine n'est pas engagé dans l'électrodéposition de la zone 1. En effet, ce palier correspond aux potentiels de réduction de  $\text{Te}^0$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Enfin, d'un point de vue stoechiométrique, ces phases doivent être trop fines pour être distinguées par microsonde, d'où une composition globale de type  $\text{BiTe}_4$ .

Pour des potentiels représentatifs du second palier (zone 2), le spectre réalisé sur un composé obtenu à  $-0,1$  V/ECS présente une structure de type  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , avec un léger décalage des pics vers la gauche, ainsi qu'une raie caractéristique du tellure. L'analyse stoechiométrique confirme l'obtention d'un ternaire de type  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ , avec un excès de tellure et un déficit d'antimoine vis-à-vis de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Le tellure élémentaire observé par diffraction des rayons X n'est pas détecté par microsonde.

	Zone 1 E = -0,020 V/ECS	Zone 2 E = -0,100 V/ECS	Zone 3 E = -0,200 V/ECS
Phases par DRX	$\text{Te}^0$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{Te}^0$ et $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$
Stoechiométrie par microsonde	$\text{Bi}_{0,98}\text{Sb}_{0,07}\text{Te}_{3,95}$	$\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,29}\text{Te}_{3,17}$	$\text{Bi}_{0,54}\text{Sb}_{1,52}\text{Te}_{2,94}$

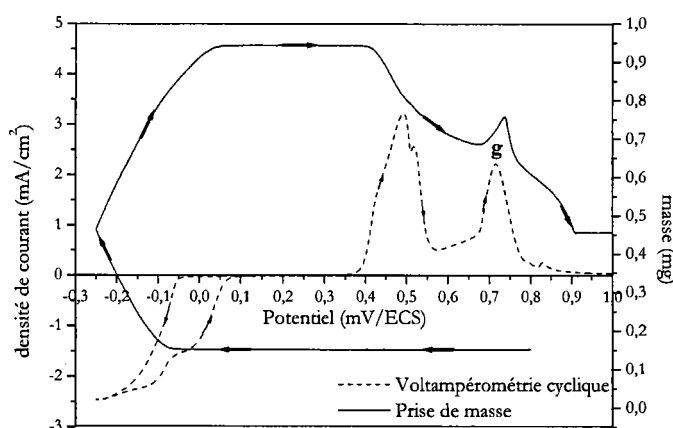
*Tableau 10 : Structure et stoechiométrie de composés obtenus à différents potentiels, pour une solution mélange de Bi-Sb-Te, dans un rapport  $(\text{Bi}^{3+} + \text{Sb}^{\text{III}+}) / \text{Te}^{\text{IV}+} = 1$  et  $\text{Sb}^{\text{III}+} / \text{Bi}^{3+} = 3$ , avec une concentration en tellure de  $10^2$  M, en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M.*

Pour le palier situé à des potentiels très cathodiques (zone 3), le spectre obtenu à un potentiel de  $-0,2$  V/ECS a été indexé à partir de la fiche ASTM du ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , ce qui est justifié par la stoechiométrie obtenue. En outre, le composé électrodéposé est cristallisé et monophasé.

### 3. Origine du dernier pic d'oxydation

De manière à déterminer l'origine du pic d'oxydation observé à 0,75 V/ECS (g) lors de la voltampérométrie du système Bi-Sb-Te, une étude par microbalance électrochimique à cristal de quartz (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance EQCM) a été réalisée. Il s'agit du couplage entre un montage électrochimique et une microbalance à quartz permettant la détection de très petites variations de masse. Ainsi, cette technique permet le suivi simultané de la prise de masse et des grandeurs électrochimiques qui, ici, seront représentées par la variation de la densité de courant en fonction du potentiel.

Une voltampérométrie cyclique a donc été réalisée pour une solution de Bi-Sb-Te, avec  $[Sb]/[Bi]=3$ , sur un quartz en platine poli d'une surface de  $1,37 \text{ cm}^2$  et les résultats sont présentés *Figure 29*.



*Figure 29* : Comportement électrochimique avec suivi de la prise de masse, par EQCM, d'une solution mélange de Bi-Sb-Te, dans un rapport  $(Bi^{3+} + Sb^{III+}) / Te^{III+} = 1$  et  $Sb^{III+} / Bi^{3+} = 3$ , avec une concentration en tellure de  $10^{-2} \text{ M}$ , en milieu perchlorique  $1 \text{ M}$ , tartrique  $0,1 \text{ M}$ ,  $v_{\text{balayage}} = 1 \text{ mV/s}$ , Electrode de travail : Pt.

Lors du balayage à des potentiels cathodiques, une prise de masse est observée, résultant de la formation d'électrodépôts. L'exploration anodique met quant à elle en évidence une stagnation dans cette prise de masse. Une diminution est ensuite observée lors de l'apparition des premiers pics d'oxydation, consécutive à la dissolution des dépôts formés aux potentiels cathodiques. En revanche, une brusque reprise de masse est observée lors de l'apparition du dernier pic d'oxydation (g). L'apparition de ce pic n'est donc pas la conséquence d'une redissolution anodique d'un dépôt, mais de la formation d'un oxyde. Les diagrammes potentiel – pH des trois éléments tellure (*Figure 15*), bismuth (*Figure 16*) et antimoine (*Figure 17*), ainsi que le

fait que ce pic d'oxydation apparaisse lors de l'étude du système ternaire Bi-Sb-Te et du système binaire Sb-Te laissent supposer la formation d'un oxyde d'antimoine du type  $Sb_2O_5$ .

Des dépôts de 2 minutes ont été réalisés à  $-0,17$  V/ECS, suivis d'un balayage anodique. De manière à étudier l'influence de la concentration en ions  $Sb^{III}$  sur le pic d'oxydation (g) (Figure 30), ce balayage a été effectué, d'une part dans la solution de Bi-Sb-Te qui a été utilisée comme solution d'électrodéposition, et d'autre part dans l'électrolyte seul composé d'acide perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M.

En effet, la solution d'électrodéposition contient une concentration en  $Sb^{III+}$  égale à  $7,5 \cdot 10^{-3}$  M. Dans l'électrolyte seul, la concentration maximale en antimoine dans la solution ne résulte que de la redissolution anodique du dépôt formé ; cette concentration en  $Sb^{III+}$ , de l'ordre de  $10^{-7}$  M, a été calculée à partir de la quantité de coulombs nécessaire au dépôt et dans l'hypothèse que le film s'est complètement dissous.

Ainsi, le pic d'oxydation (g) apparaît lorsque  $[Sb^{III+}]$  est égal à  $7,5 \cdot 10^{-3}$  M, mais n'est plus présent pour des concentrations en antimoine de l'ordre de  $10^{-7}$  M.

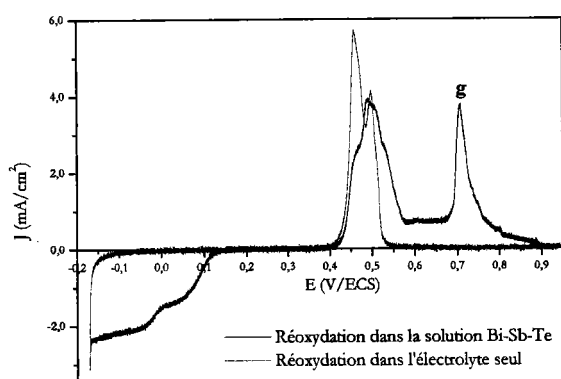


Figure 30: Comportement électrochimique dans différentes solutions, après une électrodéposition de 2 min à  $E = -0,17$  V/ECS d'une solution de Bi-Sb-Te, dans un rapport  $(Bi^{3+} + Sb^{III+}) / Te^{IV+} = 1$  et  $Sb^{III+} / Bi^{3+} = 3$ , avec une concentration en tellure de  $10^{-2}$  M,  $v_{balayage} = 1$  mV/s.

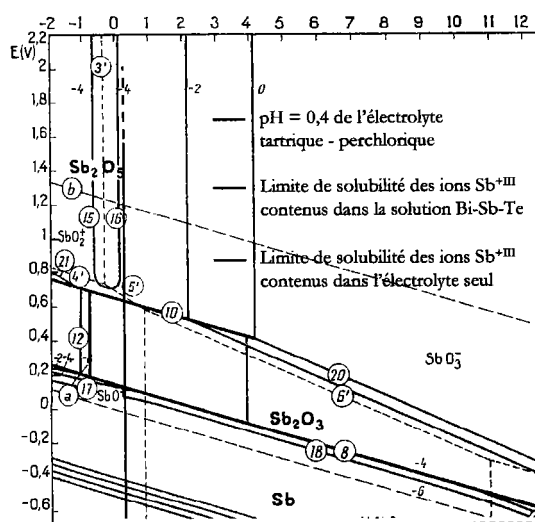


Figure 31: Diagramme d'équilibres potentiel - pH du système antimoine - eau à  $25^\circ C$ , pour différentes concentrations en ions  $Sb^{+III}$ .

Une étude plus précise du diagramme potentiel - pH de l'antimoine (Figure 31) permet de comprendre la disparition de ce pic. En effet, lors du balayage vers des potentiels anodiques dans

l'électrolyte envisagé, dont le pH a été mesuré à 0,4, la référence (12) du diagramme de Pourbaix permet d'écrire l'équation suivante :

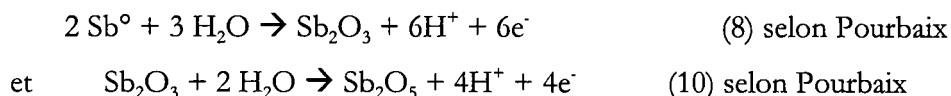


Ainsi, l'oxydation de  $\text{Sb}^0$  en  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  va dépendre de sa concentration, et de la position de la limite de solubilité de  $\text{Sb}^{+III}$ . Deux cas ont été envisagés :

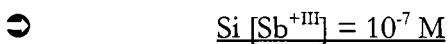


On obtient donc :  $\text{pH} = -3,05 - \log (7,5 \cdot 10^{-3})$   
 $\text{pH} = -0,92$

Ainsi, les réactions ayant lieu lors du balayage en potentiel sont les suivantes :

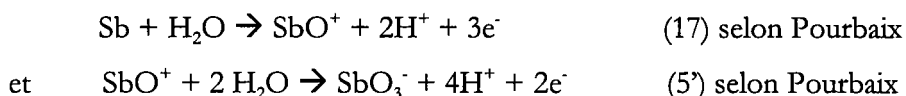


L'antimoine dans le ternaire  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  va tout d'abord s'oxyder en  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sous forme de dépôt à l'électrode, certainement en trop faible quantité pour observer une prise de masse. Puis une seconde oxydation va se produire à des potentiels plus anodiques, permettant l'obtention de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , conséquence de l'augmentation de masse observée précédemment (*Figure 29*).



Dans ce cas, on a :  $\text{pH} = -3,05 - \log (10^{-7})$   
 $\text{pH} = 3,91$

Les réactions d'oxydation sont donc :





Dans ce cas, l'oxydation de l'antimoine ne passe plus par la formation de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , mais par celle du corps dissous  $\text{SbO}^+$ . La concentration en  $\text{SbO}^+$ , très faible, est de l'ordre de  $10^{-7}$  M, ce qui explique que l'on n'observe pas de pic anodique traduisant l'oxydation de  $\text{SbO}^+$  en  $\text{SbO}_3$ .

#### 4. Conclusion partielle

L'exploration électrochimique du système ternaire Bi-Sb-Te a été réalisée dans le milieu acide perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, pour un rapport  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  égal à 1, et fait état de trois zones de réduction, suivi d'un comportement anodique complexe.

L'influence de la teneur en antimoine, de même que l'analyse cristallographique et stoechiométrique de dépôts effectués à différents potentiels, ont permis de définir les zones de réduction, ainsi qu'une partie des pics d'oxydation.

Une étude des phénomènes de diffusion du système Bi-Sb-Te a également permis de définir un rapport de concentration  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  optimal en vue de l'obtention du ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Ce rapport adéquat de 3 a été étudié plus précisément par voltampérométrie et analyses cristallographique et stoechiométrique.

## IV. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude du comportement électrochimique du système Bi-Sb-Te en solution.

La chimie de ces éléments a permis de définir un électrolyte adapté à leur mise en solution. Il s'agit du milieu acide perchlorique 1 M, et l'acide tartrique 0,1 M a été ajouté pour ses propriétés complexantes permettant la stabilisation de l'antimoine en fortes concentrations, sans affecter le tellure et le bismuth.

Une analyse des comportements électrochimiques des éléments seuls d'une part, et des binaires correspondants d'autre part, a permis une meilleure connaissance des gammes de réduction existantes. Ainsi, les potentiels d'électroformation du tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et du tellure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ont été définis, et les dépôts ont été caractérisés du point de vue stoechiométrique et cristallographique. De même, la synthèse électrochimique du binaire  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  a été possible dans cet électrolyte.

Enfin, le système Bi-Sb-Te a été étudié par voltampérométrie cyclique pour différents rapports  $[Sb]/[Bi]$  et l'évolution des phénomènes cathodiques et anodiques a été observée en fonction de la teneur en antimoine dans la solution.

De manière à compléter notre compréhension du système ternaire, nous avons étudié les phénomènes de diffusion des trois ions, et déterminer leurs coefficients de diffusion et épaisseurs de couches de diffusion.

Cette étude nous a permis d'envisager le rapport  $[Sb]/[Bi]$  égal à 3 comme étant le mieux adapté à l'obtention du ternaire  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . C'est pourquoi, nous avons réalisé une étude voltampérométrique plus précise pour ce rapport, complétée par des analyses chimiques et cristallographiques. Enfin, une étude par EQCM permet d'explicitier les pics anodiques observés lors de l'oxydation des dépôts.

La suite de notre étude va concerner la synthèse électrochimique des binaires  $Bi_2Te_3$  et  $Sb_2Te_3$ , et du ternaire  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M.

## CHAPITRE 4

*Synthèse de  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  en  
régime continu*

Dans le but d'obtenir des films minces de bonne qualité thermoélectrique et présentant la stoechiométrie souhaitée de tellure de bismuth et d'antimoine, nous nous sommes intéressés à l'électrodéposition de ce composé en milieu perchlorique (1 M), tartrique (0,1 M), et plus particulièrement aux différents paramètres pouvant intervenir sur sa composition.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse électrochimique en mode potentiostatique de tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de tellure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . La mise en place des conditions de synthèse et la caractérisation chimique et cristallographique des dépôts obtenus y sont décrites.

La seconde partie concerne le système ternaire Bi-Sb-Te et s'organise en deux volets. Le premier étudie l'obtention des conditions de synthèse de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  par voie potentiostatique, tandis que le second est l'adaptation de ces conditions à une synthèse par voie galvanostatique.

La détermination des propriétés thermoélectriques des films, binaires et ternaires, électrodéposés est envisagée dans la troisième partie de ce chapitre.

Enfin, une possible optimisation de la morphologie des films ternaires obtenus en régime continu est étudiée dans la dernière partie. L'influence de la température de l'électrolyte ou même du support utilisé est abordée.

## **I. Synthèse électrochimique des systèmes binaires**

Le diagramme de phase du ternaire Bi-Sb-Te démontre l'existence d'une solution solide à base de tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de tellure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . C'est pourquoi nous avons préalablement étudié la possibilité d'électrodéposer, en mode potentiostatique continu, ces deux binaires.

Le mode de synthèse envisagé consiste à imposer un potentiel et à suivre le courant obtenu pendant un temps donné, pour vérifier que le même système rédox est maintenu tout au long de la synthèse. Cette étude s'est portée sur des solutions dont la concentration en tellure est fixée à  $10^{-2}$  M, soit celle utilisée lors de l'étude du comportement électrochimique.

### **A. Cas du système Bismuth - Tellure**

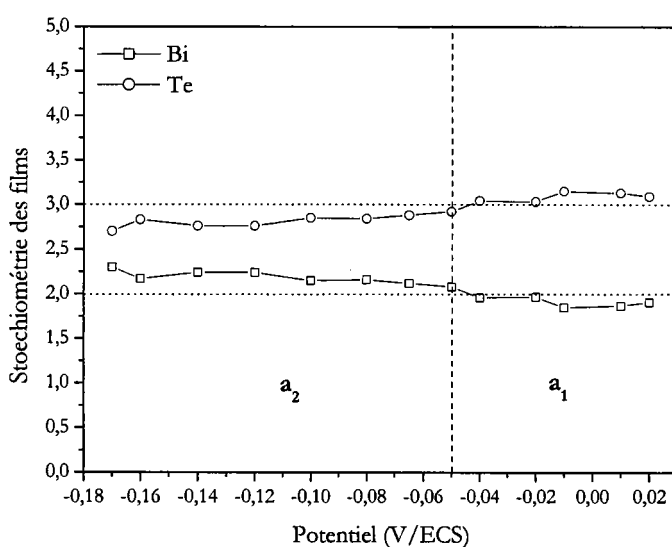
Magri et al. [96] et Michel et al. [102] ont obtenu des films minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en milieu nitrique 1 M, par électrodéposition, à partir de solutions présentant un rapport  $[\text{Bi}]/[\text{Te}]$  égal à 1. De même, les études voltampérométriques menées sur ce système et présentées dans le chapitre

précédent ont été réalisées pour ce même rapport. C'est pourquoi, cette valeur de 1 a été maintenue lors de la synthèse de dépôt de tellure de bismuth en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M.

### 1. Synthèse en mode potentiostatique

Les potentiels appliqués sont compris entre  $-0,17$  et  $0,02$  V/ECS et le temps de déposition est fixé à 2 heures, permettant ainsi d'obtenir des dépôts de quelques microns d'épaisseur. L'évolution de la stoechiométrie des films, analysé par microsonde de Castaing, en fonction du potentiel appliqué est représentée sur la *Figure 32*.

Deux zones peuvent être définies, et sont similaires à celles observées lors de l'étude voltampérométrique de ce système. Pour des potentiels relatifs à la première zone ( $a_1$ ), les dépôts ont une structure de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , et une composition présentant un léger excès de tellure par rapport à cette stoechiométrie pour des potentiels plus anodiques. Concernant la seconde zone ( $a_2$ ), les dépôts présentent toujours une structure de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mais avec un excès de bismuth.



*Figure 32* : Evolution de la stoechiométrie de composés  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ , électrodéposés en fonction du potentiel de dépôt -  $[\text{Bi}] = [\text{Te}] = 10^{-2}$  M.

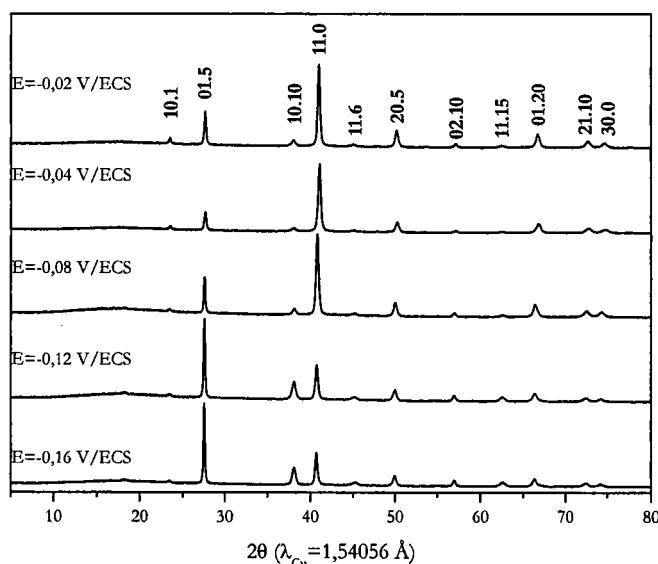
Il est donc possible de passer d'un composé électrodéposé présentant un excès de tellure à un composé ayant un déficit en tellure par rapport à la stoechiométrie de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , lors de l'application d'un potentiel cathodique supérieur à  $-0,05$  V/ECS.

## 2. Etude cristallographique

L'analyse par diffraction des rayons X menée sur des films électrodéposés à différents potentiels montre une structure cristalline parfaitement organisée et conforme à la maille hexagonale du tellure de bismuth. En effet, toutes les raies des spectres ont été indexées en se référant à la fiche ASTM de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [11], comme le montre la *Figure 33* représentative de l'ensemble des échantillons.

Pour des potentiels cathodiques supérieurs ou égaux à  $-0,12$  V/ECS, les diffractogrammes obtenus présentent la raie (01.5) comme la plus intense. Cependant, les intensités observées ne sont pas toujours conformes à celles attendues théoriquement. En effet, la raie (11.0) est présente de manière préférentielle par rapport à la raie (01.5) pour des potentiels moins cathodiques.

Ainsi, une augmentation de la teneur en tellure dans le film entraîne une évolution de l'orientation cristalline du film suivant le plan (11.0).



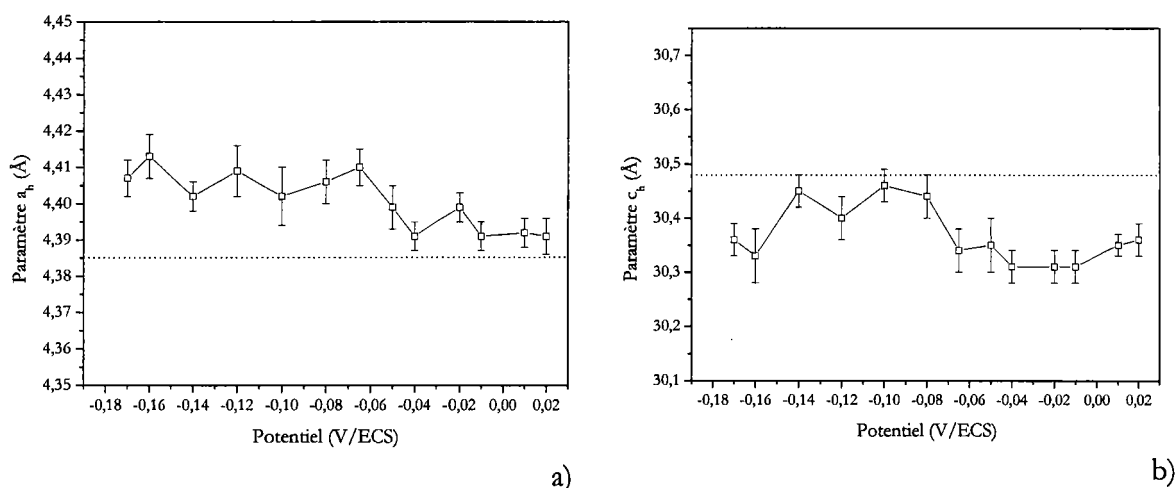
*Figure 33* : Clichés de diffraction de composés  $\text{Bi}_x\text{Te}_3$ , électrodéposés à différents potentiels -  $[\text{Bi}] = [\text{Te}] = 10^{-2}$  M.

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 pu être déterminés (*Figure 34*).

De manière générale, les paramètres cristallographiques calculés augmentent lorsque les potentiels deviennent plus cathodiques. Pour des potentiels compris entre 0,02 et  $-0,06$  V/ECS, les films obtenus présentent un paramètre  $a_h$  identique à celui d'un composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , tandis que le

paramètre  $c_h$  est plus faible que celui, théorique, du tellure de bismuth. En revanche, lorsque les potentiels deviennent plus cathodiques, les paramètres  $a_h$  et  $c_h$  augmentent et  $c_h$  se rapproche de la valeur théorique de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , tandis que  $a_h$  s'en écarte.

Par comparaison entre l'évolution de la stoechiométrie des films (*Figure 32*) et celle des paramètres cristallins (*Figure 34*) en fonction du potentiel de dépôt, nous pouvons remarquer que l'excès de bismuth a une influence sur les paramètres de maille. En effet, compte tenu des tailles respectives du bismuth ( $r_{\text{at}} = 1,63 \text{ \AA}$ ) et du tellure ( $r_{\text{at}} = 1,42 \text{ \AA}$ ), lorsque le bismuth excédentaire se substitue au tellure par défaut d'antistructures, cela a pour conséquence logique d'augmenter les paramètres  $a_h$  et  $c_h$ .



*Figure 34 : Evolution des paramètres de maille de composés  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ , électrodéposés en fonction du potentiel de dépôt -  $[\text{Bi}] = [\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$  - a) Paramètre  $a_h$  - b) Paramètre  $c_h$ .*

Enfin, la taille des grains des composés a été calculée à partir des raies de diffraction obtenues lors de l'étude en diffraction des rayons X, selon l'équation de Scherrer. Ainsi, quel que soit le potentiel imposé, les dépôts de  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  obtenus présentent une taille de grains comprise entre 225 et 300 Å. A titre indicatif, Damodara Das et al. [118] ont obtenu des valeurs similaires pour des couches minces de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  obtenus par flash évaporation.

## **B. Cas du système Antimoine -Tellure**

Contrairement au système engageant le bismuth et le tellure, aucune étude antérieure n'a été réalisée pour le binaire antimoine – tellure. Une première exploration a donc été menée pour déterminer l'influence du rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  dans la solution sur la stoechiométrie du film.

## 1. Influence du rapport [Sb]/[Te] dans la solution

Suite à l'étude du comportement électrochimique menée sur le système antimoine – tellure, un potentiel de dépôt situé au niveau de la vague de réduction permettant la formation de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  a été choisi et fixé à  $-0,17 \text{ V/ECS}$ .

Les rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  envisagés sont compris entre  $2/3$  et  $2$ , et le temps de dépôt est fixé à 2 heures. Les résultats stoechiométriques sont présentés dans le *Tableau 11*.

Rapport [Sb]/[Te] dans la solution	Stoechiométrie du film	Rapport [Sb]/[Te] dans le film
2/3	$\text{Sb}_{1,63}\text{Te}_{3,37}$	0,48 ( $< 2/3$ )
1	$\text{Sb}_{2,05}\text{Te}_{2,95}$	0,69 ( $< 1$ )
2	$\text{Sb}_{2,71}\text{Te}_{2,29}$	1,18 ( $< 2$ )

*Tableau 11 : Evolution de la stoechiométrie de composés  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ , électrodéposés à  $E=-0,17 \text{ V/ECS}$ , en fonction du rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  dans la solution -  $[\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$ .*

De manière logique, l'augmentation de la teneur en tellure dans la solution entraîne une augmentation du pourcentage de tellure dans le film. En outre, il semble nécessaire de mettre en solution un rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  30 à 40 % supérieur à la stoechiométrie souhaitée du film. Ainsi, comme dans le cas du binaire  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , le rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  égal à 1 est celui à appliquer à la solution pour obtenir  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Une étude détaillée a donc été menée à partir de cette solution possédant un rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  égal à 1.

## 2. Solution de rapport [Sb]/[Te] = 1

### a. Synthèse en mode potentiostatique

Lors de cette étude, les potentiels de dépôts sont compris entre  $-0,25$  et  $-0,09 \text{ V/ECS}$  et le temps de déposition est fixé à 2 heures. L'évolution de la stoechiométrie du film électrodéposé en fonction du potentiel appliqué est représentée sur la *Figure 35*.



Cette étude potentiostatique est caractérisée par deux zones distinctes et ne vient pas confirmer les conclusions de l'analyse du comportement électrochimique menée précédemment et qui faisait état d'un seul stade de réduction. Ainsi, pour des potentiels cathodiques allant de  $-0,11$  à  $-0,25$  V/ECS ( $b_2$ ), les dépôts obtenus ont une stoechiométrie proche du tellure d'antimoine  $Sb_2Te_3$ . Au-dessus de  $-0,11$  V/ECS ( $b_1$ ), la stoechiométrie évolue brusquement vers des films composés majoritairement de tellure.

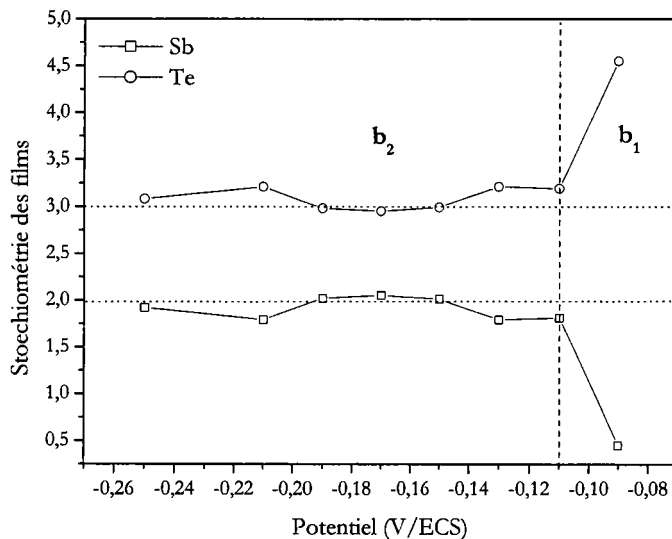


Figure 35 : Evolution de la stoechiométrie de composés  $Sb_xTe_y$ , électrodéposés en fonction du potentiel de dépôt -  $[Sb] = [Te] = 10^{-2}$  M.

Contrairement aux résultats observés dans le cas du système bismuth – tellure où la teneur en tellure augmentait dans  $Bi_xTe_y$  parallèlement à l'augmentation du potentiel, la formation de  $Sb_xTe_y$  présente un mécanisme différent. En effet, soit la stoechiométrie du tellure d'antimoine ne change quasiment pas pour une grande gamme de potentiels, soit le dépôt formé est du tellure élémentaire.

#### b. Etude cristallographique

L'analyse par diffraction des rayons X réalisée sur un film obtenu à  $-0,09$  V/ECS montre une structure cristalline conforme au tellure élémentaire  $Te^0$ , ce qui confirme les résultats des stoechiométries observées.

Le dépôt obtenu par voie potentiostatique à  $-0,17$  V/ECS présente une stoechiométrie proche du tellure d'antimoine  $Sb_2Te_3$ . Ce composé étant amorphe à température ambiante

(Figure 36), sa cristallisation a été suivie par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Philips X Pert Pro, équipé d'un four sous vide secondaire. La montée en température est de 10°C/min, et un palier de 20 min est réalisé tous les 100°C jusqu'à 400°C de manière à effectuer les clichés de diffraction. Ces spectres montrent une cristallisation du film en Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> dès 100°C. Les spectres obtenus ont été indexés à partir de la fiche ASTM de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [15] et les intensités des raies sont conformes à celles décrites dans cette fiche théorique. Enfin, les pics deviennent de plus en plus fins au fur et à mesure où la température du recuit augmente.

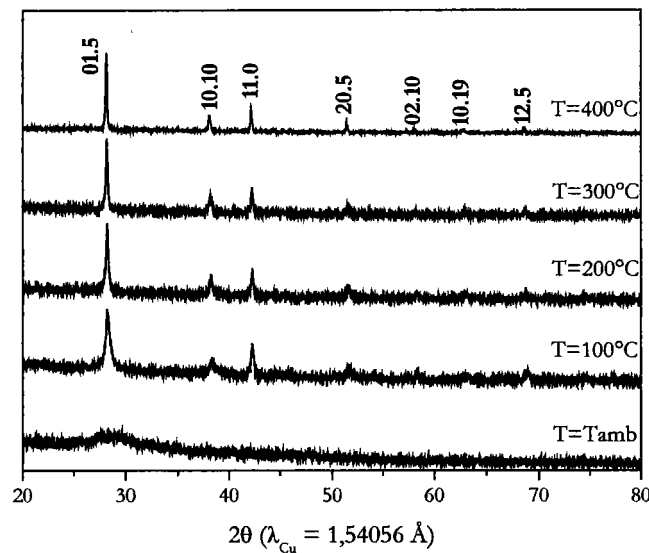


Figure 36: Clichés de diffraction de composés Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> électrodéposés à E=-0,17 V/EC, pour différentes températures de recuit - [Sb] = [Te] = 10<sup>-2</sup> M.

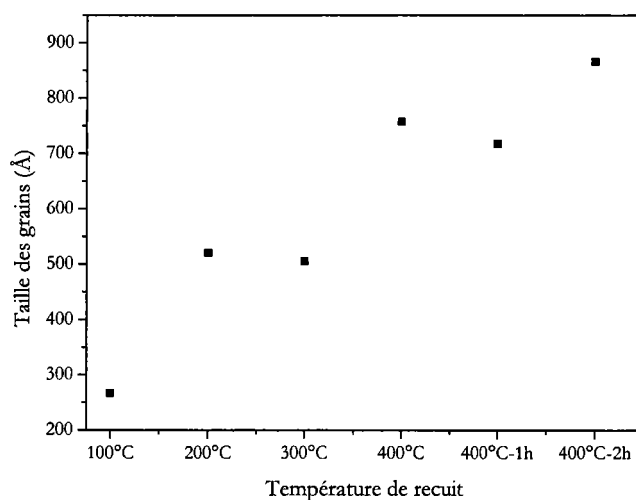
Les paramètres de maille hexagonale ont été calculés pour un film électrodéposé à -0,17 V/ECS et recuit, sous vide, pendant 2 heures à 400°C. Les résultats obtenus ainsi que les valeurs de références sont présentés dans le Tableau 12. Les paramètres cristallographiques a<sub>h</sub> et c<sub>h</sub> obtenus expérimentalement sont conformes à ceux bibliographiques.

Paramètres de maille de références	Paramètres de maille expérimentaux
a <sub>h</sub> = 4,262 Å	a <sub>h</sub> = 4,266(9) Å
c <sub>h</sub> = 30,450 Å	c <sub>h</sub> = 30,47(6) Å

Tableau 12: Comparaison entre les paramètres de maille de références de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [15] et ceux du composé Sb<sub>2,05</sub>Te<sub>2,95</sub> électrodéposé à -0,17 V/ECS - [Sb] = [Te] = 10<sup>-2</sup> M.

L'équation de Scherrer nous a permis de déterminer la taille des grains à chaque étape du recuit et les résultats sont représentés sur la *Figure 37*. Cependant, ces valeurs ne tiennent pas compte du coefficient de dilatation thermique du tellure d'antimoine.

Ainsi, la taille des grains augmente quand la température de recuit augmente, et varie de 260 à 720 Å. Après un retour à température ambiante, la taille des grains atteint une valeur de 680 Å. Cette augmentation observée pour le film de  $Sb_2Te_3$  confirme l'affinement des pics observé précédemment (*Figure 36*).



*Figure 37* : Evolution de la taille des grains de composés  $Sb_xTe_y$ , électrodéposés à  $E = -0,17 V/ECS$ , en fonction de la température de recuit -  $[Sb] = [Te] = 10^{-2} M$ .

### **C. Conclusion partielle**

Il nous a été possible de former par synthèse potentiostatique en mode continu du tellure de bismuth  $Bi_2Te_3$  et du tellure d'antimoine  $Sb_2Te_3$  en milieu acide perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M.

Concernant le système binaire bismuth – tellure, il a été montré que des potentiels cathodiques favorisaient une augmentation en bismuth dans le film, et qu'un excès en tellure était observé pour des potentiels moins cathodiques.

Une étude structurale a également mis en évidence une croissance préférentielle selon le plan (110) des dépôts possédant une stoechiométrie riche en tellure, ce qui est similaire aux résultats observés en milieu nitrique 1 M [102]. En outre, les paramètres de maille calculés pour des

calculés pour des composés électrodéposés à différents potentiels augmentent quand la teneur en bismuth est en excès par rapport à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Enfin, les dépôts de tellure de bismuth possèdent une taille de grains d'environ 250 Å, quel que soit le potentiel de dépôt.

Le système binaire antimoine – tellure a été, en premier lieu, envisagé pour différents rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  et il est apparu que le rapport de 1 permettait la formation d'un composé proche de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Une synthèse potentiostatique, menée pour ce rapport, a montré qu'une large gamme de potentiels allant de  $-0,11$  à  $-0,25$  V/ECS permettait l'obtention de tellure d'antimoine.

La suite de ce chapitre va consister à obtenir, par synthèse potentiostatique et galvanostatique en mode continu, des ternaires de type  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , pour tout  $x$  compris entre 0 et 1, en milieu tartrique - perchlorique.

## II. Synthèse électrochimique du système ternaire Bismuth – Antimoine – Tellure

La première technique de synthèse menée sur le système ternaire bismuth – antimoine – tellure a été envisagée en mode potentiostatique, en se basant sur les résultats obtenus pour les binaires.

### A. Synthèse potentiostatique

Dans le cas du système ternaire Bi-Sb-Te, deux rapports,  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  et  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$ , sont à envisager. Ainsi, la première partie de ce travail va consister à étudier le rapport  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  en gardant  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  égal à 3. La concentration en tellure est fixée à  $10^{-2}$  M, et le temps de synthèse est de 2 heures.

## 1. Influence du rapport $([Bi]+[Sb])/[Te]$

### a. Synthèse en mode potentiostatique

Lors de cette étude, les potentiels appliqués sont compris entre  $-0,15$  et  $-0,3$  V/ECS, et le rapport  $[Sb]/[Bi]$  est fixé à 3, de manière à conserver, entre ces deux cations, la stoechiométrie souhaitée pour le ternaire  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . L'évolution de la composition du film électrodéposé en fonction du potentiel de dépôt pour différents rapports  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  est représentée dans le *Tableau 13*.

	$(Bi+Sb)/Te=2$	$(Bi+Sb)/Te=1$	$(Bi+Sb)/Te=2/3$	$(Bi+Sb)/Te=1/2$
$E=-0,15$ V/ECS	$Bi_{1,11}Sb_{1,35}Te_{2,54}$	$Bi_{0,55}Sb_{1,42}Te_{3,03}$	$Bi_{0,45}Sb_{1,25}Te_{3,30}$	$Bi_{0,37}Sb_{1,01}Te_{3,63}$
$E=-0,2$ V/ECS	$Bi_{0,89}Sb_{1,85}Te_{2,26}$	$Bi_{0,54}Sb_{1,52}Te_{2,94}$	$Bi_{0,44}Sb_{1,09}Te_{3,46}$	$Bi_{0,36}Sb_{1,06}Te_{3,58}$
$E=-0,3$ V/ECS	$Bi_{0,86}Sb_{2,21}Te_{1,92}$	$Bi_{0,54}Sb_{1,45}Te_{3,01}$	$Bi_{0,40}Sb_{1,23}Te_{3,37}$	$Bi_{0,34}Sb_{1,07}Te_{3,59}$

*Tableau 13 :* Evolution de la stoechiométrie de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés, en fonction du rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  dans la solution, à différents potentiels –  $[Sb]/[Bi] = 3 - [Te] = 10^{-2}$  M.

De manière logique, une croissance de la teneur en bismuth et en antimoine dans le film est observée quand le rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  dans la solution augmente et ce, pour les trois potentiels de dépôt envisagés.

En revanche, pour la gamme de potentiels étudiés allant de  $-0,15$  à  $-0,3$  V/ECS, aucune évolution sensible de la stoechiométrie n'est constatée, excepté pour le rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  égal à 2, où les films électrodéposés voient une diminution de la teneur en bismuth et en tellure, en faveur de l'antimoine pour des potentiels très cathodiques.

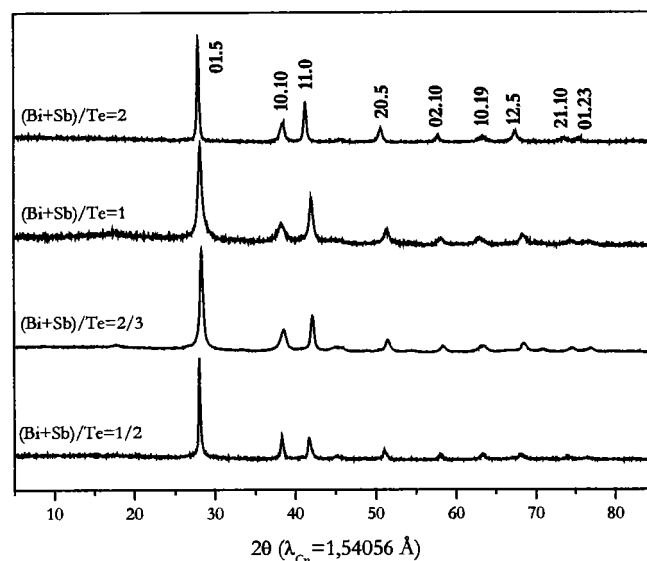
Enfin, il semble que le rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  égal à 1 permette l'obtention de composés dont la stoechiométrie est la plus proche du ternaire  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ , quel que soit le potentiel compris entre  $-0,15$  et  $-0,3$  V/ECS.

### b. Etude cristallographique

Une étude structurale a été menée sur les dépôts obtenus à un potentiel de  $-0,2$  V/ECS, pour chaque rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  considéré (*Figure 38*). Cette analyse par diffraction des

rayons X montre une structure cristalline conforme à la maille hexagonale de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Ainsi, toutes les raies des spectres ont pu être indexées à partir de sa fiche ASTM [13] et les intensités des pics sont similaires à la théorie. Cependant, il semble que la raie (11.0) voit son intensité croître en même temps que le rapport  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  augmente, soit lorsque la teneur en tellure diminue dans le film.

Les analyses cristallographiques réalisées sur les films électrodéposés à  $-0,15$  V/ECS sont identiques à celles de la *Figure 38*. En revanche, les clichés obtenus pour un potentiel de dépôt plus cathodique de  $-0,3$  V/ECS présentent un caractère amorphe qui rend impossible leur indexation à partir de la fiche ASTM du ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .



*Figure 38*: Clichés de diffraction de composés  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  électrodéposés à  $E=-0,2$  V/ECS, pour différents rapports  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  en solution –  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$  –  $[\text{Te}] = 10^{-2}$  M.

L'évolution des paramètres de maille a été envisagée pour des films électrodéposés à  $-0,2$  V/ECS, en fonction du rapport dans le film  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  pour le paramètre  $a_h$  (*Figure 39a*), et  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  pour le paramètre  $c_h$  (*Figure 39b*).

En effet, la représentation cristallographique de la maille hexagonale du ternaire  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  met en évidence une structure lamellaire composée d'un empilement de couches d'atomes de la même espèce selon la séquence  $\text{Te} - \text{M} - \text{Te} - \text{M} - \text{Te}$ , avec M représentant Bi ou Sb selon la valeur de x. Ainsi, le paramètre  $c_h$  sera influencé par le rapport M/Te, tandis que le paramètre  $a_h$  dépendra du rapport Sb/Bi.

Ainsi, la détermination des paramètres de maille hexagonale des films minces met en évidence une croissance quasi-linéaire du paramètre  $c_h$  en fonction de l'augmentation du rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  dans le film. Compte tenu du rayon atomique de ces ions ( $r_{Bi} = 1,63 \text{ \AA}$ ,  $r_{Sb} = 1,53 \text{ \AA}$  et  $r_{Te} = 1,42 \text{ \AA}$ ), l'augmentation de la teneur en  $([Bi]+[Sb])$  au dépend de  $[Te]$  entraîne une augmentation de  $c_h$  dans la maille.

De même, le paramètre  $a_h$  diminue au fur et à mesure où le rapport  $[Sb]/[Bi]$  dans le film augmente, excepté pour le rapport le plus élevé. Cette évolution résulte également des valeurs des rayons atomiques des ions, en particulier de  $r_{Sb}$  qui est inférieur à  $r_{Bi}$ . Ainsi, si la teneur en antimoine augmente dans le film, elle aboutira à une diminution du paramètre cristallographique  $a_h$ .

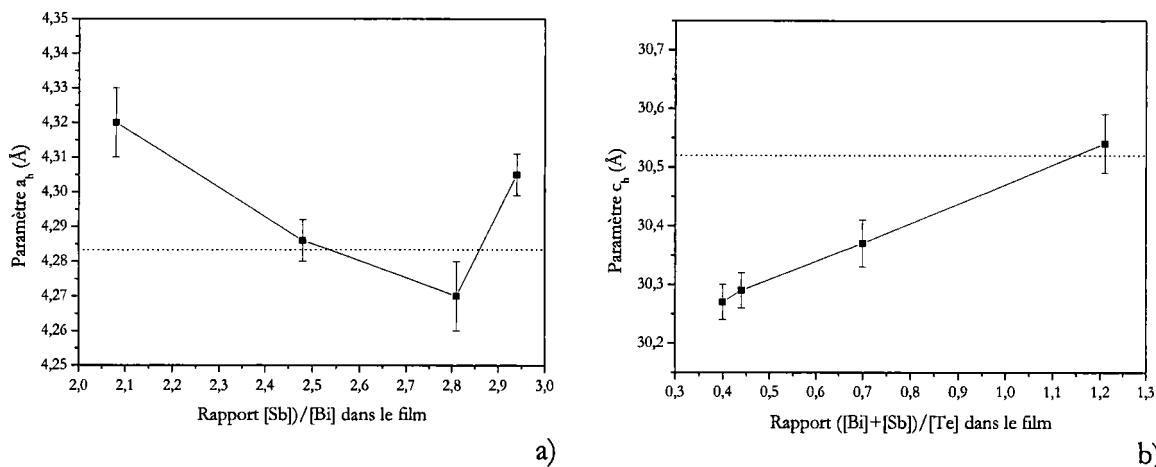


Figure 39 : Evolution des paramètres de maille de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés à  $E = -0,2 \text{ V/ECS}$ , en fonction du rapport a)  $[Sb]/[Bi]$  dans le film – b)  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  dans le film -  $[Te] = 10^{-2} \text{ M}$ .

La taille des grains a été calculée pour le composé de stoechiométrie  $Bi_{0,54}Sb_{1,52}Te_{2,94}$  obtenu à partir d'une solution de rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$  à un potentiel de  $-0,2 \text{ V/ECS}$ .

Ainsi, ce ternaire présente une taille de grains d'environ  $220 \text{ \AA}$ , similaire à l'ordre de grandeur observé dans le cas du système binaire bismuth – tellure, pour un film de  $Bi_2Te_3$ .

### c. Conclusion partielle

L'influence du rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  en solution sur l'obtention de dépôts, en milieu perchlorique 1M, tartrique 0,1 M, a été étudiée en mode potentiostatique, en fixant le second rapport  $[Sb]/[Bi]$  à 3.

Les films électrodéposés présentent une stoechiométrie de type  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ , et plus particulièrement  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  lorsque le rapport  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  en solution est de 1, et ce, quel que soit le potentiel de dépôt compris entre  $-0,15$  et  $-0,3$  V/ECS.

L'étude cristallographique menée sur ces films met en évidence une structure cristalline conforme à la maille hexagonale du tellure de bismuth et d'antimoine. Enfin, l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition du film a été étudiée.

La seconde partie de ce travail va consister à étudier l'influence du second rapport en solution  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$ , nécessaire à l'obtention du ternaire Bi-Sb-Te, en gardant  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  égal à 1.

## 2. Influence du rapport $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$

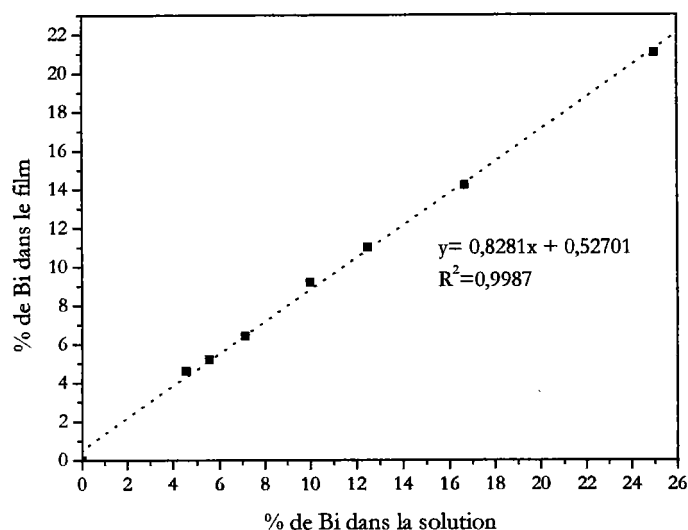
Le diagramme de phase du ternaire Bi-Sb-Te à  $T=20^\circ\text{C}$  indique l'existence d'une solution solide entre  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Dans le but d'obtenir toutes les stoechiométries possibles entre ces deux binaires, différents rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  variant entre 1 et 10 ont été étudiés, tout en gardant  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$ . Un potentiel de dépôt de  $-0,17$  V/ECS a été choisi pour cette étude.

### a. Synthèse en mode potentiostatique

Les résultats stoechiométriques des dépôts effectués au potentiel de  $-0,17$  V/ECS permettent d'étudier la variation de la composition du film en fonction de celle de la solution initiale. Tous les dépôts sont de type  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , seuls les pourcentages de bismuth et d'antimoine dans le film évoluent en fonction du rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  dans la solution. Ainsi, la *Figure 40* montre une parfaite linéarité du pourcentage de bismuth dans le film en fonction de celui de la solution. Au vu de l'équation obtenue, il semble nécessaire d'avoir un pourcentage de 11,4% de bismuth dans la solution pour atteindre celui de 10% dans le solide, correspondant à la composition du ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

Il est donc possible d'obtenir toutes les stoechiométries de dépôt possibles en fonction du rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  initial de la solution.

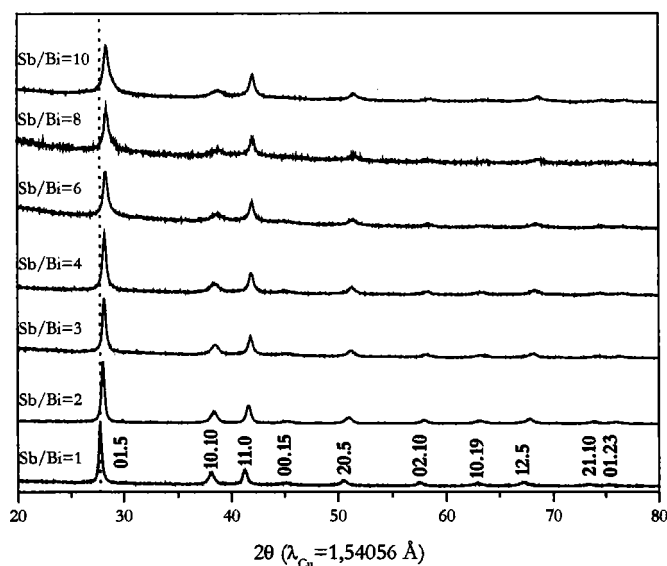




*Figure 40*: Evolution du pourcentage de bismuth dans les composés  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ , électrodéposés à  $E=-0,17 V/ECS$ , en fonction du pourcentage de bismuth dans la solution –  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Te] = 10^2 M$ .

#### b. Etude cristallographique

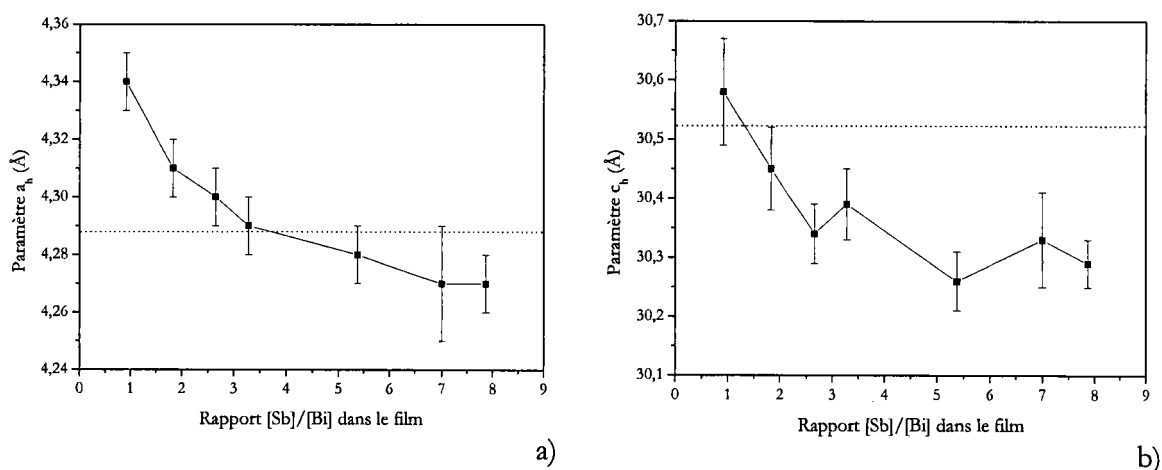
Une étude structurale menée par diffraction des rayons X sur des dépôts obtenus à  $-0,17 V/ECS$ , pour différents rapports  $[Sb]/[Bi]$  en solution est présentée sur la *Figure 41*.



*Figure 41*: Clichés de diffraction de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés à  $E=-0,17 V/ECS$ , pour différents rapports  $[Sb]/[Bi]$  en solution –  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Te] = 10^2 M$ .

Les diffractogrammes obtenus possèdent une meilleure cristallinité quand le rapport  $[Sb]/[Bi]$  est petit, c'est-à-dire lorsque le pourcentage d'antimoine est le plus faible, ce qui confirme l'étude cristallographique menée pour le binaire Sb-Te (*Figure 36*). En outre, un léger décalage des pics vers des valeurs de  $2\theta$  élevées est logiquement observé quand le pourcentage d'antimoine dans le film augmente, soit lorsque la stoechiométrie varie. Enfin, l'étude précédente concernant l'influence du rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te]$  avait permis d'observer une augmentation de l'intensité de la raie (11.0) en même temps que celle du rapport. Il en est de même dans le cas du rapport  $[Sb]/[Bi]$  pour une augmentation de la teneur en antimoine en solution, donc dans le film.

L'évolution des paramètres de maille a été étudiée pour des composés électrodéposés de stoechiométrie  $(B_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ . Ainsi, les paramètres cristallographiques  $a_h$  et  $c_h$  sont représentés sur la *Figure 42* en fonction du rapport  $[Sb]/[Bi]$  dans le film.



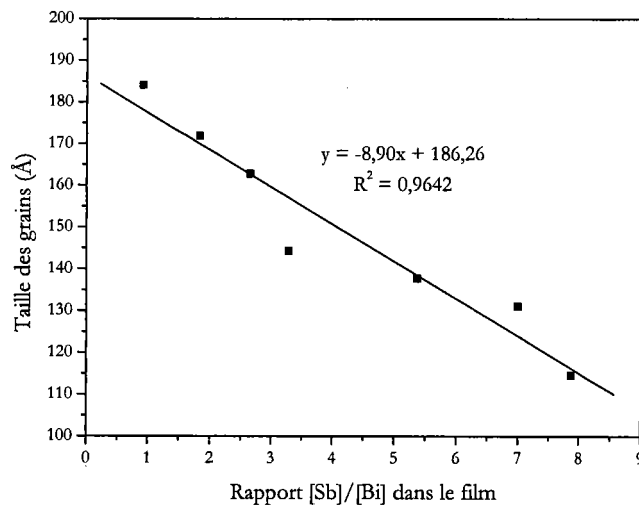
*Figure 42 : Evolution des paramètres de maille de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés à  $E=-0,17 V/ECS$ , en fonction du rapport  $[Sb]/[Bi]$  dans le film -  $[Te] = 10^2 M$  - a) Paramètre  $a_h$ , b) Paramètre  $c_h$ .*

La *Figure 42a* met en évidence une décroissance constante du paramètre  $a_h$  avec l'augmentation du rapport  $[Sb]/[Bi]$ . En effet, le rayon atomique du bismuth étant supérieur à celui de l'antimoine, l'augmentation de la teneur en antimoine dans le film entraîne une diminution de  $a_h$ . La valeur obtenue pour le rapport  $[Sb]/[Bi]$  proche de 3 dans le film est équivalente à celle, théorique, de 4,2842 Å pour le paramètre  $a_h$  de  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ .

Enfin, la *Figure 42b* indique une décroissance du paramètre  $c_h$ , lorsque la teneur en antimoine dans le film augmente. Excepté pour un film très riche en bismuth, tous les autres

composés possèdent une valeur de paramètre de maille  $c_h$  inférieure à la valeur théorique de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

Les raies des clichés cristallographiques des composés de type  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ont permis de déterminer la taille des grains de ces films et de les représenter en fonction du rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  dans le film (*Figure 43*).

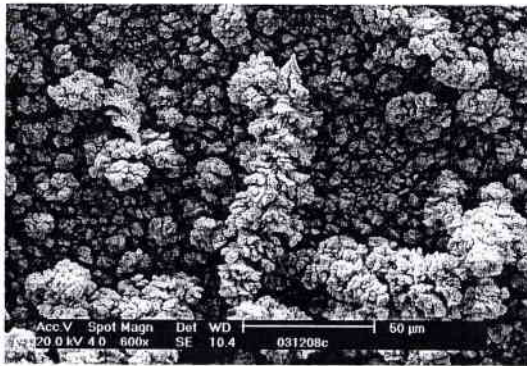


*Figure 43* : Evolution de la taille des grains de composés  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  électrodéposés à  $E=-0,17 \text{ V/ECS}$ , en fonction du rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  dans le film -  $[\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$ .

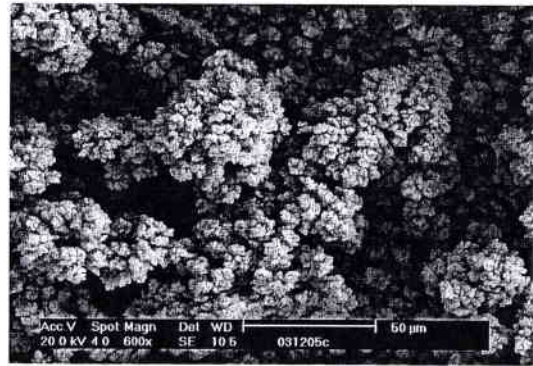
Ainsi, l'augmentation de la teneur en antimoine dans le film entraîne une décroissance de la taille des grains. Pour une stoechiométrie proche de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , le composé possède des grains d'environ 145 Å. Cette valeur est plus faible que celles calculées pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et pour  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  recuit, et a pour conséquence une augmentation des joints de grains pour le ternaire.

### c. Etude morphologique

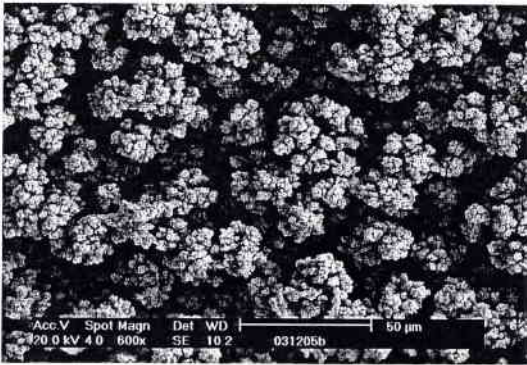
Une étude morphologique des films minces a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la *Figure 44* est représentative des résultats obtenus pour différents rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  en solution. La diminution de la taille des grains observée précédemment lorsque la teneur en antimoine augmentait dans le film (*Figure 43*) est confirmée par les photos MEB. En effet, les films déposés présentent des agrégats de grains de plus en plus petits quand le rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  dans le film augmente. Cependant, les dépôts sont rugueux quelle que soit la teneur en antimoine, et présentent une croissance dendritique.



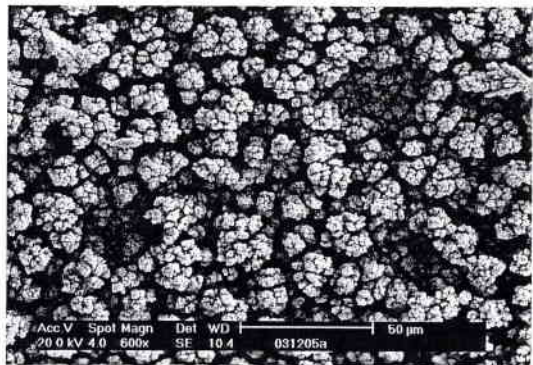
a)  $[Sb]/[Bi] = 2,65$



b)  $[Sb]/[Bi] = 5,38$



c)  $[Sb]/[Bi] = 7$



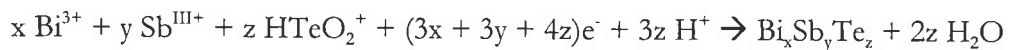
d)  $[Sb]/[Bi] = 7,87$

Figure 44 : Représentation de la morphologie des films électrodéposés en fonction du rapport  $[Sb]/[Bi]$  dans le film  $- [Te] = 10^{-2} M$ .

#### d. Evolution du potentiel normal

Une évolution du potentiel normal  $E^{\circ}_{Te^{IV}/Bi_xSb_yTe_z}$  peut être envisagée en fonction de la stoechiométrie des composés électrodéposés.

L'équation traduisant la synthèse électrochimique de  $Bi_xSb_yTe_z$  peut s'écrire sous la forme :



Elle est caractérisée par la relation suivante :

$$E = E^{\circ}_{Te^{IV}/Bi_xSb_yTe_z} + \frac{0,06}{3x+3y+4z} \log \left( \frac{[Bi^{3+}]^x \cdot [Sb^{III+}]^y \cdot [Te^{IV+}]^z \cdot [H^+]^{3z}}{1} \right)$$

Le potentiel libre de différents composés, binaires et ternaires, électroformés par voie potentiostatique, a été mesuré pendant 2 heures dans une solution de synthèse dont les compositions sont les suivantes :

- ✓ Pour  $\text{Bi}_x\text{Te}_z$  :  $[\text{Bi}] = [\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$
- ✓ Pour  $\text{Sb}_y\text{Te}_z$  :  $[\text{Sb}] = [\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$
- ✓ Pour  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  :  $[\text{Bi}]$  variant de 0 à  $10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Sb}]$  variant de  $10^{-2}$  à 0 M,  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) = [\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$

Ainsi, en fonction de la stoechiométrie des électrodépôts obtenue par microsonde de Castaing et de la valeur du potentiel libre expérimental  $E = E^{\text{exp}}$ , une échelle des potentiels normaux a été établie pour des composés situés entre le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et le tellure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (Figure 45). De même, la teneur en tellure étant stationnaire dans les dépôts envisagés, l'évolution de ces potentiels normaux a été représentée en fonction du pourcentage de bismuth dans le film (Figure 46).

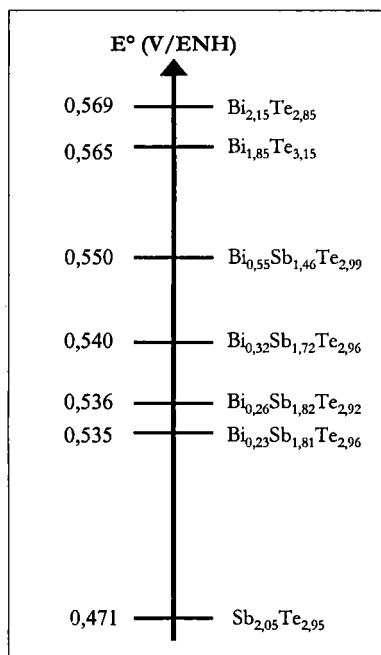


Figure 45 : Echelle des potentiels normaux  $E^\circ_{\text{Te}^{IV}/\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z}$  pour des composés électrodéposés en mode potentiostatique continu.

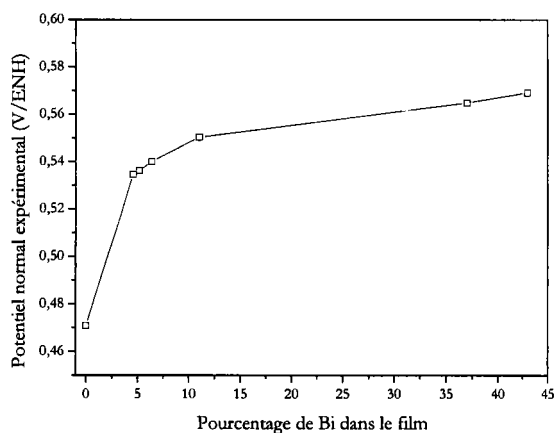


Figure 46 : Evolution du potentiel normal  $E^\circ_{\text{Te}^{IV}/\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z}$  expérimental en fonction du pourcentage de bismuth dans le film électrodéposé en mode potentiostatique continu.

Il apparaît que le passage de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  entraîne une augmentation du potentiel normal  $E^\circ_{\text{Te}^{IV}/\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z}$ , qui varie de 0,47 à 0,57 V/ENH. De plus, une assez grande différence est observée entre le potentiel normal de  $\text{Te}^{\text{IV}}$  lors de la formation du binaire  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  et les autres valeurs de  $E^\circ$ .

#### e. Conclusion partielle

Une synthèse potentiostatique a été réalisée à partir d'une solution de Bi-Sb-Te de rapport  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  en solution égal à 1, à un potentiel de  $-0,17$  V/ECS, pour différents rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$ , en milieu acide perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M.

Les analyses stoechiométriques ont mis en évidence une parfaite proportionnalité entre le pourcentage de bismuth dans la solution et celui dans le film électrodéposé, ce qui permet d'atteindre toutes les stoechiométries possibles en fonction du rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  mis en solution.

L'augmentation de la teneur en antimoine dans les dépôts s'accompagne d'une diminution de la taille des grains, mais la morphologie reste dans tous les cas dendritiques.

La troisième partie de ce travail sera consacrée à l'étude d'une solution présentant les rapports  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  égal à 1 et  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  égal à 3, permettant l'obtention de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

### 3. Solution de rapports $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$ et $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$

La synthèse en mode potentiostatique continu a été réalisée pour une solution présentant les rapports  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$  et  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$ , en milieu acide perchlorique (1 M), acide tartrique (0,1 M). Les potentiels appliqués sont compris entre 0 et  $-0,3$  V/ECS, avec un incrément de 20 mV, et le temps de déposition est fixé à 2 heures.

#### a. Synthèse en mode potentiostatique

Les résultats stoechiométriques obtenus par microsonde de Castaing sont observables sur la *Figure 47* et permettent de définir trois zones distinctes de potentiels, similaires à celles observées lors de l'étude voltampérométrique. Pour des potentiels correspondant au premier

palier ( $c_1$ ), les dépôts sont composés essentiellement de tellure et de bismuth. Concernant les potentiels du second palier ( $c_2$ ), les résultats stoechiométriques confirment l'obtention d'un ternaire de type  $Bi_xSb_yTe_z$ , avec  $z > 3$ . Les courbes montrent que la composition est fortement dépendante du potentiel. En effet, le tellure et l'antimoine évoluent de façon antagoniste, alors que la courbe de bismuth reste constante à 0,5. Enfin, pour le troisième palier ( $c_3$ ), la composition du film est indépendante du potentiel pour une gamme de  $-0,15$  à  $-0,3$  V/ECS et est égale à  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ .

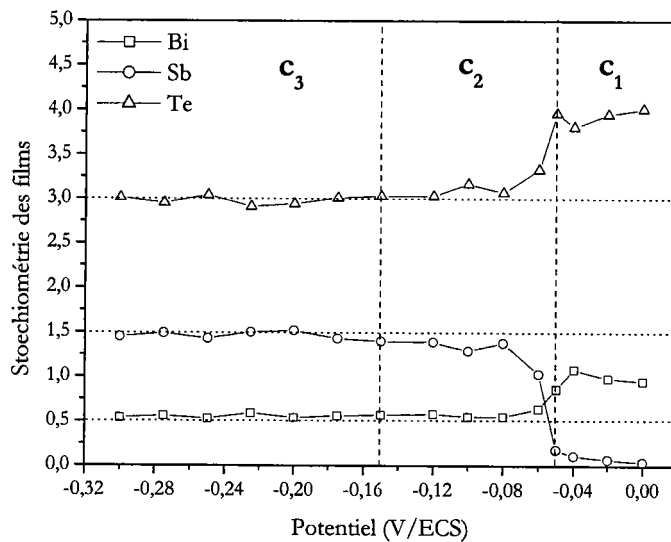


Figure 47 : Evolution de la stoechiométrie de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés en fonction du potentiel de dépôt –  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 3 - [Te] = 10^2 M$ .

Ainsi, de même que lors de l'étude du système antimoine – tellure, les potentiels les moins cathodiques entraînent une augmentation de la teneur en tellure dans le film, en défaveur de l'antimoine.

### b. Etude cristallographique

Une étude structurale a été menée par diffraction des rayons X pour des dépôts réalisés sur les trois paliers définis précédemment et les résultats sont présentés sur la Figure 48.

La première zone ( $c_1$ ) a été étudiée pour un potentiel de dépôt de  $-0,02$  V/ECS. Le cliché obtenu ne présente pas de raie caractéristique du ternaire, mais une structure de type  $Bi_2Te_3$  avec présence d'une raie propre au tellure métal. Ces résultats se justifient par le fait que l'antimoine ne

se réduit pas aux potentiels de la zone  $c_1$ . Ainsi, ce dépôt est composé des deux phases,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Te}^\circ$ , non différenciables par microsonde de Castaing.

Pour des potentiels plus cathodiques, représentatifs de la seconde zone ( $c_2$ ), un dépôt a été effectué à  $-0,1$  V/ECS. Le spectre obtenu présente une structure de type  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , justifié par sa raie caractéristique (11.0), avec un léger décalage des pics vers de fortes valeurs de  $2\theta$ , du à un enrichissement en antimoine. En outre, la raie propre au tellure élémentaire est apparue, justifiant l'excès de la teneur en tellure observé lors de l'analyse chimique.

Enfin, pour le palier situé à des potentiels très cathodiques ( $c_3$ ), le diffractogramme du film obtenu à un potentiel de  $-0,17$  V/ECS présente la raie caractéristique de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (11.0), et tous les pics ont été indexés à partir de la fiche ASTM de ce ternaire [13].

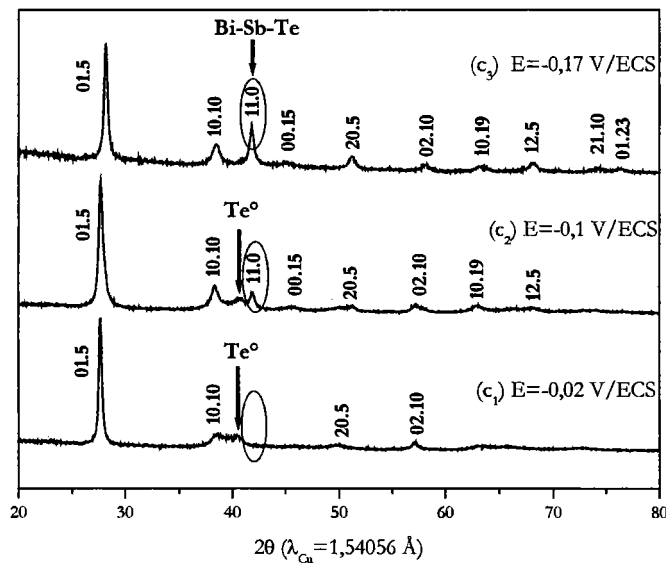


Figure 48 : Clichés de diffraction de composés  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  électrodéposés à différents potentiels –  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1 - [\text{Sb}] / [\text{Bi}] = 3 - [\text{Te}] = 10^2$  M.

Les paramètres de maille hexagonale des films minces obtenus à partir d'une solution de rapports  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1$  et  $[\text{Sb}] / [\text{Bi}] = 3$  ont été calculés et sont représentés en fonction des différents potentiels de dépôts (Figure 49).

Les films électrodéposés à des potentiels appartenant à la zone  $c_1$  ont été caractérisés à partir de la fiche théorique de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et présentent un paramètre  $a_h$  proche de la valeur théorique du tellurure de bismuth. En revanche, le paramètre  $c_h$ , stationnaire quel que soit le potentiel de la zone  $c_1$ , est nettement inférieur à la valeur théorique attendue.

Les paramètres cristallographiques des films obtenus à des potentiels plus cathodiques ont été caractérisés à partir de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Dans le cas du paramètre  $a_h$ , les valeurs calculées sont



conformes à celle, théorique, du ternaire. Le paramètre  $c_h$  des films électrodéposés présente également des différences par rapport à la valeur théorique, et possède de manière inexplicable une valeur inférieure à celle attendue.

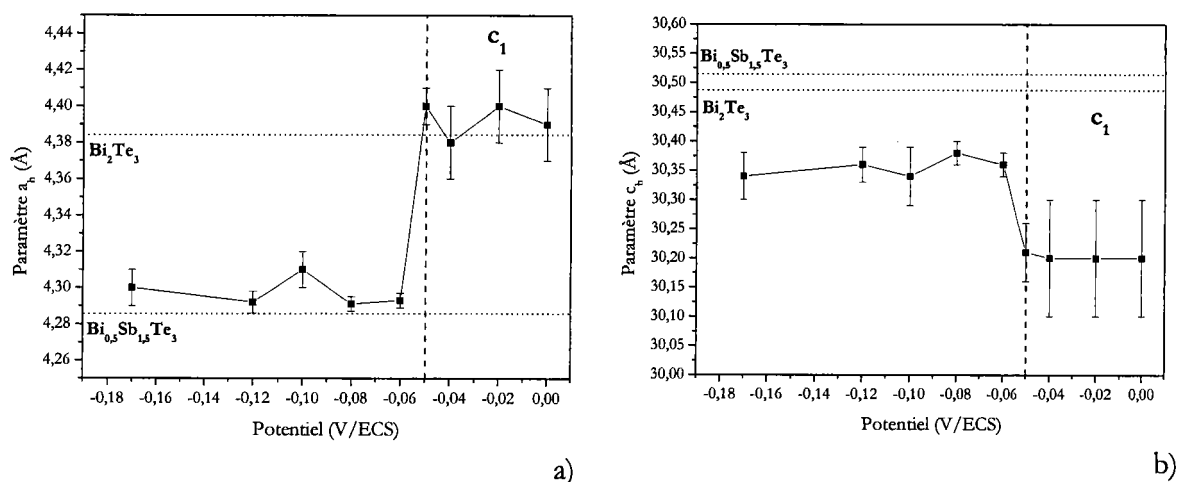


Figure 49 : Evolution des paramètres de maille de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés à  $E = -0,17$  V/ECS, en fonction du potentiel –  $([Bi] + [Sb]) / [Te] = 1$  –  $[Sb] / [Bi] = 3$  –  $[Te] = 10^{-2}$  M – a) Paramètre  $a_h$  – b) Paramètre  $c_h$

Les clichés de diffraction de rayons X obtenus pour des films électrodéposés à différents potentiels ont permis de déterminer la taille des grains. Ainsi, pour une gamme de potentiel allant de 0 à  $-0,18$  V/ECS, les dépôts présentent une taille de grains assez régulière, variant de 125 à 160 Å, conforme à l'ordre de grandeur observé précédemment.

### c. Conclusion partielle

L'étude d'une solution de rapports  $([Bi] + [Sb]) / [Te] = 1$  et  $[Sb] / [Bi] = 3$  a été réalisée en mode potentiostatique continu, pour une gamme de potentiels allant de 0 à  $-0,3$  V/ECS.

L'analyse des composés électrodéposés a confirmé l'existence de trois zones, déjà observées lors de l'étude voltampérométrique menée sur cette solution. Des dépôts du ternaire  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  ont été réalisés dans une gamme de potentiels de  $-0,15$  à  $-0,3$  V/ECS. En revanche, des potentiels très anodiques conduisent à la formation de  $Bi_2Te_3$  et de tellure élémentaire.

Comme la synthèse à courant imposé est plus adaptée à un dépôt sur grande surface, la suite de notre recherche s'est portée sur une voie de synthèse en mode galvanostatique.

## B. Synthèse galvanostatique

### 1. Principe

Dans l'optique d'une application industrielle, il apparaît plus judicieux de travailler à intensité imposée. En effet, l'utilisation d'une électrode de référence pour des supports de grande surface ne permet pas une parfaite équipotentialité sur toute la surface à traiter.

Le choix de la densité de courant à imposer se fait en étudiant la courbe chronoampérométrique  $J = f(\text{temps})$  obtenue lors d'un dépôt en mode continu à  $-0,17 \text{ V/ECS}$  (Figure 50). Lors de cette étude, la densité de courant mesurée est restée quasiment constante à  $-1,5 \text{ mA/cm}^2$ .

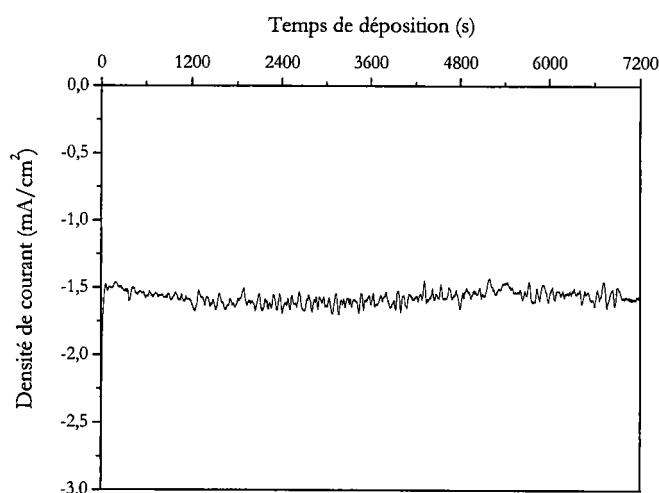


Figure 50 : Suivi chronoampérométrique de la densité de courant en fonction du temps, à  $E = -0,17 \text{ V/ECS}$ , pour une solution de rapports  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1$  et  $[\text{Sb}] / [\text{Bi}] = 3 - [\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$ .

### 2. Synthèse en mode galvanostatique

Une synthèse galvanostatique a été effectuée, pour une gamme de densité de courant de  $-1,25$  à  $-1,8 \text{ mA/cm}^2$ , pendant 2 heures, en utilisant la solution de rapports  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}]$  égal à 1 et  $[\text{Sb}] / [\text{Bi}]$  égal à 3, en milieu acide perchlorique (1 M), acide tartrique (0,1 M).

L'évolution de la stoechiométrie du film électrodéposé en fonction de la densité de courant appliquée est représentée sur la Figure 51.

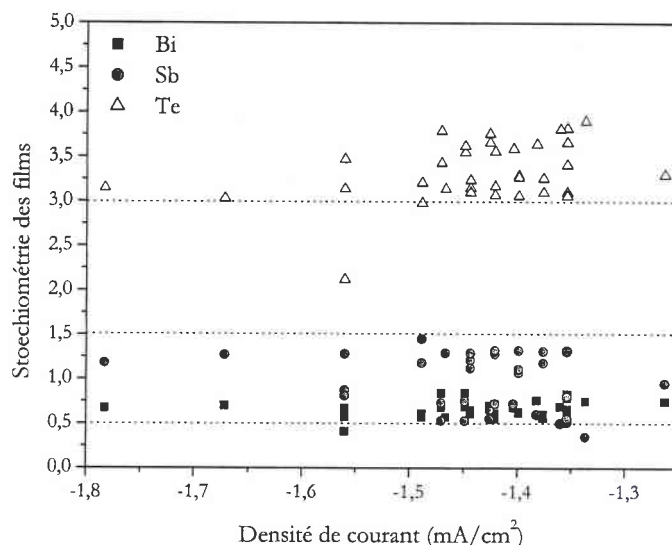


Figure 51 : Evolution de la stoechiométrie de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés en fonction de la densité de courant du dépôt –  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 3 - [Te] = 10^{-2} M$ .

Pour la gamme de densité de courant étudiée, un certain nombre de composés électrodéposés présente une stoechiométrie proche de  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . Cependant, la répétabilité de ces expériences ne permet pas d'obtenir des résultats similaires. En effet, une grande différence de stoechiométrie est observée pour ces films.

Un suivi chronopotentiométrique d'un dépôt réalisé à une densité de courant de  $-1,4 \text{ mA/cm}^2$ , a été réalisé de manière à comprendre cette absence de reproductibilité dans les résultats de composition. L'allure de la courbe est donnée Figure 52.

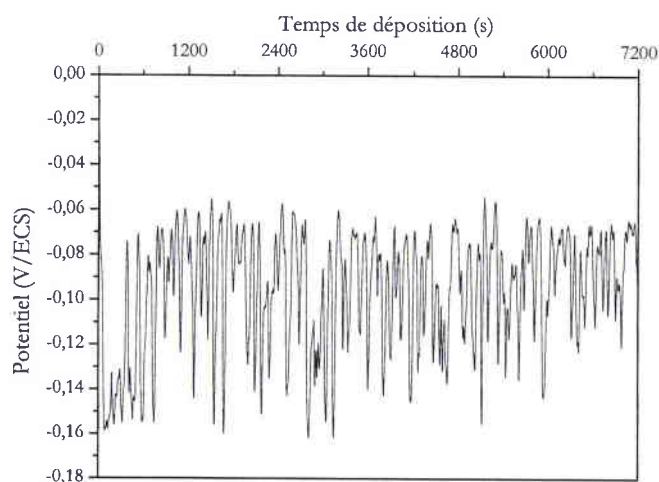


Figure 52 : Suivi chronopotentiométrique du potentiel en fonction du temps, à  $J = -1,4 \text{ mA/cm}^2$ , pour une solution de rapports  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$  et  $[Sb]/[Bi] = 3 - [Te] = 10^{-2} M$ .

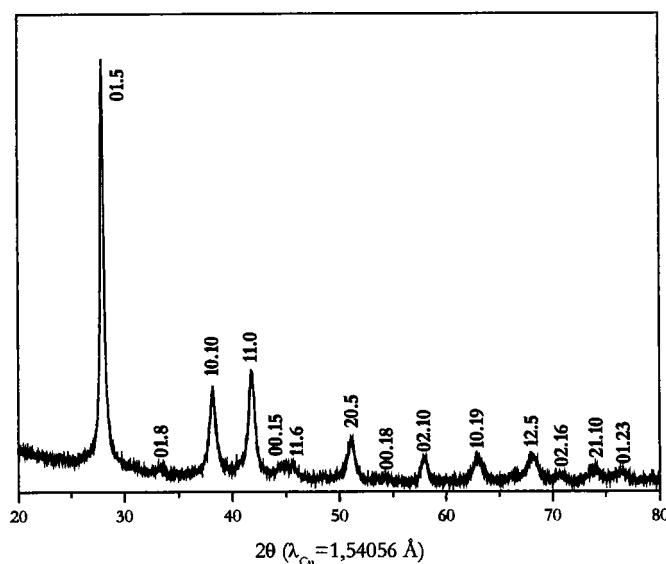
Contrairement au suivi chronoampérométrique qui permettait la lecture d'une densité de courant stable durant tout le temps de déposition (*Figure 50*), l'application de cette densité de courant ne conduit pas à l'obtention d'un potentiel constant. En effet, ce dernier varie continuellement entre  $-0,06$  et  $-0,16$  V/ECS, ce qui permet d'expliquer les problèmes de reproductibilité de stoechiométrie observés lors de la synthèse galvanostatique.

Il semble que la densité de courant constante observée sur la *Figure 50* corresponde non pas à un potentiel unique, mais à un ensemble de potentiels situé sur un palier de réduction. Ainsi, la méthode inverse consistant à travailler en mode galvanostatique pour lire un potentiel constant ne peut être appliquée directement.

La synthèse en mode galvanostatique continu ne permet donc pas de définir des conditions d'obtention reproductibles de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

### 3. Etude cristallographique

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur un film obtenu à  $-1,35$  mA/cm<sup>2</sup> et présentant la stoechiométrie  $\text{Bi}_{0,63}\text{Sb}_{1,31}\text{Te}_{3,06}$ . Le cliché de diffraction est présentée sur la *Figure 53* et montre une structure cristalline conforme à la maille hexagonale du tellurure de bismuth et d'antimoine.



*Figure 53*: Clichés de diffraction du composé  $\text{Bi}_{0,63}\text{Sb}_{1,31}\text{Te}_{3,06}$  électrodéposé à  $J = -1,35$  mA/cm<sup>2</sup> –  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1 - [\text{Sb}] / [\text{Bi}] = 3 - [\text{Te}] = 10^2$  M.

Les paramètres de maille hexagonale ont été calculés pour ce même composé. Les résultats sont présentés dans le *Tableau 14* et peuvent être comparés aux valeurs théoriques, ainsi qu'à celles déterminées par voie potentiostatique.

Les valeurs des paramètres cristallographiques  $a_h$  et  $c_h$  des deux composés obtenus expérimentalement sont proches les unes des autres, et leur rapport  $c_h/a_h$  est identique. Les écarts constatés sont certainement dus aux différences de stoechiométrie.

Paramètres de maille bibliographiques $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	Paramètres de maille en mode galvanostatique $\text{Bi}_{0,63}\text{Sb}_{1,31}\text{Te}_{3,06}$	Paramètres de maille en mode potentiostatique $\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,46}\text{Te}_{2,99}$
$a_h = 4,2842 \text{ \AA}$	$a_h = 4,309(4) \text{ \AA}$	$a_h = 4,30 (1) \text{ \AA}$
$c_h = 30,5239 \text{ \AA}$	$c_h = 30,39(1) \text{ \AA}$	$c_h = 30,34(4) \text{ \AA}$
$c_h/a_h = 7,12$	$c_h/a_h = 7,05$	$c_h/a_h = 7,05$

*Tableau 14 : Comparaison entre les paramètres de maille bibliographiques de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  [13] et ceux des composés électrodéposés à  $J = -1,35 \text{ mA/cm}^2$  et à  $E = -0,17 \text{ V/ECS}$  -  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1 - [\text{Sb}] / [\text{Bi}] = 3 - [\text{Te}] = 10^2 \text{ M}$ .*

La détermination de la taille des grains a été effectuée sur le composé électrodéposé à  $-1,35 \text{ mA/cm}^2$  et les résultats indiquent une taille de grains d'environ  $190 \text{ \AA}$ , ce qui est supérieur à la valeur de  $160 \text{ \AA}$  observée en mode potentiostatique.

### **C. Conclusion partielle**

La synthèse potentiostatique et galvanostatique, en mode continu, a été étudiée pour l'obtention du tellure de bismuth et d'antimoine  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , et plus particulièrement  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , en milieu acide perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M.

Concernant la synthèse potentiostatique, l'influence des rapports  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}]$  d'une part, et  $[\text{Sb}] / [\text{Bi}]$  d'autre part, a été envisagée. Les résultats stoechiométriques ont montré qu'il était possible d'atteindre tous les composés de la solution solide existant entre  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , en fonction du pourcentage de bismuth dans la solution. En outre, concernant les clichés de diffraction obtenus, une diminution des paramètres de maille et de la taille des grains est observée

lorsque la teneur en antimoine dans le film augmente, ce qui est lié au rayon plus petit de l'antimoine.

Les rapports optimaux ayant permis l'obtention de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , soit  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$  et  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$ , ont été étudiés plus longuement, en faisant varier le potentiel appliqué. Il a été montré que les potentiels cathodiques, compris entre  $-0,15$  et  $-0,3$  V/ECS permettaient l'obtention de ce ternaire, tandis que des potentiels plus anodiques conduisaient à l'existence de deux phases,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Te}^\circ$ .

Une dernière partie a été consacrée à la synthèse en mode galvanostatique du tellure de bismuth et d'antimoine. Une gamme de densité de courant a été déterminée à partir de chronoampérométries réalisées à  $-0,17$  V/ECS et des composés de type  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ont été électrodéposés. Cependant, un manque de reproductibilité de ces conditions de synthèse est apparu.

La détermination des propriétés thermoélectriques des films de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  et  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , obtenus en mode potentiostatique continu a constitué la suite de notre étude.

### **III. Détermination des propriétés thermoélectriques des composés électrodéposés**

Des propriétés thermoélectriques remarquables ont été mises en évidence pour des alliages composés des éléments bismuth, antimoine, sélénium et tellure [3], et plus particulièrement pour  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  de type p et  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0,3}\text{Te}_{2,7}$  de type n.

L'optimisation d'un matériau pour des applications thermoélectriques passe par un facteur de mérite élevé, conséquence d'un coefficient Seebeck  $\alpha$  élevé et d'une résistivité électrique  $\rho$  faible.

Des mesures thermoélectriques ont donc été effectuées d'une part pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , et d'autre part pour  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , électrodéposés en mode potentiostatique continu afin de déterminer le type de conductivité de ces composés, ainsi que des valeurs de  $\alpha$  et  $\rho$ .

## A. Etude des systèmes binaires

### 1. Cas du système Bismuth – Tellure

#### a. Sur inox

Des films de tellure de bismuth ont été réalisés à partir d'une solution présentant un rapport [Bi]/[Te] égal à 1 en milieu perchlorique (1 M), tartrique (0,1 M). Ces synthèses ont été effectuées aux potentiels de -0,16, -0,08 et 0,02 V/ECS, sur inox, de manière à étudier la variation des propriétés thermoélectriques en fonction de la stoechiométrie des films.

Seul le composé obtenu à -0,16 V/ECS a pu être caractérisé, les deux autres films obtenus aux potentiels moins cathodiques étant trop cassants et fragiles. Les résultats de ce composé de stoechiométrie  $\text{Bi}_{2,17}\text{Te}_{2,83}$  sont présentés dans le *Tableau 15*. Les signes négatifs du coefficient Seebeck et de la concentration en porteurs de charges permettent de conclure à la formation d'un dépôt de type n. Or, la stoechiométrie de ce film présente un excès en bismuth, ce qui devrait conduire à un type p [3].

	Avant recuit	Après recuit
Coefficient Seebeck $\alpha$ ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	-30	-26
Résistivité électrique $\rho$ ( $\mu\Omega\cdot\text{m}$ )	10	7
Facteur de puissance $\alpha^2/\rho$ ( $\mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ )	90	96,6
Concentration en porteurs de charges N ( $/\text{cm}^3$ )	$-3,1\cdot 10^{20}$	$-5,5\cdot 10^{20}$
Mobilité des porteurs $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	21,0	17,0

*Tableau 15* : Valeurs thermoélectriques obtenues pour le composé  $\text{Bi}_{2,17}\text{Te}_{2,83}$ , électrodéposé à -0,16 V/ECS sur inox, avant et après un recuit d'une heure à 200°C – [Bi] = [Te] =  $10^2$  M.

Un recuit d'une heure à 200°C, sous argon, a été effectué pour suivre l'évolution de ces valeurs thermoélectriques (*Tableau 15*). Malgré cette recristallisation, le film présente toujours des propriétés caractéristiques propres à un composé de type n. La résistivité électrique voit sa valeur

diminuer de 10 à 7  $\mu\Omega.m$ . En revanche, cette amélioration n'est pas observée pour le coefficient Seebeck qui diminue en valeur absolue. L'évolution de  $\alpha$  et  $\rho$  permet d'obtenir une évolution du power factor de 90 à 97  $\mu W/K^2.m$ , et ainsi d'améliorer les propriétés thermoélectriques du tellure de bismuth. La concentration en porteurs de charges augmente également après le recuit, ce qui entraîne une diminution de la mobilité.

#### b. Sur or

Les mêmes synthèses ont été réalisées sur un autre support conducteur, c'est-à-dire des plaques de verre recouvertes d'une fine couche d'or de 50 nm d'épaisseur, de manière à les caractériser du point de vue thermoélectrique. Le potentiel de 0,02 V/ECS ne permet pas d'obtenir un dépôt suffisamment solide pour être caractérisé. En revanche, des dépôts ont été obtenus à -0,16 et -0,08 V/ECS et leurs stoechiométries, très proches, présentent un léger excès de bismuth par rapport à  $Bi_2Te_3$ .

Les résultats sont présentés dans le *Tableau 16* et concernent les valeurs des propriétés thermoélectriques des films recuits. Les conditions de recuit, optimales, ont été définies lors du contrat européen avec l'IPM de Freiburg [115]. La température a été fixée à 480°C pendant 1 heure, étant donné la nature du support qui autorise de plus grandes températures. En effet, les dépôts réalisés sur inox étaient recouverts de résine et décollés du support. Cependant, cette résine se fissurait au-delà de 250°C et empêchait toute mesure thermoélectrique. En revanche, les plaques de verre recouvertes d'or peuvent être conservées lors du recuit et supportent des températures plus élevées.

Il peut être noté que la fine couche d'or peut diffuser dans le matériau déposé durant le recuit et pourrait de ce fait provoquer une perturbation des propriétés physiques. Cependant, en tenant compte de l'épaisseur du film électrodéposé qui est de l'ordre de la dizaine de  $\mu m$ , la couche de 50 nm d'or semble être tolérable sans qu'elle puisse affecter les caractéristiques du dépôt.

Les résultats obtenus montrent une similitude de valeurs pour le coefficient Seebeck, quel que soit le potentiel appliqué, tandis que la résistivité électrique  $\rho$  est plus importante pour  $E=-0,08$  V/ECS. Le caractère pulvérulent du film électrodéposé à ce potentiel permet d'expliquer cette augmentation de  $\rho$ .



Les valeurs des propriétés thermoélectriques obtenues confirment une amélioration suite au changement de support. En effet, le coefficient Seebeck augmente considérablement par rapport au film réalisé sur inox, quel que soit le potentiel appliqué. Ainsi, le facteur de puissance atteint des valeurs allant de  $1,8.10^3$  à  $6,8.10^3 \mu\text{W}/\text{K}^2.\text{m}$ .

Enfin, la concentration en porteurs de charge des dépôts recuits diminue, ce qui entraîne une augmentation de la mobilité des électrons.

	-0,16 V/ECS $\text{Bi}_{2,15}\text{Te}_{2,85}$	-0,08 V/ECS $\text{Bi}_{2,3}\text{Te}_{2,70}$
Coefficient Seebeck $\alpha$ ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	-156	-188
Résistivité électrique $\rho$ ( $\mu\Omega.\text{m}$ )	4	20
Facteur de puissance $\alpha^2/\rho$ ( $\mu\text{W}/\text{K}^2.\text{m}$ )	$6,1.10^3$	$1,8.10^3$
Concentration en porteurs de charges N ( $/\text{cm}^3$ )	$-6,4.10^{18}$	$-1,4.10^{19}$
Mobilité des porteurs $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	272,4	225,5

*Tableau 16 : Valeurs thermoélectriques obtenues pour des composés  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  électrodéposés à  $-0,16$  et  $-0,08 \text{ V}/\text{ECS}$  sur or après un recuit d'une heure à  $480^\circ\text{C}$  –  $[\text{Bi}] = [\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$ .*

### c. Conclusion partielle

Des composés binaires de type  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ , électrodéposés en mode potentiostatique continu, ont été caractérisés du point de vue de leurs propriétés thermoélectriques pour des synthèses réalisées sur inox et sur or, avec et sans recuit.

Il apparaît que travailler sur un support en or permet une plus grande liberté lors de la montée en température du recuit, et optimise d'autant plus les valeurs thermoélectriques mesurées. Enfin, le recuit ne joue pas sur la nature de la conductivité des composés électrodéposés qui reste constamment de type n.

## 2. Cas du système Antimoine - Tellure

### a. Sur inox

Une synthèse en mode potentiostatique continu a été réalisée pour deux potentiels (-0,21 et -0,17 V/ECS) à partir d'une solution de rapport  $[Sb]/[Te] = 1$ , sur inox, en milieu acide perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M.

Des mesures par effet Hall ont été tentées, de manière à obtenir les valeurs de résistivité électrique, de mobilité et de concentration en porteurs de charges de ces films. Cependant, ces derniers présentaient une trop grande résistivité électrique pour être évalués. De même, une étude du coefficient Seebeck a été réalisée, mais l'évolution de sa valeur au cours du temps était trop instable pour être déterminée avec précision. Seul le signe positif de  $\alpha$  nous permet de conclure à une conductivité de type p pour ces dépôts de tellure d'antimoine. Ces difficultés rencontrées lors de la caractérisation de composés de type  $Sb_2Te_3$  sont peut-être dues à leur caractère amorphe fortement prononcé observé lors de l'étude cristallographique (*Figure 36*).

Un recuit a été réalisé de manière à améliorer la cristallinité du film, et par conséquent atteindre ses valeurs thermoélectriques. Les composés électrodéposés à -0,21 et -0,17 V/ECS sont donc recuits à 200°C pendant 1 heure. Les résultats sont présentés dans le *Tableau 17*.

	-0,21 V/ECS $Sb_{1,79}Te_{3,21}$	-0,17 V/ECS $Sb_{2,05}Te_{2,95}$
Coefficient Seebeck $\alpha$ ( $\mu V/K$ )	70	76
Résistivité électrique $\rho$ ( $\mu\Omega.m$ )	115	648
Facteur de puissance $\alpha^2/\rho$ ( $\mu W/K^2.m$ )	42,6	8,9
Concentration en porteurs de charges N ( $/cm^3$ )	$8,7.10^{19}$	$2,1.10^{19}$
Mobilité des porteurs $\mu$ ( $cm^2/V.s$ )	6,3	4,7

*Tableau 17* : Valeurs thermoélectriques obtenues pour des composés  $Sb_xTe_y$ , électrodéposés à -0,21 et -0,17 V/ECS sur inox, après un recuit d'une heure à 200°C –  $[Sb] = [Te] = 10^{-2}$  M.

Le signe positif du coefficient Seebeck et de la concentration en porteurs de charges indique une conductivité de type p observée pour des dépôts non recuits, et est conforme aux données bibliographiques [3].

Le coefficient Seebeck présente des valeurs similaires, de l'ordre de  $70 \mu\text{V/K}$ , quel que soit le potentiel de dépôt appliqué. En revanche, la résistivité observée pour le film électrodéposé à  $-0,17 \text{ V/ECS}$  est quasiment 6 fois supérieure à celle mesurée pour un potentiel de  $-0,21 \text{ V/ECS}$ . Cette différence est certainement due à un mauvais état de surface du film obtenu à  $-0,17 \text{ V/ECS}$ .

Enfin, la concentration en porteurs de charges est de l'ordre de  $10^{19}$  à  $10^{20}/\text{cm}^3$ , c'est-à-dire similaire à celle déterminée pour le binaire  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur un support en inox. En revanche, la mobilité des trous dans le cas du tellure d'antimoine est plus faible que celle des électrons.

#### b. Sur or

Dans le but d'évaluer l'importance du support sur les propriétés thermoélectriques, une synthèse a été réalisée à  $-0,17 \text{ V/ECS}$  sur une plaque de verre recouverte de  $50 \text{ nm}$  d'or. Les résultats thermoélectriques après recuit sont présentés dans le *Tableau 18*.

	$\text{Sb}_{2,11}\text{Te}_{2,89}$
Coefficient Seebeck $\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	40
Résistivité électrique $\rho$ ( $\mu\Omega.\text{m}$ )	6
Facteur de puissance $\alpha^2/\rho$ ( $\mu\text{W/K}^2.\text{m}$ )	266,7
Concentration en porteurs de charges $N$ ( $/\text{cm}^3$ )	$6,8.10^{19}$
Mobilité des porteurs $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	160,4

*Tableau 18 : Valeurs thermoélectriques obtenues pour le composé  $\text{Sb}_{2,11}\text{Te}_{2,89}$  électrodéposé à  $-0,17 \text{ V/ECS}$  sur or après un recuit d'une heure à  $480^\circ\text{C}$  –  $[\text{Sb}] = [\text{Te}] = 10^2 \text{ M}$ .*

Après un recuit effectué à  $480^\circ\text{C}$  durant 1 heure, les résultats obtenus concernant le coefficient Seebeck permettent d'obtenir des valeurs de l'ordre de  $40 \mu\text{V/K}$ , donc inférieures à celles obtenues sur inox à  $200^\circ\text{C}$ . De plus, la valeur de la résistivité électrique est très faible par

rapport à celles observées pour un support en inox. Ainsi, le facteur de puissance résultant est de l'ordre de  $267 \mu\text{W}/\text{K}^2.\text{m}$ .

La concentration en porteurs de charges est du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment, contrairement à la mobilité des porteurs qui est beaucoup plus élevée sur or que sur inox.

### c. Conclusion partielle

Les propriétés thermoélectriques de composés de type  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , électrodéposés sur inox et sur or, ont été déterminées et leur conductivité est de type p avant et après recuit.

Le caractère amorphe du tellure d'antimoine ne permet pas d'atteindre des valeurs telles que le coefficient Seebeck ou la résistivité électrique sans une recristallisation. Après recuit, les valeurs de  $\alpha$  obtenues sont meilleures sur inox que sur or, contrairement à la résistivité électrique. Comparativement, le facteur de puissance le plus élevé est observé pour des films déposés sur or et il en est de même pour la mobilité des porteurs de charges.

## **B. Etude du système ternaire Bismuth – Antimoine - Tellure**

### **1. Cas de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$**

Des propriétés thermoélectriques optimales ont été définies pour des composés de stoechiométrie  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  de type p [3].

Une synthèse en mode potentiostatique continu a été réalisée à  $-0,17 \text{ V}/\text{ECS}$ , à partir d'une solution de rapports  $([\text{Sb}]+[\text{Bi}])/[\text{Te}] = 1$  et  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$ , dans le but d'électrodéposer un film à cette stoechiométrie et de le caractériser du point de vue thermoélectrique.

Ainsi, les résultats concernant le composé  $\text{Bi}_{0,54}\text{Sb}_{1,49}\text{Te}_{2,97}$  sont présentés dans le *Tableau 19*. Le coefficient Seebeck et la concentration en porteurs de charges indiquent que le ternaire étudié présente une conductivité de type n, contrairement à ce qui était attendu. En outre, la résistivité électrique est très élevée, certainement due à la morphologie pulvérulente du dépôt. En effet, il semble que cet aspect pulvérulent induise une forte concentration en joint de grain qui

entraîne une résistivité élevée. Cette forte valeur de  $\rho$  influe sur le power factor qui devient alors inférieur à  $1 \mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ .

	Avant recuit	Après recuit 1h à 200°C
Coefficient Seebeck $\alpha$ ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	-66	155
Résistivité électrique $\rho$ ( $\mu\Omega\cdot\text{m}$ )	6378	1128
Facteur de puissance $\alpha^2/\rho$ ( $\mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ )	0,7	21,3
Concentration en porteurs de charges N ( $/\text{cm}^3$ )	$-6,1\cdot 10^{19}$	$1,9\cdot 10^{19}$
Mobilité des porteurs $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	4,0	16,9

*Tableau 19 : Valeurs thermoélectriques obtenues pour le composé  $\text{Bi}_{0,54}\text{Sb}_{1,49}\text{Te}_{2,97}$  électrodéposé à  $-0,17 \text{ V}/\text{ECS}$  sur inox, avant et après un recuit d'une heure à  $200^\circ\text{C}$  –  $([\text{Sb}]+[\text{Bi}])/[\text{Te}] = 1$ ,  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$ ,  $[\text{Te}]=10^{-2} \text{ M}$ .*

Le même recuit d'une heure à  $200^\circ\text{C}$  a été effectué pour le ternaire Bi-Sb-Te et les résultats sont présentés dans le *Tableau 19*.

Dans ce cas, le composé considéré voit sa conductivité passer du type n au type p, comme l'indique le signe positif du coefficient Seebeck et de la concentration en porteurs de charges. Le coefficient  $\alpha$  atteint une valeur de  $155 \mu\text{V}/\text{K}$ , tandis que la résistivité électrique décroît jusqu'à  $1128 \mu\Omega\cdot\text{m}$ . Ainsi, le facteur de puissance résultant est de  $21,3 \mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ . Enfin, la concentration en porteurs de charges est du même ordre de grandeur que celle mesurée pour le tellure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , contrairement à la mobilité des porteurs qui est plus importante.

Dans le cas du composé ternaire étudié, un changement de conductivité est observé après un recuit d'une heure à  $200^\circ\text{C}$ , sous atmosphère contrôlée d'argon. Dans le but d'optimiser ces résultats, l'influence du recuit a été étudiée.

## 2. Influence du recuit

Les mesures du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique sont réalisées sur des composés de type  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  dans le but de déterminer la durée et la température de recuit correspondant aux meilleures propriétés thermoélectriques.

L'influence de la température de recuit sur le coefficient Seebeck est présentée sur la Figure 54a, pour différents temps de recuit. Le coefficient  $\alpha$  augmente lorsque la température de recuit passe de 150 à 250°C. La valeur maximale observée est obtenue pour une température de 250°C durant 60 minutes, et est proche de 170  $\mu\text{V}/\text{K}$ .

La Figure 54b représente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température, pour des films de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La valeur de  $\rho$  ne cesse de décroître quand la température de recuit augmente. La résistivité électrique optimale est de l'ordre de 450  $\mu\Omega\cdot\text{m}$ , et est obtenue pour des conditions similaires au meilleur résultat du coefficient Seebeck, c'est-à-dire après 60 minutes de recuit à 250°C.

Ainsi, les conditions optimales de recuit, caractérisées par une température de 250°C et une durée de 60 minutes, permettent d'obtenir des propriétés thermoélectriques pour le ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  conduisant à un facteur de puissance de 65  $\mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ .

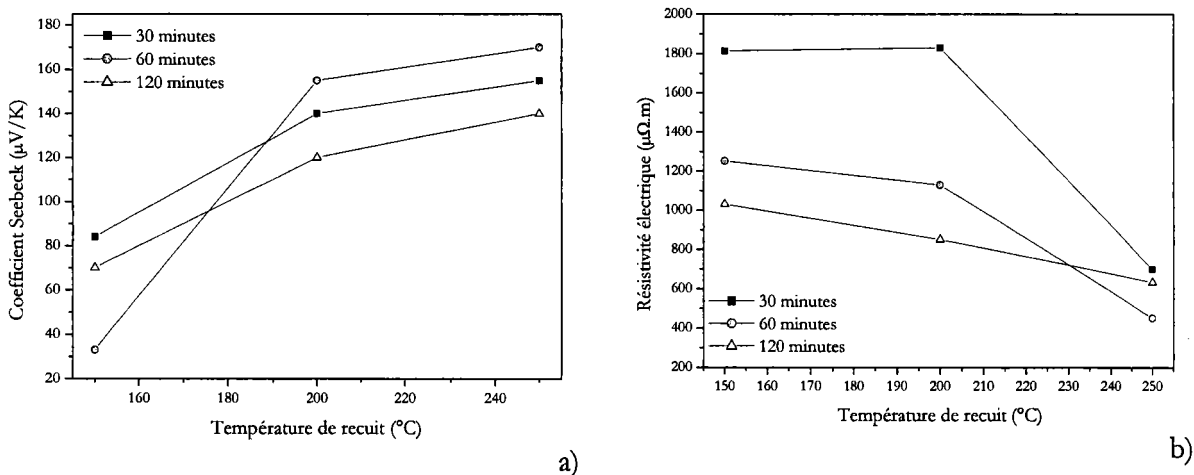


Figure 54 : Evolution des propriétés thermoélectriques de composés électrodéposés  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  en fonction de la température et de la durée d'un recuit réalisé sous argon –  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$ ,  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$ ,  $E = -0,17 \text{ V}/\text{ECS}$ ,  $[\text{Te}] = 10^2 \text{ M}$  – a) Coefficient Seebeck  $\alpha$ , b) Résistivité électrique  $\rho$ .

Au-delà d'une température de 250°C, la résine sur laquelle se trouve le dépôt, après avoir été décollé du support en inox, se fissure et ne permet plus des mesures de coefficient Seebeck et de résistivité électrique.

### 3. Influence de la composition du film

Une étude de la stoechiométrie réalisée précédemment (Figure 40) a mis en évidence la possibilité d'atteindre toutes les stoechiométries  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  de la solution solide, à partir d'un potentiel de dépôt de  $-0,17 \text{ V/ECS}$ , en faisant varier le rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  dans la solution.

Les évolutions du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique en fonction du pourcentage de bismuth dans le film ont donc été étudiées, dans le but de déterminer la conductivité des différents composés ainsi que la composition correspondant aux meilleures propriétés avant et après recuit.

#### a. Evolution du coefficient Seebeck

L'influence de la composition des films sur l'évolution du coefficient Seebeck  $\alpha$  est reportée sur la Figure 55. Il apparaît que les matériaux  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  passent d'une conductivité de type n à p pour un pourcentage de bismuth dans le film d'environ 5%, le type n étant observé pour des pourcentages en bismuth plus importants que cette valeur. En effet, lorsque la stoechiométrie se rapproche du composé binaire  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , la conductivité du ternaire devient de type p.

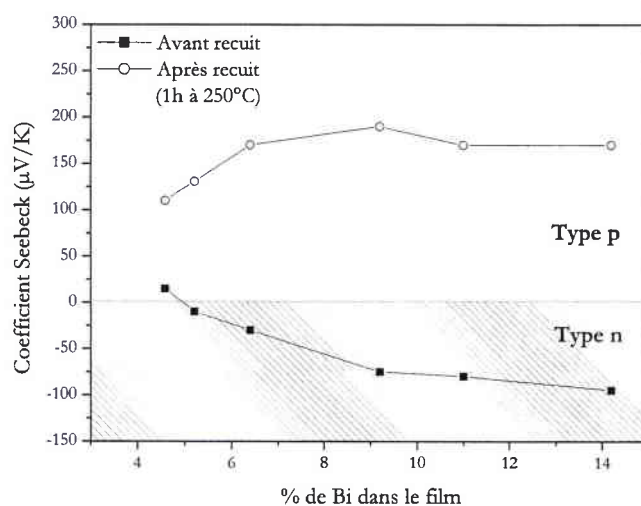


Figure 55 : Evolution du coefficient Seebeck  $\alpha$  de composés électrodéposés  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  en fonction du pourcentage de bismuth dans la film –  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$ ,  $E = -0,17 \text{ V/ECS}$ ,  $[\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$ .

Un recuit aux conditions optimales déterminées précédemment, soit à 250°C durant 1 heure, est réalisé sur ces composés ternaires. Les résultats montrent que le coefficient Seebeck est positif, quelle que soit la composition du film, ce qui est caractéristique des matériaux de type p. Une valeur maximale du coefficient  $\alpha$  de 190  $\mu\text{V}/\text{K}$  est observée pour un pourcentage de bismuth dans le film d'environ 9%, soit pour une stoechiométrie de  $\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{1,55}\text{Te}_3$ .

### b. Evolution de la résistivité électrique

La Figure 56 représente l'évolution de la résistivité électrique  $\rho$  en fonction de la composition du film.

Les films possédant un important pourcentage atomique d'antimoine présentent une résistivité élevée de l'ordre de 35000  $\mu\Omega\cdot\text{m}$ . La grande valeur de  $\rho$  obtenue pour un dépôt de stoechiométrie proche de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  confirme l'impossibilité de mesure observée lors de l'étude du tellure d'antimoine. Quand le pourcentage en antimoine diminue, une grande décroissance est également observée pour la résistivité électrique, qui reste cependant à un niveau élevé, de l'ordre de 5000  $\mu\Omega\cdot\text{m}$ .

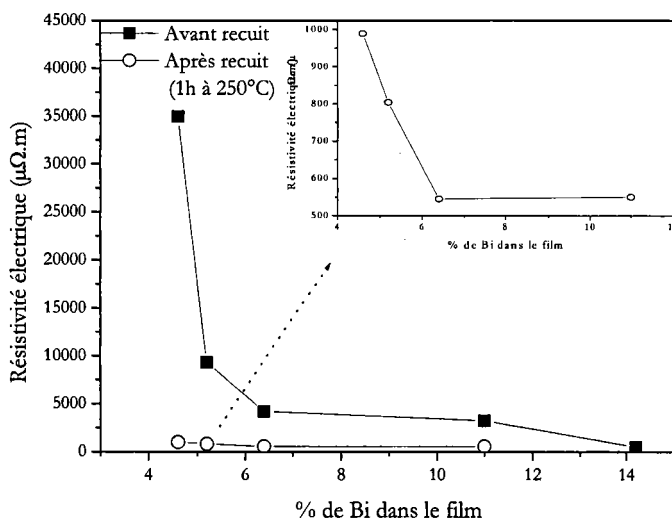


Figure 56 : Evolution de la résistivité électrique  $\rho$  de composés électrodéposés  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  en fonction du pourcentage de bismuth dans le film –  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1$ ,  $E = -0,17 \text{ V}/\text{ECS}$ ,  $[\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$ .

Après recuit, la valeur de  $\rho$ , pour un fort pourcentage en antimoine dans le film, diminue fortement jusqu'à 1000  $\mu\Omega\cdot\text{m}$ . Une résistivité minimale est obtenue pour un pourcentage atomique de bismuth dans le film compris entre 6 et 11%, avec une valeur d'environ 550  $\mu\Omega\cdot\text{m}$ .



### **C. Conclusion partielle**

Les composés binaires de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , ainsi que les composés ternaires  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ont été caractérisés du point de vue de leurs propriétés thermoélectriques, pour une électrodéposition réalisée en mode potentiostatique continu en milieu perchlorique (1 M), tartrique (0,1 M).

Le tellure de bismuth a été étudié pour une stoechiométrie présentant un excès de bismuth, et les résultats obtenus, avant et après recuit, indiquent qu'il s'agit de composés de type n. Les propriétés thermoélectriques des films obtenues sur inox sont optimisées après un recuit d'une heure à 200°C. En outre, les composés électrodéposés sur or permettent un recuit plus important, et ainsi améliorent d'autant plus le coefficient Seebeck et la résistivité électrique.

Concernant le tellure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , les mesures thermoélectriques n'ont pu être obtenues sans recuit, étant donné le caractère fortement amorphe des films. La conductivité déterminée après recuit indique qu'il s'agit de composés de type p, présentant une résistivité électrique plus importante que pour des films de type n. La même optimisation des valeurs thermoélectriques est observée lorsque  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  est déposé sur or plutôt que sur inox.

Enfin, les composés ternaires  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ont été caractérisés et il a été mis en évidence que la composition des films déterminait leur conductivité. Pour une composition riche en antimoine, une conductivité de type p est mesurée. Après un recuit, tous les alliages ternaires présentent une conductivité de type p, et un facteur de puissance optimal de  $65 \mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$  a été calculé pour une stoechiométrie de  $\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{1,55}\text{Te}_3$ .

### **IV. Optimisation de l'aspect des films électrodéposés**

La synthèse potentiostatique en mode continu, réalisée à partir du système ternaire Bi-Sb-Te, a conduit à l'obtention de composés  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ .

Cependant, ces films présentent un aspect pulvérulent, à croissance dendritique et inhomogène (*Figure 44a*). Différentes études ont été menées dans le but d'optimiser la morphologie des composés électrodéposés, pouvant par la suite conduire à une amélioration de leurs propriétés thermoélectriques.

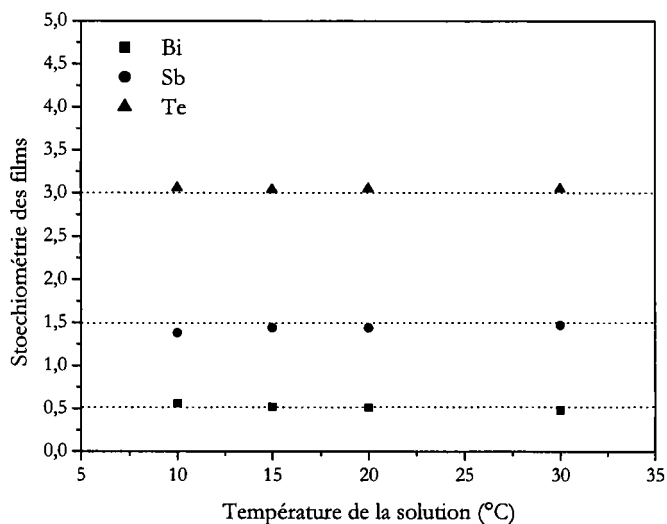
Les dépôts utilisés lors de ces études complémentaires ont été réalisés dans les conditions de synthèse optimales pour l'obtention de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , c'est-à-dire avec une solution de rapports  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$  et  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$ , à un potentiel de dépôt de  $-0,17 \text{ V/ECS}$ .

## A. Influence de la température de la solution électrolytique

Lors des études précédentes, les synthèses étaient réalisées à température ambiante. Dans le but de connaître l'influence de cette température sur la morphologie des films, des synthèses en cellule thermostatée ont été réalisées à des températures inférieures et supérieures à celle-ci.

### 1. Synthèse en mode potentiostatique

L'évolution de la stoechiométrie des films en fonction de la température de la solution d'électrodéposition est présentée sur la *Figure 57*, pour une gamme de température comprise entre 10 et 30°C. Cette étude potentiostatique vient confirmer l'électrodéposition d'un composé de type  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , quelle que soit la température de la solution. Cependant, visuellement, aucune amélioration ne semble évidente dans cette courte gamme de température.

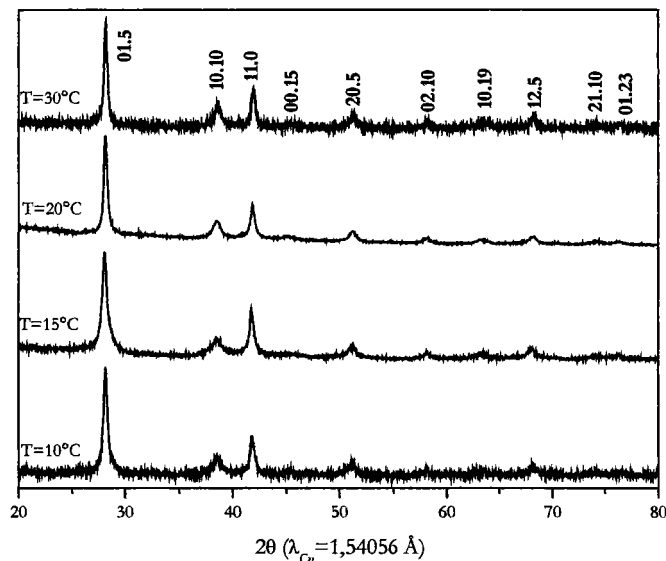


*Figure 57 :* Evolution de la stoechiométrie de composés  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  électrodéposés en fonction de la température de la solution –  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$ ,  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$ ,  $[\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $E = -0,17 \text{ V/ECS}$ .

## 2. Etude cristallographique

L'analyse par diffraction des rayons X réalisée pour des composés obtenus à différentes températures de solution montre une structure cristalline conforme à la maille hexagonale du tellurure de bismuth et d'antimoine  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Toutes les raies des spectres ont été indexées à partir de la fiche théorique du ternaire.

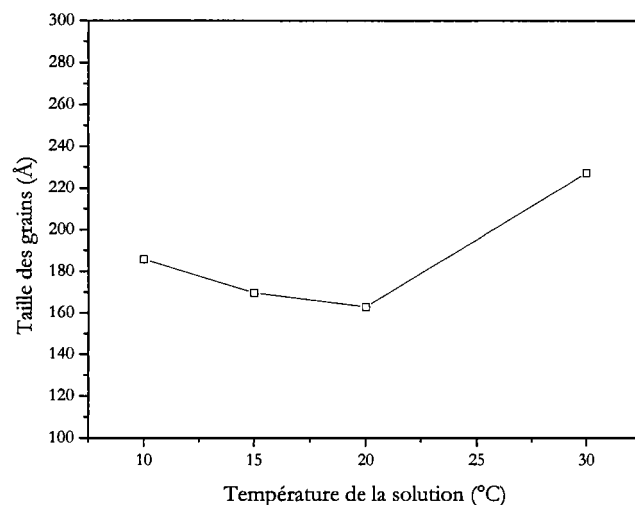
Il apparaît que la température de l'électrolyte ne semble pas influencer la cristallinité ni l'orientation des grains.



*Figure 58 : Clichés de diffraction de composés  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  électrodéposés à  $E = -0,17 \text{ V/ECS}$ , pour différentes températures de solution -  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1 - [\text{Sb}] / [\text{Bi}] = 3 - [\text{Te}] = 10^2 \text{ M}$ .*

La détermination de la taille des grains des composés électrodéposés à différentes températures de solutions a été réalisée et les résultats sont présentés sur la *Figure 59*.

Pour des températures de solution inférieures ou égales à 20°C, la taille des grains varie très peu entre 160 et 190 Å. En revanche, pour un film obtenu à partir d'une solution à 30°C, la taille des grains augmente et atteint une valeur de 230 Å.



*Figure 59 : Evolution de la taille des grains de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés à  $E=-0,17 V/ECS$ , en fonction de la température de la solution -  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 3 - [Te] = 10^{-2} M$ .*

### **3. Conclusion partielle**

L'influence de la température de la solution électrolytique sur la morphologie des films n'a pas été mise en évidence car aucune variation de composition n'est observée. De même, les spectres obtenus par diffraction des rayons X confirment la formation de  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . Une détermination de la taille des grains a permis d'observer une valeur de 230 Å pour le dépôt réalisé à la température la plus élevée. Les dépôts sont toujours pulvérulents et ne présentent pas d'amélioration visuelle notable.

### **B. Influence du support**

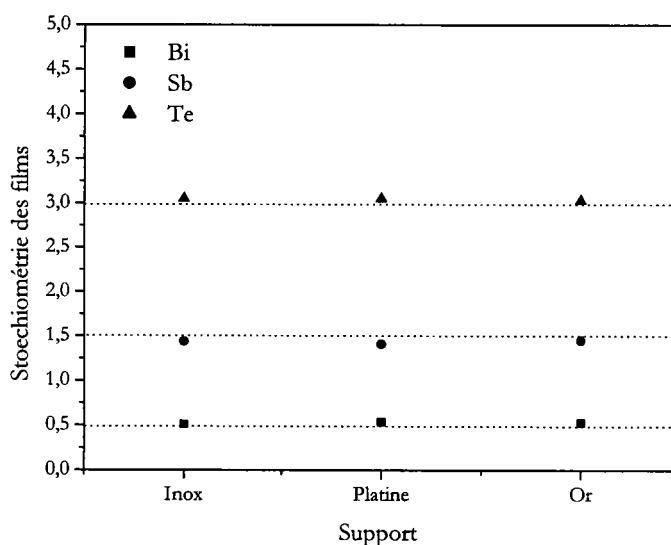
Le principe de l'électrodéposition impose d'utiliser un support initial conducteur sans réactivité chimique avec le solvant et sans réactivité électrochimique prononcée. Excepté pour les mesures thermoélectriques réalisées précédemment, toutes les études ont été effectuées sur un disque en inox. De manière à déterminer l'influence du support sur la morphologie du film électrodéposé, des disques en or et en platine ont été envisagés.

## 1. Synthèse en mode potentiostatique

Dans cette étude, les conditions optimales définies précédemment sont conservées et des dépôts sont réalisés à  $-0,17$  V/ECS, à partir d'une solution de rapports  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$  et  $[Sb]/[Bi] = 3$ . L'évolution de la composition du film électrodéposé en fonction du support utilisé est représentée sur la *Figure 60*.

Quel que soit le support envisagé, les composés électrodéposés présentent tous une stoechiométrie proche de  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . Ainsi, il apparaît que la nature du matériau conducteur n'influe pas sur la composition du film.

Visuellement, il semble que le dépôt obtenu sur or soit plus métallique que les films électrodéposés sur platine ou sur inox.



*Figure 60*: Evolution de la stoechiométrie de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés en fonction du support –  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$ ,  $[Sb]/[Bi] = 3$ ,  $[Te] = 10^{-2}$  M,  $E = -0,17$  V/ECS.

## 2. Etude cristallographique

Une étude structurale a été menée sur les dépôts obtenus sur les différents supports envisagés (*Figure 61*). Cette analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur scotch pour le dépôt obtenu sur inox, et sur or et platine pour les deux autres films. Ainsi, certains pics de ces supports apparaissent sur les clichés, ce qui nous a permis d'effectuer une calibration interne pour ces échantillons.

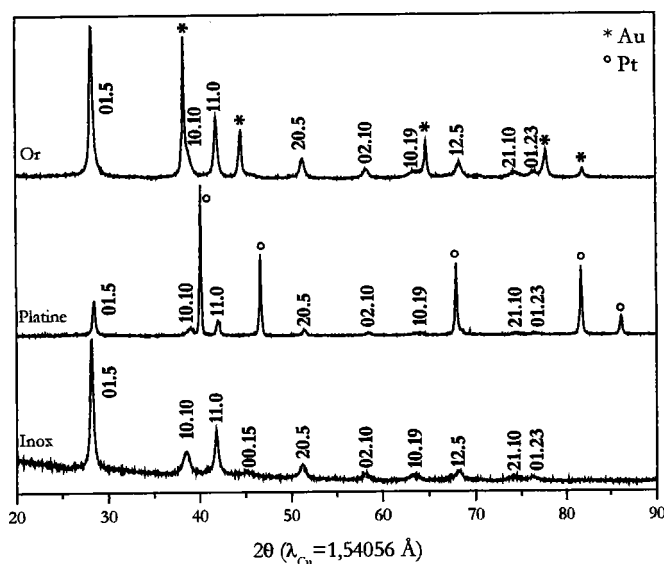


Figure 61 : Clichés de diffraction de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés à  $E = -0,17$  V/ECS, pour différents supports -  $([Bi] + [Sb]) / [Te] = 1 - [Sb] / [Bi] = 3 - [Te] = 10^{-2}$  M.

Les clichés ont été indexés à partir des paramètres de maille théoriques du tellure de bismuth et d'antimoine  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . Cependant, les spectres obtenus démontrent une meilleure cristallisation pour le ternaire électrodéposé sur or plutôt que sur platine. En effet, les pics des films obtenus sur or sont plus fins et mieux définis. L'inox entraîne, quant à lui, la formation d'un dépôt assez mal cristallisé, ce qui est confirmé par l'évolution de la taille des grains (Tableau 20).

Nature du support	Taille des grains (Å)
Inox	163
Platine	22
Or	234

Tableau 20 : Evolution de la taille des grains de composés  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  électrodéposés en fonction de la nature du support -  $([Bi] + [Sb]) / [Te] = 1 - [Sb] / [Bi] = 3 - E = -0,17$  V/ECS -  $[Te] = 10^{-2}$  M.

## V. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la synthèse électrochimique de composés  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  en mode potentiostatique continu, en milieu acide perchlorique (1 M), acide tartrique (0,1 M).

Dans une première partie, les systèmes binaires bismuth – tellure et antimoine –tellure ont été étudiés de manière à obtenir par électrodéposition les composés  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Concernant le tellure de bismuth, il a été montré que des potentiels faiblement cathodiques favorisaient une augmentation en tellure dans le film. Cette augmentation est à relier à l'apparition d'une orientation préférentielle selon le plan (110) observée sur les clichés de diffraction, ainsi qu'à une diminution des paramètres de maille.

L'étude menée sur le système antimoine – tellure a permis de définir un rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  égal à 1 optimal pour l'obtention du tellure d'antimoine, sur une gamme de potentiels allant de  $-0,11$  à  $-0,25$  V/ECS. Le caractère amorphe de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  électrodéposé a été mise en évidence, et un recuit a été nécessaire pour le cristalliser.

Les paramètres de synthèse électrochimique du ternaire  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ont été définis dans la seconde partie de ce chapitre.

Le premier volet concernait l'électrodéposition en mode potentiostatique, et cette étude a été réalisée en faisant successivement varier les rapports  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  et  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  dans la solution. Ainsi, il a été possible d'atteindre toutes les stoechiométries possibles du ternaire, en jouant sur  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$ . Enfin, le pourcentage croissant d'antimoine dans le film a pour effet de diminuer les valeurs des paramètres de maille et de la taille des grains.

Les rapports optimaux permettant la formation de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  ont ainsi été définis. Des synthèses réalisées sur une large gamme de potentiels ont montré que des valeurs faiblement cathodiques entraînaient un excès de tellure et ne permettaient pas l'obtention d'antimoine dans le film, tandis que des potentiels situés entre  $-0,15$  et  $-0,3$  V/ECS aboutissaient à des composés de stoechiométrie  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

Le second volet a été consacré à la synthèse en mode galvanostatique. Cependant, des problèmes de reproductibilité sont apparus, ne conduisant pas aux mêmes valeurs de composition malgré des conditions de dépôts identiques.

La troisième partie de ce chapitre a été consacrée à la détermination des propriétés thermoélectriques des différents composés électrodéposés en mode potentiostatique continu.

Le composé binaire  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a été étudié pour une stoechiométrie présentant un excès de bismuth et la conductivité obtenue est de type n. Les valeurs du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique augmentent après recuit, et présentent des valeurs optimales pour des dépôts réalisés sur or.

Le tellurure d'antimoine, du fait de son caractère amorphe, n'a pu être caractérisé sans recuit du point de vue thermoélectrique. La détermination de la conductivité, après recuit, a permis de définir un type p. Enfin, la même optimisation des valeurs thermoélectriques a été observée lorsque le support est de l'or.

Concernant le ternaire  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , il a été montré que la composition des films déterminait leur conductivité, qui était de type p pour un fort pourcentage en antimoine. Un recuit réalisé sur ces dépôts a permis une amélioration du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique, aboutissant à un power factor optimal de  $65 \mu\text{W}/\text{K}^2.\text{m}$ .

La dernière partie de ce chapitre était consacrée à une optimisation de la morphologie des films. L'influence de la température de la solution électrolytique a tout d'abord été envisagée, suivie d'une étude sur le type de support employé. Seule l'utilisation d'un support en or a permis d'observer une légère amélioration de l'aspect des films.

De manière à poursuivre cette optimisation des films  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  électrodéposés en milieu perchlorique (1 M), tartrique (0,1 M), notre étude s'est dirigée vers une nouvelle voie de synthèse électrochimique basée sur le mode pulsé.



## CHAPITRE 5

*Synthèse de  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  en  
régime pulsé*

La synthèse électrochimique en régime pulsé a été envisagée dans ce chapitre dans le but d'obtenir des films minces de bonne qualité thermoélectrique et présentant la stoechiométrie souhaitée de tellure de bismuth et d'antimoine.

La première partie de ce chapitre est consacrée au principe des régimes pulsés, ainsi qu'à un rapide état de l'art de cette nouvelle voie de synthèse.

Une analyse des comportements électrochimiques de solutions contenant les trois espèces bismuth, antimoine et tellure est réalisée par voltampérométrie en régime pulsé dans une seconde partie.

La troisième partie concerne plus particulièrement la définition des conditions de synthèse optimales de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  sur un support en inox. L'optimisation de la morphologie et des propriétés thermoélectriques des films électrodéposés est également envisagée en fonction du mode de synthèse.

Enfin, une possible optimisation de la morphologie et des propriétés des films ternaires est étudiée dans la dernière partie en envisageant un nouveau support en verre recouvert d'une fine couche d'or.

## I. Electrodéposition en régime pulsé

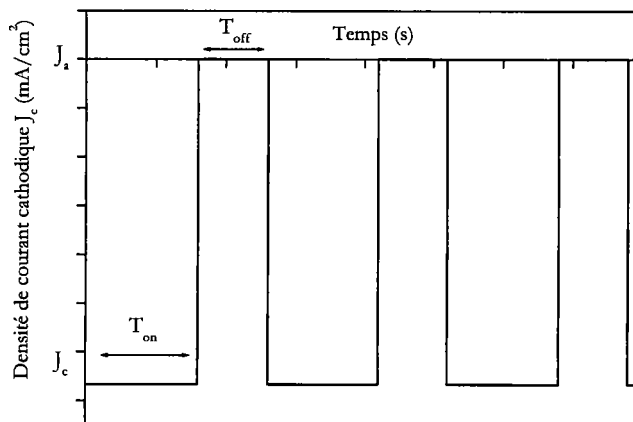
### A. Principe

Parmi la grande variété de techniques de synthèse électrochimique existantes, l'électrodéposition en régime pulsé est de plus en plus étudiée pour obtenir des semi-conducteurs présentant de meilleures qualités. En effet, l'utilisation de cette technique est souvent signalée comme susceptible d'améliorer la qualité structurale des dépôts, d'optimiser les propriétés mécaniques et physiques des films et d'augmenter la vitesse de déposition [119].

Contrairement à la synthèse en mode continu, où seuls le potentiel et la densité de courant cathodiques sont modulables, l'électrodéposition en mode pulsé offre un nombre plus élevé de paramètres à étudier, et donc à optimiser.

La *Figure 62* représente la forme la plus simple de régime électrique pulsé, pour laquelle une densité de courant cathodique  $J_c$  est imposée pendant un temps  $T_{\text{on}}$  appelé temps de pulse cathodique. Le circuit est ensuite ouvert pendant le temps  $T_{\text{off}}$ , ce qui constitue une pause à une

densité de courant imposée  $J_a$  nulle. Dans ce cas, le régime pulsé se caractérise par trois paramètres indépendants :  $J_c$ ,  $T_{on}$  et  $T_{off}$ .



*Figure 62 : Tracé théorique d'une synthèse électrochimique en régime pulsé simple.*

Il est à noter qu'il existe également une synthèse par inversion périodique pour laquelle une densité de courant anodique est imposée. Enfin, un régime pulsé avec inversion, puis interruption de la densité de courant se caractérise par l'association d'une densité de courant anodique et d'un temps de pause à circuit ouvert.

La synthèse électrochimique en régime pulsé mise en œuvre dans ce chapitre va se baser sur la forme la plus simple représentée par la *Figure 62*, où seuls les paramètres  $J_c$ ,  $T_{on}$  et  $T_{off}$  seront moduler,  $J_a$  étant fixé à 0 mA/cm<sup>2</sup>.

## **B. Etat de l'art**

La mise en œuvre d'un régime pulsé nécessite au préalable la définition du but recherché et la connaissance des raisons pour lesquelles le régime continu est insuffisant. Ainsi, les améliorations escomptées des caractéristiques des dépôts peuvent être corrélées au choix des régimes pulsés correspondants.

Les modifications morphologiques et structurales sont les effets les plus connus des régimes pulsés et portent principalement sur l'uniformité d'aspect et d'épaisseur des dépôts, mais également sur leur structure cristalline.

Ainsi, Morris et al. [81] ont observé une meilleure adhérence au substrat et une optimisation de l'uniformité des dépôts de tellure de cadmium CdTe. En effet, le temps de pause  $T_{off}$ , au cours duquel le circuit est ouvert, permet un réapprovisionnement de la couche de diffusion en espèces électroactives, diminuant la tendance à une croissance dendritique.

En outre, des analyses menées sur des composés de type ZnS [121] et SnS [122] obtenus en régime pulsé mettent en évidence des films hautement orientés et présentant une très bonne structure polycristalline. En effet, les fortes densités de courant impulsionnelles facilitent le processus de germination et conduisent à des dépôts à grains très fins.

Outre les améliorations liées à l'aspect des dépôts, ces derniers présentent de meilleures qualités fonctionnelles. Il s'agit notamment des propriétés mécaniques, de la porosité ou de la ductilité, mais aussi des propriétés électriques, de la conductivité ou de la résistance à la corrosion.

Des synthèses électrochimiques en régime pulsé permettant l'obtention de Zn-Mn [123], Pt-Ru [124] ou Ni [125] ont montré que des variations de  $T_{on}$  et  $T_{off}$  agissent essentiellement sur la composition, la morphologie et la porosité des films.

Sharma et al. [82] ont observé l'influence d'une électrodéposition par courants pulsés de films minces de CdTe sur différents paramètres et ont remarqué que les propriétés optiques de ces matériaux étaient optimisées par rapport à une méthode continue. D'autres chalcogénures, tels que des alliages de  $CdSe_xTe_{1-x}$  [83] ont également vu leurs caractéristiques s'améliorer pour un temps de pause  $T_{off}$  assez court.

Enfin, des dépôts de Zn-Ni [126] ont été obtenus en mode continu et pulsé, et il a été mis en évidence une meilleure résistance à la corrosion pour les films pulsés.

Cependant, aucune étude n'a encore montré les avantages du régime pulsé sur les propriétés des matériaux thermoélectriques, et notamment pour les composés de la famille du tellure de bismuth.

La première partie de cette étude va s'intéresser à l'analyse des comportements électrochimiques du système bismuth – antimoine - tellure en mode pulsé, de manière à comprendre les phénomènes résultants des différents paramètres appliqués.

## II. Analyse des comportements électrochimiques

### A. Principe

Une voltampérométrie en mode continu repose sur une exploration initiée à partir d'un potentiel d'équilibre à  $i = 0$  A suivie d'un balayage cathodique. Ainsi, les réactions ayant lieu à l'interface entre la cathode et la solution sont ininterrompues durant tout le temps de l'exploration. Par conséquent, cette région s'appauvrit en espèces électroactives s'il n'y a pas d'apport de matière par diffusion – convection.

La méthode de voltampérométrie en mode pulsé permet d'éviter cet appauvrissement. En effet, le principe repose sur le fait qu'un potentiel est imposé pendant un temps  $T_{on}$ , suivi d'un temps de pause  $T_{off}$  au cours duquel l'électrode est maintenue à un potentiel d'équilibre, appelé potentiel de base  $E_{base}$  (Figure 63). Il y a ainsi réapprovisionnement de l'interface durant ce temps de relaxation.

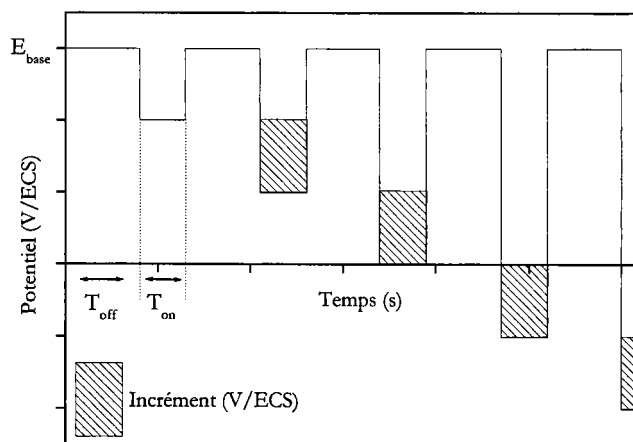


Figure 63 : Tracé théorique d'une voltampérométrie en mode pulsé.

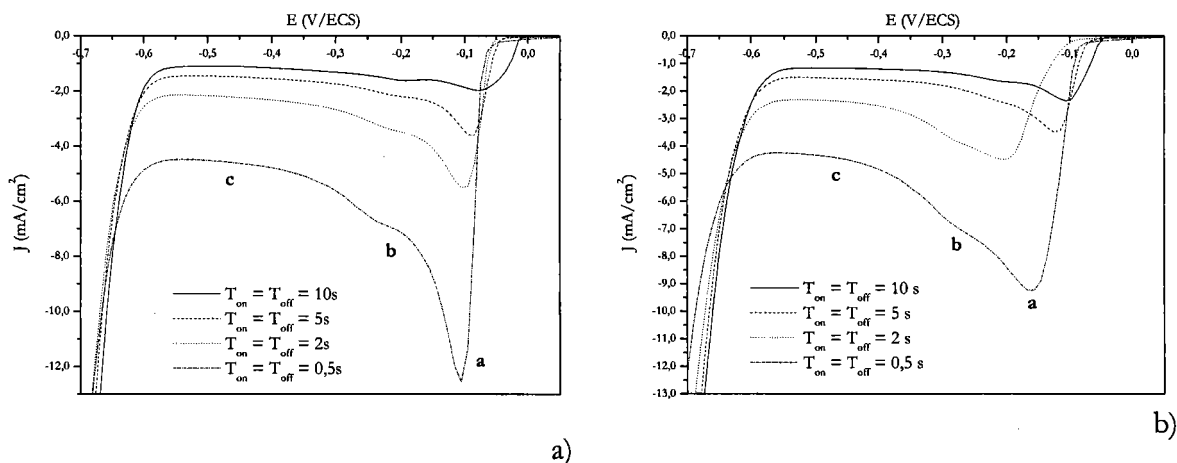
Deux solutions de ternaire bismuth – antimoine – tellure ont été étudiées, définies par le rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$ , et  $[Sb]/[Bi]$  égal à 3 et 8 respectivement. Ce premier rapport de 3 est celui déjà étudié en régime continu, tandis que le second a été fixé à 8 de manière à observer l'influence d'une augmentation en antimoine dans la solution. La valeur de  $E_{base}$  a été choisie comme étant celle du potentiel libre pour lequel  $i = 0$  A, soit  $E_{base} = 0,1$  V/ECS. La vitesse de balayage est représentée par un incrément de potentiel, qui a été fixé à 0,01 V/ECS lors de nos expérimentations.

Les voltampérogrammes ont été obtenus en l'absence de toute convection, c'est-à-dire en régime de diffusion naturelle pure.

## B. Variations des paramètres en mode pulsé

### 1. Influence de la valeur $T_{on} = T_{off}$

Une première étude a été réalisée de manière à observer l'influence de la valeur  $T_{on} = T_{off}$  sur le comportement électrochimique des deux solutions envisagées. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 64.



**Figure 64 :** Comportement électrochimique en fonction de la valeur  $T_{on} = T_{off}$  d'une solution de ternaire de rapport  $([Bi] + [Sb])/[Te] = 1$ , en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M –  $[Te] = 10^{-2}$  M –  $E_{base} = 0,1$  V/ECS,  $\text{Incrément} = 10$  mV, Electrode de travail : Au – a)  $[Sb]/[Bi] = 3$  – b)  $[Sb]/[Bi] = 8$ .

Quelles que soient les valeurs de  $T_{on} = T_{off}$  et du rapport  $[Sb]/[Bi]$  en solution, la courbe présente un premier pic de réduction (a), suivi de deux paliers (b) et (c). Le mur de réduction des protons en hydrogène apparaît vers  $-0,65$  V/ECS. En outre, la densité de courant cathodique devient de plus en plus importante lorsque  $T_{on} = T_{off}$  décroît.

Concernant la solution de rapport  $[Sb]/[Bi] = 3$ , la Figure 64a montre un léger décalage du pic (a) de  $-0,07$  à  $-0,105$  V/ECS lorsque l'égalité  $T_{on} = T_{off}$  décroît, tandis que les paliers (b) et (c) apparaissent à des potentiels plus cathodiques, de l'ordre de  $-0,18$  et  $-0,3$  V/ECS respectivement.

La courbe représentative de la solution de rapport  $[Sb]/[Bi] = 8$  (Figure 64b) met en évidence un décalage du premier pic de réduction, variant de  $-0,1$  à  $-0,2$  V/ECS. En outre, ce pic est moins bien défini que précédemment, et présente une intensité moins importante que pour le rapport de 3, au profit du second palier qui est mieux marqué. Le troisième palier (c) ne varie quasiment pas en fonction du rapport  $[Sb]/[Bi]$ .

Il semble donc que l'intensité du premier pic (a) diminue lorsque la teneur en bismuth dans la solution décroît, tandis que le second palier (b) est mieux défini pour un pourcentage en antimoine dans la solution plus important. Ainsi, le pic (a) concernerait la formation d'un composé Bi-Te, tandis que le palier (b) serait la conséquence de la formation d'un composé contenant de l'antimoine, de type Sb-Te ou Bi-Sb-Te.

Le comportement en réoxydation a été étudié pour les deux solutions à  $T_{on} = T_{off} = 5$  s et les résultats sont présentés sur la Figure 65. L'apparition d'un ensemble de trois pics d'oxydation entre 0,35 et 0,6 V/ECS met en évidence la formation de plusieurs composés.

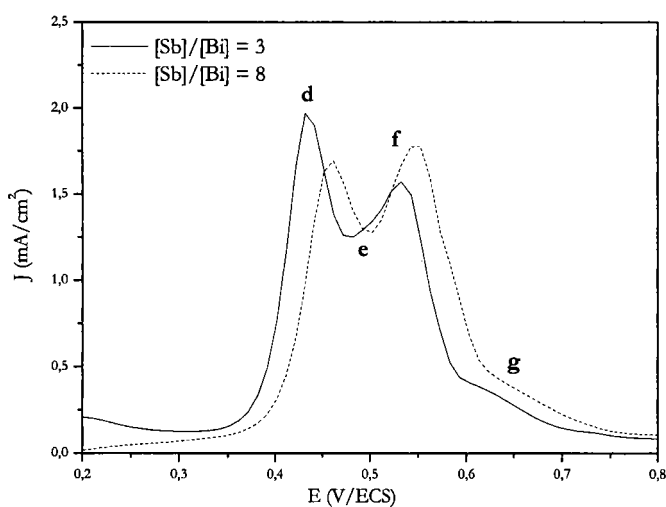


Figure 65 : Comportement électrochimique, après un balayage cathodique, d'une solution ternaire de rapport  $([Bi] + [Sb])/[Te] = 1$ , en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M -  $[Te] = 10^{-2}$  M -  $E_{base} = 0,1$  V/ECS, Incrément = 10 mV, Electrode de travail : Au -  $T_{on} = T_{off} = 5$  s.

Pour la solution de rapport  $[Sb]/[Bi] = 3$ , le premier pic observé (d) apparaît vers 0,43 V/ECS, tandis que les deux suivants, proches l'un de l'autre, sont centrés sur 0,5 (e) et 0,53 V/ECS (f), ce qui est similaire aux résultats obtenus lors de la voltampérométrie en mode continu du chapitre 3. La courbe représentative de la solution de rapport 8 est décalée vers des potentiels plus anodiques mais présente tout de même les trois pics observés précédemment.

Dans les deux cas, un pic mal défini apparaît vers 0,65 V/ECS (g), et semble être caractéristique de l'obtention de l'oxyde  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  définie lors de la voltampérométrie en mode continu.

Concernant l'intensité des pics d'oxydations, le premier (d) est plus important pour un rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  faible, ce qui correspondrait à l'oxydation du tellure de bismuth. En revanche, le second pic (f) augmente lorsque la valeur du rapport est de 8, ce qui résulterait de l'oxydation d'un composé contenant de l'antimoine.

## 2. Influence de la valeur $T_{\text{on}}$

La variation du comportement électrochimique des deux solutions de ternaires envisagées a été étudiée en fonction du temps de pulse cathodique  $T_{\text{on}}$  et les courbes sont présentées sur la Figure 66. Le temps de pause  $T_{\text{off}}$  au cours duquel le potentiel  $E_{\text{base}}$  est appliqué a été fixé à 5 s.

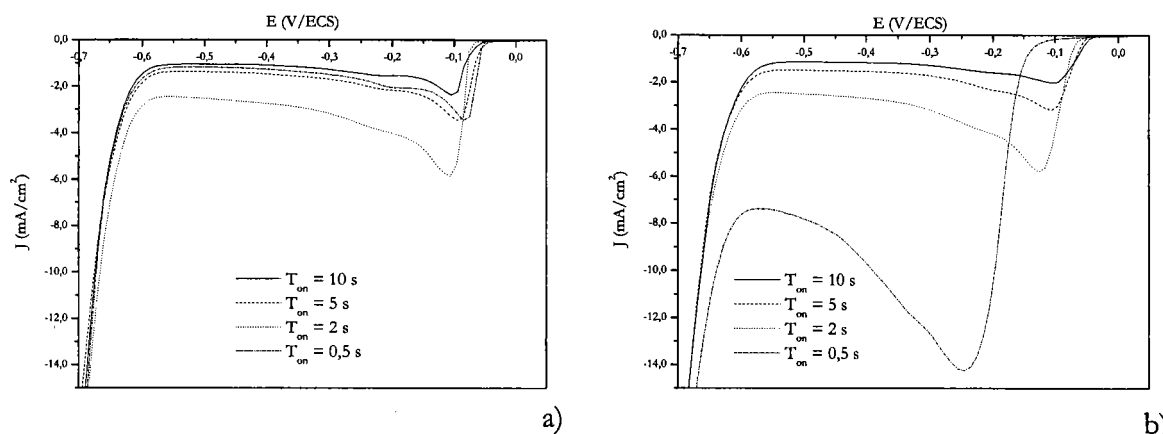


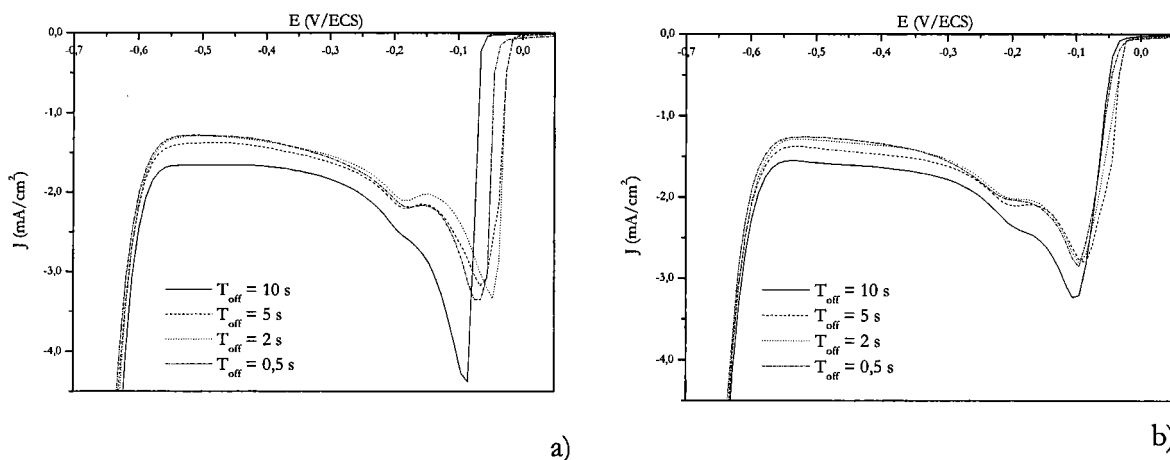
Figure 66 : Comportement électrochimique en fonction de la valeur  $T_{\text{on}}$  d'une solution de ternaire de rapport  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$ , en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M -  $[\text{Te}] = 10^2$  M -  $E_{\text{base}} = 0,1$  V/ECS, Incrément = 10 mV, Electrode de travail : Au -  $T_{\text{off}} = 5$  s - a)  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$  - b)  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$ .

Quel que soit le rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  en solution, la diminution de la valeur  $T_{\text{on}}$  entraîne une augmentation de la densité de courant cathodique, exception faite de la courbe définie pour un rapport de 3, avec  $T_{\text{on}} = 0,5$  s (Figure 66a). Peu de différences sont observées entre les deux rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  et les phénomènes de réduction tendent à s'éloigner vers des potentiels plus cathodiques lorsque la valeur de  $T_{\text{on}}$  diminue.



### 3. Influence de la valeur $T_{off}$

De même que pour le temps de pulse  $T_{on}$ , la variation du comportement électrochimique des solutions de rapport  $[Sb]/[Bi]$  égal à 3 et 8 a été envisagée en fonction du temps de pause  $T_{off}$  et les courbes sont présentées sur la *Figure 67*. Le temps de pulse cathodique  $T_{on}$  a été fixé à 5 s.



*Figure 67* : Comportement électrochimique en fonction de la valeur  $T_{off}$  d'une solution de ternaire de rapport  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$ , en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M –  $[Te] = 10^{-2}$  M –  $E_{base} = 0,1$  V/ECS,  $Incrément = 10$  mV, Electrode de travail : Au –  $T_{on} = 5$  s – a)  $[Sb]/[Bi] = 3$  – b)  $[Sb]/[Bi] = 8$ .

Excepté pour la courbe représentative d'un temps de pause de 10 s, décalée par rapport aux autres, les voltampérogrammes sont quasiment superposables quelle que soit la valeur du temps de pause et pour les deux solutions de ternaire. Il semble donc que  $T_{off}$  n'influe pas sur le comportement électrochimique du ternaire bismuth –antimoine –tellure. Le réapprovisionnement en espèces électroactives à l'interface électrode / solution a donc le temps de s'effectuer.

### C. Conclusion partielle

Des voltampérométries en mode pulsé ont été réalisées de manière à étudier le comportement électrochimique de deux solutions du système ternaire, de rapports  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$ , et  $[Sb]/[Bi] = 3$  et 8 respectivement.

Les courbes  $I = f(E)$  obtenues mettent en évidence la possibilité de former des composés binaires et ternaires à base de bismuth, antimoine et tellure, en modulant le potentiel ou la densité

de courant. En outre, il apparaît que le paramètre de pulse le plus influent soit le temps de pulse cathodique, alors que l'influence du temps de pause  $T_{off}$  est plus limitée.

La suite de ce chapitre va se porter sur la synthèse en mode pulsé du ternaire  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  en milieu perchlorique 1 M, tartrique 0,1 M sur un support en inox.

### **III. Synthèse électrochimique du système Bismuth – Antimoine – Tellure sur inox**

#### **A. Etude d'une solution de rapport $[Sb]/[Bi] = 3$**

Le chapitre précédent nous a permis de définir les rapports entre cations conduisant à l'électrodéposition de  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  en milieu tartrique 0,1 M, perchlorique 1 M. Ainsi, la première étude menée en mode pulsé a été réalisée à partir d'une solution de rapports  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$  et  $[Sb]/[Bi] = 3$ . Excepté pour les études concernant l'influence de l'épaisseur, tous les films ont été déposés avec une épaisseur de 5  $\mu m$ .

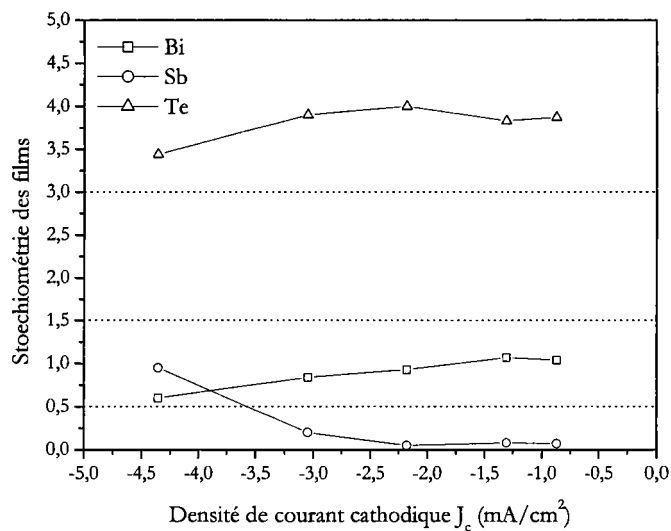
#### **1. Influence de la densité de courant cathodique**

Le premier paramètre envisagé est la densité de courant  $J_c$ . Le temps de pulse cathodique a été arbitrairement fixé à 3 s, tandis que  $T_{off}$  a été choisi égal à 10 s, dans le but de permettre aux valeurs des concentrations des ions à l'interface de se rééquilibrer. La *Figure 68* représente l'évolution de la stoechiométrie des films en fonction de la densité de courant cathodique  $J_c$ .

Pour la gamme étudiée variant de  $-0,75$  à  $-4,5$  mA/cm<sup>2</sup>, les courbes montrent que les pourcentages de bismuth et de tellure augmentent au fur et à mesure que la densité de courant cathodique diminue, contrairement à l'antimoine qui décroît fortement jusqu'à disparaître de la composition du film. Quelle que soit la densité de courant appliquée, la stoechiométrie de  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  n'est jamais atteinte.

En outre, la morphologie des composés électrodéposés passe d'un état pulvérulent pour de fortes densités de courant cathodiques à un aspect métallique pour des valeurs plus faibles. A

partir d'une densité de courant moins cathodique que  $-1,3 \text{ mA/cm}^2$ , les films se décollent du substrat durant la synthèse, ce qui est probablement dû à de fortes tensions internes.



*Figure 68 : Evolution de la stoechiométrie de composés  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  électrodéposés, en fonction de la densité de courant cathodique –  $T_{\text{on}} = 3 \text{ s}$  –  $T_{\text{off}} = 10 \text{ s}$  –  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1 - [\text{Sb}] / [\text{Bi}] = 3 - [\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$ .*

## 2. Influence du temps de pulse cathodique $T_{\text{on}}$

Dans le but d'étudier l'influence du temps  $T_{\text{on}}$  sur la stoechiométrie des films, la densité de courant cathodique a été fixée à  $-2,15 \text{ mA/cm}^2$ . En effet, cette valeur représente une densité de courant pour laquelle le film ne se détache pas du support et n'est pas pulvérulent. Les autres paramètres de pulse ont été maintenus à  $T_{\text{off}} = 10 \text{ s}$  et  $J_a = 0 \text{ mA/cm}^2$ . Les résultats sont présentés sur la *Figure 69*.

Il apparaît que les teneurs en bismuth et tellure dans les films diminuent quand la valeur du temps de pulse cathodique augmente, contrairement à l'antimoine qui augmente fortement. Pour des temps de déposition inférieurs à 3 s, les composés électrodéposés contiennent très peu d'antimoine et se décollent durant la synthèse. En outre, ils présentent un aspect métallique. Quand  $T_{\text{on}}$  est supérieur à 7 s, la stoechiométrie obtenue est proche de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  et les composés possèdent un aspect pulvérulent.

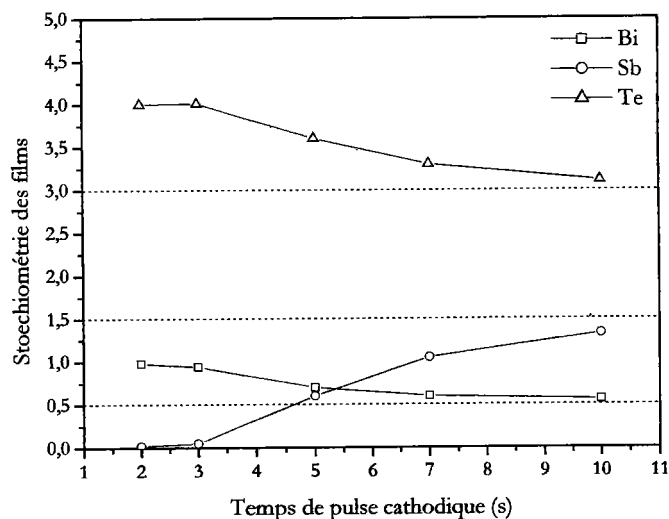


Figure 69 : Evolution de la stoechiométrie de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés, en fonction du temps de pulse cathodique –  $J_c = -2,15 \text{ mA/cm}^2$  –  $T_{off} = 10 \text{ s}$  –  $([Bi] + [Sb]) / [Te] = 1 - [Sb] / [Bi] = 3 - [Te] = 10^2 \text{ M}$ .

### 3. Aspect cristallographique

Une analyse par diffraction des rayons X a été menée sur un film électrodéposé à partir des paramètres de pulse tels que  $T_{on} = 10 \text{ s}$  et  $J_c = -2,15 \text{ mA/cm}^2$ , et présentant une stoechiométrie de  $Bi_{0,56}Sb_{1,33}Te_{3,11}$  (Figure 70).

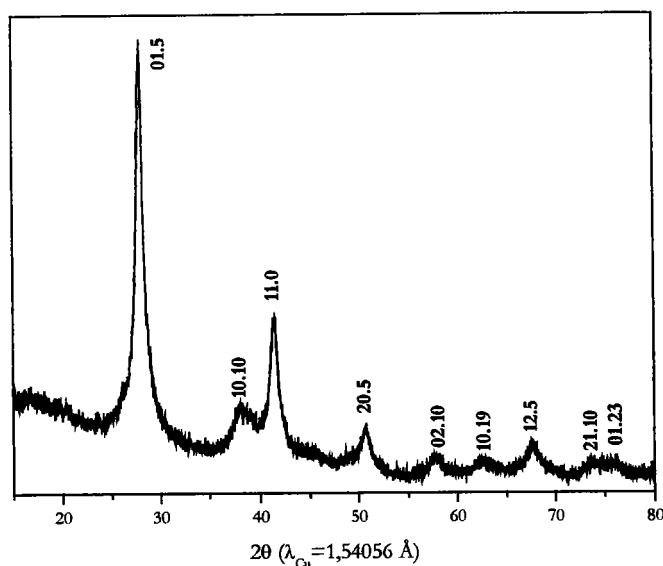


Figure 70 : Cliché de diffraction d'un composé  $Bi_{0,56}Sb_{1,33}Te_{3,11}$  électrodéposé à  $J_c = -2,15 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T_{on} = 10 \text{ s}$ ,  $T_{off} = 10 \text{ s}$  –  $([Bi] + [Sb]) / [Te] = 1 - [Sb] / [Bi] = 3 - [Te] = 10^2 \text{ M}$ .

Le cliché de diffraction montre une structure cristalline conforme à la maille hexagonale de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Cependant, ces pics sont très larges et mal définis.

Les paramètres de maille hexagonale de ce film électrodéposé en mode pulsé ont été calculés et sont représentés dans le *Tableau 21*, de manière à les comparer avec ceux obtenus en mode continu. Les valeurs sont homogènes entre elles, et les écarts sont à attribuer aux différences de stoechiométrie.

	Valeurs bibliographiques $\text{Bi}_{0,50}\text{Sb}_{1,50}\text{Te}_3$	Mode continu $\text{Bi}_{0,56}\text{Sb}_{1,43}\text{Te}_{3,01}$	Mode pulsé $\text{Bi}_{0,56}\text{Sb}_{1,33}\text{Te}_{3,11}$
Paramètre $a_h$ (Å)	4,2842	4,30(1)	4,32(1)
Paramètre $c_h$ (Å)	30,5239	30,34(4)	30,48(8)
Valeur $c_h/a_h$	7,13	7,06	7,06

*Tableau 21 : Comparaison des paramètres de maille et de la taille des grains de composés  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  électrodéposés en mode continu et pulsé –  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1 - [\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3 - [\text{Te}] = 10^2 \text{ M}$ .*

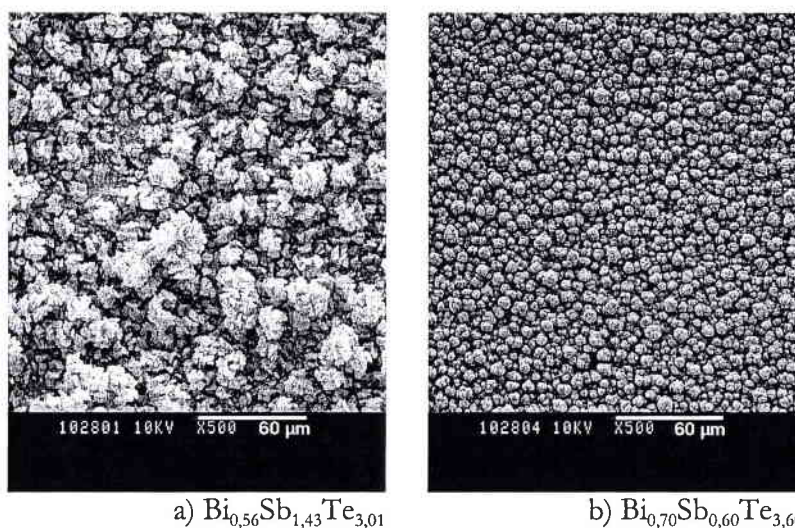
#### 4. Morphologie

Des observations de la surface des films ont été réalisées par microscopie électronique à balayage, et la *Figure 71* est représentative de l'influence du type de synthèse électrochimique sur l'aspect du film.

Lors de la synthèse en mode pulsé, pour un temps de pulse cathodique de 5 s, les composés électrodéposés présentent une morphologie nettement moins perturbée que dans le cas du mode continu. En effet, la croissance n'est plus dendritique, mais se présente sous forme de grains de petite taille, de dimensions assez régulière.

La mesure de la rugosité par microscopie interférométrique confirme ce résultat et voit sa valeur passer de 8,61  $\mu\text{m}$  lors de la synthèse potentiostatique continu à 2,24  $\mu\text{m}$  en mode pulsé, ce qui reste toutefois une valeur élevée.

La synthèse en courant pulsé permet donc d'optimiser la morphologie des films. Mais, cette amélioration de la rugosité est accompagnée d'une diminution de la teneur en antimoine dans le composé. En effet, la stoechiométrie du composé présenté (*Figure 71b*) est  $\text{Bi}_{0,70}\text{Sb}_{0,60}\text{Te}_{3,60}$ .



*Figure 71 : Représentation de la morphologie des films électrodéposés en fonction du mode de synthèse -  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 3 - [Te] = 10^2 M$  - a) Mode continu,  $E = -0,17 V/ECS$  - b) Mode pulsé,  $T_{on} = 5 s, J_c = -2,15 mA/cm^2$ .*

## 5. Conclusion partielle

L'évolution de paramètres de pulse conduisant à une stoechiométrie de type  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  a été envisagée pour une solution de rapport  $[Sb]/[Bi] = 3$ .

Il a été montré qu'une forte densité de courant cathodique  $J_c$  jouait le même rôle qu'un faible temps de pulse cathodique  $T_{on}$ . En effet, dans les deux cas, les teneurs en bismuth et tellure dans le film diminuent au profit du pourcentage en antimoine. En outre, d'un point de vue morphologique, les films passent d'un aspect métallique à pulvérulent.

Cependant, les composés qui présentent une optimisation de leur morphologie par rapport aux films obtenus en mode continu possèdent une stoechiométrie déficitaire en antimoine par rapport à la stoechiométrie souhaitée.

Dans le but de se rapprocher de la stoechiométrie de  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ , le rapport  $[Sb]/[Bi]$  dans la solution a été augmenté.

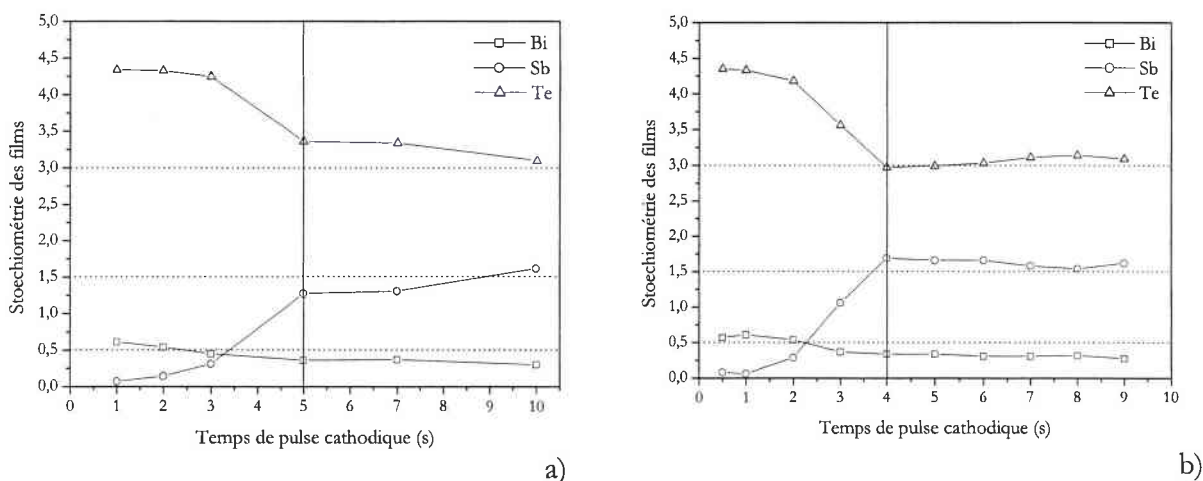
## B. Etude de solutions de rapports $[Sb]/[Bi] = 6$ et $8$

L'optimisation de la stoechiométrie des films électrodéposés en mode pulsé a été envisagée en choisissant deux rapports  $[Sb]/[Bi] = 6$  et  $8$ , supérieurs à celui ayant permis

l'obtention de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  en mode continu. Le rapport  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  a quant à lui été maintenu à 1.

### 1. Influence du temps de dépôt $T_{\text{on}}$

L'influence du temps de dépôt  $T_{\text{on}}$  sur la stoechiométrie des films a été étudiée pour ces deux solutions, et les résultats sont représentés sur la *Figure 72*. Comme précédemment, la densité de courant cathodique  $J_c$  a été fixée à  $-2,15 \text{ mA/cm}^2$  et les autres paramètres sont tels que  $T_{\text{off}} = 5 \text{ s}$  et  $J_a = 0 \text{ mA/cm}^2$ .



*Figure 72 : Evolution de la stoechiométrie de composés  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  électrodéposés, en fonction du temps de pulse cathodique –  $J_c = -2,15 \text{ mA/cm}^2$  –  $T_{\text{off}} = 5 \text{ s}$  –  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$  –  $[\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$  – a)  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 6$  – b)  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$ .*

Dans chaque cas, deux aires distinctes peuvent être observées dont la limite apparaît entre 4 et 5 s. Pour de brefs temps de déposition, les stoechiométries des films présentent une forte teneur en tellure, et un faible pourcentage en antimoine. Quand  $T_{\text{on}}$  augmente, la teneur en tellure diminue rapidement jusqu'à atteindre une valeur proche de 3, et la teneur en bismuth décroît faiblement, et ce, en faveur de la stoechiométrie en antimoine.

Ce phénomène est observé tout particulièrement dans le cas du rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$  (*Figure 72b*). Pour des temps de pulse cathodique supérieurs ou égaux à 4 s, la stoechiométrie est voisine de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , et reste constante quelle que soit la valeur de  $T_{\text{on}}$ .

## 2. Aspect cristallographique

Un cliché de diffraction a été réalisé sur un film électrodéposé à  $T_{on} = 5$  s, à partir d'une solution de rapport  $[Sb]/[Bi] = 8$ , et présentant une stoechiométrie de type  $Bi_{0,34}Sb_{1,66}Te_{2,99}$  (Figure 73). Le spectre obtenu présente des raies bien définies qui ont toutes été indexées à partir de celles, théoriques, du composé  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ .

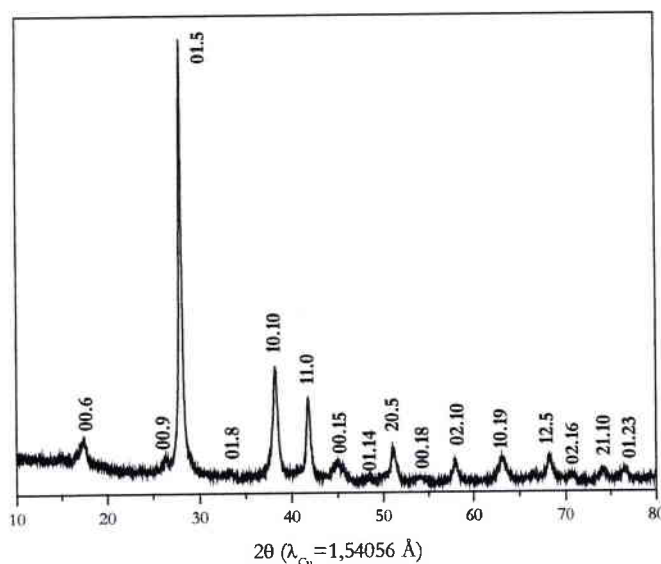


Figure 73 : Cliché de diffraction d'un composé  $Bi_{0,34}Sb_{1,66}Te_{2,99}$  électrodéposé à  $J_c = -2,15 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T_{on} = 5$  s,  $T_{off} = 5$  s -  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$  -  $[Sb]/[Bi] = 8$  -  $[Te] = 10^{-2} \text{ M}$ .

La détermination des paramètres de maille de ce composé, ainsi que le calcul de la taille des grains ont été réalisés, et les résultats sont présentés dans le Tableau 22, comparativement aux valeurs obtenues en mode continu.

	Mode continu $Bi_{0,56}Sb_{1,43}Te_{3,01}$	Mode pulsé $Bi_{0,34}Sb_{1,66}Te_{2,99}$
Paramètre $a_h$ (Å)	4,30 (1)	4,299(1)
Paramètre $c_h$ (Å)	30,34 (4)	30,32 (3)
Taille des grains (Å)	163	164

Tableau 22 : Comparaison des paramètres de maille de composés  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  électrodéposés en mode continu et pulsé -  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$  -  $[Te] = 10^{-2} \text{ M}$ .



Il apparaît que le mode de synthèse électrochimique n'influe pas sur les paramètres cristallographiques des composés qui présentent des valeurs comparables pour des stoechiométries proches, que ce soit en mode continu ou pulsé.

En outre, la taille des grains ne semble pas avoir évolué lors de l'électrodéposition en mode pulsé, et présente une valeur de l'ordre de 160 Å. Or, visuellement, ce film semble plus compact et homogène que celui réalisé à un potentiel fixe de  $-0,17$  V/ECS.

### 3. Morphologie

L'influence du temps de pulse cathodique  $T_{on}$  sur la morphologie a été étudiée par microscopie électronique à balayage, de même que l'épaisseur des films électrodéposés en mode pulsé.

#### a. Influence de $T_{on}$

L'évolution de la stoechiométrie en fonction du temps de pulse cathodique observée précédemment (*Figure 72b*) a permis de définir une grande gamme de  $T_{on}$  comprise entre 4 et 9 s, permettant l'obtention d'une stoechiométrie analogue. En revanche, visuellement, les films électrodéposés à partir des paramètres de cette gamme présentent un aspect très différent.

Une comparaison a été menée par microscopie électronique à balayage entre deux composés obtenus à partir de temps du pulse cathodiques différents, mais présentant une stoechiométrie identique de type  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  (*Figure 74*).

Ainsi, quand le temps de pulse cathodique augmente, les composés électrodéposés deviennent de plus en plus pulvérulents. La *Figure 74a* représente la morphologie d'un film obtenu à  $T_{on} = 5$  s et possédant une stoechiométrie de  $Bi_{0,34}Sb_{1,66}Te_{2,99}$ . Le film est constitué de petits grains sphériques possédant un diamètre d'environ 3  $\mu m$ . La *Figure 74b* est, quant à elle, représentative de la surface d'un composé de type  $Bi_{0,28}Sb_{1,62}Te_{3,09}$  électrodéposé à  $T_{on} = 9$  s. Le film est fortement perturbé et présente la même croissance non homogène qu'en mode continu.

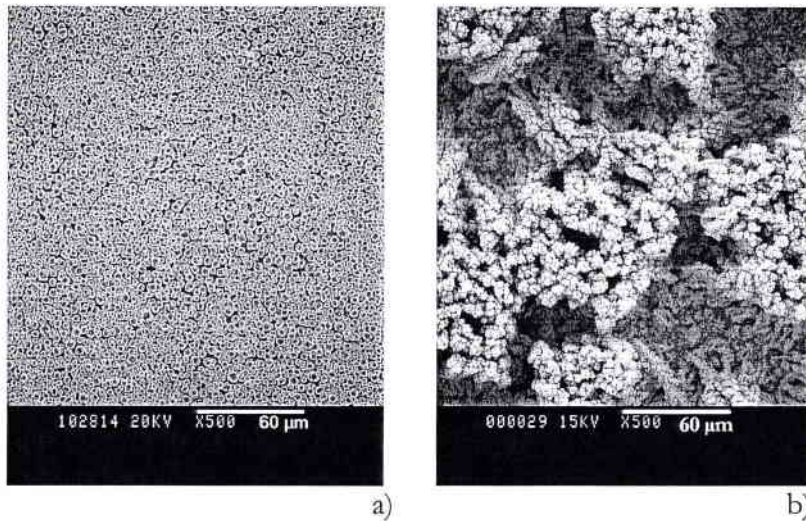


Figure 74 : Représentation de la morphologie des films électrodéposés en fonction du temps de pulse cathodique -  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 8 - [Te] = 10^{-2} M$  - a)  $T_{on} = 5 s$  - b)  $T_{on} = 9 s$ .

Cette évolution de la morphologie est confirmée par des mesures de rugosité réalisées sur ces composés. La Figure 75 illustre les mesures de rugosité effectuées en fonction de  $T_{on}$ .

La valeur de la rugosité croît fortement de 1 à 10  $\mu m$  quand  $T_{on}$  augmente. Cette observation peut être expliquée par la réduction du temps de pulse cathodique, qui aurait pour conséquence d'augmenter le nombre de nouveaux grains nucléés, produisant un dépôt plus compact et une structure de grains mieux définie.

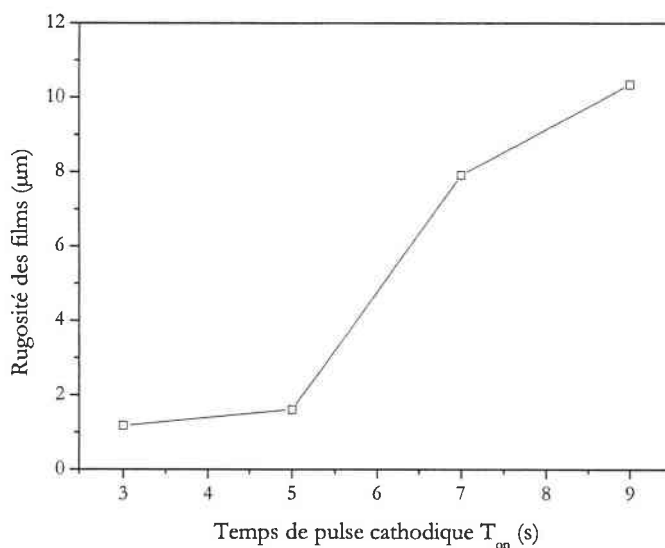


Figure 75 : Evolution de la rugosité de composés  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  électrodéposés en fonction du temps de pulse cathodique -  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 8 - [Te] = 10^{-2} M$ .

## b. Influence de l'épaisseur

L'influence de l'épaisseur sur la morphologie des films a également été étudiée, grâce à une synthèse en mode pulsé réalisée à partir des paramètres optimaux déterminés précédemment, soit :  $J_c = -2,5 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $T_{on} = 5 \text{ s}$ , et  $J_a = 0 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $T_{off} = 5 \text{ s}$ . Le nombre approprié de cycles a été calculé de manière à parvenir à différentes épaisseurs de dépôt.

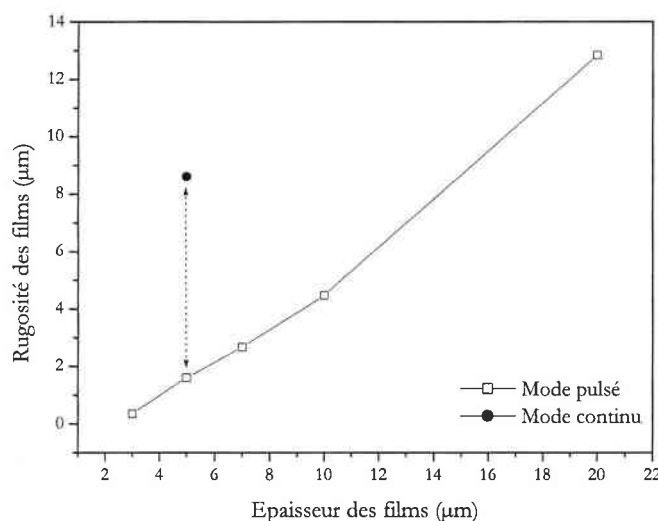
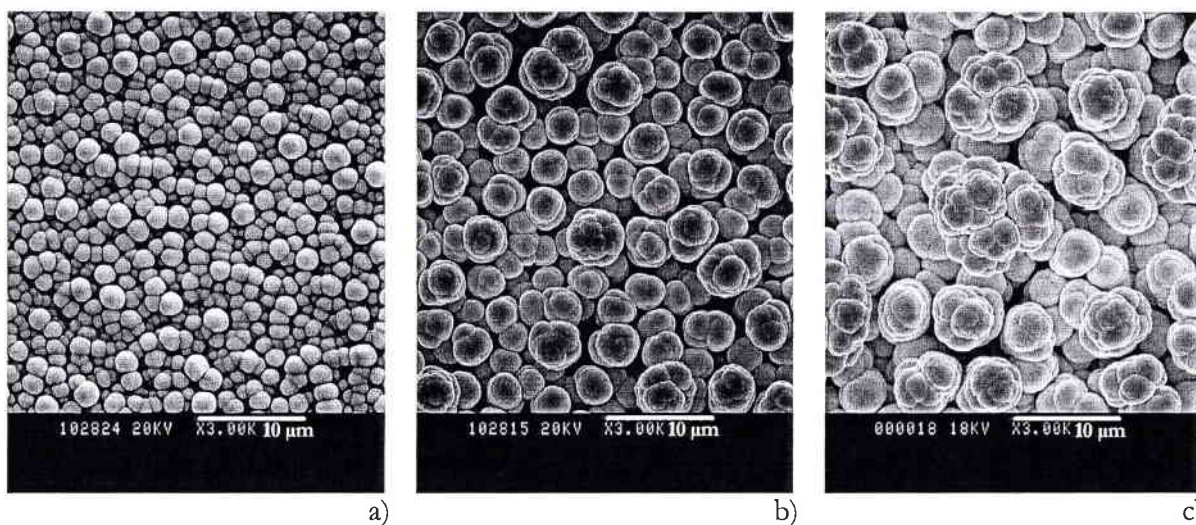


Figure 76 : Evolution de la rugosité de composés  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  électrodéposés en fonction de l'épaisseur -  $([Bi] + [Sb]) / [Te] = 1 - [Sb] / [Bi] = 8 - [Te] = 10^{-2} M$ .

Ainsi, les résultats, présentés sur la Figure 76, mettent en évidence une évolution quasi linéaire de la rugosité en fonction de l'épaisseur. En effet, pour un film de 3 µm d'épaisseur, la rugosité mesurée par microscopie interférométrique n'est que de 0,34 µm, tandis que pour un dépôt de 20 µm, sa rugosité atteint la valeur de 12,8 µm. L'accroissement de l'épaisseur du film entraîne une augmentation de la rugosité, due à une croissance de plus en plus inhomogène et dendritique. Cependant, l'amélioration de la rugosité, de l'ordre de 2 µm, grâce à la synthèse en mode pulsé est évidente, étant donnée la valeur importante de 8,6 µm observée en mode continu pour une même épaisseur de 5 µm.

Ces conclusions sont confirmées par les photos réalisées par microscopie électronique à balayage sur des composés présentant trois épaisseurs différentes (Figure 77).

Pour de faibles épaisseurs de films, les tailles de grains sont de l'ordre de 2 µm, et sont assez homogènes. En revanche, pour des épaisseurs de 5 ou 10 µm, les grains atteignent 5 à 6 µm de diamètre et coalescent entre eux pour donner des agrégats inhomogènes.



*Figure 77: Représentation de la morphologie des films électrodéposés en fonction de l'épaisseur  $-T_{on} = 5 s - ([Bi] + [Sb]) / [Te] = 1 - [Sb] / [Bi] = 8 - [Te] = 10^2 M - a) e = 3 \mu m - b) e = 5 \mu m - c) e = 10 \mu m$ .*

#### **4. Conclusion partielle**

La synthèse électrochimique concernant les solutions de rapports  $[Sb]/[Bi] = 6$  et  $8$  a été réalisée en mode pulsé et la morphologie des composés obtenus a ainsi été étudiée.

Ainsi, une faible valeur du temps de pulse cathodique entraîne une diminution de la teneur en tellure dans le film et une augmentation du pourcentage en antimoine. Ces résultats confirment ceux observés pour un rapport  $[Sb]/[Bi] = 3$ .

En revanche, pour une gamme de  $T_{on}$  variant entre  $4$  et  $9$  s, les films possèdent une stoechiométrie du type  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ , mais présentent une morphologie qui évolue d'un aspect compact et régulier pour des faibles  $T_{on}$  à une croissance dendritique et inhomogène pour de grandes valeurs de temps de dépôt. Il en est de même pour des films de grande épaisseur qui possèdent une rugosité importante.

### **C. Détermination des propriétés thermoélectriques**

De manière à étudier l'influence de la synthèse en mode pulsé sur les propriétés thermoélectriques des dépôts, des mesures telles que le coefficient Seebeck et la résistivité électrique ont été réalisées et comparées à celles obtenues en mode continu.

## 1. Influence du mode pulsé

Les films électrodéposés en mode pulsé à partir des solutions présentant les rapports  $[Sb]/[Bi] = 6$  et  $8$  ont été caractérisés du point de vue de leurs propriétés thermoélectriques, en particulier pour des composés présentant une stoechiométrie proche de  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . De même que pour les films électrodéposés en mode continu, un recuit a été effectué pendant une heure à  $250^\circ C$ , sous argon. Les résultats sont regroupés dans le *Tableau 23* et sont à comparer avec ceux ayant donné les meilleurs résultats en mode continu.

		Coefficient Seebeck ( $\mu V/K$ )		Résistivité électrique ( $\mu\Omega.m$ )		Facteur de puissance ( $\mu W/K^2.m$ )	
		Sans recuit	Avec recuit	Sans recuit	Avec recuit	Sans recuit	Avec recuit
Mode continu	$[Sb]/[Bi] = 3$ $Bi_{0,45}Sb_{1,55}Te_3$	-75	190	4196	545	1,3	66,2
Mode pulsé	$[Sb]/[Bi] = 6$ $Bi_{0,36}Sb_{1,27}Te_{3,36}$	137	192	3144	285	6	129,3
	$[Sb]/[Bi] = 8$ $Bi_{0,34}Sb_{1,68}Te_{2,99}$	103	138	3043	123	3,5	154,8

*Tableau 23 : Valeurs thermoélectriques obtenues pour des composés de type  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ , électrodéposés pour différents rapports  $[Sb]/[Bi]$  en solution, avant et après un recuit d'une heure à  $250^\circ C$  –  $J_c = -2,15 mA/cm^2$ ,  $T_{on} = 5 s$ ,  $J_a = 0 mA/cm^2$ ,  $T_{off} = 5 s$  -  $([Sb]+[Bi])/[Te] = 1$ ,  $[Te]=10^{-2} M$ .*

Il est tout d'abord à noter que le signe positif du coefficient Seebeck obtenu pour les composés de type  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  en mode pulsé résulte d'une conductivité de type p, sans la nécessité d'un recuit comme en mode continu. En outre, une fois ce recuit effectué, les valeurs du coefficient Seebeck augmentent, et sont proches de celles optimales obtenues lors de la synthèse potentiostatique.

De plus, les composés électrodéposés en mode pulsé possèdent une résistivité électrique encore importante, bien que nettement plus faible que la valeur observée en mode continu. Cette diminution est certainement due à une optimisation de la morphologie de la surface des dépôts. Le recuit réalisé permet de considérablement diminuer la valeur de  $\rho$ , en particulier pour le film

obtenu à partir d'une solution de rapport  $[Sb]/[Bi] = 8$ . En effet, dans ce cas, la résistivité électrique est inférieure à  $125 \mu\Omega.m$ .

Le calcul du facteur de puissance réalisé pour les deux composés déposés en mode pulsé permet d'obtenir des valeurs deux fois plus importantes que celle observée en mode continu. Cette amélioration des propriétés thermoélectriques est principalement due à une réduction de la résistivité électrique. Ainsi, le composé de stoechiométrie  $Bi_{0,34}Sb_{1,68}Te_{2,99}$ , électrodéposé en mode pulsé à partir d'une solution de rapport  $[Sb]/[Bi] = 8$ , présente un facteur de puissance de l'ordre de  $155 \mu W/K^2.m$ .

## 2. Influence du temps de dépôt $T_{on}$

Les paramètres de déposition optimaux définis précédemment, tels que le rapport de cations  $[Sb]/[Bi]$  égal à 8 et la densité de courant cathodique de  $-2,15 mA/cm^2$  ont été choisis de manière à étudier l'influence du temps de pulse cathodique  $T_{on}$  sur les propriétés thermoélectriques. Avant les mesures du coefficient Seebeck  $\alpha$  et de la résistivité électrique  $\rho$ , les films ont été recuits à  $250^\circ C$  durant 1 heure.

La Figure 78 montre l'évolution du power factor  $\alpha^2/\rho$  et de la résistivité électrique  $\rho$  en fonction de  $T_{on}$ .

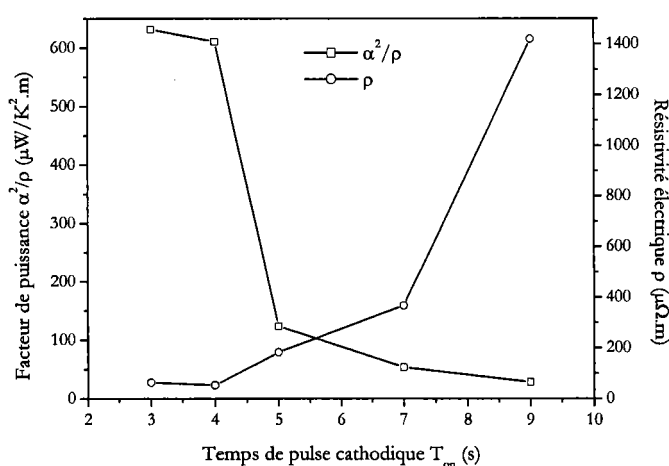


Figure 78 : Evolution du facteur de puissance  $\alpha^2/\rho$  et de la résistivité électrique  $\rho$  de composés électrodéposés  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  en fonction du temps de pulse cathodique –  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$  –  $[Sb]/[Bi] = 8$  –  $J_c = -2,15 mA/cm^2$ ,  $[Te] = 10^2 M$ .

Deux aires peuvent être définies et sont similaires à celles observées pour la stoechiométrie (*Figure 72b*). Dans la première zone variant entre 3 et 5 s, les films électrodéposés présentent un important facteur de puissance de l'ordre de  $600 \mu\text{W}/\text{K}^2$ . Pour un temps de pulse de 5 s, cette valeur décroît jusqu'à  $100 \mu\text{W}/\text{K}^2$ , et évolue jusqu'à  $30 \mu\text{W}/\text{K}^2$  pour de grandes valeurs de  $T_{\text{on}}$ . Ces très faibles propriétés thermoélectriques sont à corrélérer directement à l'évolution de la résistivité électrique  $\rho$ , tandis que le coefficient Seebeck est maintenu constant à  $180 \mu\text{V}/\text{K}$ .

Cette influence du temps de pulse cathodique sur la résistivité électrique, et par conséquent sur le power factor doit être liée à la rugosité des films (*Figure 75*). En effet, il a été montré qu'un important temps de pulse conduisait à une forte rugosité, et ce type de morphologie implique une forte résistivité électrique. Par conséquent, l'évolution du facteur de puissance est directement dépendant de la rugosité du film et de son influence sur la résistivité électrique.

### **3. Influence de l'épaisseur**

L'évolution des propriétés thermoélectriques en fonction de l'épaisseur des films a également été étudiée pour la même solution de rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$ , avec les paramètres de pulse optimaux tels que  $J_c = -2,15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $T_{\text{on}} = 5 \text{ s}$ ,  $J_a = 0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  et  $T_{\text{off}} = 5 \text{ s}$ . Différentes synthèses électrochimiques ont été réalisées avec différents nombres de cycles, de manière à obtenir des dépôts d'épaisseur différente.

La *Figure 79*, représentative de l'évolution de  $\alpha^2/\rho$  et  $\rho$  en fonction de l'épaisseur, met également en évidence deux zones. Pour des valeurs inférieures ou égales à  $5 \mu\text{m}$ , les films présentent une très bonne résistivité qui est inférieure à  $150 \mu\Omega\cdot\text{m}$ , et par conséquent un facteur de puissance de l'ordre de  $190 \mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ . En revanche, pour des épaisseurs plus importantes, la résistivité augmente brutalement et entraîne une brusque diminution du facteur de puissance. La même conclusion que celle définie lors de l'étude du facteur de puissance en fonction de  $T_{\text{on}}$  peut être faite. En effet, une évolution linéaire de la rugosité en fonction de l'épaisseur a été observée précédemment (*Figure 76*), et il en résulte que la résistivité électrique dépend de la morphologie du film.

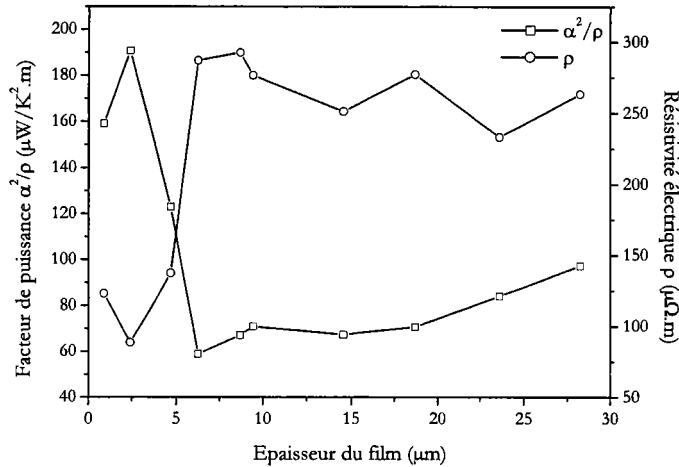


Figure 79 : Evolution du facteur de puissance  $\alpha^2/\rho$  de la résistivité électrique  $\rho$  de composés électrodéposés  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  en fonction de l'épaisseur du film –  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 8 - J_c = -2,15 \text{ mA/cm}^2$ ,  $[Te] = 10^{-2} \text{ M}$ .

#### D. Conclusion partielle

La synthèse électrochimique en mode pulsé a été réalisée sur inox pour des solutions de ternaires de rapports  $[Sb]/[Bi] = 3, 6$  et  $8$  et les films obtenus ont été caractérisés du point de vue stoechiométrique, cristallographique et morphologique.

Ainsi, les résultats montrent que l'application de densités de courant cathodique élevées ou de temps de pulse faibles conduisaient à des films de stoechiométrie riches en tellure et pauvres en antimoine. De plus, la morphologie de ces films passent d'un état métallique à un aspect pulvérulent. En outre, pour des rapports riches en antimoine, une gamme de  $T_{on}$  comprise entre  $4$  et  $9 \text{ s}$  a été définie pour laquelle la stoechiométrie est de type  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . En revanche, la rugosité des films augmente lorsque  $T_{on}$  ou l'épaisseur des films augmentent.

Les films électrodéposés en mode pulsé ont été caractérisés du point de vue de leurs propriétés thermoélectriques, de manière à étudier l'influence de cette technique de synthèse. Il apparaît qu'une conductivité de type p est immédiatement obtenue pour des composés de stoechiométrie  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  en mode pulsé, sans la nécessité d'un recuit. Cependant, les valeurs des propriétés thermoélectriques sont optimisées après un recuit d'une heure à  $200^\circ\text{C}$ , en particulier concernant la résistivité électrique.



L'évolution des propriétés thermoélectriques en fonction du temps de pulse cathodique et de l'épaisseur des films a été envisagée et les résultats mettent en évidence l'influence de la morphologie sur la résistivité électrique en particulier. En effet, la rugosité des films croît lorsque  $T_{on}$  et l'épaisseur augmentent, et entraîne de mauvaises résistivités électriques.

Etant donné l'influence de la rugosité des films sur les propriétés thermoélectriques, un nouveau support a été envisagé de manière à améliorer la morphologie des électrodépôts, et ainsi d'optimiser leurs propriétés. Ainsi, une synthèse électrochimique en mode pulsé sur or a été étudiée.

#### **IV. Synthèse électrochimique du système Bismuth – Antimoine – Tellure sur or**

Dans le chapitre précédent, des études préliminaires menées lors de la synthèse de Bi-Sb-Te en mode continu ont montré une légère optimisation de la morphologie des films électrodéposés sur or. C'est pourquoi ce support a été envisagé pour une synthèse en mode pulsé.

##### **A. Description du système expérimental**

###### **1. Choix du support**

Le support employé jusqu'ici est une rondelle d'inox de 5 mm d'épaisseur et de 25 mm de diamètre. Les mesures thermoélectriques réalisées nécessitent de passer par une mise en résine du composé électrodéposé, et de décoller de l'inox cette résine durcie à laquelle adhère le film. C'est pourquoi le recuit effectué était limité à 250°C par cette résine qui se fissurait à de trop fortes températures et perturbait les propriétés thermoélectriques, en particulier la résistivité électrique.

Le nouveau support choisi est une plaque de verre carrée de 25 mm de côté, recouverte d'une couche d'or de 50 nm d'épaisseur. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de mettre en résine le dépôt formé, et le recuit peut s'effectuer directement sur le support à des températures plus élevées que 250°C.

## 2. Choix de la cellule

Lors des synthèses électrochimiques menées précédemment, le substrat était placé dans une cellule à vis en téflon. De manière à éviter les contraintes mécaniques apparaissant lors du montage et démontage, une nouvelle cellule a été conçue au laboratoire (Figure 80).

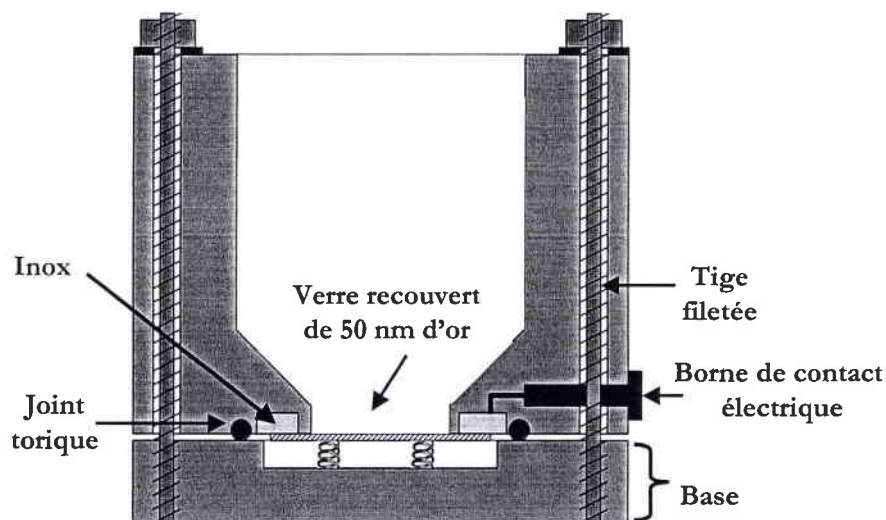


Figure 80 : Cellule d'étude pour l'électrodéposition sur des supports en or.

Cette dernière, divisée en deux parties, permet de placer le support sur sa base, et de faire coulisser la partie supérieure dans des tiges filetées sans imposer de mouvements perturbants à la surface à déposer. L'étanchéité du montage est assurée par un joint torique situé à l'interface des deux parties. Enfin, une borne de contact reliée au support permet d'établir le contact de l'électrode de travail.

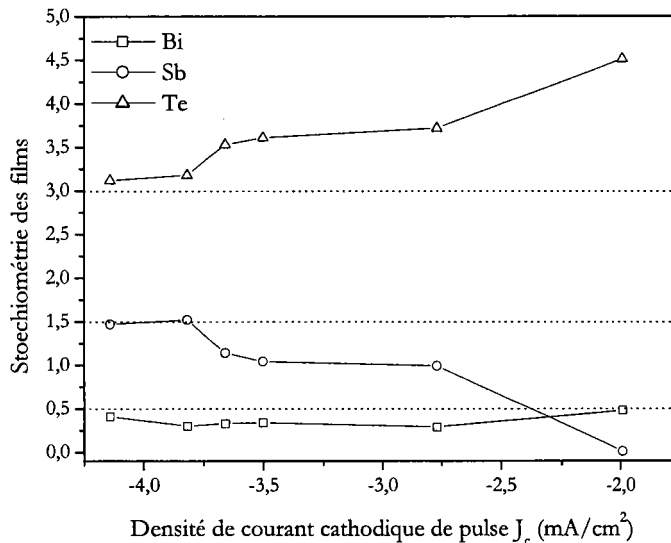
### **B. Synthèse du système Bismuth – Antimoine -Tellure**

La synthèse en mode pulsé réalisée sur des supports en inox a montré que la solution ternaire aboutissant aux meilleurs résultats était celle définie par les rapports  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$  et  $[Sb]/[Bi] = 8$ . C'est pourquoi cette solution a été conservée pour l'étude menée sur des supports en or.

## 1. Synthèse en mode pulsé

### a. Influence de la densité de courant cathodique de pulse $J_c$

Une première série de synthèse a été réalisée de manière à déterminer l'influence de la densité de courant de pulse cathodique sur la stoechiométrie des films. Les autres paramètres de pulse ont été choisis en fonction des résultats antérieurs obtenus pour un support en inox, soit :  $T_{on} = 5$  s,  $T_{off} = 5$  s et  $J_a = 0$  mA/cm<sup>2</sup>. La gamme de densité de courant étudiée varie de  $-2$  à  $-4,5$  mA/cm<sup>2</sup> et les résultats sont présentés sur la *Figure 81*.



*Figure 81 : Evolution de la stoechiométrie de composés  $Bi_xSb_yTe_z$  électrodéposés, en fonction de la densité de courant cathodique de pulse -  $T_{on} = 5$  s -  $T_{off} = 5$  s -  $([Bi] + [Sb]) / [Te] = 1$  -  $[Sb] / [Bi] = 8$  -  $[Te] = 10^{-2}$  M.*

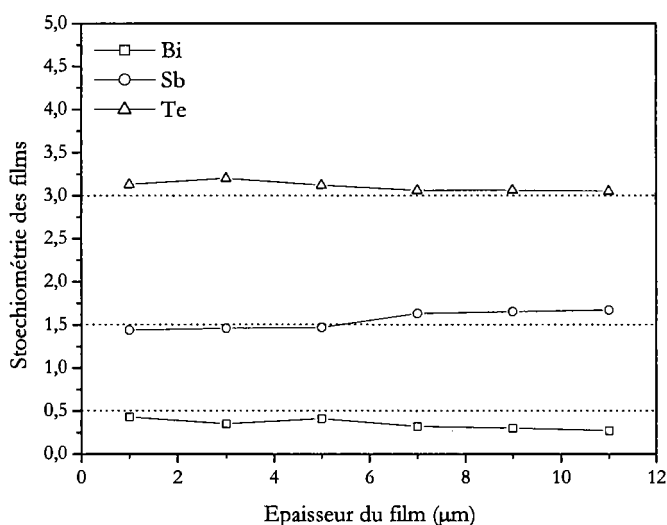
Les courbes indiquent qu'une augmentation de la densité de courant cathodique entraîne une diminution de la teneur en tellure dans le film et une augmentation de celle en antimoine. La proportion en antimoine dans le film atteint des valeurs de l'ordre de 1,5 pour des densités de courant de  $-4,15$  mA/cm<sup>2</sup>. Le pourcentage en bismuth n'évolue quasiment pas en fonction de  $J_c$ . L'évolution de la stoechiométrie obtenue est similaire à celle observée pour un support en inox.

Pour une gamme restreinte de  $J_c$  comprise entre  $-3,8$  et  $-4,2$  mA/cm<sup>2</sup>, la stoechiométrie des composés électrodéposés est proche de  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . Ces valeurs représentent des densités de courant quasiment deux fois plus élevées en valeur absolue que celles définies pour le même électrolyte sur un support en inox. En effet, des films présentant une stoechiométrie optimale ont

été obtenus en mode pulsé, sur inox, pour une valeur de  $J_c$  de  $-2,15 \text{ mA/cm}^2$ . Ainsi, la nature du support nécessite d'adapter la densité de courant à appliquer, sans que l'on puisse avancer une explication.

### b. Influence de l'épaisseur du film

De manière à s'assurer de l'homogénéité de la stoechiométrie en fonction de la croissance du film, des synthèses électrochimiques ont été réalisées pour différents nombres de cycles, afin d'obtenir différentes épaisseurs de dépôt. La densité de courant cathodique choisie est celle ayant permis d'atteindre la stoechiométrie de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , soit  $J_c = -4,15 \text{ mA/cm}^2$ . Les autres paramètres de pulse n'ont pas été modifiés. L'évolution de la stoechiométrie en fonction de l'épaisseur est représentée sur la *Figure 82*.



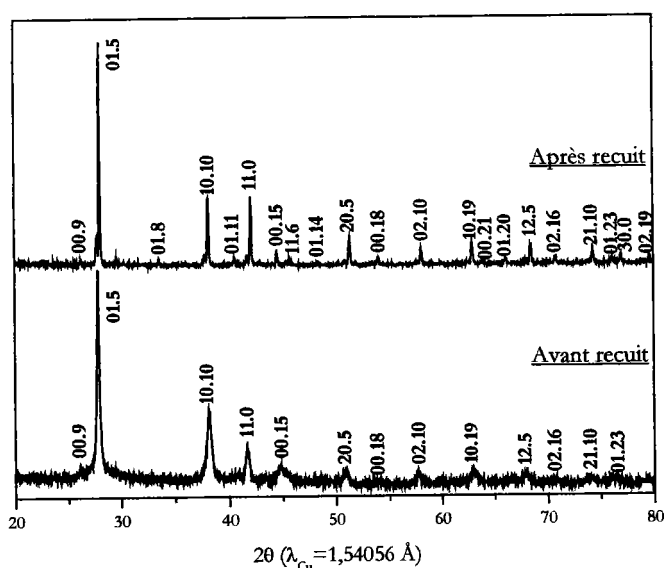
*Figure 82* : Evolution de la stoechiométrie de composés  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  électrodéposés, en fonction de l'épaisseur du film  
 $- J_c = -4,15 \text{ mA/cm}^2 - T_{on} = 5 \text{ s} - T_{off} = 5 \text{ s} - ([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1 - [\text{Sb}] / [\text{Bi}] = 8 - [\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$ .

Malgré une légère diminution de la teneur en tellure et en bismuth dans le film au profit de l'antimoine lorsque l'épaisseur du film augmente, la stoechiométrie des composés électrodéposés reste constante, c'est-à-dire proche de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

Ainsi, lors de la croissance du film en mode pulsé, il ne semble pas y avoir d'appauvrissement de la solution pour un ion en particulier. Le temps de pause  $T_{off} = 5 \text{ s}$  permettant le réapprovisionnement de l'interface entre la cathode et l'électrolyte semble donc suffisant.

## 2. Aspect cristallographique

Des analyses cristallographiques ont été réalisées sur un film de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, électrodéposé sur or, à partir des paramètres de pulse suivants :  $J_c = -4,15 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T_{\text{on}} = 5 \text{ s}$ ,  $J_a = 0 \text{ mA/cm}^2$  et  $T_{\text{off}} = 5 \text{ s}$ . De manière à observer l'influence du recuit sur la cristallisation des dépôts, la *Figure 83* met en évidence le cliché représentatif d'un film sans recuit, ainsi que celui correspondant au même film après un recuit de deux heures à  $480^\circ\text{C}$ .



*Figure 83* : Clichés de diffraction d'un composé  $\text{Bi}_{0,42}\text{Sb}_{1,49}\text{Te}_{3,09}$  électrodéposé sur or, avant et après recuit -  $J_c = -4,15 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T_{\text{on}} = 5 \text{ s}$ ,  $T_{\text{off}} = 5 \text{ s}$  -  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1 - [\text{Sb}] / [\text{Bi}] = 8 - [\text{Te}] = 10^2 \text{ M}$ .

Les deux clichés ont été indexés à partir de la fiche théorique de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Le spectre correspondant au film non recuit présente des pics avec une base assez large. En revanche, le spectre relatif au film recuit possède un nombre plus important de raies qui sont fines et bien définies.

La détermination des paramètres de maille et de la taille des grains a été réalisée dans les deux cas, et les résultats sont présentés dans le *Tableau 24*.

Les résultats montrent que le recuit effectué sur les films diminue la valeur du paramètre  $a_h$  et augmente celle du paramètre  $c_h$ . Ces évolutions des paramètres cristallographiques tendent vers les valeurs bibliographiques.

	Sans recuit	Avec recuit	Théorie
Paramètre $a_h$ (Å)	4,319(8)	4,288(6)	4,2842
Paramètre $c_h$ (Å)	30,40(3)	30,46(3)	30,5239
Taille des grains (Å)	228	643	/

*Tableau 24.: Evolution des paramètres de maille et de la taille des grains de composés  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  électrodéposés, avant et après recuit –  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 8 - [Te] = 10^2 M$ .*

En outre, la taille des grains calculée pour le film électrodéposé sur un support en or est de l'ordre de 230 Å, tandis que celle obtenue sur inox était de 160 Å. Le recuit à 480°C durant deux heures conduit à une augmentation de cette valeur qui atteint 642 Å. Cette optimisation de la taille des grains confirme l'aspect mieux cristallisé du film après recuit (*Figure 83*).

### **3. Conclusion partielle**

La synthèse électrochimique en mode pulsé a été réalisée sur des supports en or, à partir d'une solution de rapport  $[Sb]/[Bi] = 8$ .

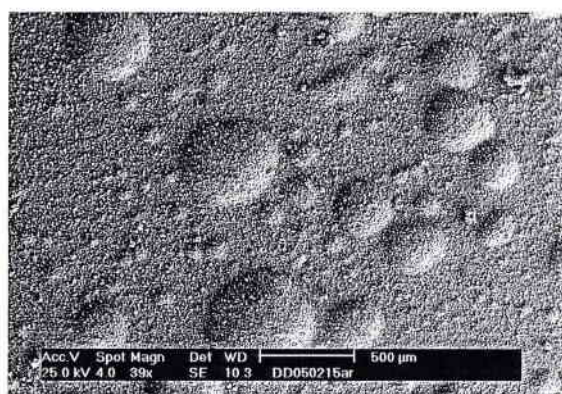
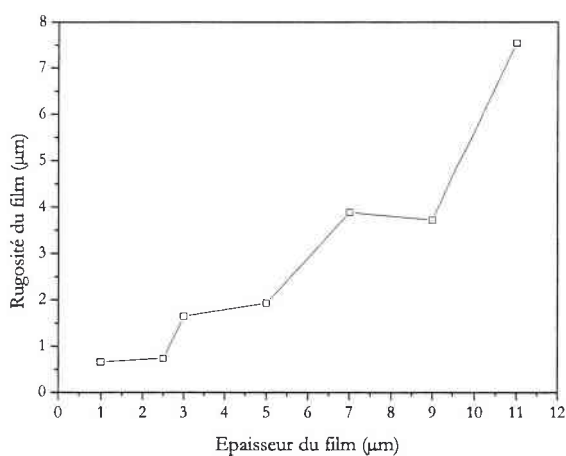
L'évolution de la stoechiométrie en fonction de la densité de courant cathodique de pulse a permis de déterminer la valeur optimale de  $J_c$  conduisant à une composition de type  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . En outre, il apparaît que cette stoechiométrie ne dépend pas de l'épaisseur du film. L'étude cristallographique indique une meilleure cristallinité du film après recuit, confirmée par les valeurs des paramètres de maille et de la taille des grains.

De manière à confirmer cette évolution de l'aspect, une étude de la morphologie des composés électrodéposés a été envisagée.

### **C. Morphologie des films électrodéposés**

Les films étudiés ont été électrodéposés à partir des paramètres de pulse suivants :  $J_c = -4,15 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $T_{on} = 5 \text{ s}$ , et  $J_a = 0 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $T_{off} = 5 \text{ s}$ . Des nombres de cycles différents ont été choisis de manière à étudier l'influence de l'épaisseur des films sur leur morphologie et les composés ont été recuits à 480°C durant deux heures.

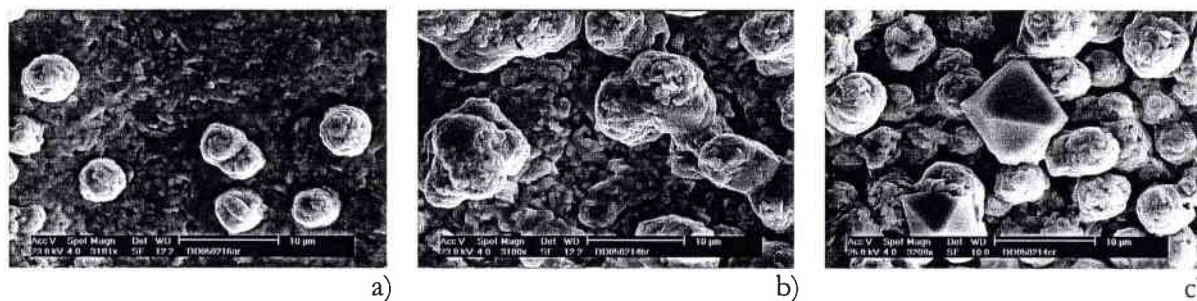
La *Figure 84* présente l'évolution de la rugosité, déterminée par microscopie interférométrique, en fonction de l'épaisseur du film électrodéposé. Les résultats montrent une croissance de la valeur de la rugosité lorsque l'épaisseur du film augmente. Cependant, visuellement, les surfaces des composés présentent une nature accidentée, composée de petites cloques résultant d'une montée en température trop rapide (10°C/min) lors du recuit (*Figure 85*). C'est pourquoi, ces mesures ne mettent pas en évidence une optimisation de la rugosité par rapport aux valeurs obtenues pour des films électrodéposés sur inox sans recuit (*Figure 76*).



*Figure 84* : Evolution de la rugosité de composés  $(Bi_x Sb_{1-x})_2 Te_3$  électrodéposés en fonction de l'épaisseur -  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 8 - [Te] = 10^2 M$ .

*Figure 85* : Représentation de la morphologie d'un film électrodéposé -  $e = 5 \mu m$  -  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 8 - [Te] = 10^2 M$ .

Une étude morphologique menée par microscopie électronique à balayage a été réalisée pour trois épaisseurs différentes et les résultats sont présentés sur la *Figure 86*.



*Figure 86* : Représentation de la morphologie des films électrodéposés en fonction de l'épaisseur -  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1 - [Sb]/[Bi] = 8 - [Te] = 10^2 M$  - a)  $e = 2 \mu m$  - b)  $e = 4 \mu m$  - c)  $e = 6 \mu m$ .

L'augmentation de l'épaisseur des films entraîne une croissance de plus en plus inhomogène et dendritique. Pour de faibles épaisseurs (*Figure 86a*), il semble que les grains

composant la surface de dépôt se soient assemblés pour former un ensemble compact. Seuls quelques grains ont grandi de manière dendritique. La photo MEB représentative d'un dépôt d'épaisseur plus conséquente (Figure 86c) présente quant à elle une croissance totalement dendritique, à laquelle vient s'ajouter quelques grains cristallisés sous forme d'octaèdres.

Les études réalisées sur la rugosité et la morphologie des dépôts électrodéposés sur or mettent en évidence une croissance assez irrégulière, malgré une coalescence des grains lors du recuit. Cette morphologie inhomogène conduit à des valeurs de rugosité encore élevées.

## D. Détermination des propriétés thermoélectriques

### 1. Influence du support envisagé sur les propriétés thermoélectriques

Le *Tableau 25* référence les mesures thermoélectriques effectuées sur des composés électrodéposés en mode pulsé sur or, présentant une stoechiométrie proche de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , ainsi que celles obtenues précédemment sur un support en inox.

Les films obtenus sur or présentent la même conductivité de type p que pour ceux formés sur inox. La mesure du coefficient Seebeck conduit à une valeur de  $108 \mu\text{V}/\text{K}$ . Ce résultat est inférieur à ce qui a été obtenu sur inox.

En revanche, l'étude de la résistivité électrique montre une très forte diminution de la valeur de  $\rho$ . Ainsi, la valeur optimale mesurée pour un film recuit à  $480^\circ\text{C}$  est de  $8,6 \mu\Omega\cdot\text{m}$ , tandis que les meilleurs résultats obtenus sur inox sont de l'ordre de  $120 \mu\Omega\cdot\text{m}$ .

	Recuit	$\alpha$ ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	$\rho$ ( $\mu\Omega\cdot\text{m}$ )	$\alpha^2/\rho$ ( $\mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ )
Support en inox	1h à $250^\circ\text{C}$	138	123	155
Support en or	2h à $480^\circ\text{C}$	108	9	1350

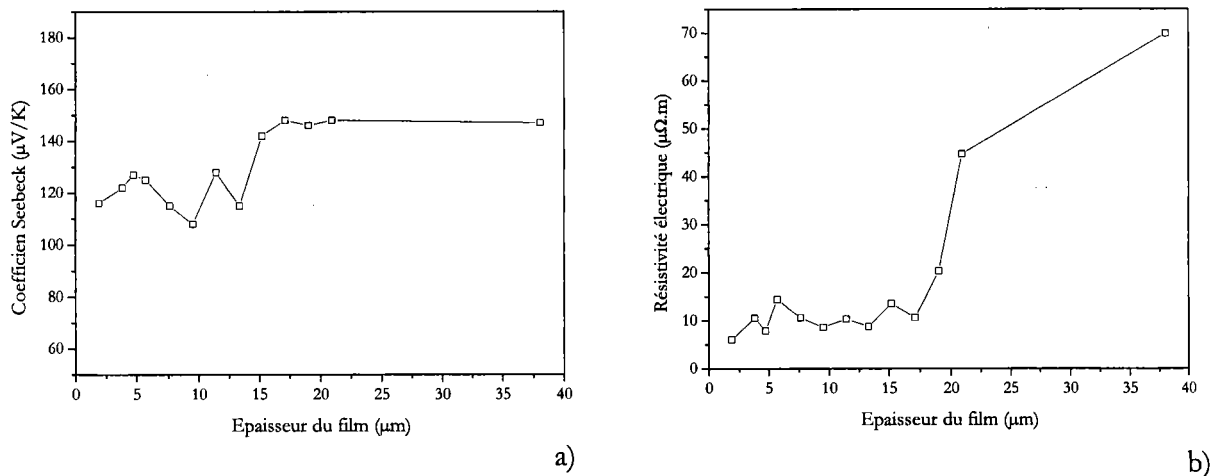
*Tableau 25: Valeurs thermoélectriques obtenues pour des composés de type  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , électrodéposés sur différents support après un recuit –  $J_c = 4,15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $T_{on} = 5 \text{ s}$ ,  $T_{off} = 5 \text{ s}$  –  $([\text{Sb}]+[\text{Bi}])/[\text{Te}] = 1$ ,  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$ ,  $[\text{Te}]=10^{-2} \text{ M}$ .*



Cette importante évolution de la résistivité électrique conduit à une optimisation du facteur de puissance. Ainsi, ce dernier atteint une valeur de  $1350 \mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ , soit quasiment neuf fois plus grande que celle calculée pour des films électrodéposés sur inox.

## 2. Influence de l'épaisseur du film sur les propriétés thermoélectriques

La Figure 87 met en évidence l'évolution du coefficient Seebeck d'une part, et de la résistivité électrique d'autre part, en fonction de l'épaisseur des films électrodéposés sur or et recuits à  $480^\circ\text{C}$  pendant deux heures.



**Figure 87 :** Evolution des propriétés thermoélectriques de composés électrodéposés  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  en fonction de l'épaisseur du film –  $([\text{Bi}] + [\text{Sb}]) / [\text{Te}] = 1 - [\text{Sb}] / [\text{Bi}] = 8 - J_c = 4,15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $[\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$  – a) coefficient Seebeck  $\alpha$  - b) résistivité électrique  $\rho$ .

Dans le cas du coefficient Seebeck (Figure 87a), deux zones sont définies. Pour des épaisseurs inférieures à  $15 \mu\text{m}$ ,  $\alpha$  varie entre  $100$  et  $130 \mu\text{V}/\text{K}$ . En revanche, pour des films plus épais, la valeur du coefficient augmente et se stabilise à  $150 \mu\text{V}/\text{K}$ .

L'évolution de la résistivité électrique présente elle aussi deux zones distinctes (Figure 87b). La première, caractérisée par des épaisseurs variant de  $2$  à  $17 \mu\text{m}$ , met en évidence une valeur quasiment constante de  $\rho$  comprise entre  $5$  et  $15 \mu\text{W}\cdot\text{m}$ . Dans la seconde zone, une augmentation de l'épaisseur conduit à un accroissement important de la résistivité électrique. Cette évolution résulte de l'état de surface des dépôts qui, pour ces épaisseurs, présentent de fortes rugosités et perturbent les mesures de résistivité.

## **E. Conclusion partielle**

L'influence de la densité de courant cathodique sur la stoechiométrie des composés a été envisagée, et il a été montré qu'une valeur de  $J_c$  plus importante que sur inox était nécessaire pour obtenir des compositions de type  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . En outre, cette stoechiométrie semble indépendante de l'épaisseur du film électrodéposé. Un recuit de deux heures à  $480^\circ\text{C}$  a été réalisé et a permis une optimisation de la cristallinité des dépôts et une augmentation de la taille des grains.

L'étude morphologique menée sur des composés électrodéposés sur or ne prouve pas une réelle amélioration de la surface par rapport à celle observée pour des dépôts sur inox, si ce n'est une coalescence des grains après recuit.

En revanche, la détermination des propriétés thermoélectriques de ces films a mis en évidence une forte optimisation du power factor lorsque le support envisagé est en or, majoritairement due à une amélioration de la résistivité électrique.

## **V. Conclusion**

Ce chapitre a été consacré à la définition d'un protocole d'obtention du ternaire  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , mettant en jeu une technique de synthèse électrochimique originale basée sur les régimes pulsés.

En premier lieu, une étude voltampérométrique pulsée a été réalisée, de manière à définir les nouveaux comportements électrochimiques du système bismuth – antimoine – tellure. Les mêmes phénomènes de réduction qu'en mode continu ont été observés, permettant de déterminer les potentiels de réduction des binaires  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  et  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ . En outre, l'influence des temps de pulse cathodique  $T_{\text{on}}$  et de pause  $T_{\text{off}}$  a été envisagée.

La synthèse en régime pulsé sur inox a été réalisée dans la seconde partie de ce chapitre. Une première solution de rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  égale à 3 a été étudiée, et les résultats ont montré que des densités de courant cathodique élevées ou des temps de pulse faibles conduisaient à des films de stoechiométries riches en tellure et pauvres en antimoine. De plus, la morphologie de ces films passe d'un état métallique à un aspect pulvérulent

Des solutions de rapports  $[Sb]/[Bi]$  plus élevés ont été envisagées de manière à parvenir à une stoechiométrie de type  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ , tout en conservant un composé d'aspect métallique. Des mesures thermoélectriques ont été effectuées et les composés de type  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  possèdent une conductivité de type p, qu'ils soient recuits ou non. Cependant, les propriétés thermoélectriques de ces films diminuent lorsque le temps de pulse ou l'épaisseur augmentent, c'est-à-dire lorsque la rugosité augmente.

La troisième partie de ce chapitre a consisté en la mise en place d'une nouvelle cellule d'électrodéposition limitant les contraintes mécaniques, ainsi qu'au choix d'un nouveau support de déposition, en or, permettant de s'affranchir de la mise en résine du dépôt indispensable pour les mesures des propriétés thermoélectriques.

Une synthèse a été réalisée à partir d'une solution de rapport  $[Sb]/[Bi] = 8$  et les résultats obtenus confirment l'obtention de  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . En outre, un recuit effectué à  $480^\circ C$  pendant 2 heures permet une bonne cristallinité. La détermination des propriétés thermoélectriques a confirmé les avantages du nouveau support en or employé. Les valeurs de facteur de puissance calculées sont nettement supérieures à celles obtenues pour des substrats en inox.

Ainsi, l'électrodéposition de films minces de ternaires  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  sur inox et or a été réalisée et optimisée, par la méthode des régimes pulsés.

Les meilleures propriétés, qu'elles soient stoechiométriques, morphologiques ou thermoélectriques ont été obtenues pour des films électrodéposés en régime pulsé à partir d'une solution de rapports  $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$  et  $[Sb]/[Bi] = 8$ . L'électrodéposition a été effectuée sur une plaque de verre recouverte d'or pour  $J_c = -4,15 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T_{on} = T_{off} = 5 \text{ s}$  et  $J_a = 0 \text{ mA/cm}^2$  et les mesures thermoélectriques ont été effectuées sur ces films après un recuit de 2 heures à  $480^\circ C$ .

# **CONCLUSION**

Nous avons étudié, par ce présent travail, les possibilités de synthèse électrochimique de semi-conducteurs issus des ternaires bismuth – antimoine – tellure. Le choix de ce type de composés est lié aux propriétés de transport qu'ils peuvent développer, induisant des propriétés thermoélectriques exploitables pour le transfert de chaleur. Si l'étude bibliographique a démontré l'intérêt des composés  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  pour ce type d'application, et notamment le composé  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  qui offre les meilleures propriétés thermoélectriques à température ambiante, elle a également fait état de l'originalité et des avantages d'une méthode d'électrodéposition pour son élaboration.

Un premier développement a été consacré à une étude analytique du procédé, fondée sur le comportement des espèces solubles de bismuth, antimoine et tellure, et de leurs mélanges. L'exploitation des courbes intensité – potentiel a permis une meilleure connaissance des gammes de réduction existantes, et les potentiels d'électroformation du tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et du tellure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ont été définis. Le système Bi-Sb-Te a été étudié par voltampérométrie cyclique pour différents rapports  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  et l'évolution des phénomènes cathodiques et anodiques a été observée en fonction de la teneur en antimoine dans la solution. Enfin, une première approche sur les phénomènes de diffusion des trois ions a été proposée et elle nous a permis d'envisager le rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  égal à 3 comme étant le mieux adapté à l'obtention du ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

Notre développement s'est ensuite porté sur la définition d'un protocole de synthèse électrochimique des composés  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  en régime continu.

Le système binaire bismuth – tellure a été étudié de manière à obtenir par électrodéposition  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Il a été montré que des potentiels faiblement cathodiques favorisaient une augmentation en tellure dans le film, conduisant à une orientation préférentielle selon le plan (110). Concernant les propriétés thermoélectriques du tellure de bismuth, il apparaît que la conductivité est de type n pour un composé de stoechiométrie  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ , et que le coefficient Seebeck et la résistivité électrique sont optimisés après recuit sur un support en or.

L'étude menée sur le système antimoine – tellure a permis de définir un rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Te}]$  égal à 1 optimal pour l'obtention du tellure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , pour une gamme de potentiels allant de  $-0,11$  à  $-0,25$  V/ECS. Les films obtenus présentaient un caractère amorphe, et un recuit a été nécessaire pour les cristalliser. La détermination de la conductivité de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , après recuit, a permis de définir un type p. Enfin, la même optimisation des valeurs thermoélectriques a été observée lorsque le support est de l'or.

Les paramètres de synthèse électrochimique du ternaire  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ont été définis. Une première étude a été réalisée en faisant successivement varier les rapports  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$  et  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  dans la solution. Ainsi, il a été possible d'atteindre toutes les stoechiométries du ternaire en modulant le rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$ . Les rapports optimaux conduisant à la formation de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  ont été définis tels que :  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$ ,  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$  pour une large gamme de potentiels situés entre  $-0,15$  et  $-0,3$  V/ECS. Concernant les propriétés thermoélectriques de ces ternaires, il a été montré que la composition des films déterminait leur conductivité, qui était de type p pour un fort pourcentage en antimoine. Un recuit réalisé sur ces dépôts a permis une amélioration du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique, aboutissant à un power factor optimal de  $65 \mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ . Une dernière partie a été consacrée à une optimisation de la morphologie de ces films et l'utilisation d'un support en or a permis d'observer une légère amélioration de l'aspect des films.

La dernière partie de ce développement a été consacrée à la définition d'un protocole d'obtention de ternaire  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  par synthèse électrochimique basée sur les régimes pulsés.

Une première voie d'électrodéposition en régime pulsé a été réalisée sur inox. La même solution de rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$ , employée en régime continu, a été étudiée et les résultats ont montré l'obtention de films présentant une stoechiométrie riche en tellure et pauvre en antimoine pour des densités de courant cathodique élevées ou des temps de pulse faibles. La morphologie de ces films passe quant à elle d'un état métallique à un aspect pulvérulent.

Des solutions de rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] > 3$  ont conduit à l'électrodéposition de ternaires de type  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , et présentant un aspect métallique. Ces films possèdent une conductivité de type p, qu'ils soient issus directement de la synthèse électrochimique ou après traitement thermique. Cependant, il apparaît que les propriétés thermoélectriques sont dépendantes de la rugosité du film.

Une seconde étude a été réalisée sur or pour une solution de ternaire présentant un rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  égal à 8. Les résultats obtenus confirment l'obtention du composé  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . La détermination des propriétés thermoélectriques a permis d'obtenir des valeurs de power factor, de l'ordre de  $1350 \mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ , nettement supérieures à celles sur inox, grâce à un recuit réalisé à une température plus élevée autorisée par la nouvelle nature du support.

En résumé, les conditions optimales pour la synthèse électrochimique de films de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  sont les suivantes :

- ➔ Régime pulsé
- ➔ Solution de rapports  $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$  et  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$
- ➔ Support en verre recouvert d'une couche de 50 nm d'or
- ➔  $J_c = -4,15 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $T_{\text{on}} = 5 \text{ s}$ , et  $J_a = 0 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $T_{\text{off}} = 5$   
s
- ➔ Recuit de 2h à  $480^\circ\text{C}$ .

Pour une optimisation du procédé d'électrodéposition, en particulier en régime pulsé, il semble intéressant d'appliquer des fréquences plus élevées avec des impulsions de l'ordre de la milliseconde. En outre, il semble intéressant de travailler avec des séquences plus complexes comprenant un pulse de réoxydation qui va induire un phénomène de polissage électrolytique, permettant d'obtenir des surfaces de très faibles rugosités.

Enfin, la conception finale d'un module à effet Peltier peut être envisagée à partir des composés ternaires de la famille de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de type n (Bi-Te-Se) et de type p (Bi-Sb-Te), réalisés par voie électrochimique.

# **BIBLIOGRAPHIE**



- 
- 1 YAO D.J., CHEN G., KIM C.J., Proceedings of 2001 AMSE International Mechanical Engineering, Congress and Exposition, November 11-16, New-York, 2001
  - 2 HUANG L., WANG W., MURPHY M.C., SPIE Conference on Materials and Device Characterization in Micromachining, 3512, Santa Clara California, September 1998
  - 3 NOLAS G.S., SHARP J., GOLDSMID H.J., Materials Science, Thermoelectrics: Basic principles and new materials development, Springer Verlag, New-York, 2001
  - 4 MARUCCO J.F., EDP Sciences, Chimie des Solides, Bonchamp-les-Laval, 2004
  - 5 ROWE D.M., 8<sup>th</sup> International Conference On Thermoelectric Energy Conversion, Nancy, 1989, p133
  - 6 KIM I.H., Mater. Lett., 43, 2000, p221
  - 7 IOFFE A.F., Semiconductors Thermoelements and Thermoelectrics Cooling, Info Search, London, 1957
  - 8 VILLARS P., PRINCE A., OKAMOTO H., Handbook of ternary alloy phase diagrams, Materials Park, OH ASM International, 1995
  - 9 LANGE P.W., Naturwissenschaften, 27, 1939, p133
  - 10 WIESE J.R., MULDAWER L., J. Phys. Chem. Solids, 15, 1960, p13
  - 11 X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, 1995, N° 15-863
  - 12 X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, 1995, N° 1-072-1835
  - 13 X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, 1995, N° 49-1713
  - 14 X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, 1995, N° 1-072-1836
  - 15 X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, 1995, N° 15-874
  - 16 DRABBLE J.R., GOODMAN C.L., J. Phys. Chem. Solids, 5, 1958, p142
  - 17 JENKINS J.O., RAYNE J.A., URE R.W., Phys. Rev., B5, 1972, p3171
  - 18 CARLE M., Thèse de l'I.N.P.L., Nancy, 1992
  - 19 CAILLAT T., Thèse de l'I.N.P.L., Nancy, 1991
  - 20 GOLDSMID H.J., DOUGLAS R.W., Br. J. Appl. Phys., 5, 1954, p386
  - 21 FLEURIAL J.P., Short Course on Thermoelectrics, 1993, Japan
  - 22 IOFFE A.F., AIRAPETIANTS S.V., KOLOMOETS N.V., STILBANS L.S., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 106, 1956, p981
  - 23 YIM W.M., FITZKE E.V., ROSI F.D., J. Mater. Sci., 1, 1966, p52
  - 24 CONN J.B., SHEEHAN E.J., TAYLOR R.C., Adv. Energy Conv., 1, 1961, p119
  - 25 BERGVALL P., BECKMAN O., Solid-State Electron., 6, 1963, p133
  - 26 ETTENBERG M.H., MADDUX J.R., TAYLOR P.J., JESSER W.A., ROSI F.D., J. Cryst. Growth, 179, 1997, p495
  - 27 DONGES, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1951, p56
  - 28 EBISUMORI K., TAUCHI H., SHINOHARA Y., NISHIDA I.A., 17<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Nagoya, 1998, p155

- 
- 29 YIM W.M., ROSI F.D., *Solid State Electron.*, 15, 1972, p1121
- 30 ROSI F.D., ABELES B., JENSEN R.V., *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 1959, p191
- 31 ABRIKOSOV N.K., *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, 15, 1979, p1381
- 32 ABRIKOSOV N.K., IVANOVA L.D., *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, 18, 1982, p560
- 33 ABRIKOSOV N.K., IVANOVA L.D., ALADASHVILI M.S., *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, 15, 1979, p1766
- 34 CAILLAT T., Thèse INPL, Nancy, 1991
- 35 CAILLAT T., CARLE M., PIERRAT P., SCHERRER H., SCHERRER S., *J. Phys. Chem. Solids*, 53, 1992, p1121
- 36 JIANG J., CHEN L., BAI S., YAO Q., WANG Q., *J. Cryst. Growth*, 2005, in press
- 37 BARASH A.S., ZHUKOVA T.B., PARPAROV E.Z., *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 12, 1976, p1552
- 38 SEO J., CHO D., PARK K., LEE C., *Mater. Res. Bull.*, 35, 2000, p2157
- 39 KOUKHARENKO E., FRETU N., SHEPELEVICH V.G., TEDENAC J.C., *J. Cryst. Growth*, 222, 2001, p773
- 40 KOUKHARENKO E., FRETU N., SHEPELEVICH V.G., TEDENAC J.C., *J. Alloys Compounds*, 327, 2001, p1
- 41 OHTA T., TAKENOBU K., KUMASHIRO Y., *El. Eng. Japan*, 110, 1990, p14
- 42 PIERRAT P., Thèse INPL, Nancy, 1994
- 43 NAVRATIL J., STARY Z., PLECHACEK T., *Mater. Res. Bull.*, 31, 1996, p1559
- 44 MARTIN-LOPEZ R., LENOIR B., DAUSCHER A., SCHERRER A., SCHERRER S., *Solid State Comm.*, 108, 1998, p285
- 45 SEO J., PARK K., LEE D., LEE C., *Mater. Letters*, 35, 1998, p4
- 46 KIM H.C., LEE J.S., OH T.S., HYUN D.B., KOLOMOETS N.V., 17<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Nagoya, 1998
- 47 YANG J., AIZAWA T., YAMAMOTO A., OHTA T., *J. Alloys Compounds*, 309, 2000, p225
- 48 YANG J., AIZAWA T., YAMAMOTO A., OHTA T., *Mater. Chem. Phys.*, 70, 2001, p90
- 49 KIM T.S., KIM I.S., KIM T.K., Hong S.J., CHUN B.S., *Mater. Sci. Eng.*, B90, 2002, p42
- 50 HICKS L.D., DRESSELHAUS M.S., *Phys. Rev. B* 47, 19, 1993, p12727
- 51 HICKS L.D., DRESSELHAUS M.S., *Phys. Rev. B* 47, 19, 1993, p16631
- 52 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
- 53 FOUCARAN A., SACKDA A., GIANI A., PASCAL-DELANNOY F., BOYER A., *Mater. Sci. Eng.*, B52, 1998, p154
- 54 KIELY J.H., LEE D.H., *Meas. Sci. Technol.*, 8, 1997, p661
- 55 GIANI A., BOULOZ A., ABOULFARAH B., PASCAL-DELANNOY F., FOUCARAN A., BOYER A., MZERD A., *J. Crystal Growth*, 204, 1999, p91

- 
- 56 BOULOUZ A., CHAKRABORTY S., GIANI A., PASCAL-DELANNOY F., BOYER A., SCHUMANN J., *J. Appl. Phys.*, 89, 2001, p5009
- 57 ABOULFARAH B., GIANI A., BOYER A., MZERD A., *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 25, 2000, p263
- 58 CHARLES E., GROUBERT E., BOYER A., *J. Mater. Sci. Lett.*, 7, 1988, p575
- 59 DAUSCHER A., THOMY A., SCHERRER H., *Thin Solid Films*, 280, 1996, p61
- 60 MAKALA R.S., JAGANNADHAM K., SALES B.C., *J. Appl. Phys.*, 94, 2003, p3907
- 61 NORO H., SATO K., KAGECHIKA H., *J. Appl. Phys.*, 73, 1993, p1252
- 62 LOCKHANDE C.D., PAWAR S.H., *Phys. Stat. Sol.*, 111, 1989, p17
- 63 PANDEY R.K., SAHU S.N., CHANDRA S., *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*, Marcel Dekker, New-York, NY, 1996
- 64 LINCOT D., *Thin Solid Films*, xx, 2005, pxxx (In Press)
- 65 ULLIK F., *Ber. Acad. Wien*, 52, 1865, p115
- 66 SAVADOGO O., *Solar Energy Mat. Sol. Cell.*, 52, 1998, p361
- 67 PANICKER M.P.H., KNASTER M., KROGER F.A., *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1978, p566
- 68 GREGORY B.W., STICKNEY J.L., *J. Electroanal. Chem.*, 300, 1991, p543
- 69 PEULON S., LINCOT D., *Adv. Mater.*, 8, 1996, p166
- 70 PANICKER M.P.H., KNASTER M., KROGER F.A., *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1978, p566
- 71 KROGER F.A., *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1978, p2028
- 72 LLABRES J., *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1984, p464
- 73 MURASE K., UCHIDA H., HIRATO T., AWAKURA Y., *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1999, p531
- 74 SHEN C.M., ZHANG X.G., LI H.L., *Appl. Surf. Sci.*, 240, 2005, p34
- 75 SZABO J.P., COCIVERA M., *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1980, p869
- 76 PREMARATNE K., AKURANTHILAKA S.N., DHARMADASA I.M., SAMANTILLEKA A.P., *Renewable Energy*, 29, 2003, p549
- 77 LINCOT D., GUILLEMOLES J.F., TAUNIER S., GUIMARD D., SICX-KURDI J., CHAUMONT A., ROUSSEL O., RAMDANI O., HUBERT C., FAUVARQUE J.P., BODEREAU N., PARISSI L., PANHELEUX P., FANOUILLERE P., NAGHAVI N., GRAND P.P., BENFARAH M., MOGENSEN P., KERREC O., 77, 2004, p725
- 78 MASSACCESI S., *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI*, 1994
- 79 PUIPPE J.C., LEAMAN F. (Eds.), *Theory and Practice of Pulse Plating*, AESF Soc., Orlando, FL, 1986
- 80 LANDOLT D., MARLOT A., *Surf. Coat. Tech.*, 169, 2003, p8
- 81 MORRIS G.C., VANDERVEEN R.J., *Appl. Surf. Sci.*, 92, 1996, p630
- 82 SHARMA R.K., SINGH G., RASTOGI A.C., *Solar Energy Mater. Sol. Cell.*, 82, 2004, p201
- 83 MURALI K.R., SWAMINATHAN V., *J. Appl. Electrochem.*, 32, 2002, p1151
- 84 MATHE M.K., COX S.M., FLOWERS Jr. B.H., VAIDYANATHAN R., PHAM L., SRISOOK N., HAPPEK U., STICKNEY J.L., *J. Cryst. Growth*, 271, 2004, p55

- 
- 85 FORNI F., INNOCENTI M., PEZZATINI G., FORESTI M.L., *Electrochem. Acta*, 45, 2000, p3225
- 86 NUNES P., FORTUNATO E., MARTINS R., *Thin Solid Films*, 383, 2001, p277
- 87 YOSHIDA T., KOMATSU D., SHIMOKAWA N., MINOURA H., *Thin Solid Films*, 451, 2004, p166
- 88 YOSHIDA T., MIYAMOTO K., HIBI N., SIGIURA T., MINOURA H., SCHLETTWEIN D., OEKERMANN T., SCHNEIDER G., WOHRLE D., *Chem. Lett.*, 1998, p599
- 89 ZHOU Y., PHILLIPS R.J., SWITZER J.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1995, p981
- 90 KARUPPUCHAMY S., NONOMURA K., YOSHIDA T., SUGIURA T., MINOURA H., *Solid State Ionics*, 151, 2002, p19
- 91 BOHANNANN E.W., SCHMUSKY M.G., SWITZER J.A., *Chem. Mater.*, 11, 1999, p2289
- 92 GHAEMI M., BINDER L., *J. Power Sources*, 111, 2002, p248
- 93 TAKAHASHI M., ODA Y., TAKAYUKI O., FURUTA S., *J. Electrochem Soc.*, 140, 1993, p2550
- 94 TAKAHASHI M., KATOU Y., NAGATA K., FURUTA S., *Thin Solid Films*, 240, 1994, p70
- 95 MAGRI P., BOULANGER C., LECUIRE J.M., 13<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Kansas City, 1994, p277
- 96 MAGRI P. Thèse de l'Université de Metz, Metz, 1995
- 97 MAGRI P., BOULANGER C., LECUIRE J.M., *J. Mater. Chem.*, 6, 1996, p773
- 98 FLEURIAL J.P., SNYDER G.J., PATEL J., HERMAN J.A., CAILLAT T., NESMITH B., KOLAWA E.A., 34<sup>th</sup> Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vancouver, 1999
- 99 FLEURIAL J.P., SNYDER G.J., HERMAN J.A., SMART M., SHAKKOTTAI P., GIAUQUE P.H., NICOLET M.A., Society of Automotive Engineers, 1999
- 100 MIYAZAKI Y., KAJITANI T., *J. Cryst. Growth*, 229, 2001, p542
- 101 MARTIN-GONZALEZ M.S., PRIETO A.L., GRONSKY R., SANDS T., STACY A.M., *J. Electrochem. Soc.*, 149, 2001, pC546
- 102 MICHEL S., Thèse de l'Université de Metz, Metz, 2003
- 103 YANG J., ZHU W., GAO X., BAO S., FAN X., *J. Electroana. Chem.*, 577, 2005, p117
- 104 SCIDONE L., DILIBERTO S., BOULANGER C., LECUIRE J.M., *Mater. Lett.*, 59, 2005, p746
- 105 LEIMKÜHLER G., KERKAMM I., REINEKE-KOCH R., *J. Electrochem. Soc.*, 149, 2002, pC474
- 106 YESUGADE N.S., LOKHANDE C.D., BHOSALE C.H., *Thin Solid Films*, 263, 1995, p145
- 107 TORANE A.P., LOCHANDE C.D., PATIL P.S., BHOSALE C.H., *Mater. Chem. Phys.*, 55, 1998, p51
- 108 TORANE A.P., BHOSALE C.H., *Mater. Res. Bull.*, 36, 2001, p1915
- 109 TORANE A.P., RAJPURE K.Y., BHOSALE C.H., *Mater. Chem. Phys.*, 61, 1999, p219
- 110 TORANE A.P., BHOSALE C.H., *J. Phys. Chem. Solids*, 63, 2002, p1849
- 111 MICHEL S., STEIN N., SCHNEIDER M., BOULANGER C., LECUIRE J.M., *J. Appl. Electrochem.*, 33, 2003, p23
- 112 NEDELICU M., SIMA M., VISAN T., PASCU T., FRANGA I., CRACIUNOIU F., 20<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, 2001

- 
- 113 MARTIN-GONZALES M., PRIETO A., GRONSKY R., SANDS T., STACY A.M., *Adv. Mater.*, 15, 2003, p1003
- 114 FLEURIAL J.P., RYAN M., BORSHOKEVSY A., PHILLIPS W., KOLAWA E., SNYDER G., CAILLAT T., KASCICHE T., MUELLER P., *Microfabricated thermoelectric power generation devices*, WO 00/08693, 2000
- 115 BÖTTNER H., JÄGLE M., DRÖST S., BOULANGER C., STEIN N., DILIBERTO S., MICHEL S., *Contrat Européen IST Programme Future and Emerging Technologies, Concept and Methodology for Smart High Effective Thermoelectric Peltier-Cooler for Telecommunication Laser Sources*, n°2000-28063, Juillet 2002
- 116 POURBAIX M., *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars & C<sup>te</sup> Editeur, Paris, 1963
- 117 BESSE F., *Thèse de l'Université de Metz*, Metz, 1999
- 118 DAMODARA DAS V., GOPAL GANESAN P., *Mater. Chem. Phys.*, 57, 1998, p57
- 119 NGUYEN B., *Electrodéposition par courants pulsés*, *Techniques de l'Ingénieur*, M 1 627 - 1
- 120 PUIPPE J.C., LEAMAN F. (Eds), *Theory and Practice of Pulse Plating*, AESF Soc., Orlando, FL, 1986
- 121 FATHY N., KOBAYASHI R., ICHIMURA M., *Mater. Sci. Eng.*, B107, 2004, p271
- 122 TAKEUCHI K., ICHIMURA M., ARAI E., YAMAZAKI Y., *Solar Energy Mater. Sol. Cell.*, 75, 2003, p427
- 123 DANILOV F.I., GERASMOV V.V., SUKHOMLIN D.A., *Russ. J. Electrochem.* 37, 2001, p352
- 124 COUTANCEAU C., RAKOTONDRAINIBE A.F., LIMA A., GARNIER E., PROMIER S., LEGER J.M., LAMY C., *J. Appl. Electrochem.*, 34, 2004, p61
- 125 QU N.S., ZHU D., CHAN K.C., LEI W.N., *Surf. Coat. Tech.*, 168, 2003, p123
- 126 PAGOTTO Jr S.O., FREIRE C.M., BALLESTER M., *Surf. Coat. Tech.*, 122, 1999, p10

# RESUMES

## Résumé

L'objectif de ces travaux concerne la réalisation par électrochimie de matériaux thermoélectriques en vue d'applications liées à leurs propriétés, qui résident principalement dans le domaine du transfert de chaleur. Les matériaux visés sont les ternaires de type p de la famille du tellurure de bismuth engageant l'antimoine  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ .

La première partie de ce travail a été consacrée au choix des paramètres chimiques permettant de maintenir la solubilité des ions, et à l'analyse des comportements électrochimiques de ces espèces en solution.

Un protocole de synthèse en mode continu a ensuite été défini sur inox. Il a été possible d'atteindre toutes les stoechiométries de  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  en modulant le rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  en solution. Les rapports optimaux permettant la formation de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , composé conduisant aux meilleures propriétés thermoélectriques à température ambiante, ont ainsi été obtenus pour une gamme de potentiels comprise entre  $-0,15$  et  $-0,3$  V/ECS. Enfin, la relation entre composition et conductivité a été établie.

La définition d'un protocole de synthèse de ces matériaux a également été réalisée en régime pulsé. Des solutions de rapport  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  supérieur à celui employé en mode continu ont conduit à l'électrodéposition de ternaires de composition  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . L'application des régimes pulsés a permis une optimisation des caractéristiques physiques des dépôts, notamment en réduisant très significativement la rugosité. La détermination d'un protocole de traitement thermique adapté a conduit à l'obtention de composés ayant des propriétés thermoélectriques optimales.



## Abstract

The objective of this work concerns the realization of thermoelectric materials by electrochemistry, for applications related to their properties, which lie mainly in the field of the heat transfer. The expected materials are the p-type ternary of the bismuth telluride family with antimony  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ .

The first part of this work was devoted to the choice of the chemical parameters making it possible to maintain the ion solubility, and to the analysis of the electrochemical behaviour of these species in solution.

Then, a protocol of synthesis in continuous way was defined on stainless steel. It was possible to reach all  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  stoichiometries by varying the  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  ratio in solution. The optimal ratios allowing the  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  formation, made up leading to the best thermoelectric properties at room temperature, were obtained for a potential range between  $-0,15$  and  $-0,3$  V/SCE. Lastly, the relation between composition and conductivity was established.

The definition of a synthesis protocol of these materials was also carried out in pulsed electrodeposition. Solutions of  $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$  ratios higher than that employed in continuous way led to the electrodeposition of  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  composition ternary. The application of the pulsed deposition allowed a physical properties optimization of the deposits, in particular by strongly reducing the roughness. The determination of an adapted heat treatment protocol led to obtaining compounds with optimal thermoelectric properties.